



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Udredningsprojekt vedr. analysemetoder til undersøgelse for PFAS-forbindelser i jord, grundvand og overfladevand

Miljøprojekt nr. 2266

April 2024

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Jette Kjøge Olsen, RAMBØLL A/S

Peter Mortensen, Eurofins Miljø A/S

Morten R. Olesen, NIRAS A/S

ISBN: 978-87-7038-611-1

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

Forord	5
Sammenfatning	6
Summary	8
1. Indledning	10
2. Introduktion til PFAS	11
2.1 Regulering af PFAS-forbindelser	12
2.2.1 Kvalitetskriterier for PFAS i jord, grund- og drikkevand samt overfladevand	12
2.2.1 Fremtidig regulering	14
3. Oversigt over analysemetoder	15
3.1 Metodestandarder	15
3.2 Oversigt over kommercielt tilgængelige analysemetoder	15
3.2.1 Beskrivelse af target metoder (specifik analyse for enkeltstoffer)	17
3.2.2 Beskrivelse af gruppemetoder	18
3.2.3 Total Oxidizable Precursors (TOP)	20
3.2.4 Suspect Screening/Non-target metoder	21
3.3 Udbud af kommercielt tilgængelige analysemetoder	23
4. Vidensopsamling fra analyser udført i Danmark	25
4.1 Metode for vidensopsamling	25
4.2 Analysemetoder udført i Danmark	25
5. Afprøvning af analysemetoder	27
5.1 Baggrund for valg af analysemetoder og testlokaliteter til afprøvning i projektet	27
5.2 Kort beskrivelse af testlokaliteter	28
5.3 Sammenfattende tabel over testlokaliteter	29
5.4 Gennemgang og evaluering af output fra de enkelte analysemetoder	30
5.3.1 Grundpakke: analyseresultater for vandprøver	31
5.3.2 Supplerende analysepakke: analyseresultater for vandprøver	39
5.3.3 Grundpakke: Analyseresultater for jordprøver	43
5.3.4 Supplerende analysepakke: analyseresultater for jordprøver	46
6. Sammenstilling af analysemetoder og forslag til analysestrategi	48
6.1 Sammenstilling af PFAS analysemetoderne	48
6.2 Analysestrategi	52
6.2.1 Grundvand	52
6.2.2 Overfladevand	53
6.2.3 Jord	53
7. Fremtiden – trends og forventninger til kommende analysemetoder (3-5 år)	55

8.	Konklusion og perspektivering	57
8.1	Konklusion	57
9.	Referencer	59
Bilag 1	Oversigt over analysemetoder for PFAS	
Bilag 2	Analysestandarder	
Bilag 3	Spørgeskema til udvalgte laboratorier	
Bilag 4	Analysetabeller	

Forord

Denne rapport er resultat af et projekt under Miljøstyrelsens Teknologiudviklingsprogram for jord- og grundvandsforurening. NIRAS er kontraktholder og har gennemført projektet med følgende parter: Rambøll A/S, Eurofins A/S, Region Nordjylland, Region Midtjylland, Region Syddanmark, Region Hovedstaden, Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse og Videncenter for Miljø og Ressourcer (VMR). Alle parter har været medfinansierende af projektet.

Projektet har til formål at afdække, hvilke analysemetoder, der er til rådighed med henblik på analyse for PFAS, herunder hvilke fordele, ulemper og begrænsninger, der er ved de enkelte analysemetoder samt et blik ind i, hvad der kan forventes på den analysebaserede udvikling inden for de kommende år.

PFAS-forbindelser er under stigende opmærksomhed i disse år. Stofferne findes ikke naturligt og stammer fra menneskelig aktivitet. Forbindelsernes egenskaber gør, at de har fundet anvendelse til mange formål, og derfor er spredt vidt omkring i miljøet. Der kendes i dag mere end 10.000 forskellige PFAS-forbindelser, og der udvikles hele tiden nye. Mange PFAS-forbindelser (såkaldte precursorer) kan i miljøet omdannes til andre PFAS, herunder de regulerede enkeltstoffer, men disse precursorer påvises ikke med de nuværende metoder rettet mod de 22 enkeltstoffer, der pt. maj 2023 er omfattet af Miljøstyrelsens jord- og grundvandskvalitetskriterier samt drikkevandskriteriet. Det er karakteristisk at de analysepakker, som anvendes i dag, kun indeholder et meget lille antal PFAS-forbindelser set i forhold til de mere end 10.000 PFAS-forbindelser.

På det analysetekniske område er der i disse år en kraftig udvikling af metoder, som muliggør analyser for langt flere PFAS-forbindelser, herunder nogle af de precursorer, som anvendes industrielt i dag. Der er i Danmark afprøvet flere screeningsmetoder, f.eks. TOP, AOF og PIGE, der ikke entydigt har givet et klart billede af metodernes anvendelighed.

I forbindelse med projektet er der foretaget en gennemgang af den internationale litteratur med fokus på reviewartikler om kommercielt tilgængelige analysemetoder.

Målgruppen er professionelle aktører, som skal udføre PFAS-analyser af jord-, grundvand- eller overfladevandprøver, dvs. regioner, rådgivende ingeniørfirmaer, kommuner m.fl. Projektet er gennemført af en projektgruppe bestående af Rambøll A/S, Eurofins Miljø A/S og NIRAS A/S og er blevet fulgt af en følgegruppe bestående af Region Midtjylland, Region Syddanmark, Region Nordjylland, Region Hovedstaden, Videncenter for Miljø og Ressourcer (VMR), Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelsen, GEUS og Københavns Universitet. Projekt- og følgegruppe bestod af følgende personer:

Region Midtjylland – Thomas Ljungberg og Kaspar Rüegg
Region Syddanmark – Agnieszka T. Bentzen og Klaus Bundgaard Mortensen
Region Nordjylland – Henrik Nordtorp
Region Hovedstaden – Rikke Vinten Howitz
Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse – Anne Mette Lindof
Videncenter for Miljø og Ressourcer (VMR) – Julie Kofoed
GEUS – Claus Kjøller og Christian Nyrop Albers
Kbh. Universitet - Jan H. Christensen
Miljøstyrelsen – Maiken Lundstad Nielsen
Rambøll – Jette Kjøge Olsen og Dorte Harrekilde
Eurofins Miljø – Peter Bondgaard Mortensen og Peter Rerup
NIRAS - Jacqueline Falkenberg og Morten R. Olesen

Sammenfatning

De senere år har der været en øget fokus på PFAS-forbindelser i miljøet. Baggrunden er, at det har vist sig, at disse miljø- og sundhedsfarlige stoffer er meget udbredte i stort set alle typer miljømatricer. Årsagen hertil er, at PFAS-forbindelser med deres unikke kemiske egenskaber har fundet anvendelse til mange formål i mange brancher, hvorfra stofferne er spredt til miljøet.

Kortlægningen i miljøet sker primært ved laboratorieanalyser af prøver indsamlet i felten. Som følge af det meget store antal PFAS-forbindelser, som kendes i dag, er det en meget betydelig opgave, som kompliceres af, at der kun er målrettede metoder mod et begrænset antal af de forbindelser, som har fundet anvendelse.

Det er således karakteristisk, at de analysepakker, som anvendes i dag, kun indeholder et meget lille antal enkeltstoffer/PFAS-forbindelser set i forhold til de 10.000 PFAS-forbindelser, som kendes. Parallelt med de traditionelle ofte akkrediterede analyser for enkeltstoffer er der en række alternative metoder, som i dag bruges i større eller mindre udstrækning af aktørerne på markedet.

Dette projekt har haft til formål:

1. at afdække hvilke analysemetoder der er til rådighed i dag på det kommercielle analysemarked (2022),
2. at vurdere omfanget af brug af alternative metoder,
3. at vurdere fordele, ulemper og begrænsninger for de enkelte metoder samt
4. at give et kig ind i, hvad der kan forventes indenfor den analysemæssige udvikling i de kommende år.

Arbejdet er udført ved en kombination af litteratursøgning, kontakt til rådgivere, myndigheder og laboratorier samt praktisk afprøvning af en række af metoderne på aktuelle miljøprøver indsamlet i Danmark.

Kontakt til nationale og internationale laboratorier har vist, at der findes en række forskellige analysemetoder til analyse for PFAS i jord, grundvand og overfladevand. På nuværende tidspunkt er nedenstående metoder til rådighed på det kommercielle analysemarked. Alle metoder er tilgængelige på det danske marked.

- LC/MS/MS (Væskekromatografi med masseselektiv detektion / Target analyse)
- HRMS (Højopløst massespektrometri)
- TOP ("Total oxidizable precursors")
- EOF ("Extractable Organic Fluoride")
- AOF ("Absorbable Organic Fluoride")
- TOF ("Total Organic Fluoride")

Analysepakkerne for target-analyser reflekterer typisk de til enhver tid gældende kvalitetskriterier fra myndighederne. Den øgede interesse og fokus på PFAS området gør imidlertid, at der typisk også tilbydes mere omfattende analysepakker på det kommercielle analysemarked. Der er i dag kommercielt tilgængelige analysepakker med op til 70-80 enkeltkomponenter.

De hidtil udførte PFAS-analyser i Danmark har altovervejende været knyttet op på Miljøstyrelsens gældende kvalitetskriterier for PFAS i jord, overfladevand, grundvand og drikkevandskrav. Der er således udført et stort antal analyser med henblik på analyse for PFAS12 eller

PFAS22 ved brug af target-metoder. I et langt mindre omfang har der været udført udvidede target-analyser, TOP-analyser af vandprøver eller gjort brug af AOF/EOF gruppemetoder i Danmark.

På trods af at der er tale om et begrænset antal prøver, har de gennemførte analyser af vand- og jordprøver i dette projekt vist, at udvidelse af analyseomfanget til større target-pakker eller brug af HRMS-teknologi påviser og identificerer andre PFAS-forbindelser end de komponenter, som er omfattet af de nuværende standardpakker f.eks. PFAS22.

Ved at supplere analyser efter target-metoder med nogle af de andre analysemetoder såsom TOP, AOF, EOF eller HRMS er det muligt at opnå større kendskab til PFAS-indholdet i en prøve og dermed opnå forbedret kendskab til forureningen og dens sammensætning (fingerprint) både i kildeområder og nedstrøms en given forurening. Denne strategi giver mulighed for at udarbejde en mere nuanceret risikovurdering. "Skyggeindhold" af PFAS kan potentielt udgøre en ukendt sundhedsrisiko. Fremtidige kvalitetskriterier kan medføre, at flere PFAS-forbindelser end de nuværende 22 bliver omfattet af de danske regler. Et bedre kendskab til det samlede forureningsbillede (udover de 22 PFAS-forbindelser) vil kunne fremtidssikre risikovurderingen samt evt. reducere behovet for fremtidig monitorering.

Projektet demonstrerer som nævnt, at der er en række forskellige metoder til rådighed på det danske marked. Ingen af metoderne er perfekte i den forstand, at de alene kan give et samlet overblik over art og mængde af PFAS-forbindelser i en prøve. Analyserne har imidlertid også vist, at den samlede portefølje af analysemetoder brugt rigtigt kan levere vigtig viden om tilstedeværelsen af PFAS-forbindelser i en prøve og dermed være med til at sikre et mere solidt datagrundlag.

TOP-analysen viste sig eksempelvis ved de gennemførte undersøgelser at kunne give værdifulde oplysninger om indhold af precursorer og kunne i nogle af eksemplerne redegøre for differenser mellem det totale indhold af organisk bundet fluor (AOF/EOF) og resultaterne af PFAS 22/PFAS 35 target analyser. Det er tidligere blevet vurderet af danske myndigheder, at TOP-metoden var for usikker og viste for svingende resultater til en praktisk anvendelse. Denne vurdering understøttes ikke af resultaterne i dette projekt.

I de kommende år forventes det, at udviklingen vil fortsætte, og at der vil blive udviklet nye og forbedrede metoder til analyse for PFAS-forbindelser. Projektet peger på en række af de forbedringer og fornyelser, der kan forventes de nærmeste år.

Kompleksiteten og den hurtige udvikling, der sker indenfor analyseområdet for PFAS-forbindelser betyder, at samarbejdet mellem laboratorierne og brugerne af analyserne (f.eks. rådgivere og myndigheder) med fordel kan være endnu tættere end tilfældet normalt er på miljøområdet for at få det fulde udbytte af porteføljen af analysemetoder.

Summary

In recent years, there has been an increased focus on PFAS compounds in the environment. The reason for this concern is that it has been shown that these substances affect human health, are persistent in the environment, and can be found in virtually all types of environmental matrices. The widespread occurrence is due to the fact that PFAS compounds have unique chemical properties and have been utilised for many purposes in many industries and consumer products, leading to dispersion and contamination of the environment.

Mapping of contamination levels in the environment is primarily based on laboratory analyses of samples collected in the field. Since the number of identified PFAS compounds is currently very large, analysis is a demanding task, which is complicated by the fact that the use of targeted methods (quantitative analysis of specific compounds) only includes a limited number of compounds.

Consequently, the analytical suites used today only contain a relatively small number of individual PFAS substances compared to the known number of PFAS compounds, which might comprise at least 10,000 PFAS compounds. In parallel with the traditional, often accredited analyses for individual PFAS substances, there are a number of alternative methods which are used to a greater or lesser extent by the actors in the market for analytical services.

The objective of this project is to:

1. Identify which analytical methods are available commercially at the present time (2022).
2. Assess the extent of the use of alternative methods.
3. Assess the advantages, disadvantages and limitations of the individual methods.
4. Examine what can be expected in relation to analytical development in the coming years.

The work has been carried out through a combination of literature searches, contact with consultants, environmental authorities and laboratories as well as experimental testing of a number of analytical methods on actual environmental samples collected in Denmark.

Contact with national and international laboratories has shown that there is a range of different analytical methods for the analysis of PFAS in soil, drinking water, groundwater and surface water. At present, the methods below are available in the commercial analytical market. All methods are available in the Danish market.

- LC/MS/MS (Liquid chromatography with mass selective detection / Target analysis)
- HRMS (High resolution mass spectrometry)
- TOP ("Total oxidizable precursors")
- EOF ("Extractable Organic Fluoride")
- AOF ("Absorbable Organic Fluoride")
- TOF ("Total Organic Fluoride")

The analytical suites for target analyses typically reflect the applicable quality criteria for selected PFAS compounds as defined by the appropriate environmental authorities. Due to the increased PFAS awareness, more extensive supplementary suites are however often available. Today, commercially analytical suites with up to 70-80 individual components are available.

PFAS analysis for environmental samples in Denmark has predominantly been linked to the Danish Environmental Protection Agency's quality criteria for PFAS in soil, surface water, groundwater and drinking water. Many analyses have therefore been carried out for PFAS12 (quantification of 12 individual PFAS) or PFAS22 (quantification of 22 individual PFAS) using target methods. Supplementary target analyses, TOP analyses of water samples or use of AOF/EOF group methods have been carried out to a much lesser extent in Denmark.

In this project, the experimental testing of alternative methods on a limited number of water and soil samples has shown that the use of extended supplementary analytical suites (target analysis) or HRMS technology allows detection and identification of a range of PFAS compounds not included in current standard suite for PFAS22.

By extending the analytical scope of the target methods to include some of the other analytical methods such as TOP, AOF, EOF or HRMS, it is possible to obtain a more comprehensive description of the PFAS content in a sample and thus obtain a better identification of the pollution fingerprint (composition) both in the source areas and downstream of a given pollution. This strategy makes it possible to perform a more nuanced risk assessment. Analysis of a limited number of PFAS solely in accordance with the environmental quality criteria is blind to the actual PFAS content, and the hidden PFAS content ("Skyggeindhold") can potentially pose an unknown health risk. Future development of new quality criteria can lead to inclusion of many more PFAS than the current 22 in the Danish criteria. A better knowledge of the overall PFAS pollution loads will secure a better basis for the risk assessment with respect to future criteria and reduce the need to repeat previous investigations due to uncertainties about PFAS composition.

As mentioned, the project demonstrates that there are a number of different methods available on the Danish market. None of the methods are ideal in the sense that they cannot stand alone to provide an overall overview of PFAS composition and content in a sample. However, the analysis carried out in this project has also shown that the full portfolio of analytical methods - used correctly - can provide important knowledge about the PFAS composition and content in a sample and thus help to ensure a more solid data basis.

For example, the TOP analysis provided valuable information on the content of precursors in the analysed samples and in some of the samples could account for differences between the total content of organically bound fluorine (AOF/EOF) and the results of the targeted analysis for PFAS 22 and PFAS 35. The Danish authorities have previously assessed that the TOP method was not a suitable method in that the results are fluctuating too much for practical use. This assessment is not supported by the results of this project.

In the coming years, further analytical developments can be expected to provide new and improved methods for the analysis of PFAS compounds. The project has identified a number of the improvements and trends that can be implemented in the coming years.

The complexity and rapid development of new analytical techniques for PFAS compounds means that a close collaboration between the laboratories and the users of the analyses (e.g. consultants and environmental authorities) is more advantageous than is normally the case in the field of environmental risk management. A close collaboration will ensure that the portfolio of analytical methods can be used to achieve full analytical benefit.

1. Indledning

PFAS-forbindelser er under stigende opmærksomhed i disse år. Stofferne findes ikke naturligt og stammer altid fra menneskelig aktivitet. Stoffernes egenskaber gør, at de har fundet anvendelse til mange formål og derfor er spredt vidt omkring i miljøet.

De mest kendte PFAS-forbindelsers negative sundheds- og miljømæssige egenskaber er efterhånden veldokumenterede. Stofferne er svært nedbrydelige, ophobes i mennesker og naturen og er bl.a. forbundet med kræftisiko, skader på indre organer, nedsat immunrespons, abortrisiko, reduceret fødselsvægt og hormonforstyrrelser (Sundhedsstyrelsen, 2023). I den danske miljølovgivning er der i dag (maj 2023) fastsat kriterier/krav for 22 enkeltstoffer i grundvand, drikkevand og jord samt for PFOS inkl. derivater i overfladevand.

Det er karakteristisk, at de analysepakker, som anvendes i dag kun indeholder et meget lille antal PFAS-forbindelser set i forhold til de mere end 10.000 PFAS-forbindelser, som kendes, og at der er stor usikkerhed knyttet til de metoder og analysepakker, som anvendes af myndigheder og rådgivere. Der er i Danmark udført screeninger og branchegennemgang via bl.a. data fra produktregisteret, som har dokumenteret mangfoldigheden af enkeltstoffer, som har fundet anvendelse i danske produkter. Screeninger og branchegennemgang har vist, at der faktisk er anvendt flere stoffer, end man oprindeligt troede (VMR, 2023).

PFAS-området rummer mange uafklarede spørgsmål. Er det kun toppen af isbjerget, man undersøger for med de begrænsede analysepakker, som anvendes i dag, og hvor meget overser vi? Hvad betyder det, at vi kun ser på to precursorer (PFOSA og 6:2 FTS) ud af de 22 PFAS-forbindelser, der er omfattet af Miljøstyrelsens kvalitetskriterier? Er datagrundlaget for en robust og fremtidssikret risikovurdering tilstrækkeligt, når vi kun inddrager to precursorer? Denne problemstilling gælder både for myndighedernes kontrol med miljøet, for regionernes og privates miljøundersøgelser og i forhold til, hvilke afværgeteknikker, der i givet fald er hensigtsmæssige.

Dette projekt skal afdække, hvilke analysemetoder, der er til rådighed med henblik på at analysere for PFAS-forbindelser, herunder hvilke fordele, ulemper og begrænsninger, der er ved de enkelte analysemetoder. Projektet skal endvidere give et kig ind i, hvad der kan forventes indenfor den analyse-mæssige udvikling i de kommende år.

2. Introduktion til PFAS

PFAS er en forkortelse for PerFluorAlkyl-forbindelser (Substances) og PolyFluorAlkyl-forbindelser, dvs. fluorerede organiske stoffer, hvor kulstofkædens brintatomer helt (per) eller delvist (poly) er erstattet af fluor (Rambøll & Niras, 2022).

Det totale antal PFAS-forbindelser kendes ikke, men der er identificeret kemisk struktur på mere end 4.700 forskellige forbindelser i 2021 (OECD, 2021). Potentielt kan der ifølge US EPA forekomme over 10.000 forbindelser, der dog ikke alle er identificeret med kemisk struktur (US EPA, 2023). Der er først for alvor kommet i fokus på de skadelige effekter på miljø og helbred i starten af det 21. århundrede. Problematikken omkring PFAS-forbindelser kompliceres yderligere af, at mange stoffer findes i forskellige former, f.eks. lineære og forgrenede isomerer, som udover at påvirke de fysiske/kemiske egenskaber også har betydning for f.eks. stofernes toksicitet, skæbne i miljøet m.m

PFAS-forbindelser har specielle fysiske-kemiske egenskaber, der gør, at de skyer både fedt og vand. De fleste PFAS-forbindelser er således overfladeaktive stoffer (surfaktanter/tensider). Grundet deres specielle fysiske egenskaber har PFAS været brugt inden for mange industrielle områder. Alle PFAS-forbindelser er syntetiske, dvs. fremstillet industrielt, men som nævnt nedenunder kan der ske omdannelse til mindre PFAS-forbindelser i miljøet (Rambøll & Niras, 2022).

