

PFAS – en trussel som eskalerer

For mere end 16 år siden kom visse PFAS-stoffer i fokus som persistente organiske miljøgifte. Dette førte til regulering/udfasning og søgen efter mere miljøvenlige erstatningsstoffer. Vores erfaringer med PFAS-stoffer i miljøsammenhæng har hidtil været i relation til grundvand, men forureningsager i løbet af 2021 viser, at en tværfaglig tilgang til forurening med PFAS er nødvendig.

JACQUELINE FALKENBERG, JULIE KOFOED
& SØREN DYREBORG

Hvorfor har vi i dag så meget fokus på PFAS-stoffer i miljøprøver?

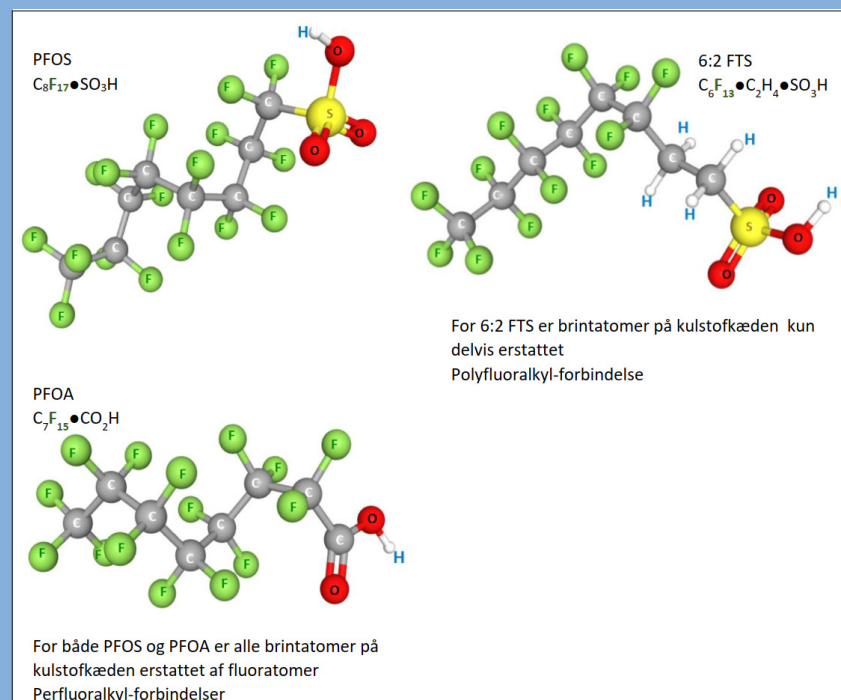
Vi har i mange år kendt til farligheden af to PFAS-stoffer, PFOS og PFOA (se boks 1), som derfor er blevet reguleret og udfaset. Desværre er disse to POP-stoffer (persistente organiske miljøgifte) ofte blevet erstattet med andre PFAS-stoffer, dog med kortere kulstofkæder. Udfordringen er, at de miljø- og sundhedsmæssige effekter af disse erstatningsstoffer ikke er veldokumenterede. De nyeste evalueringer af de kendte og problematiske stoffer har medført endnu lavere kvalitetskriterier for grundvand, drikkevand og jord samt en vejledende grænseværdi for PFAS i spildevandsslam, der udbringes som gødning på markerne /1/.

Kvalitetskriterierne er i dag baseret på to parametre: sum af 4 PFAS-stoffer (PFOS, PFOA, PFHxS og PFNA) og sum af 22 PFAS-stoffer, se tabel 1 og 2 /1/. De meget lave kvalitetskriterier for sum af 4 PFAS er de meste kritiske parametre i alle medier. Disse skærpede krav for sum af 4 PFAS har ændret forureningsbilledet på nogle lokaliteter, og der hvor tidligere målinger ikke har vist problemer, kan man ved et fornyet gennemsyn konstatere overskridelser af de nye kvalitetskriterier.

