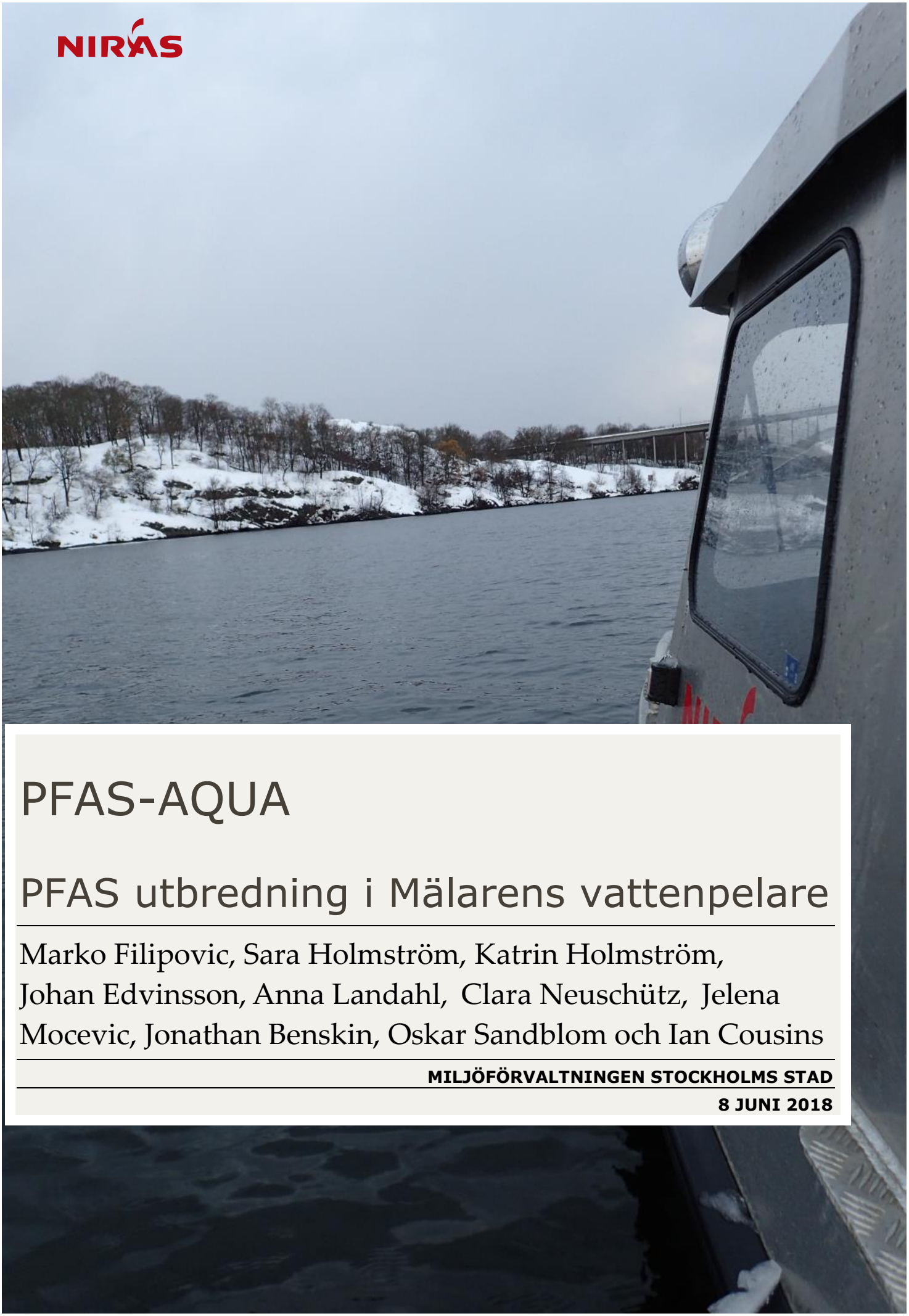


PFAS-AQUA

PFAS utbredning i Mälarens vattenpelare

Marko Filipovic, Sara Holmström, Katrin Holmström, Johan Edvinsson, Anna Landahl, Clara Neuschütz, Jelena Mocevic, Jonathan Benskin, Oskar Sandblom och Ian Cousins

MILJÖFÖRVALTNINGEN STOCKHOLMS STAD

8 JUNI 2018

Innehåll

Sammanfattning		**1**
Förkortningar		**5**
1	**Bakgrund och syfte**	**6**
2	**Inledning**	**7**
2.1	Kopplingar mellan detta projekt och FNs globala mål för hållbar utveckling	9
3	**Material och metoder**	**10**
3.1	Beskrivning av Mälarens delar inom Stockholms stad med tillhörande avrinningsområde	10
4	**Metodik**	**11**
4.1	Provtagning	11
4.2	Kemisk analys av allmänkemi och metaller	12
4.3	Kemisk analys av PFAS	13
4.3.1	Standarder vid PFAS analys	13
4.3.2	Extraktion och LC-MS/MS-analys av PFAS	13
4.3.3	Total oxidasible precursor assay (TOP-behandling)	14
4.4	Statistisk analys	14
5	**Resultat och diskussion**	**15**
5.1	Kvalitetskontroll	15
5.2	PFAS-halter i ytvatten (0,5m) från Mälaren och Saltsjön	15
5.3	PFAS-halter i djupprofiler	19
5.4	Förekomst av PFAS prekursorer i Bällstaån	20
5.5	Statistisk analys av PFAS koncentrationer i Mälaren jämte floder, avloppsvatten, Östersjön samt atmosfärisk nederbörd	22
6	**Slutsatser och behov av ytterligare studier**	**25**
7	**Referenser**	**27**

Bilaga, PFAS utbredning i Mälarens vattenpelare.

Projektnummer: 5001527
Version Slutversion

Utarbetat av MAFI

Marko Filipovic (Uppdragsledare, Specialist)
08-503 844 33
marko.filipovic@niras.se

Sara Holmström (Specialist)
sara.holmstrom@niras.se

Katrin Holmström (Specialist)
katrin.holmstrom@niras.se

Anna Landahl (Statistik)
anna.lantdahl@niras.se

Johan Edvinsson (GIS spesialist)
johan.edvinsson@niras.se

Clara Neuschütz (Specialist)
clara.neuschutz@niras.se

Jelena Mocevic (Fältingenjör)
Jelena.Mocevic@niras.se

Oskar Sandblom (Analys)
oskar.sandblom@aces.su.se

Jonathan Benskin (Specialist)
jon.benskin@aces.su.se

Ian Cousins (Specialist)
ian.cousins@aces.su.se

Sammanfattning

PFAS-AQUA är ett forskningsprojekt som är finansierat av Stockholms stads miljöförvaltning och är ett samarbete mellan konsultbolaget NIRAS och avdelningen ACES vid Stockholms universitet. Syftet med projektet har varit att undersöka förekomsten och fördelningen av perfluoroalkyl- och polyfluoroalkylsubstanser (PFAS) i ytvatten och vattenpelare i de av Mälarens bassänger som ligger inom Stockholms stads gränser, ytterligare provtogs ytvatten från Saltsjön som mynnar ut i Östersjön. Fokus har i första hand legat på perfluoroktansulfonat (PFOS) som är det enda PFAS ämne som det finns miljökvalitetsnormer (MKN) för i naturliga vatten.

PFAS är ett samlingsnamn för en stor grupp högfluorerade kemikalier som har använts kommersiellt sedan 1950-talet, där PFOS och PFOA är de mest kända substanserna. Den unika kemiska strukturen hos PFAS gör att de är både vatten- och smutsavstötande vilket har medfört att de har använts i många olika kommersiella och industriella produkter. De vanligaste användningsområdena för PFAS har varit impregneringsmedel för textilier, rengöringsprodukter, elektronik, skidvalla samt i vissa typer av brandskum (AFFF).

PFAS rester i naturen är extremt svårnedbrytbara och flera PFAS ämnen har påvisat toxiska egenskaper. Det är endast PFOS som sedan år 2008 är förbjuden att användas inom EU. MKN för PFOS som årsmedelvärde är 0,65 ng L^{-1} för inlandsytvatten och 0,13 ng L^{-1} för kustvatten (HVMFS 2013:19).

För att undersöka förekomsten av PFAS i de delar av Mälaren som berör Stockholms stad utfördes en provtagningsomgång under november år 2016 där sammanlagt 27 vattenprover samlades in från åtta bassänger i Mälaren (Bällstaån, Bällstaviken, Fiskarfjärden, Görväln, Riddarfjärden, Rödstensfjärden, Ulvsundasjön, Årstaviken). Vattnet från Mälaren mynnar så småningom ut i Östersjön via Saltsjön, därför provtogs även vatten från Saltsjön vid tre olika provtagningspunkter. Detta resulterar i att denna studie omfattar totalt 30 prover.

De PFAS som det har analyserats för totalhalter och isomerer i projektet är : PFBS, PFHxS (linjär/grenad isomer), PFOS (linjär/grenad isomer), PFDS (linjär/grenad), FOSA (linjär/grenad isomer), PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA. PFAS halter i ytvatten och vattenkolonnen har jämförts mellan de olika bassängerna. Detta är också den första studien, så vitt vi vet, som även har särskilt på linjära och grenade former för fyra olika PFAS i naturliga ytvatten, inklusive fördelning i vattenkolonnen. För att undersöka förekomsten av PFAS prekursorer[1] användes total oxidisable precursor assay, TOP-behandling, som är en ny analysmetod där PFAS prekursorer omvandlas till mätbara PFAS som man kan analysera med hjälp av vätskekromatografi kopplat till tandem masspektrometri (LC-MS/MS). Detta är också något som vad vi vet inte har applicerats på ytvattenprover tidigare i Sverige. För att dessutom få en indikation av bidraget av olika transportvägar/källor för PFAS har det provtagna vattnet jämförts med PFAS-koncentrationer från andra provtagningar i Mälaren, svenska floder, Östersjön, utgående vatten från avloppsreningsverk och atmosfärisk nederbörd (regn) med hjälp av statistiska analyser.

[1]PFAS-prekursorer är föreningar, både kända och okända, vilka har potential att bilda PFCA (perfluorerade-karboxylsyror) och PFSA (perfluorerade-sulfonsyror) vid nedbrytning.

De huvudsakliga slutsatserna från denna studie är:

- Vid provtagningstillfället överstegs MKN för PFOS (0,65 ng L^{-1} för inlandsytvatten) i samtliga av de provtagna bassängerna i Mälaren. I Saltsjön överstegs MKM för PFOS (0,13 ng L^{-1} för kustvatten) i samtliga provpunker.

- Ingen skillnad i PFAS-halter i ytvatten jämte vattenkolonnen observerades, vilket kan bero på att vattnet var omblandat vid provtagningen som utfördes i november månad.

- PFAS-prekursorer kunde påvisas med hjälp av TOP-assay i vatten från Bällstaån som är en påtaglig transportväg av PFAS till Bällstaviken och Ulvsundasjön. Det betyder att det finns ämnen i Bällstavikens vatten som med tiden kan omvandlas PFAS ämnen. Denna potentiella ytterligare mängd PFAS kan inte påvisas med vanliga PFAS-analyser.

- Jämförelse av PFAS koncentrationer från denna studie med tidigare undersökningar av vatten från andra matriser med hjälp av statistiska analyser indikerar på att tillförsel av PFAS till Mälaren kommer via transport från ett antal kortväga och långväga punktkällor. Analysen indikerar också att PFAS i utgående vatten från kommunala reningsverk och förekomsten av PFAS atmosfärisk deposition troligtvis står för ett betydande bidrag till de förhöjda bakgrundsnivåerna av PFAS i Mälaren. För att få en bättre bild av detta behövs mer inputdata samt data från fler parametrar som kan användas för att göra en massbalans av PFAS flödena till Mälaren.

Summary

PFAS-AQUA is a research project funded by the City of Stockholm's environmental management and is collaboration between the consultancy company NIRAS and the Department of Environmental Science and Analytical Chemistry (ACES) at Stockholm University. The purpose of the project has been to investigate the presence and distribution of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in surface water and at different depth profiles within the water columns in those of Lake Mälaren's basins located within the city of Stockholm. The focus has primarily been on perfluorooctanesulfonate (PFOS), the only PFAS substances for which there are environmental quality standards (EQS) for natural waters.

PFAS is a collective name for a large group of highly fluorinated chemicals that have been used commercially since the 1950s, where PFOS and PFOA are the most studied substances. The unique chemical structure of PFAS makes them both water and dirt repellent, which has resulted in their use in many different commercial and industrial products. The most common uses for PFAS have been impregnation agents for textiles, cleaning products, electronics, ski-waxes and as tension lowering agents in certain types of firefighting (AFFF).

PFAS and PFAS-precursor in nature are extremely persistent and several PFAS substances have shown toxic properties. It is only PFOS that since 2008 is prohibited for use within the EU (EU Directive 2006/122/EC). EQS for PFOS as annual average value is 0.65 ng L-1 for inland water and 0.13 ng L-1 for coastal waters (HVMFS 2013: 19).

In order to investigate the presence of PFAS in the parts of Lake Mälaren, which concerns the city of Stockholm, a sampling campaign took place in November 2016, where a total of 27 water samples were collected from eight basins in Mälaren (Bällstaån, Bällstaviken, Fiskarfjärden, Görväln, Riddarfjärden, Rödstensfjärden, Ulvsundasjön, and Årstaviken). The water from Mälaren eventually ends in the Baltic Sea via Saltsjön, so water from Saltsjön was also collected at three different sampling points. This results in a total of 30 samples in this study.

The PFAS analyzed in the project are presented as total levels and isomers: PFBS, PFHxS (linear / branched isomer), PFOS (linear / branched isomer), PFDS, FOSA (linear / branched isomer), PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, and PFUnDA. PFAS concentrations in surface water and the water column have been compared between the different basins. This is also the first study, as far as we know, which also has in particular linear and branched forms for three different PFASs in natural surface water. To investigate the presence of PFAS precursors, total oxidisable precursor assay, TOP treatment, was used, which is a new assay method where PFAS precursors are converted into measurable PFAS which can be analyzed by means of liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). In addition to obtaining an indication of the contribution of different transport routes/sources of PFAS, PFAS concentrations from this study has been compared with PFAS concentrations from other samples in Lake Mälaren, Swedish rivers, the Baltic Sea, effluent from municipal waste water treatment plants and atmospheric deposition (rain) using statistical analysis.

The main conclusions of this study are:

- At the sampling time, EQS exceeds PFOS (0.65 ng L-1 for inland water and 0.13 ng L-1 for coastal waters) in all of the sampled basins in Mälaren sand Saltsjön (Baltic Sea).

- No difference in PFAS levels in surface water and in the depth profiles in the water column was observed, which may be due to the fact that the water was mixed during the sampling performed in November.

- PFAS precursors could be detected using TOP-assay in water from Bällstaån, which is a significant transport route of PFAS to Bällstaviken and

Ulvsundasjön. This means that there are substances in the Bällstaviken water that can eventually be transformed into PFAS substances. This potential presence of PFAS-precursors cannot be detected by conventional PFAS assays.

- Comparison of PFAS concentrations from this study with previous studies of water from other matrices using statistical analyzes indicates that PFAS is transported to Lake Mälaren is via a number of short-range and long-range point sources. The analysis also indicates that PFAS in effluent from municipal waste water treatment plants and the presence of PFAS atmospheric deposition is likely to make a significant contribution to the elevated background levels of PFAS in Lake Mälaren. To get a better picture, more input data and data from more parameters are required that can be used to make a mass balance of PFAS flows to Lake Mälaren.

Förkortningar

***Tabell**: Förkortningar som används i rapporten.*

Generella förkortningar	
AFFF	Aqueous film forming foam (Brandsläckningsskum typ B-skum)
BÖP	Brandövningsplats
Föroreningar	
PFAA	Perfluoro-alkylsyror
PFCA	Perfluoro-karboxylsyror
PFSA	Perfluoro-sulfonsyror
PFAS	Perfluoroalkyl och polyfluoroalkyl substanser
PFBA	Perfluorbutansyra
PFPeA	Perfluorpentansyra
PFHxA	Perfluorhexansyra
PFHpA	Perfluorheptansyra
PFOA	Perfluoroktansyra
PFNA	Perfluornonansyra
PFDA	Perfluordekansyra
PFUnDA	Perfluorundekansyra
PFDoDA	Perfluordodekansyra
PFBS	Perfluorbutansulfonat
PFHxS	Perfluorhexansulfonat
PFOS	Perfluoroktansulfonat
PFDS	Perfluordekansulfonat
FOSA	Perfluoroktansulfonamid

1 Bakgrund och syfte

Detta forskningsprojekt (PFAS-AQUA) är finansierat av Stockholms stads miljöförvaltning och är ett samarbetsprojekt mellan konsultbolaget NIRAS och avdelningen ACES vid Stockholms universitet. Projektet avser att undersöka förekomsten av perfluoroalkyl- och polyfluoroalkylsubstanser (PFAS) i ytvatten med fokus på PFOS i de av Mälarens bassänger som ligger inom Stockholm stad: Riddarfjärden, Fiskarfjärden, Görväln, Rödstensfjärden, Ulvsundasjön, Bällstaviken och Årstaviken. Vattnet från Mälaren mynnar så småningom ut i Östersjön via Saltsjön, därför provtogs även vatten från Saltsjön vid tre olika provtagningspunkter. Ett särskilt fokus kommer att ligga på Bällstaån som är en ytvattenförekomst som mynnar ut i Bällstaviken i Mälaren och som tidigare har konstaterats att ha höga halter av PFAS. Den medverkande forskargruppen från Stockholms universitet är världsledande inom att kvantifiera PFAS i naturliga prov. Forskarna på ACES kommer med sin ”the-state-of-art” metodologi, när det gäller analys och bestämning av mängden kända och okända PFAS, kunna ge en helhetsbild när det gäller föroreningssituationen med avseende på PFAS Mälaren. Dessutom kommer en nyligen utvecklad analysmetod att prövas, total oxidisable precursor assay (TOP-behandling), där PFAS prekursorer omvandlas till mätbara PFAS som kan bestäms med hjälp av vätskekromatografi kopplat till tandem masspektrometri (LC-MS/MS). På så sätt fås ett mått på den ”totala” mängden PFAS som finns tillgänglig. TOP-behandling analysen utfördes av Eurofins AB.

Syftet med forskningsprojektet är att:

1. genomföra en riktad provtagning av ytvatten och sedimenterande material från ett urval av Mälarens olika bassänger, samt ytvatten från Bällstaån.
2. analysera samtliga vattenprov med utökad konventionell PFAS-analys.
3. komplettera analyserna för Bällstaån med analys av total oxidisable precursor assay (TOP-behandling).

Med hjälp av målen ovan önskar vi svara på följande mer specifika forskningsfrågor:

- Vilka är de viktigaste källorna och transportvägarna för PFAS till Mälarens bassänger; Riddarfjärden, Fiskarfjärden, Görväln, Rödstensfjärden, Ulvsundasjön, Bällstaviken och Årstaviken?
- Hur skiljer sig sammansättningen av olika PFAS-homologer samt halterna i Mälarens vattenkolonn i de olika bassängerna?
- Är resultaten från den konventionella PFAS analysen med vätskekromatografi kopplad till en tandem masspektrometri (LC-MS/MS) och analysen av total oxidisable precursor assay (TOP-behandling) jämförbara när det gäller förekomst av PFAS och PFAS-prekursorer i Bällstaån?
- Missar vi många PFAS samt PFAS-prekursorer med de kommersiella LC-MS/MS analysmetoder som finns tillgängliga idag?

2 Inledning

Mälaren förser dagligen dricksvatten till cirka 2 miljoner människor, vilket gör den till den viktigaste dricksvattenförekomsten i Sverige. Under de senaste två decennierna har ett antal studier undersökt förekomsten av miljöföroreningar, inklusive persistenta organiska föroreningar, tungmetaller och läkemedel (Miljöbarometern, 2017). Med ökad nationell och internationell reglering av PFAS finns det ett behov av data som visar om PFAS överstiger miljökvalitetsnormer i svenska vatten (Banzhaf et al., 2016).

PFAS är kemikalier som har framställts av människan och har varit i produktion sen tidigt 1950-tal. PFAS innefattar mer än 3000 olika substanser av hundratals olika ämnesklasser vars specifika egenskaper bestäms av dess funktionella grupp (specifik molekyldel) (KEMI, 2015). På grund av de unika egenskaperna som ges av perfluoralkylkedjor (t.ex. både olje- och vattenavstötande samt hög resistens mot kemisk-, termisk- och biologisk nedbrytning) har gett PFAS en omfattande industriell tillämpning. Vilket bland annat omfattar tillämpningar som polymeriseringshjälpmedel vid tillverkning av fluorpolymer, ytbehandling av textilier och livsmedelsförpackningar och som tillsats för att minska ytspänning i brandsläckningsskum. De två mest välstuderade PFAS ämnena är perfluoroktansyra (PFOA) och perfluoroktansulfonat (PFOS) som började produceras på 1950-talet och har därefter observerats i ett brett spektrum av miljömatriser inklusive ytvatten (Kim och Kannan, 2007; Ahrens et al., 2010, Ullah et al., 2011), iskärnor (Cai et al., 2012), biota (Giesy och Kannan, 2001; Holmström et al., 2005; Gebbink et al., 2011) och i människor (Zhang et al., 2010).