Nogle PFAS-forbindelser (de såkaldte precursorer, typisk polyfluoralkyl-forbindelser) kan i miljøet transformeres (delvis nedbrydes) til persistente PFAS-forbindelser, men PFAS-forbindelser nedbrydes ikke fuldstændigt i miljøet, og de kan ofte modstå både hydrolyse og fotolyse. Af samme grund kan PFAS-forbindelser ophobes i blod, lever og galde, hvis PFAS optages i organismen. Generelt antages det, at visse PFAS-forbindelser, herunder PFOS og PFOA, kan indvirke skadeligt på fertilitet samt på mental og fysisk udvikling af fostre. Nogle PFAS-forbindelser er desuden mistænkt for at være kræftfremkaldende. På grund af omfanget af PFAS-forbindelser er der fortsat store mangler i vores viden om stoffernes effekt på miljø og helbred, og den manglende viden afspejles i usikkerhed om behov for og omfang af regulering (Rambøll & Niras, 2022).

I Danmark er der pba. tidligere undersøgelser udpeget en række brancher som potentielle kilder til PFAS-forurening. Nedenstående liste er fra hentet fra Regionens Videncenter for Miljø og Ressourcer og opdateres løbende med nye brancher (VMR, 2023):

- Brandøvelsespladser
- Farve- og lakfabrikker
- Galvaniserings, fornklings- og forkromningsvirksomhed
- Garverier
- Malingsindustri
- Maskinværksteder og maskinfabrikker
- Fyld- og lossepladser
- Metalforarbejdning
- Kemisk industri
- Metaliseringsvirksomheder
- Metalstøberier
- Elektronikindustri
- Oliedepoter
- Opbevaring/destruktion af kemikalier
- Pap- og papirindustri
- Plastvirksomheder
- Smedeværksteder
- Sæbe-, vaskemiddel- og rengøringsfremstilling
- Tekstil- og læderindustri
- Trykkerier
- Træ- og møbelindustri
- Tæppeindustri
- Vaskehaller

2.1 Regulering af PFAS-forbindelser

Den første PFAS-forbindelse blev opdaget i 1938. PFAS er produceret industrielt siden 1949. Brugen af PFAS slog for alvor igennem i perioden 1966-1990, og produktionen steg i årene indtil 2000, hvorefter en regulering af anvendelsen blev påbegyndt, og forbruget af især de langekædede PFAS-forbindelser begyndte at falde (Rambøll & Niras, 2022). Ifølge en vurdering af PFAS-forbindelser i Danmark (Nicolajsen & Tsitonaki 2016) er der ifølge udtræk fra produktregistret frem til 2016 noteret et fald i det registrerede forbrug, men det kan forventes, at mange PFAS-forbindelser, herunder de polymere forbindelser, flyver under radaren i henhold til registreringer.

De sundheds- og miljømæssige problemer ved PFAS-forbindelser har været kendt i mange år, og det er årsagen til, at bl.a. PFOS er blevet reguleret og udfaset siden 2006. Reguleringen af stoffernes anvendelse er således blevet optrappet på både internationalt og nationalt niveau i takt med, at vidensniveauet om stoffernes farlighed er blevet øget. Mængden af regulerede stoffer er løbende blevet opjusteret i Danmark fra PFAS 12 til nu PFAS 22, og de enkelte kriterier for jord og grundvand er løbende blevet nedjusteret. De nuværende kriterier er samlet i afsnit 2.2.1.

I PFAS Håndbogen (Rambøll & Niras, 2022) findes en detaljeret gennemgang af reguleringer på PFAS-områder fra udfasningen af PFOS i brandskum i 2006 til de seneste initiativer som fastsættelse af foreløbige grænseværdier for PFAS i spildevandsslam i 2021, og den seneste udvidelse af drikkevandspakken til at omfatte 22 stoffer.

2.2.1 Kvalitetskriterier for PFAS i jord, grund- og drikkevand samt overfladevand

I Danmark har Miljøstyrelsen fastsat kvalitetskriterier for jord og grundvand samt drikkevandskrav omfattende 22 PFAS-forbindelser med skærpede krav for 4 forbindelser (tabel 2.1 og 2.2), (Miljøministeriet, 2021b) (Miljøministeriet 2023).

Gruppe	Forkortelse	Navn	Formel	Antal C i C-F-kæden
PFCA'er	PFBA	Perfluorbutancarboxylsyre	$C_3F_7 \cdot COOH$	3
	PFPeA	Perfluorpentancarboxylsyre	$C_4F_9 \cdot COOH$	4
	PFHxA	Perfluorhexancarboxylsyre	$C_5F_{11} \cdot COOH$	5
	PFHpA	Perfluorheptancarboxylsyre	$C_6F_{13} \cdot COOH$	6
	PFOA	Perfluoroctancarboxylsyre	$C_7F_{15} \cdot COOH$	7
	PFNA	Perfluornonancarboxylsyre	$C_8F_{17} \cdot COOH$	8
	PFDA	Perfluordecancarboxylsyre	$C_9F_{19} \cdot COOH$	9
	PFUnDA	Perfluorundecancarboxylsyre	$C_{10}F_{21} \cdot COOH$	10
	PFDoDA	Perfluordodecancarboxylsyre	$C_{11}F_{23} \cdot COOH$	11
	PFTTrDA	Perfluortridecancarboxylsyre	$C_{12}F_{25} \cdot COOH$	12
PFSA'er	PFBS	Perfluorbutansulfonsyre	$C_4F_9 \cdot SO_3H$	4
	PFPeS	Perfluorpentansulfonsyre	$C_5F_{11} \cdot SO_3H$	5
	PFHxS	Perfluorhexansulfonsyre	$C_6F_{13} \cdot SO_3H$	6
	PFHpS	Perfluorhexansulfonsyre	$C_7F_{15} \cdot SO_3H$	7
	PFOS	Perfluoroctansulfonsyre	$C_8F_{17} \cdot SO_3H$	8
	PFNS	Perfluornonansulfonsyre	$C_9F_{19} \cdot SO_3H$	9
	PFDS	Perfluordecansulfonsyre	$C_{10}F_{21} \cdot SO_3H$	10
	PFUnS	Perfluorundecansulfonsyre	$C_{11}F_{23} \cdot SO_3H$	11
	PFDoS	Perfluordodecansulfonsyre	$C_{12}F_{25} \cdot SO_3H$	12
	PFTTrS	Perfluortridecansulfonsyre	$C_{13}F_{27} \cdot SO_3H$	13
Precursorer	PFOSA (FOSA)	Perfluoroctansulfonamid	$C_8F_{17} \cdot SO_2 \cdot NH_2$	8
	6:2 FTS (6:2 FTSA)	6:2 Fluortelomersulfonat (1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonsyre)	$C_6F_{13} \cdot C_2H_4 \cdot SO_3H$	6

Tabel 2.1. 22 PFAS-forbindelser omfattet af Miljøstyrelsens kvalitetskriterier for jord og grundvand samt drikkevandskrav. De 4 PFAS i sumkriteriet er markeret med rød skrift.

Derudover følger vi i Danmark EU's miljøkvalitetskrav for PFOS i overfladevand, (Miljø- og Fødevareministeriet 2016). Miljøkvalitetskravene for overfladevand er anført i tabel 2.2 sammen med kvalitetskriterier for drikkevand, grundvand og jord.

Danmark		Enhed	PFOS#	Sum af 4 PFAS	Sum af 22 PFAS
Drikkevand		ng/l		2	100
Grundvand		ng/l		2	100
Jord		µg/kg TS		10	400
Overfladevand	Generelt kvalitetskrav	Indlandsvand	ng/l	0,65	
		Andet overfladevand	ng/l	0,13	
		Indlandsvand	ng/l	36.000	

Maksimum- koncentration	Andet overfladevand	µg/l	7,2
----------------------------	------------------------	------	-----

Tablet 2.2. Kvalitetskriterier for jord, grundvand og overfladevand samt drikkevandskrav for PFAS-forbindelser i Danmark.

Gælder for PFOS og derivativer jf. (Miljøministeriet 2023a). I PFOS EQS-dossier er begrebet PFOS-derivater defineret som stoffer, der indeholder en PFOS-struktur, og som kan omdannes i miljøet til PFOS, f.eks. PFOSA og EtFOSE, EtFOSA og N-EtFOSA m.v.

Miljøkvalitetskravene for overfladevand er jf. tabel 2.2 opdelt på et generelt kvalitetskrav (års gennemsnit) og en maksimumværdi for såvel indlandsvand som andet overfladevand. Indlandsvand defineres som vandløb og søer og dertil knyttede kunstige eller stærkt modificerede vandområder, mens andet overfladevand omfatter bl.a. marint saltvand.

2.2.1 Fremtidig regulering

Under EU-regi arbejdes der med forslag til reviderede kriterier for PFAS i henhold til EU's Vandrammedirektiv for henholdsvis overfladevand og grundvand.

Disse forslag skal evalueres før de indarbejdes i fremtidige direktiver, men de foreløbige forslag omfatter 24 PFAS-forbindelser samt evt. en sumværdi for PFAS.

Det skal bemærkes at 6 af de PFAS-forbindelser, som er omfattet af de danske kriterier herunder 6:2 FTS og PFOSA, såvel som PFNS, PFUnDS, PFDoDS og PFTrDS ikke er omfattet af listen over de 24 PFAS. Derimod er der forslag til yderligere 8 PFAS-forbindelser (PFTeDa, PFHxDA, PFODA, HFPO-DA, ADONA, 6:2 FTOH, 8;2 FTOH og c604), som ikke er omfattet af de danske kriterier på 22 PFAS (EU, 2022-2).

3. Oversigt over analysemetoder

3.1 Metodestandarder

Med det formål at få et overblik over relevante metodestandarder er der foretaget en søgning via fagkilder, via internettet og via kontakt til analyselaboratorier i og udenfor Danmark.

Relevante analysestandarder er i første omgang søgt via opslag i nationale og internationale registre for denne type dokumenter. Der er således søgt i registre for Dansk Standard (DS), European Standards (EN), International Organisation for Standardization (ISO), Deutsche Industrienorm (DIN), American Society for Testing and Materials (ASTM) samt US EPA.

Der er fra både ISO, DIN, ASTM og US EP udgivet metodestandarder for analyse for PFAS-forbindelser. Standarderne er for flere af analysemetoderne helt eller delvist sammenfaldende.

I bilag 2 er der udarbejdet en oversigt over en række af de mest relevante standarder indenfor miljøanalyser af jord- og vandprøver. Oversigten beskriver stofnavn, CAS-nr., forkortelser, stofgruppe, bruttoformel, molvægt m.m. samt, hvilke enkeltkomponenter de enkelte standarder medtager. Bilaget indeholder også en angivelse af, hvilke enkeltkomponenter de danske regler for drikkevand, grundvand og jord på nuværende tidspunkt (maj 2023) omfatter.

3.2 Oversigt over kommercielt tilgængelige analysemetoder

De gennemførte undersøgelser har vist, at de metoder, som på nuværende tidspunkt anvendes og udbydes på de kommercielle laboratorier, kan inddeles i en række grupper, som det fremgår af nedenstående tabel 3.1. De enkelte metoder beskrives yderligere senere i dette afsnit.

Type	Analysemetoder	Karakteristika
Target analyser (Specifik analyse for enkeltstoffer)	LC-MS/MS	<p>Kvantitative metoder rettet mod navngivne enkeltstoffer. Udbydes typisk i akkrediterede analysepakker med et varierende antal enkeltstoffer.</p> <p>Væskeprøver analyseres enten direkte eller efter en prøvepræparation/opkoncentrering.</p> <p>Faste matricer ekstraheres med et organisk solvent, og solventet analyseres efterfølgende som en væskeprøve.</p>
Gruppemetoder	AOF EOF (TOF)	<p>Metoder baseret på analyse for totalfluorid i en prøve.</p> <p>Prøven opvarmes kraftigt, hvorved organiske fluorforbindelser dekomponerer, og indholdet af organisk fluorid omdannes til hydrogenfluorid (HF). Forbrændingsgasserne og herunder det dannede hydrogenfluorid opsamles i en absorptionsopløsning, som efterfølgende analyseres for indhold af fluorid ved ionkromatografi (IC).</p> <p>Faste matricer kan enten afbrændes direkte (TOF) eller ekstraheres (EOF) forud for afbrænding. Vandige matricer opkoncentreres på en kuladsorbent forud for afbrænding (AOF).</p> <p>Resultaterne vil ofte være akkrediterede.</p>
"Total Oxidizable Precursors"	LC-MS/MS TOP	<p>Til at vurdere eventuel tilstedeværelse af større PFAS-forbindelser (f.eks. oligomerer eller telomerer), som ikke dækkes af de normale target-analysepakker, er der udviklet en metode til forceret omdannelse af eventuelle PFAS precursorer.</p> <p>Metoden er en kombination af de normale target-analyser før og efter den forcerede oxidation af prøven. Ved at sammenligne resultaterne før og efter kan man få et indtryk af, om prøven indeholder væsentlige mængder af organiske PFAS-forbindelser, som ikke er dækket af de normale target-analysepakker.</p> <p>De kemiske reaktioner og slutresultatet vil afhænge af indholdet af PFAS-forbindelser, andre stoffer i prøven etc.</p>
Suspect Screening/ Non-target metoder	LC-HR-MS/MS	<p>Siden 2020 er to analysemetoder, som hidtil primært har været anvendt forskningsmæssigt, begyndt at vinde indpas på de kommercielle laboratorier.</p> <p>Metoderne er baseret på HR-MS-detektion og giver en meget høj masseopløsning, som kan bruges til at identificere ukendte stoffer i en prøve.</p> <p>Metoderne kan også anvendes til target-analyser og give fuldt kvantificerede resultater, hvis referencestandarder for identificerede enkeltkomponenter er tilgængelige. Såfremt referencer ikke kan skaffes, vil kvantificering normalt være forbundet med betydelige usikkerheder.</p>

Table 3.1: Oversigt over metoder til brug for PFAS-analyser.

Alle de i tabel 3.1 nævnte metoder er til rådighed på danske kommercielle laboratorier bortset fra så vidt vides Orbitrap-metoden.

3.2.1 Beskrivelse af target metoder (specifik analyse for enkeltstoffer)

Som navnet siger, er denne type metoder karakteriseret ved, at der analyseres efter på forhånd udpegede enkeltstoffer. Fra laboratoriernes side er stofferne oftest samlet i analysepakker. Analysepakkerne reflekterer normalt den gældende lovgivning, men der tilbydes også udvidede pakker med flere enkeltkomponenter.

På nuværende tidspunkt tilbydes analysepakker med op til 70-80 PFAS-enkeltstoffer. Antallet af enkeltkomponenter i de største pakker kan forventes at stige i de kommende år i takt med udvidet kendskab til brugen af PFAS og tiltag i lovgivningen.

Analyserne vil normalt kunne tilbydes som akkrediterede analyser og basere sig på LC-MS/MS teknologi (væskekromatografi med masseselektiv detektion).

Target analyser	Jordmatricer	Grundvand/ drikkevand	Overfladevand
Metode	LC-MS/MS	LC-MS/MS	LC-MS/MS
Metodestandarder	ASTM D7968-17a DIN 38414-14:2011 US EPA 1633 Draft	DIN 38407-42:2011 US EPA 533 US EPA 537.1 US EPA 1633 Draft ASTM D7979-19 ASTM D8421-21 US EPA 8327 ISO 25101:2009 ISO 21675:2019 PrEN17892	DIN 38407-42:2011 US EPA 533 US EPA 537.1 US EPA 1633 Draft ASTM D7979-19 ASTM D8421-21 US EPA 8327 ISO 25101:2009 ISO 21675:2019
Emballage	HDPP	HDPP-flasker	HDPP-flasker
Prøveholdbarhed på køl/frys	60 dage	60 dage	60 dage
Detektionsgrænser**	0,05-0,4 µg/kg TS	0,2-50 ng/l	0,2-50 ng/l
Analyseusikkerhed*	Typisk 20-30%	Typisk 20-30%	Typisk 20-30%
Mulighed for akkredite- ring	Ja	Ja	Ja
Fordele	Meget udbredt me- tode. Hurtig analysetid. Standardmetode.	DIN 38407 er meget udbredt på danske la- boratorier. Hurtig analysetid. Standardmetode	DIN 38407 er meget udbredt på danske la- boratorier. Hurtig analysetid. Standardmetode
Ulemper	Kun på forhånd valgte stoffer bliver analyseret.	Kun på forhånd valgte stoffer bliver analyseret.	Kun på forhånd valgte stoffer bliver analyseret.

Tabel 3.2: Specifikationer for metoder til target analyser

*: Analyseusikkerhed på K=2 niveau svarende til 95% konfidensinterval

** : Afhænger af instrumentfølsomhed, prøvesammensætning og blindniveauer

I tabel 3.2 ses en oversigt med karakteristika for target analyser på PFAS-området (anbefalet emballage, holdbarhed, akkrediteringsmuligheder etc.). Tabellen indeholder også en oversigt over en række publicerede metodestandarder. I forbindelse med analyse for enkeltstoffer er det vigtigt at være opmærksom på, hvorvidt de anvendte metoder og dermed de rapporterede resultater er baseret på kvantificering af enkelt-isomerer, som f.eks. lineære forbindelser eller om resultaterne også medtager et eventuelt indhold af forgrenede isomerer af de samme stoffer. Afhængig af hvilke produktionsmetode, der er anvendt ved produktionen af PFAS-produktet, kan der være stor forskel i de relative indhold af lineære og forgrenede isomerer i et produkt og dermed også i miljøprøver forurenet med det pågældende produkt.

3.2.2 Beskrivelse af gruppemetoder

Denne type analyser udnytter, at alle PFAS-forbindelser indeholder fluor, og at man efter destruktion af de organiske fluorholdige forbindelser kan bestemme den totale mængde fluorid i prøven fra disse forbindelser. Ved at indføre et vasketrin før selve analysen kan uorganisk fluorid fjernes. Resultatet af analysen vil derefter repræsentere mængden af organisk fluorid.

Metoderne har analyseprincip og fremgangsmåde til fælles. De eneste forskelle ved analysen er knyttet til prøvepræparationen forud for den enkelte analyse.

Det centrale ved gruppemetoder er, at prøven opvarmes til 900-1.100 °C, hvorved alle organiske fluorholdige stoffer bliver nedbrudt. Fluoridholdet ender som hydrogenfluorid i luftstrømmen fra processen. Luftstrømmen ledes gennem en svag basisk opløsning, hvor hydrogenfluorid opsamles. Væsken analyseres efterfølgende for fluorid ved ionkromatografisk analyse.

Faststofprøver kan ekstraheres med et egnet solvent, som herefter analyseres efter fremgangsmåden nævnt overfor. Resultatet angives som Extractable Organic Fluoride (EOF). Væskeprøver kan opkoncentreres ved adsorption på en fast fase forud for analyse. Resultatet angives i disse tilfælde som "Absorbable Organic Fluoride" (AOF). Det er vigtigt at være opmærksom på, at specielt kortkædede PFAS-forbindelser kan have dårlige adsorptionseffektivitet til matricen og derfor underestimeres ved den efterfølgende analyse.

Det er endvidere muligt at analysere en prøve uden forudgående prøvepræparation. Metoden betegnes i givet fald TOF (Total Organic Fluoride). På grund af den manglende prøvepræparation vil det normalt betyde en højere detektionsgrænse sammenlignet med AOF og EOF.

Fælles for alle metoderne er, at der i forbindelse med analysen, er indlagt et trin, hvor prøven vaskes/ekstraheres med vand for at fjerne eventuelle uorganiske fluorforbindelser før selve opvarmningen.

Gruppemetoder	Jordmatricer	Grundvand/ drikkevand	Overfladevand
Metode	EOF (TOF)	AOF	AOF
Metodestandarder	DIN EN ISO 9562 (AOX)	DIN 38409-59:2020-11, Draft	DIN 38409-59:2020-11, Draft
	DIN EN ISO 9562 (AOX)	DIN EN ISO 9562 (AOX)	DIN EN ISO 9562 (AOX)
	DIN 51723	DIN 51723	DIN 51723
	DS/EN ISO 10304-1:2009	DS/EN ISO 10304-1:2009	DS/EN ISO 10304-1:2009
Emballage	Plast (HDPP)	Plast (HDPP)	Plast (HDPP)
Prøveholdbarhed på køl	60 dage	60 dage	60 dage
Detektionsgrænser**	0,05 mg F/kg (TOF) 0,02 mg F/kg (EOF)	0,05 mg/l (TOF) 0,001-0,01 mgF/L (AOF)	0,05 mg/l (TOF) 0,001-0,01 mgF/L (AOF)
Analyseusikkerhed*	Typisk 20-30%	Typisk 20-30%	Typisk 20-30%
Mulighed for akkreditering	Nej	Ja (AOF)	Ja (AOF)
Fordele	Omfatter alt organisk fluorid i prøven. Hurtig analysetid.	Omfatter alt organisk fluorid i prøven. Hurtig analysetid.	Omfatter alt organisk fluorid i prøven. Hurtig analysetid.
Ulemper	Ikke stofselektivitet. Ingen standardiserede metoder til EOF og TOF.	Ikke stofselektivitet.	Ikke stofselektivitet.