Advarselsslamperne blinker, idet der er flere PFAS-stoffer, hvor der fremover kan forventes regulering og optagelse på kandidatlisten under REACH. Flere af disse PFAS er de kortkædede PFAS som PFHxS og PFBS (se tabel 1), som har erstattet PFOS og PFOA i diverse produkter. Derfor kan vi forvente en fremtid hvor, der vil blive stillet skærpede krav til øv-

Boks 1: PFAS

PFAS er menneskeskabte organiske stoffer, hvor brintatomer på kulstofkæden er fuldt eller delvis erstattet med fluoratomer. Et par eksempler er vist herunder:



Strukturer fra <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>

Kulstof-fluorbindingen er meget stærk og medfører, at PFAS-stoffer i sidste ende er persistente. Fluor-kulstofkæden kan være bundet til forskellige funktionelle grupper (syre, æter, estere, alkoholer, m.fl.), hvilket betyder, at PFAS-stoffer har forskellige egenskaber, og at de anvendes i mange forskellige PFAS-holdige produkter. Som eksempel på produkter kan nævnes brand-sluknings-skum, dækvæske ved forchromning og overfladebehandling af pap, papir, tæpper og tøj. De vigtigste egenskaber er, at de er stabile, vand-opløselige, overfladeaktive, flowforbedrende og smudsafvisende. Desværre har flere PFAS-stoffer uønskede sundhedsmæssige egenskaber.

Det antages, at der kan have været produceret op til 10.000 PFAS-stoffer, som anvendes i mange forskellige produkter. Lave indhold af flere forskellige PFAS-stoffer kan være tilsat et produkt som hjælpemidler. For mere information om PFAS se /1/ og /2/.



Brandøvelse 2012 på Flyvestation Karup. Foto taget af Hans Søren Sørensen for Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse.

rige PFAS-stoffer end de nuværende 4 PFAS i sumkriteriet.

PFAS i grundvand og drikkevand

Interessen for PFAS-forurening i dansk grundvand begyndte allerede omkring 2012, og i 2013 er der foretaget den første screening af vandprøver fra vandværker og private indvindingsboringer.

I 2014 indskærpede Miljøstyrelsen over for kommunerne, at den regelmæssige kontrol af vandforsyningerne også skal omfatte PFAS-stoffer. Miljøstyrelsen fastsatte i 2015 et kvalitetskriterium for grundvand og drikkevand på 100 ng/l baseret på sum af 12 PFAS-stoffer, se tabel 1.

Siden 2015 er der således analyseret for PFAS-stoffer i mange vandindvindingsboringer såvel som ved regionernes undersøgelser af de punktkilder, hvor der har været aktiviteter, hvor PFAS-stoffer kan have været anvendt.

I juni 2021 er et kvalitetskriterium for grundvand og drikkevand skærpet for sum af 4 PFAS-stoffer og de gældende kvalitetskriterier i jord, grundvand, jord, slam og overfladevand er vist i tabel 2. Det lave sumkriterium for 4 PFAS-stoffer er nærmest altid den kritiske parameter (giver den største overskridelse) for PFAS-påvirkede vandprøver. Da disse 4 PFAS-stoffer også indgår i kvalitetskriteriet for sum 12 PFAS fra 2015, kan der foretages en retrospektiv vurdering af over-

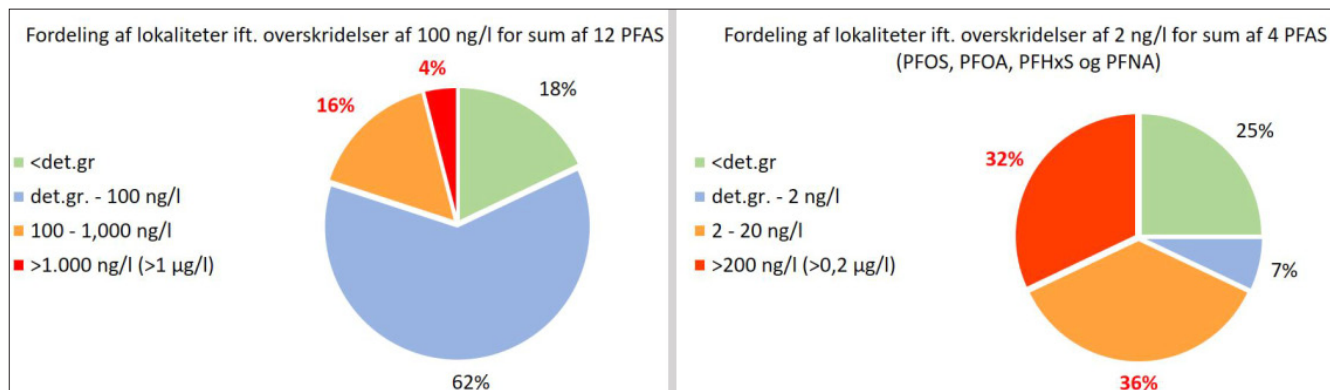
Tabel 1: Oversigt over PFAS-stoffer i den tidligere og nuværende kvalitetskriterier opdelt efter funktionelle grupper og antal fluor-kulstof-bindinger i kulstofkæden.