Trots en växande mängd litteratur som visar förekomst av PFAS i den globala miljön är viktiga frågor rörande transport och slutligt fastläggning av PFAS i miljön fortfarande obesvarade. Svaret på dessa frågor är viktigt för att förstå PFAS-exponering hos människor och vilda djur. PFAS-källor och transportvägar som leder till miljöförorening kan klassificeras antingen som punktkällor eller diffusa källor. Punktkällor innefattar t.ex. utsläpp från industrier (Filipovic och Berger, 2014; Shi et al., 2015) så som utsläpp från industriell ytbehandling (förkromning) (Kim och Kannan, 2007) eller direktutsläpp av PFAS-formuleringar i miljön som vid t.ex. användning av PFAS-innehållande brandsläckningsskum vid brandövningar på brandövningsplatser (Filipovic et al. 2014; Ahrens et al. 2015). Diffusa källor karakteriseras ofta av pågående frisättning av låga koncentrationer av PFAS från flera källor t.ex. från avgasning och/eller utlakning av PFAS från PFAS-innehållande produkter så som t.ex. textilier, micropopcornpåsar och skidvalla (Holmquist et al., 2016).

Transport av flera olika grupper av PFAS via nederbörd genom våtavsättning, partikelavsättning och gasfas har studerats. Dessa studier har visat att joniska PFAS (PFOS och PFOA) är vanligare vid våtavsättning och att icke-joniska PFAS-prekursorer (fluorotelomeralkoholer) är mer benägna att transporteras i gasfasen där de kan genomgå transformation innan de deponeras som PFAS (Young and Mabury, 2010). När PFAS deponeras med nederbörd kan de transporteras till närliggande recipienter via både ytavrinning och grundvatteninträngning (Filipovic et al., 2015). Det är vanligt att det inte tas hänsyn till hydrologiska och geologiska parametrar vid undersökningar av organiska föroreningar och PFAS i en recipient. Tidigare studier har ofta baserats på ytvattenprovtagning. Detta medför att rapporteringen av föroreningssituationen i en recipient baseras på antaganden att föroreningshalten är samma i ytvatten som vid recipientens största djup. Eftersom

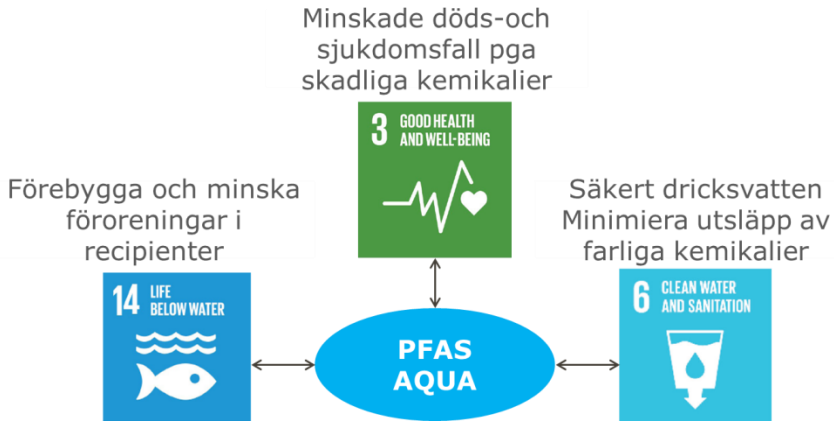
PFAS är ytaktiva föreningar kan det antas att de ansamlas i biofilmen i ytskitet mellan luft och vatten (Reth et al, 2011). Detta kan leda till att förekomsten av föroreningarna i ytvatten inte är representativa för hela recipienten utan endast för en liten del av vattenkolonnen. Därför är det viktigt att veta innan man genomför en ytvattenprovtagning av PFAS om recipienten är välblandad eller skiktad samt om det förekommer utlopp i närheten av provtagningsområdet som kan tillföra eventuella PFAS-föroreningar. Genom att utföra studier som tar hänsyn till både recipientens hydrologiska och geologiska parametrar samt vetskap om potentiella källområden och därtill dess utlopp får man en bättre förståelse av föroreningsspridningen jämfört med att endast ta slumpvisa ytvattenprover.

Vad vi vet har den vertikala fördelningen av PFAS i vattenkolonnen i sötvatten recipienter hittills inte undersökts. Eftersom PFAS fysikalisk-kemiska egenskaper varierar med kedjelängd och funktionellgrupp borde det medföra att det påverkar dess fördelning i en vattenkolonn. Kortkedjiga PFAS tenderar att vara mycket hydrofila (vattenlösliga) medan de med längre kedjor tenderar att fastläggas till organiskt kol då de är mer hydrofoba (fettlösliga) och kan på så sätt vara föremål för remobiliseringsprocesser (Guelfo och Higgins, 2013). Det finns ett stort antal studier som har rapporterat bakgrundskoncentrationer av PFAS, d.v.s. ej påverkade av utsläpp, i sjöar och floder runt om i Europa (McLachlan et al., 2007; Filipovic et al., 2015), men emellertid inga studier som har utvärderat hur PFAS fördelas inom vattenkolonnen i en sötvattenrecipient. Genom att också titta på fördelningen av linjär och grenad form av PFAS kan man få ytterligare information det historiska ursprunget av dessa PFAS samt indikation på spridningsvägar (Buck et al., 2011).

I denna forskningsstudie analyseras 16 olika PFAS samt isomerer för tre av dessa i sju olika bassänger av Mälaren samt i Saltsjön (Östersjön). Varje bassäng tar emot vatten från olika avrinningsområden med unika hydrologiska förutsättningar. För att studera stratifieringen av PFAS-koncentrationerna i vattenkolonnen samlades prover in från flera olika vattendjup. PFAS-koncentrationerna och djupprofilerna i Mälaren jämfördes statistiskt med PFAS-data från andra undersökta vatten i Sverige för att få en indikation på inflödet av PFAS till Mälaren från olika PFAS-källor. Dessutom testades en ny metod, total oxidisable precursor assay (TOP-behandling), med vilken PFAS-prekursorer omvandlas till mätbara PFAS som man kan mäta med vätskekromatografi kopplat till tandem masspektrometer (LC-MS/MS) för att få ett mått den totala mängden PFAS i provet.

2.1 Kopplingar mellan detta projekt och FNs globala mål för hållbar utveckling

I Agenda 2030 finns 17 globala mål för hållbar utveckling. Detta dokument togs fram av världens ledare under ett FN toppmöte i september år 2015. Det finns en direkt koppling mellan detta forskningsprojekt, PFAS-AQUA, och tre av de 17 målen samt att det också indirekt finns kopplingar till ytterligare delmål (***Figur 1***). Den stora användningen av PFAS, de sammanlagda föroreningsutsläppen och exponeringen av dessa potentiellt toxiska ämnen är starkt sammanlänkade med den ökande globala produktionen och konsumtionen av produkter. Då det saknas grundläggande kunskap kring många av PFAS-ämnenas hälso- och miljöfarliga egenskaper och information om innehållet av PFAS i konsumtionsprodukter så leder detta många gånger till olämplig användning av PFAS i processer, produkter, varor och material. Detta kan i sin tur leda till förorening av mark, vatten och luft, vilket i sin tur kan innebära att livsmedel och dricksvatten påverkas negativt. Slutligen kan det både på kort och lång sikt innebära skador på människors hälsa och naturmiljön. Att åtgärda uppkomna skador i naturmiljön samt förhindra ytterligare skador medför stora kostnader för samhället, företag och enskilda individer. En god kemikaliekontroll bidrar därför både direkt och indirekt till att uppfylla de globala hållbarhetsmålen. Dessutom behöver användningen av sådana kemiska ämnen som är särskilt farliga för människors hälsa och miljön så långt som möjligt upphöra.



Figur 1: *Koppling mellan detta forskningsprojekt och några av de globala målen för hållbar utveckling Agenda 2030.*

3 Material och metoder

3.1 Beskrivning av Mälarens delar inom Stockholms stad med tillhörande avrinningsområde

Mälaren inom Stockholms stad är uppdelad i sju olika vattenförekomster; Riddarfjärden, Fiskarfjärden, Görväln, Rödstensfjärden, Årstaviken Ulvsundasjön/Bällstaviken och Bällstaån. Bällstaån är 10,5 km lång och har ett tillrinningsområde som är 36 km^2, varav 15 km^2 är inom Stockholms stad. Bällstaåns medelvattenföring är 270-300 l/sek (Miljöbarometern, 2017). Information om avrinningsområdet och bassängernas egenskaper finns illustrerade i ***Tabell 1***.

Stockholm Vatten och Avfall äger och förvaltar nära 200 mil ledningsnät som hanterar dagvattenavrinning i Stockholm. Ungefär 100 mil av ledningsnätet består av ett kombinerat system, där spill- och dagvatten avleds i samma ledning och renas i reningsverk. Resterande 100 mil av ledningsnätet är utformat som ett duplikatsystem, d.v.s. att dagvatten avleds separat, till en närliggande recipient, bland annat Mälaren och Saltsjön (Stockholms stad, 2015).

Tabell 1: Nedanstående information är hämtad från följande källor: Sjöyta: kommer från VISS. Maxdjup: är en avvägning utifrån rapport om" Mälaren Tillståndsutveckling 1965-2011" & sjökort. Detta då bassängerna har en något annan uppdelning i Mälar-rapporten. Medeldjup är hämtad från Excelfil av Jonas Hagström på LST som finns i VISS. I filen anges att medeldjupet är uppskattat. i.u=ingen uppgift.

Mälarens bassänger inom Stockholms stad	Tillrinningsområde (km^2)	Sjöyta (ha)	Största djup (m)	Medeldjup (m)	Volym (Mm^3)
Riddarfjärden	1,11	1,40	21	12,2	17,1
Årstaviken	7,37	1,09	9,8	5,9	6,4
Ulsvsundasjön och Bällstaviken	11,1	1,42	16	8,1	11,5
Rödstensfjärden[a]	i.u	13	22	15	i.u
Görväln[a]	i.u	73	63	14	i.u
Fiskarfjärden[a]	i.u	16	35	i.u	i.u

Avrinningsområdena med kombinerat respektive duplicerat system för dagvatten är illustrerade i ***Figur 2*** (Miljöförvaltningen, 2016). I samma figur illustreras även var det finns eller har funnits kommunala brandövningsplatser (BÖP) inom Stockholms stad och närliggande kommuner (Länsstyrelsen, 2016), vilka sannolikt kan påverka PFAS-halterna i grundvatten och ytvatten. Potentiella PFAS-källor som har identifierats av Naturvårdsverket inkluderas också i denna sammanställning (Naturvårdsverket, 2015). Totalt finns det mer än 20 identifierade potentiella PFAS-källor inom Stockholms stad (***Figur 2***).

4 Metodik

4.1 Provtagning

Under november år 2016 genomfördes provtagning av ytvatten och djupprofiler i Bällstaån samt sju bassänger i Mälaren (Bällstaviken, Fiskarfjärden, Görväln, Riddarfjärden, Rödstensfjärden, Ulvsundasjön, Årstaviken) och vid tre olika punkter i Saltsjön (Östersjön). Provtagningspunkterna är illustrerade i ***Figur 2***. I denna undersökning följdes ett eget protokoll, som är en modifiering av Weiss et al. (2015), där (i) koordinater för provtagningspunkt, (ii) provtagningsdjup (iii) avstånd från land (iv) avstånd från närmaste dagvattenavlopp dokumenterades för varje bassäng där provtagning utfördes (***Tabell 2***). Denna provtagningsmetodik har tagits fram med avseende på monitorering av PFAS i ytvatten (Weiss et al., 2015). Detaljerade kartor som visar provtagningspunkter och befolkningstäthet redovisas i (***Bilaga, Kapitel 1 Information om Mälaren, Figur B1-B8)***. Genom att kombinera dessa parametrar kan man få en uppfattning om provtagningspunkten är direkt påverkad av dagvatten.

Tabell 2: *Beskrivning av provtagningspunkter.*

Mälarens bassänger inom Stockholms stad	Provtagning Datum	Koordinater (N:E) SWEREF 80	Provtagnings djup (m)	Avstånd från land (m)	Avstånd från avlopp (m)
Görväln[a]	2016-11-10	59.35880: 017.79680	0,5:5:20: 44	639	<1000
Rödstensfjärden[a]	2016-11-10	59.27340: 017.86390	0,5:5:18	248	326
Fiskarfjärden[a]	2016-11-10	59.31000: 017.95510	0,5:5:15:35	477	624
Bällstaån	2016-11-10	59.35719: 017.96410	0,5	29	46
Bällstaviken	2016-11-10	59.35122: 017.97119	0,5	66	<66
Ulsvsundasjön	2016-11-10	59.34365: 017.98828	0,5:5:10	229	449
Riddarfjärden	2016-11-10	59.32411: 018.03678	0,5:5:10:16	164	304
Årstaviken	2016-11-10	59.30378: 018.06125	0,5:3:6	95	220
Saltsjön	2016-11-14	59.31750: 018.11371	0,5	204	-
Saltsjön/ Värtahamnen	2016-11-14	59.32356: 018.16064	0,5	330	-
Saltsjön/ Värtahamnen	2016-11-14	59.33725: 018.15027	0,5	396	-

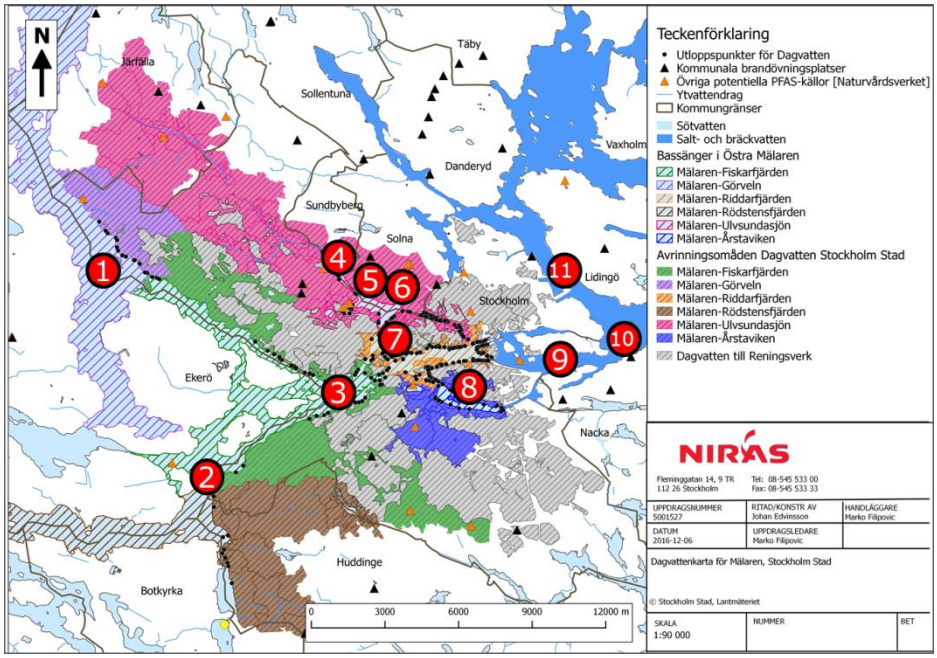
I samband med provtagning av Mälarens bassänger gjordes även fältmätningar av pH, konduktivitet och temperatur m.h.a. en multiparametersond (**Bilaga, Kapitel 2. Resultat allmän kemi i Mälaren bassänger**). Genom att analysera dessa parametrar i fält kan man på ett illustrativt sätt återskapa momentana bilder av recipientens omblandning samt illustrera eventuell skiktning, halokliner eller termokliner, hos recipienten. Med hjälp av nämnda fältparametrar kunde exakta provtagningspunkter väljas innan proverna togs.

Ytvatten och vatten från djupprofiler samlades in i utvalda bassänger för Mälaren med hjälp av en metall-fri och PFAS-fri ruttnerhämtare (5 L). Vid provtagningen

användes 500 mL high density polyethylen (HDPE) provtagningskärl (Emballator Mellerud Plast) för PFAS analyser, 50 ml Falconrör för metallanalyser och 250 mL HDPE provkärl för allmänkemi. Innan provtagning sköljdes samtliga provtagningskärl med provtagningsvatten innan provet samlades in.

Prover för metallanalys analyseras både som totalhalter (ofiltrerade prov) och som fritt lösta halter som avser biotillgänglig fraktion (filtrerade prov) vilka filtrerades i fält med 0,45 µm membranfilter. Provtagningskärlen för de filtrerade proverna sköljdes med filtrerat provtagningsvatten innan provet samlades in.

Provtagningen gjordes under år 2016 november månad. Observera att under samma vecka som proverna togs, skedde det största snöfallet i Stockholm sedan 100 år tillbaka. Totalt togs 30 vattenprov, varav 29 skickades till ACES, Stockholms universitet för analys av PFAS och totalt togs 12 vattenprov för analys av allmänkemi och metaller där analyserna utfördes av Eurofins AB som är ett ackrediterat laboratorium. Ett ytvattenprov taget uppströms Bällstaåns mynning, vilket rinner ut i Bällstaviken, analyserades med avseende på PFAS prekursorer genom TOP-behandling analys som utfördes av Eurofins AB.



Figur 2: *Avrinningsområden där spill- och dagvatten avleds till reningsverk är markerade med gråa streckade ränder. Avrinningsområden där spill- och dagvatten avleds via dagvattenutlopp till Mälaren är markerade med brun, blå, grön, lila och rosa färg.*

Provtagningspunkter är illustrerade med röda cirklar:

1) Görväln
2) Rödstensfjärden
3) Fiskarfjärden
4) Bällstaån
5) Bällstaviken
6) Ulvsundasjön
7) Riddarfjärden
8) Årstaviken
9) Saltsjön (Strömmen)
10) Lilla Värtan
11) Lilla Värtan (2)

4.2 Kemisk analys av allmänkemi och metaller

Provberedning (ej filtrering som utfördes direkt i fält) samt analyser av allmänkemi och metaller i ytvatten utfördes av Eurofins AB. Metallanalys av ytvattenproverna utfördes med högupplösande ICP-MS enligt metod EPA 200.8 och enligt ISO 17294-2:2005. Bestämningen av metaller utfördes utan föregående uppslutning. Proverna surgjordes på Eurofins laboratorium innan analys. Metaller analyserades både som totalhalter (ofiltrerade prov) och som fritt lösta halter som avser biotillgänglig fraktion (filtrerade prov, 0,45 µm).

4.3 Kemisk analys av PFAS

ACES på Stockholms universitet utförde samtliga konventionella analyser med avseende på PFAS, inklusive isomerer. Utökad kemisk analys av PFAS med TOP-behandling analys utfördes av Eurofins AB.

4.3.1 Standarder vid PFAS analys

Nativa och isotopmärkta standarder för PFAS analys kommer från Wellington Laboratories (Guelph, ON, Kanada). De 16 substanserna inkluderade 11 PFCAs; Perfluorbutansyra (PFBA), perfluoropentansyra (PFPeA) perfluorhexansyra (PFHxA), perfluorheptansyra (PFHpA), perfluoroktansyra (PFOA), perfluorononansyra (PFNA), perfluordekansyra (PFDA), perfluormedansyra (PFUnDA), perfluorododekansyra PFDoDA), perfluorotridkansyra (PFTriDA), perfluorotetradekanisyra (PFTeTDA) och fem PFSAs; Perfluorbutansufona (PFBS), perfluorhexansulfonat (PFHxS), perfluoroktansulfonat (PFOS), perfluordekansulfonat (PFDS) och perfluoroktansulfonamid (FOSA). För enkelhetens skull inkluderas FOSA i den generiska termen PFAA i denna studie.

Stabila isotopmärkta PFAS var certifierade att innehålla <0,5% av deras nativa standarder användes som surrogatstandard (IS): 13C2-PFHxA, 13C4-PFOA, 13C5-PFNA, 13C2-PFDA, 13C2-PFUnDA, 13C2-PFDoDA, 18O2-PFHxS, 13C4-PFOS och 13C8-FOSA. För beräkningar av total återvinning av de surrogatstandards tillsattes också följande isotopinmärktastandarder 13C8-PFOA och 13C8-PFOS. Lösningsmedel och reagens som användes vid analys av PFAS var av HPLC-kvalitet eller av högsta kommersiell renhet.

4.3.2 Extraktion och LC-MS/MS-analys av PFAS

Till samtliga vattenprov på 500 mL tillsattes 25µL av MPFAC-MXA surrogatstandard med en koncentration av 20 pg/µL och blandades därefter med hjälp av ultraljudsbad i 10 minuter innan provet uppkoncentrerades med fastfasextraktion. För extraktion användes fastfaskolonner (SPE) med anjonbytare (Oasis WAX SPE) med dimensionen 6 cm^3, 150 mg, 30 µm (Löfstedt Gilljam et al., 2016). SPE-kolonnerna konditionerades och aktiverades med 4 mL metanol innehållande 0,3% NH4OH respektive 4 mL 0,1 M myrsyra i vatten. Vattenproven extraherades genom ett kontrollerat flöde (droppvis) under vacuum. Därefter tvättades SPE kolonnen med 5 mL av 20 % MeOH i 0,1 M myrsyra samt 2 mL 0.3% NH4OH i MilliQ-vatten. SPE-kolonnerna torkads under vakuum innan de eluerades med 4 mL 0.3 % NH_4OH i MeOH i ett 13 mL polypropylen (PP) rör. Provet indunstades till torrhet med kväve, därefter löstes provet upp i 275 µL MeOH och fördes över till ett Eppendorfrör. Sedan tillsattes 25 µL återvinningsstandard.

Analyserna av PFAS utfördes med UPLC-MS/MS (Xevo TQ-S, Waters) inställt på negativ jon-elektrospray jonisering (ESI-). Vätskekromatografin utfördes på en C-18-kolonn BEH C18 (50×2,1 mm, 1,7 µm partiklar, Waters) med en Waters UPLC-pump. Lösningsmedelsgradienten på kolonnen startade på 90 % (H_2O/AcN, 2 mM ammoniumacetatbuffert) och slutade på 9 % AcN (AcN/H_2O, 2 mM ammoniumacetatbuffert) efter 10 minuter. Hela kromatografin slutfördes på 10 minuter per prov. Kvantifiering gjordes mot en fem-punkts kalibreringskurva baserad på standardlösningar av olika koncentration av nativa och isotopmärkta PFAS (***Bilaga "Kapitel 1.2 Kvantifiering och QA/QC av PFAS"***).