Tabel 3.3: Specifikationer for metoder til gruppemetoder (analyse for totalfluorid)

*: Analyseusikkerhed på K=2 niveau svarende til 95% konfidensinterval

** : Afhænger af instrumentfølsomhed og blindniveauer

AOX: Absorbable organic halogen (chlor, brom og iod)

Den ionkromatografiske analysemetode er på nuværende tidspunkt ikke så følsom (højere detektionsgrænse) som f.eks. de LC-MS/MS metoder, der anvendes til target-analyser. Ved lave indhold af PFAS-forbindelser kan det derfor være vanskeligt at sammenligne resultater fra target-analyser med resultater fra gruppemetoderne, men i mange tilfælde vil det være muligt at få et indtryk af, om target-analyserne har vist hele indholdet af PFAS-forbindelser i prøven, eller om der eventuelt er organiske fluorforbindelser til stede i prøven, som ikke er identificeret ved target-analyserne.

Den enkleste fremgangsmåde i forbindelse med en sådan sammenligning er at omregne de målte koncentrationer fundet ved target-analyserne til et fluoridindhold. Da fluoridindholdet varierer i forskellige PFAS molekyler, er det nødvendigt at lave beregningen for alle påviste PFAS-stoffer og summere bidraget fra de enkelte stoffer.

I eksemplet herunder er beregningen lavet for en prøve med 4 påviste PFAS-forbindelser:

PFAS forbindelse	Formel	Molmasse (g/mol)	Indhold fluor* (molmasse)	Målt koncentration (µg/L)	Fluorid omregnet** (µg/L)
PFOS	C ₈ HF ₁₇ O ₃ S	500,13	323,0	80	51,7
6:2 FTS	C ₈ H ₅ F ₁₃ O ₃ S	428,2	247,0	80	46,1
PFOA	C ₈ HF ₁₅ O ₂	414,1	285,0	3,2	2,2
PFPeA	C ₅ HF ₉ O ₂	264,1	171,0	0,027	0,02
SUM				163,27 (160)	100,02 (100)

Tablet 3.4: Omregning af målt PFAS koncentration til fluorid.

*: Eksempel. PFOS: 17 * 19 g/mol (molmasse fluor) = 323 g/mol

** : Eksempel PFOS: 80 µg/L * (323/500,13) = 51,7 µg/L

Hvis der efter bestemmelse af organisk fluorid er en differens ("skyggeindhold") i forhold til den bestemte koncentration af enkelte PFAS-forbindelser målt ved target-analyser og efterfølgende supplerende analyser ikke har været i stand til at redegøre herfor, skal man være opmærksom på, at andre organiske fluorholdige forbindelser kan være årsagen. Det kan f.eks. være en række fluorholdige pesticider eller de meget kortkædede PFAS-forbindelser som TFA (Trifluoreddikesyre) og TFMS (Trifluormetansulfonsyre). Sidstnævnte stoffer har fået stigende opmærksomhed de senere år som mulig årsag til "skyggeindhold" af organisk fluor.

Se eventuelt omtale af kommende analysemuligheder i afsnit 7.

3.2.3 Total Oxidizable Precursors (TOP)

Der findes som tidligere nævnt tusindvis af PFAS-forbindelser, og det er ikke analytisk muligt at identificere alle.

I miljøet kan PFAS-precursorer som f.eks. fluortelomere omdannes til andre perfluorerede stoffer. Dette danner grundlaget for en række prøvepræparationsmetoder, som blev udviklet omkring 2010-2015. Houtz og Sedlak (2012) udviklede en laboratoriemetode, som blev benævnt TOP (Total Oxidizable Precursors). Metoden er baseret på kemisk oxidation ved hjælp af varmt persulfat i en alkalisk opløsning. Ved at sammenligne analyseresultater før og efter prøven har været udsat for den kemiske oxidation er det muligt at vurdere, om prøven indeholder betydende mængder precursorer, som senere ved naturlige processer kan omdannes til eksempelvis PFOS eller andre "dead-end" forbindelser (Miljøstyrelsen 2016). Ved reaktionen dannes hydroxylradikaler, der reagerer med både fluortelomere og sulfonsyre-precursorer, (eksempelvis perfluorerede forbindelser med funktionelle grupper som PFOSA, N-EtFOSE, N-EtFOSAA, m.fl. som kan omdannes til perfluorerede sulfonsyrer – PFSA'er), herunder PFOS.

Metoden er optimeret, så de såkaldte "dead-end" PFAS-forbindelser ikke skulle blive påvirket. Det betyder, at oprindeligt indhold af PFCA'er og PFSA'er (se tabel 2.1) i prøverne skulle forblive uberørt. Optimeringen omfatter f.eks. reaktionstid, mængde af tilsat reaktanter (oxidationsmiddel) etc.

Sulfonamid- og sulfonsyre-precursorer vil blive omdannet til de tilsvarende PFSA'er (dvs. perfluorsulfonsyrer). Eksempelvis vil PreFOS (perfluorooctanesulfonate precursorer) have PFOS som slut-reaktionsprodukt.

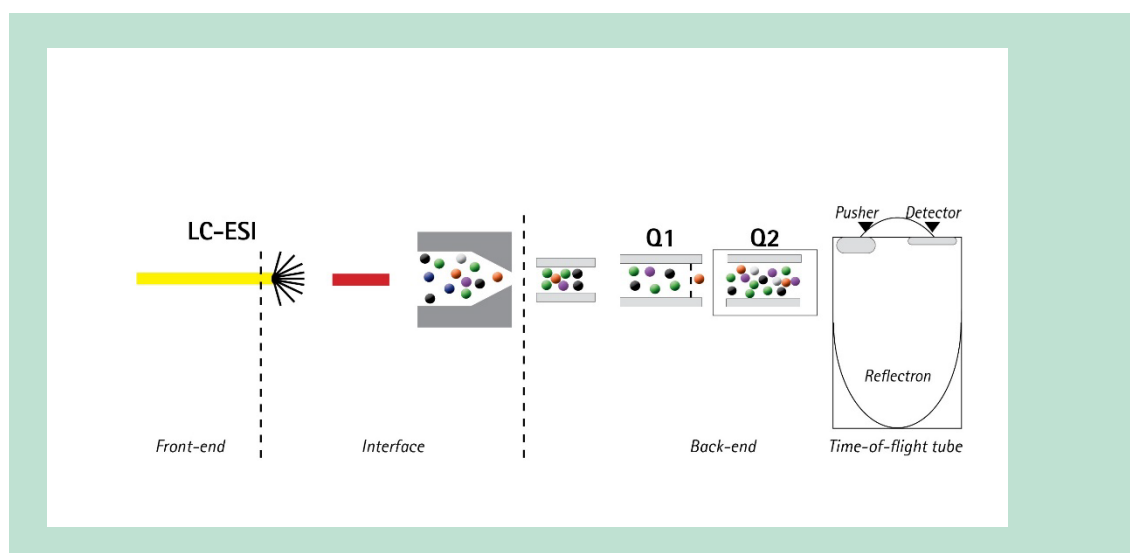
Nedbrydningen af fluortelomer-forbindelser er mere kompleks, og der dannes normalt en række PFCA'er. Ved spikede prøver med tilsat kendt indhold af PFAS-forbindelser er der observeret genfinding på 75-110% med en tendens til, at kortere fluortelomerer giver lavere udbytte.

Indholdet af precursorer som f.eks. 6:2 FTS eller PFOSA kan bruges som en indikator for forløbet af oxidationen, idet precursoren bør være fuldstændig oxideret (nedbrudt) efter processen.

3.2.4 Suspect Screening/Non-target metoder

Siden 2020 er der blevet introduceret to analyseprincipper på det danske marked, som grundlæggende adskiller sig fra de hidtidigt anvendte metoder. Begge metoder er såkaldte højopløselige massespektrometrimetoder (HRMS). Metoderne kaldes specifikt LC-QTOF og LC-Orbitrap.

Figuren herunder illustrer funktionsprincippet ved en LC-QTOF. LC-delen er en traditionel væskrokromatograf, hvor der sker en tidlig adskillelse af stoffer i den indsprøjtede prøve. Den første quadropol (Q1), er i modsætning til en traditionel LC-MS/MS analyse, ikke selekterende på masser. Det betyder, at alle stoffer, som kommer ind i apparatet i princippet, tillades analyseret i en LC-QTOF. I Q2 sker der en fragmentation af "moderstofferne". Fragmenter og moderstof entrer derefter detektor-tuben. LC-QTOF metoden udnytter, at molekyler og fragment-ioner vil have forskellig hastighed, hvis de påvirkes af samme kinetiske energi. Ved at bestemme "flyvetiden" fra pusher til detektor ("Time-Of-Flight") kan man bestemme massen med meget stor nøjagtighed.



Figur 3.1: Skematisk illustration af QTOF metoden.

LC-Orbitrap systemer udnytter, at molekyler og fragment-ioner vil oscillere med forskellig frekvens i et elektrisk felt, og at frekvensen er en funktion af massen af fragmenterne. Som for QTOF-systemer opnås der derved en meget præcis bestemmelse af massen.

Både QTOF og Orbitrap system kan anvendes som fuldt kvantitative systemer, hvis analysen suppleres med referencestoffer af de analyserede forbindelser, men systemernes største styrke ligger i den meget præcise massebestemmelse (heraf navnet højopløselig MS eller high resolution HR-MS), som kan bruges til at identificere ukendte stoffer i prøverne, dvs. non-target/suspect screening analyser.

Metoderne har desuden den store fordel, at man kan opsamle data for de mange ukendte stoffer i prøverne uden, at det går ud over hverken analysetid eller følsomhed (detektionsgrænse), og at man kan re-analysere datafilerne, hvis der f.eks. skulle opstå viden om potentielt betænkelige stoffer på et senere tidspunkt.

Suspect Screening dækker over det begreb, at man sammensætter "analysepakker" af på forhånd udvalgte stoffer, som man erfaringsmæssigt ved kan forekomme i spildevand eller andre matricer. Ud fra de udpegede stoffers analytiske karakteristika (retentionstid, masse, fragmentationsmønstre etc.) bliver datafilerne fra analysen gennem søgt for stofferne i suspect screeningpakken. Suspect screeningpakker kan være meget store (1000+ forbindelser). Samme analysepakke kan uden problemer indeholde både pesticider, lægemidler og industrikemikalier.

Da det normalt kun er muligt at købe referencestoffer for et fåtal af de stoffer, der analyseres for, vil kvantifikation af de øvrige stoffer være forbundet med meget store usikkerheder på koncentrationsbestemmelsen. Der findes metoder til estimering af koncentrationer af stoffer, hvor der ikke med-analyses referencestoffer, men undersøgelser har vist, at forskellen mellem en estimeret koncentration og den korrekte koncentration ofte kan være 10-100 gange eller mere, når analyse foretages uden referencestoffer.

Non-Target beskriver, at der analyseres "fuldstændigt i blinde" forstået på den måde, at man ikke kigger efter bestemte stoffer, men meget bredt og uden forudgående viden om f.eks. forekomst i den aktuelle matrice. Identifikationen af enkelte stoffer sker på baggrund af massebestemmelsen af moderstof og fragmentationer. Det er vigtigt at være opmærksom på, at identifikationen ved såvel suspect screening som non-target analyser altid vil være forbundet med usikkerhed, hvis det ikke er muligt at skaffe en referencestandard.

Hvor det er muligt at skaffe referencestoffer, er detektionsgrænserne ved brug af HRMS systemer at sammenligne med detektionsgrænser ved LC-MS/MS metoderne. Der arbejdes i disse år intensivt på at forbedre estimererne for koncentrationsbestemmelse i de tilfælde, hvor der ikke kan skaffes referencestoffer, men ganske store usikkerheder må normalt forventes.

En række artikler (bl.a. Londhe et al, 2022) har peget på vigtigheden af at kunne skelne mellem lineære og forgrenede PFAS-forbindelser. Stoffernes isomeri påvirker både, hvordan stofferne fordeles i miljøet og deres toksiske egenskaber. De fysiske/kemiske egenskaber har også stor betydning for effektiviteten af rensemetoder og er dermed centrale i forbindelse med planlægning af remediering. Det viser sig også, at kendskab til isomeri kan anvendes til at spore oprindelsen/producenten af en PFAS-blanding (Benskin et al, 2010) og evt. til at adskille flere PFAS-forureninger på samme lokalitet.

HRMS baserede metoder gør det muligt at danne et "kemisk fingeraftryk" af en given PFAS forekomst og tilvejebringe viden om f.eks. fordelingen af lineære og forgrenede isomere forbindelser til brug for ovenstående. Det kemiske fingeraftryk indeholder langt flere informationer, end man vil få ved blot at sammenligne profilen af f.eks. PFAS22, idet langt flere stoffer kan blive inddraget.

3.3 Udbud af kommercielt tilgængelige analysemetoder

Med henblik på at indhente informationer om de metoder, som aktuelt benyttes på danske og udenlandske kommercielle laboratorier, er der rettet henvendelse til et udvalg af analyselaboratorier. Fem danske kommercielle miljølaboratorier er således blevet kontaktet, ligesom der er identificeret og udvalgt syv udenlandske laboratorier, som ikke er repræsenteret på det danske marked. Alle laboratorier har modtaget det samme spørgeskema, som er blevet udsendt via "SurveyXact by Ramboll", som er et værktøj til oprettelse og udsendelse af spørgeskemaer.

Spørgeskemaet indeholdt spørgsmål omkring udbudte analysemetoder, matricer, akkrediteringsstatus, detektionsgrænser m.m. Resultaterne fra spørgeskemaet er vedlagt denne rapport som bilag 3.

Der blev specifikt spurgt om, hvorvidt laboratorierne udbød en eller flere af nedenstående analysemetoder:

- LC/MS/MS (Væskekromatografi med masseselektiv detektion)
- HRMS (Højopløselig massespektometri)
- TOP ("Total oxidizable precursors")
- TOF ("Total Organic Fluoride")
- EOF ("Extractable Organic Fluoride")
- AOF ("Absorbable Organic Fluoride")
- PIGE ("Proton Induced Gamma-ray Emission", se evt. afsnit 7)

Der blev i alt modtaget svar fra syv laboratorier. Af de kontaktede fem danske laboratorier blev der modtaget svar fra alle fem. Et laboratorium anførte, at de ikke selv udfører PFAS-analyser, men tilbyder analysen via underleverandører.

I nedenstående tabel 3.5 er resultaterne af spørgeundersøgelsen samlet. Der er seks laboratorier, der har svaret, hvilke analyser de tilbyder for PFAS i de enkelte analysemedier. Det er 4 danske og to udenlandske laboratorier.

	Spildevand	Drikkevand/ grundvand	Overfladevand	Jord
LC/MC/MC	6	6	6	6
HRMS	1	1	1	1
TOP	4	5	5	4
TOF	2	2	2	0
EOF	0	0	0	2
AOF	3	3	3	0
PIGE	0	0	0	0

Tabel 3.5. Resultat af spørgeskemaundersøgelsen.

Som det fremgår, er LC/MS/MS den helt dominerede metode (TOP-analysen er også baseret på LC/MS/MS). De såkaldte gruppemetoder (TOF, AOF, EOF) udbydes i mindre omfang. HRMS (højopløselig) udbydes kun af ét af de i denne undersøgelse kontaktede laboratorier.

4. Vidensopsamling fra analyser udført i Danmark

4.1 Metode for vidensopsamling

I samarbejde med styregruppen for projektet blev der opstillet en liste med et repræsentativt udsnit af interessenter i Danmark, der arbejder med PFAS-analyser. Listen omfattede Regionerne, Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelsen, GEUS, VMR, Københavns Universitet, Aarhus universitet, Miljøstyrelsen, Teknologisk Institut, DTU samt udvalgte vandforsyninger (Hovedstadsområdet Forsyningsselskab, Vandcenter Syd og Aarhus Vand).

De enkelte interessenter blev kontaktet med det formål at indsamle oplysninger om, hvilke forskellige PFAS-analysemetoder de frem til foråret 2022 havde fået analyseret miljøprøver med. Forespørgslen omfattede både jord, grundvand/drikkevand og overfladevand.

Formålet med denne del af undersøgelsen var ikke at modtage en opgørelse over det samlede antal af udførte analyser, men at få et indtryk af de anvendte metoder med fokus på metoder, som ikke anvendes rutinemæssigt. I forbindelse med kontakten til interessenterne blev der således spurgt specifikt ind til analysemetoderne TOP, AOF, EOF og PIGE og andre analysemetoder.

4.2 Analysemetoder udført i Danmark

Tilbagemeldingerne fra de udvalgte interessenter viste samlet, at der næsten udelukkende er udført PFAS-analyser for PFAS 12/22 i henhold til gældende kriterier for jord, grund- og drikkevand. Spørgeskemaundersøgelsen blev udført i juni 2022 og er derfor status på daværende tidspunkt.

Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse har i 2016 (Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse, 2016) udført 20 analyser af grundvandsprøver for 12 PFAS, 15 PFAS, TOP-analyse, PIGE og AOF. Umiddelbart har stikprøveundersøgelsen indikeret, at der findes precursorer i grundvandsprøver fra Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelsens arealer, men at niveauerne er forholdsvis lave. Herudover blev det konstateret, at 6:2 FTS (omfattet af Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterium) er en potential precursor og kan transformeres til PFCA-forbindelser. Transformation af 6:2 FTS til PFCA-forbindelser vil dog ikke medføre en nettostigning i sumværdien for de 12 PFAS-forbindelser, der blev undersøgt for i 2016.

Umiddelbart har stikprøveundersøgelsen indikeret, at der i nogle grundvandsprøver fra Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelsens arealer kan være et forholdsvis lavt indhold af ukendte PFAS-forbindelser. For de undersøgte grundvandsprøver fra Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelsens arealer blev det således vurderet, at der ikke er tale om en større ukendt pulje af PFAS-forbindelser (Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelsen, 2016).

Konklusionen i forhold til de anvendte analysemetoder ved undersøgelsen i 2016 var, at alle tre teknikker til karakterisering af fluorholdige forbindelser - TOP, PIGE og AOF – på daværende tidspunkt var forholdsvis nye og stadig under udvikling, men vurderes samtidig at være et væsentligt supplement til standard LC-MS/MS analyser (Target-metoden) ved vurdering af kildestyrke og forureningsfaner og især ved afværgetiltag og opstilling af succeskriterier for afværgeforanstaltninger (Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelsen, 2016).

Regionerne har erfaring med TOP-analyse på vandprøver, og har lavet en samlet evaluering af metoden i 2018 (VMR, 2018). Regionerne havde på daværende tidspunkt testet TOP-analysen på udvalgte lokaliteter og fået udført TOP-analyser på ca. 57 grundvandsprøver fra ca. 29 lokaliteter. Hver TOP-analyse bestod af en før-analyse (standardanalyse af PFAS med 21 forbindelser), og en efter-analyse (oxidation med persulfat-standard-analyse af PFAS med 21 forbindelser efter oxidation).

Regionerne konkluderede i 2018, at der er en del usikkerhed på TOP-analyserne, der blandt andet blev argumenteret ud fra, at nogle af PFAS-forbindelserne havde en lavere koncentration efter TOP-analysen, end før der blev udført TOP-analyse på prøven. Regionernes undersøgelse viste, at det kun var på enkelte lokaliteter, at der kunne påvises et væsentligt forhøjet indhold af PFAS-forbindelser efter TOP analysen. Det blev ligeledes konkluderet, at der kun sjældent blev påvist andre PFAS-forbindelser end de 12 PFAS-forbindelser, som i 2018 indgik i Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterium. Det blev desuden konkluderet, at TOP-analyserne ikke giver anledning til at forvente et højt niveau af PFAS-forbindelser, som ikke allerede identificeres ved at analyser for de 12 stoffer, som i 2018 indgik i sumkriteriet. Regionerne tilføjer i deres notat til ovenstående konklusioner: *"Men konklusionen er behæftet med stor usikkerhed og bør enten eftervises med TOP-analysen, når denne er forbedret, eller med andre metoder."* (VMR, 2018).