| Carboxylsyrer | | | Sulfonsyrer | | |
|---------------|----------------------------|------------|--------------|--|-------------|
| Forkortelse | Formel | CAS nr. | Forkortelse | Formel | CAS nr. |
| PFBA | $C_3F_7\bullet COOH$ | 375-22-4 | | | |
| PFPeA | $C_4F_9\bullet COOH$ | 2706-90-3 | PFBS | $C_4F_9\bullet SO_3H$ | 375-73-5 |
| PFHxA | $C_5F_{11}\bullet COOH$ | 307-24-4 | PFPeS# | $C_5F_{11}\bullet SO_3H$ | 2706-91-4 |
| PFHpA | $C_6F_{13}\bullet COOH$ | 375-85-9 | PFHxS* | $C_6F_{13}\bullet SO_3H$ | 355-46-4 |
| PFOA* | $C_7F_{15}\bullet COOH$ | 335-67-1 | PFHpS# | $C_7F_{15}\bullet SO_3H$ | 375-92-8 |
| PFNA* | $C_8F_{17}\bullet COOH$ | 375-95-1 | PFOS* | $C_8F_{17}\bullet SO_3H$ | 1763-23-1 |
| PFDA | $C_9F_{19}\bullet COOH$ | 335-76-2 | PFNS# | $C_9F_{19}\bullet SO_3H$ | 68259-12-1 |
| PFUnDA# | $C_{10}F_{21}\bullet COOH$ | 2058-94-8 | PFDS# | $C_{10}F_{21}\bullet SO_3H$ | 335-77-3 |
| PFDoDA# | $C_{11}F_{23}\bullet COOH$ | 307-55-1 | PFUnDS# | $C_{11}F_{23}\bullet SO_3H$ | 749786-16-1 |
| PFTTrDA# | $C_{12}F_{25}\bullet COOH$ | 72629-94-8 | PFDoDS# | $C_{12}F_{25}\bullet SO_3H$ | 79780-39-5 |
| | | | PFTTrDS# | $C_{13}F_{27}\bullet SO_3H$ | 791563-89-8 |
| | | | Fluortelomer | | |
| | | | 6:2 FTS | $C_6F_{13}\bullet C_2H_4\bullet SO_3H$ | 27619-97-2 |
| | | | Sulfonamider | | |
| | | | PFOSA | $C_8F_{17}\bullet SO_2NH_2$ | 754-91-6 |

* Disse 4 PFAS er omfattet af 2015 sumkriteriet for 12 PFAS, men får i juli 2021 et særskilt grundvandskriterium 2 ng/l.

De 10 nye PFAS, som er tilføjet i 2021 til 2015 kriteriet for sum af 12 PFAS, som medfører et sumkriterium for 22 PFAS.

Grundvandskriteriet juli 2021 for sum af alle 22 PFAS er 100 ng/l.



Figur 1: Konsekvens af skærpelse af kvalitetskriteriet for PFAS i grundvand for antallet af overskridelser ved regionernes punktkildeundersøgelser /6/

skridelserne af kvalitetskriterierne.

I EU-drikkevandsdirektiv er der opstillet et minimumskvalitetskrav på 100 ng/l for sum af 20 PFAS-stoffer i drikkevand, som skal implementeres i medlemslande senest den 12. januar 2023. 10 af disse PFAS-stoffer er allerede implementeret i dansk lovgivning, mens der har været krav om 2 øvrige PFAS-stoffer i Danmark, nemlig PFOSA og 6:2 FTS. De nye danske kriterier for 22 PFAS i grundvand omfatter derfor de manglende 10 PFAS-stoffer, som sikrer overensstemmelse med EU-krav. Disse er markeret i tabel 1.

De 10 nye PFAS-stoffer er ikke medtaget i de tidligere standardanalysepakker, og derfor mangler vi erfaring med de forventelige niveauer i grundvand ved punktkilder. Blandt de 10 nye PFAS ses de kortkædede PFPeS og PFHpS, som forventes at være persistente og mobile.