4.3.3 Total oxidasible precursor assay (TOP-behandling)

Det finns mer än 3000 olika PFAS ämnen. Med konventionella metoder analyseras dock endast förekomsten av ett tjugotal kända PFAS. Det innebär att det kan förekomma en dold mängd med PFAS-ämnen i ett prov som inte upptäcks med vanliga analysmetoder, och att den totala halten av PFAS i ett prov därmed underskattas.

Ett sätt att skapa en bättre bild av den totala halten PFAS-ämnen är att analysera så kallade PFAS-prekursorer (Naturvårdsverket, 2016). PFAS-prekursorer är ämnen som i naturen kan omvandlas till persistenta PFAS-ämnen (exempelvis PFOA). Genom att simulera nedbrytningen av PFAS-prekursorer med TOP-behandling (eng. TOP-assay) omvandlas både kända och okända PFAS-prekursorer till mätbara PFAS. Analysen ger en indikation på hur biologiska nedbrytningsprocesser med tiden skulle kunna påverka koncentrationen av de PFAS-ämnen som man idag analyserar med vanliga PFAS-analyser, exempelvis de PFAS som ingår i Livsmedelsverkets åtgärdsgräns för PFAS-11. TOP-behandling av proverna i den här studien utfördes av Eurofins AB.

4.4 Statistisk analys

Mann-Whitney U-testet (dvs. Wilcoxon-rankningstest med kontinuitetskorrektion) (α = 0,05) användes för att bedöma signifikanta skillnader i mellan individuella PFAS-koncentrationer i ett dataset som omfattar prover från den här studien och tidigare undersökningar. Proverna kommer från Mälaren (inklusive data från den här studien), svenska floder, Östersjön (inklusive data från den här studien), utgående vatten från avloppsreningsverk och regn med hjälp av den statistisk mjukvaran R. Innan Mann-Whitney U-testet utfördes sattes alla PFAS-homologkoncentrationer som var ”<MDL” till 0. I den statistiska analysen jämfördes endast de PFAS parametrar som fanns tillgängliga för respektive dataset. För att undersöka de relativa bidragen av summan PFAS och deras kovariansmönster i förhållande till respektive recipient (Mälaren, Östersjön, svenska floder, utgående avloppsvatten från reningsverk och regn), genomfördes en principiell komponentanalys (PCA) för att avslöja uteliggare, grupper och trender. För att standardisera effekten av varje ingående parameter på analysen normaliserades variansen till respektive enhet. De multivariata analyserna utfördes med hjälp av XLSTAT som är ett tilläggsprogram till Microsoft Excel.

5 Resultat och diskussion

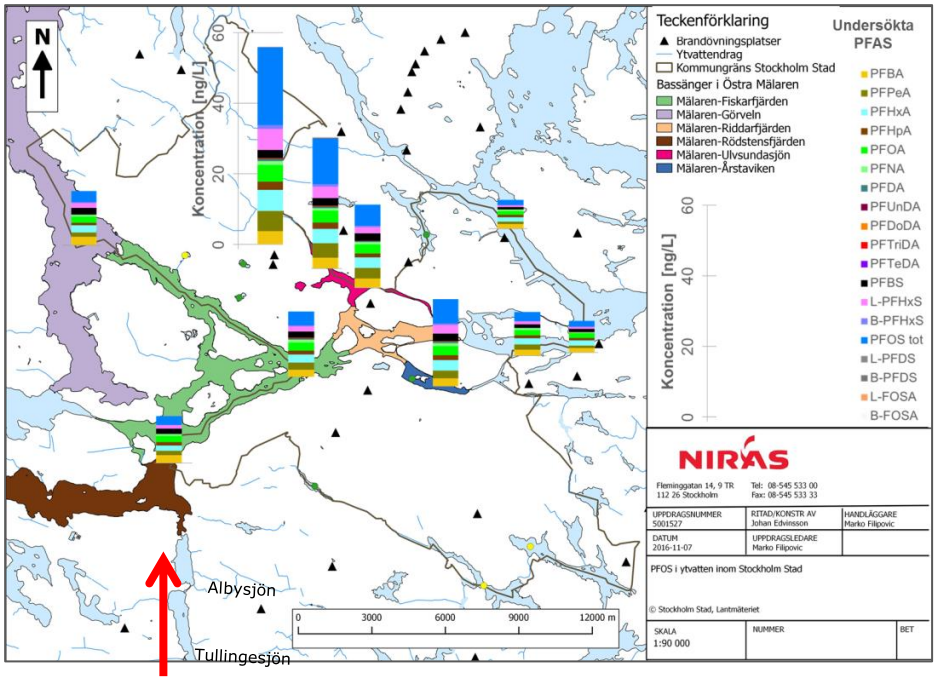
5.1 Kvalitetskontroll

Kvalitetskontroll med dubbelprov visar att variationskoefficienterna var generellt lägre än 15 % med undantag för PFUnDA, PFDoDA och FOSA, vilka observerades närmare detekteringsgränserna och visade större variation (upp till 40 % CV) i fältduplikat se (**Bilaga Kapitel, 1.2 Kvantifiering och QA/QC av PFAS, Tabell B4**).

5.2 PFAS-halter i ytvatten (0,5m) från Mälaren och Saltsjön

I ytvattnet från Mälaren detekterades perfluoralkylkarboxylsyror (PFCA) med 4 till 12 kolatomer (PFBA till PFDoDA) och perfluoralkansulfonsyror (PFSA) med 4, 6 och 8 kolatomer (PFBS, PFHxS och PFOS) i alla prover. I denna studie så rapporterar vi linjära och grenade PFOS isomerer. FOSA och PFDoDA upptäcktes endast i tre prov. Långkedjiga PFAS; PFDS, PFTriDA och PFTeDA låg under detektionsgränsen (0,03 ng/L) i samtliga vattenprov. Koncentrationer och sammansättning av den totala mängden PFAS i ytvatten illustreras i **Figur 3** och sammanfattas i **Tabell 3**.

De lägsta PFAS-koncentrationerna mättes upp i Görväln och Rödenstensfjärden. Dessa bassänger är djupare än andra bassänger och omges av lägre befolkade avrinningsområden, se (**Bilaga, Figur B8)**. Eftersom båda bassängerna ligger uppströms centrala Stockholm beror påverkan sannolikt på utloppspunkter längre in i Mälaren. Möjliga sådana är utsläpp från avloppsreningsverk och tillförsel via vattendrag som Fyrisån, i vilken förhöjda PFAS-koncentrationer tidigare har uppmätts (Loos et al. 2008).



Figur 3: *PFAS koncentrationer är illustrerade som stapeldiagram i de Mälarens bassänger och Saltsjön (Östersjön). Den röda pilen i bild illustrerar en potentiell transportväg av PFAS från Tullingesjön via Albysjön till Rödstensfjärden.*

De PFAS-koncentrationer som mättes upp i Fiskarfjärden var i samma storleksordning som i Görväln och Rödstensfjärden. De högsta koncentrationerna av PFOS (22 ng/L) detekterades i Bällstaån som mynnar ut i Bällstaviken/Ulvsundasjön. I en tidigare studie har PFOS-koncentrationer >30 ng/L uppmätts i Bällstaån (Stenman et al. 2016). Stockholms stads miljöövervakning av PFOS i Bällstån visar att år 2015 var årsmedelvärdet 30 ng/L, för år 2016 var årsmedelvärdet 13 ng/L (Miljöbarometern, 2017). Ursprunget/källorna till de höga PFAS-koncentrationerna i Bällstaån har hittills inte kartlagts i detalj, men det finns antaganden att användningen av brandsläckningsskum typen AFFF uppströms vid en brandövningsplats i Järfälla kommun kan vara en av orsakerna till de förhöjda halterna samt att skrotanläggningar längst Bällstaån läcker PFAS.

I den här studien detekterades FOSA i Bällstaån och Bällstaviken, vilket indikerar att Bällstaån är en transportväg för FOSA till Mälaren. Inom Stockholms stad har FOSA tidigare uppmätts i inkommande/utgående vatten från avloppsreningsverk vilket indikerar förekomsten av FOSA i stadsmiljön (Filipovic och Berger, 2014). FOSA och dess prekursorer har använts historiskt i impregneringsmedel som ScotchGard-produkter. FOSA är också en nedbrytningsprodukt av flertalet olika PFAS prekursorer, inklusive substanser som används i AFFF-skum, ScotchGard samt andra impregneringsmedel, väggfärg och bläck (Buck et al., 2011). Flera studier har visat att tättbefolkade städer är källor för utsläpp av PFAS-prekursorer till omgivande luft vilka i sin tur via kemisk omvandling kan bilda svårnedbrytbara PFAS (Wang et al., 2012).

I Årstaviken, som är den grundaste av de bassänger som studerats i den här studien observerades högre PFAS-koncentrationer jämfört med uppströmsbassängen Fiskarfjärden (se **Figur 3**). I ett tidigare Europeiskt forskningssamarbete, COHIBA, undersöktes potentiella PFAS-källor och transportvägar i Stockholms stad (Kaj et al., 2011). Vatten från ytavrinningen till Årstaviken samlades in under november år 2009 och juni år 2010 och analyserades för fyra olika PFAS. PFHxA-koncentrationerna varierade från (5,1–20 ng/L), PFOS (3,1–6,9 ng/L), PFOA (6,4–48 ng/L) och PFDA (1,1–20 ng/L) (Kaj et al., 2011). De högsta koncentrationerna av PFOA och PFHxA i COHIBA studien överstiger vad som uppmättes i Årstaviken i den här studien, PFHxA 1,28 ng/L och PFOA 2,6 ng/L. Ytavrinning från urbana miljöer har i tidigare studier identifierats som en potentiell transportväg av PFAS till närliggande recipienter. I dagsläget finns det begränsad kunskap gällande källor och förekomst av PFAS och PFAS-prekursorer i ytavrinning (Houtz och Sedlak, 2012). En ökad kunskap gällande PFAS i ytavrinning skulle bidra till en bättre förståelse för diffusa PFAS- källor i urbana miljöer.

I denna studie har vi identifierat att Albysjön troligen är en sekundär PFAS-källa till Rödstensfjärden (se **Figur 3**). I en tidigare studie har det konstaterats att Tullingesjön är förorenad av AFFF-påverkat grundvatten med PFAS som strömmar in i Albysjön (Filipovic et al. 2014). Genom att beräkna årliga massflöden av PFAS, med antaganden att PFAS-koncentrationerna är konstanta i vatten från Tullingesjön och multiplicera sjöns uppehållstid så kunde vi beräkna mängden PFAS som strömmar in i Albysjön och vidare ut till Rödenstensfjärden. Det beräknade årliga utflödet var 164 g för PFHxA, 162 g för PFOS, 107 g för PFOA och 133 g för PFHxS. Trots att denna sekundära källa finns kunde inte förhöjda PFAS-halter observeras i Rödenstensfjärden. Detta troligen på grund av att provpunkten inte var placerad i närheten av Albysjöns utlopp, vilket leder till stor utspädning av vattnet vid provpunkten i Rödenstensfjärden. Förekomsten av sekundera källor som denna är inte helt kartlagd inom Mälaren.

I Saltsjön, provpunkt Strömmen som är den provpunkt närmast dammluckorna vid Slussen var Mälaren blandas med Saltsjön, uppmäts ΣPFAS-16i den här studien till 12,5 ng/l, närmast på andra sidan Mälaren vid Riddarfjärden uppmäts ΣPFAS-16 till 19,4 ng/l (se **Figur 3**). PFAS halterna i Saltsjön sjunker gradientvis från provpunkt Strömmen, Lilla Värtan till Lilla Värtan (2), se **Figur 3**. Detta sker troligen på grund av en utspädning av vattnet från Mälaren i en transekt ut i Saltsjön. Förekomsten av källområden i avrinningsområdet för Saltsjön (Strömmen och Lilla Värtans), är inte kartlagda inom denna studie.

I denna studie undersökte vi även fördelningen av grenade och linjära PFOS isomerer. Historiskt har den tekniska PFOS blandningen som producerats med elektrokemisk fluorering (ECF) haft ett förhållande av grenade och linjära PFOS isomerer mellan 20:80 samt 30:70. I Mälaren beräknades medelfördelningen av mellan de grenade och linjära PFOS-isomererna till 35:65. Då det förekommer en större mängd grenade isomerer än i den tekniska blandningen så finns det indikationer på att PFOS-källorna till Mälaren troligtvis är ett resultat av urlakning av PFAS från förorenade jordmassor och utgående vatten från reningsverk där liknande fördelningar mellan linjär och grenad PFOS tidigare har observerats (Filipovic och Berger, 2014).

I denna studie observeras förhöjda halter av PFAS i ytvatten i bassängerna Görväln och Rödstensjärnden. Från dessa bassänger pumpas och renas vatten till Lovöns och Norsborgs vattenverk som förser rent vatten till Stockholms stad. Halterna av summan av 16 PFAS (ΣPFAS-16) i Görväln och Rödstensjärnden var 13,1 ng/L respektive 15,6 ng/L.

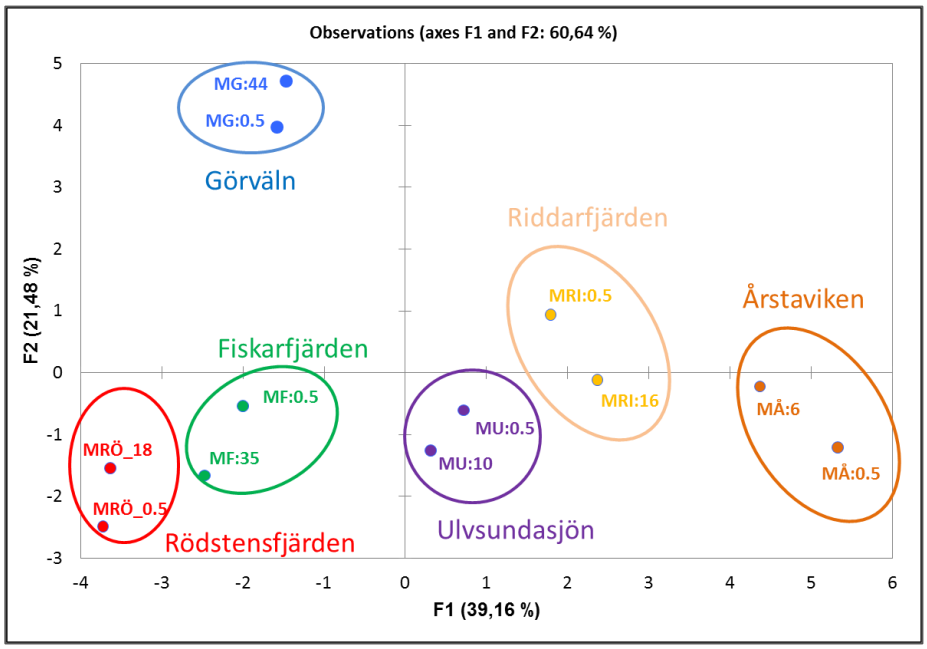
***Tabell 3**: PFAS koncentrationer I ytvatten provtaget 0,5m I Mälaren och Östersjön PFAS som är markerade med <LOQ innebär att de var under rapporteringsgränsen. PFAS homologer som analyserades för linjära (L) och grenade (B) homologer är följande, PFOS, PFHxS, PFDS, FOSA. PFOS halter presenteras som total dvs. summan av linjär och grenad PFOS för att lättare kunna jämföras med tidigare studier.*

	PFAS koncentrationer i [ng/L] i Mälaren									PFAS koncentrationer i [ng/L] i Östersjön		
PFAS/ID	Bällstaån 0,5m	Bällstaviken 0,5 m A (dubbelprov)	Bällstaviken 0,5 m B (dubbelprov)	Ulvsundasjön 0,5m	Årstaviken 0,5m	Riddarfjärden 0,5m A (dubbelprov)	Riddarfjärden 0,5m B (dubbelprov)	Görväln 0,5m	Rödstensfjärden 0,5m	Strömmen 0,5m	Lilla Värtan 0,5m	Lilla Värtan (2) 0,5m
PFBA	3,7	2,93	3,11	2,69	2,75	2,6	2,65	2,36	2,22	1,75	1,25	1,29
PFPeA	5,83	3,16	4,05	3	2,26	1,91	1,98	1,26	1,32	1,43	0,8	0,72
PFHxA	5,86	3,55	4,13	2,99	3	2,38	2,18	2,01	1,46	1,86	1,45	1,21
PFHpA	2,31	1,18	1,73	1,1	1,26	1,07	1,01	0,65	0,9	0,76	0,72	0,63
PFOA	4,86	2,93	3,34	2,56	2,6	2,3	2,38	1,77	1,8	1,52	1,25	1,15
PFNA	1,06	0,7	0,76	0,64	0,87	0,85	0,97	0,54	0,49	0,47	0,36	0,34
PFDA	0,56	0,38	0,42	0,31	0,34	0,32	0,39	<LOQ	<LOQ	0,17	<LOQ	<LOQ
PFUnDA	0,13	0,08	0,11	0,08	0,11	0,11	0,19	0,02	0,03	0,03	0,04	0,03
PFDoDA	0,13	0,09	0,08	0,06	0,06	0,04	0,09	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFTriDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFTeDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
PFBS	2,24	1,65	2,14	1,97	2,26	1,88	1,75	1,91	1,58	0,94	0,81	0,70
L-PFHxS*	6,04	3,37	3,26	1,88	2,35	1,40	1,40	1,42	0,90	0,86	0,60	0,49
B-PFHxS*	1,05	0,51	0,75	0,32	0,45	0,27	0,22	0,23	0,16	0,15	0,11	0,09
PFOS tot*	22,1	12,09	13,08	6,06	7,32	4,02	4,53	3,095	2,46	2,55	1,66	1,4
L-PFDS*	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
B-PFDS*	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
L-FOSA*	0,15	0,16	0,28	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
B-FOSA*	0,19	0,06	0,16	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
SUMMA PFAS	56,2	32,8	37,4	23,7	25,6	19,2	19,7	15,3	13,3	12,5	9,1	8,1

- L- står för linjära och B-grenade isomer.

5.3 PFAS-halter i djupprofiler

De temperaturprofiler som uppmättes vid provtagningen visade inte en tydlig termoklin i någon av de undersökta bassängerna, vilket indikerar att Mälaren var välblandad vid provtagningstillfället i november år 2016 (se ***Bilaga, Figur B9 och Figur B10***). Uppmätta halter och sammansättning av utvalda metaller presenteras i (***Bilaga, Tabell B5 och Tabell B6***). Genom att utföra statistisk analys med PCA kunde samtliga parametrar som ingår i allmänkemin modelleras se **Figur 4**. Resultaten visar att allmänkemin både i ytvattnet och på större djup är relativt homogen mellan bassängerna. De två första huvudkomponenterna förklarar 21 % och 39 % av variansen i datasetet.



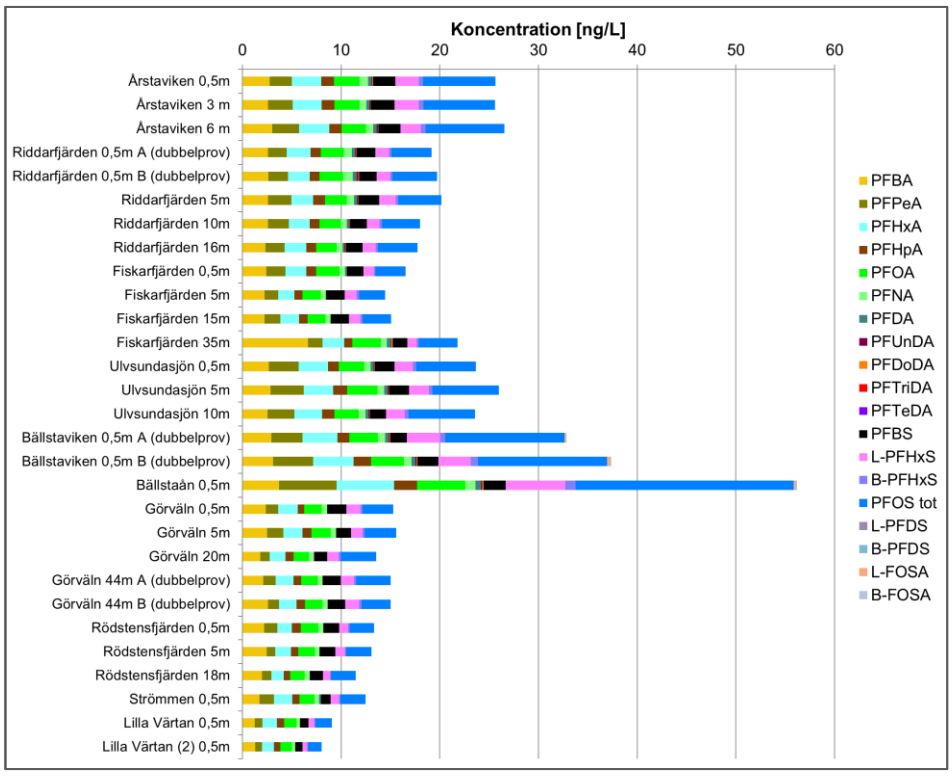
Figur 4: *Resultatgrader för PCA-analysen på allmänkemi från Mälarens olika bassänger. De två första huvudkomponenterna förklarar21% och 39% av variansen i datasetet.*

PFAS-koncentrationer i djupprofiler från samtliga bassänger från Mälaren presenteras i **Figur 5** och i (**Bilaga, Kapitel 3 Resultat PFAS halter i Mälaren och Saltsjön**, **Tabeller B7-B14)**. I samtliga Mälarbassänger observeras ingen signifikant vertikal trend för PFAS-koncentrationer, vilket indikerar att samtliga bassänger var fullständigt omblandade vid provtagningstillfället.

PFOS-koncentrationen i de vertikala profilerna i vattenkolonnen överskred MKN (0,65 ng L^{-1} för inlandsvatten respektive 0,13 ng/L för kustvatten) i samtliga provtagna bassänger. MKN för PFOS i ytvatten är framtagen ur ett riskbedömningsperspektiv och är korrelerad till MKN för biota (9,1 ng/g v.v.$^{-1,}$ våtvikt fiskmuskel). Eftersom PFOS-koncentrationerna inte förändras i Mälarens vertikala profiler, kommer både den biota som lever i ytvattnet och i djupare vatten exponeras för PFOS så att MKN i biota sannolikt också överskrids. Förhöjda halter av PFOS i fiskmuskel har tidigare observerats i Mälaren (Österås och Allmyr, 2015, Miljöbarometern, 2017).

I denna studie kunde vi observera förekomsten av ett flertal PFAS föroreningar i samtliga bassänger i Mälaren vilket påvisar att det sker en kontinuerlig exponering av biota i hela vattenkolonnen. Under sommarhalvåret sker en stratifieringen av

vattnet i Mälaren vilket kan leda till en ökad risk för att högre PFAS-koncentrationer förekommer i ytvatten på grund av långsam omblandning i vattenkolonnen. En plats där man hypotetiskt skulle kunna observera förhöjda PFAS koncentrationer i ytvattnet jämte längre ner i vattenkolonnen är Bällstaviken som har en känd punktkälla (Bällstaån). Detta kan leda till att biota i ytvatten exponeras mer jämfört med biota som lever på i djupare vatten.



Figur 5: *PFAS-koncentrationer [ng L^{-1}] i vattenkolonner från Mälaren och Östersjön.*

5.4 Förekomst av PFAS prekursorer i Bällstaån

I denna studie skickades ett prov från uppströms Bällstaåns mynning för att undersöka förekomsten av PFAS-prekursorer i ytvatten med hjälp av TOP-behandling. Ytvattenprovet skickades till Eurofins AB för TOP-behandling. Vattenprovet från Bällstaån analyserades med konventionell analys där 8 av 22 PFAS ämnen rapporteras över rapporteringsgränsen (0,3 ng/L). De PFAS som mättes i högst koncentration i är PFPeA och PFOS i 8,1 ng/L respektive 13 ng/L se (**Tabell 4**). Långkedjiga fluorkarboxylsyror som: PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTeDA och PFHxDA var samtliga under rapporteringsgränsen. Samtliga PFAS-prekursorer, 4:2 FTS, 6:2 FTS, 8:2 FTS samt FOSA var under rapporteringsgränsen.

Efter TOP-behandling d.v.s. efter oxidation av provet observerades en ökning av följande PFAS: PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA och PFOS. Den största ökningen observerades för två kortkedjiga PFAS: PFBA samt PFHxA.

PFBA koncentrationerna ökade från 2,6 ng/L till 8 ng/L vilket är en ökning med 208 % och PFHxA koncentrationerna ökade från 5,3 ng/L till 14 ng/L vilket är en ökning med 168 %. Ökningen av dessa PFBA och PFHxA kan inte förklaras med de PFAS prekursorer som analyseras (4:2 FTS, 6:2 FTS, 8:2 FTS) eftersom samtliga var under rapporteringsgränsen. PFOS halten ökade från 13 ng/l till 14 ng/l vilket är en

ökning med 8 %. Då duplikat- eller triplikatanalyser inte utfördes med TOP-behandling kan en fullständig kvalitetskontroll inte utföras av detta singelprov. Dock kan man säga att TOP-behandling har en 25 % standardavvikelse, men eftersom PFBA och PFHxA ökar med >100% så är resultaten inte påverkade av osäkerheten i analysen och för PFOS kan det troligen vara en analytisk artefakt.

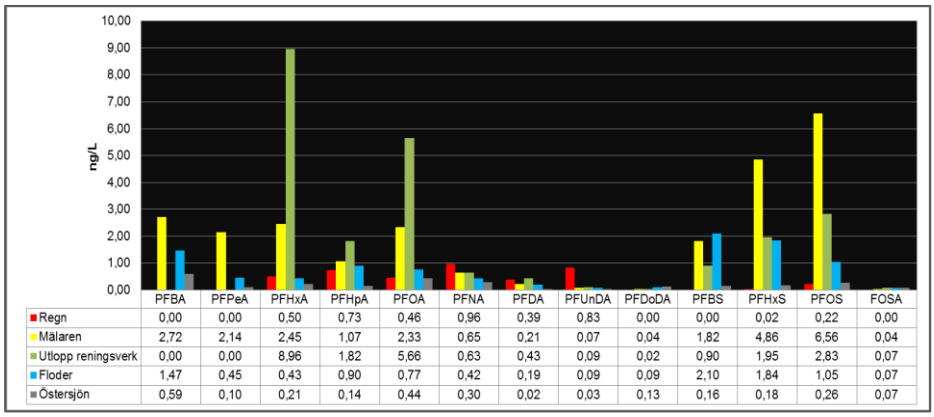
I Bällstaån förekommer det PFAS-prekursorer som troligen återfinns i brandsläckningsskum vika kan omvandlas till PFBA, PFPeA och PFHxA (Houtz och Sedlak, 2012). En aktiv substans som tidigare har uppmätts i brandsskum är 6:2 FTS betain (Banzhaf S, Filipovic M, Lewis J, et al, 2016). Denna substans skulle eventuellt kunna ge en ökning av de kortkedjiga PFAS som observeras efter TOP-behandling. Det finns dock många andra PFAS-ämnen som genom oxidation kan bilda kortkedjiga PFAS (Buck et al., 2011).

***Tabell 4**: PFAS koncentrationer innan och efter TOP-behandling i [ng/L].*

	Innan TOP-behandling	Efter TOP-behandling	% ökning
PFBA	2,6	8	208%
PFPeA	8,1	13	60%
PFHxA	5,3	14	164%
PFHpA	3	3,9	30%
PFOA	3,4	5,7	68%
PFNA	0,56	0,97	73%
PFDA	<0,30	0,38	-
PFUdA	<0,30	<0,30	-
PFDoA	<0,30	<0,30	-
PFTeDA	<0,30	<0,30	-
PFHxDA	<0,30	<0,30	-
HPFHpA	<0,30	<0,30	-
P37DMOA	<0,30	<0,30	-
PFBS	2,1	2,3	10%
PFHxS	5,3	5,9	11%
PFHpS	<0,30	<0,30	-
PFOS	13	14	8%
PFDS	<0,30	<0,30	-
4:2 FTS	<0,30	<0,30	-
6:2 FTS	<0,30	<0,30	-
8:2 FTS	<0,30	<0,30	-
FOSA	<0,30	<0,30	-

5.5 Statistisk analys av PFAS koncentrationer i Mälaren jämte floder, avloppsvatten, Östersjön samt atmosfärisk nederbörd

Övervakning av PFAS i ytvatten har genomförts i Nordeuropa, med fokus på Östersjön (Kirchgeorg et al. 2010), svenska floder (Nguyen et al. 2017), utgående vatten från svenska reningsverk (Filipovic and Berger 2014) och på atmosfärisk nederbörd (Johansson 2017). Medelhalten av PFAS i de olika matriserna finns illustrerat i **Figur 6**. Rent generellt är halterna av PFHxA och PFOA högre i utgående vatten från reningsverk medan PFHxS och PFOS är högre i Mälaren jämfört med de andra transportvägarna. PFAS-halter av långkedjiga PFAS med kolkedjor längre än PFNA var oftast i samma storleksordning i de olika matriserna.



	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFBS	PFHxS	PFOS	FOSA
Regn	0,00	0,00	0,50	0,73	0,46	0,96	0,39	0,83	0,00	0,00	0,02	0,22	0,00
Mälaren	2,72	2,14	2,45	1,07	2,33	0,65	0,21	0,07	0,04	1,82	4,86	6,56	0,04
Utlopp reningsverk	0,00	0,00	8,96	1,82	5,66	0,63	0,43	0,09	0,02	0,90	1,95	2,83	0,07
Floder	1,47	0,45	0,43	0,90	0,77	0,42	0,19	0,09	0,09	2,10	1,84	1,05	0,07
Östersjön	0,59	0,10	0,21	0,14	0,44	0,30	0,02	0,03	0,13	0,16	0,18	0,26	0,07

Figur 6: *Medel halter av PFAS [ng/L] i Mälaren, Östersjön, vattendrag (floder), utgående vatten från reningsverk och nederbörd.*

En genomgång av statistiska analysen Mann-Whitney U-testet (dvs. Wilcoxon-rankningstest med kontinuitetskorrektion) (α = 0,05) finns beskriven i (***Bilaga , Kapitel 4 Statistisk analys***)

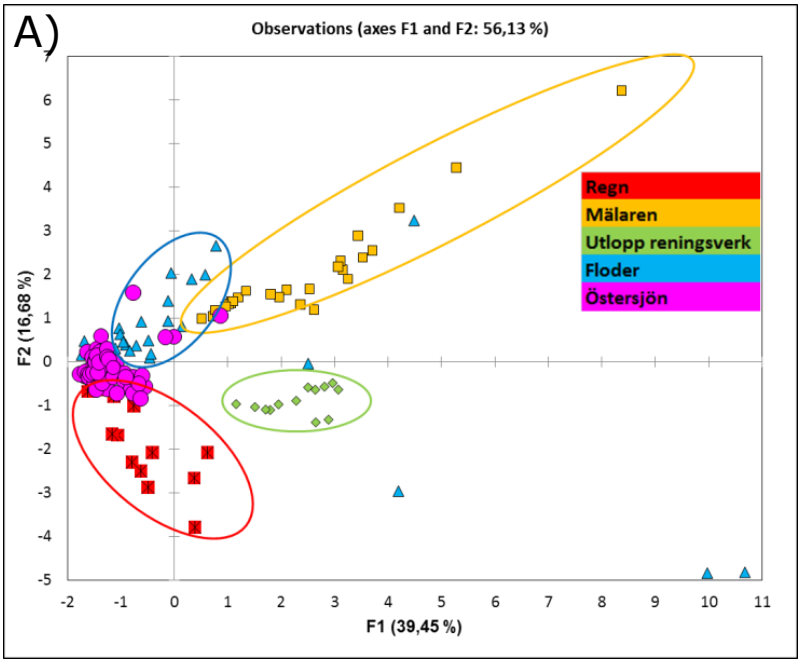
Den observerade skillnaden mellan olika PFAS var inte signifikant för alla PFAS-koncentrationer, med undantag av långkedjiga PFCA: PFNA, PFDA, PFUnDA och PFDoDA, som visade signifikanta likheter mellan de testade matriserna. PFAS som visade signifikant olika koncentrationer mellan *Mälaren och Östersjön* inkluderade PFNA (p: 0,157–0,286), *Mälaren och svenska floder* PFDA (p: 0,270–0,631), PFUnDA (p: 0,103–0,653), PFDoDA (p: 0,434–0,819), Mälaren och utgående vatten från reningsverk PFNA (p: 0,837–0,939), PFUnDA (p: 0,207–0,504), PFDoDA (p: 0,047-0,231) och *Mälaren och atmosfärisk nederbörd* PFNA (p: 0,329–0,346), PFDA (p: 0,662–1,000) (p <0,05, Mann-Whitney U-test).

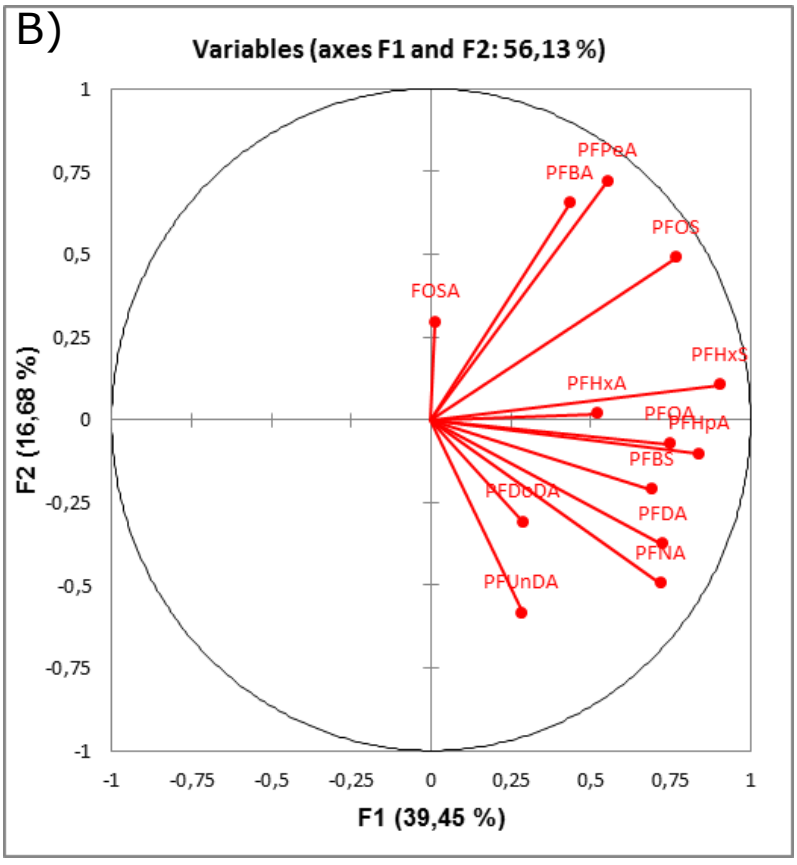
Data inkluderade i denna studie påvisar statistiskt signifikant lika halter av långkedjiga PFAS i Mälaren jämfört med floder, avloppsvatten, Östersjön samt atmosfärisk nederbörd vilket i denna studie indikerar på att dessa ämnen är jämnfördelade i miljön och att det är svårt att särskilja långkedjiga PFCA mellan de inkluderade matriserna.

Förhöjda koncentrationer av långkedjiga PFAS (> C7) har observerats i atmosfärisk deposition (Young et al., 2007; Young and Mabury, 2010; Taniyasu et al., 2013). Att långkedjiga PFAS detekteras i atmosfärisk deposition har hypotetiskt förklarats av att det beror på en ökad användning av långkedjiga PFAS-prekursorer, som substitutionsämnen till reglerade PFAS, vilka är benägna att transporteras mer

långväga och kan biologisktoch/ eller kemiskt omvandlas till helt persistenta PFAS (Dinglasan et al., 2004, Ellis et al., 2004).

Genom att utföra PCA analys på uppmät data från denna studie samt data från tidigare studier så kunde vi illustrera hur PFAS-koncentrationer förhåller sig mellan Mälarens bassänger, Östersjön, vattendrag (floder), utgående vatten från kommunala reningsverk och atmosfärisk deposition. PCA analyser som inkluderar en score och loading plott för de olika transportvägarna finns illustrerade i (**Bilaga, *Kapitel 4 Statistisk analys,* Figur B12 till Figur B15**). I **Figur 7 (A)** redovisas en sammanställande PCA analys av PFAS i Mälarens bassänger, Östersjön, vattendrag (floder), utgående vatten från reningsverk och nederbörd, **Figur 7 (B)** illustrerar loading plotten. De två komponenterna förklarar 16,68% samt 39,45% av variansen i datasetet. Detta ger en indikativ bild för den inputdata som har använts i analysen. För att få en robust bild över olika föroreningskällor och dess inverkan behövs mer data inkluderas, inklusive fler parametrar uppmätas, för att också kunna göra en noggrann massbalans som bekräftar de statiska analyserna.





Figur 7: *Score (A) och loading (B) plottar av PCA analys av PFAS i Mälarens bassänger, Östersjön, vattendrag (floder), utgående vatten från Reningsverk och nederbörd.*

De två komponenterna förklarar 16,68% samt 39,45% av variansen i datasetet.

6 Slutsatser och behov av ytterligare studier

I denna studie har 16 PFAS och 4 av dessas isomerer undersökts i ytvatten och djupvattenprofiler från vatten i Mälaren och Saltsjön med hjälp av konventionell LC-MS/MS analys. Dessutom har TOP-behandling använts för att identifiera mängden PFAS-prekursorer i Bällstaån som rinner ut i Mälaren.

Vid provtagningstillfället överskreds MKN för PFOS 0,65 ng/L för inlandsytvatten i samtliga av de provtagna bassängerna i Mälaren. Halterna var ca 5-10 gånger högre än MKN för inlandsvatten. Halterna av PFOS ytvatten i Bällstaån är förhållandevis höga och överstiger MKN för PFOS i inlandsvatten ca 33 gånger och är därför en betydande källa för PFAS Mälaren via Bällstaviken och Ulvsundasjön. Halterna av PFOS i ytvatten i Saltsjön är också förhållandevis höga och ligger ca 10-19 gånger högre än MKN för kustvatten (0,13 ng/L).

Ingen skillnad i PFAS-halter i ytvatten jämte vattenkolonnen observerades, vilket kan bero på att vattnet var omblandat vid provtagningen som utfördes i november månad. Detta kan tyda på att fördelningen av PFAS-koncentrationerna i vattenkolonnen i de olika bassängerna följer vattnets omblandning/stratifiering i respektive bassäng. Ur ett riskperspektiv medföljer detta att hela vattenkolonnens biota kommer att påverkas lika mycket av PFAS under vinterhalvåret då det sker full omblandning av recipienten. För att kunna klarlägga om fördelningen av PFAS följer vattenfördelningens säsongsvariationer föreslås en kompletterande studie för att undersöka hur PFAS-halterna skiljer sig i vattenkolonnen mellan olika årstider beroende på vattnets omblandning/stratifiering.

TOP-behandling analysen av PFAS-prekursorer i Bällstaån visar att halterna av mätbara PFAS ökar med 68 %. Detta är första gången TOP-behandling används för att analysera förekomsten av PFAS-prekursorer i svenska vatten vilka inte kan mätas med dagens kommersiellt tillgängliga metoder. TOP-behandling resultaten visar att det förekommer främst PFAS-prekursorer till kortkedjiga PFAS (<C7) i Bällstaån. Dessa PFAS-prekursorer har troligtvis en högre molekylvikt än i denna studie uppmätta PFAS men som omvandlas under oxideringsprocessen till kortkedjiga PFAS. Hur exakt dessa PFAS -prekursorer ser ut (molekylärstruktur) samt hur toxiska dessa ämnen är, är väldigt svårt att svara på med hjälp av de analyser som utfördes i denna studie. För att utvidga kunskapen om PFAS-prekursorer i Mälaren kan ytterligare analysmetoder appliceras så som till exempel analys av absorberbart organisk fluor (AOF). TOP-behandling och AOF är två kompletterande metoder som kan användas för att identifiera förekomsten av i dagsläget icke mätbara potentiella PFAS-substanser. Dessutom kan högupplösande masspektrometri användas för att identifiera de okända PFAS-ämnenas molekylärstruktur.

Högupplösande masspektrometri används främst i forskningssyfte och är inte i dagsläget kommersiellt tillgängligt. För framtida undersökningar i Mälaren föreslås det att TOP-behandling och AOF tillämpas på ett urval av prover för att ta reda på den ”verkliga” mängden av PFAS och PFAS-prekursorer i Mälarens vatten samt vid punktkällor inom Mälarens avrinningsområde. Med hjälp av dessa resultat kan man skapa en bättre förståelse av föroreningssituationen och mer specifikt ge svar på förekomst och spridning av totala mängden PFAS från potentiella PFAS-transportvägar så som dagvatten, utgående vatten från reningsverk, lakvatten från punktkällor och atmosfärisk nederbörd.

Inom Stockholms stads gränser har ett flertal potentiella källområden identifierats varifrån PFAS kan läcka ut till Mälaren (NIRAS, 2017). Bällstaån är ett av de vattendrag som är tydligast påverkat av PFAS och dess prekursorer. PFAS från Bällstaån bidrar sannolikt till de höga halter som mäts upp i Bällstaviken och Ulvsundasjön. Dessutom antas att Rödstensfjärden får PFAS påslag från den PFAS-påverkade Tullingesjön som rinner in i Albysjön och vidare ut till Rödstensfjärden. I Årstaviken har förhöjda PFAS halter mäts upp i dagvatten där PFAS föroreningen antas härstamma från vattenavrinning från trafikerade vägar.

I Rödstensfjärden och Görväln uppmättes PFAS-koncentrationer (ΣPFAS-16) i 13,3 ng/l respektive 15,3 ng/L, Rödstensfjärden och Görväln, används till dricksvattenproduktion. Detta kan ha en direkt påverkan på dricksvattnet då PFAS inte renas bort i dricksvattenprocessen (Feisal Rahman et al 2014). Det är viktigt att PFAS undersöks uppströms i dessa bassänger och att källor till utsläpp identifieras för att kunna minska påverkan på Mälaren. Föroreningskällor till Görväln identifierades inte i denna studie, men källorna ligger troligtvis uppströms i Mälaren och utanför Stockholms stads gränser. Samma gäller föroreningskällor till Rödstensfjärden, där man identifierar Albysjön som en potentiell transportväg av PFAS förorenat vatten. I ett första steg bör en helhetsbild över föroreningssituationen tas fram, vilket förslagsvis kan göras genom att ett kommunalt samarbete initieras över flera kommungränser för att identifiera potentiella källor till PFAS i. Dessutom föreslår vi att underökningar med TOP-behandling och AOF tillämpas på dricksvatten för att undersöka förekomsten av PFAS-prekursorer.

I denna studie uppmättes lägre PFAS-koncentrationer (ΣPFAS-16) i Saltsjön (Östersjön) från 8 ng/L till 12,5 ng/L jämfört med i Mälaren, ΣPFAS-16, 13,3 ng/L till 56,7 ng/L. De lägre PFAS koncentrationerna i Saltsjön beror troligen på utspädning av PFAS förorenat vatten från Mälaren som släpps in via dammluckor samt från direkta och diffusa källor inom avrinningsområdet. Förekomsten av källområden i avrinningsområdet för Saltsjön (Strömmen och Lilla Värtans), är inte kartlagda inom denna studie.

Sammantaget är PFAS-koncentrationerna i ytvattnet från Mälaren jämförbara med tidigare rapporterade koncentrationer i Östersjön, svenska floder, svenska avloppsreningsverk och atmosfärisk nederbörd. De statistiska analyserna visar att långkedjiga PFAS troligtvis härstammar från flera olika potentiella källor. Dock indikerar analysresultatet att avloppsreningsverk och atmosfärisk deposition som två direkta källor för PFAS till Mälaren. Vi föreslår att en massbalans av PFAS utförs med avseende på Mälaren för att skapa en bättre bild av föroreningssituationen och vikten av transportvägarna av PFAS till Mälaren. För att göra en noggrann massanalys och statistiskanalys behövs ett större dataunderlag samlas in som inkluderar mer PFAS data samt data från andra parametrar, vilket omfattar redan befintlig data och nya undersökningar. Vi föreslår att två av flera parametrar som bör kvantifieras är förekomsten av PFAS i atmosfäriskdeposition och i dagvatten inom Stockholms stad. Ytterligare genom att också inkludera geokemiska parametrar och statistiska analyser (PCA analys) för dessa kan vattnets kemiska homogenitet i de olika bassängerna visualiseras. Detta är viktigt då det i tidigare studier tyder på att förekomst av metaller som järn och mangan kan påverka den fritt lösta halten av PFAS i vatten. Resultaten i denna studie visar att konventionella PFAS analyser inte ger en helhetsbild av föroreningssituationen. För att kunna göra en bättre riskbedömning föreslår vi att i framtida studier också inkludera metoder som TOP-behandling samt AOF för att undersöka förekomsten av PFAS-prekursorer i recipienter och dricksvattenförekomster för att på så sätt få ett mått på den ”totala” mängden PFAS som finns tillgänglig.

7 Referenser

Ahrens L, Xie Z, Ebinghaus R (2010) Distribution of perfluoroalkyl compounds in seawater from Northern Europe, Atlantic Ocean, and Southern Ocean. Chemosphere 78:1011–1016. doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.11.038

Ahrens L, Norström K, Viktor T, et al (2015) Stockholm Arlanda Airport as a source of per- and polyfluoroalkyl substances to water, sediment and fish. Chemosphere 129:33–38. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.03.136

Banzhaf S, Filipovic M, Lewis J, et al (2016) A review of contamination of surface-, ground-, and drinking water in Sweden by perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). Ambio. doi: 10.1007/s13280-016-0848-8

Buck RC, Franklin J, Berger U, et al (2011) Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. Integr Environ Assess Manag 7:513–541. doi: 10.1002/ieam.258

Cai M, Yang H, Xie Z, et al (2012) Per- and polyfluoroalkyl substances in snow, lake, surface runoff water and coastal seawater in Fildes Peninsula, King George Island, Antarctica. J Hazard Mater 209-210:335–342. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.01.030

Dinglasan MJA, Ye Y, Edwards EA, Mabury SA (2004) Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids. Environ Sci Technol 38:2857–2864.

Ellis DA, Martin JW, De Silva AO, et al (2004) Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids. Env Sci Technol 38:3316–3321. doi: 10.1021/es049860w

Feisal Rahman M, Peldszus S Anderson WB (2014) Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review, Water Research, 50:318-340, doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.045.

Filipovic M, Berger U (2014) Are perfluoroalkyl acids in waste water treatment plant effluents the result of primary emissions from the technosphere or of environmental recirculation? Chemosphere. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.07.082

Filipovic M, Laudon H, McLachlan MS, Berger U (2015) Mass Balance of Perfluorinated Alkyl Acids in a Pristine Boreal Catchment. Environ Sci Technol 150930162655008. doi: 10.1021/acs.est.5b03403

Filipovic M, Woldegiorgis A, Norström K, et al (2014) Historical usage of aqueous film forming foam: A case study of the widespread distribution of perfluoroalkyl acids from a military airport to groundwater, lakes, soils and fish. Chemosphere. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.005

Gebbink WA, Letcher RJ, Hebert CE, Chip Weseloh DV (2011) Twenty years of temporal change in perfluoroalkyl sulfonate and carboxylate

contaminants in herring gull eggs from the Laurentian Great Lakes. J Environ Monit 13:3365–3372. doi: 10.1039/c1em10663e

Guelfo, J.L, and Higgins C.P, (2013). Subsurface transport potential of perfluoroalkyl acids at aqueous film-forming foam (AFFF)-impacted sites. Environmental Science and Technology, 47 (9):4164–4171. DOI:10.1021/es3048043

Giesy JP, Kannan K (2001) Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife. Environ Sci Technol 35:1339–1342. doi: 10.1021/es001834k

Holmquist H, Schellenberger S, van der Veen I, et al (2016) Properties, performance and associated hazards of state-of-the-art durable water repellent (DWR) chemistry for textile finishing. Environ Int 91:251–264. doi: 10.1016/j.envint.2016.02.035

Holmström KE, Järnberg U, Bignert A (2005) Temporal Trends of PFOS and PFOA in Guillemot Eggs from the Baltic Sea, 1968−2003. Environ Sci Technol 39:80–84. doi: 10.1021/es049257d

Houtz EF, Sedlak DL (2012) Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff. Environ Sci Technol 46:9342–9349. doi: 10.1021/es302274g

Johansson J (2017) Sources, transport and fate of perfluoroalkyl acids in the atmosphere. Department of Environmental Science and Analytical Chemistry, Stockholm University, Stockholm

Kaj L, Allard A-S, Andersson H, et al WP3 National report Sweden; IVL Swedish Environmental Research Institute;Stockholm, 2011.

Kim S-K, Kannan K (2007) Perfluorinated Acids in Air, Rain, Snow, Surface Runoff, and Lakes: Relative Importance of Pathways to Contamination of Urban Lakes. Environ Sci Technol 41:8328–8334. doi: 10.1021/es072107t

KEMI,2017.
http://www.kemi.se/files/18390dee46d7437fb179323b705ab1fc/pfas-natverksmote-3-maj-2017-fm.pdf

Kirchgeorg T, Weinberg I, Dreyer A, Ebinghaus R (2010) Perfluorinated compounds in marine surface waters: data from the Baltic Sea and methodological challenges for future studies. Environ Chem 7:429. doi: 10.1071/EN10039

Kissa E (2001) Fluorinated surfactants and repellents (2nd edition revised and expanded)(Surfactant science series 97). Marcel Dekker, New York, NY

Loos R, Gawlik BM, Locoro G, et al (2008) EU Wide Monitoring Survey of Polar Persistent Pollutants in European River Waters; European Comission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustanability; Luxenburg, 2008; European Comission, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustanability

Löfstedt Gilljam J, Leonel J, Cousins IT, Benskin JP (2016) Is Ongoing Sulfluramid Use in South America a Significant Source of Perfluorooctanesulfonate (PFOS)? Production Inventories, Environmental Fate, and Local Occurrence. Environ Sci Technol 50:653–659. doi: 10.1021/acs.est.5b04544

McLachlan MS, Holmström KE, Reth M, Berger U (2007) Riverine discharge of perfluorinated carboxylates from the European continent. Environ Sci Technol 41:7260–7265. doi: 10.1021/es071471p

Miljöbaromtern Stockholms stad (2017). http://miljobarometern.stockholm.se/

Nguyen MA, Wiberg K, Ribeli E, et al (2017) Spatial distribution and source tracing of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in surface water in Northern Europe. Environ Pollut 220:1438–1446. doi: 10.1016/j.envpol.2016.10.089

Shi Y, Vestergren R, Xu L, et al (2015) Characterizing direct emissions of perfluoroalkyl substances from ongoing fluoropolymer production sources: A spatial trend study of Xiaoqing River, China. Environ Pollut 206:104–112. doi: 10.1016/j.envpol.2015.06.035

Reth M, Berger U, Broman D, Cousins I. T., Nilsson E. D, McLachlan M. S. (2011) Water-to-air transfer of perfluorinated carboxylates and sulfonates in a sea spray simulator. Environmental Chemistry 8, 381-388.

Stenman D, Lundgren N, Bergström S (2016) Källspårning av PFAS i Bällstaån, Tyréns.

Taniyasu S, Yamashita N, Moon H-B, et al (2013) Does wet precipitation represent local and regional atmospheric transportation by perfluorinated alkyl substances? Environ Int 55:25–32. doi: 10.1016/j.envint.2013.02.005

Thunqvist E (2004) Regional increase of mean chloride concentration in water due to the application of deicing salt. Sci Total Environ 325:29–37. doi: 10.1016/j.scitotenv.2003.11.020

Ullah S, Alsberg T, Berger U (2011) Simultaneous determination of perfluoroalkyl phosphonates, carboxylates, and sulfonates in drinking water. J Chromatogr A 1218:6388–6395. doi: 10.1016/j.chroma.2011.07.005

Wang Z, Scheringer M, MacLeod M, et al (2012) Atmospheric fate of poly- and perfluorinated alkyl substances (PFASs): II. Emission source strength in summer in Zurich, Switzerland. Environ Pollut 169:204–209. doi: 10.1016/j.envpol.2012.03.037

Weiss J, de Boer J, Berger U, et al (2015) PFAS analysis in water for the Global Monitoring Plan of the Stockholm Convention Set-up and guidelines for monitoring.

Österås A-H, Allmyr M, (2015) Miljögiftsövervakning av ytvatten och fisk i Stockholms stad – sammanställning för år 2014 Miljöförvaltningen, Stockholms stad, WSP.

Willén E (2001) Four Decades of Research on the Swedish Large Lakes Mälaren, Hjälmaren, Vättern and Vänern: The Significance of Monitoring and Remedial Measures for a Sustainable Society. AMBIO J Hum Environ 30:458–466. doi: 10.1579/0044-7447-30.8.458

Young CJ, Furdui VI, Franklin J, et al (2007) Perfluorinated Acids in Arctic Snow: New Evidence for Atmospheric Formation. Environ Sci Technol 41:3455–3461. doi: 10.1021/es0626234

Young CJ, Mabury SA (2010) Atmospheric Perfluorinated Acid Precursors: Chemistry, Occurrence, and Impacts. In: De Voogt P (ed) Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 208. Springer New York, New York, NY, pp 1–109

Zhang T, Wu Q, Sun HW, et al (2010) Perfluorinated Compounds in Whole Blood Samples from Infants, Children, and Adults in China. Environ Sci Technol 44:4341–4347. doi: 10.1021/es1002132

EU Wide Monitoring Survey of Polar Persistent Pollutants in European River Waters.

Bilaga

Miljöförvaltningen Stockholms stad

PFAS utbredning i Mälarens vattenpelare

Bilaga

Projektnummer: 5001527
Version Slutversion

Utarbetat av MAFI

Marko Filipovic (Uppdragsledare, Specialist)
08-503 844 33
marko.filipovic@niras.se

Sara Holmström (Specialist)
sara.holmstrom@niras.se

Katrin Holmström (Specialist)
katrin.holmstrom@niras.se

Anna Landahl (Statistik)
anna.lantdahl@niras.se

Johan Edvinsson (GIS spesialist)
johan.edvinsson@niras.se

Clara Neuschütz (Specialist)
clara.neuschutz@niras.se

Jelena Mocevic (Fält)
Jelena.Mocevic@niras.se

Oskar Sandblom (Analys)
Oskar.sandblom@aces.su.se

Jonathan Benskin (Specialist)
jon.benskin@aces.su.se

Ian Cousins (Specialist)
ian.cousins@aces.su.se

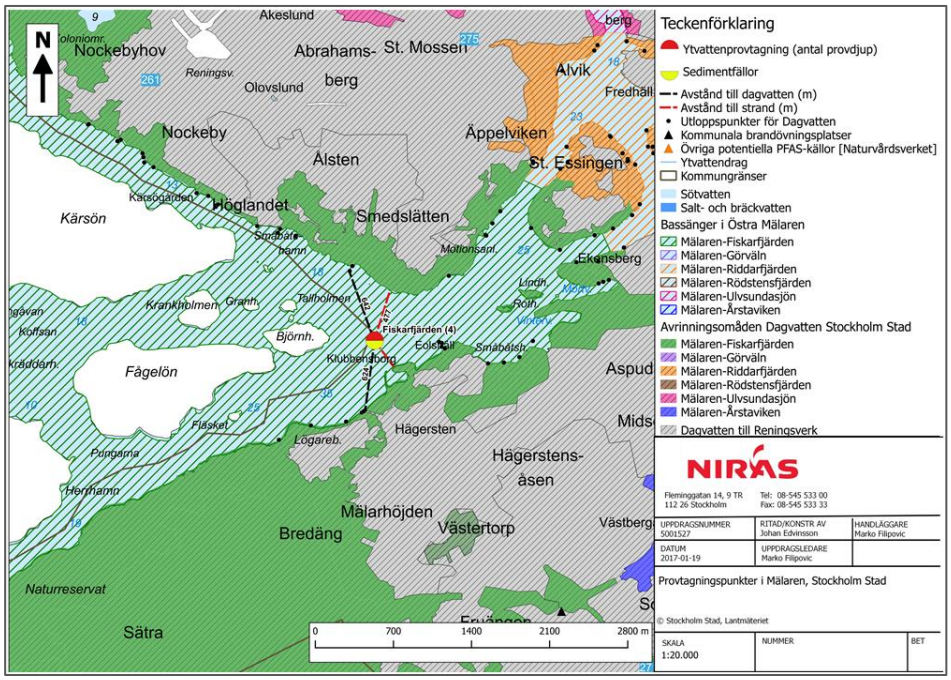
Innehållsförteckning

1 Information om Mälaren 3
1.1 Provtagning av Mälarens olika bassänger 3
1.2 Kvantifiering och QA/QC av PFAS 7
2 Resultat allmän kemi i Mälarens bassänger. 10
2.1 Mälaren Temperatur 10
2.2 Mälaren pH 11
2.3 Oorganisk kemi i sjöar 12
2.4 Oorganisk kemi i Mälarens bassänger 13
3 Resultat PFAS halter i Mälaren och Saltsjön 15
4 Statistisk analys 23
5 PCA analys 28

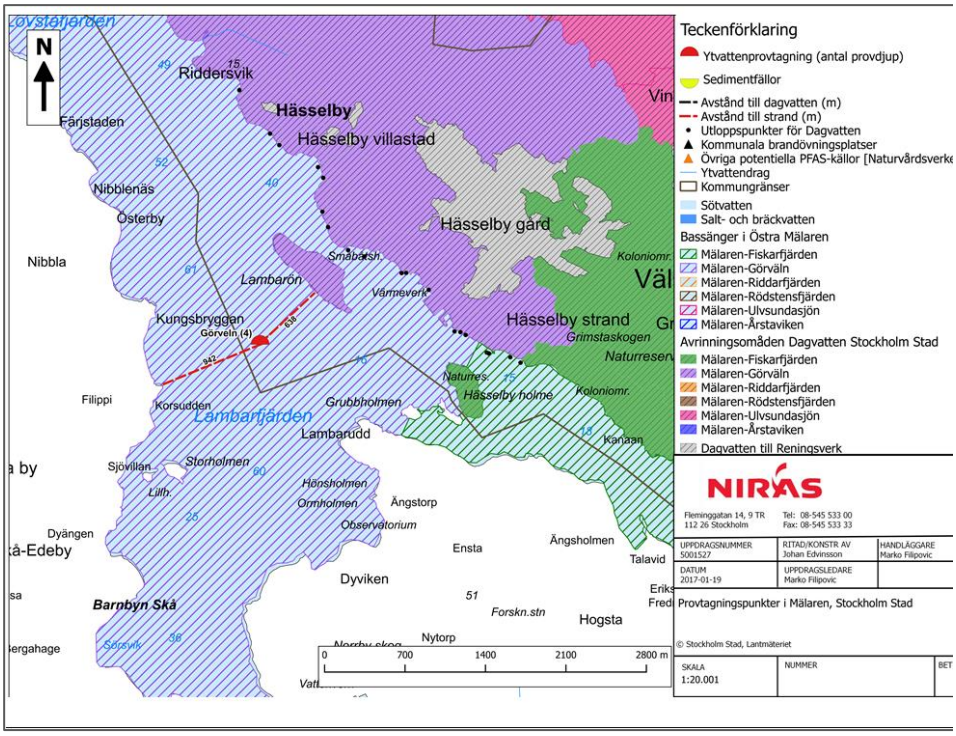
1 Information om Mälaren

1.1 Provtagning av Mälarens olika bassänger

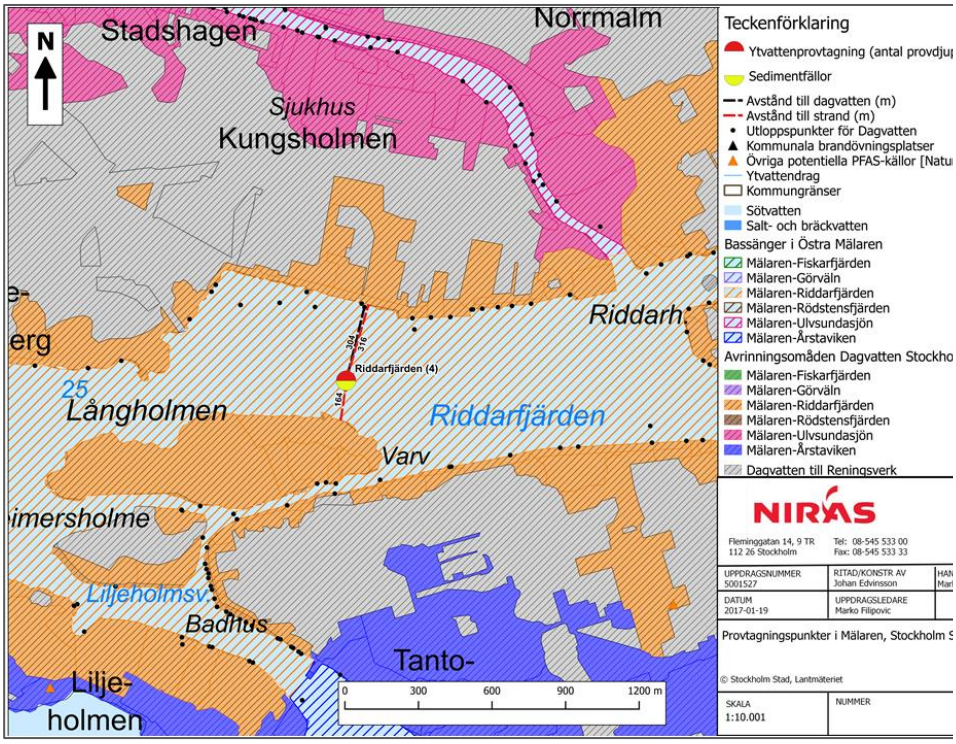
I detta projekt har rekommendationer från Weiss et al. (2015) rapport använts för provtagning. I figur B1-figur B6 redovisas lokalisering av provtagningspunkter inom de olika bassängerna i Mälaren i meter med avseende på avstånd till strandkant samt dagvatten utlopp. I figur B8 redovisas befolkningstätheten inom Stockholms stad.



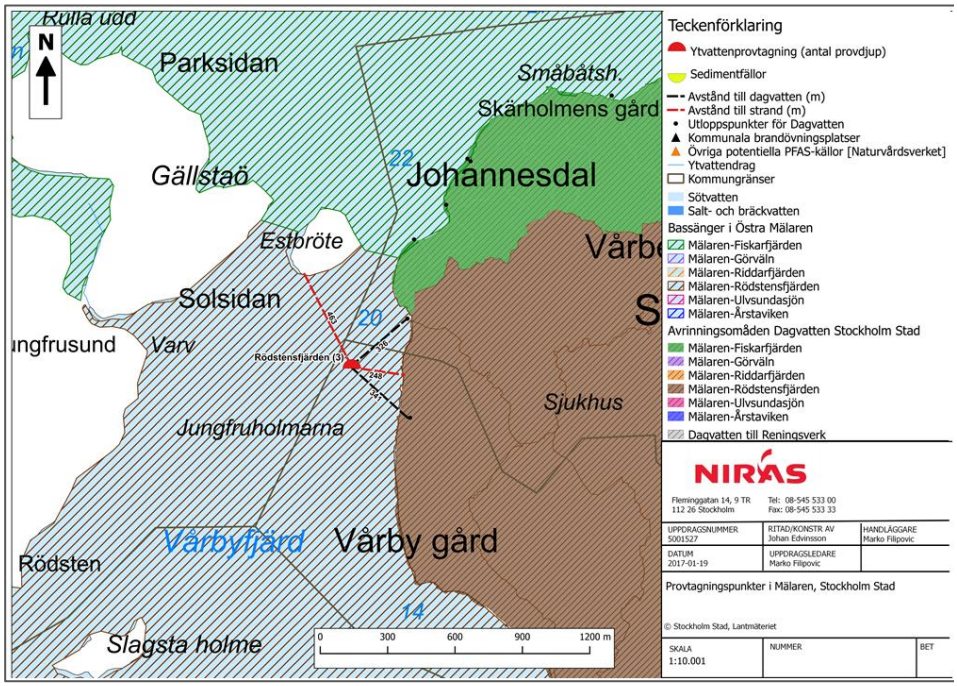
***Figur B1**: Lokalisering av provtagningspunkt för Fiskarfjärden.*



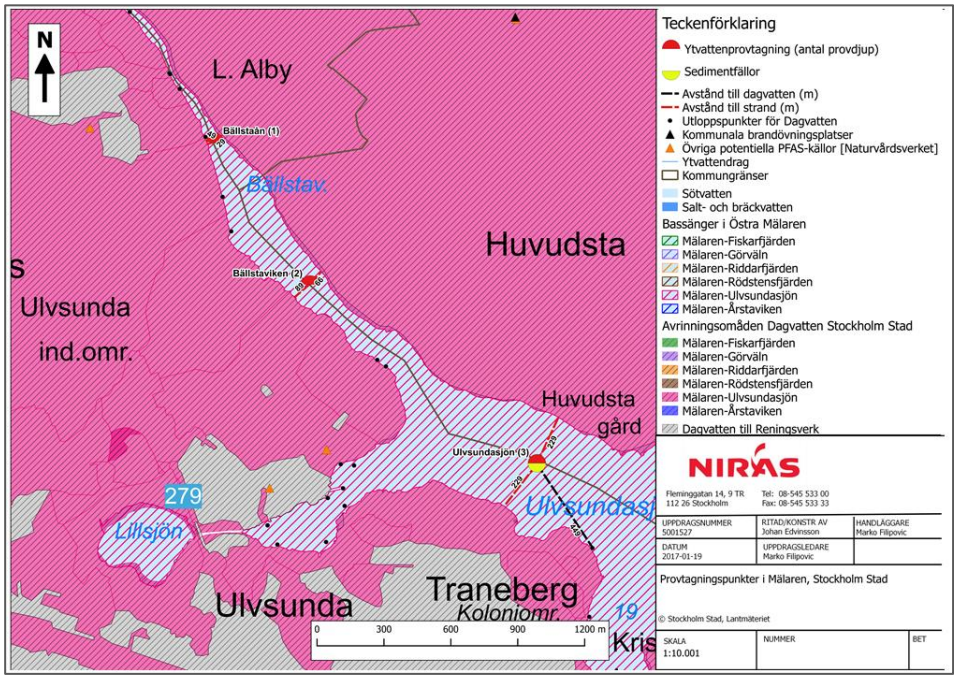
Figur B2: *Lokalisering av provtagningspunkt för Görväln.*



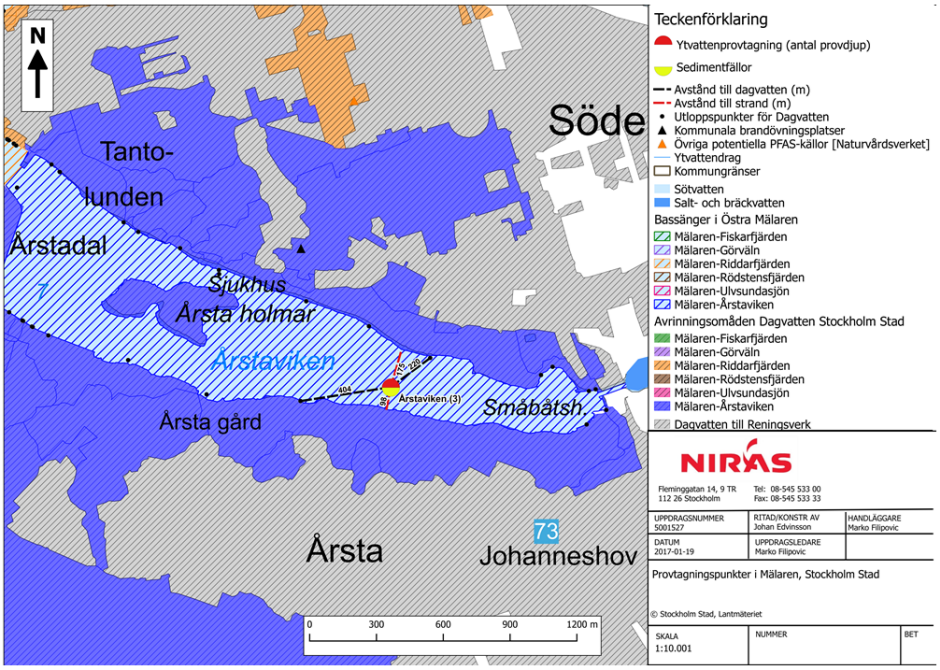
Figur B3: *Lokalisering av provtagningspunkt för Riddarfjärden.*



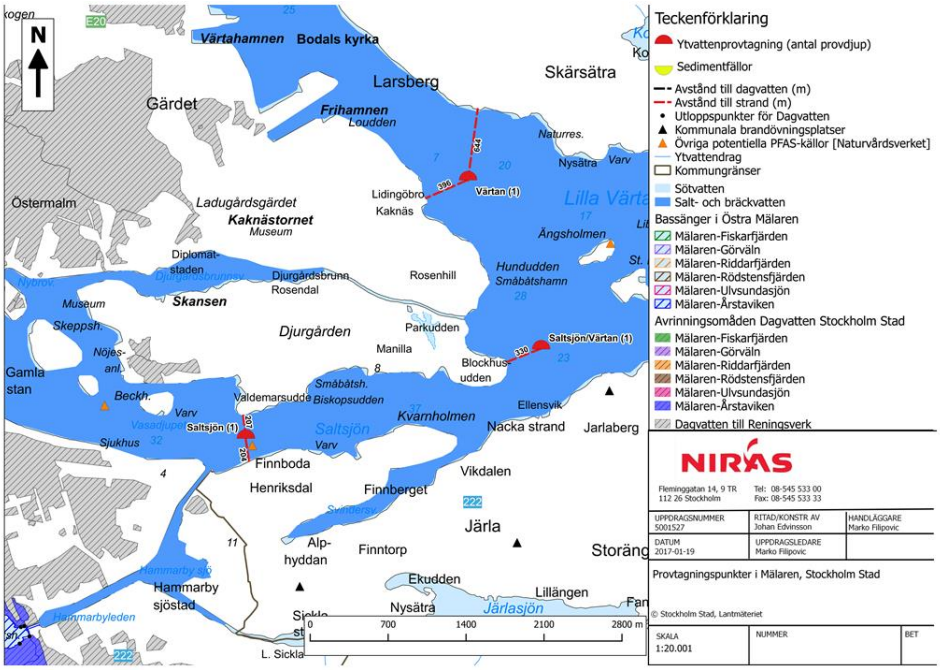
Figur B4: *Lokalisering av provtagningspunkt för Rödstensfjärden.*



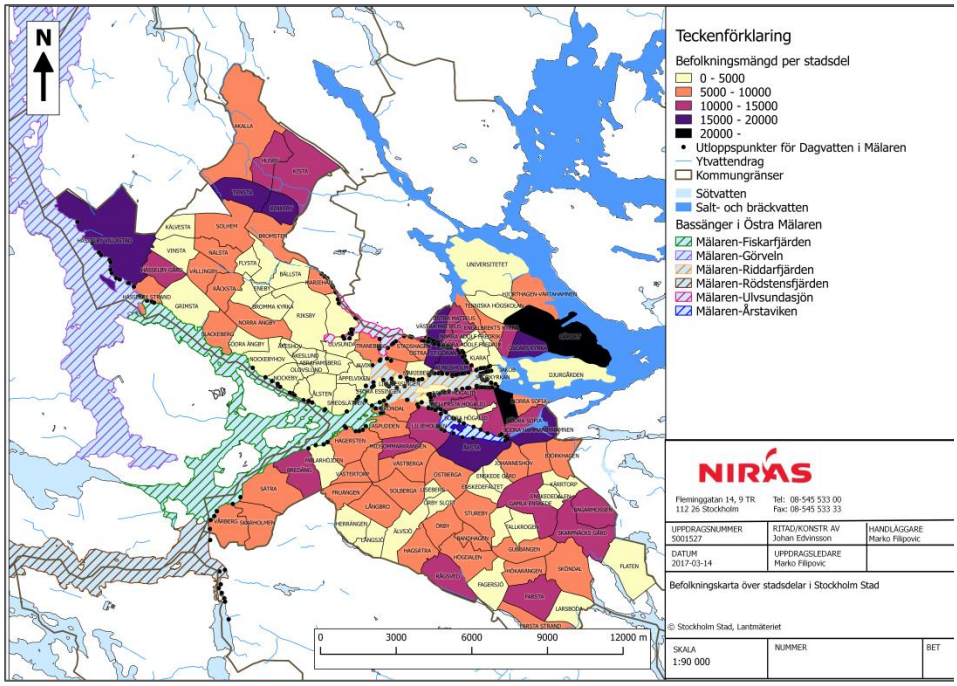
Figur B5: *Lokalisering av provtagningspunkt för Bällstaån, Bällstaviken och Ulvsundasjön.*



Figur B6: *Lokalisering av provtagningspunkt för Årstaviken*



Figur B7: *Lokalisering av provtagningspunkter för Saltsjön.*



Figur B8. *Befolkningstäthet inom Stockholms stad information hämtad från Stockholms stad år 2017*

1.2 Kvantifiering och QA/QC av PFAS

I tabell B1 till tabell B3 redovisas analyserade PFAS ämnen, QA/QC samt blankar.

• Kvantifieringen utförs i MassLynx / TargetLynx. Positiv identifiering av PFAS bedöms med, surrogatstandard och återvinningsstandarder kräver: en ratio mellan signal/brus (S / N) ≥ 3. Koncentrationer av PFAS beräknas med intern standardkvantifiering mot återvinningsstandard med linjär regressionskalibrering, genom att applicera en viktning (1 / X), vilket tvingar kalibreringen mot origo.

• För grenade isomerer av PFAS används en kalibrering av den linjära isomeren. Observera att alla grenade isomerer ska integreras (för PFOS och FOSA kan detta vara flera toppar som eluerar framför linjärisomeren).

• För kvantifiering moder- / dotterjonen bör endast moderjonen användas för kvantifiering, såvida inte en interferens observeras, i vilket fall den kvalitativa jonen kan användas. Närvaron av den kvalitativa jonen bör kontrolleras.

• Rapporteringsgränser (LOQs) bestäms av detektioner av toppar i provextraktet som är högre än S/N=3. Om föreningen inte är närvarande i något prov eller topparna ligger långt över S / N av 3, kommer LOQ att vara Härledd från den lägsta kalibreringsstandarden.

• Återvinning kommer att beräknas genom att jämföra surrogatet med återhämtningsstandardkoncentrationen.

Tabell B1: Förkortningar av PFAS och surrogatstandards.

Grupp	Förkortning[1]	Surrogatstandard
PFSAs	PFBS	$^{13}C_2$-PFHxA
PFSAs	L-PFHxS	$^{18}O_2$-PFHxS
PFSAs	B-PFHxS	$^{18}O_2$-PFHxS
PFSAs	L-PFOS	$^{13}C_4$-PFOS
PFSAs	B-PFOS	$^{13}C_4$-PFOS
PFSAs	L-PFDS	$^{13}C_2$-PFUnDA
PFSAs	B-PFDS	$^{13}C_2$-PFUnDA
FASAs	L-FOSA	$^{13}C_8$-FOSA
FASAs	B-FOSA	$^{13}C_8$-FOSA
PFCAs	L-PFBA	$^{13}C_2$-PFBA
PFCAs	L-PFPeA	$^{13}C_2$-PFPeA
PFCAs	L-PFHxA	$^{13}C_2$-PFHxA
PFCAs	L-PFHpA	$^{13}C_4$-PFHpA
PFCAs	L-PFOA	$^{13}C_4$-PFOA
PFCAs	L-PFNA	$^{13}C_5$-PFNA
PFCAs	L-PFDA	$^{13}C_2$-PFDA
PFCAs	L-PFUnDA	$^{13}C_2$-PFUnDA
PFCAs	L-PFDoDA	$^{13}C_2$-PFDoDA
PFCAs	L-PFTrDA	$^{13}C_2$-PFDoDA
PFCAs	L-PFTeDA	$^{13}C_2$-PFDoDA
	Återvinnings standard	
	$^{13}C_8$ labeled Perfluorooctanoic acid	M8-PFOA
	$^{13}C_8$ labeled Perfluorooctane sulfonic acid	M8-PFOS

[1] Akronymer är enligt (Buck et al., 2011).

Tabell B2:Kvalitetskontroll återvinning av PFAS.

Sample ID	Provtyp	Provmängd(L)	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTriDA	PFTeDA	PFBS	L-PFHxS	L-PFOS-80	L-PFOS-99	L-PFDS	L-FOSA
Control 1	Spiked	0,5	6,13	7,76	7,25	6,35	7,38	7,58	7,06	7,05	7,46	5,39	6,22	5,56	6,18	7,64	6,96	5,45	1,15
Control 2	Spiked	0,5	8,66	8,92	9,65	7,96	9,67	9,69	9,49	9,80	9,93	7,32	7,81	8,96	8,83	8,98	8,94	6,87	1,77
Control 3	Spiked	0,5	7,26	8,60	8,84	7,24	8,63	8,38	8,67	8,64	8,80	5,86	6,00	7,10	7,25	8,51	8,55	6,81	1,47
Control 4	NO-spike	0,5	0,00	0,00	0,00	0,00	**0,11**	**0,02**	**0,03**	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	**0,03**	**0,02**	0,00	0,00
Medel minus concentration i 20170307_B2 QC4			7,4	8,4	8,6	7,2	8,4	8,5	8,4	8,5	8,7	6,2	6,7	7,2	7,4	8,3	8,1	6,4	1,5
Spikad mängd (ng)																			
Återvinning %			**92**	**105**	**107**	**90**	**106**	**107**	**105**	**106**	**109**	**77**	**83**	90	93	104	102	80	128

Tabell B3: PFAS halter i [ng L^{-1}] i blankar.

Sample ID	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTriDA	PFTeDA	PFBS	L-PFHxS	L-PFOS-80	L-PFOS-99	L-PFDS	L-FOSA
Blank 1	0,00	0,00	0,05	0,00	**0,08**	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Blank 2	0,00	0,00	0,05	0,00	**0,08**	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Blank 3	0,00	0,00	0,00	0,00	**0,08**	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Blank 4	0,00	0,00	0,00	0,00	**0,10**	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

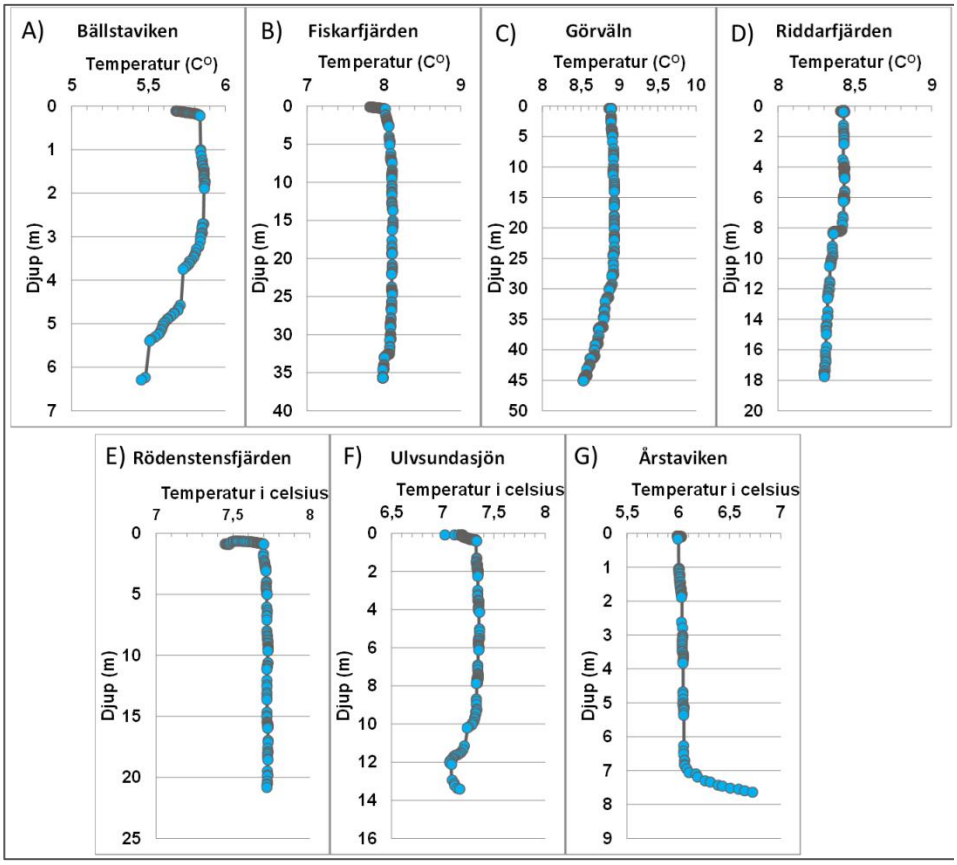
Tabell B4: Coefficient of variation (CV) [%] av dubbelprov.

Sample ID	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFBS	L-PFHxS	L-PFOS-80	L-PFOS-99	L-PFDS	L-FOSA
Riddarfjärden 0,5m	1	3	6	4	2	9	13	40	49	5	0	15	9	10	13
Bällstaviken 0,5m	4	17	11	27	9	6	8	24	9	18	2	27	6	6	3
Görväln 44m	14	6	1	4	3	4	0	5	0	3	4	6	21	0	10

2 Resultat allmän kemi i Mälarens bassänger.

2.1 Mälaren Temperatur

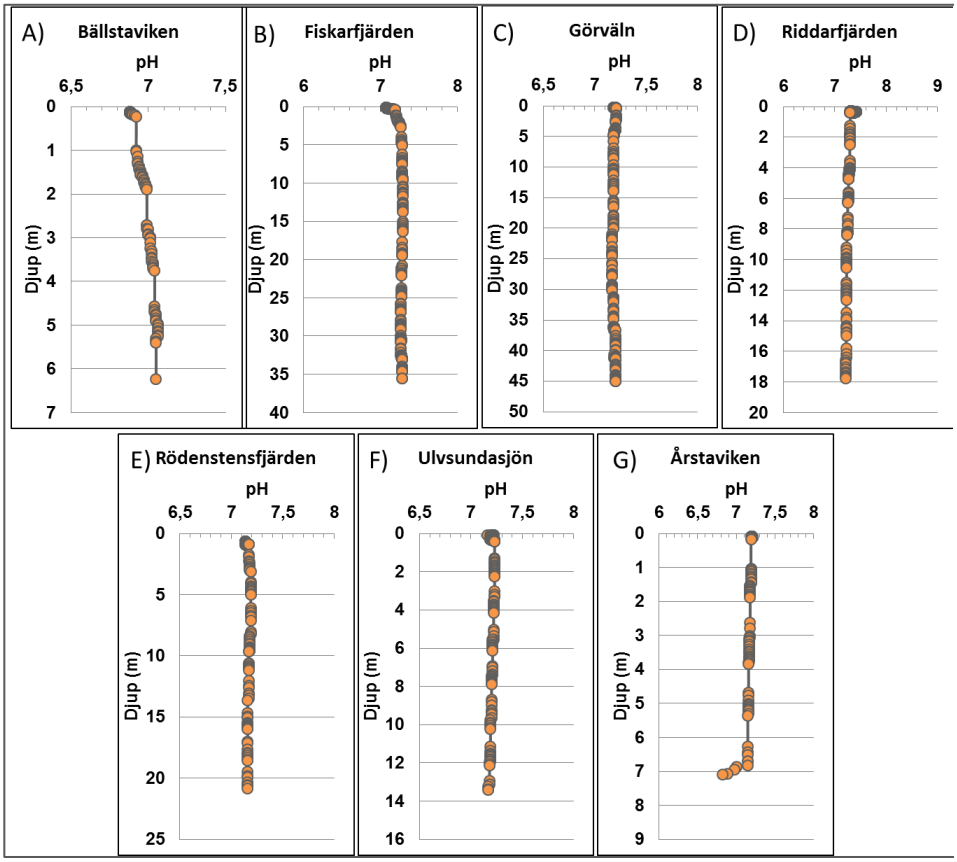
I denna provtagning under November månad år 2016 mättes temperatur i samtliga sju bassänger i Mälaren illustrerad i figur B9. Mätningen gjordes för att mäta om det finns en termoklin eller vattenmassan är väl omblandad, inför provtagning av vatten i kolonnen. Temperaturen i Mälarens ytvatten vid provtagningstillfället varierade mellan ca 5,5^{O}C till 8,8 ^{O}C mellan bassängerna. Temperaturen i de olika bassängerna visade inte en stor variation i vattenkolonnen detta tyder på en helomblandning av vattnet har uppnåtts. Våra mätningar korrelerar med en tidigare studie från (Stockholm Vatten 2009) som visar att vattenmassan i provpunkt Klubben var helt omblandad i Östra Mälaren först i november. Temperatur från de olika bassängerna är illustrerad i figur B9.



Figur B9: *Temperaturens förändring med djupet* ***A)*** *Bällstaviken 0-6,5 m* ***B)*** *Fiskarfjärden 0-36 m* ***C)*** *Görväln 0-45 m* ***D)*** *Riddarfjärden 0-18 m* ***E)*** *Rödenstensfjärden 0-21m* ***F)*** *Ulvsundasjön 0-14 m* ***G)*** *Årstaviken 0-8 m.*

2.2 Mälaren pH

I denna provtagning under November månad år 2016 mättes pH i samtliga sju bassänger i Mälaren. Inga större skillnader kunde mätas mellan bassängerna se Figur B9. Eurofins mätningar var generellt högre än mätningar gjorda direkt i fält, dessa varierade mellan pH 7,7-7,9. pH är en känslig parameter som kan variera med tiden. Generellt ligger pH i Mälarens bassänger i samma storleksordning som tidigare mätningar i Lambarfjärden (Stockholm Vatten 2009). Då pH är en parameter som är känslig och kan förändras med tid är skillnaden mellan de två metoderna påtaglig. Förändringar i pH med djupet från de olika bassängerna är illustrerad i figur B10.



Figur B10: *pH förändring med djupet A) Bällstaviken 0-6,5 m B) Fiskarfjärden 0-36 m C) Görväln 0-45 m D) Riddarfjärden 0-18 m E) Rödenstensfjärden 0-21m F) Ulvsundasjön 0-14 m G) Årstaviken 0-8 m.*

2.3 Oorganisk kemi i sjöar

Klassningskriterier för årsmedelvärden av bly, nickel, koppar och zink i inlandsytvatten samt koppar i s.k. andra ytvatten avser biotillgänglig halt av metallen, den biotillgängliga halten erhålls vid filtrering genom ett 0,45 µm-filter. Den biotillgängliga halten avser den fritt lösta fraktionen av metallen som bedöms vara tillgänglig för upptag av vattenlevande organismer och som kan på sätt orsaka skada. Statistik för metallkoncentrationer anges i µg/l och avser dekanterade prover. Data avser både omdrevssjöar och trendsjöar för åren 2007–2014 är illustrerade i Tabell B5.

Tabell B5:Statistik för metallkoncentrationer i sjöar. Samtliga koncentrationer anges i µg/l och avser dekanterade prover. Data avser både omdrevssjöar och trendsjöar. Värden för åren 2007–2014 ingår.

	Koncentration av metaller fritt löst fraktion (biotillgänglig) µg/l			
Percentil	**Koppar**	**Zink**	**Bly**	**Nickel**
5	0,14	0,34	0,03	0,072
10	0,18	0,49	0,04	0,11
25	0,28	0,94	0,1	0,2
50	0,46	2,1	0,24	0,37
75	0,75	4,1	0,56	0,62
90	1,3	6,7	1	0,98
95	1,7	8,3	1,4	1,4

2.4 Oorganisk kemi i Mälarens bassänger

Tabell B6: Fritt löst " biotillgänglig halt" och totala halter av: koppar, zink, bly, nickel, och kadmium i Mälarens bassänger.

Mälaren bassäng	Fraktion	Koppar	Zink	Bly	Nickel	Kadmium
Görväln 0,5m	Löst (µg/l)	1,7	<0,02	0,7	1,9	<0,04
	Total (µg/l)	2,1	<5	5,6	2,3	<0,10
	% löst/total	81%	-	13%	83%	-
Görväln 44m	Löst (µg/l)	1,6	<0,02	0,32	2,2	<0,04
	Total (µg/l)	2,9	32	3,5	2,3	<0,10
	% löst/total	55%	-	9%	96%	-
Ulvsundasjön 0,5m	Löst (µg/l)	2,7	11	<0,01	2,2	<0,04
	Total (µg/l)	3,8	<5	<0,5	2,2	<0,10
	% löst/total	71%	-	-	100%	-
Ulvsundasjön 10m	Löst (µg/l)	2,8	6	0,23	2,2	<0,04
	Total (µg/l)	3,6	<5	1,1	2,4	<0,10
	% löst/total	78%	-	21%	92%	-
Fiskarfjärden 0,5m	Löst (µg/l)	1,9	2,1	0,34	2,2	<0,04
	Total (µg/l)	2,7	<5	2,1	2,3	<0,10
	% löst/total	70%	-	16%	96%	-
Fiskarfjärden 35m	Löst (µg/l)	1,8	3,7	0,77	2	<0,04

	Total (µg/l)	3,2	<5	5,6	2,6	<0,10
	% löst/total	56%	-	14%	77%	-
Rödstensfjärden 0,5m	Löst (µg/l)	1,7	<0,02	0,15	2,2	<0,04
	Total (µg/l)	2,2	<5	1,2	2,3	<0,10
	% löst/total	77%	-	13%	96%	-
Rödstensfjärden 18 m	Löst (µg/l)	1,7	<0,02	0,44	1,7	<0,04
	Total (µg/l)	2,3	<5	4,2	2,1	<0,10
	% löst/total	74%	-	10%	81%	-
Riddarfjärden 0,5m	Löst (µg/l)	2,5	2,5	0,14	2	<0,04
	Total (µg/l)	3,6	<5	0,96	2,2	<0,10
	% löst/total	69%	-	15%	91%	-
Riddarfjärden 16m	Löst (µg/l)	2,6	2,2	0,19	2,2	<0,04
	Total (µg/l)	3,2	<5	2	2,4	<0,10
	% löst/total	81%	-	10%	92%	-
Årstaviken 0,5m	Löst (µg/l)	2,6	6,8	0,15	2,4	<0,04
	Total (µg/l)	3,5	6,3	1,9	2,5	<0,10
	% löst/total	74%	108%	8%	96%	-
Årstaviken 6m	Löst (µg/l)	2,6	5,2	0,42	2,5	<0,04
	Total (µg/l)	3,4	6,1	1,6	2,2	<0,10
	% löst/total	76%	85%	26%	114%	-

3 Resultat PFAS halter i Mälaren och Saltsjön

Tabell B7: PFAS-koncentrationer [ng L^{-1}] i ytvatten från Årstaviken.

	Årstaviken 0,5 m	Årstaviken 3 m	Årstaviken 6 m	Min	Max	Medel	SD
PFBA	2,75	2,61	3,01	2,61	3,01	2,79	0,166
PFPeA	2,26	2,48	2,72	2,26	2,72	2,49	0,188
PFHxA	3	2,94	3,09	2,94	3,09	3,01	0,062
PFHpA	1,26	1,28	1,22	1,22	1,28	1,25	0,025
PFOA	2,6	2,58	2,47	2,47	2,6	2,55	0,057
PFNA	0,87	0,69	0,75	0,69	0,87	0,77	0,075
PFDA	0,34	0,29	0,34	0,29	0,34	0,32	0,024
PFUnDA	0,11	0,08	0,12	0,08	0,12	0,10	0,017
PFDoDA	0,06	0,05	0,07	0,05	0,07	0,06	0,008
PFTriDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
PFTeDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
PFBS	2,26	2,42	2,22	2,22	2,42	2,30	0,086
L-PFHxS	2,35	2,46	2,09	2,09	2,46	2,30	0,155
B-PFHxS	0,45	0,48	0,45	0,45	0,48	0,46	0,014
PFOS tot	7,315	7,25	8,005	7,25	8,005	7,52	0,342
L-PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
B-PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
L-FOSA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
B-FOSA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-

Tabell B8: PFAS-koncentrationer [ng L^{-1}] i ytvatten från Riddarfjärden.

	Riddarfjärden 0,5 m A	Riddarfjärden 0,5 m B	Riddarfjärden 5 m	Riddarfjärden 10 m	Riddarfjärden 16 m	Min	Max	Medel	SD
PFBA	2,6	2,65	2,6	2,6	2,34	2,34	2,65	2,56	0,111
PFPeA	1,91	1,98	2,35	2,11	1,94	1,91	2,35	2,06	0,161
PFHxA	2,38	2,18	2,22	2,12	2,18	2,12	2,38	2,22	0,088
PFHpA	1,07	1,01	1,2	0,98	1,00	0,98	1,2	1,05	0,080
PFOA	2,3	2,38	2,22	2,18	2,07	2,07	2,38	2,23	0,105
PFNA	0,85	0,97	0,74	0,57	0,6	0,57	0,97	0,75	0,151
PFDA	0,32	0,39	0,27	0,25	0,24	0,24	0,39	0,29	0,055
PFUnDA	0,11	0,19	0,09	0,08	0,08	0,08	0,19	0,11	0,041
PFDoDA	0,04	0,09	0,07	0,05	0,04	0,04	0,09	0,06	0,019
PFTriDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
PFTeDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
PFBS	1,88	1,75	2,12	1,68	1,68	1,68	2,12	1,82	0,166
L-PFHxS	1,4	1,4	1,66	1,29	1,33	1,29	1,66	1,42	0,129
B-PFHxS	0,27	0,22	0,28	0,23	0,24	0,22	0,28	0,25	0,023
PFOS tot	4,02	4,525	4,355	3,87	3,985	3,87	4,525	4,15	0,247
L-PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
B-PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
L-FOSA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
B-FOSA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-

Tabell B9: PFAS-koncentrationer [ng L^{-1}] i ytvatten från Fiskarfjärden.

	Fiskarfjärden 0,5 m	Fiskarfjärden 5 m	Fiskarfjärden 15 m	Fiskarfjärden 35 m	Min	Max	Medel	SD
PFBA	2,44	2,23	2,24	6,67	2,23	6,67	3,40	1,893
PFPeA	1,94	1,42	1,6	1,44	1,42	1,94	1,60	0,208
PFHxA	2,12	1,63	1,9	2,21	1,63	2,21	1,97	0,224
PFHpA	0,97	0,81	0,88	0,84	0,81	0,97	0,88	0,060
PFOA	2,39	1,84	1,78	2,87	1,78	2,87	2,22	0,444
PFNA	0,53	0,53	0,52	0,62	0,52	0,62	0,55	0,041
PFDA	0,21	<LOQ	<LOQ	0,41	0,21	0,41	0,31	0,100
PFUnDA	0,03	0,02	0,02	0,07	0,02	0,07	0,04	0,021
PFDoDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,12	0,12	0,12	0,12	0,000
PFTriDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
PFTeDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
PFBS	1,65	1,88	1,86	1,47	1,47	1,88	1,72	0,168
L-PFHxS	1,08	1,21	1,18	0,95	0,95	1,21	1,11	0,102
B-PFHxS	0,12	0,24	0,2	0,2	0,12	0,24	0,19	0,044
PFOS tot	3,07	2,665	2,88	3,95	2,665	3,95	3,14	0,488
L-PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
B-PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
L-FOSA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
B-FOSA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-

Tabell B10: PFAS-koncentrationer [ng L^{-1}] i ytvatten från Ulvsundasjön.

	Ulvsundasjön 0,5 m	Ulvsundasjön 5 m	Ulvsundasjön 10 m	Min	Max	Medel	SD
PFBA	2,69	2,86	2,57	2,57	2,86	2,71	0,119
PFPeA	3	3,36	2,72	2,72	3,36	3,03	0,262
PFHxA	2,99	2,98	2,8	2,8	2,99	2,92	0,087
PFHpA	1,1	1,44	1,22	1,1	1,44	1,25	0,141
PFOA	2,56	3,04	2,47	2,47	3,04	2,69	0,250
PFNA	0,64	0,68	0,68	0,64	0,68	0,67	0,019
PFDA	0,31	0,35	0,32	0,31	0,35	0,33	0,017
PFUnDA	0,08	0,11	0,09	0,08	0,11	0,09	0,012
PFDoDA	0,06	0,05	0,06	0,05	0,06	0,06	0,005
PFTriDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
PFTeDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
PFBS	1,97	2,02	1,64	1,64	2,02	1,88	0,169
L-PFHxS	1,88	2,01	1,88	1,88	2,01	1,92	0,061
B-PFHxS	0,32	0,34	0,39	0,32	0,39	0,35	0,029
PFOS tot	6,055	6,725	6,73	6,055	6,73	6,50	0,317
L-PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
B-PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
L-FOSA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
B-FOSA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-

Tabell B11: PFAS-koncentrationer [ng L^{-1}] i ytvatten från Bällstaviken och Bällstaån.

	Bällstaviken 0,5 m A	Bällstaviken 0,5 m B	Bällstaån 0,5 m	Min	Max	Medel	SD
PFBA	2,93	3,11	3,7	2,93	3,7	3,25	0,329
PFPeA	3,16	4,05	5,83	3,16	5,83	4,35	1,110
PFHxA	3,55	4,13	5,86	3,55	5,86	4,51	0,981
PFHpA	1,18	1,73	2,31	1,18	2,31	1,74	0,461
PFOA	2,93	3,34	4,86	2,93	4,86	3,71	0,830
PFNA	0,7	0,76	1,06	0,7	1,06	0,84	0,157
PFDA	0,38	0,42	0,56	0,38	0,56	0,45	0,077
PFUnDA	0,08	0,11	0,13	0,08	0,13	0,11	0,021
PFDoDA	0,09	0,08	0,13	0,08	0,13	0,10	0,022
PFTriDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
PFTeDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
PFBS	1,65	2,14	2,24	1,65	2,24	2,01	0,258
L-PFHxS	3,37	3,26	6,04	3,26	6,04	4,22	1,285
B-PFHxS	0,51	0,75	1,05	0,51	1,05	0,77	0,221
PFOS tot	12,085	13,075	22,09	12,085	22,09	15,75	4,501
L-PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
B-PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
L-FOSA	0,16	0,28	0,15	0,15	0,28	0,20	0,059
B-FOSA	0,06	0,16	0,19	0,06	0,19	0,14	0,056

Tabell B12: PFAS-koncentrationer [ng L^{-1}] i ytvatten från Görväln.

	Görväln 0,5 m	Görväln 5 m	Görväln 20 m	Görväln 44 m A	Görväln 44 m B	Min	Max	Medel	SD
PFBA	2,36	2,49	1,8	2,13	2,59	1,8	2,59	2,27	0,283
PFPeA	1,26	1,64	0,96	1,24	1,14	0,96	1,64	1,25	0,223
PFHxA	2,01	1,95	1,61	1,80	1,77	1,61	2,01	1,83	0,141
PFHpA	0,65	0,91	0,8	0,78	0,83	0,65	0,91	0,79	0,085
PFOA	1,77	1,94	1,57	1,70	1,79	1,57	1,94	1,75	0,121
PFNA	0,54	0,55	0,52	0,48	0,51	0,48	0,55	0,52	0,024
PFDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
PFUnDA	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,004
PFDoDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
PFTriDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
PFTeDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
PFBS	1,91	1,5	1,32	1,82	1,76	1,32	1,91	1,66	0,219
L-PFHxS	1,42	1,18	1,14	1,35	1,43	1,14	1,43	1,30	0,121
B-PFHxS	0,23	0,21	0,23	0,22	0,24	0,21	0,24	0,23	0,010
PFOS tot	3,095	3,165	3,585	3,485	2,945	2,945	3,585	3,26	0,241
L-PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
B-PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
L-FOSA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
B-FOSA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-

Tabell B13: PFAS-koncentrationer [ng L^{-1}] i ytvatten från Rödstensfjärden.

	Rödstensfjärden 0,5 m	Rödstensfjärden 5 m	Rödstensfjärden 18 m	Min	Max	Medel	SD
PFBA	2,22	2,48	1,98	1,98	2,48	2,23	0,204
PFPeA	1,32	0,86	0,96	0,86	1,32	1,05	0,198
PFHxA	1,46	1,59	1,25	1,25	1,59	1,43	0,140
PFHpA	0,9	0,74	0,65	0,65	0,9	0,76	0,103
PFOA	1,8	1,69	1,47	1,47	1,8	1,65	0,137
PFNA	0,49	0,45	0,51	0,45	0,51	0,48	0,025
PFDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
PFUnDA	0,03	0,02	0,04	0,02	0,04	0,03	0,008
PFDoDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
PFTriDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
PFTeDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
PFBS	1,58	1,6	1,32	1,32	1,6	1,50	0,128
L-PFHxS	0,9	0,96	0,71	0,71	0,96	0,86	0,107
B-PFHxS	0,16	0,12	0,1	0,1	0,16	0,13	0,025
PFOS tot	2,46	2,555	2,475	2,46	2,555	2,50	0,042
L-PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
B-PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
L-FOSA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
B-FOSA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-

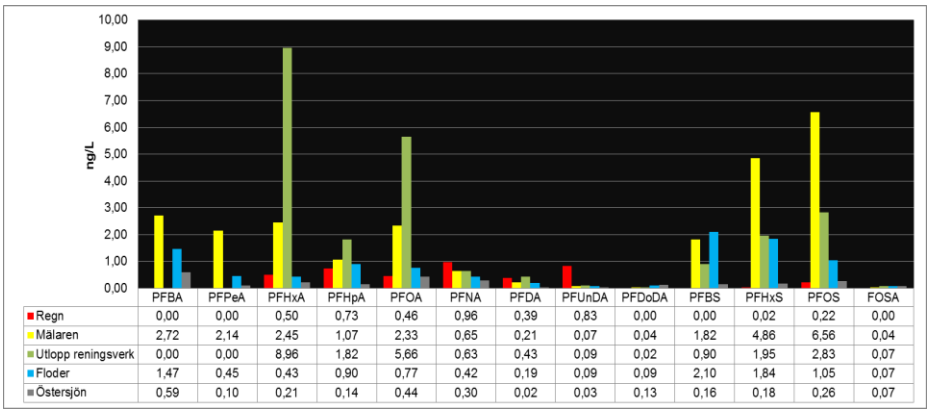
Tabell B14: PFAS-koncentrationer [ng L^{-1}] i ytvatten från Saltsjön och Värtan.

	Saltsjön 0,5 m	Saltsjön/Värtan 0,5 m	Värtan 0,5 m	Min	Max	Medel	SD
PFBA	1,75	1,25	1,29	1,25	1,75	1,43	0,227
PFPeA	1,43	0,8	0,72	0,72	1,43	0,98	0,318
PFHxA	1,86	1,45	1,21	1,21	1,86	1,51	0,268
PFHpA	0,76	0,72	0,63	0,63	0,76	0,70	0,054
PFOA	1,52	1,25	1,15	1,15	1,52	1,31	0,156
PFNA	0,47	0,36	0,34	0,34	0,47	0,39	0,057
PFDA	0,17	<LOQ	<LOQ	0,17	0,17	0,17	0,000
PFUnDA	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,005
PFDoDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
PFTriDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
PFTeDA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
PFBS	0,94	0,81	0,7	0,7	0,94	0,82	0,098
L-PFHxS	0,86	0,6	0,49	0,49	0,86	0,65	0,155
B-PFHxS	0,15	0,11	0,09	0,09	0,15	0,12	0,025
PFOS tot	2,545	1,66	1,4	1,4	2,545	1,87	0,490
L-PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
B-PFDS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
L-FOSA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-
B-FOSA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-	-

4 Statistisk analys

En statistisk analys utfördes för att avgöra om halterna av PFAS var signifikant skilda mellan lokalerna; Mälaren, Östersjön, vattendrag (floder), utgående vatten från Reningsverk och nederbörd. Medelhalterna av PFAS i de olika lokalerna är illustrerad i Figur B11.

Figur B11: Melelhalter av PFAS [ng L-1] i Mälaren, Östersjön, vattendrag (floder), utgående vatten från Reningsverk och nederbörd.



	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFBS	PFHxS	PFOS	FOSA
Regn	0,00	0,00	0,50	0,73	0,46	0,96	0,39	0,83	0,00	0,00	0,02	0,22	0,00
Mälaren	2,72	2,14	2,45	1,07	2,33	0,65	0,21	0,07	0,04	1,82	4,86	6,56	0,04
Utlopp reningsverk	0,00	0,00	8,96	1,82	5,66	0,63	0,43	0,09	0,02	0,90	1,95	2,83	0,07
Floder	1,47	0,45	0,43	0,90	0,77	0,42	0,19	0,09	0,09	2,10	1,84	1,05	0,07
Östersjön	0,59	0,10	0,21	0,14	0,44	0,30	0,02	0,03	0,13	0,16	0,18	0,26	0,07

För att avgöra om ett parametriskt eller icke parametriskt test skulle användas undersöktes om datamängden var från en normalfördelad fördelning. Testet som utfördes var ett Shapiro-Wilks test, där nollhypotesen var: Data kommer från normalfördelad datamängd. Signifikansnivå ansattes till 95 %. Testet utfördes för prover från Mälaren, vattendrag, reningsverk och Östersjön. Testet resulterade i att för två parametrar (PFNA och PFBS) i Mälaren kunde kan inte nollhypotesen om normalfördelning förkastas se Tabell B15. Resultatet indikerade att ett icke parametriskt test skulle användas för att avgöra om lokalerna var signifikant skilda.

Tabell B15: Resultat av Shapiro Wilks test rörande Mälaren

	w-värde	p-värde
PFBA	0,59	0,00
PFPeA	0,87	0,00
PFHxA	0,84	0,00
PFHpA	0,84	0,00
PFOA	0,84	0,00
PFNA	0,90*	0,02*
PFDA	0,84	0,00
PFUnDA	0,89	0,01
PFDoDA	0,86	0,00
PFBS	0,97*	0,72*
PFHxS	0,90	0,02
PFOS	0,70	0,00
FOSA	0,39	0,00

*****P-värde ≥ 0,05 H0 kan inte förkastas

Tabell B16: Resultat av Shapiro Wilks test rörande floder.

	w-värde	p-värde
PFBA	0,94	0,02
PFHxA	0,58	0,00
PFHpA	0,78	0,00
PFOA	0,76	0,00
PFNA	0,44	0,00
PFDA	0,40	0,00
PFUnDA	0,43	0,00
PFDoDA	0,48	0,00
PFTeDA	0,40	0,00
PFBS	0,50	0,00
PFHxS	0,46	0,00
PFOS	0,58	0,00
FOSA	0,72	0,00

I analysen gjordes antagandet om ytvattnet i Mälaren betraktades som en lokal, så gjordes även samtliga provtagningar i Östersjön, vattendrag och reningsverk. Då lokalerna är skilda antogs att lokalerna är oberoende. Testet som användes för att undersöka om platserna är signifkant skilda var Mann Whitney Wilcoxon test där nollhypotesen är att de två lokalerna är lika.

Testet fungerar endast för vektorer av samma längd. Det fanns ett större antal provtagningar gjorda i Östersjön och vattendrag än i Mälaren. Från Mälaren fanns 26

provtagningar för att utföra testet valdes 26 provtagningar slumpvis från Östersjön och vattendragen se Tabell B16.

Totalt gjordes tre dragningar och testet utfördes för samtliga slumpvisa val. I reningsverk fann 13 provtagningar och därför valdes 13 provtagningar slumpvis i tre omgångar från Mälaren. För atmosfärisk nederbörd så fanns det 14 provtagningar och därför valdes 13 provtagningar slumpvis i tre omgångar från Mälaren. Signifikansnivån ansattes till 95 %.

Inför analys mellan Mälaren och reningsverk exkluderades parametrar från provtagningen i Mälaren som inte analyserats i reningsverken. De exkluderade parametrarna inkluderade PFPeA, PFBA, PFDS, PFTriDA och PFTeDA. När signifikanstest utfördes mellan Mälaren och reningsverk exkluderades parametrarna PFPeA, PFDS och PFTriDA. Inför analys mellan Mälaren och Östersjön exkluderades parametrarna PFUnDA, PFTriDA, PFTeDA och PFDS. Inför analys mellan Mälaren och atmosfärisknederbörd exkluderades parametrarna PFBA, PFPeA, PFUnDA, PFTriDA, PFTeDA och PFDS

Resultatet av testet mellan Mälaren och Reningsverk visade att nollhypotesen om att lokalerna är lika inte kunde förkastas för tre parametrar PFNA, PFUnDA och PFDoDA (Tabell B17).

Tabell B17: Resultat av Mann Whitney Wilcoxon test rörande Mälaren och Reningsverk

	Mälaren - Reningsverk 1	Mälaren - Reningsverk 2	Mälaren - Reningsverk 3
PFHxA	0,000	0,000	0,000
PFHpA	0,001	0,002	0,002
PFOA	0,000	0,000	0,000
PFNA	0,939*	0,573*	0,837*
PFDA	0,000	0,002	0,000
PFUnDA	0,207*	0,504*	0,247*
PFDoDA	0,231*	0,047*	0,209*
PFBS	0,002	0,002	0,005
PFHxS	0,002	0,002	0,001
PFOS	0,029	0,014	0,016
FOSA	0,000	0,002	0,000

*P-värde ≥ 0,05 nollhypotesen kan inte förkastas

Resultatet av Mann Whitney Wilcoxon testet mellan Mälaren och vattendrag visade att nollhypotesen, om att lokalerna är lika, kunde inte förkastas för tre parametrar PFDA, PFUnDA och PFDoDA (Tabell B18).

Tabell B18: Resultat av Mann Whitney Wilcoxon test rörande Mälaren och vattendrag.

	Mälaren – Vattendrag 1	Mälaren – Vattendrag 2	Mälaren – Vattendrag 3
PFBA	0,000	0,000	0,000
PFHxA	0,000	0,000	0,000
PFHpA	0,000	0,000	0,000
PFOA	0,000	0,000	0,000
PFNA	0,001	0,000	0,000
PFDA	0,631*	0,299*	0,270*
PFUnDA	0,103*	0,653*	0,436*
PFDoDA	0,819*	0,434*	0,669*
PFTeDA	0,005	0,041	0,005
PFBS	0,014	0,001	0,000
PFHxS	0,000	0,000	0,000
PFOS	0,000	0,000	0,000
FOSA	0,002	0,001	0,002

*P-värde ≥ 0,05 nollhypotesen kan inte förkastas

Resultatet av Mann Whitney Wilcoxon testet mellan Mälaren och Östersjön visade att nollhypotesen, om att lokalerna är lika, kunde inte förkastas för en parameter PFDoDA (Tabell B19).

Tabell B19: Resultat av Mann Whitney Wilcoxon test rörande Mälaren och Östersjön

	Mälaren – Östersjön 1	Mälaren – Östersjön 2	Mälaren – Östersjön 3
PFBA	0,000	0,000	0,000
PFPeA	0,000	0,000	0,000
PFHxA	0,000	0,000	0,000
PFHpA	0,000	0,000	0,000
PFOA	0,000	0,000	0,000
PFNA	0,000	0,000	0,000
PFDA	0,001	0,000	0,002
PFDoDA	0,272*	0,157*	0,286*
PFBS	0,000	0,000	0,000
PFHxS	0,000	0,000	0,000
PFOS	0,000	0,000	0,000
FOSA	0,003	0,004	0,000

*P-värde ≥ 0,05 nollhypotesen kan inte förkastas

Resultatet av Mann Whitney Wilcoxon testet mellan Mälaren och atmosfärisk nederbörd visade att nollhypotesen, om att lokalerna är lika, kunde inte förkastas för två parametrar PFNA och PFDA (Tabell B20).

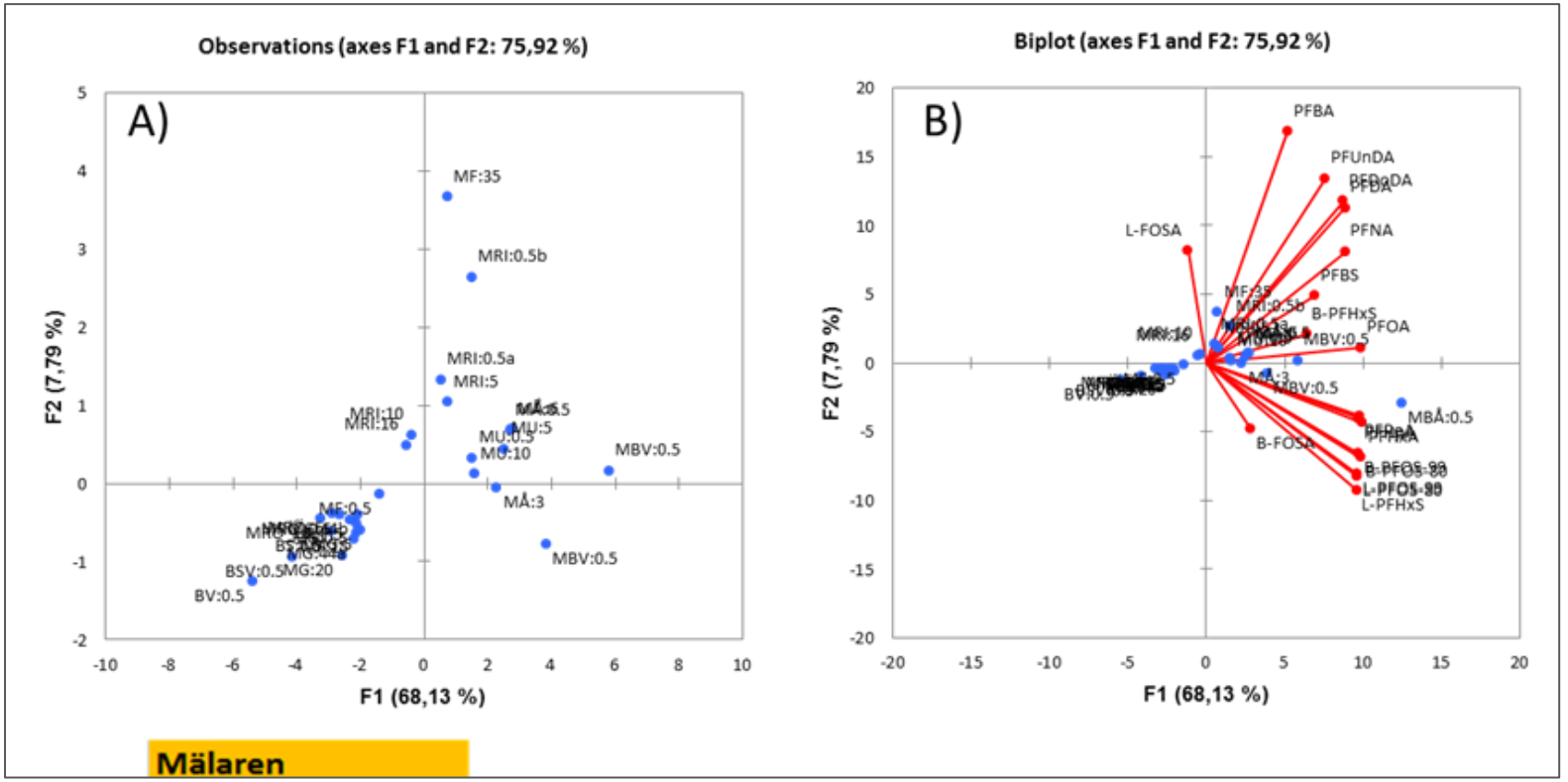
Tabell B20: Resultat av Mann Whitney Wilcoxon test rörande Mälaren och atmosfärisk nederbörd.

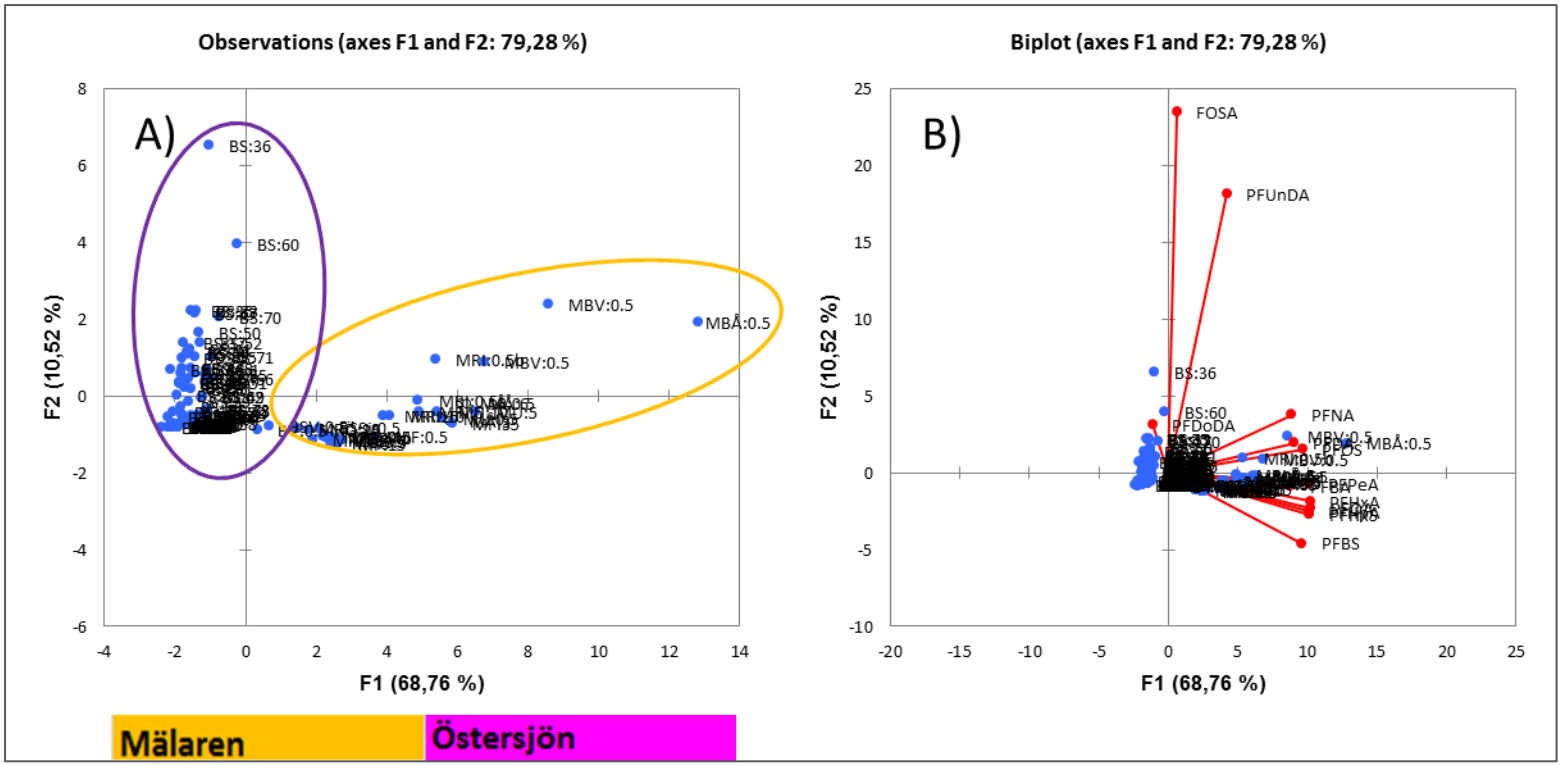
	Mälaren – Atmofärisk nederbörd 1	Mälaren – Atmofärisk nederbörd 2	Mälaren – Atmofärisk nederbörd 3
PFHxA	0,000	0,000	0,000
PFHpA	0,000	0,000	0,000
PFOA	0,000	0,000	0,000
PFNA	0,329*	0,346*	0,329*
PFDA	0,662*	1,000*	0,662*
PFUnDA	0,003	0,002	0,003
PFHxS	0,000	0,000	0,000
PFOS	0,000	0,000	0,000

*P-värde ≥ 0,05 nollhypotesen kan inte förkasta

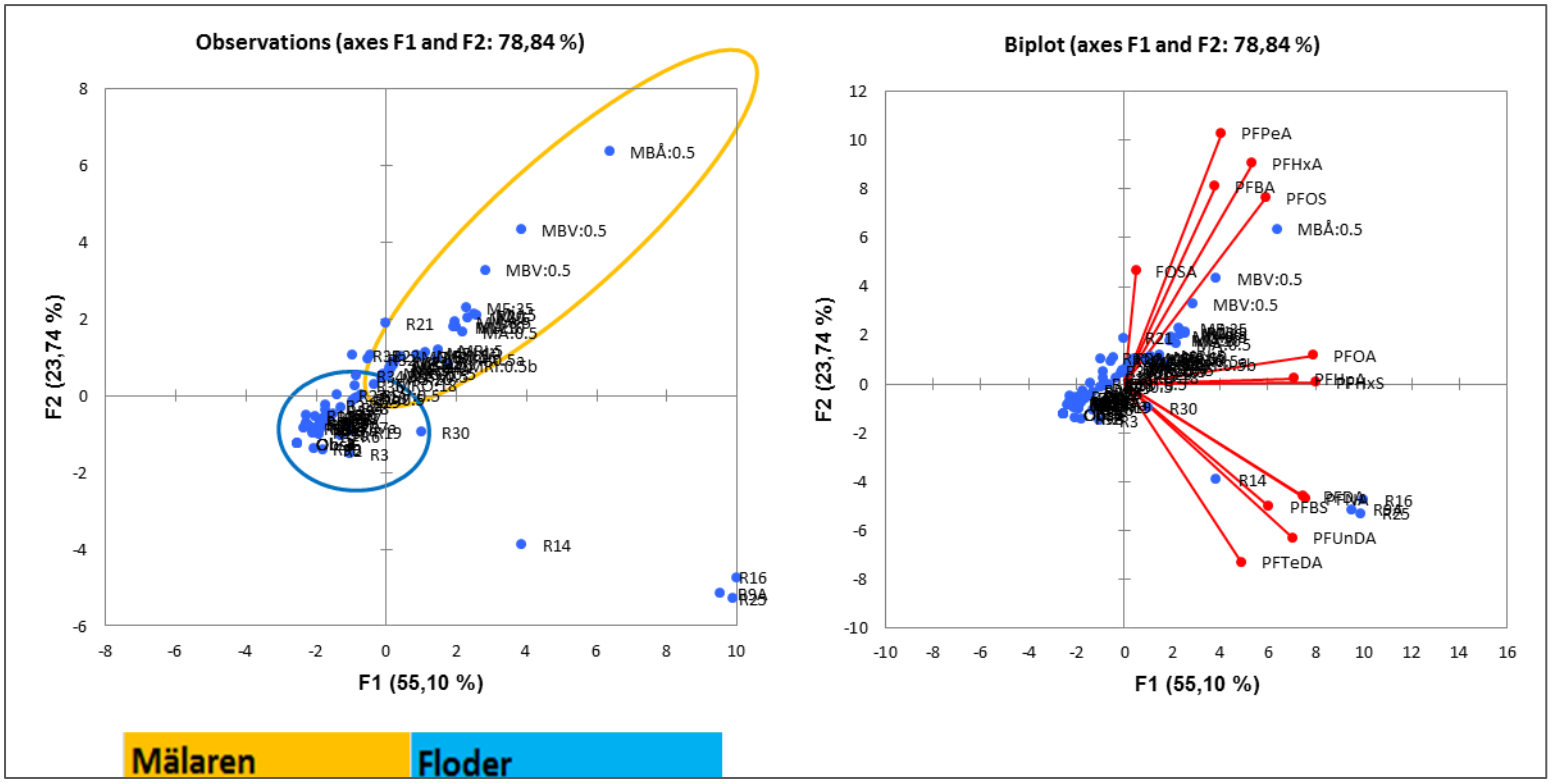
5 PCA analys

Figur B12: Score (A) och loading (B) plottar av PCA analys av PFAS i Mälarens bassänger. De två komponenterna förklarar 7,79% samt 68,13% av variansen i datasetet.

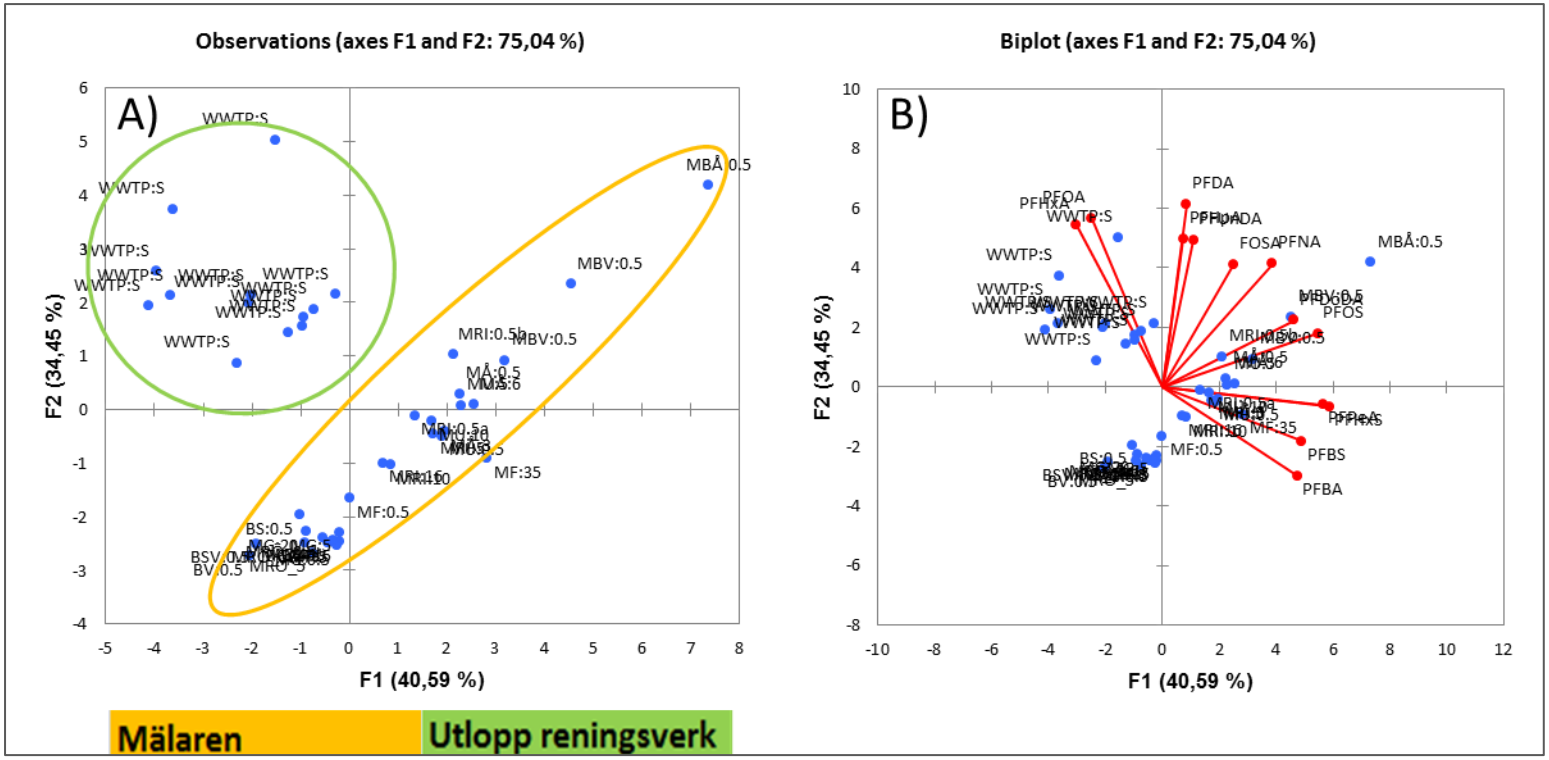




Figur B13: Score (A) och loading (B) plottar av PCA analys av PFAS i Mälarens samt Östersjön. De två komponenterna förklarar 10,52% samt 68,76% av variansen i datasetet.



Figur B14: Score (A) och loading (B) plottar av PCA analys av PFAS i Mälarens samt Floder .De två komponenterna förklarar 23,74% samt 55,10% av variansen i datasetet.



Figur B15: Score (A) och loading (B) plottar av PCA analys av PFAS i Mälarens samt Utgående vatten från reningsverk. De två komponenterna förklarar 34,45% samt 40,59% av variansen i datasetet.