GEUS oplyste, at der tilbage i 2020 og 2021 blev udtaget 145 vandprøver til TOP-analyse (GEUS, 2023). Heraf fremgår, at der ikke generelt ses en tendens til dannelse af de 12 PFAS-forbindelser (omfattet af daværende kriterium) ved oxidationen – med undtagelse af PFBA og måske PFPeA (de to kortkædede perfluorerede carboxylsyrer). For især PFBA er der langt flere fund ved TOP-analyse (23) end før TOP (4). I tre af de fire fund før TOP-analysen er indholdet dog ikke genfundet med TOP-analysen. Dette var også gældende selvom koncentrationen var højere end detektionsgrænsen for TOP-analysen, der generelt ligger på det dobbelte af detektionsgrænsen for standardanalysen. For PFOS er der langt flere fund uden oxidation (før TOP) end med oxidation.

Konklusionen på denne undersøgelse blev: *"Det er lidt vanskeligt at konkludere på resultatet af TOP-analyserne, men hvis princippet i metoden ellers virker på grundvandsprøver, ser det ikke umiddelbart ud til, at der generelt er en større pulje PFAS-precursorer til stede i prøverne"*. Derudover blev det konkluderet: *"Endvidere ser det ikke ud til at metoden er specielt velegnet til grundvandsprøver med lave koncentrationer af PFAS-forbindelser"* (GEUS 2023).

I forbindelse med dette projekt er der kigget ned i noget af det datamateriale, der ligger til grund for ovenstående vurderinger af, at anvendeligheden af TOP-analysen er usikker og med svingende analyseresultater. Det vurderes umiddelbart, at denne vurdering af TOP-metoden beror på, at en del af de vandprøver, der er omfattet af ovennævnte undersøgelser, har et meget begrænset indhold af PFAS, med det resultat, at der har været fokus på analyse-mæssige afvigelser på "småskala" niveau snarere end på det overordnede billede (tendenser), som TOP-metoden kan bidrage med.

5. Afprøvning af analysemetoder

5.1 Baggrund for valg af analysemetoder og testlokaliteter til afprøvning i projektet

Med udgangspunkt i den indhentede viden om analysemetoder blev der sammensat et analyseprogram. Foranlediget af de relative høje analyseomkostninger for nogle af analysemetoderne, er der indledningsvist udført analyser efter en såkaldt "grundpakke". På baggrund af analyseresultaterne for denne "grundpakke" blev udvalgte prøver efterfølgende analyseret med en supplerende analysepakke.

Da de adspurgte laboratorier ikke vendte tilbage med analysemetoder, der ikke allerede var omfattet af Eurofins' analyseprogram, er det valgt, at alle analyserne udføres ved Eurofins. I praksis er der anvendt en række laboratorier i Danmark, Sverige og Australien.

De to analysepakker er sammenfattet i nedenstående tabel 5.1.

Medie	Grundpakke	Antal prøver – grundpakke	Supplerende analysepakke	Antal prøver – supplerende analysepakke
Grundvand	PFAS 35	4	PFAS 75	3
	PFAS 30 TOP		Q-TOF	
	AOF			
Overfladevand/øvelsesvand	PFAS 35	2	PFAS 75	1
	PFAS 30 TOP		Q-TOF	
	AOF			
Jord	PFAS-35	2	PFAS 75	1
	PFAS 28 TOP		Q-TOF	
	EOF			
Blindprøver grundvand	PFAS 35	4	-	-

Tabel 5.1. Analysemetoder omfattet af henholdsvis "grundpakke" og "supplerende analysepakke"

Af tabel 5.1 fremgår analyseprogram og antallet af jordprøver, grund- og overfladevandprøver, der er analyseret for hhv. grundpakken og supplerende analyser. Som det ses, er antallet af analyser relativt begrænset, hvilket hænger sammen med projektets samlede økonomi og det forhold, at det er valgt, at de udførte analyser alene skal bruges til at underbygge de teoretiske betragtninger omkring de enkelte analysemetoder.

Antallet af PFAS-forbindelser i TOP-analysen for vand- og jordprøver er hhv. 30 stk. og 28 stk. da analyselaboratoriet ikke kunne tilbyde TOP-analyse på alle de PFAS-forbindelser, der er omfattet af PFAS 35. Det er ligeledes ikke alle PFAS-forbindelser i Miljøstyrelsens kriterium for PFAS 22, der er omfattet af TOP-analysen. De PFAS-forbindelser, der ikke er omfattet af

TOP-analysen, er forbindelser med længere kulstofkædelængder. Dette er uproblematisk i forhold til brugen af metoden, idet nedbrydningen af precursorer typisk forløber til stoffer med kortere kulstofkædelængder – de såkaldte “dead-end” forbindelser.

I forbindelse med prøvetagningen af grundvand fra borerne (4 stk.) er der udtaget blindprøver for at sikre, at prøvetagningsudstyr ikke havde kontamineret vandprøverne med PFAS. Blindprøverne blev analyseret for PFAS 35 og viste ikke indhold af PFAS 35 over analysemetodens detektionsgrænser.

Ved prøvetagning af vand- og jordprøver samt blindprøver blev der fulgt en ensartet prøvetagningsprocedure med fokus på anvendt udstyr, rengøring af udstyr, handsker, påklædning osv. Formålet med denne procedure er at minimere risikoen for krydskontaminering af prøverne.

5.2 Kort beskrivelse af testlokaliteter

Regionerne og Forsvarsministeriet Ejendomsstyrelse, som er med i dette TUP-projekt, har meldt egnede testlokaliteter ind i en fælles pulje af PFAS-lokaliteter. Kriterierne for, hvilke PFAS-lokaliteter, der kunne meldes ind i puljen, var bred med henblik på at favne PFAS-forurening i både jord, grundvand og overfladevand samt forskellige brancher og lokaliteter med høje og lave forureningskoncentrationer. Herunder er der en kort beskrivelse af de udvalgte lokaliteter, der afslutningsvist er sammenfattet i tabel 5.2.

Tingvej 18, Herning (Region Midtjylland)

Der har været forkromingsanstalt på denne lokalitet i perioden 1959-2010. Tidligere undersøgelser har påvist grundvandsforurening med PFAS. Det højeste indhold af PFAS ved de tidligere undersøgelser er påvist i boring B1_T18, og indholdet i denne boring domineres altovervejende af PFOS. Indholdet af PFAS i grundvandet er på op til 2.000 gange over Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterium for PFAS 22.

Denne lokalitet er udvalgt på grund af det høje indhold af PFAS, der domineres af PFOS. Derudover er lokaliteten udvalgt med henblik på at afdække branchen “forkromingsanstalt”.

Der er i forbindelse med dette TUP-projekt analyseret en vandprøve fra boring B1_T18 (filteret 2,0-4,0 m u.t.) for både grundpakken og den supplerende analysepakke. Der er udført en supplerende boring (B412) ved siden af den eksisterende boring B1_T18, hvorfra Region Midtjylland har fået analyseret jordprøver fra terræn til bund af boring. På baggrund af disse analyseresultater er jordprøven B412/1,0 m u.t. udvalgt til analyse for grundpakken.

Brændevej 2, Tønder (Region Syddanmark)

Der har været deponi på denne lokalitet i perioden 1972-1983. Tidligere undersøgelse har påvist grundvandsforurening med flere forureningstyper, herunder PFAS. Det højeste, men relative lave indhold af PFAS, er påvist i vandprøve udtaget fra boring B5 centralt i lossepladsen samt i mindre søer/vandhuller beliggende nord for lossepladsen. Indholdet af PFAS i grundvandet er på op til 2 gange Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterium for PFAS 22, mens indholdet af PFOS i overfladevandet overskrider kvalitetskravet med op til 10 gange.

Denne lokalitet er udvalgt med henblik på at afdække branchen “deponier”. Derudover er lokaliteten udvalgt med henblik på at afdække, om der ved anvendelse af supplerende analysemetoder kan påvises en pulje af PFAS-forbindelser, der ikke er påvist ved “standard”-analyserne for PFAS 12/22.

Der er i forbindelse med dette TUP-projekt analyseret vandprøve fra boring B5 (filter 4,5-6,5 m u.t.) samt mindre sø nord for lossepladsen (SØ2) til analyse for grundpakken. På baggrund af

analyseresultaterne for grundpakken er det valgt ikke at udføre den supplerende analysepakke på disse prøver.

Seedorffs Vænge, Frederiksberg (Region Hovedstaden)

Der har været papirfabrik på denne lokalitet i perioden 1880-1975. Tidligere undersøgelse har påvist grundvandsforurening med flere forureningstyper, herunder PFAS. Det højeste, men relative lave indhold af PFAS, er påvist i vandprøve udtaget fra boring B106, hvor indholdet af PFAS i grundvandet er 17 gange over Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterium for PFAS 4. Indholdet af PFAS i grundvandet er under Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterium for PFAS 22.

Denne lokalitet er udvalgt med henblik på at afdække branchen "papirfabrik". Da der er tale om en central bynær lokalitet, kan det påviste indhold af PFAS i grundvandet afspejle en generel forureningspåvirkning relateret til industrirelaterede aktiviteter i området og på lokaliteten. Der ses lave indhold af PFAS i flere af vandprøverne udtaget fra boringer fordelt på ejendommen. Derudover er lokaliteten udvalgt med henblik på at afdække, om der ved anvendelse af supplerende analysemetoder kan påvises en pulje af PFAS-forbindelser, der ikke er påvist ved "standard"-analyserne for PFAS 12/22.

Der er i forbindelse med dette TUP-projekt analyseret vandprøve fra boring B106 (filtersat 3,0-5,0 m u.t.) for både grundpakken og den supplerende analysepakke.

Brandøvelsesplads Hvims (Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse)

Der har været brandøvelsesplads på denne lokalitet i perioden 1995 til nu. Tidligere undersøgelser har påvist jord- og grundvandsforurening med PFAS. Naboejendom har ligeledes været anvendt til brandøvelsesplads (Nordjysk Beredskab), der har været på stedet siden 1960'erne. De to øvelsespladser deles om anlæg til opsamling/recirkulering af øvelsesvand (anlæg 9), der blev etableret i 1980'erne. Det højeste indhold af PFAS i grundvandet er påvist i boring B108. Der er udtaget få jordprøver til analyse for PFAS ved de tidligere undersøgelser, hvor der højeste indhold af PFAS i jord er påvist terrænnært ved boring B202. Derudover er der påvist PFAS i forbindelse med opsamling/recirkulering (anlæg 9) af det vand, der anvendes til øvelserne på lokaliteten. Indholdet af PFAS i grundvandet er på op til 1.300 gange Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterium for PFAS 22, mens indholdet af PFOS i øvelsesvandet overskrider kvalitetskravet for overfladevand med op til 1.400 gange.

Denne lokalitet er udvalgt med henblik på at afdække branchen "brandøvelsesplads" samt det relative høje indhold af PFAS, der er i grundvand, jord og "øvelsesvand". Både jord og grundvand domineres af PFOS, men der er også påvist indhold af de øvrige PFAS-forbindelser, mens der i øvelsesvandet ses dominans af PFAS-forbindelsen 6:2 FTS.

Der er i forbindelse med dette TUP-projekt analyseret vandprøve fra boring B108 (filtersat 1,0-3,0 m u.t.), overfladejord ved boring B202 (0-0,1 m u.t.) samt vandprøve af recirkuleret øvelsesvand (anlæg 9). Alle tre prøver er analyse for både grundpakke og den supplerende analysepakke.

Overfladejordprøven er udtaget ved nedstik (0-0,1 m u.t.) i jorden umiddelbart rundt om den eksisterende boring B202. Jorden er efterfølgende homogeniseret i en rilsanpose og fordelt i prøvetagningsemballagen.

5.3 Sammenfattende tabel over testlokaliteter

De udvalgte testlokaliteter, jord- og vandprøver samt analyseomfang fremgår af nedenstående sammenfattende tabel 5.2.

Branche	Begrundelse	Medie for prøvetagning	Grundpakke	Supplerende analysepakke
Forkromning	Højt indhold af PFAS i grundvand.	Vandprøve (B1_T18) Jord fra boring (B412)	B1_T18 B412	B1_T18 -
Deponi	Lavt indhold af PFAS i grund- og overfladevand. Afdækning af mulig ukendt PFAS-pulje.	Vandprøve fra B5 Overfladevand fra Sø	B5 Sø2	- -
Papirfabrik	Branche (papirfabrik) med lille undersøgelseserfaring. Lavt indhold af PFAS i grundvand. Afdækning af mulig ukendt PFAS-pulje.	Vandprøve fra B106	B106	B106
Brandøvelsesplads	Højt indhold af PFAS i grundvand, overfladejord og øvelsesvand. Stort antal PFAS i prøverne, der både domineres af PFOS (jord og grundvand) og 6:2 FTS (øvelsesvand).	Vandprøve B108 Overfladejord B202 Øvelsesvand fra anlæg 9	B108 B202 Anlæg 9	B108 B202 Anlæg 9

Tabel 5.2. Sammenfattende tabel over testlokaliteter samt analyserede jord- og vandprøver.

I den følgende del af rapporten anvendes følgende betegnelser for de enkelte prøver.

Betegnelse	Matrice	Branche	Lokalitet / ID
Vand 1	Grundvand	Forkromning	Tingvej 18 / B1_T18
Vand 2	Grundvandvand	Deponi	Brændevej 2 / B5
Vand 3	Overfladevand	Deponi	Brændevej 2 / Sø2
Vand 4	Grundvand	Papirfabrik	Seedorffs Vænge / B106
Vand 5	Grundvand	Brandskole	Hvims / B108
Vand 6	Sluknings-/ øvelsesvand	Brandskole	Hvims / Anlæg 9
Jord 1	Boringsprøve/1,0 m. ut	Forkromning	Tingvej 18 / B412
Jord 2	Overfladejord	Brandskole	Hvims / B202

Tabel 5.3: Oversigt over vand- og jordprøver.

5.4 Gennemgang og evaluering af output fra de enkelte analysemetoder

Resultaterne for vandprøver analyseret ved grundpakken er beskrevet herunder i afsnit 5.4.1 efterfulgt af en beskrivelse af resultaterne for de supplerende analyser i afsnit 5.4.2. Tilsvarende er jordprøver analyseret ved grundpakken beskrevet i afsnit 5.4.3 efterfulgt af en beskrivelse af resultaterne for de supplerende analyser i afsnit 5.4.4.

Enkelte steder i forbindelse med gennemgang af analyseresultaterne er indholdet af PFAS relateret til grundvandskvalitetskriterierne for PFAS i grundvand. Dette gælder også for vandprøverne vand 3 og vand 6, der er udtaget i overfladevand/øvelsesvand.

5.3.1 Grundpakke: analyseresultater for vandprøver

PFAS 35

Prøverne analyseret for grundpakken omfatter fire grundvandsprøver, en overfladevandprøve fra en sø og en prøve af vand opsamlet fra øvelser ved en brandøvelsesplads. Samtlige analyseresultater for vandprøverne fremgår af tabel vedlagt i bilag 4.

Analyseresultaterne fremgår af tabel 5.4.

	Vand 1 (ng/l)	Vand 2 (ng/l)	Vand 3 (ng/l)	Vand 4 (ng/l)	Vand 5 (ng/l)	Vand 6 (ng/l)
Branche	Forkromning	Deponi	Deponi	Papirfabrik	Brand-skole	Brand-skole
PFBA*	<20	16	<20	14	30	21
PFPeA*	27	11	<0,30	7,1	82	65
PFHxA*	22	9,4	0,88	11	250	110
PFHpA*	12	7,3	1,2	5,9	93	70
PFOA*	41	66	4,4	21	410	41
PFNA*	<10	0,99	<0,30	<0,30	<10	8,9
PFDA*	<10	0,4	<0,30	<0,30	<10	9,3
PFUnDA*	<10	<0,30	<0,30	<0,30	<10	1,8
PFDoDA*	<10	<0,30	<0,30	<0,30	<10	1,2
PFTTrDA*	<10	<1,0	<1,0	<1,0	<10	<1,0
PFBS*	760	1,7	0,96	7,8	78	17
PFPeS*	69	0,68	1,5	0,4	150	6,2
PFHxS*	1.000	4,2	4,9	2,7	2.700	32
PFHpS*	680	0,68	0,39	<0,30	190	1,9
PFOS*	80.000	23	11	0,28	39.000	200
PFNS*	<10	<0,30	<0,30	<0,30	25	0,34
PFDS*	<10	<0,30	<0,30	<0,30	<10	0,52
PFUnDS*	<10	<1,0	<1,0	<1,0	<10	<1,0
PFDoDS*	<10	<1,0	<1,0	<1,0	<10	<1,0
PFTTrDS*	<10	<1,0	<1,0	<1,0	<10	<1,0
6:2 FTS*	130	0,85	<0,30	<0,30	<10	960
PFOSA*	<10	0,47	0,53	<0,30	<10	4,7
4:2 FTS	<10	<0,30	<0,30	<0,30	<10	1,4
8:2 FTS	<20	0,44	<0,30	<0,30	<20	140
MeFOSA	<10	<1,0	<1,0	<1,0	<10	<1,0
EtFOSA	<10	<1,0	<1,0	<1,0	<10	<1,0
FOSAA	<10	<0,30	<0,30	<0,30	<10	<0,30
MeFOSAA	<10	0,63	<0,30	<0,30	<10	<0,30
EtFOSAA	<10	11	<0,30	<0,30	<10	<0,30
MeFOSE	<10	<1,0	<1,0	<1,0	<10	<1,0
EtFOSE	<10	<1,0	<1,0	<1,0	<10	<1,0
HPFHpA	<10	7,2	<0,30	<0,30	<10	<0,30
P37DMOA	<1.000	<2,0	<2,0	<2,0	<1.000	<2,0
PFTeDA	<10	<1,0	<1,0	<1,0	<10	<1,0
PFHxDA	<10	<0,30	<0,30	<0,30	<10	<0,30
Sum PFAS 4	81.000	94	20	24	42.000	280
Sum PFAS 35	83.000	160	26	70	43.000	1.700
AOF (som fluor)	47.000	< 3.000	< 3.000	8.000	22.000	10.000

Tabel 5.4: Resultater af analyser for PFAS 35. PFAS 22 omfattet af Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterium er markeret med * og grøn baggrund.
<: betyder mindre end den anførte detektionsgrænse.

Af tabel 5.4 ses, at der er påvist PFAS i alle de analyserede vandprøver fordelt med tre vandprøver med relative lave PFAS-indhold (Vand 2, 3 og 4) og tre vandprøver med højere PFAS-indhold (Vand 1, 5 og 6). Alle 6 vandprøver overskrider Miljøstyrelsens grundvandskriterie for PFAS 4, men det bemærkes, at Vand 3 og 4 alligevel overholder Miljøstyrelsens grundvandskriterie for PFAS 22.

Ved at øge antallet af PFAS enkeltstoffer fra 22 til 35 blev der påvist i alt fem PFAS-forbindelser, som ikke indgår i PFAS22 pakken (4:2 FTS, 8:2 FTS, MeFOSAA, EtFOSAA og HPFHpA). Forbindelserne er påvist i to af vandprøverne (**Vand 2:** 8:2 FTS, MeFOSAA, EtFOSAA og HPFHpA og **Vand 6:** 4:2 FTS og 8:2 FTS). Disse indhold udgør samlet set henholdsvis 13 % og 8 % af det påviste indhold af PFAS i de to prøver.

PFAS 35 og PFAS 30-TOP

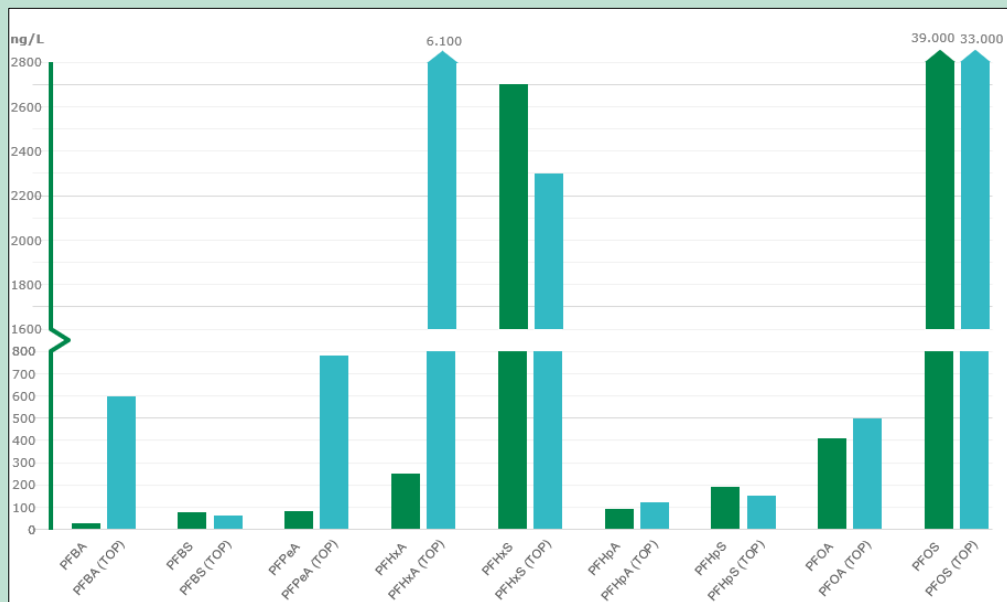
I tabel 5.5 herunder er udvalgte resultater for PFAS 35 og TOP-analyse med PFAS-30 analysen sammenfattet. Komponenter uden fund er udeladt, men fremgår af bilag. Forskellen i antal af PFAS-forbindelser på de to analyser skyldes, at laboratoriet ikke tilbyder TOP-analyse på fem af de PFAS-forbindelser, der indgår i PFAS 35. De fem PFAS-forbindelser (PFPeS, PFNS, PFUnDS, PFDoDS, PFTrDS) er alle perfluoralkylsulfonsyrer (PFSA'er) og forventes ikke oxideret ifm. TOP, ligesom de ikke forventes at optræde som nedbrydningsprodukter for precursorer. Kun PFPeS og PFNS er fundet før TOP i forholdsvis lave niveauer i de 6 vandprøver – højeste i **Vand 1** og **Vand 5**, hvor indholdet udgør mindre end hhv. 0,08 og 0,4% af det påviste indhold af PFAS.