PFAS-forurening ved punktkilder

Fund af PFAS-stoffer ved punktkilder som brandøvelsespladser, forchromningsanstalter og renserier samt diverse industrier kan afhænge af, hvilke og hvordan PFAS-holdige produkter er blevet anvendt. Der kan være store forskelle i koncentrationsniveauer og sammensætning af PFAS-stoffer, samt hvordan forurening spredes ved de forskellige punkt-

kilder. For eksempel kan forurening spredes via: overfladeafstrømning eller nedsvivning af PFAS-holdigt vand (brandøvelsespladser), udledning af spildevand fra industrier eller rensningsanlæg, spild og uheld ved industrielle produktionsanlæg eller ved udvaskning fra PFAS-holdige materialer (slam, affald, bygningsdel m.v.).

Brandøvelsespladser

Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse har siden 2014 været særdeles aktiv ved at undersøge grundvandsforurening ved mere end 30 etableringer og har dermed detailoplysninger om grundvandsforurening fra brandøvelsespladser.

Brandøvelsespladser er potentielt de meste forurenede PFAS-punktkilder, idet det færdigblandede brandslukningskum kan være sprøjtet på ubefæstede arealer eller på befæstede arealer, hvor der kan ske overfladeafstrømning eller spredning i spildevand. Ældre brandøvelsespladser er sjældent blevet anlagt med miljøforanstaltninger til opsamling af skum.

Ved brandøvelsespladser kan der have været spild til jord og grundvandsmiljø i årtier. Da PFAS-stoffer er persistente ses forureningsfaner i grundvand, som kan spredes mere end 1 km nedstrøms kilden og dykker ned i grundvandmagasinerne /5/. Ved kilden kan

PFAS-koncentrationerne være ret høje på 5 – 100 µg/l for sum af 12 PFAS. Yderst i forureningsfanerne blev der konstateret væsentlig lavere koncentrationer ned til den daværende detektionsgrænse på 10 ng/l, dvs. en faktor 10 under de daværende grænseværdier på 100 ng/l /5/. I forhold til det nye kriterie for 4 PFAS på 2 ng/l er det muligt, at grundvandskriteriet overskrides i større afstand end 1 km.

Det påfaldende ved Forsvarets undersøgelser er, at sammensætningen af PFAS-stoffer (fingerprint) kan være meget forskellig både for de forskellige kildeområder, men også langs en grundvandsfane. Nærmest alle forureningsfaner indeholder en række PFAS-stoffer. Således er PFOS ikke nødvendigvis den dominerende PFAS i alle forureningsfaner fra brandøvelsespladser, og overskridelser af kriteriet for sum af 4 PFAS kan skyldes høje indhold af PFOA eller PFHxS. Herudover kan forureningsfanerne indeholde høje indhold af PFBA, PFPeA, PFHxA og PFHpA samt 6:2 FTS.

Regionernes undersøgelser

Siden 2014 har regionerne udtaget og analyseret for PFAS-stoffer i vandprøver ved forureningsundersøgelser på ejendomme med kortlagt forurening, såfremt det er vurderet, at de tidligere og nuværende aktiviteter kan indikere en risiko for PFAS-forurening. Vurderingen er blandt andet foretaget ud fra de relevante brancher, som er udpeget i /7/.

Regionernes Videncenter for Miljø og Resourcer har foretaget en erfaringsopsamling over fund af PFAS-forurening i grundvand baseret på resultater fra ca. 6.500 grundvandsanalyser fra 1.092 lokaliteter /6/.

Resultaterne fremgår af figur 1, hvor det kan ses at der er konstateret PFAS forbindelser i grundvandsprøver på 82% af lokaliteter. I 20% af lokaliteterne blev der påvist en overskridelse af grundvandskriteriet for sum af 12 PFAS på 100 ng/l, mens der på 4% af lokaliteter viser en overskridelse på mere end en faktor 10.

Tabel 2: Oversigt over gældende kvalitetskriterier pr. december 2021.

| Stofgruppe | Grundvand /3/ ng/l | Drikkevand /4/ ng/l | Jord /3/ µg/kg TS | Slam /1/ µg/kg TS | Overfladevand /10/ ng/l |
|----------------------------------|--------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|
| Sum af 12 PFAS se tabel 1 | | 100* | | | |
| Sum af 22 PFAS se tabel 1 | 100 | | 400 | | |
| Sum af PFOS, PFOA, PFHxS og PFNA | 2 | 2 | 10 | 10 | |
| PFOS | | | | | 0,65** 0,13*** |

* Formentlig ændres til sum af 22 PFAS ved implementering af EU-drikkevandsdirektiv.

** Som årgennemsnit ferskvand

*** Som årgennemsnit marint vand

Men i forhold til det skærpede kriterium for sum af 4 PFAS på 2 ng/l ses overskridelser af kriterium på 68% af lokaliteterne, og 32% viser en overskridelse på mere end en faktor 10 /6/.

Erfaringsopsamlingen /6/ viser desuden, at de største overskridelser af sumkriteriet for 4 PFAS på 2 ng/l i grundvand især ses for brancher som lossepladser, brandøvelsespladser, forchromningsanstalter og elektronikvirksomheder. Der er stor spredning i niveauerne, men de højeste værdier i dette datasæt ligger på ca. 100 µg/l for sum af 4 PFAS.

PFAS i jord

Generelt er der ikke analyseret mange jordprøver i forbindelse med undersøgelser ved punktkilder. Den hidtidige erfaring har været, at jordforureningen med PFAS ved punktkilder lå under jordkvalitetskriteriet for sum af 12 PFAS på 400 µg/kg TS. De nye jordkvalitetskriterier for sum af 4 PFAS på 10 µg/kg TS betyder dog, at mange af de tidligere jordprøver, udtaget i topjord ved punktkilder, kan forventes at overskride sumkriteriet for 4 PFAS. Udvaskning fra en jordforurening kan udgøre et betydende bidrag til grundvandsforurening i forhold til de nye kriterier for sum af 4 PFAS.

I udlandet er den diffuse belastning med PFAS i topjord undersøgt /8/. PFAS-stoffer kan påvises i jorden ved lokaliteter i lang afstand af punktkilder, men generelt er indhold af PFAS-stoffer mindre end de danske jordkvalitetskriterier. Kilden til den diffuse belastning i topjord kan være atmosfærisk deposition eller ukendte kilder.

I Danmark har vi pt. ingen erfaringsværdier for den diffuse belastning af PFAS i topjord, men Miljøstyrelsen har iværksat et teknologiudviklingsprojekt, for at vurdere diffus PFAS-forurening i jord, grundvand og overfladevand baseret på litteraturkilder. Projektet forventes afsluttet marts 2022. Det kan nævnes, at der i den udenlandske litteratur findes flere artikler om PFAS-bidraget til jord fra anvendelse af spildevandsslam som gødning på markerne.

PFAS i spildevandsslam

Den 15. oktober 2021 har Miljøstyrelsen fastsat en foreløbig vejledende grænseværdi for sum af 4 PFAS på 10 µg/kg TS og for sum af 22 PFAS på 400 µg/kg TS i spildevandsslam, dvs. svarende til jordkvalitetskriterierne. Derudover planlægger Miljøstyrelsen en undersøgelse, der skal analysere spildevandsslam for en række miljøfarlige forurenende stoffer.

Vi mangler viden om de aktuelle niveauer i spildevandsslam og hvorvidt udbringning af spildevandsslam til jordbrugsformål kan medføre en diffus og signifikant PFAS-be-

lastning af både jord, men også grundvand. Da PFAS-stoffer er persistente og kan opkoncentreres i topjord, er der en risiko for, at en aktivitet som udbringning af spildevandsslam kan medføre en jordforurening.

PFAS i overfladevand

I 2013 har EU i et direktiv om prioriterede stoffer i vandmiljøet defineret miljøkvalitetskravene for PFOS opdelt på et generelt kvalitetskrav (årgennemsnit) og en maksimumværdi for såvel indlandsvand som andet overfladevand (marint vand), se tabel 2. Disse kravværdier gælder ved overvågning og indsats overfor vandmiljøet og er implementeret i dansk lovgivning /10/ gældende fra den 22. december 2018.

Foreløbig er der ingen kravværdier for andre PFAS-stoffer, men ifølge Miljøstyrelsen foregår der pt. en revidering af miljøkvalitetskravene over for PFAS-stoffer i EU.

Forsvaret har siden 2016 foretaget en del målinger af PFAS i overfladevand ved punktkilder (brandøvelsespladser), og der er konstateret periodiske overskridelser for PFOS. PFAS-indhold i vandløbene er afhængig af mange parametre (prøvetagningsposition i vandløb, vandføring på prøvetagningstidspunkt og øvrige sæson variationer, strømningforhold, vandløbsopland, dræn og grøfter samt bidrag fra grundvand) /5/.

Desuden har regionerne i 2021 igangsat undersøgelser af jordforurenings påvirkning af vandløb, søer og kystvande med miljøfremmende stoffer, herunder PFAS-stoffer. De foreløbige resultater indikerer, at PFOS kan konstateres i mange vandløb. Undersøgelserne af overfladevand pågår og den samlede oversigt for de første 200 undersøgelser forventes primo 2022. Under NOVANA overvågningsprogram er der målt i biota (fisk), vandløb og søsediment /9/.

Et væsentligt bidrag til PFAS-forurening i vandløb og marine omgivelser kan skyldes uledninger fra renseanlæg. Under NOVANA-programmet er der foretaget analyser for PFAS-stoffer i indløb og udløb fra renseanlæg /9/. Overordnet ses ingen betydende fjernelse af PFAS under spildevandsbehandling i rensningsanlæg, men de målte niveauer bør efter fortynding være reduceret til mindre end miljøkvalitetskravet for PFOS på 0,65 ng/l. Det kan dog ikke afvises, at nogle renseanlæg - afhængig af spildevandsopland - vil kunne bidrage til overskridelse af årgennemsnit for PFOS i vandmiljøet.

Perspektivering

Som det fremgår af artiklen, er der i dag meget fokus på PFAS-forbindelser i forhold

til jord- og grundvandsundersøgelser. I 2021 er der godtgjort, at PFAS-forurening findes overalt i vores omgivelser og konsekvenser for miljøet og vores sundhed er endnu uafklaret. I EU og hos Miljøstyrelsen arbejdes videre på evaluering af diverse PFAS-stoffer. Det er derfor særdeles nødvendigt at få mere viden om PFAS-sammensætning i både punkt- og diffuse kilder.

Referencer

1. Miljøstyrelsen. Bliv klogere på PFAS-forureninger. <https://mst.dk/service/nyheder/bliv-klogere-paa-pfaspfos-forurening/>.
2. Regionernes Videncenter for Miljø og Ressourcer. Håndbog om undersøgelse og afværge af forurening med PFAS-forbindelser. Teknik og Administration nr. 2 2018.
3. Liste over kvalitetskriterier i relation til forurenede jord", Miljø- og Fødevareministeriet, Miljøstyrelsen, juli 2021. https://mst.dk/media/223446/liste-over-jordkvalitetskriterier-juli-2021_final1.pdf.
4. Miljøministeriet. Bekendtgørelse nr. 2361 af 26-11-2021 om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg.
5. Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse. Anne Mette Lindof. 2021. PFAS – Erfaringer på Forsvarsministeriets arealer. ATV-møde den 29. september 2021 om PFAS i jord, grundvand og overfladevand. <https://www.atv-jord-grundvand.dk/29-september-2021-pfas-on-line-heldagsmoede/>.
6. Regionernes Videncenter for Miljø og Ressourcer. 2021. Notat. Regionernes indsats over for PFAS-relateret jordforurening 2014-2021
7. Nicolajsen, E.S. og Tsonaki, K. 2016. Miljøprojekt nr. 1905. Kortlægning af brancher der anvender PFAS. Miljøstyrelsen. November 2016.
8. Analysis of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in soil from Swedish background sites. Analys av PFAS i mark från bakgrundsområden. Rapport till Naturvårdsverket. 2018-04-13.
9. Boutrup, S., Kjær, C., Johansson, L.S., Larsen, M.M., Poulsen, M.B., Bossi, R., Christensen, M.R. & Frank-Gopolos, T 2021. Miljøfarlige forurenende stoffer i vandmiljøet. NOVANA. Tilstand og udvikling 2008-2019. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 288 s. - Videnskabelig rapport nr. 466. <https://dce2.au.dk/pub/SR466.pdf>
10. Miljø- og Fødevareministeriet. Bekendtgørelse nr. 1625 af 19-12-2017 om fastlæggelse af miljømål for vandløb, søer, overgangsvande, kystvande og grundvand.

JACQUELINE FALKENBERG, Senior konsulent, NIRAS, Sortemosevej 19, 3450 Allerød. jaf@niras.dk

JULIE KOFOED, Senior konsulent, Regionernes Videncenter for Miljø og Ressourcer, Danske Regioner, Dampfærgevej 22, 2100 København Ø. jko@regioner.dk

SØREN DYREBORG, Senior konsulent, NIRAS, Sortemosevej 19, 3450 Allerød. sdg@niras.dk