Prøve ID	Vand 1 (ng/l)		Vand 2 (ng/l)		Vand 3 (ng/l)	
	PFAS 35	PFAS 30 top	PFAS 35	PFAS 30 top	PFAS 35	PFAS 30 top
Branche	Forkromning		Deponi		Deponi	
PFCA'er						
PFBA	<20	72	16	<20	<20	5,4
PFPeA	27	73	11	40	<0,30	0,58
PFHxA	22	50	9,4	26	0,88	1,1
PFHpA	12	22	7,3	7,7	1,2	1,4
PFOA	41	41	66	57	4,4	4,6
PFNA	<10	<10	0,99	<3	<0,30	<0,30
PFDA	<10	<10	0,4	<3	<0,30	<0,30
PFSA'er						
PFBS	760	640	1,7	<3	0,96	0,9
PFHxS	1.000	960	4,2	4	4,9	4,3
PFHpS	680	710	0,68	<3	0,39	0,39
PFOS	80.000	70.000	23	19	11	11
Precursorer						
6:2 FTS	130	<10	0,85	<3	<0,30	<0,30
PFOSA	<10	<10	0,47	<3	0,53	<0,30
8:2 FTS	<20	<20	0,44	<3	<0,30	<0,30

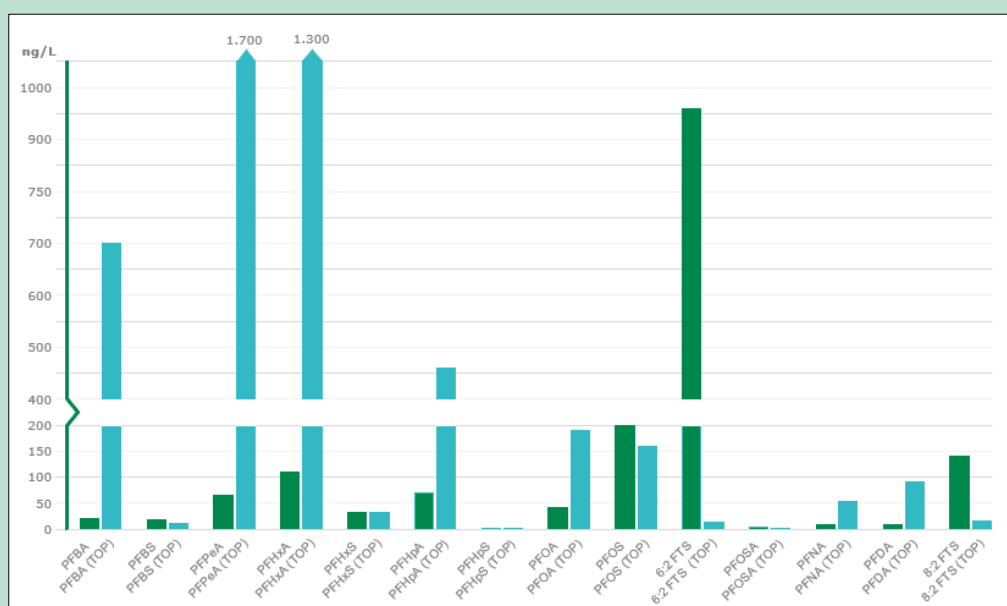
Tabel 5.5a (se tabeltekst under tabel 5.5b).

Prøve ID	Vand 4 (ng/l)		Vand 5 (ng/l)		Vand 6 (ng/l)	
	PFAS 35	PFAS 30 top	PFAS 35	PFAS 30 top	PFAS 35	PFAS 30 top
Branche	Papirfabrik		Brandskole		Brandskole	
PFCA'er						
PFBA	14	<20	30	600	21	700
PFPeA	7,1	<10	82	780	65	1.700
PFHxA	11	12	250	6.100	110	1.300
PFHpA	5,9	9,2	93	120	70	460
PFOA	21	22	410	500	41	190
PFNA	<0,30	<0,30	<10	<10	8,9	54
PFDA	<0,30	<0,30	<10	<10	9,3	92
PFSA'er						
PFBS	7,8	7,3	78	64	17	11
PFHxS	2,7	3,3	2.700	2.300	32	32
PFHpS	<0,30	<0,30	190	150	1,9	1,4
PFOS	0,28	<0,20	39.000	33.000	200	160
Precursorer						
6:2 FTS	<0,30	<0,30	<10	<10	960	14
PFOSA	<0,30	<0,30	<10	<10	4,7	0,61
8:2 FTS	<0,30	<20	<20	<20	140	16

Tabel 5.5 a og 5.5b. Sammenfatning af udvalgte PFAS-forbindelser hhv. før og efter TOP-analyse. Fremhævede gule værdier er, hvor der ses en betydelig ændring af indholdet hhv. før og efter TOP-analyse (>100%). Nedenfor på figur 5.1 og 5.2 er de påviste PFAS-forbindelser før og efter TOP fra vandprøverne. Vand 5 og 6 optegnet, så det tydeliggøres, hvilke PFAS-forbindelser, der stiger og falder ved TOP-analysen. Det er de påviste PFAS-forbindelser fra tabel 5.5, der er optegnet.



Figur 5.1: Vand 5 – PFAS-fingerprint for de påviste PFAS-forbindelser, før og efter TOP.



Figur 5.2: Vand 6 – PFAS-fingerprint for de påviste PFAS-forbindelser, før og efter TOP.

På figur 5.1 og 5.2 ses, at de påviste indhold for PFCA'er (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA og PFDA) stiger efter TOP-analysen på grund af oxidation af fluortelomer-precursorer. Derimod er indhold af PFSA'er (PFBS, PFHxS, PFHpS og PFOS) stort set uændret, idet ændringer ved TOP er mindre end analyseusikkerheden på 30%. Indholdet af fluortelomer-precursorer som 6:2 FTS og 8:2 FTS falder efter TOP, da de bliver oxideret til PFCA'er.

I tabel 5.6 er der indledningsvist foretaget en summering af resultater for PFAS4 og PFAS 35/30 før og efter TOP-analysen. Tabel 5.7 viser med pile om sumkoncentrationens udvikling efter oxidationen er stigende eller faldende.

Prøve ID	Vand 1 (ng/l)	Vand 2 (ng/l)	Vand 3 (ng/l)	Vand 4 (ng/l)	Vand 5 (ng/l)	Vand 6 (ng/l)
Branche	Forkromning	Deponi	Deponi	Papirfabrik	Brandskole	Brandskole
Sum af PFAS 4	81.000	94	20	24	42.000	280
Sum PFAS 4 (TOP)	71.000	80	20	25	35.800	436
Sum af PFAS 35	83.000	160	26	70	43.000	1.700
Sum PFAS 30 (TOP)	73.000	150	30	54	44.000	4.700

Table 5.6: Sammenstilling af sum PFAS 4, sum PFAS 35 og sum PFAS 30 (TOP).

Prøve ID	Vand 1	Vand 2	Vand 3	Vand 4	Vand 5	Vand 6
Branche	Forkromning	Deponi	Deponi	Papirfabrik	Brandskole	Brandskole
PFAS 4 – forhold mellem før og efter TOP	(↓)	(↓)	Uændret værdi	(↑)	(↓)	(↑)
PFAS 35/30 – forhold mellem før og efter TOP	(↓)	(↓)	(↑)	(↓)	(↑)	(↑)

Table 5.7: Udviklingen (stigende/faldende indhold) i sumkoncentrationer før og efter TOP. Parenteser angiver, at forskellen i sumkoncentration før og efter oxidationen næppe er statistisk signifikant taget analyseusikkerheden i betragtning.

Resultaterne af vandprøverne, Vand 1 – Vand 5 viser relativ lille forskel mellem sumkoncentrationer før og efter TOP. Vand 1 synes umiddelbart at have et betydeligt fald, som kan synes overraskende, idet oxidationen burde bevirke, at koncentrationen af “dead-end” forbindelser skulle stige, hvis der er oxidérbare precursorer i prøven. Som minimum burde koncentrationen efter TOP derfor være konstant.

Ved analyse af sumresultater som disse er det vigtigt at være opmærksom på udviklingen i dominerende komponenter i prøverne. Som det fremgår, er der et meget stort indhold af PFOS i “Vand 1”, og der ses et nominelt stort fald i PFOS-koncentrationen på 12% efter oxidationen. Faldet er imidlertid ikke større, end det kan forklares med analyseusikkerheden, og det observerede fald i summen kan derfor med stor sandsynlighed tilskrives analyseusikkerheden på den dominerende komponent PFOS.

Et andet element, som er vigtigt at være opmærksom på ved vurdering af sum-resultater er, at der kan være forskelle i detektionsgrænsen for enkeltkomponenter før og efter oxidationen. Årsagen er, at der kan være dannet interfererende stoffer under processen, som forøger detektionsgrænsen for nogle enkeltkomponenter. Konkret betyder det, at der kan være enkeltkomponenter, som tælles med i en sum før oxidationen, som ikke tælles med efter oxidation alene på grund af en forhøjet detektionsgrænse, som tolkes som, at komponenten ikke længere er til stede.

En tredje udfordring ved at anvende sumkoncentrationer ved analyse af TOP-resultaterne illustreres af prøven “Vand 5”. Som det ses, er der stort set ikke nogen forskel i sumkoncentrationen før og efter oxidation, men kigger man nøjere på tallene, kan man se, at den store stigning, som ses for PFHxA, udlignes af et fald i PFOS. Sidstnævnte kan som for “Vand1” tilskrives analyseusikkerheden.

Gennemgang af resultaterne for enkeltkomponenterne i de 6 vandprøver viser en række karakteristika.

- 6:2 FTS forsvinder i forbindelse med TOPanalysen stort set fuldstændigt alle steder, hvor stoffet forekommer, som indikation på en succesfuld oxidation.
- For resultatet af analysen for "Vand 1" modsvares faldet i 6:2 FTS af stigninger i PFBA og PFPeA. Derfor ingen tegn på andre precursorer i denne prøve.
- Resultaterne for "Vand 2", "Vand 3" og "Vand 4" er karakteriseret ved lave PFAS-koncentrationer og – bortset fra en mindre stigning i PFPeA i "Vand 2" – ingen ændringer i koncentrationer efter oxidationen. Der er således ikke umiddelbart indikationer på precursorer til de 35 PFAS i disse prøver.
- Resultatet for "Vand 5" viser et højt indhold af PFAS domineret af PFOS. Der ses stigninger for PFBA, PFPeA, PFHxA og PFHpA på 10-20 gange efter oxidation, hvilket indikerer et betydeligt indhold af precursorer, som ikke påvises ved de anvendte target-analysepakker. Den samlede indhold af PFAS22 stiger ikke, da PFOS-indholdet falder tilsvarende under TOP-analysen, som dog er indenfor metodens analyseusikkerhed.
- Resultatet for "Vand 6" er den eneste prøve med fund af 8:2 FTS. Som det fremgår, oxideres stoffet næsten fuldstændigt, som også tilfældet er for 6:2 FTS. I "Vand 6" ses en stigning efter oxidation i både PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA og PDFA. 6:2 FTS og 8:2 FTS er sandsynligvis omdannet til deres "dead-end" stoffer PFPeA/PFHxA og PFOA. Resultaterne antyder, at denne prøve indeholder en betydelig mængde ukendte precursorer.

Som tidligere nævnt konkluderede Regionerne og Forsvarsministeriet Ejendomsstyrelsen at TOP-analysen er for usikker til at kunne tilføre brugbar viden. Som det fremgår af ovenstående, viser analysen af de seks vandprøver i denne undersøgelse et noget andet billede. Årsagerne hertil kan være mange, men det vurderes på baggrund af gennemgang af materialet, at en af de væsentlige årsager er, at et stort antal af de vandprøver, der indgik i Regionernes og Forsvarsministeriet Ejendomsstyrelsens materiale havde meget lave PFAS-indhold. Det skal også bemærkes, at analysen siden de nævnte undersøgelser er blevet forbedret gennem introduktion af isotopmærkede PFOSA standarder til kontrol af oxidation og SPE-opkoncentrering mhp. forbedring af detektionsgrænser. Anvendeligheden af TOP-metoden til analyse af vandprøver understøttes af en helt ny rapport fra UK Environment Agency (2023).

Særligt ved lave indhold kommer detektionsgrænsen før og efter TOP-analyse til at spille en rolle, da sum-værdierne efter TOP-analysen i teorien kan se lavere ud alene på grund af den højere detektionsgrænse, der ses efter TOP sammenlignet med før TOP.

Ovenstående illustrerer, at dataanalyse på sumniveau skal behandles med forsigtighed. Der kan derimod hentes vigtige og relevante oplysninger ved dataanalyse på enkeltstofniveau. I disse eksempler har TOP-analyserne vist, at "Vand 5" og "Vand 6" begge sandsynligvis har et betydeligt indhold af precursorer, som ikke påvises ved target-analyserne.

AOF (Absorberbar Organisk Fluor)

AOF-analysen kvantificerer den samlede mængde organisk bundet fluor i en prøve. Ved de gennemførte analyser af de seks vandprøver er der fundet AOF-koncentrationer fra niveauer under detektionsgrænsen op til 47.000 ng/l (47 µg/l).





I nedenstående tabel er vist resultatet af PFAS 35 analyserne omregnet til fluorid (se tabel 3.4 for metodik) og AOF-analysen i de analyserede vandprøver. For prøven "Vand 6" er desuden angivet en omregning af TOP-resultatet, da der her er påvist en stigning i indholdet af PFAS.

Prøve ID	Vand 1 (ng/l)	Vand 2 (ng/l)	Vand 3 (ng/l)	Vand 4 (ng/l)	Vand 5 (ng/l)	Vand 6 (ng/l)
Branche	Forkromning	Deponi	Deponi	Papirfabrik	Brand-skole	Brand-skole
PFAS 35	83.000	160	26	70	43.000	1.700 (4.700)
Fluorid, omregnet fra PFAS 35	53.000	105	16	45	28.000	1.000 (3.100)
AOF	47.000	< 3.000	<3.000	8.000	22.000	10.000

Tabel 5.8: PFAS-resultaterne omregnet til fluorid sammenstillet med målte AOF-resultater. Tallene i parentes for "Vand 6" viser sum PFAS 30 (TOP) resultater.
<: mindre end den anførte detektionsgrænse.

Af tabel 5.8 fremgår, at detektionsgrænsen på 3.000 ng/l for AOF-analysen er betydeligt højere end for de traditionelle target-analyser.

I nedenstående tabel 5.9 er der med pile vist, om indholdet af AOF er højere eller lavere end sum af beregnet fluorid. Parenteser angiver om forskellene i analyseresultater ligger indenfor en typisk analyseusikkerhed for begge parametre på 30 %.

Prøve ID	Vand 1	Vand 2	Vand 3	Vand 4	Vand 5	Vand 6
Branche	Forkromning	Deponi	Deponi	Papirfabrik	Brand-skole	Brand-skole
AOF i forhold til omregnet fluorid i PFAS 35		-	-			

Tabel 5.9. Resultat af AOF-analysen sat i forhold til fluorid omregnet fra PFAS 35. Parentes er højere (pil op) eller lavere (pil ned) end påvist indhold af PFAS 35. Parentes angiver, at tendensen næppe er statistisk signifikant usikkerheden taget i betragtning.

Sammenligningen af AOF med de beregnede fluoridkoncentrationer på baggrund af PFAS 35 (og TOP for "vand 6") viser følgende:

- Resultaterne for "Vand 1", "Vand 2" og "Vand 3" bekræfter observationerne efter TOP-analysen. Der er således heller ikke efter AOF-analysen tegn på et skjult PFAS indhold i disse prøver. Det kan dog være svært at konkludere meget for resultaterne for "Vand 2" og "Vand 3", da detektionsgrænsen for AOF-analysen er meget højere end det påviste indhold af PFAS ved TOP-analysen.
- TOP-analysen indikerede indhold af precursorer i både "Vand 5" og "Vand 6". For "Vand 6" understøttes det af AOF, som viser en differens på 9.000 ng F/l. Forøgelsen af koncentrationen af "dead-end" stoffer og dermed tilstedeværelsen af precursorer efter TOP-analysen redegør for en del af differensen.
- Resultaterne for "Vand 4" viser et højere AOF-resultat end forventet på baggrund af target-analyserne.

Det er vigtigt ved vurdering af denne type analyseresultater at være opmærksom på, at organisk fluorid kan stamme fra andre forbindelser end PFAS. Når der således ses et højere end forventet AOF-resultat for "Vand4", kan det skyldes et indhold af eksempelvis fluorholdige pesticider eller kortkædede (mindre end C4) PFAS-forbindelser, som ikke dækkes af hverken target eller TOP-analyserne – eksempelvis TFA (trifluoreddikesyre), TFPrA (trifluoropentansyre) eller TFMS (trifluormethansulfonsyre).

5.3.2 Supplerende analysepakke: analyseresultater for vandprøver

På baggrund af analyserne udført i grundpakken blev følgende fire vandprøver udvalgt til den supplerende analysepakke: "Vand 1", "Vand 4", "Vand 5" og "Vand 6".

Prøve ID	Vand 1	Vand 2	Vand 3	Vand 4	Vand 5	Vand 6
Branche	Forkromning	Deponi	Deponi	Papirfabrik	Brandskole	Brandskole
PFAS 4 – forhold mellem før og efter TOP	↓	↓	uændret værdi	↑	↓	↑
PFAS 35/30 – forhold mellem før og efter TOP	↓	↓	↑	↓	↑	↑
AOF i forhold til omregnet fluorid i PFAS 35	↓	-	-	↑	↓	↑
Udvalgt til supplerende analysepakke	✓	✗	✗	✓	✓	✓

Tabel 5.10: Sammenfatning i forhold til relativt faldende eller stigende PFAS-indhold ved de forskellige analysemetoder. I nederste række fremgår de vandprøver, der desuden analyseres ved den supplerende analysepakke.

De primære argumenter for at fravælge vandprøverne "Vand 2" og "Vand 3" er det lave indhold af precursorer (TOP-analyse) og det lave indhold af AOF (AOF-analysen).

Prøverne, der er analyseret for den supplerende analysepakke, omfatter tre grundvandsprøver og en overfladevandsprøve i henhold til tabel 5.11.

Medie	Antal prøver – supplerende analysepakke	Supplerende analysepakke
Grundvand (Vand1, 4 og 5)	3	PFAS-75 Q-TOF
Overfladevand (øvelsesvand) (Vand 6)	1	PFAS-75 Q-TOF

Tabel 5.11: Analysemetoder og antal vandprøver omfattet af supplerende analysepakke.

PFAS 75

I nedenstående tabel 5.12 er sammenfattet resultaterne for PFAS75 efter gennemførelse af den supplerende analysepakke. Resultaterne er for sammenligningens skyld sammenstillet med resultaterne for PFAS 35. En tabel over indhold på stof-niveau er vedlagt i bilag 4.

Prøve ID	Vand 1 (ng/l)	Vand 4 (ng/l)	Vand 5 (ng/l)	Vand 6 (ng/l)
Branche	Forkromning	Papirfabrik	Brandskole	Brandskole
PFAS 35	83.000	70	43.000	1.700
PFAS 75	77.000	63	23.000	1.600
Nye PFAS (Konc.)	522	1,2	9,8	0
Nye PFAS (antal)	2 PFAS	2 PFAS	2 PFAS	Ingen

Tabel 5.12: Samlede resultater af PFAS75 analysen.

PFAS 75 analysen indeholder 45 PFAS-forbindelser, der ikke er omfattet af PFAS 35 analysen. Årsagen til differensen er, at der er 5 PFAS-forbindelser, som indgår i PFAS 35 pakken, som ikke er del af PFAS 75. De 5 PFAS-stoffer er PFUnDS, PFTTrDS, HPFHpA, P37DMOA og FOSAA. De to analysepakker er ikke udført på samme laboratorium.

For de stoffer, hvor der er sammenfald mellem de to analysepakker, ses generel god overensstemmelse mellem resultaterne. Den relativt store forskel som ses for "Vand 5" skyldes alene forskel i bestemmelse af koncentrationen af PFOS.

PFAS 75 analysen identificerede tre nye PFAS-forbindelser i prøverne. Perfluor-4-ethylcyclohexanesulfonsyre (PFECHS - CAS 646-83-3, en cykliske perfluoralkylforbindelse), perfluorpropansulfonsyre (PFTTrS - CAS 423-41-6, en kortkædede C-3 perfluoralkylforbindelse) og perfluor-2-ethoxypropansyre (PEPA - CAS 267239-61-2, en perfluoretherforbindelse). PFECHS og PFTTrS er perfluorforbindelser, som forventes at være persistente, men det vides ikke om PEPA er persistent, da det indeholder en ether-gruppe. Ingen af disse stoffer er registreret som precursorer for de typiske "dead-end" forbindelser (OECD).

Som det ses, bidrager indholdet af nye PFAS-forbindelser efter PFAS 75 til mellem 1,2 og 522 ng/l til den samlede påviste mængde. For de aktuelle prøver er bidraget fra de "nye" PFAS-forbindelser således begrænset i forhold til det samlede indhold af påviste og kvantificerede stoffer i de fire prøver.

QTOF

De samme prøver, som blev anvendt til analyse for PFAS 75, blev efterfølgende analyseret ved højopløselig massespektromet (HRMS) ved hjælp af QTOF-metode.

Denne metode gør det muligt at bestemme molekylmassen af tilstedeværende organiske forbindelser og på den måde også påvise fluorholdige organiske forbindelser som PFAS-stoffer.

Metoden er på nuværende tidspunkt alene kvalitativ. Det er dog muligt at kvantificere påviste stoffer, hvis man kan fremskaffe referencestoffer med kendt indhold. Det er dog på nuværende tidspunkt kun i meget begrænset omfang muligt for PFAS-stoffer.

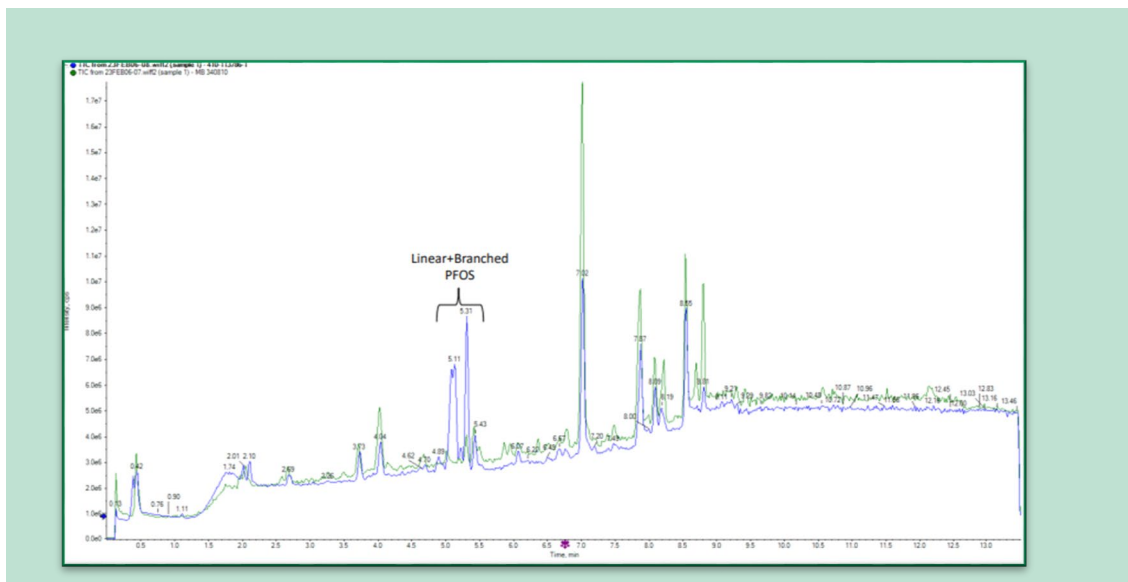
Identifikation af påviste stoffer sker ud fra retentionstiden ved analysen og den bestemte masse af "moderstoffer" og fragment-ioner opstået ved analysen. I praksis sker der en sammenligning med oplysninger i databaser. Identifikationen beror derfor på, om de pågældende stoffer er indeholdt i de anvendte databaser. Det er vigtigt at være opmærksom på, at endelig og sikker identifikation forudsætter sammenligning med referencestof.

Figur 5.3 herunder viser et kromatogram for vandprøven "Vand 1". Som det fremgår af figuren, er der påvist et antal PFOS-forbindelser i prøven bestående af en række isomere forbindelser (lineære og forgrenede). Fordelingen af lineære og forgrenede forbindelser vil påvirke de fysiske/kemiske egenskaber og dermed have betydning for fordeling og spredning i miljøet, effektiviteten af potentielle rensemetoder etc. Historisk set produceres PFAS hovedsageligt ved to forskellige processer; elektrokemisk fluorering (ECF) og telomerisering (TM).

ECF-processen danner perfluoralkylforbindelser med både lige og ulige antal kulstofatomer i kulstofkæden og både lineære og forgrenede isomere. ECF er brugt indtil 2002, og mange af de tidligere PFAS-holdige produkter er produceret ved denne metode. Ved ECF-processen, dannes desuden PFAS-precursorer, dvs. PFAS-forbindelser, som kan transformeres (delvis nedbrydes) til persistente PFAS-metabolitter, herunder evt. til PFOS, PFOA og andre PFAA-forbindelser (dvs. persistente "dead-end" perfluoralkylsyre).

TM-processen danner PFAS-forbindelser med et lige antal kulstofatomer i en lineær kulstofkæde. TM anvendes desuden ved produktion af fluortelomere, dvs. polyfluoralkylforbindelser, hvor kulstofkæden kun delvis er mættet med fluor. Disse polyfluoralkylforbindelser kan være precursorer til en række andre PFAS-forbindelser og i sidste ende til persistente "dead-end" PFAA-forbindelser (Rambøll & Niras, 2022).

Det markante "fingeraftryk", dvs. fordelingen af lineære og forgrenede isomerer, kan anvendes til karakterisering af den oprindelige kilde/producent og til sporing af en given forurening i miljøet (Berskin 2010, Londhe 2022). I figur 5.3 herunder er eksempelvis markeret en forekomst af PFOS, hvor der påvises både lineær og forgrenede isomerer. Kromatogrammet indikerer i øvrigt tilstedeværelse af andre PFAS-forbindelser.



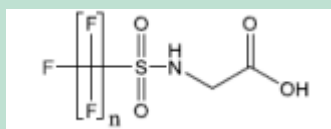
Figur 5.3. Kromatogram fra "Vand 1". Forekomst af lineære og forgrenede PFOS-forbindelser er markeret.

QTOF-analyserne kan bruges til at påvise PFAS-forbindelser, som ikke er fundet ved target-analyser. Som det også tidligere er nævnt, er der dog lang fra sikkert, at alle forbindelser fundet med QTOF kan identificeres. Det afhænger i høj grad af de tilgængelige databaser og evt. muligheden for at skaffe referencestoffer.

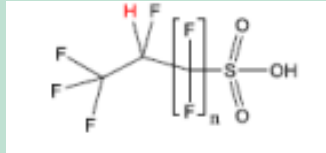
I tabellen herunder (tabel 5.13) er der lavet en oversigt over de fluorholdige stoffer, som er fundet ved QTOF-analysen udover de allerede påviste stoffer ved PFAS 75 analysen.

Prøve	Kommentar
Vand 1	<p>Antal "nye" påviste organiske fluorstoffer: 4</p> <p>Analysen viser tilstedeværelse af et antal fluorholdige stoffer, hvoraf 2 sandsynligvis er sulfonsyrer.</p> <p>Ét stof har et mønster svarende til en fluorholdig C23 forbindelse (molekylformel: $C_{23}H_2F_{36}O_6$).</p> <p>Analysen viste et mix af flere PFOS-isomerer (lineære og forgrenede).</p>
Vand 4	Ingen "nye" påviste organiske fluorstoffer.
Vand 5	<p>Antal "nye" påviste organiske fluorstoffer i forhold til targetanalysen: 8</p> <p>Analysen viser et antal fluorholdige stoffer, hvoraf 1 stof er identificeret som H-PFDS ($C_{10}H_2F_{20}SO_3$). I figur 5:18 herunder er en mulig kemiske struktur vist for dette stof.</p> <p>En anden forbindelse blev identificeret som $C_8H_3F_{13}NO_4S$- en perfluoralkylsulfon-amidoeddikesyre. Se figur 4.1 5.17. Strukturen og formlen indikeret, at det kan være en precursor til PFHxS.</p> <p>Prøven viser endvidere et indhold af flere forgrenede PFOS-isomerer tilsvarende "Vand 1".</p>
Vand 6	<p>Antal "nye" påviste organiske fluorstoffer: 1</p> <p>Stoffet kunne ikke umiddelbart identificeres.</p>

Tabel 5.13: Resultat af QTOF analyser.



Figur 5.17: Strukturformel for formodet PFAS-forbindelse påvist i prøve "Vand 5".



Figur 5.18: Strukturformel for formodet PFAS-forbindelse påvist i prøve "Vand 5".

5.3.3 Grundpakke: Analyseresultater for jordprøver

Resultaterne for jordprøver analyseret efter grundpakken er beskrevet herunder efterfulgt af en beskrivelse af resultaterne for de supplerende analyser i afsnit 4.3.4.

Jordprøver analyseret ved grundpakken

Prøverne, der er analyseret for grundpakken, omfatter en overfladejordprøve og en jordprøve fra boring i henhold til tabel 5.3 og tabel 5.14.

Medie	Antal prøver – grundpakke	Grundpakke
Jord	2	PFAS 35 PFAS 28 TOP EOF

Tabel 5.14. Analysemetoder og antal jordprøver omfattet af grundpakken.

Analyseresultaterne med fund af PFAS-forbindelser fremgår af tabel 5.15 herunder. På grund af det lave antal jordprøver og begrænsede antal påviste forbindelser er resultater efter TOP-analysen anført i samme tabel. Ændringer efter TOP-oxidationen, som skønnes at ligge over metodens analyseusikkerhed, er markeret i tabellen med gult.

Samtlige analyseresultater for jordprøverne fremgår af bilag 4.

Prøve ID	Jord 1 (µg/kg TS)		Jord 2 (µg/kg TS)	
	PFAS 35	PFAS 28 TOP	PFAS 35	PFAS 28 TOP
Branche	Forkromning		Brandskole	
PFCA'er				
PFBA	<0,1	<2,0	<0,1	16
PFPeA	0,094	<2,0	0,15	16
PFHxA	0,059	<0,1	0,56	160
PFOA	0,068	0,23	0,76	25
PFSA'er				
PFHxS	0,17	0,11	3,7	5,1
PFOS	250	190	40	26
Precursorer				
6:2 FTS	<0,03	<0,10	0,16	0,16
PFOSA	<0,1	<0,1	0,99	<0,1

Tabel 5.15: Analyseresultater (µg/kg TS) for jordprøver. Udvalgte enkeltforbindelser omfattet af analysen PFAS 35 og PFAS 28 TOP.

Prøve ID	Jord 1 (µg/kg TS)	Jord 2 (µg/kg TS)
	Branche	Forkromning
Sum PFAS 4	250	44
Sum PFAS 22	250	56
Sum PFAS 35	250	58

Tabel 5.16: Analyseresultater (µg/kg TS) for jordprøver for sum PFAS 4 og sum PFAS 35.

Som det fremgår af tabel 5.16, er PFAS-indholdet i begge jordprøver over kvalitetskriteriet for sum PFAS 4 på 10 µg/kg TS, men under kriteriet for sum PFAS 22 på 400 µg/kg TS. En forøgelse af antallet af PFAS-komponenter fra 22 til 35-forbindelser, har i dette tilfælde ikke ændret væsentligt på summen af PFAS-forbindelser. Det skyldes, at indholdet af PFOS er dominerende for begge jordprøvers vedkommende.

PFAS 35 og PFAS 28 TOP

I nedenstående tabel 5.17 er vist sumværdier for PFAS 35 og PFAS 28 TOP udført på jordprøverne. Forskellen i antal af PFAS-forbindelser på de to analyser skyldes, at laboratoriet ikke kunne tilbyde TOP-analyse på fem af de PFAS-forbindelser, der indgår i PFAS 35.

Prøve ID	Jord 1 (µg/kg TS)	Jord 2 (µg/kg TS)
	Branche	Forkromning

PFAS 4	250	44
PFAS 4 TOP	190	56
PFAS 35	250	58
PFAS 28 TOP	190	255

Tabel 5.17: Sumkoncentrationer før og efter TOP oxidation ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS).

I tabel 5.18 herunder er der med pile vist, om der ses højere eller lavere indhold hhv. før og efter TOP ved både PFAS 4 og PFAS 35/28. Parenteser angiver, at ændringen næppe er statistisk signifikant, analyseusikkerheder taget i betragtning.

Jordprøve	Jord 1	Jord 2
Branche	Forkromning	Brandskole
PFAS 4 – forhold mellem før og efter TOP	(↓)	(↑)
PFAS 35/28 – forhold mellem før og efter TOP	(↓)	↑

Tabel 5.18. Ændringer i sum PFAS før og efter TOP-oxidation.

Analyseresultaterne fra "Jord1" domineres af PFOS både før og efter TOP-analysen, og der ses ikke nævneværdige indhold af de øvrige PFAS-forbindelser. Faldet af PFOS efter TOP-analysen kan være relateret til metodernes analyseusikkerhed.

Derimod ses i "Jord2" relativt markante stigninger i indholdet af PFAS 28 efter TOP-analysen. Der ses således markant stigninger for PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA og PFOA, dvs. PFCA'er. Der vurderes på den baggrund, at prøven har indhold af precursorer, der først påvises i TOP-analysen.

Samlet set vurderes TOP-analyserne at have dokumenteret, at prøven "Jord2" har en betydelig andel af precursorer, der ikke påvises i PFAS 35 analysen. Derimod viser "Jord1" ikke signifikante ændringer i PFAS-indholdet på hverken sum- eller enkeltstofniveau. Der er således ikke noget som tyder på, at der er en væsentlig andel precursorer i denne prøve.

EOF (Ekstraherbart Organisk Fluor)

I nedenstående tabel 5.19 fremgår indhold af PFAS 35, omregnet til indhold af fluorid og EOF-analysen i de analyserede jordprøver.

Prøve ID	Jord 1 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	Jord 2 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)
Branche	Forkromning	Brandskole
PFAS 35	250 (190)	58 (255)
Fluorid, omregnet fra PFAS 35	160 (120)	30 (160)
EOF som fluorid	<500	<500

Tabel 5.19: PFAS-resultater ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS) omregnet til fluorid sammenstillet med målte EOF-resultater. Tallene i parentes viser sum TOP 28 resultater.

<: mindre end den anførte detektionsgrænse

Metoden for omregningen af PFAS-forbindelser til fluorid til sammenligning med EOF-resultaterne er beskrevet tidligere i denne rapport (se tabel 3.4 for metodik).

Af tabellen fremgår, at detektionsgrænsen på $500 \text{ ng}/\text{kg}$ for EOF-analysen er højere end de påviste mængder PFAS 35. EOF-resultaterne understøtter således de begrænsede fund af PFAS i de to jordprøver.

5.3.4 Supplerende analysepakke: analyseresultater for jordprøver

Den supplerende analysepakke omfatter analyse af én overfladejordprøve. Til analysen blev valgt jordprøven "Jord 2", da denne prøve viste det største antal af PFAS-forbindelser samt et, på baggrund af TOP-analysen, formodet indhold af precursorer.

I nedenstående tabel 5.20 er sammenfattet analyseresultaterne for supplerende analysepakke udført på jordprøve Jord 2.

Analyse	Jord 2 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)
Branche	Brandskole
PFAS 35 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	58
PFAS 75 ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	37
Nye PFAS-forbindelser (antal)	5
Nye PFAS ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS)	0,4

Tabel 5.20. Antal og mængde af identificerede nye PFAS-forbindelser.

PFAS 75-analysen indeholder 45 PFAS-forbindelser, der ikke er omfattet af PFAS 35-analysen.

For de stoffer, hvor der er sammenfald mellem de to analysepakker, ses generel god overensstemmelse mellem resultaterne. Forskellen fra sum PFAS 35 til sum PFAS 75 skyldes alene forskel i bestemmelse af koncentrationen af PFOS. Årsagen hertil har det ikke været mulig at afdække.

Ved PFAS75 analysen er der påvist fem nye PFAS-forbindelser: 10:2 FTS, perfluor-2-ethoxypropansyre (PEPA), og 6:2 FTCA samt to kortkædede C3-perfluoralkylsyrer i form af perfluorpropansyre (PFPrA), perfluorpropansulfonsyre (PFPS) med et samlet indhold på $0,4 \mu\text{g}/\text{kg}$ TS.

Som det ses, bidrager indholdet af nye PFAS-forbindelser efter PFAS 75 til $0,4 \mu\text{g}/\text{kg}$ til den samlede påviste mængde. For den aktuelle prøve er bidraget fra de "nye" PFAS-forbindelser således begrænset i forhold til det samlede indhold af påviste og kvantificerede stoffer.

QTOF

Jord 2 blev efterfølgende analyseret ved højopløselig massespektrometri (HRMS) ved hjælp af QTOF-metode.

Som tidligere nævnt muliggør denne metode påvisning af fluorholdige organiske forbindelser som PFAS-stoffer. Metoden er på nuværende tidspunkt alene kvalitativ, og endelig og sikker identifikation forudsætter sammenligning med referencestof.

Tabel 5.21 herunder viser, at analysen påviste indhold af perfluor-1,5-heptandicarboxylsyre (CAS 14919-09-6; $C_7H_2F_{10}O_4$) i prøven. Dette stof blev ikke påvist ved nogen af de foregående analyser.

Som for "Vand 1" og "Vand 5" blev der også ved analysen af "Jord 2" påvist et mix af lineære og forgrenede isomere dog ikke for PFOS. I dette tilfælde var det isomere af PFDS. Fordelingen kan evt. anvendes til karakterisering af den oprindelige kilde/producent og til sporing af en given forurening i miljøet (Berskin 2010, Londhe 2022).

Prøve	Kommentar
Jord 2	<p>Antal "nye" påviste organiske fluorstoffer: 6</p> <p>Analysen viser tilstedeværelse af et antal ukendte fluorholdige stoffer.</p> <p>Ét stof har et mønster svarende til perfluor-1,5-heptandicarboxylsyre (CAS 14919-09-6; $C_7H_2F_{10}O_4$).</p> <p>Der ses desuden påvist et mix af lineære og forgrenede isomerer af perfluordecansulfonsyre (PFDS).</p>

Tabel 5.21: Resultat af QTOF analyse af jordprøve

6. Sammenstilling af analysemetoder og forslag til analysestrategi

6.1 Sammenstilling af PFAS analysemetoderne

I nedenstående tabel 6.1 sammenfattes de enkelte analysemetoder gennemgået i forbindelse med dette TUP-projekt. Af tabel 6.1 fremgår desuden de vigtigste fordele og begrænsninger ved de enkelte analysemetoder.

Metode	Target Metoden	TOP (Target-metode efter oxidation)	AOF/EOF (vand) EOF (jord)	HRMS (Non-target)
Beskri- velse	<ul style="list-style-type: none"> • Kvantitativ bestemmelse af enkeltstoffer. * • I 2022 er metoder med op til 70-80 enkeltstoffer til rådighed. 	<ul style="list-style-type: none"> • Simuleret nedbrydning af precursorer. • Analysen giver svar på eventuel forekomst af precursorer til dead-end PFAS-forbindelser. 	<ul style="list-style-type: none"> • Kvantificering af totalt organisk fluorid. 	<ul style="list-style-type: none"> • Kvalitativ bestemmelse af et stort antal PFAS-forbindelser.
Fordele	<ul style="list-style-type: none"> • Meget udbredt og anvendt. • Hurtige svartider. • Standardiseret. • Akkrediteret. • Lave detektionsgrænser. • Lav pris. 	<ul style="list-style-type: none"> • Kan give information om tilstedeværelse af precursorer i prøven samt identifikation og mængde af dead-end persistent PFAS som potentielt kan blive dannet. • Mellem pris. 	<ul style="list-style-type: none"> • Påviser en samlet sum for organisk fluorid målt som fluorid og dermed en indikation på det teoretiske maksimale indhold af PFAS i en prøve. • AOF akkrediteret. • Lav pris. 	<ul style="list-style-type: none"> • Bred screening af et stort antal PFAS-forbindelser. • Mulighed for retrospektive analyser, da datafiler gemmes. • Mulighed for karakterisering af lineære og forgrenede forbindelse.
Begræns- ninger	<ul style="list-style-type: none"> • Påviser kun de PFAS-forbindelser, der analyseres for. 	<ul style="list-style-type: none"> • Som ved Target analysen påvises kun de PFAS-forbindelser der analyseres for. • Forhøjede detektionsgrænser og analyseusikkerhed sammenlignet med Target analyser kan forekomme. • Akkrediteret ved nogle laboratorier. 	<ul style="list-style-type: none"> • Høj detektionsgrænse. • Medtager alt organisk fluorid inkl. organisk fluorid, der ikke er relateret til PFAS-forbindelser. • EOF er ikke standardiseret og dermed heller ikke akkrediteret. 	<ul style="list-style-type: none"> • Kun kvalitativ bestemmelse. Kvantificering kun ved adgang til referencestoffer. • Dækker ikke alle PFAS-forbindelser. • Ikke akkrediteret. • Høj pris.

Tabel 6.1: Oversigt over metoder.

* : se endvidere tidligere kommentar om lineære kontra forgrenede isomerer (afsnit 3.2.1)

I nedenstående tabeller 6.2-6.3 er ovenstående oversigt detaljeret udarbejdet for grundvand/overfladevand samt jord. Ved fremtidssikring menes, at der ikke kun ses på target PFAS, men også på ukendte precursorer, der i dag ikke er omfattet af analysepakkerne, men kan blive relevante stoffer i miljøet i takt med at de kendte PFAS stoffer forbydes og substitueres.

Metode	Target 22	Udvidet Target ¹⁾	TOP	AOF / EOF	HRMS
Omfatter analyse for 22 PFAS-forbindelser der indgår i kriteriet	Ja	Ja	Nej	Ja, del af en sumværdi	Ja, ikke kvantitativt
Detektionsgrænse ²⁾ – Grundvand	0,2-50 ng/l	0,2-50 ng/l	0,2-50 ng/l	1.000-10.000 ng/l ³⁾	Stofspecifikt
Analyseusikkerhed	Typisk 20-30%	Typisk 20-30%	Typisk 20-30%	Typisk 20-30%	Stofspecifikt
Akkreditering	Ja	Ja	Nogle lab.	Nej	Nej
Analyseperiode	1-14 dage	1-14 dage	1-14 dage	1-14 dage	14-21 dage
Stofspecifik	Ja	Ja	Ja	Nej	Nej
Screeningsmetode (ikke target-analyse)	Nej	Nej	Nej	Ja	Ja
Kvantificeret indhold af enkeltstoffer	Ja	Ja	Ja	Nej	Ja/Nej
Udføres i Danmark	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Fremtidssikret	*	*	**	**	***

Tabel 6.2: Grundvand og overfladevand

¹⁾ : Udvidet Target dækker over analysepakker med eks. PFAS 35, PFAS 75 og tilsvarende.

²⁾ : Detektionsgrænsen kan ændre sig løbende.

³⁾ : I dette projekt havde AOF analyserne en detektionsgrænse på 3.000 ng F/l.

*/**/**: Jo flere stjerner, jo mere fremtidssikret er resultaterne.

Metode	Target 22	Udvidet Target ¹⁾	TOP	EOF	HRMS
Omfatter analyse for 22 PFAS-forbindelser der indgår i kriteriet	Ja	Ja	Nej	Ja, del af en sumværdi	Ja, ikke kvantitativt
Detektionsgrænse ²⁾ – Jord	0,05-0,4 µg/kg TS	0,05-0,4 µg/kg TS	0,05-0,4 µg/kg TS	20 µg F/kg ³⁾	Stofspecifikt
Analyseusikkerhed	Typisk 20-30%	Typisk 20-30%	Typisk 20-30%	Typisk 20-30%	Stofspecifikt
Akkreditering	Ja	Ja	Nogle lab.	Nej	Nej
Analyseperiode	1-14 dage	1-14 dage	1-14 dage	1-14 dage	14-21 dage
Stofspecifik	Ja	Ja	Ja	Nej	Nej
Screeningsmetode (ikke target-analyse)	Nej	Nej	Nej	Ja	Ja
Kvantificeret indhold af enkeltstoffer	Ja	Ja	Ja	Nej	Ja/Nej
Udføres i Danmark	Ja	Ja	Ja	Ja	Ja
Fremtidssikret	*	*	**	**	***

Tabel 6.3: Jordprøver

¹⁾ : Udvidet Target dækker over analysepakker med eks. PFAS 35, PFAS 75 og tilsvarende.

²⁾ : Detektionsgrænsen kan ændre sig løbende.

³⁾ : I dette projekt havde EOF analyserne en detektionsgrænse på 500 µg F/kg

*/**/**: Jo flere stjerner, jo mere fremtidssikret er resultaterne.

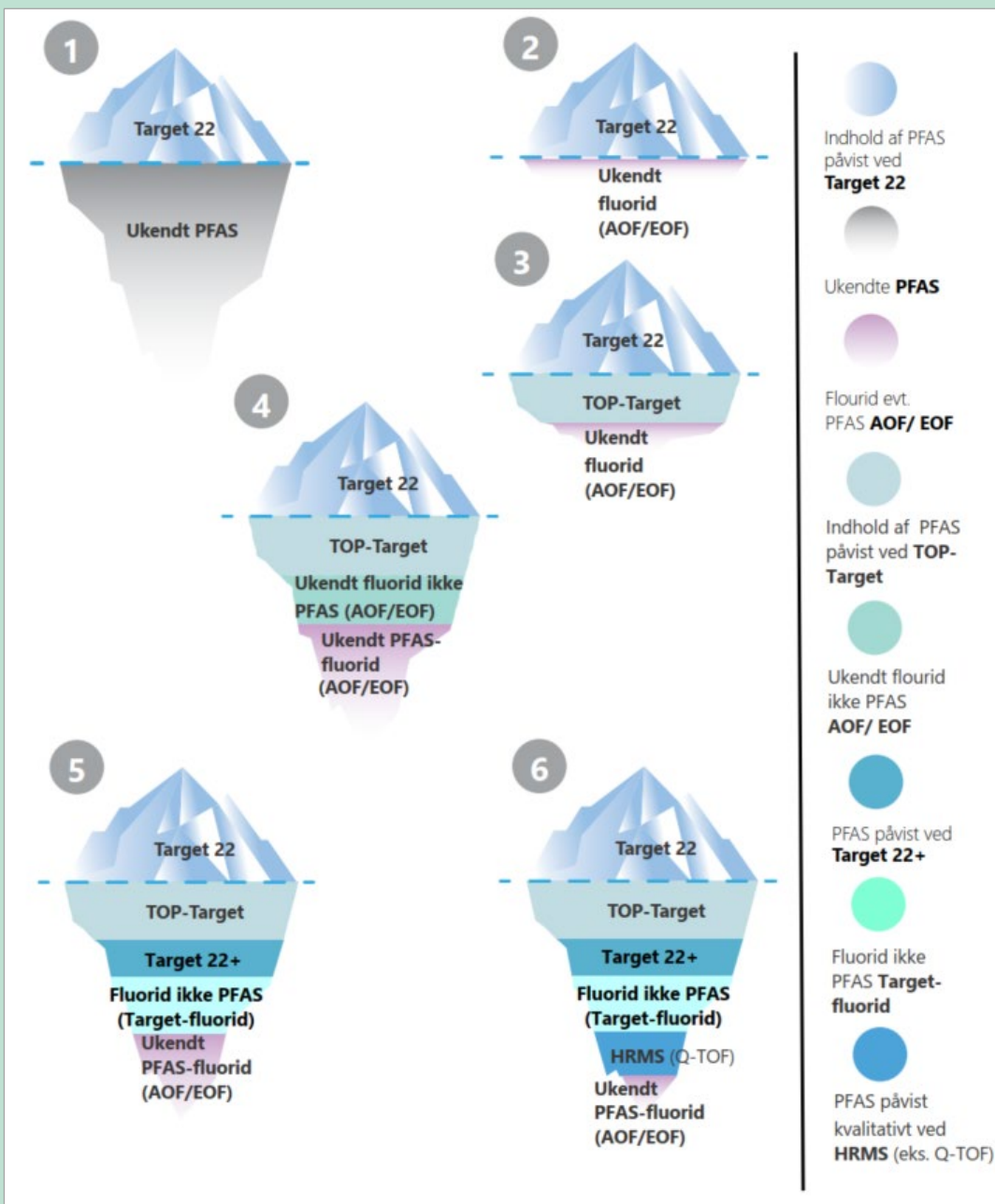
I figur 6.1 er der taget udgangspunkt i metaforen "toppen af isbjerget". Mængden over vandoverfladen svarer til Target PFAS 22.

"Tegning 1" symboliserer, at der under toppen af isbjerget muligvis er et indhold af ukendte PFAS-forbindelser.

Ved "Tegning 2" illustreres situationen, hvor AOF/EOF-analysen som fluorid svarer til det indhold (efter omregning), som er målt ved target-analysen for PFAS 22, dvs. den situation, hvor man kan antage, at mængden af ukendt PFAS er ubetydelig i forhold til den målte indhold af PFAS 22.

Ved "tegning 3" kan TOP analysen (precursorer) redegøre for differencen mellem PFAS-indhold målte ved PFAS 22 og AOF/EOF (omregnet).

Ved "tegning 4-6" er skitseret analyse tiltag for en prøve med et stort indhold af ukendt PFAS, som er konstateret ved AOF/EOF, dvs. som organisk fluorid. Figuren viser, hvordan de enkelte analysemetoder samlet kan bidrage til at identificere ukendt PFAS i en prøve.



- 1: Target 22 er de PFAS som er identificeret. Under "toppen" af PFAS22 komponenter findes et ukendt indhold af andre PFAS-stoffer.
- 2: Hvis AOF/EOF-analysen viser, at indhold af PFAS (Target 22 omregnet til fluorid) er næsten svarende til organisk fluorid påvist ved AOF/EOF, så indeholder prøven kun et begrænset indhold af ukendte fluorforbindelser, som evt. kan være PFAS.
- 3: Hvis indhold af PFAS (omregnet til organisk fluorid) ved Target 22 og TOP-Target er næsten svarende til indholdet påvist ved AOF/EOF, så indeholder prøven kun et begrænset indhold af ukendte fluorforbindelser, som evt. kan være PFAS.
- 4: Hvis AOF/EOF viser et stort indhold af organisk-fluorid, der ikke kan redegøres for ved Target 22 og TOP-Target, kan prøven i teorien indeholde organisk-fluorid, der kan være relateret til PFAS eller andre fluorholdige forbindelser (ikke PFAS).
- 5: Hvis AOF/EOF viser et indhold af organisk-fluorid, der ikke kan redegøres for ved Target 22, TOP-Target og Target 22+ (TOP kan også udføres ift. Target 22+), så kan AOF/EOF i teorien være relateret til PFAS eller andre fluorholdige forbindelser (ikke PFAS). Indhold af ukendt fluorid vil være reduceret ved analyse af Target-fluorid. Der vil fortsat være et indhold af uafklaret fluorid.
- 6: Hvis AOF/EOF viser et indhold af organisk fluorid, der ikke kan redegøres for ved Target 22, TOP-Target, Target 22+ og Target-fluorid, kan en analyse ved HRMS (eks. Q-TOF) vise indhold af flere PFAS-forbindelser, men evt. også andre fluoridholdige forbindelser (ikke PFAS). Forbindelserne kan ikke umiddelbart kvantificeres, men analysen identificerer et antal komponenter. Indhold af ukendt organisk fluorid er således reduceret sammenlignet med 5.

Figur 6.1. Konceptuel udbytte af de forskellige analysemetoder for prøver med PFAS. Figur 2-3 er prøver med lavt indhold af ukendt fluorid (AOF/EOF), mens figur 4-6 er prøver med højt indhold af ukendt fluorid (AOF/EOF). Af figur fremgår konceptuelt, hvordan indholdet af ukendt fluorid (AOF/EOF) reduceres med inddragelse af de forskellige analysemetoder.

6.2 Analysestrategi

Som det fremgår af de foregående afsnit, er der ikke én universel analysemetode for PFAS-forbindelser. Det samme kan siges om analysestrategi i forbindelse med PFAS-forureninger. Men hvis man tager udgangspunkt i fordele og ulemper ved de forskellige analysemetoder, kan man for den aktuelle sag sammensætte en kombination af metoder og prøvetagningsstrategi og opnå et bedre datagrundlag og dermed en mere robust og langtidssikret risikovurdering.

De fleste undersøgelser vil tage udgangspunkt i de til enhver tid gældende myndighedskrav, dvs. kvalitetskriterier i jord, grundvand samt drikkevandskrav og miljøkvalitetskrav for overfladevand.

Hvis disse target analyser kombineres med gruppetoder (TOF/AOF/EOF) på udvalgte prøver, er det muligt at vurdere, om der er risiko for tilstedeværelse af PFAS-forbindelser i betydende mængder ud over stofferne i myndighedernes kriterier. På nuværende tidspunkt kan gruppetodernes detektionsgrænser udgøre en udfordring ved lave koncentrationer af PFAS i en prøve, men det forventes at ændre sig relativt hurtigt i forbindelse med udviklingsarbejde på specielt EOF-metoden. Gruppetoderne er relativt prisøkonomiske metoder og vil normalt ikke belaste et samlet analysebudget væsentligt.

Hvis der er tegn på et "skyggeindhold" af PFAS-forbindelser af betydende størrelse, og det skønnes nødvendigt for robustheden af den ønskede risikovurdering, kan man gå videre med f.eks. TOP-analysen på udvalgte prøver. Det er ikke nødvendigvis alle prøver, der er behov for at analysere efter TOP-analysen. Udvalgte prøver fra hot-spot og nedstrøms i forureningsfanen vil ofte være repræsentative for sammensætningen af PFAS-forbindelser indenfor den samme forurening.

Såfremt TOP-analysen ikke afdækker årsagen til "skyggeindholdet" af PFAS, kan man overveje at gå videre med de udvidede store target-analysepakker, alternativt HRMS-metoder som f.eks. QTOF. Sidstnævnte kan især relevant, hvis man ønsker at undersøge årsagen/kilden til en PFAS-forurening nærmere.

I det følgende er valg af strategi for PFAS-forurening i grundvand, overfladevand og jord eksemplificeret. Det er vigtigt at være opmærksom på, at andre strategier naturligvis kan være mest hensigtsmæssig i den enkelte situation. Udviklingen på analyseområdet går så stærkt i disse år, at en tæt kontakt mellem f.eks. myndighed, rådgiver og laboratorium som regel vil være den bedste garanti for et hensigtsmæssigt valg.

I forbindelse med valg af analysestrategi for en given PFAS-forurening er det ikke nødvendigvis alle jord- og/eller vandprøver, der skal have samme analyseprogram, men udvalgte jord- og vandprøver strategisk placeret opstrøms, i kildeområde og nedstrøms kan med fordel prioriteres til et mere omfattende analyseprogram.

Mulig analysestrategi er gennemgået i nedenstående tekst for grundvand, overfladevand og jord samt konceptuelt sammenfattet på figur 6.2.

6.2.1 Grundvand

De højeste koncentrationer af PFAS-forurening i grundvand vil forventeligt kunne konstateres i kildeområdet, mens eksempelvis indholdet af PFAS yderst i grundvandsfanen forventeligt vil være lavere på grund af fortynding. Nedstrøms i grundvandsfanen kan der dog være sket en omdannelse af precursorer, der kan resultere i stigende indhold af enkelte PFAS-forbindelser yderst i fanen.

Grundvandsforurening med PFAS kan, sammenlignet med PFAS-forurening i jord, påvises i relativt høje koncentrationer langt fra kildeområdet (Rambøll & NIRAS, 2022). Ved grundvandsforureninger kan analyser for AOF/EOF derfor være relevante på vandprøver med relativt højt indhold af PFAS nedstrøms kildeområdet. Med de forventede metodeforbedringer (lavere detektionsgrænse) af EOF-analysen kan metoden på sigt formentlig også bruges ved lave koncentrationer nedstrøms kildeområdet.

I et kildeområde vil analysemetoderne Target, TOP og AOF/EOF kunne bidrage med et forbedret overblik over mængden af organiske fluorforbindelser og herunder PFAS samt sammensætning. Anvendelsen af TOP og AOF/EOF nedstrøms kildeområdet eller yderst i grundvandsfanen vil kunne tilføje vigtig viden om et eventuelt skyggeindhold af PFAS-forbindelser, der ikke er omfattet af Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterier herunder precursorer, hvilket kan bidrage til en mere robust og fremtidssikret risikovurdering. Hvis AOF/EOF anvendes nedstrøms kildeområdet, skal der være fokus på den nuværende relativt høje detektionsgrænse ved denne analysemetode, hvilket kan være begrænsende for anvendelse af disse metoder uden for kildeområdet.

Som for jordområdet vil udvidede target-pakker og HRMS primært finde anvendelse til karakterisering af ukendt PFAS-indhold i kildeområdet.

6.2.2 Overfladevand

Da der hurtigt sker opblanding/fortynding af en PFAS-forurening, der tilledes overfladevand, er der som oftest tale om relativt lave PFAS-koncentrationer i recipienter – både i området for udløb samt nedstrøms.

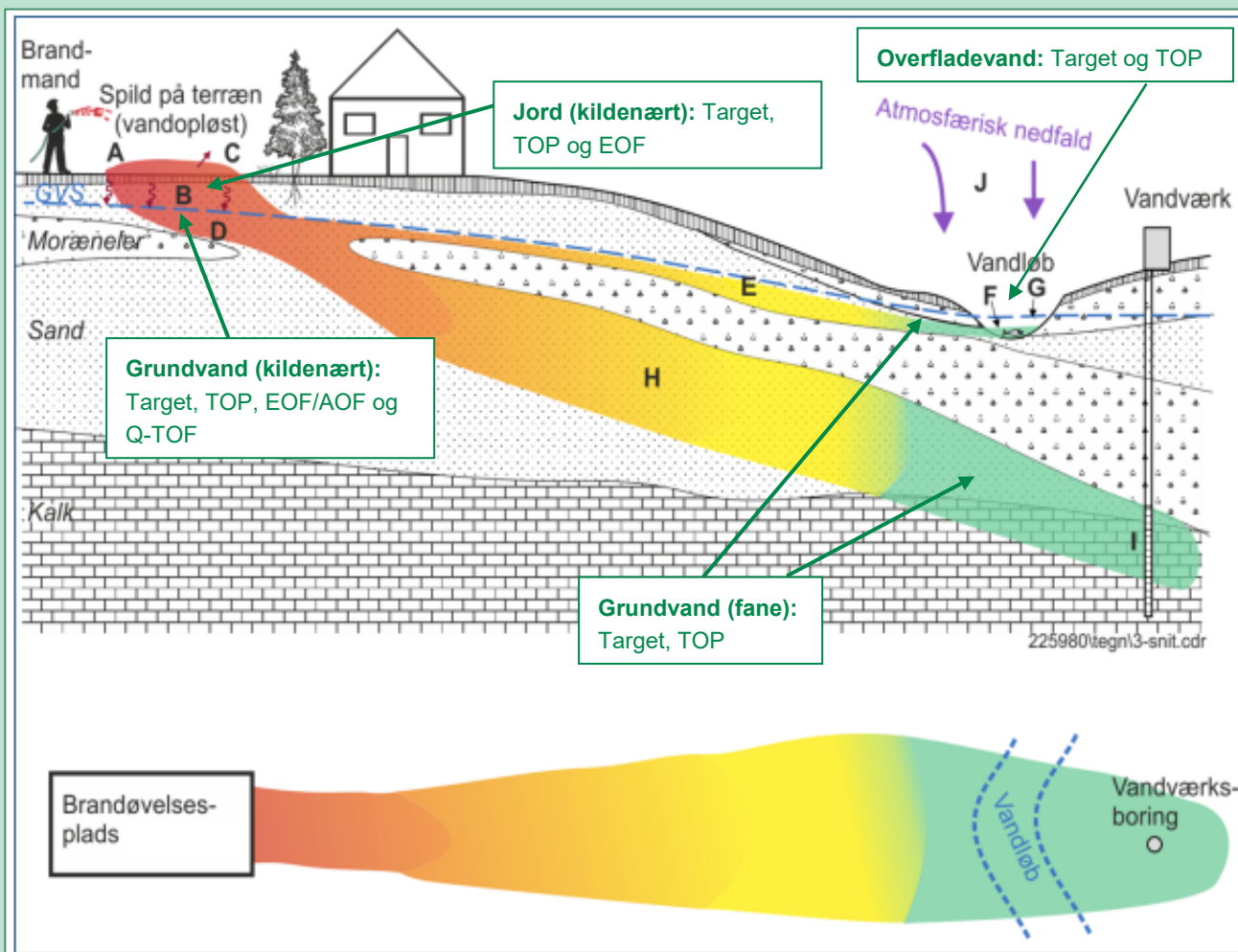
I forhold til detektionsgrænsen og den hurtige opblanding kan det således blive en udfordring at anvende gruppemetoderne med de nuværende detektionsgrænser. I Danmark er der p.t. kun et Miljøkvalitetskrav for PFOS og derivater herfra. I forbindelse med forureningsundersøgelser i relation til overfladevand er fokus derfor ofte rettet mod netop PFOS, hvilket gør det oplagt at anvende TOP i område for udløb og nedstrøms (eks. ved fuldstændig opblanding) med henblik på at sikre, at precursorer til PFOS ligeledes bliver omfattet af risikovurderingen.

I de igangværende og kommende udviklingsprojekter (PESTICID og AquaPlexus) arbejdes der med opkoncentreringsmetoder, som muligvis vil gøre det muligt at kvantificere PFOS på det nuværende meget lave miljøkvalitetskrav (andet overfladevand) på 0,13 ng/l.

6.2.3 Jord

De højeste koncentrationer af PFAS-forurening i jord vil forventeligt kunne konstateres i kildeområdet, mens indholdet af PFAS i jordmatricen væk fra kildeområdet eller nedstrøms i en grundvandsfane forventeligt vil være væsentlig lavere og ofte under de analytiske detektionsgrænser. De lave indhold af PFAS uden for kildeområdet kan med de nuværende detektionsgrænser mindske anvendeligheden af eksempelvis EOF. EOF vil således primært sammen med Target og TOP kunne anvendes med succes, hvis analyserne anvendes på jordprøver med højt indhold af PFAS (kildeområder).

Udvidede target-analyser og QTOF vil primært kunne finde anvendelse til karakterisering af ukendte PFAS-indhold i kildeområdet.



Figur 6.2. Modificeret figur fra PFAS-håndbogen (Rambøll & NIRAS, 2022). Analysestrategi og relevante analysemetoder i hhv. jord, grundvand og overfladevand.

A: jord, **B:** poreluft, **C:** Atmosfærisk luft, **D:** Terrænnært grundvand, **E:** Nedstrøms i terrænnært grundvand, **F:** Biota, **G:** Overfladevand, **H:** Dybtliggende grundvand, **I:** Indvindingsboringer, **J:** Atmosfærisk nedfald

7. Fremtiden – trends og forventninger til kommende analysemetoder (3-5 år)

Der arbejdes i disse år intensivt på at udvikle nye eller forbedre de nuværende metoder til analyse for PFAS-forbindelser. Årsagen er det meget store antal PFAS-forbindelser, der gennem tiden har været anvendt og de åbenlyse begrænsninger, der er i de nuværende metoder, hvad angår f.eks. identifikations- og kvantifikationsmuligheder af enkeltstoffer eller detektionsgrænser for gruppemetoder.

I det følgende præsenteres nogle af de udviklinger, som vi kan forvente se udmønte sig i nye tilbud på det kommercielle analysemarked for PFAS-forbindelser indenfor de kommende 3-5 år. Det skal understreges, at da der er tale om udvikling, er det i sagens natur ikke givet, at alle tiltag når frem til anvendelige alternativer til de nuværende metoder.

EU har meget fokus på PFAS-området og har i blandt andet Drikkevandsdirektivet fastsat regler for maksimalt indhold af 20 PFAS-forbindelser. Direktivet indeholder også en kommende kravværdi for parameteren "Total PFAS", som skal dække alle PFAS-forbindelser (per- og polyfluorerede forbindelser) i en drikkevandsprøve. Kravværdien er pt. fastsat til 0,50 µg/l (500 ng/l) og vil træde i kraft, når der er udviklet metode(r), som kan bruges til efterprøvning af kravværdien. Implementeringen af parameteren i national lovgivning vil være valgfri for de enkelte medlemsstater. EU har på den baggrund i foråret 2023 igangsat et udviklingsprojekt (EU 2022), som skal skabe et overblik over nuværende metoder på området; senest 12. januar 2024 skal der fremlægges et udkast til en teknisk vejledning. Vejledningen skal beskrive analysemetode(r), detektionsgrænser og prøvetagning.

Proton Induced Gamma Emission (PIGE) har været kendt i en årrække som et alternativ til andre gruppemetoder til kvantificering af fluorid i f.eks. miljøprøver og forbrugerprodukter (Whitehead 2021). Metoden har ifølge det oplyste til forfatterne af denne rapport også været forsøgs-mæssigt anvendt et par gange i Danmark. Detektionsgrænsen angives til at ligge på ca. 1 µg/l for vandprøver (Fazlul 2002). På nuværende tidspunkt synes metoden alene at finde anvendelse i forskningsmiljøer. Metoden kan ikke umiddelbart skelne mellem uorganisk og organisk fluorid, og der vil derfor være behov for via prøvepræparation at adskille uorganisk fluorid, hvis metoden skal anvendes til påvisning af organisk fluorid, herunder PFAS.

Nuclear Magnetic Resonans (NMR) som analyseprincip har de senere år været anvendt til analyse af miljøprøver. Som den foregående metode synes metoden på nuværende tidspunkt udelukkende at være anvendt i forskningsmiljøer. Metoden kan pga. det analytiske princip potentielt adskille organisk og uorganisk fluorid i en prøve. Et canadisk studie (Ellis 2000) har rapporteret detektionsgrænser ned til 16 ng/l for TFA. Såfremt det sidste er tilfældet generelt for PFAS-forbindelser, vil metoden kunne anvendes til vurdering i forhold til f.eks. PFAS22 (100 ng/l).

Som denne rapport viser, findes der i dag target-analysepakker, som muliggør identifikation og kvantifikation af 70-80 enkeltstoffer. Der foregår løbende en udvidelse af disse store analysepakker, og denne udvikling må forventes at fortsætte i takt med, at det bliver muligt at skaffe certificerede referencestoffer af et stadigt voksende antal af enkeltstoffer.

Et meget interessant område i den forbindelse er analyse for ultra-kortkædede PFAS-forbindelser. Fra blandt andet de udførte massescreeninger af grundvand i Danmark (Miljøstyrelsen 2021) er det kendt, at eksempelvis TFA (trifluoreddikesyre) synes at være meget udbredt, og at stoffet kan forekomme i væsentlige koncentrationer. De første analysepakker med C1-C3 PFAS-forbindelser som f.eks. TFA, PFPrA, TFMS, PFEtS og PFPrS bliver introduceret til markedet i øjeblikket (foråret 2023). Disse ultra-kortkædede forbindelser kan muligvis kaste lys over den differens, som nogle gange observeres mellem f.eks. AOF/EOF og target-analyser.

HRMS-metoder som f.eks. QTOF (højopløselig massespektrometri) er, som tidligere beskrevet, indenfor de seneste par år begyndt at gøre sig gældende på miljøområdet. De anvendes bl.a. som rene non-target metoder, hvor der søges efter stoffer i en prøve helt uden forudgående viden. HRMS-metoder kan imidlertid også bruges til analyse for f.eks. PFAS-forbindelser i meget omfangsrige lister over på forhånd udpegede stoffer uden adgang til referencestoffer – såkaldt Suspect Screening. Fluormolekylet er et af ganske få molekyler med en såkaldt "mass-defect", hvilket gør, at PFAS-forbindelser er meget karakteristiske ved en HRMS-analyse. Det nødvendige software til databehandling af de meget store datafiler fra HRMS-analyser er under udvikling i disse år, og der må forventes, at vi indenfor få år vil se effektive værktøjer til identifikation af PFAS-forbindelser i forbindelse med HRMS-analyser.

Der pågår i øjeblikket et par projekter i Danmark, som kan få betydning for udbuddet af analysemetoder på det danske marked. Begge projekter anvender HRMS-metoder som udgangspunkt. "PESTICID"-projektet er et 3 årigt MUDP-projekt, som har til formål at udvikle Suspect Screening metoder til drikkevands- og grundvandsområdet. Projektet udvikler i den forbindelse metoder til opkoncentrering af rent-vandsprøver. "AQUAPLEXUS"-projektet, som er støttet af Innovationsfonden, har starttidspunkt i foråret 2023 og vil i løbet af 4 år udvikle og afprøve avancerede non-target/Chemical Fingerprinting metoder til drikke- og grundvand. Dette projekt forventes at trække på bl.a. de prøvepræparationsmetoder, som udvikles i "PESTICID"-projektet.

8. Konklusion og perspektivering

8.1 Konklusion

Arbejdet udført i forbindelse med dette TUP-projekt har belyst, at der findes en række forskellige analysemetoder til analyse for PFAS i jord, grundvand og overfladevand. På nuværende tidspunkt er nedenstående metoder til rådighed på det kommercielle analysemarked.

- LC/MS/MS (Target) (Væskekromatografi med masseselektiv detektion)
- HRMS (Non-target) (Højopløselig massespektometri)
- TOP ("Total oxidizable precursors")
- EOF ("Extractable Organic Fluoride")
- AOF ("Absorbable Organic Fluoride")
- TOF ("Total Organic Fluoride")

Ovennævnte analyser udføres på mange nationale og internationale analyselaboratorier. Analysepakkerne for target-analyser reflekterer typisk de til enhver tid gældende kvalitetskriterier fra myndighederne. Der er dog i dag kommercielt tilgængelige analysepakker med op til 70-80 enkeltkomponenter.

De hidtil udførte PFAS-analyser i Danmark har altovervejende været knyttet op på Miljøstyrelsens gældende kvalitetskriterier for PFAS i jord, overfladevand og grundvand samt drikkevandskrav. Der er således udført et stort antal analyser med henblik på analyse for PFAS 12 eller PFAS 22 ved brug af target-metoder. Disse metoder identificerer og kvantificerer stofs specifikt indhold for de PFAS-forbindelser, der er omfattet af de pågældende analysepakker. I et langt mindre omfang har der været udført udvidede target-analyser eller TOP-analyser af vandprøver i Danmark og gjort brug af AOF/EOF-gruppemetoder.

De gennemførte analyser i dette projekt har, på trods af at der er tale om et begrænset antal prøver, vist, at udvidelse af analyseomfanget til store target-pakker eller brug af HRMS-teknologi påviser og identificerer andre PFAS-forbindelser end de komponenter, som er omfattet af de nuværende standardpakker på f.eks. 22 enkeltkomponenter.

Ved at supplere analyser efter target-metoder med nogle af de andre analysemetoder gennemgået i dette projekt (TOP, AOF, EOF og HRMS) er det muligt at opnå større kendskab til PFAS-indholdet i en prøve, og dermed opnå forbedret kendskab til forureningen både i kildeområder og nedstrøms en given forurening. Denne strategi giver mulighed for at udarbejde en mere nuanceret risikovurdering og sikrer, at der også er fokus på PFAS-forbindelser "under isbjergtet". "Skyggeindhold" af PFAS kan potentielt udgøre en risiko i fremtiden, og et bedre kendskab til det samlede billede vil kunne fremtidssikret risikovurderingen samt reducere behovet for fremtidig monitoring.

Undersøgelsen har således vist, at der er en række forskellige metoder til rådighed på det danske marked. Ingen af metoderne er perfekte i den forstand, at de alene kan give et samlet overblik over art og mængde af PFAS-forbindelser i en prøve. Dertil er antallet af PFAS-forbindelser alt for stort. Analyserne af prøverne i denne undersøgelse har imidlertid også vist, at den samlede portefølje af analysemetoder brugt rigtigt kan levere vigtig viden om tilstedeværelsen af PFAS-forbindelser i en prøve og dermed være med til at sikre mere solidt datagrundlag.

TOP-analysen viste sig eksempelvis ved de gennemførte undersøgelser at kunne give værdifulde oplysninger om indhold af precursorer og kunne i nogle af eksemplerne redegøre for differenser mellem det totale indhold af organisk bundet fluor (AOF/EOF) og resultaterne af PFAS 22/PFAS 35 target analyser.

Det er tidligere blevet vurderet (afsnit 4), at TOP-metoden var for usikker og viste svingende resultater. Denne vurdering af TOP-metoden beror sandsynligvis på, at en del af de vandprøver, der tidligere er blevet analyseret ved TOP-metoden, havde et meget begrænset indhold af PFAS med det resultat, at der kom fokus på afvigelse på "småskala" niveau snarere end på det overordnede billede, som TOP-metoden kan bidrage med.

I forbindelse med anvendelse af alternative analysemetoder er det vigtigt at have fokus på fordelene ved den enkelte analysemetode, fremfor at se på de begrænsninger, som f.eks. forhøjede detektionsgrænser og øget analyseusikkerhed, kan give.

Kompleksiteten og den hurtige udvikling, der sker indenfor analyseområdet for PFAS-forbindelser i disse år betyder, at samarbejdet mellem laboratorierne og brugerne af analyserne (f.eks. rådgivere og myndigheder) med fordel kan være endnu tættere end tilfældet normalt er på miljøområdet, for at få det fulde udbytte af porteføljen af analysemetoder.

I de kommende år vil der fortsat blive arbejdet intensivt på at udvikle nye eller forbedre de nuværende metoder til analyse for PFAS-forbindelser. Årsagen er det meget store antal PFAS-forbindelser, der gennem tiden har været anvendt og de åbenlyse begrænsninger, der er i de nuværende analysemetoder, hvad angår f.eks. identifikations- og kvantifikationsmuligheder af enkeltstoffer eller detektionsgrænser for gruppeanalyser.

Ved at øge antallet af PFAS enkeltstoffer fra 22 til 35 blev der påvist i alt fem PFAS-forbindelser, som ikke indgår i PFAS 22-pakken. PFAS 75-analysen indeholder 45 PFAS-forbindelser, der ikke er omfattet af PFAS 35-analysen. Årsagen til differensen er, at der er 5 PFAS-forbindelser, som indgår i PFAS 35-pakken, som ikke er del af PFAS 75. PFAS 75-analysen identificerede tre yderligere PFAS-forbindelser i prøverne. For de aktuelle prøver er bidraget fra de "nye" PFAS-forbindelser således begrænset i forhold til det samlede indhold af påviste og kvantificerede stoffer i de fire prøver. I det nye EU-forslag til regulering er 8 nye PFAS-forbindelser (PFTeDa, PFHxDA, PFODA, HFPO-DA, ADONA, 6:2 FTOH, 8:2 FTOH og c604), som ikke er omfattet af de danske kriterier på 22 PFAS (EU, 2022-2). Af disse 8 PFAS-forbindelser er PFHxDA, 6:2 FTOH, 8:2 FTOH med i PFAS 35-pakken og 2 PFAS (PFHxDA, PFODA) med i PFAS 75-pakken for vandprøver.

9. Referencer

- Beskin et al. 2010.** Environ.Sci.Technol., 2010, 44, 9049-9054: Perfluorinated Acid Isomer Profiling in Water and Quantitative Assessment of Manufacturing Source
- Ellis D. et al. 2000.** Analytical Chemistry 72(4), 726-731. Development of an 19 F NMR Method for the Analysis of Fluorinated Acids in Environmental Water Samples
- EU, 2022:** Tender ENV/2022/OP0016: Support for developing and drafting technical guidelines on PFAS substances under the recast Drinking Water Directive.
- EU, 2022-2:** EU. 2022/0344 (COD) Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL amending Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy, Directive 2006/118/EC on the protection of groundwater against pollution and deterioration and Directive 2008/105/EC on environmental quality standards in the field of water policy.
- Fazlul Hoque et al. 2002.** Fluoride Vol. 35 No. 3 176-184 2002: Determination of fluoride In water residues by proton induced gamma emission measurements
- Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelsen, 2016.** Notat. Detaljeret karakterisering af PFAS sammensætning i grundvandsprøver fra Forsvarets arealer, 27. April 2016.
- GEUS, 2023.** Grundvandsovervågning 1989-2021. GEUS, 2023.
- Houtz og Sedlak 2012.** Environ. Sci. Technol. 2012, 46, 17, 9342–9349: Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff
- Londhe et al. 2022.** Environ. Sci. Technol. 2022, 56, 15207-15219: The Need for Testing Isomer Profiles of Perfluoroalkyl Substances to Evaluate Treatment Processes.
- Miljøministeriet, 2021b.** Liste over kvalitetskriterier i relation til forurenede jord. Opdateret Juli 2021. Miljøministeriet. Available at: <https://mst.dk/kemi/kemikalier/graensevaerdier-og-kvalitetskriterier/sundhedskvalitetskriterier/graensevaerdier-for-jord/>.
- Miljøministeriet 2023.** BEK nr. 504 af 14/05/2023. Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. Available at: <https://www.retsinformation.dk/eli/lta/2023/504>. Krav om PFAS 22 i drikkevand er gældende pr. 22. maj 2023.
- Miljøministeriet, 2023a.** BEK nr. 796 af 28/06/2023. Bekendtgørelse om fastlæggelse af miljømål for vandløb, søer, overgangsvand, kystvande og grundvand. Available at: <https://www.retsinformation.dk/eli/lta/2023/796>
- Miljøstyrelsen 2016:** Spredning og sammensætning I grundvand ved PFAS-forureninger, <https://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/2016/11/978-87-93529-29-8.pdf>
- Miljøstyrelsen, 2021:** <https://mst.dk/service/nyheder/nyhedsarkiv/2021/jan/nyt-stof-fundet-i-grundvandet/>
- Nicolajsen og Tsitonak, 2016.** Kortlægning af brancher der anvender PFAS. Miljøstyrelsen, Miljøprojekt nr. 1905.
- OECD, 2021:** <https://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/>
- OECD.** Toward a New Global Database of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs): <https://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-management/global-database-of-per-and-polyfluoroalkyl-substances.xlsx>

Rambøll & Niras, 2022. *Håndbog om undersøgelse og afværgelse af forurening med PFAS-forbindelser*, Regionernes Videnscenter for Miljø og ressourcer.

Sundhedsstyrelsen, 2023. https://www.sst.dk/-/media/Udgivelser/2023/PFAS/Helbredseffekter-af-PFOA_-PFNA_-PFOS-og-PFHxS.ashx

UK Environment Agency 2023: <https://www.norman-network.net/sites/default/files/files/QA-QC%20Issues/2023%20PFAS%20analytical%20exchange%20TOP%20As-say%20Method%20Comparison.pdf>

US EPA, 2023: US EPA CompTox database: <https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical-lists/PFASMASTER>.

VMR, 2023. Branchebeskrivelser PFAS <https://www.miljoeogressourcer.dk/udgivelser.php?lix-type=Branchebeskrivelse/>

VMR, 2018. Notat. Status på regionernes arbejde med PFAS relateret jordforurening. 2. August 2018.

Whitehead et al: 2021. Environ. Sci. Technol. Lett. 2021, 8, 7, p. 538-544. Fluorinated Compounds in North American Cosmetics

10. Bilag

10.1 Bilag 1: [Beskrivelse af udvalgte standardmetoder](#)



Bilag 1; Beskrivelse af udvalgte standard

10.2 Bilag 2: [Oversigt over enkeltstoffer, standarder m.m.](#)



Bilag 2; Oversigt over enkeltstoffer, s

10.3 Bilag 3: [PFAS spørgeskema-resultater](#)



Bilag 3 - PFAS spørgeskema-resultat

10.4 Bilag 4: [TUP analysetabel](#)



Bilag 4 TUP analysetabel.pdf

Udredningsprojekt vedr. analysemetoder for PFAS-forbindelser i jord, grundvand og overfaldevand

Dette projekt har haft til formål:

1. at afdække hvilke analysemetoder der er til rådighed i dag på det kommercielle analysemarked (2022),
2. at vurdere omfanget af brug af alternative analysemetoder,
3. at vurdere fordele, ulemper og begrænsninger for de enkelte analysemetoder
4. at give et kig ind i, hvad der kan forventes indenfor den analysemæssige udvikling i de kommende år.

Projektet demonstrerer, at der er en række forskellige analysemetoder til rådighed på det danske marked. Ingen af metoderne er perfekte i den forstand, at de alene kan give et samlet overblik over art og mængde af PFAS-forbindelser i en prøve. Analyserne har imidlertid også vist, at den samlede portefølje af analysemetoder brugt rigtigt kan levere vigtig viden om tilstedeværelsen af PFAS-forbindelser i en prøve og dermed være med til at sikre et mere solidt datagrundlag.

I de kommende år forventes det, at udviklingen af analysemetoderne vil fortsætte, og at der vil blive udviklet nye og forbedrede metoder til analyse for PFAS-forbindelser. Komplexiteten og den hurtige udvikling, der sker indenfor analyseområdet for PFAS-forbindelser betyder, at samarbejdet mellem laboratorierne og brugerne af analyserne (f.eks. rådgivere og myndigheder) med fordel kan være endnu tættere end tilfældet normalt er på miljøområdet for at få det fulde udbytte af porteføljen af analysemetoder.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk