

# Kortlægning og miljø- og sundhedsmæssig vurdering af fluorforbindelser i imprægnerede produkter og imprægneringsmidler

Allan Astrup Jensen & Pia Brunn Poulsen  
FORCE Technology

Rosanna Bossi  
DMU  
Aarhus Universitet

Kortlægning af kemiske stoffer  
i forbrugerprodukter, **Nr. 99** 2008

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

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.

# Indhold

FORORD	7
<i>Liste med brugte akronymer</i>	9
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	11
1 BAGGRUND, MÅL OG MÅLGRUPPE	17
1.1 BAGGRUND	17
1.1.1 <i>Kemi</i>	17
1.1.2 <i>Produktion og brug</i>	19
1.1.3 <i>Globale forureningskilder</i>	19
1.1.4 <i>Kendte polyfluorforbindelser</i>	20
1.1.5 <i>Projekter om fluorstoffer tidligere udført i Danmark</i>	20
1.2 FORMÅL	21
1.3 ANVENDTE METODER I KORTLÆGNINGEN	22
2 PRODUCENTER AF FLUOREREDE FORBINDELSER	23
3 IDENTIFICEREDE FLUORSTOFFER	27
3.1 KONTAKT TIL FIRMAER	27
3.2 INTERNETSØGNING	28
3.3 OPLYSNINGER INDHENTET FRA PRODUKTREGISTRET	30
3.3.1 <i>Søgningen i Produktregistret</i>	31
3.3.2 <i>Fluorstoffer identificeret i Produktregistret</i>	31
3.3.3 <i>De identificerede stoffer og deres anvendelser</i>	36
3.3.4 <i>De identificerede stoffer og deres OECD-gruppering</i>	37
3.3.5 <i>Sammenligning med den tidligere søgning i 2001</i>	41
4 FOREKOMST I FORBRUGERPRODUKTER	43
4.1 FOREKOMST I IMPRÆGNERINGSMIDLER	45
4.1.1 <i>Imprægneringsmidler til fodtøj</i>	48
4.1.2 <i>Imprægneringsmidler til tæpper og måtter</i>	49
4.1.3 <i>Imprægneringsmidler til tekstiler, læder og møbler</i>	49
4.1.4 <i>Imprægneringsmidler til bilinteriør (tekstiler)</i>	50
4.2 FOREKOMST I IMPRÆGNEREDE PRODUKTER	51
4.2.1 <i>Tøj</i>	51
4.2.2 <i>Vandtæt tøj og all-weather tøj</i>	51
4.2.3 <i>Fodtøj</i>	53
4.2.4 <i>Møbler</i>	53
4.2.5 <i>Tæpper og måtter</i>	53
4.2.6 <i>Markiser/presenninger, telte, paraplyer og parasoller</i>	55
4.3 FOREKOMST I ANDRE RELEVANTE PRODUKTER	56
4.3.1 <i>Maling</i>	56
4.3.2 <i>Printerblæk</i>	57
4.3.3 <i>Bilpolérmidler og voks</i>	57
4.3.4 <i>Gulvpolérmidler</i>	58
4.3.5 <i>Skivoks</i>	59
4.3.6 <i>Rengøringsmidler til glas</i>	59

5	FORBRUG AF FLUORSTOFFER I DANMARK	61
5.1	ERFARINGER	61
5.2	RESULTATER	61
6	MILJØVURDERING AF POLYFLUORALKYLEREDE STOFFER	65
6.1	MILJØKEMI, VEJE OG NIVEAUER	65
6.1.1	<b>Baggrund</b>	<b>65</b>
6.1.2	<b>Fysisk-kemiske egenskaber</b>	<b>65</b>
6.1.3	<b>Nedbrydning</b>	<b>68</b>
6.2	MILJØFORURENING	70
6.2.1	<b>Udslip til miljøet</b>	<b>70</b>
6.2.2	<b>Niveauer i den omgivende luft og deposition</b>	<b>71</b>
6.2.3	<b>Niveauer indendørs</b>	<b>74</b>
6.2.4	<b>Forekomst i fjerne egne og langdistancetransport</b>	<b>76</b>
6.2.5	<b>Niveauer i vandmiljøet, grundvand og drikkevand</b>	<b>79</b>
6.2.6	<b>Niveauer i spildevand og slam</b>	<b>80</b>
6.2.7	<b>Niveauer i jord og sediment</b>	<b>81</b>
6.2.8	<b>Niveauer i natur og dyreliv</b>	<b>82</b>
6.3	ØKOTOKSICITET	90
6.4	MILJØMÆSSIG RISIKOVURDERING	91
7	HUMAN EKSPONERING	93
7.1	FORBRUGERPRODUKTER	93
7.2	LUFTEKSPONERING	94
7.3	SLIP-LET KØKKENGREJ	94
7.4	IMPRÆGNERING AF PAPIR OG AFSMIDTNING TIL FØDEVARER	95
7.5	FØDEINDTAGELSE	96
7.6	DRIKKEVAND	96
7.7	GENERELLE EKSPONERINGSSCENARIER	96
8	NIVEAUER AF POLYFLUORALKYLSTOFFER I MENNESKEVÆV	97
8.1	NIVEAUER I MODERMÆLK	97
8.2	NIVEAUER I MENNESKEBLOD	98
8.2.1	<b>Erhvervsmaessig eksponering</b>	<b>99</b>
8.2.2	<b>Eksponering af den generelle befolkning</b>	<b>99</b>
8.2.3	<b>Navlestrengsblod</b>	<b>106</b>
8.3	NIVEAUER I SÆD	107
8.4	NIVEAUER I LEVEREN	107
9	TOKSICITET I MENNESKER	109
9.1	BIOKEMISKE PÅVIRKNINGER	109
9.2	CANCER	109
9.3	UDVIKLINGSTOKSICITET	109
10	DYREFORSØG OG <i>IN VITRO</i> TESTS	111
10.1	TOXICOKINETIC OG METABOLISME	111
10.1.1	<b>Optagelse</b>	<b>111</b>
10.1.2	<b>Bioomdannelse</b>	<b>111</b>
10.1.3	<b>Akkumulering</b>	<b>111</b>
10.1.4	<b>Eliminering</b>	<b>111</b>
10.2	TOKSIKOLOGI	112
10.2.1	<b>Akut toksicitet</b>	<b>112</b>
10.2.2	<b>Påvirkninger på leveren</b>	<b>113</b>

10.2.3	<i>Toksikologisk mekanisme</i>	113
10.2.4	<i>Toxicogenic</i>	114
10.2.5	<i>Påvirkninger på cellemembraner</i>	115
10.2.6	<i>Påvirkning af energiproduktionen i mitochondrier</i>	115
10.2.7	<i>Påvirkning af intercellulær kommunikation</i>	115
10.2.8	<i>Påvirkning af fosterudvikling mv.</i>	116
10.2.9	<i>Hormonforstyrrelser</i>	117
10.2.10	<i>Mutagenitet</i>	118
10.2.11	<i>Cancer</i>	118
10.2.12	<i>Cocktail-effekter</i>	119
10.3	STRUKTUR-AKTIVITETSRELATIONER	119
11	HUMAN RISIKOVURDERING	121
11.1	TOKSIKOLOGISK SAMMENFATNING	121
11.2	TOLERABELT DAGLIGT INDTAG	122
12	GENEREL DISKUSSION, KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER	125
12.1	DISKUSSION, KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER VEDRØRENDE DEN KEMISKE FAMILIE	125
12.2	DISKUSSION, KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER VEDRØRENDE ANVENDELSE AF DENNE UNDERSØGELSE	125
12.3	DISKUSSION, KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER VEDRØRENDE DE MILJØMÆSSIGE PÅVIRKNINGER	128
12.4	DISKUSSION, KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER VEDRØRENDE PÅVIRKNINGER AF MENNESKERS SUNDHED	130
13	REFERENCER	135



# Forord

Den voksende miljømæssige bekymring over perfluoroctansulfonsyre (PFOS) og perfluoroctansyre (PFOA) og beslægtede stoffer skyldes, at disse miljøskadelige forbindelser nu er globale forureninger, der findes overalt i luft, vand, jord og organismer, heriblandt i isbjørne, der lever i fjerne arktiske områder. I mange lande forekommer PFOS, PFOA og relaterede stoffer desuden i blodprøver fra den almindelige befolkning.

Årsagerne til denne udbredte forekomst menes at være, at der er et øget forbrug af de miljømæssigt persistente og bioakkumulerende polyfluorforbindelser (PFC), som bruges i adskillige industriprodukter og forbrugerprodukter på grund af deres specielle kemiske egenskaber, f.eks. evnen til at sky både vand og olier.

De mest undersøgte og kendte polyfluorforbindelser er relateret til PFOS, som er blevet forbudt og ikke produceres mere. De er gennem de seneste år blevet erstattet med andre fluorforbindelser – enten perfluorforbindelser med kortere kædelængde eller andre polyfluorerede forbindelser, som f.eks. fluortelomeralkoholer.

PFOA bruges fortsat som hjælpemiddel ved fremstillingen af polyfluorethenpolymere, f.eks. Teflon<sup>®</sup>. PFOA er en veldokumenteret urenhed i sådanne polymere og i fluortelomere. PFOA og andre perfluorcarboxylsyrer (PFCA'er) kan desuden blive dannet via nedbrydning af visse fluorpolymere og -telomere.

Dette projekt blev igangsat af Miljøstyrelsen som en del af arbejdet med at identificere kemiske stoffer i forbrugerprodukter. Denne projektrapport indeholder en kortlægning af brugen af polyfluorforbindelser i forbrugerprodukter, fortrinsvis til imprægnering, i Danmark samt en opdatering af den miljø- og sundhedsmæssig vurdering af denne store gruppe af stoffer, der blev foretaget i en tidligere rapport fra 2005.

Rapporten er udarbejdet i perioden april 2007 – november 2007, og den indeholder referencer til videnskabelige afhandlinger, som er blevet offentliggjort indtil november 2007.

Frank Jensen fra Miljøstyrelsen fulgte projektet.

Juni 2008





## Liste med brugte akronymer

AcOH	Eddikesyre
DPPC	Dipalmitoylphosphatidylcholin
EtFHpSA	<i>N</i> -Ethylperfluorheptansulfonamid
EtFOSE	<i>N</i> -Ethylperfluoroctansulfonamidoethanol
EtFOSEA	<i>N</i> -Ethylperfluoroctansulfonamidoethylacrylat
EtFOSEMA	<i>N</i> -Ethylperfluoroctansulfonamidoethylmethacrylat
EtFOSA	<i>N</i> -Ethylperfluoroctansulfonamid
EtFOSAA	<i>N</i> -Ethylperfluoroctansulfonamidoacetat
8:2 FTMA	<b>1H,1H,2H,2H</b> -Perfluordecylmethacrylat
8:2 FTA	<b>1H,1H,2H,2H</b> -Perfluordecylacrylat
FTCAs	Fluortelomercarboxylater
FTI	Fluortelomeriodid
FTUCAs	Fluortelomerumættedecarboxylater
FTOHs	Fluortelomeralkoholer
4:2 FTOH	<b>1H,1H,2H,2H</b> -Perfluorhexanol
6:2 FTOH	<b>1H,1H,2H,2H</b> -Perfluoroctanol
8:2 FTOH	<b>1H,1H,2H,2H</b> -Perfluordecanol
10:2 FTOH	<b>1H,1H,2H,2H</b> -Perfluordodecanol
12:2 FTOH	<b>1H,1H,2H,2H</b> -Perfluortetradecanol
14:2 FTOH	<b>1H,1H,2H,2H</b> -Perfluorhexadecanol
GJIC	Gap junction intercellular communication
M570	<i>N</i> -Methylperfluoroctansulfonamidoacetat
MeFBSE	<i>N</i> -methylperfluorbutane sulfonamidoethanol
MeFOSA	<i>N</i> -Methylperfluoroctanesulfonamid
MeFOSAA	<i>N</i> -Methylperfluoroctanesulfonamidoacetat
MeFOSE	<i>N</i> -Methylperfluoroctanesulfonamidoethanol
MeFOSEA	<i>N</i> -Methylperfluoroctane sulfonamidoethylacrylat
NOAEL	No observed adverse effect level
OECD	Organization for Economic Co-operation and Development
PFAS	Perfluoralkylforbindelser eller perfluoralkylsulfonat
PFBA	Perfluorbutansyre/perfluorbutanoat
PFBS	Perfluorbutansulfonat/sulfonsyre
PFCs	Polyfluorforbindelser/-stoffer
PFCAs	Perfluorcarboxylsyre/salte
PFDA	Perfluordecansyre
PFDoA	Perfluordodecansyre
PFDS	Perfluordecansulfonat
PFHpA	Perfluorheptansyre
PFHpS	Perfluorheptansulfonat
PFHxA	Perfluorhexansulfonat
PFNA	Perfluornonansyre
PFNS	Perfluornonansulfonat
PFOA	Perfluoroctansyre/perfluoroctanoat
PFOS	Perfluoroctansulfonat/sulfonsyre
(P)FOSA	Perfluoroctansulfonamid
(P)FOSAA	Perfluoroctansulfonamidoacetat
(P)FOSE	Perfluoroctansulfonamidoethanol
PFOSF	Perfluoroctansulfonylfluorid
PFPeA	Perfluorpentansyre
PFPeS	Perfluorpentansulfonat
PFTeA	Perfluortetradecansyre
PFTeA	Perfluortetradecansyre
PFTeA	Perfluortetradecansyre
PFTeA	Perfluortetradecansyre
PFTrA	Perfluortridecansyre
PFUnA	Perfluorundecansyre

PNEC	Predicted no effect concentration
POPs	Persistent organic pollutants
WWTPs	Waste water treatment plants
TDI	Tolerable daily intake
USEPA	U.S. Environmental Protection Agency

# Sammenfatning og konklusioner

## **Baggrund**

Gennem de seneste år er der blevet mere og mere opmærksomhed om en ny type persistente organiske forureninger, som indeholder en alkylkæde på typisk mellem 4 og 12 kulstofatomer, hvor alle eller de fleste brintatomer er blevet erstattet af fluor. Dette gør kulstofkæden meget stabil og nærmest unedbrydelig i miljøet. Stofferne indeholder også en mere reaktiv funktionel gruppe, som kan være en alkohol, carboxylsyre, sulfonsyre, phosphorsyre eller derivativer heraf.

I dag kendes mange hundrede af disse per- eller polyfluorforbindelser<sup>1</sup> (PFC'er). Disse stoffer er alle overfladeaktive stoffer med en ekstrem lav overfladespænding, og de afviser vand, fedt og snavs og bruges derfor som imprægneringsmidler i adskillige industriprodukter og forbrugerprodukter under varemærker som fx Scotchgard®, Baygard®, Gore-Tex®, Zonyl® og Stainmaster®.

For et par år siden var hovedfokus på PFOS (perfluoroctansulfonat/sulfonsyre), PFOA (perfluoroctansyre) og relaterede forbindelser, da man fandt disse forbindelser udbredt overalt i miljøet, både i befolkede områder og fjerne steder som f.eks. i Arktis. I dag er fokus dog skiftet til enten perfluorstoffer med en kortere kædelængde (C<sub>6</sub> eller kortere) eller andre klasser af polyfluorforbindelser som f.eks. fluortelomeralkoholer (FTOH).

Projektets formål var at kortlægge brugen af polyfluorforbindelser i imprægnerings- og forbrugerprodukter i Danmark og at lave en opdatering af den miljø- og sundhedsmæssige vurdering af polyfluorstoffer og deres nedbrydningsprodukter, som tidligere er udført for Miljøstyrelsen (Poulsen et al. 2005).

## **Vurdering af brugen i Danmark**

Der blev foretaget en søgning i det danske Produktregister for at bestemme det registrerede forbrug af fluorstoffer i forbrugerprodukter i Danmark. Søgningen var baseret på OECDs foreløbige 2006-liste over omkring 1000 fluorstoffer. I alt blev 92 fluorstoffer identificeret, hvoraf 48 stoffer blev registreret med et forbrug på 0,00 tons, hvilket enten betyder et meget lille forbrug, eller at en forbrugsmængde ikke er blevet registreret, som den skulle have været. Omkring 7,5 tons af en total på 16,5 tons, der er registreret i Produktregistret, omfatter stoffer, som har en kædelængde mindre end 8.

De vigtigste anvendelsesområder var: Slipmidler, maling og lak, klæbemidler, overfladeaktive stoffer og galvanisk-tekniske produkter, som stod for ca. 15 tons af de 16,5 tons, der blev brugt i 2007. Forbruget i områderne: Polér- og plejemidler, imprægneringsmidler, rengøringsmidler og overfladeaktive stoffer (ikke-metallisk, f.eks. til papir og pap) udgjorde ca. 0,5 ton (af de sidste 1,5 ton). Dog er disse anvendelsesområder sikkert meget større, fordi

---

<sup>1</sup> "Poly" betyder, at mange af brintatomerne har blevet erstattet med fluor; "per" betyder, at alle brintatomerne i alkylkæden er blevet erstattet med fluor.

Produktregisteret ikke registrerer alle produkter, der indeholder fluorforbindelser på det danske marked, men kun kemiske produkter for arbejdsmæssig brug indeholdende farlige stoffer i en koncentration af mindst 0,1% eller 1% afhængig af klassificeringen af stoffet. De registrerede mængder vil derfor ikke give et fyldestgørende billede af det totale salg af perfluorholdige produkter i Danmark. Dertil kommer, at indhold af fluorforbindelser i importerede færdigprodukter, som f.eks. all-weather tøj, slet ikke registreres. Dette gælder også for rester af PFOA i færdigprodukter, som typisk er mellem 0,1 og 1% af det totale indhold af fluormaterialer.

Som supplerende af søgningen i Produktregisteret blev tilgængelige oplysninger fremskaffet om indholdet af fluorstoffer i forskellige forbrugerprodukter fra søgninger på Internettet og fra Danmarks Statistik.

Adskillige firmaer i Danmark samt udenlandske producenter/leverandører af fluorkemikalier blev desuden kontaktet for at få oplysninger til at beregne et overslag over forbruget af fluorkemikalier i forbrugerprodukter i Danmark. Denne fremgangsmåde var dog uden større succes, fordi de fleste firmaer enten ikke kunne levere oplysninger om disse kemikalier eller ikke ville deltage med oplysninger til projektet.

Baseret på alle tilgængelige oplysninger blev det årlige forbrug af polyfluorforbindelser i forbrugerprodukter i Danmark anslået til mellem 14 tons og mere end 38 tons.

### ***Skæbne og niveauer i miljøet***

Der er blevet rapporteret om udbredt forekomst af PFC'er i alle miljøer over hele verden. De fleste studier er blevet udført på det nordamerikanske kontinent, i Europa og i Japan. Antallet af analyserede forbindelser er blevet udvidet til en lang række perfluorcarboxylater med kulstofantal fra 7 til 16. Udover PFOS er listen med sulfonater blevet udvidet med forbindelser med 7, 9 eller 10 kulstofatomer. Opmærksomheden har også været fokuseret på forstadiet og mellemprodukter af de mere persistente PFOS og PFCA'er. Dog kan resten af kemikalierne muligvis nedbrydes til PFOA eller andre PFCA'er i miljøet. Den nøjagtige mængde er ikke kendt, da dette ville kræve detaljeret viden om de fluorstoffer, som blev brugt, da kun specifikke typer polyfluorforbindelser kan nedbrydes til PFOS, PFOA eller andre PFCA'er i miljøet.

Adskillige laboratoriestudier har vist, at fluortelomeralkoholer og perfluoralkylsulfonamider kan reagere med OH-radikaler i luften og danne perfluoralkylsyre. Reaktionsstiden er ca. 20 dage og lang nok til, at telomeralkoholer kan nå at blive transportere med luftstrømme til fjerne områder, inden de mindre flygtige syrer dannes og udvaskes af luften og kan bioakkumulere i fødekæden der. "Forstadie"-teorien, der kan forklare tilstedeværelsen af PFC'er i fjerne egne (f.eks. Arktis), er blevet understøttet af atmosfæriske målinger af FTOH'er og perfluoralkylsulfonamider i både industrielle og fjerne egne. Atmosfæriske koncentrationer var højest tæt på kilder, men disse forbindelser blev også sporet i den arktiske atmosfære. Transport med havstrømme af mere vandopløselige PFC'er er også blevet foreslået som alternativ eller supplerende transportvej til fjerne egne, med forbindelserne enten direkte opløst i vandet eller til stede som en hinde på overfladeskummet. En anden teori antager transport af PFOS og PFCA'er direkte fra kilderne, bundet på atmosfæriske partikler.

Indendørs målinger af PFC-koncentrationer er blevet udført både af gas- og partikelfase og af indendørs støv. Indendørs koncentrationer var op til 100 gange højere end udendørs koncentrationer, og tæpper blev identificeret som en af de større kilder til PFC'er indendørs.

Forbedringer i analytiske detektionsgrænser har muliggjort målinger af PFC-niveauer på ppt-niveau i vandmiljøet, inklusiv regnvand og havvand, hvor PFC'er er fundet i meget små koncentrationer.

Adskillige studier om koncentrationer og skæbne for PFC'er i spildevandsrensingsanlæg er blevet offentliggjort, da disse systemer er blevet identificeret som vigtige kilder for PFC'er i vand- og landmiljøerne, da de ikke nedbrydes i spildevandsanlæg. Forstadier af PFOS og PFCA'er er også blevet analyseret. Disse forbindelser er blevet fundet i spildevand sammen med PFOS og PFCA'er. PFC'er blev også fundet i slam fra spildevandsrensingsanlæg.

Forekomst af PFC'er i en lang række dyr er fundet globalt, deriblandt i Arktis og Antarktis. PFC'er og især PFOS er mere eller mindre blevet fundet i alle prøver med koncentrationer, der varierer fra mindre end ng/g-niveauer til adskillige µg/g i fugle, der levede tæt på et fluorkemisk anlæg som værste tilfælde. Den potentielle bioakkumulering af PFC'er er blevet bekræftet af adskillige studier af forskellige fødekæder.

Tidsstudier er blevet udført på arkiverede biologiske prøver dækkende tidsrummet fra 1970'erne-1980'erne til i dag. Disse viser, at PFC-koncentrationerne har været gradvist stigende op til i dag. Kun i en enkelt undersøgelse fra Canadas Arktis er der observeret et fald i PFOS-koncentrationen efter år 2000. Dette blev forklaret som en hurtig reaktion efter PFOS-produktionen stoppede i USA. På Grønland er der en fortsat stigning.

### ***Økotoxicitet***

Toksiciteten af PFOS og PFOA er blevet testet på forskellige vandorganismer (alger, hvirvelløse og fisk). Generelt er PFOA og PFOS ikke toksiske ved de almindeligt forekommende koncentrationer i vandmiljøet. Der er dog blevet observeret forskellige effekter for specifikke cellefunktioner såsom mekanismer, der involverer optagelsen af fremmedstoffer. Andre biologiske mekanismer, der er påvirket af PFOA og PFOS, er overlevelse, vækst og udvikling. De tidlige nedbrydningsprodukter af fluortelomersyrer er fundet som værende mere toksiske end deres slutprodukter (PFCA'er) med en faktor 10.000.

### ***Humaneksponering***

De primære eksponeringer til polyfluorforbindelser ser ud til at være eksponering direkte for produktet, gennem fødeindtagelse eller ved inhalation/indtagelse af indendørs støv, men den nuværende viden er utilstrækkelig.

### ***Humane niveauer***

Polyfluorforbindelser har i modsætning til de fleste andre persistente organiske forureningskilder (POP) en mindre association med fedtstoffer i fedtvæv, men binder til proteiner i cellemembraner og akkumulerer i forskellige kropsvæv på udsatte organismer, deriblandt i lever, nyrer, milt, testikler og hjerne.

I blodet er perfluoralkylforbindelser primært bundet til serumproteiner. De gennemsnitlige halveringstider i menneskeblod var 5,4 år for PFOS, 8,5 år for PFHxS og 3,8 år for PFOA i pensionerede arbejdere, som havde arbejdet med fluorkemikalier. Halveringstiden i kroppen hos den almindelige befolkning kan være endnu længere, da udskillelsen af lave koncentrationer af disse kemikalier fra menneskekroppen er ubetydelig.

Blodniveauer for perfluorforbindelser er blevet målt i mange lande, men de fleste data er fra USA. I alle lande, udover Korea, er PFOS blevet bestemt i meget højere koncentrationer end de andre PFC'er. Typiske gennemsnitlige serumniveauer af PFOS i industrialiserede lande er 20-30 ng/mL med maksimale niveauer mindre end 100 mg/mL. Den næstmest fundne PFC er normalt PFOA med typiske gennemsnitlige serumniveauer på 3-5 ng/mL. Nogle af de højeste PFOS blodniveauer (2-3 gange de typiske niveauer) i den generelle befolkning blev set i industriområder i USA og Kina. Sådanne niveauer kan være 10 gange højere end i landlige eller fjerne egne.

For nylig blev de første data fra Danmark offentliggjort. Det gennemsnitlige PFOS niveau i blodserum var 35 ng PFOS/mL med en maksimal koncentration på 107 ng/mL. Det er en noget højere koncentration end i vores nabolande.

Nogle studier har analyseret blodplasma eller blod i stedet for serum. Analyse af plasma giver de samme resultater som serum, men fuldblodniveauer vil være 2-3 gange lavere end serumniveauer, fordi perfluorforbindelserne er bundet i serumproteiner. Niveaue af PFC'er i navlestrengsblod er omkring halvdelen af niveaue i moderblodet, så der sker en vis overførsel til fosteret gennem moderkagen. Niveaue af PFC'er i semen er ti gange lavere end i blodserum og niveaue i brystmælk er 100 gange lavere end i blodserum, så disse væsker er ikke velegnede til biologisk monitorering af PFC'er.

### ***Toxicokinetics***

I dyreforsøg optages de undersøgte PFC'er hurtigt i mave-tarmkanalen, og nogle forbindelser trænger igennem intakt hud. De maksimale blodniveauer ses 1-2 timer efter eksponeringen, og stofferne forsvinder hurtigt fra blodet.

PFOA og PFOS regnes begge som værende metabolisk inaktive, og andre perfluoralkylsyre med kortere eller længere alkylkæde har lignende egenskaber. Deres forstadier og derivativer vil til sidst blive omformet til deres basissyre. For eksempel omformes fluortelomeralkohol 8:2 FTOH hurtigt til PFOA, PFNA og andre stofskifteprodukter i mus og rotter. På samme måde bliver EtFOSE metaboliseret til FOSE, FOSA og til sidst til PFOS.

Er PFOA først optaget i kroppen, udskilles det som frie carboxylsyre hovedsageligt med urinen og i mindre omfang med afføringen. Derfor er udskillelse via nyrerne kritisk for afgiftningen, og elimineringen falder med stigende kædelængde blandt perfluorcarboxylsyre (PFCA'er). Den biologiske halveringstid for PFOA i hanrotter er 70 gange længere end for hunrotter (2 timer). Den kønsrelaterede forskel for PFOA varierer mellem dyrearterne. I hamstre er den modsat rotter. I mus og kaniner er der ingen forskel mellem kønnene, og mus havde en langsom udskillelse svarende til hanrotters, og kaniner en hurtig udskillelse ligesom hunrotter. I hunde var blodplasmahalveringstiden for PFOA ca. 20 dage i hanhunde og det halve i hunhunde. I aber er den biologiske halveringstid adskillige måneder. Som nævnt ovenfor er udskillelsen af PFC'er i mennesker ubetydelig med årlange

halveringstider, og således er forsøgsdyr ikke en god model for mennesker. Årsagen til disse betydelige forskelle mellem dyrearter er ikke kendt.

### ***Toksikologi***

Generelt er viden om toksikologien for de fleste perfluorforbindelser ret sparsom, og det vil være noget tid og kræve en indsats, før vi vil have nok oplysninger til en evaluering af den fulde påvirkning af de nuværende niveauer i mennesker. Erfaringerne fra arbejdsmiljøet har ikke indikeret nogen uønskede bivirkninger på helbredet blandt udsatte arbejdere, udover et retrospektiv gruppedødelighedsstudie over en arbejdsstyrke, der producerede perfluorooctansulfonylfluorid (PFOSF), hvor der blev rapporteret en overvægt af blærekræft ved jobs med høj eksponering.

Skønt perfluoralkylsulfonsyrer og -carboxylsyrer er tæt forbundet rent strukturmæssigt, frembringer disse kemikalier forskellige biologiske reaktioner *in vitro* og *in vivo*. Den akutte dødelige toksicitet er moderat svarende til en klassificering som sundhedsskadelig. PFOS er mere giftig end PFOA, og toksiciteten for perfluoralkylforbindelser stiger generelt med længden på alkylkæden. PFCA'er med en forgrenet alkylkæde ser også ud til at være mindre giftig end lineære isomere.

Leveren er det primære målorgan for perfluorerede forbindelser. PFOS og PFCA'er forårsager i gnavere "peroxisom proliferation" i lever samt induktion af forskellige enzymer involveret i lipid- og steroidstofskiftet med reduktion af serum kolesterol, skjoldbruskkirtel hormoner og testosteron samt stigning af estradiol. PFDA med en længere alkylkæde ser endda ud til at være mere akkumulerende og reaktiv end PFOA. Der er rapporteret om giftige påvirkninger som f.eks. induktion af fedtlever og blokering af åndingskæden i mitokondrier.

PFOS, PFOSA, PFHxS og perfluorerede carboxylsyrer med kulstofkædelængde på 7-10 kan hurtigt og reversibelt hæmme "gap junction intercellular communication" (GJIC) dosis-afhængigt, og PFDA hæmmer mere effektivt end PFOA. "Gap junction intercellular communication" er den vigtigste måde intracellulære signaler overføres på, og det er således vigtig for den normale cellevækst og cellefunktion. Brist i denne kommunikation kan føre til fosterskader, nervesygdom, ufrugtbarhed, sukkersyge, cancer, autoimmune sygdomme og andre sygdomme.

Skønt perfluoralkylforbindelser ikke ser ud til at være mutagene, fremkalder PFOA testikelsvulster i forsøgsdyr, og PFOS og EtFOSE forårsager leverkræft i forsøgsdyr. USEPA klassificerer PFOA som et kræftfremkaldende stof i dyr.

PFOS påvirker fosterudviklingen, deriblandt reduceret fostervægt, ganespalte, ødemer, forsinket knogledannelse og hjertefejl. De strukturelle misdannelser blev dog fundet i grupperne med den højeste PFOS-dosis, hvor der også blev konstateret markante reduktioner af vægtforøgelsen og fødeindtagelsen hos gravide moderdyr.

### ***Risikovurdering***

U.K. Committee on Toxicity (2006) har anbefalet en midlertidig tolerabel daglig indtagelse (TDI) for PFOA og PFOS på henholdsvis 3 µg/kg lgv/d og 0,3 µg/kg lgv/d ved brug af en usikkerhedsfaktor på 100. De konkluderer, at denne TDI allerede kan være overskredet for nogle små børn. Denne

vurdering var baseret på resultater fra dyreforsøg, som synes at være misvisende, fordi menneskers udskillelse af PFOA og PFOS igennem nyrerne er ubetydelig, i modsætning til en stor aktiv udskillelse i forsøgsdyr. Dette betyder, at disse kemikalier i mennesker forlader blodet via fordeling til indre organer og ikke via udskillelse fra kroppen. Dette forøger betragteligt den indre eksponeringstid i de kritiske organer.



# 1 Baggrund, mål og målgruppe

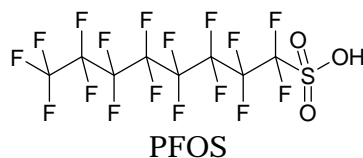
## 1.1 Baggrund

Gennem de seneste år er man blevet opmærksom på en ny type persistente organiske forureninger, der indeholder en alkylkæde, typisk med mellem 4 og 12 kulstofatomer, og med alle eller næsten alle brintatomer erstattet med fluor. Dette gør kæden meget stabil og praktisk talt unedbrydelig i miljøet. Stofferne indeholder også en mere reaktiv funktionel gruppe, som kan være en alkohol, carboxylsyre, sulfonsyre, phosphorsyre eller deres derivativer.

Adskillige hundreder af disse polyfluor- eller perfluoralkylforbindelser<sup>2</sup> er kendte i dag. Alle disse stoffer er overfladeaktive stoffer med en ekstrem lille overfladespænding, og de afviser vand, fedt og snavs og bruges derfor som imprægneringsmidler i en del industri- og forbrugerprodukter under varemærker som fx Scotchgard<sup>®</sup>, Baygard<sup>®</sup>, Gore-Tex<sup>®</sup>, Zonyl<sup>®</sup> og Stainmaster<sup>®</sup>.

### 1.1.1 Kemi

Perfluorooctansulfonsyre (PFOS) er den bedst kendte perfluoralkylforbindelse. PFOS indeholder en lineær perfluoralkylkæde på 8 kulstofatomer og en sulfonsyre eller dets salt som funktionel gruppe.



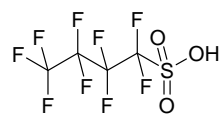
I år 2000 stoppede det amerikanske firma 3M, som var hovedproducent af stoffet, produktionen og salget af PFOS og relaterede forbindelser, fordi PFOS overraskende blev fundet i høje koncentrationer i alle miljøområder, inklusive i fjerne områder såsom i Arktis.

PFOS-relaterede forbindelser kom på Miljøstyrelsens liste over uønskede stoffer i 2004 og på Stockholm Konventionens liste over POP-stoffer i 2005. Europaparlamentet og EU's Ministerråd har reguleret disse stoffer med Direktiv 2006/122/EC af 12. december 2006 om "Begrænsning af markedsføring og anvendelse af visse farlige stoffer og præparater (perfluorooctansulfonater)". Ifølge dette direktiv må PFOS-forbindelser ikke længere markedsføres eller bruges som et stof eller bestanddel i præparater i koncentrationer over 0,005 % (w/w) eller over, og må ikke længere markedsføres i halvfabrikerede produkter eller artikler i en koncentration på 0,1 % eller over pr. 27. juni 2008. Der eksisterer dog nogle undtagelser fra begrænsningerne, for eksempel inden for brug af fotografisk overfladebehandling til film, papir eller printerplader.

---

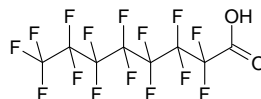
<sup>2</sup> "Poly" betyder, at mange af de brintatomer er blevet erstattet med fluor; "per" betyder, at alle brintatomer i alkylkæden er blevet erstattet med fluor.

Som substitution for PFOS fremstiller og forhandler 3M nu for eksempel perfluorbutansulfonat (PFBS) og dennes derivativer. Kædelængden på PFBS er det halve af PFOS, og kædelængder på < 6 kulstoffer anses i disse typer kemikalier for at være mindre toksiske og mindre farlige for miljøet.



PFBS

En anden kendt forbindelse er perfluorooctansyre (PFOA), der som ammoniums salt bruges til fremstilling af fluorpolymere (som f.eks. Teflon®).

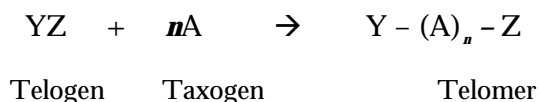


PFOA

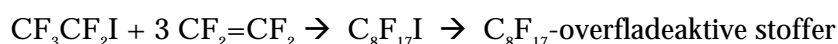
PFOA kan forekomme som en urenhed i produkter af fluorpolymere, som f.eks. overfladebehandlede slip-let køkkenartikler (Washburn et al., 2005). PFOA udledes også fra industrier, som fremstiller fluorpolymere. Denne slags processer findes dog ikke i Danmark.

PFOA og andre perfluorcarboxylsyrer (PFCA) med kortere eller længere kulstofkæder kan også forekomme som urenheder eller som et dekomponeringsprodukt af fluortelomere, som bruges til lignende formål som de tidligere anvendte PFOS-derivativer (Washburn et al., 2005).

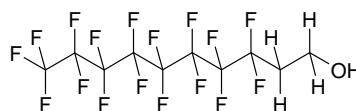
Fluortelomere er polyfluoralkylforbindelser fremstillet ved telomerisering, en proces hvor et molekyle, kaldet telogen, reagerer med to eller flere umættede molekyler af ethylenfamilien, kaldet taxogener. Den væsentligste reaktion er:



Telomere er blot polymere med en funktionel gruppe i enden. Når trifluormethyljodid for eksempel reagerer med tetrafluorethylen, opnås lineære, kortkædede polymerer med den generelle formel:  $\text{CF}_3[\text{CF}_2\text{CF}_2]_n\text{I}$ , hvor  $n$  er mellem 1 og 10. Telomere har kulstofatomer, der er ulige nummererede. Et lige kulstofsnummer kan opnås ved en reaktion mellem pentafluorethyliodid og tetrafluorethylen, dvs. den såkaldte C8-kemi for produktion af overfladeaktive stoffer:



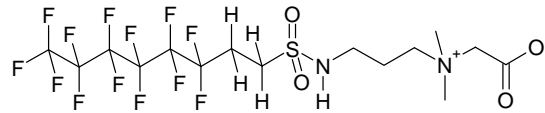
Fluortelomere er polyfluorerede forstadier til perfluoralkylcarboxylater, men de kan have ikke-fluor substituerede brintatomer mellem fluorkulstofkæden og funktionsgruppen, som ofte er en alkohol, som f.eks. i **1H,1H,2H,2H**-perfluordecanol (8:2 FTOH):



Fluortelomeralkohol 8:2 FTOH

Fluortelomere betragtes som mindre problematiske for miljøet end PFOS-forbindelserne, men de er også persistente i miljøet, og de kan nedbrydes til PFOA eller andre relaterede problematiske forbindelser.

Funktionsgruppen i en fluortelomer kan også være et substitueret sulfonamid som i en perfluorooctansulfonamid betaintelomer, som bruges i skum til at bekæmpe brande på olierigge, olieterminaler og lufthavne.



Perfluorooctansulfonamid betaintelomer

### 1.1.2 Produktion og brug

Produktionen i hele verden af polyfluorforbindelser er estimeret til at være omkring 10.000 tons om året. Produktionen i hele verden af fluortelomere alene i årene 2000 til 2002 var 5.000 til 6.000 tons pr. år (Prevedourous et al., 2006). Denne produktion er muligvis steget betragteligt siden hen, hvilket er bekræftet af et svensk og norsk studie fra 2006, som oplyser, at den årlige globale produktion af fluortelomere er ca. 10.000 tons. Forfatterne anfører også, at ca. 50 % af denne produktion går til imprægnering af tekstilforbrugerprodukter, f.eks. all-weather tøj, tæpper og møbelstoffer (Schulze og Norin, 2006).

I de tidligere danske undersøgelser var imprægnering af tekstiler, tæpper, læder, papir og karton det dominerende brugsområde for polyfluorforbindelser og beløb sig til mere end halvdelen af det totale forbrug. Fluortelomere kan sprayes på overfladen af et objekt eller blive integreret permanent ind i en polymeroverflade. Imprægneret papir og karton bruges til pakning af mad (f.eks. popcornposer til mikrobølgeovn) og foderstof (f.eks. papirposer til tørfoder til hunde og katte) for at undgå gennemtrængning af fedt og fugt. Brugsområderne for perfluorerede forbindelser er måske ret stabile, men tendensen er at erstatte PFOS-relaterede kemikalier med fluortelomere og fluorforbindelser med kortere perfluoralkylkæder end  $C_8$  (Poulsen et al., 2005).

### 1.1.3 Globale forureningskilder

Polyfluorforbindelser er blevet et globalt miljøproblem. Stofferne optræder overalt i indendørsluft, husstøv, udeluft, jord, affald, slam, grundvand, regnvand, overfladevand, dyr og mennesker, men forekomsten af de enkelte forbindelser varierer fra sted til sted. Forbindelserne er fundet selv i fjerne polarområder, deriblandt Grønland (Giesy og Kannan, 2002; Bossi et al., 2005ab; Jensen et al., 2006).

Polyfluorforbindelser bliver opkoncentreret gennem fødekæden. I modsætning til de mest almindelige persistente organiske forureningsstoffer (POPs) er polyfluorforbindelser ikke koncentreret i fedtvævet. Tværtimod binder de til proteiner i blodet og indre organer, f.eks. milt, lever og nyre. Isbjørne har meget høje koncentrationer af adskillige fluoralkylforbindelser, især PFOS, på grund af isbjørnens placering i toppen af den arktiske fødekæde. Undersøgelser fra DMU viser, at koncentrationer af perfluoralkylforbindelser er stigende i sæler fra Grønland – et af isbjørnens primære byttedyr.

Polyfluoralkylforbindelser er også udbredt i miljøet i Syddanmark, som det er blevet påvist i en nylig undersøgelse udført af DMU (Strand et al., 2007).

#### 1.1.4 Kendte polyfluorforbindelser

OECD har gennem de seneste år udarbejdet en liste over PFOA, PFOS og PFOS-relaterede samt polyfluorstoffer. Denne liste er flere gange blevet opdateret. I dag indeholder listen næsten 1.000 forskellige stoffer, der dækker PFOS-stoffer, PFOA og andre PFCA'er, PFAS, fluortelomere og andre stoffer, der kan nedbrydes til PFCA'er (OECD, 2007).

OECD's 2006 liste blev brugt i denne kortlægning, idet kun den var tilgængelig ved starten af projektet (OECD, 2006). OECD's 2006 liste inddeler de forskellige fluorforbindelser i forskellige kategorier, som vist nedenfor. Der er noget overlap mellem de forskellige kategorier (f.eks. PFOS-forbindelser er også PFAS-forbindelser osv.), hvorfor listen indeholder mindre end 1.000 unikke CAS-numre. OECD-grupperingen er brugt gennem hele denne rapport. Se Tabel 1.1:

Tabel 1.1: Kategorier af perfluorerede og polyfluorstoffer i henhold til OECD 2006-liste (OECD, 2006).

Bilag 1	Liste over Perfluorooctansulfonat (PFOS) og Relaterede Forbindelser.	
Bilag 2	Liste over Perfluoralkylsulfonat (PFAS) og Relaterede Forbindelser.	
Bilag 3	Liste over Perfluorooctansyre (PFOA) og Relaterede Forbindelser.	
Bilag 4	Liste over Perfluor- og Fluorkemikalier som muligvis nedbrydes til Perfluorcarboxylsyre (PFCA).	
	Bilag 4 I: Liste over PFCA & perfluorkemikalier som muligvis nedbrydes til PFCA	P1: Perfluoralkoholforbindelser P2: Perfluoraminformbindelser P3: Perfluorcarboxylforbindelser (nogle overlapper med bilag 3) P4: Perfluoresterforbindelser P5: Perfluoretherforbindelser P6: Perfluoriodidforbindelser P7: Perfluor phosphor/phosphin forbindelser P8: Delvis perfluor- & forskellige perfluorforbindelser
	Bilag 4 II: Liste over fluorkemikalier som muligvis nedbrydes til PFCA	F1: Fluoralkoholforbindelser F2: Fluorammoniumforbindelser F3: Fluoraminformbindelser F4: Fluorcarboxylforbindelser F5: Fluoresterforbindelser F6: Fluoretherforbindelser F7: Fluoriodidforbindelser
		F8: Fluorphosphatforbindelser F9: Fluorsulfatforbindelser F10: Fluoralkylsilikatforbindelser F11: Fluorsulfonat/sulfonamid/sulfonylforbindelser F12: Fluorsiloxan/silikone/silanforbindelser F13: Fluorthiolforbindelser F14: Fluorthioetherforbindelser F15: Fluorthioesterforbindelser F16: Fluorurethanforbindelser F17: Delvis fluor- & forskellige fluorforbindelser

#### 1.1.5 Projekter om fluorstoffer tidligere udført i Danmark

##### **1.1.5.1 2001/2002: Brug af PFOS og relaterede forbindelser i Danmark**

Undersøgelser af perfluorooctansulfat (PFOS) og relaterede forbindelser i forbrugerprodukter udført af COWI for Miljøstyrelsen i 2001 og 2002 viste, at PFOS-relaterede forbindelser blev brugt i adskillige produkter i Danmark (Havelund, 2001, 2002). Kortlægningen dengang viste, at 75 af de 175

identificerede PFOS og PFOS-relaterede forbindelser på OECD's liste var på det tidspunkt registreret i Produktregisteret. Et totalt forbrug på 8-16 tons PFOS-forbindelser om året var registreret. En markedsundersøgelse blev udført for at kvantificere den ikke-registrerede mængde af PFOS-forbindelser i produkter. Denne undersøgelse konkluderede, at det totale årlige danske forbrug af PFOS-forbindelser i produkter nok var mellem 5 og 50 tons.

Søgningen i 2001 i Produktregisteret viste, at PFOS-relaterede forbindelser oftest kunne findes i følgende produkttyper:

- Imprægneringsmidler til tekstiler, læder og papir
- Voks og andre polérmidler
- Maling, lak og reprografiske midler
- Rengøringsprodukter; generelle rengøringsprodukter og rengøringsprodukter brugt til rengøring af metaloverflader eller tæpper.

#### **1.1.5.2 2002: Brug af PFOS og relaterede forbindelser i imprægneringsmidler, voks og gulvvoks.**

Som opfølgning iværksatte Miljøstyrelsen en anden kortlægning af brugen af PFOS-relaterede forbindelser i imprægneringsmidler, voks og gulvvoksprodukter (Vejrup et al., 2002). I dette projekt blev PFOS påvist i 3 ud af 21 indkøbte forbrugerprodukter. To imprægneringsmidler indeholdt henholdsvis 212 mg perfluordecansulfonat/ml og 3,5 mg perfluoroctansulfonamid/ml. Et af voks- og polérmiddelprodukterne indeholdt 9 mg *N*-ethyl-perfluoroctansulfonamid/ml.

#### **1.1.5.3 2004: Kortlægning af alternativer til PFOS og PFOS-relaterede forbindelser**

I 2004 iværksatte Miljøstyrelsen en kortlægning med det formål at samle viden om de eksisterende tekniske alternativer til PFOS/PFOS-relaterede forbindelser og PFOA/PFOA-relaterede forbindelser. Dette projekt gennemførte også en miljø- og sundhedsvurdering af PFOS/PFOA-relaterede stoffer og af mulige alternativer til PFOS/PFOA-relaterede forbindelser (Poulsen et al., 2005).

#### **1.1.5.4 2005: Kemikalier brugt i skoplejprodukter – PFOS blev fundet**

I 2005 gennemførte Miljøstyrelsen en kortlægning af brugen af forskellige kemikalier i skoplejprodukter (Engelund og Sørensen, 2005). I 1 ud af 4 analyserede prøver blev der fundet meget små mængder (henholdsvis 1,1 og 0,36 mg/kg) af PFOS-relaterede forbindelser. Det blev antaget, at PFOS-forbindelserne var til stede i produktet som urenheder i en fluorpolymer, som blev tilført på grund af dets vand- og smudsafvisende egenskaber.

## 1.2 Formål

De tidligere Miljøstyrelsen projekter har hovedsageligt dækket PFOS og PFOS-relaterede forbindelser i forbrugerprodukter. Dette projekt drejede sig både om perfluor og polyfluorforbindelser og inkluderede f.eks. fluortelomere.

Formålet med dette projekt var at

- Estimere brugen af fluortelomere og kortkædede perfluorerede forbindelser i imprægneringsmidler til tekstiler, tæpper, læder, papir og

karton, rengøringsmidler til glas, voks, gulvbonevoks, maling og andre forbrugerrelaterede produkter i Danmark.

- Opdatere den tidligere miljø- og sundhedsvurdering af perfluorstoffer og deres dekomponeringsprodukter udført i et tidligere projekt for Miljøstyrelsen (Poulsen et al., 2005).
- Vurdere behovet for yderligere undersøgelse og målinger af fluortelomerer i og fra forbrugerprodukter.

Et skøn over brugen af fluorerede forbindelser inden for fødevarerområdet er ikke inkluderet i dette projekt, da dette er udenfor Miljøstyrelsens ansvarsområde.

### 1.3 Anvendte metoder i kortlægningen

Oplysninger om brugen af fluorstoffer i produkter i Danmark er fremskaffet på forskellige måder. Der er lavet en søgning i Produktregistret over brugen af fluorerede forbindelser i Danmark. Yderligere oplysninger blev fremskaffet ved at kontakte varehuse, leverandører, importører og producenter af fluorstoffer og af produkter, der indeholder fluorstoffer. Denne tilgang gav dog kun sparsom information, da de kontaktede firmaer enten ikke kendte til det kemiske indhold i deres produkter eller ikke ønskede at udlevere oplysninger om forekomst/brug af fluorstoffer. Supplerende oplysninger om indholdet af fluorstoffer i forskellige produkter blev fundet på Internettet. Desuden blev officielle statistikker om salget af forskellige produkter i Danmark brugt til at anslå brugen af fluorstoffer i Danmark i forskellige produktkategorier.

## 2 Producenter af fluorerede forbindelser

Større producenter af polyfluorerede forbindelser er

- DuPont
- 3M
- Clariant
- Bayer
- Ciba Speciality Chemicals
- Daikin
- Arkema
- AGC Chemicals / Asahi Glass
- Solvay Solexis

De tre producenter DuPont, 3M og Clariant blev kontaktet telefonisk og per e-mail, men der blev kun modtaget sparsomme oplysninger.

Clariant oplyste, at de producerede mere end 100 produkter indeholdt enten fluortelomere eller fluorpolymere (PFTE). Fluortelomere blev kun brugt i deres Nuva-serie til anvendelse på tekstiler, og dette firma havde ikke noget salg af disse produkter til det danske marked.

Firmaet DuPont henviste de til deres brancheforening – Plastics Europe. Der blev afholdt et møde den 10. oktober 2007 med James Franklin og Mike Neal fra Plastics Europe og Eric van Wely fra DuPont. De havde imidlertid ingen specifikke oplysninger om anvendelsesområderne og forbruget af fluorholdige produkter på det danske marked. Deres aftagere fortæller dem ikke meget om hvad de bruger produkterne til. De kunne dog oplyse, at USEPA har lavet en aftale med otte globale producenter om, at PFOA-emissioner og PFOA-restindhold i fluorpolymere og telomere skal være reduceret med 95% i 2010 og helt fjernet i 2015 (2010/15 PFOA Stewardship Program)<sup>3</sup>. Desuden forklarede de, at de er utilfredse med OECD-listen over PFAS, PFOS, PFOA og stoffer, som kan nedbrydes til PFCAer, da de mener, at der er alt for mange irrelevante stoffer på listen, og at andre stoffer mangler. De har bedt OECD om et møde angående dette emne.

Der er foretaget en søgning på Internettet for at finde ud af mere om de fluorholdige kemiske produkter, der produceres af verdens største producenter. Nogle eksempler på varemærker og tilgængelige oplysninger for forskellige fluorprodukter er opført i Tabel 2 nedenfor.<sup>4</sup> Produkter til indpakning af fødevarer som DuPont's Zonyl papirsprodukter, Clariant's Cartapack og Solvay Solexis' Solvera produkter er med vilje ikke inkluderet i tabellen, da fødevarerområdet som nævnt ikke er omfattet af denne rapport.

<sup>3</sup> <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/pfoastewardship.htm>

<sup>4</sup> [http://www2.dupont.com/Zonyl\\_Foraperle/en\\_US/products/products.html](http://www2.dupont.com/Zonyl_Foraperle/en_US/products/products.html)

Tabel 2.1: Eksempler på fluorholdige kemiske produkter fra forskellige producenter af fluorforbindelser (Oplysninger fundet på Internettet – firmahjemmesider)

Producent	Varemærker	Anvendelsesområder	Koncentration i fluorprodukt	Koncentration i forbrugerprodukt
DuPont	Teflon Advanced <sup>5</sup>	Tæppebeskyttelse	3-5 % af polyfluorurethan (CAS nr. handelshemmelighed)	Fortyndet 4:1 med vand, hver fortyndet gallon vil behandle 200 kvadrat fod.
	Zonyl 5180	Tæppebeskyttelse	1-10% polyfluorurethan	Fortyndet 15:1 med vand, hver fortyndet gallon vil behandle 200 kvadrat fod.
	Zonyl 7950	Tæppe- og møbelstofshampoo	15-30% I alt af tre forskellige fluoralkylethylphosphater	0.3-1% tæppeshampoo der er klar til brug.
	Zonyl 9361 <sup>6</sup>	Malinger og belægning	34% overfladeaktivt stof baseret på fluor	Foreslået anvendelses-forhold 0,03-0,2%.
	Zonyl FSA	Malinger og belægninger, klæbemidler, vokser og polérmidler	25% overfladeaktivt stof baseret på fluor	-
	Zonyl FSN-100	Malinger og belægninger, klæbemidler, vokser og polérmidler, polymerer, metaller og elektronik	100% overfladeaktivt stof baseret på fluor	-
	Zonyl FS-610	Malinger og belægninger, vokser og polérmidler, metaller og elektronik Specialrensemidler	22% overfladeaktivt stof baseret på fluor	0,05-0,20% 0,1-0,2% - -
	Zonyl TA-N	Belægninger til tekstiler, læder og ikke-vævede ting, kosmetik, brandbekæmpelses-formuleringer	Blanding af perfluordecylacrylat (CAS 27905-45-9) og andre fluorstoffer	-
	Zonyl 321	Bygningsmaterialer (beton, limsten, mursten, natur sten, terrakotta etc.)	25% aktive tørstoffer	5-10% blanding. Et til to lag af Zonyl 321 påføres af 100-200 g/m <sup>2</sup> of Zonyl 321 blanding.
	Zonyl FSO	Grafisk kunst, malinger og belægninger, vokser og polérmidler, polymerer, klæbemidler, metaller og elektronik	50% overfladeaktive stoffer baseret på fluor	Typisk effektiv ved en koncentration på 0,005-0,2%
	Foraperle 326 <sup>7</sup>	Læder (tøj, handsker, tilbehør, møbelpolstring)	24-26% faste stoffer	-
	Foraperle 3116	Læder (tøj, fodtøj, handsker, tilbehør, møbelpolstring)	15-18% faste stoffer	-
	LX Platform Products	Tæppepleje; sten, tegl og beton; ikke-vævet materialer, lædergarvning; papiremballage; malinger og belægninger.	Ingen andre oplysninger end at LX-Platform produkter er baseret på de eksisterende Teflon, Zonyl og Foraperle kemier, men med en 97% reduktion af sporniveauerne for PFOA.	
3M	Scotchgard	Tæpper, tøj og læder, biler, maling, udendørs.	Baseret på PFBA (perfluorbutansyre). Ingen oplysninger om niveauer.	-
	Novec Fluorosurfactants FC 4432	Malinger og belægninger, harpiks, klæbemidler, grundere.	87% polymer fluorkemisk active stoffer, og 0-0,5% of 2-(2-Propensyre)-2-[methyl [(nonafluorbutyl)sulfonyl]-amino] ethylester (CAS 67584-	0,05 to 0,3%

<sup>5</sup> [http://www.dupont.com/teflon/carpetprotector/tech\\_info.html](http://www.dupont.com/teflon/carpetprotector/tech_info.html)

<sup>6</sup> [http://www2.dupont.com/Zonyl\\_Foraperle/en\\_US/products/zonyl\\_pgs/surfactants.html](http://www2.dupont.com/Zonyl_Foraperle/en_US/products/zonyl_pgs/surfactants.html)

<sup>7</sup> [http://www2.dupont.com/Zonyl\\_Foraperle/en\\_US/assets/downloads/Hydrology\\_Overview\\_me03.pdf](http://www2.dupont.com/Zonyl_Foraperle/en_US/assets/downloads/Hydrology_Overview_me03.pdf)



Producent	Varemærker	Anvendelsesområder	Koncentration i fluorprodukt	Koncentration i forbrugerprodukt
			55-8 på OECD 2006 liste).	
Clariant	Licowet F3 liquid	Voks til rengøringsmaskiner	Fluorerede tensider. Ingen oplysninger om indhold.	-
	Ceridust 3920 F	Kosmetisk voks (til cremer, stifter, pudder og neglelak)	Polyethylenvoks med PTFE. Ingen oplysninger om indhold.	-
	Nuva 4200 liq	Imprægnering af tekstiler	Fluorpolymer	-
	Nuva N2114 liq	Imprægnering af tekstiler (sportstøj, biler, arbejdstøj, medicinske artikler, ikke-vævede ting, møbelpolstring, bordduge, paraplyer, markiser)	Fluorcarboner baseret på C <sub>6</sub> -kemi.	-
Bayer	Baygard	Tæpper	Fluorcarboner og organosilicat	Ingen oplysninger.
Ciba	Oleophobol C	Tekstiler	Ingen oplysninger	Fluorindholdet er 0,38 % w/w i behandlede tekstiler (Hoppenheidt et al., 2007)
	Oleophobol S	Tekstiler	Ingen oplysninger	Fluorindholdet er 0,38 % w/w i behandlede tekstiler (Hoppenheidt et al., 2007)
	Oleophobol 7752	Tekstiler	Ingen oplysninger	Ingen oplysninger
	Oleophobol CO	Tekstiler	Ingen oplysninger	Ingen oplysninger
	Oleophobol SLA	Tekstiler	Ingen oplysninger	Ingen oplysninger
	Oleophobol 7713	Tekstiler (bilindtræk)	Ingen oplysninger	Ingen oplysninger
	Oleophobol SM	Tekstiler	Ingen oplysninger	Ingen oplysninger
	Oleophobol SL	Markiser, tekstiler	Ingen oplysninger	Ingen oplysninger
	Oleophobol ZSR <sup>8</sup>	Tekstiler	Emulsion af en polymer, perfluorforbindelse	30-60 g Oleophobol per liter
Daikin <sup>9</sup>	Unidyne	Tekstiler, læder, telte, tasker, sko, paraplyer, skitøj, windbreakers, golftøj, kasketter, hospitaltøj, tæpper, møbler, bordduge, bruseforhæng, indpakningspapir, engangskrus, bilindtræk	Ingen oplysninger	Ingen oplysninger
	Daifree	Anti-slipmiddel	Ingen oplysninger	Ingen oplysninger
	Optool DSX	Antismudsbelægning	20% blanding	Ingen oplysninger
Solvay Solexis <sup>10</sup>	Fluorolink <sup>®</sup> A10	Natursten, metal og læder	10% Fluorlink	0,5%-1% blanding

<sup>8</sup> <http://www.chemtexindia.com/oleophobolzsr.pdf>

<sup>9</sup> <http://www.daikin.com/product/chm.html>

<sup>10</sup> <http://www.solvaysolexis.com/products/byproductline/productline/productgroup/0,,18527-2-0.00.htm>



## 3 Identificerede fluorstoffer

Dette kapitel indeholder lister over de specifikke fluorstoffer, som er blevet identificeret (via CAS-nummer) i denne kortlægning. Kontakten til firmaer gav kun meget få oplysninger om brug af specifikke fluorstoffer. Hovedkilderne til oplysninger om de identificerede fluorstoffer er Internettet og søgning i Produktregistret.

Stofferne på listen over fluorstoffer fra søgningen i Produktregistret, og fra kontakt til firmaer (kun et stof) er de eneste stoffer, som med sikkerhed er brugt i kemikalier eller i produkter i Danmark. Stoffer, som er fundet ved søgning på Internettet, bruges globalt og kan derfor også være brugt i kemiske produkter og forbrugerprodukter i Danmark, men det er ikke sikkert, det er tilfældet.

### 3.1 Kontakt til firmaer

Stofferne i Tabel 3.1 er blevet identificeret efter kontakt til forskellige firmaer i Danmark vedrørende brugen af fluorstoffer. Mærkeligt nok blev der ved interview'erne af firmaerne modtaget flere oplysninger om stoffer, der **ikke** blev brugt i Danmark, end stoffer der blev brugt i Danmark. Men når et firma oplyser om, at de kender til brug af fluorstoffer i produkter, som ikke sælges i Danmark, udelukker det ikke, at andre firmaer måske bruger de samme stoffer i produkter i Danmark.

Tabel 3.1: Identificerede fluorstoffer ved søgning på Internettet eller ved kontakt til firmaer

CAS nr.	Stofnavn	OECD-klasse	Kædelængde	Fundet i
65530-65-6	Poly(difluormethyl), $\alpha$ -fluoro- $\omega$ -[2-[(1-oxooctadecyl)oxy]ethyl]- (TSCA, NDSL)	Fluor ester forbindelser (F5)	n	Et sealer produkt til biler (bilpolérmiddel) i en concentration mellem 0,085-0,45%
203743-03-7	Poly(hexadecyl methacrylat/2-hydroxyethyl methacrylat/octadecyl methacrylat/gamma-omega-perfluoro-C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub> -alkyl acrylat	Ikke på OECD-listen	10-16	Tekstilimprægnerings-spray til indvendig brug i biler i en concentration på ca. 0,01 mg/kg (usikker koncentration)
9002-84-0	PFTE-wax	Ikke på OECD-listen	n	Brugt i printerblæk for at beskytte overfladen og gøre overfladen glattere
65530-85-0	Polytetrafluorethan (Teflonvoks)	Ikke på OECD-listen for 2006 eller 2007, men på en tidligere OECD-liste og identificeret i Produktregistret.	n	Brugt i maling for at efterlade malingen med en vandafvisende film, men ikke brugt i produkter solgt i Danmark. Typisk indhold er ca. 11-18%.
355-49-7	Perfluorhexadecan (C <sub>16</sub> F <sub>34</sub> )	Ikke på OECD-listen	16	Brugt i skivoks (produceret i Norge). Uvist om det bruges i Danmark.

## 3.2 Internetsøgning

Hjemmesiderne tilhørende producenterne af fluorstoffer er blevet gennemgået nøje for at lære mere om de specifikke fluorstoffer, der bruges. Det var kun muligt at finde specifikke oplysninger om DuPonts fluorholdige produkter.

Ved søgning på DuPonts hjemmeside er det muligt at finde MSDS'er på deres Zonyl, Foraperle og Forafac produkter, hvor nogle af de fluorerede forbindelser er opført. Det er dog kun muligt at finde oplysninger om de specifikke stoffer, hvis søgningen udføres på tyske MSDS'er.

I alt findes MSDS'er på tysk for 93 Zonyl produkter, 14 Foraperle og 10 Forafac (September 2007). Nedenfor i Tabel 3.2 er en sammenfatning over produkterne fra DuPont og de fluorstoffer produkterne indeholder (CAS-numre opføres kun en gang, selv om de bruges i flere produkter).

Tabel 3.2: Liste over identificerede fluorstoffer i DuPonts fluorholdige kemiske produkter. Oplysningerne er fundet på DuPonts hjemmeside<sup>11</sup>. Både det kemiske navn opført på MSDS'en og oplyst af OECD er opført.

CAS nr..	Fluorforbindelse	Fluoreret kulstofkæde	Produkt navn	Brug	Koncentration af fluorforbindelse
123171-68-6	MSDS: Poly(tetrafluorethylen), alpha-[2-(acetyloxy)-3-[(carboxymethyl)dimethylammonio]propyl]-omega-fluor-, hydroxid, ium salt OECD: Poly(difluormethylen), $\alpha$ -[2-(acetyloxy)-3-[(carboxymethyl)dimethylammonio]propyl]- $\omega$ -fluor-, ium salt	n	Zonyl <sup>®</sup> FSK	Befugtningsmiddel	47%
135228-60-3	MSDS: Polyhexamethylen diisocyanat reactionsprodukt med gamma-omega-perfluor-C6-20 alkohol OECD: Hexan, 1,6-diisocyanat-, homopolymer, $\gamma$ - $\omega$ -perfluor-C6-20-alk.-blokeret	4-18	Zonyl <sup>®</sup> 9155 t	Tæppebeskyttelse	1-3%
161278-39-3	MSDS: Amfoterisk fluorpolymer OECD: Ikke på OECD-listen		Forafac <sup>®</sup> 1203	Opløsningskomponent	10-20%
17527-29-6	MSDS: 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl acrylat OECD: 2-Propensyre, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctylester	6	Zonyl <sup>®</sup> TA-N Fluortelomer mellemprodukt	Kemisk mellemprodukt	2-5%
17741-60-5	MSDS: 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-henicosafluordodecylacrylat OECD: 2-Propensyre, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-henicosafluordodecyl ester	10	Zonyl <sup>®</sup> TA-N Fluortelomer mellemprodukt	Kemisk mellemprodukt	20-30%
19430-93-4	MSDS: 3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluorhexen OECD: Ikke på OECD-listen		Zonyl <sup>®</sup> PFBE	Kemisk mellemprodukt	95-99%
203743-03-7	MSDS: Poly(hexadecyl methacrylat/2-hydroxyethyl methacrylat/octadecyl methacrylat/gamma-omega-perfluor-C10-16-alkylacrylat)		Foraperle <sup>®</sup> 225	Plet- og snavs-skyende	25%
2043-53-0	MSDS: 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-Heptadecafluor-10-ioddecan OECD: Decane, 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluor-10-iod-	8	Zonyl <sup>®</sup> TELB-LN Fluortelomer mellemprodukt	Fluoradditiv	12-22%
2043-54-1	MSDS: 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-Henicosafluor-12-ioddodecane OECD: Dodecane, 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-henicosafluor-12-iod-	10	Zonyl <sup>®</sup> TELB-LN Fluortelomer mellemprodukt	Fluoradditiv	0-8%
2043-57-4	MSDS: 2-Perfluorhexyl-1-Iodoethan OECD: Octan, 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluor-8-iod-	6	Zonyl <sup>®</sup> TELB-LN Fluortelomer mellemprodukt	Fluoradditiv	66-84%

<sup>11</sup> <http://msds.dupont.com/NASApp/msds/Mediator>

CAS nr..	Fluorforbindelse	Fluoreret kulstofkæde	Produktnavn	Brug	Koncentration af fluorforbindelse
220689-12-3	MSDS: Tetrabutylphosphonium Nonafluor-1-butansulfonat OECD: Ikke på OECD-listen		Anti-Stat FC-1 Fluorosurfactant	Befugtningsmiddel	99-100%
25291-17-2	MSDS: Tridecafluorooct-1-ene OECD: Ikke på OECD-listen		Zonyl® PFHE	Kemisk mellemprodukt	> 97%
25398-32-7	MSDS: Perfluoralkyliodider OECD: Ikke på OECD-listen		Zonyl® TELA-N	Kemisk mellemprodukt	98-99%
27619-97-2	MSDS: Tridecafluorooctanesulfonic acid OECD: Ikke på OECD-listen		Forafac® 1033	Kemisk mellemprodukt	50%
27905-45-9	MSDS: 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecylacrylat OECD: 2-Propensyre, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecylester	8	Zonyl® TA-N Fluortelomer mellemprodukt	Kemisk mellemprodukt	40-50%
355-42-0	MSDS: Perfluorhexan OECD: Ikke på OECD-listen		Zonyl® PFH	Solvent	99.92-99.99%
59587-38-1	MSDS: Kalium tridecafluorooctansulfonat OECD: Ikke på OECD-listen		Zonyl® 1176	Befugtningsmiddel	100%
60164-51-4	MSDS: Perfluoralkylether OECD: Ikke på OECD-listen		Zonyl® PFPE	Smøre-middel	100%
65530-60-1	MSDS: Poly(difluormethylen), alpha-fluor-omega-(2-hydroxyethyl) OECD: Ikke på OECD-listen		Zonyl® BA-N Fluortelomer I mellemprodukt	Kemisk mellemprodukt	93-98%
65530-61-2	MSDS: Telomer B fosphat (1:1) OECD: Poly(difluormethylen), alpha-fluor-omega-[2-(phosphonooxy)ethyl]-	n	Zonyl® UR	Kemisk mellemprodukt	45-55 %
65530-62-3	MSDS: Telomer B Fosphat (2:1) OECD: Poly(difluormethylen), alpha, alpha'-[phosphinicobis(oxy-2,1-ethanediyl)]bis[omega-fluor-	n	Zonyl® UR	Kemisk mellemprodukt	45-55 %
65530-63-4	MSDS: Telomer B fosphat diethanolamin salt (1:1:2) OECD: Ethanol, 2,2'-iminobis-, forbindelse med alpha-fluor-omega-[2-(phosphonooxy)ethyl]poly(difluormethylen) (2:1)	n	Zonyl® 9027 Fluoroprotectant Sealer	Plet- og snavs-skyende	10-20%
65530-64-5	MSDS: Telomer B fosphat diethanolamin salt (1:2:1) OECD: Ethanol, 2,2'-iminobis-, forbindelse med alpha, alpha'-[phosphinicobis(oxy-2,1-ethanediyl)]bis[omega-fluorpoly(difluormethylen)] (1:1)	n	Zonyl® 9027 Fluoroprotectant Sealer	Plet- og snavs-skyende	10-20%
65530-69-0	MSDS: Lithium perfluoralkyl thiopropionat OECD: Poly(difluormethylen), alpha-[2-[(2-carboxyethyl)thio]ethyl]- omega-fluor-, lithiumsalt	n	Zonyl® FSA – Anionic surfactant	Befugtningsmiddel	23-25%
65530-74-7	MSDS: Telomer B fosphat diethanolamin salt (1:1:1) OECD: Ethanol, 2,2'-iminobis-, forbindelse med alpha-fluor-omega-[2-(phosphonooxy)ethyl]poly(difluormethylen) (1:1)	n	Zonyl® 9027 Fluoroprotectant Sealer	Plet- og snavs-skyende	2%
65530-82-7	MSDS: Poly-TFE, alpha-omega-difluor- OECD: Not on the OECD list		Zonyl® TELB-L67	Kemisk mellemprodukt	95-100%
65545-80-4	MSDS: Telomer B Monoether mit Polyethylen glycol OECD: Poly(oxy-1,2-ethanediyl), alpha-hydro-omega-hydroxy-, ether med alpha-fluor-omega-(2-hydroxyethyl)poly(difluormethylen) (1:1)	n	Zonyl® FSO-100	Befugtningsmiddel	99-100%
65605-58-5	MSDS: Poly(dodecyl methacrylat/telomere B methacrylat) OECD: 2-Propenoic syre, 2-methyl-, dodecyl ester, polymer med alpha-fluoro-omega-[2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]ethyl]poly(difluormethylen)	n	Zonyl® G Fabric Protector	Middel til tekstiler	10-15%
65605-70-1	MSDS: Perfluoralkyl ethylacrylatester OECD: Poly(difluormethylen), alpha-fluor-omega-[2-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]ethyl]-	n	Zonyl® Acrylate N-LI	Fluortelomer mellemprodukt	88-95%

CAS nr..	Fluorforbindelse	Fluoreret kulstofkæde	Produktnavn	Brug	Koncentration af fluorforbindelse
68188-12-5	MSDS: Alkyl iodider, C4-20, gamma-omega-perfluor OECD: Alkyl iodider, C4-20, $\gamma$ - $\omega$ -perfluor	2-18	Zonyl® TELB Fluorotelomer mellemprodukt	Fluor- additiv	99-100%
68391-08-2	MSDS: Alkoholer, C8-14, gamma-omega-perfluor OECD: Alkoholer, C8-14, $\gamma$ - $\omega$ -perfluor	6-12	Zonyl® BA-LD Fluorotelomer mellemprodukt	Kemisk mellemprodukt	95-100%
71215-70-8	MSDS: Polydifluormethylen), alpha-fluor-omega-(2-iodoethyl) OECD: Not on the OECD list		Zonyl® PFHEI Telomer mellemprodukt	Kemisk mellemprodukt	95-100%
80475-32-7	MSDS: Perfluoralkylaminsyre OECD: Not on the OECD list		Forafac® 1183	Fluor- additiv	40%
9002-84-0	MSDS: Polytetrafluorethylen OECD: Not on the OECD list		Zonyl® MP	Fluor- additiv	100%
97659-47-7	MSDS: Alkenes, C8-14 alpha-, delta-omega-perfluor OECD: Not on the OECD list		Zonyl® Acrylate N-LI	Fluor-telomer mellemprodukt	0,5-4%

### 3.3 Oplysninger indhentet fra Produktregistret

En søgning i Produktregistret er gennemført i løbet af sommeren 2007 for at kortlægge brugen af fluorerede forbindelser i produkter i Danmark. Søgningen indeholder opdaterede tal fra 2007 – tallene repræsenterer derfor mængderne fra 2006.

Kun stoffer og kemiske produkter anvendt erhvervsmæssigt, og som indeholder farlige stoffer i en koncentration på 0,1-1% , skal registreres i Produktregistret. Da ingen af disse fluorforbindelser er klassificerede som farlige i sig selv, vil registreringen kun forekomme, hvis de er indholdsstoffer i produkter, som er mærket og klassificeret som farlige af andre grunde. Med andre ord, så registrerer Produktregistret ikke alle produkter indeholdende fluorforbindelser på det danske marked, og de registrerede mængder giver ikke noget komplet billede af det totale salg i Danmark. Slutteligt bliver ikke alle importerede produkter/artikler som f.eks. tæpper indeholdende fluorerede forbindelser registreret i Produktregistret. Dog kan søgningen bruges som udgangspunkt for den følgende markedsundersøgelse.

For at være i stand til at sammenligne med den tidligere 2001-søgning i Produktregistret efter PFOS og PFOS-relaterede forbindelser, blev der først lavet en søgning ved brug af de samme ca. 200 stoffer, som allerede blev brugt i søgningen i 2001. Denne søgning blev suppleret med en søgning, der brugte OECD's foreløbige liste over PFOS, PFAS, PFOA og relaterede forbindelser og kemikalier, som kan nedbrydes til PFCA (OECD, 2006) med ca. 1.000 stoffer (CAS-numre fra den første søgning blev fjernet).

De fleste stoffer på den danske 2001-liste er også på OECD-listen, men nogle få stoffer kan kun findes på den liste, der blev brugt til 2001-kortlægningen. Ved at lave en søgning ved brug af begge lister er det muligt at sammenligne den nye med den tidligere søgning i Produktregistret.

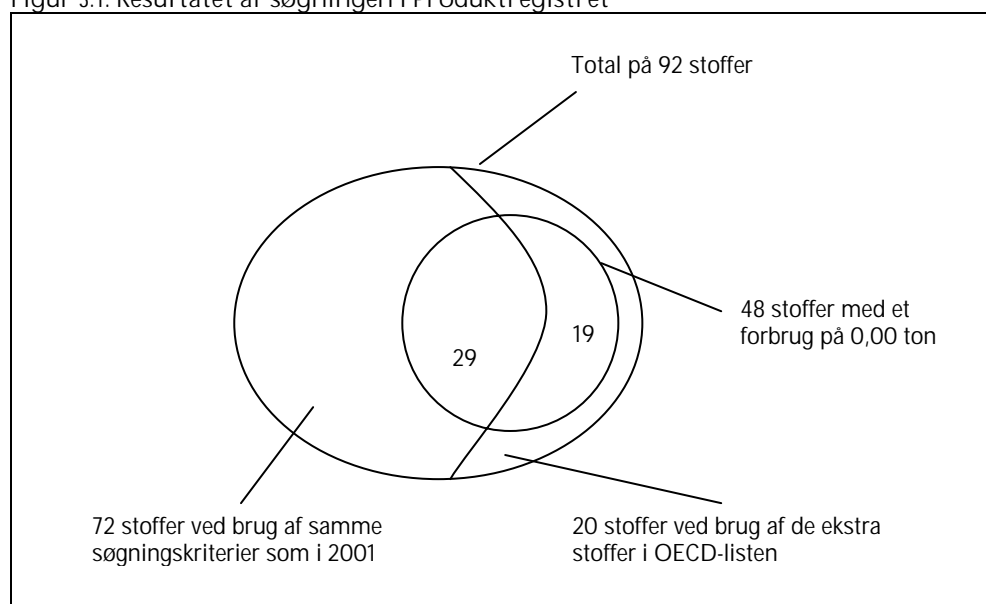
Siden søgningen i Produktregistret blev gennemført til dette projekt, har OECD opdateret deres liste og kalder den nu: "Lister over PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, relaterede forbindelser og kemikalier, som kan nedbrydes til PFCA" (OECD, 2007). Sammenligningen af disse to OECD-lister har ikke været en opgave i dette projekt.

### 3.3.1 Søgningen i Produktregistret

Søgningen i Produktregistret resulterede i en total på 92 forskellige fluorstoffer. Kun 72 af stofferne blev identificeret ved søgningen af de samme ca. 200 CAS-numre i 2001-kortlægningen. De 20 andre fluorstoffer blev identificeret ved brug af den store OECD-liste over stoffer, hvor overlap mellem den første og den anden liste var fjernet i forvejen.

For 48 af de 72 stoffer blev der registreret et årligt forbrug på 0,00 tons. Det betyder, at firmaerne har rapporteret et forbrug af stofferne, men har undladt at rapportere nogen mængde. Resultatet af denne søgning er illustreret i Figur 3.1.

Figur 3.1: Resultatet af søgningen i Produktregistret



### 3.3.2 Fluorstoffer identificeret i Produktregistret

De fluorstoffer, som blev identificeret ved søgningen i Produktregistret, er opført nedenfor i Tabel 3.3. Stofferne med det største forbrug er opført øverst i tabellen. Af fortrolige årsager er der ikke opgivet nogen nøjagtige mængder, men mængderne er i stedet opført som forbrug over 5 tons i alt, under 1 ton, under 0,1 ton og som 0,00/0,000, som indikerer, at der ikke er blevet rapporteret nogen mængde til Produktregistret. I alt udgør de 44 fluorstoffer, som er registreret med en mængde, en import på 16,5 tons i 2007.

Disse data fra Produktregistret inkluderer alle rapporterede forbrug af fluorstoffer, inklusiv industrielt forbrug, som måske ikke er forbrugerelevante. Det er dog ikke muligt med de modtagne data at foretage en nøjagtig beregning af hvor stor en del af mængden, der er beregnet til kun at blive brugt i forbrugerprodukter. Da produkterne er klassificerede som farlige, er det mest sandsynligt, at de fleste er til industrielt forbrug. Dog kan produkterne til industrielt forbrug ende op som komponenter i forbrugerprodukter.

Tabel 3.3: Fluorstoffer identificeret ved søgningen i Produktregistret

CAS nr.	Stofnavn	OECD-klasse	Kædelængde	Samlet mængde i tons 2007
26655-00-5	Propan, 1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-3-[(trifluorethenyl)oxy]-, polymer med tetrafluorethen	Ingen / forskellig perfluoralkyl	5	> 5 tons
65545-80-4	Poly(oxy-1,2-ethanediyl), $\alpha$ -hydro- $\omega$ -hydroxy-, ether med $\alpha$ -fluor- $\omega$ -(2-hydroxyethyl)poly(difluormethylen) (1:1) (TSCA, DSL, AICS)	Fluorether (F6)	n	> 1 ton
143372-54-7	Siloxaner og Silikoner, (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluordecyl)oxy Me, hydroxy Me, Me octyl, ætere med polyethylen glycol mono-Me ether (TSCA, NDSL)	Fluor siloxan/silicone/silaner (F12)	8	> 1 ton
24448-09-7	1-Octansulfonamid, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadecafluor-N-(2-hydroxyethyl)-N-methyl- (TSCA, DSL, AICS)	PFOS	8	> 1 ton
68412-68-0	Phosphorsyre, perfluor-C6-12-alkyl derivativer (TSCA, DSL, EINECS)	Perfluor phosphor/phosphin (P7)	6-12	> 1 ton
68412-69-1	Phosphinsyre, bis(perfluor-C6-12-alkyl) derivativer (TSCA, DSL, EINECS)	Perfluor phosphor/phosphin (P7)	6-12	> 1 ton
56773-42-3	Ethanaminium, <i>N,N,N</i> -triethyl-, salt med 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadecafluor-1-octansulfonsyre (1:1) (TSCA, DSL, AICS, SWISS)	PFOS	8	< 1 ton
69991-67-9	1-Propen, 1,1,2,3,3,3-hexafluor-, oxideret, polymeriseret	None / forskellig perfluoralkyl	5	< 1 ton
119973-85-2	2-Propensyre, 2-methyl-, 3-chloro-2-hydroxypropyl ester, polymer med 3,3,4,4, 5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heneicosafluordodecyl 2-propenoat, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluordecyl 2-propenoat, N-(hydroxymethyl)-2-propenamid, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12, 13,13,14,14,15,15,16,16,16-nonacosafluorhexadecyl 2-propenoat, octadecyl 2-propenoat og 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,1 4,14-pentacosafluortetradecyl 2-propenoat (AICS)	Fluor ester (F5)	8-14	< 1 ton
65530-70-3	Poly(difluormethylen), $\alpha$ , $\alpha'$ -[phosphinobis(oxy-2,1-ethanediyl)]bis( $\omega$ -fluor-, ammoniumsalt (TSCA, DSL)	Fluorphosphat (F8)	n	< 1 ton
65530-72-5	Poly(difluormethylen), $\alpha$ -fluor- $\omega$ -[2-(phosphonoxy)ethyl]-, diammonium salt (TSCA, DSL)	Fluorphosphat (F8)	n	< 1 ton
65530-85-0	Poly(difluormethylen), alpha-(cyclohexylmethyl)-omega-hydro-	Ingen (forskellig perfluoralkyl)	n	< 0,1 ton
68391-08-2	Alkoholer, C8-14, g- $\omega$ -perfluor (TSCA, DSL, EINECS, AICS)	Fluoralkoholer (F1)	6-12	< 0,1 ton
174125-96-3	2-Propensyre, 2-methyl-, 2-(dimethylamino)ethyl ester, polymerer med d-w-perfluor-C10-16-alkyl acrylat og vinyl acetat (TSCA, NDSL, AICS)	Fluorester (F5)	7-13	< 0,1 ton
68298-62-4	2-Propensyre, 2-[butyl[(heptadecafluorocetyl)sulfonyl]amino]ethyl ester, telomer med 2-[butyl[(pentadecafluorheptyl)sulfonyl]amino]ethyl 2-propenoat, methyloxiranpolymer med oxiran di-2-propenoat, methyloxiran polymer med oxiran mono-2-propenoat og 1-octanethiol (TSCA, DSL, AICS)	PFOS, PFAS	7-8	< 0,1 ton
2991-51-7	Glycin, N-ethyl-N-[(heptadecafluorocetyl)sulfonyl]-, kaliumsalt (TSCA, DSL, ENCS, AICS)	PFOS	8	< 0,1 ton



CAS nr.	Stofnavn	OECD-klasse	Kædelængde	Samlet mængde i tons 2007
54950-05-9	Butandisyre, sulfo-, 1,4-bis(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl) ester, natriumsalt (TSCA, NDSL, AICS)	Fluorester (F5)	6	< 0,1 ton
65530-71-4	Poly(difluoromethylene), $\alpha$ -fluoro- $\omega$ -[2-(phosphonoxy)ethyl]-, monoammonium salt (TSCA, DSL)	Fluorophosphat (F8)	n	< 0,1 ton
68555-92-0	2-Propensyre, 2-methyl-, 2-[[heptadecafluorooctyl)sulfonyl]methylamino] ethyl ester, polymer med 2-[methyl[(nonafluorobutyl)sulfonyl]amino]ethyl 2-methyl-2-propenoat, 2-[methyl[(pentadecafluoroheptyl)sulfonyl]amino]ethyl 2-methyl-2-propenoat, 2-[methyl[(tridecafluorohexyl)sulfonyl]amino]ethyl 2-methyl-2-propenoat, 2-[methyl[(undecafluoropentyl)sulfonyl]amino]ethyl 2-methyl-2-propenoat og octadecyl 2-methyl-2-propenoat (TSCA, DSL, AICS)	PFOS, PFAS	4-8	< 0,1 ton
17741-60-5	2-Propensyre, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heneicosafuordodecylester (TSCA, DSL, ENCS)	Fluorester (F5)	10	< 0,1 ton
27905-45-9	2-Propensyre, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl ester (TSCA, DSL, ENCS)	Fluorester (F5)	8	< 0,1 ton
34395-24-9	2-Propensyre, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-pentacosafuorotetradecylester (TSCA, NDSL, ENCS)	Fluorester (F5)	12	< 0,1 ton
65530-63-4	Ethanol, 2,2'-iminobis-, sammen med $\alpha$ -fluor- $\omega$ -[2-(phosphonoxy)ethyl] poly(difluormethylen) (2:1) (TSCA, DSL)	Fluorophosphat (F8)	n	< 0,1 ton
65530-64-5	Ethanol, 2,2'-iminobis-, sammen med $\alpha$ , $\alpha'$ -[phosphinicobis(oxy-2,1-ethanediy)] bis[ $\omega$ -fluorpoly(difluormethylen)] (1:1) (TSCA, DSL)	Fluorophosphat (F8)	n	< 0,1 ton
65530-74-7	Ethanol, 2,2'-iminobis-, sammen med $\alpha$ -fluor- $\omega$ -[2-(phosphonoxy)ethyl] poly(difluoromethylene) (1:1) (TSCA, DSL)	Fluoro phosphate (F8)	n	< 0,1 ton
163702-08-7	Propan, 2-(difluormethoxymethyl)-1,1,1,2,3,3,3-heptafluor- (ca. 70% af vægten af blandingen)	Perfluorethere (P5)	4	< 0,1 ton
2795-39-3	1-Octansulfonsyre, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadecafluor-, kalium salt (TSCA, DSL, AICS)	PFOS	8	< 0,1 ton
65530-69-0	Poly(difluoromethylene), $\alpha$ -[2-[(2-carboxyethyl)thio]ethyl]- $\omega$ -fluoro-, lithium salt (TSCA, DSL, AICS)	Fluorthioether (F14)	n	< 0,1 ton
163702-07-6	Butan, 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluor-4-methoxy- (TSCA, DSL, SWISS)	Perfluorethere (P5)	4	< 0,1 ton
1652-63-7	1-Propanaminium, 3-[[heptadecafluorooctyl)sulfonyl]amino]- <i>N,N,N</i> -trimethyl-, iodid (TSCA, DSL, AICS)	PFOS	8	
647-42-7	1-Octanol, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluor- (TSCA, DSL, ENCS, AICS)	Fluoralkoholer (F1)	6	< 0,1 ton
34455-29-3	1-Propanaminium, N-(carboxymethyl)- <i>N,N</i> -dimethyl-3-[[3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)sulfonyl]amino]-, ium,salt (TSCA)	Fluorsulfonat/sulfonamid/sulfon(F11)	6	< 0,1 ton
67584-42-3	Cyclohexansulfonsyre, decafluor(pentafluorethyl)-, kaliumsalt	Ingen (PFAS)	8	< 0,1 ton
67584-53-6	Glycin, N-ethyl-N-[(tridecafluorohexyl)sulfonyl]-, kaliumsalt (TSCA, DSL, ENCS, AICS)	PFAS	6	< 0,1 ton
79070-11-4	Poly(difluoromethylen), alpha.-chlor.-omega.-(2,2-dichlor-1,1,2-trifluorethyl)-	Ingen (PFAS)	8	< 0,1 ton
67584-51-4	Glycin, N-ethyl-N-[(nonafluorbutyl)sulfonyl]-, kaliumsalt (TSCA, DSL, AICS)	PFAS	4	< 0,1 ton

CAS nr.	Stofnavn	OECD-klasse	Kædelængde	Samlet mængde i tons 2007
67584-62-7	Glycin, N-ethyl-N-[(pentadecafluorheptyl)sulfonyl]-, kaliumsalt (TSCA, DSL, ENCS, AICS)	PFAS	7	< 0,1 ton
3825-26-1	Ammonium pentadecafluorooctanoat (EINECS)	PFOA	7	< 0,1 ton
14650-24-9	2-Propensyre, 2-methyl-, 2-(((Heptadecafluorooctyl)sulfonyl)methylamin)-ethyl ester	None (PFAS precursors)	15	< 0,1 ton
29420-49-3	1-Butansulfonsyre, 1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluor-, kaliumsalt (TSCA, DSL, ENCS, AICS)	PFAS	4	< 0,1 ton
3871-99-6	1-Hexanesulfonsyre, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-tridecafluor-, kaliumsalt (TSCA, DSL, ENCS, AICS)	PFAS	6	< 0,1 ton
60270-55-5	1-Heptansulfonsyre, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-pentadecafluor-, kaliumsalt (TSCA, DSL, ENCS, AICS)	PFAS	7	< 0,1 ton
68156-07-0	Cyclohexanesulfonsyre, decafluor(trifluormethyl)-, kaliumsalt (TSCA, DSL, AICS)	PFAS	7	< 0,1 ton
678-39-7	1-Decanol, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluor- (TSCA, DSL, AICS)	Fluoralkoholer (F1)	8	0,000
865-86-1	1-Dodecanol, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heneicosfluor- (TSCA, DSL, AICS)	Fluoralkoholer (F1)	10	0,000
90622-43-8	Alkoholer, C7-22, ε-ω-perfluor-, β-δ-fluor (EINECS)	Fluoralkoholer (F1)	3-18	0,00
150135-57-2	2-Propensyre, 2-methyl-, 2-(dimethylamino)ethyl ester, polymerer med Bu acrylat, g-w-perfluor-C8-14-alkyl acrylat og polyethylen glycol monomethacrylat, 2,2'-azobis[2,4-dimethylpentanenitrile]-initiated (TSCA, NDSL)	Fluor ester (F5)	6-12	0,00
34362-49-7	2-Propensyre, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-nonacosfluorhexadecyl ester (TSCA, NDSL, ENCS)	Fluor ester (F5)	14	0,00
65530-66-7	Poly(difluoromethylen), α-fluor-ω-[2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]ethyl]- (TSCA, DSL)	Fluor ester (F5)	n	0,000
65605-70-1	Poly(difluormethylen), α-fluor-ω-[2-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]ethyl]- (DSL)	Fluor ester (F5)	n	0,000
2043-53-0	Decan, 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluor-10-iodo- (TSCA, NDSL)	Fluoriodid (F7)	8	0,00
2043-54-1	Dodecan, 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-heneicosfluor-12-iodo- (TSCA, NDSL)	Fluoriodid (F7)	10	0,00
78560-44-8	Silan, trichlor(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluordecyl)- (TSCA, NDSL)	Fluorsiloxan/silikon/silaner (F12)	8	0,00
72276-08-5	2-Propensyre, 2-[methyl[(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,18,18,18-tritriacontfluorooctadecyl)sulfonyl] amino]ethyl ester (TSCA, NDSL)	Fluorsulfonat/sulfonamid/sulfon (F11)	16	0,00
65530-83-8	Poly(difluormethylen), α-[2-[(2-carboxyethyl)thio]ethyl]- ω-fluoro- (TSCA, DSL, AICS)	Fluor thioether (F14)	n	0,000
68140-18-1	Thioler, C4-10, γ-ω-perfluor (TSCA, NDSL, EINECS)	Fluorthioler (F13)	2-8	0,00
68140-19-2	Thioler, C4-20, γ-ω-perfluor (TSCA, NDSL, EINECS)	Fluorthioler (F13)	2-18	0,00
68140-20-5	Thioler, C6-12, γ-ω-perfluor (TSCA, NDSL, EINECS)	Fluorthioler (F13)	4-10	0,00
68140-21-6	Thioler, C10-20, γ-ω-perfluor (TSCA, NDSL, EINECS)	Fluorthioler (F13)	8-18	0,00
376-14-7	2-Propensyre, 2-methyl-, 2-(ethyl((heptadecafluorooctyl)sulfonyl)amino)ethyl ester	Ingen (PFAS forstadier)	16	0,000
9011-17-0	1,1-Difluorethen/hexafluorpropen polymer	Ingen (forskellig perfluoralkyl)	n	0,000

CAS nr.	Stofnavn	OECD-klasse	Kædelængde	Samlet mængde i tons 2007
376-18-1	1-Nonanol, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-hexadecafluor- (TSCA, NDSL)	Delvis fluor & forskellig fluor (F17)	8	0,00
86508-42-1	Perfluor forbindelser, C5-18 (TSCA, DSL, AICS)	Delvis perfluor & forskellig perfluor (P8)	5-18	0,00
17202-41-4	1-Nonansulfonsyre, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonadecafluor-, ammoniums salt (TSCA, DSL, AICS)	PFAS	9	0,000
3872-25-1	1-Pentansulfonsyre, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,5-undecafluor-, kaliums salt (TSCA, DSL, ENCS, AICS)	PFAS	5	0,000
56372-23-7	Poly(oxy-1,2-ethandiyl), $\alpha$ -[2-[ethyl[(tridecafluorhexyl)sulfonyl]amino]ethyl]- $\omega$ -hydroxy- (TSCA, DSL, AICS)	PFAS	6	0,000
67584-52-5	Glycin, N-ethyl-N-[(undecafluoropentyl)sulfonyl]-, kaliums salt (TSCA, DSL, AICS)	PFAS	5	0,000
67584-58-1	1-Propanaminium, <i>N,N,N</i> -trimethyl-3-[[pentadecafluorheptyl)sulfonyl]amino]-, iodid (TSCA, DSL, ENCS, AICS)	PFAS	7	0,000
67584-59-2	2-Propensyre, 2-methyl-, 2-[methyl[(nonafluorobutyl)sulfonyl]amino]ethyl ester (TSCA, NDSL)	PFAS	4	0,00
67584-60-5	2-Propensyre, 2-methyl-, 2-[methyl[(undecafluoropentyl)sulfonyl]amino]ethyl ester (TSCA, NDSL)	PFAS	5	0,00
67584-61-6	2-Propensyre, 2-methyl-, 2-[methyl[(tridecafluoroheptyl)sulfonyl]amino]ethyl ester (TSCA, NDSL)	PFAS	6	0,00
67906-42-7	1-Decanesulfonsyre, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heneicosafuor-, ammoniums salt (TSCA, DSL, AICS)	PFAS	10	0,000
67939-95-1	1-Propanaminium, <i>N,N,N</i> -trimethyl-3-[[nonafluorbutyl)sulfonyl]amino]-, iodid (TSCA, DSL, AICS)	PFAS	4	0,000
67939-96-2	2-Propensyre, 2-methyl-, 2-[methyl[(pentadecafluorheptyl)sulfonyl]amino]ethyl ester (TSCA, NDSL)	PFAS	7	0,00
68298-79-3	Poly(oxy-1,2-ethandiyl), $\alpha$ -[2-[ethyl[(nonafluorbutyl)sulfonyl]amino]ethyl]- $\omega$ -hydroxy- (TSCA, DSL, AICS)	PFAS	4	0,000
68298-80-6	Poly(oxy-1,2-ethandiyl), $\alpha$ -[2-[ethyl[(undecafluoropentyl)sulfonyl]amino]ethyl]- $\omega$ -hydroxy- (TSCA, DSL, AICS)	PFAS	5	0,000
68298-81-7	Poly(oxy-1,2-ethandiyl), $\alpha$ -[2-[ethyl[(pentadecafluorheptyl)sulfonyl]amino]ethyl]- $\omega$ -hydroxy- (TSCA, DSL, AICS)	PFAS	7	0,000
68957-57-3	1-Propanaminium, <i>N,N,N</i> -trimethyl-3-[[undecafluoropentyl)sulfonyl]amino]-, iodid (TSCA, DSL, AICS)	PFAS	5	0,000
68957-58-4	1-Propanaminium, <i>N,N,N</i> -trimethyl-3-[[tridecafluorhexyl)sulfonyl]amino]-, iodid (TSCA, DSL, ENCS, AICS)	PFAS	6	0,000
68957-62-0	1-Heptanesulfonamid, <i>N</i> -ethyl-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-pentadecafluor- (TSCA, DSL)	PFAS	7	0,000
68958-60-1	Poly(oxy-1,2-ethandiyl), $\alpha$ -[2-[ethyl[(pentadecafluorheptyl)sulfonyl]amino]ethyl]- $\omega$ -methoxy- (TSCA, DSL, AICS)	PFAS	7	0,000
70225-15-9	1-Heptansulfonsyre, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-pentadecafluor-, sammenlignet med 2,2'-iminobis[ethanol] (1:1) (TSCA, DSL)	PFAS	7	0,000
70225-16-0	1-Hexanesulfonsyre, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-tridecafluor-, sammenlignet med 2,2'-iminobis[ethanol] (1:1) (TSCA, DSL)	PFAS	6	0,000

CAS nr.	Stofnavn	OECD-klasse	Kædelængde	Samlet mængde i tons 2007
70225-17-1	1-Pentansulfonsyre, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,5-undecafluor-, sammenlignet med 2,2'-iminobis[ethanol] (1:1) (TSCA, DSL)	PFAS	5	0,000
70225-18-2	1-Butansulfonsyre, 1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluor-, sammenlignet med 2,2'-iminobis[ethanol] (1:1) (TSCA, DSL)	PFAS	4	0,000
91032-01-8	Fedtsyrer, C7-19, perfluor (EINECS)	PFOA, Perfluor carboxyler (P3)	6-18	0,00
29117-08-6	Poly(oxy-1,2-ethanediy), $\alpha$ -[2-[ethyl[(heptadecafluorooctyl)sulfonyl] amino]ethyl]- $\omega$ -hydroxy- (TSCA, DSL, ENCS, AICS)	PFOS	8	0,000
4151-50-2	1-Octansulfonamid, N-ethyl-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadecafluor- (TSCA, DSL)	PFOS	8	0,000
76752-82-4	Heptadecafluorooctan-1-sulfonamid, forbindelse med triethylamin (1:1) (EINECS)	PFOS	8	0,00
68958-61-2	Poly(oxy-1,2-ethandiy), $\alpha$ -[2-[ethyl[(heptadecafluorooctyl)sulfonyl] amino]ethyl]- $\omega$ -methoxy- (TSCA, DSL, AICS)	PFOS	8	0,000
70225-14-8	1-Octanesulfonsyre, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadecafluor-, sammenlignet med 2,2'-iminobis[ethanol] (1:1) (TSCA, DSL)	PFOS	8	0,000
68081-83-4	Carbaminsyre, (4-methyl-1,3-phenylen)bis-, bis[2-[ethyl[(perfluor-C4-8-alkyl) sulfonyl] amino]ethyl] ester (TSCA, DSL, EINECS, AICS)	PFOS, PFAS	4-8	0,000

### 3.3.3 De identificerede stoffer og deres anvendelser

De vigtigste anvendelsesområder (ifølge de rapporterede totaler) er slipmidler, malinger og lak, klæbemidler, overfladeaktive stoffer og galvanisk-tekniske produkter, som står for omkring 15 af de i alt 16,5 tons.

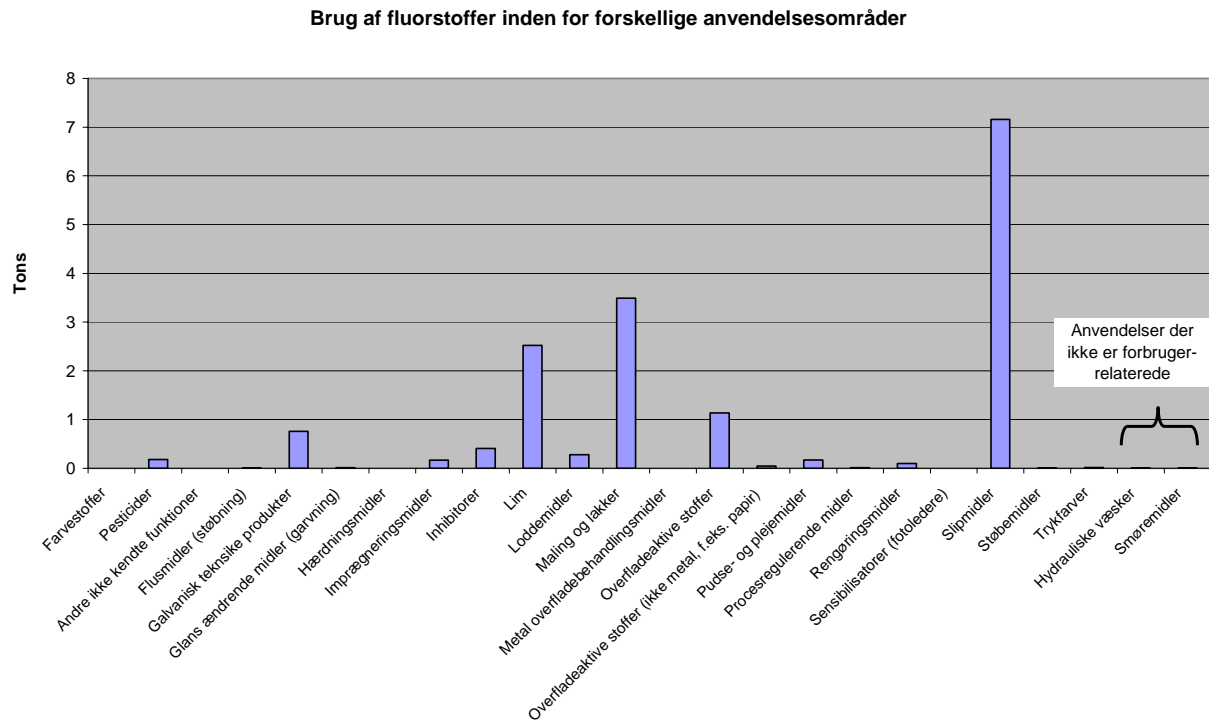
Anvendelsesområderne polér- og plejeprodukter, imprægneringsmidler, rengøringsmidler og overfladeaktive stoffer (ikke-metal, f.eks. til papir og pap) står for ca. 0,5 ton (af de sidste 1,5 tons). De anvendte mængder for disse områder er sikkert meget højere, da kun kemiske produkter, der er mærket som farlige, skal registreres i Produktregistret.

Med andre ord registrerer Produktregistret ikke alle produkter, der indeholder fluorforbindelser, på det danske marked, og de registrerede mængder giver ikke et dækkende billede af det totale salg i Danmark. Slutteligt bliver importerede færdiggjorte produkter som f.eks. regnfrakker, der indeholder fluorforbindelser, ikke registreret i Produktregistret.

Alle de identificerede stoffer i Produktregisteret er tilknyttet et specifikt anvendelsesområde. Figur 3.2 nedenfor illustrerer de totale anvendelser og totale mængder af alle registrerede fluorforbindelser indenfor de forskellige anvendelsesområder. Da de totale importerede mængder kun er blevet registreret for omkring halvdelen af stofferne, er fordelingen mellem de forskellige områder nødvendigvis ikke helt rigtig, da mange numre mangler. Dog skal der være tilknyttet et anvendelsesområde til hver importregistrering, som anmeldes til Produktregistret. Anvendelsesområderne repræsenterer derfor de forskellige anvendelser af de registrerede fluorforbindelser. Det er svært at sige hvilke anvendelser, der kun er forbrugerrelaterede, og hvilke der

ikke er. Det antages dog, at hydrauliske væsker og smøremidler er de eneste anvendelser, som ikke er forbrugerrelaterede, og disse anvendelser udgør en meget lille del af den totale anvendelse, der er registreret. Det kan diskuteres, om slipmidler er en del af forbrugerprodukter. Slipmidler er forbindelser, der anvendes f.eks. i støbeforme for at få det støbte plastikprodukt til for eksempel at slippe let ud af støbeformen. Slipmidler kan dog også bruges på f.eks. stegepander for at sikre en slip-let overflade.

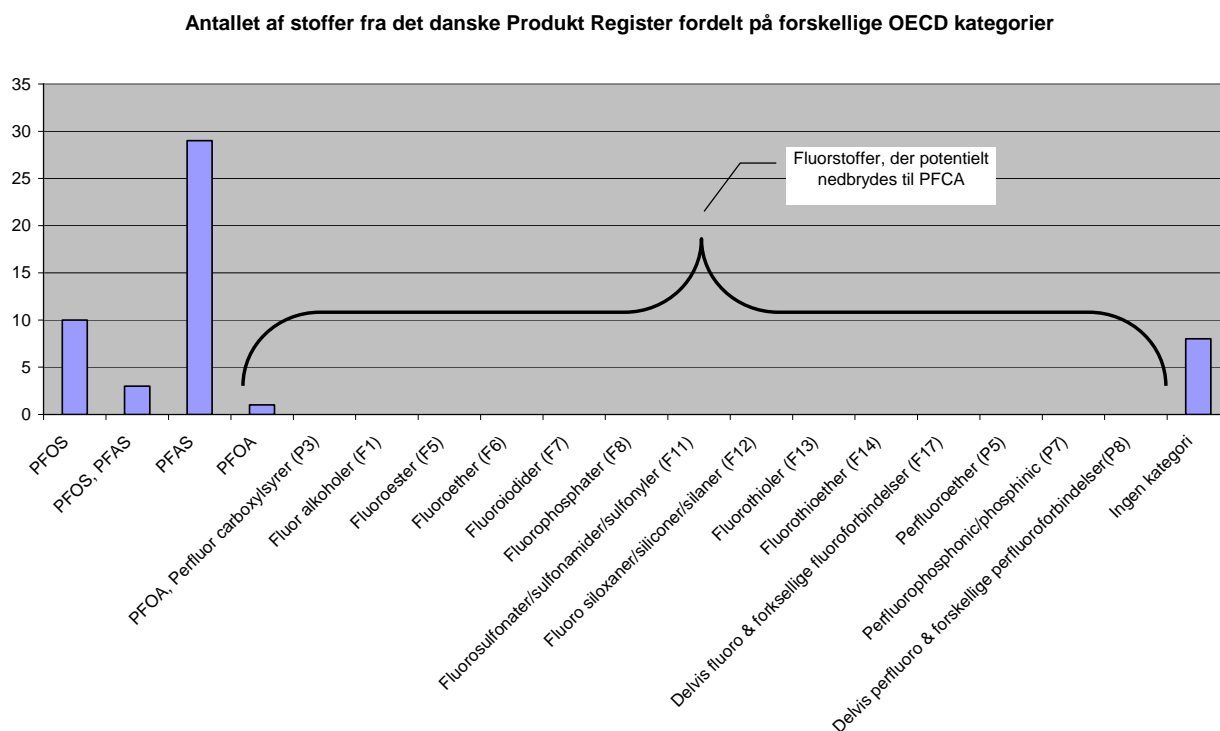
Figur 3.2: Brug af fluorstoffer inden for forskellige anvendelsesområder



### 3.3.4 De identificerede stoffer og deres OECD-gruppering

Vi har tildelt alle de fluorstoffer en gruppering svarende til den gruppering, der anvendes af OECD, præsenteret i begyndelsen af dette kapitel. Nogle få stoffer har en gruppering "ingen", hvilket betyder, at disse stoffer ikke er på OECD-listen, men er på den danske liste fra 2001. For disse stoffer er den anvendte gruppering i dette projekt blevet tilføjet. Grupperingen af stofferne kan findes i tabellen ovenfor, men præsenteres også i Figur 3.3 nedenfor.

Figur 3.3: De fluorstoffer fundet i Produktregistret, grupperet i de forskellige OECD-kategorier

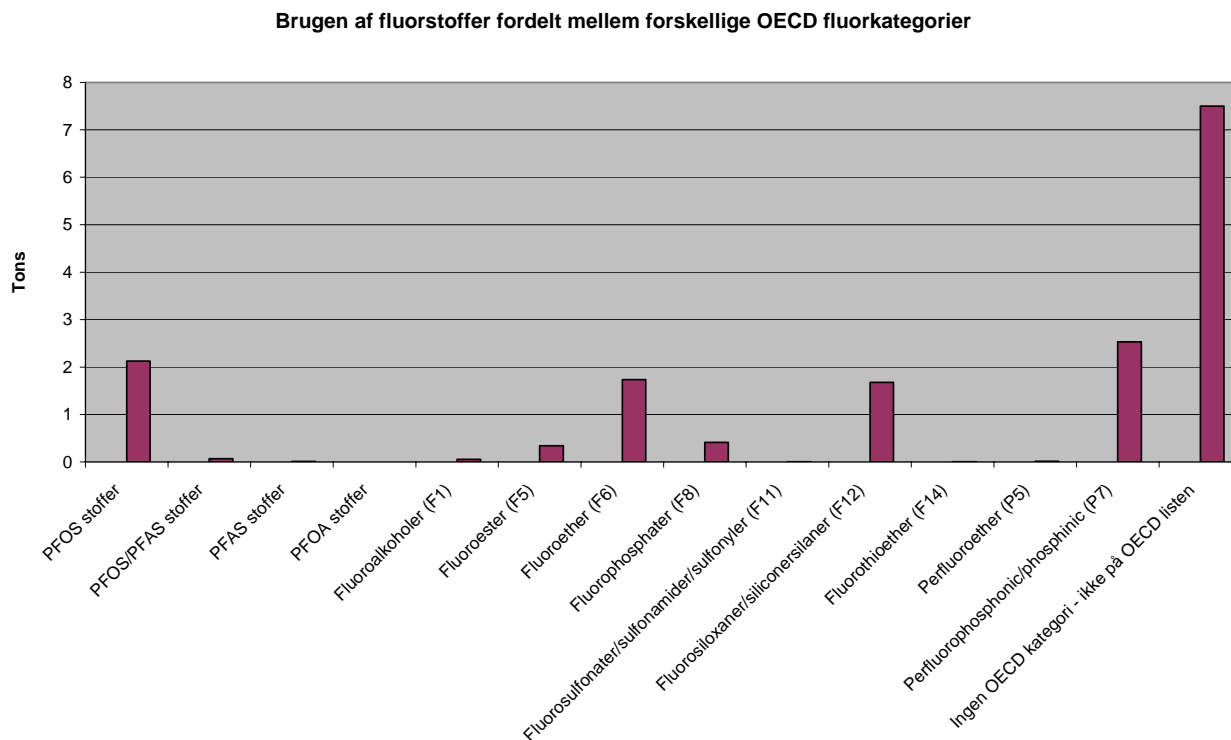


Figur 3.3 viser, at 10 ud af 92 stoffer (11%) er PFOS-relaterede, 3 stoffer (3%) er PFOS/PFAS<sup>12</sup>-relaterede, 29 stoffer (32%) er PFAS-stoffer, 1 stof (1%) er PFOA, og en stor del (42 stoffer eller 46%) er stoffer, der muligvis kan nedbrydes til perfluorcarboxylsyre, PFCA. Resten af stofferne (8 eller 9%) er stoffer, som ikke er opført på OECD's foreløbige liste over PFOS, PFAS, PFOA og relaterede forbindelser og kemikalier, som måske kan nedbrydes til PFCA.

Den totale anvendelse i 2006 af disse 44 identificerede fluorstoffer var 16,5 tons. Den totale mængde af fluorstoffer kunne være meget højere, hvis der havde været data om forbruget af de andre 48 stoffer uden registrerede mængder. For de 16,5 tons, som er blevet rapporteret, er mængderne fordelt mellem forskellige OECD-kategorier som illustreret i Figur 3.4 nedenfor.

<sup>12</sup> I OECD-rapporten er PFAS defineret som perfluoralkylsulfonater, dvs. svovlsyrer med en anden kædelængde end 8 for PFOS (OECD, 2006).

Figur 3.4: Brug af fluorstoffer fordelt mellem forskellige OECD-fluorkategorier.



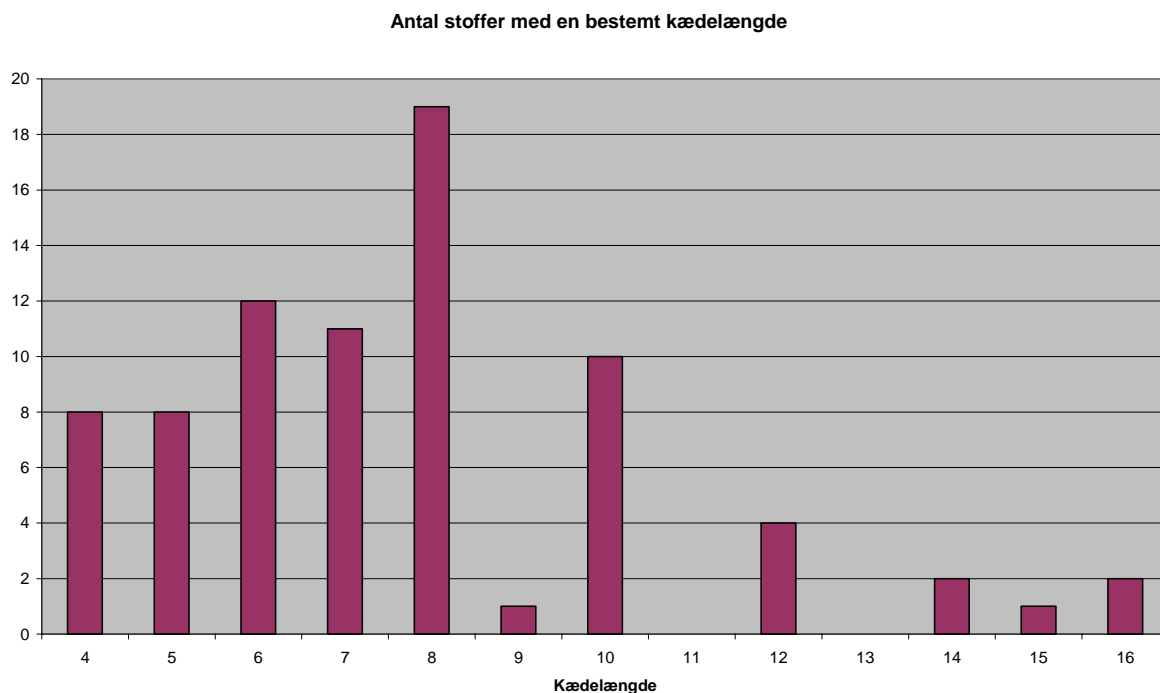
Figuren viser, at ca. 2 tons af de registrerede fluorstoffer er PFOS-stoffer. Kategorien "Ingen OECD-kategori" dækker næsten halvdelen af den totale registrerede mængde på 16,5 tons.

#### **3.3.4.1 Kædelængde på de identificerede stoffer**

Vi har kigget på kædelængden på de identificerede stoffer, da kædelængden er vigtig med hensyn til stoffernes sundheds- og miljøpåvirkninger.

Variationen af kædelængden for de 92 forskellige identificerede fluorstoffer er illustreret i figuren nedenfor. Nogle af CAS-numrene (21) specificerer ikke en specifik kædelængde, men et område i stedet – for eksempel en kædelængde på 4-8 eller 6-18. For disse stoffer er det gennemsnitlige lige nummer brugt som kædelængde. Nogle stoffer er polymere. For disse stoffer er kædelængden på en monomer blevet anvendt til beregningerne. Nogle CAS-numre (13) er yderligere opført med en kædelængde på "n", der indikerer, at kædelængden kunne være næsten et hvilket som helst højt nummer. Disse stoffer er udeladt fra beregningerne. Tabellen kan derfor kun bruges som indikation på en kædelængde for de registrerede stoffer.

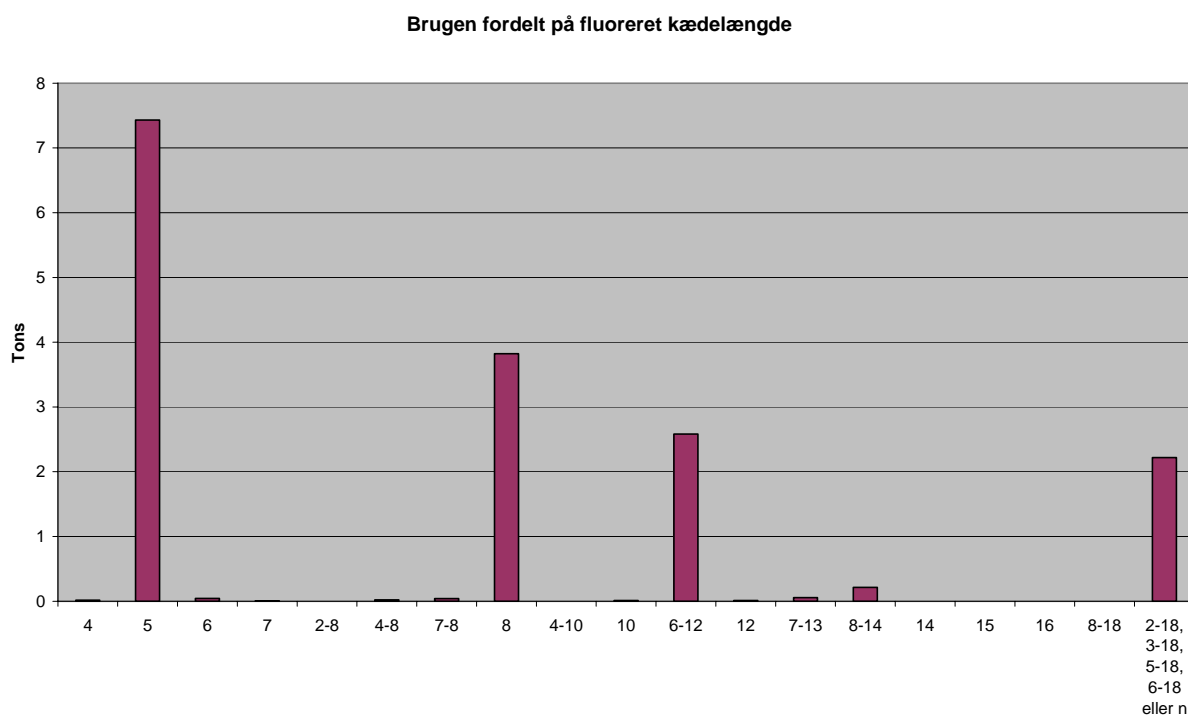
Figur 3.5: Illustration af fordelingen af kædelængde for de forskellige fluorstoffer



Som illustreret i Figur 3.5 ovenfor har de fleste af de identificerede fluorstoffer en kædelængde mellem 4 og 10, og gennemsnittet er lige under 8.

Når brugen af de identificerede fluorstoffer fordeles på kædelængde, kan det ses, at hovedparten af de identificerede fluorstoffer har en kædelængde på otte eller lavere (se Figur 3.6).

Figur 3.6: Illustration over fordelingen af anvendelsen af fluorstoffer for forskellige kædelængder





### 3.3.5 Sammenligning med den tidligere søgning i 2001

Det er ikke muligt direkte at sammenligne 2001-søgningen i Produktregistret (Havelund, 2002) med søgningen, der er lavet i dette projekt. 2001-søgningen var kun udført for 175 identificerede PFOS og PFOS-relaterede forbindelser på OECD-listen på det tidspunkt. Søgningen i dette projekt er blevet meget bredere (ca. 1.000 PFAS, PFOS, PFOA og stoffer, som kan nedbrydes til PFCA'er).

Kigges der udelukkende på søgelisten af stoffer i 2001, er der til sammenligning fundet 72 fluorstoffer i denne 2007-søgning. Yderligere 20 fluorerede forbindelser er blevet identificeret ved at bruge OECD-listen fra 2006 i denne 2007-søgning.

Til sammenligning ser det ud til, at mængderne af fluorerede forbindelser, der bruges i Danmark, er faldet fra 2001 til 2007. En mængde på 16 tons var resultatet af både 2001-søgningen og 2007-søgningen. Men hvis anvendelsen, som er registreret for de 20 "nye" stoffer, trækkes fra, er den registrerede mængde i 2007-søgningen 9 tons for den samme søgegruppe af stoffer som i 2001-søgningen. Dette passer med, at anvendelsen af PFOS-relaterede stoffer er reduceret siden 2001. Det er dog vigtigt at bemærke, at anvendelsen i Produktregistret højst sandsynligt kun redegør for en mindre del af det samlede forbrug i Danmark. Det vides ikke, om brugen af fluorerede forbindelser i produkter, som ikke er klassificeret som farlige, og derfor ikke er registreret i Produktregistret, er steget.

Når man sammenligner stofferne, der er fundet i 2001-søgningen med denne søgning fra 2007, i Produktregistret, kan det ses, at 48 kemikalier af henholdsvis de 75 (2001) og 72 (2007) er nøjagtig de samme stoffer. Med andre ord anvendes 27 fluorstoffer, der blev identificeret i 2001-søgningen, ikke længere. Grupper af fluorerede forbindelser (OECD-grupperingen fra 2001), hvor de fleste stoffer ikke længere bruges, er:

- Perfluoralkylsulfonylderivater
- Perfluoralkylsulfonamidderivater

Når man sammenligner stofferne, der er fundet i 2001-søgningen med denne søgning, er det slående, at mange (14) af gengangerne – stoffer, der er registreret både i 2001 og i 2007, bruges i galvanisk-tekniske produkter.

Det er ikke muligt at sige, om faldet i brugen fra 2001 indtil i dag er beviset på et samlet fald i brugen af fluorstoffer eller kun et skift fra PFOS og PFOS-relaterede stoffer til fluortelomerer. Det kan dog være en logisk forklaring, da produktionen af disse kemikalier er ophørt, og brugen er forbudt fra sommeren 2008.



## 4 Forekomst i forbrugerprodukter

Oplysningerne fra Produktregistret er blevet suppleret med oplysninger fra forskellige firmater som f.eks. producenter, importører, leverandører og varehuse.

Producenter af fluorstoffer er blevet identificeret på Internettet, og resultaterne blev præsenteret i Kapitel 2. I den anden ende af varekæden er udvalgte butikker og firmaer, der markedsfører og sælger forbrugerprodukter med et indhold af fluorstoffer, blevet kontaktet. Disse er blevet identificeret ved at udarbejde en liste over de forskellige produkter, der indeholder fluorstoffer, og derefter identificere de brancher, hvor produkterne bliver solgt eller produceret. På baggrund af branchekoder er der foretaget en søgning i det Internet-baserede program Dun & Bradstreet, som indeholder alle opførte firmaer i Danmark under forskellige branchekoder. Resultatet var en liste over firmaer i de forskellige brancher. På baggrund af denne liste er udvalgte butikker og firmaer blevet kontaktet. Disse har ofte henvist til deres leverandører og/eller importører som herefter er blevet kontaktet.

Forbrugerprodukterne og brancherne, som er opført i Tabel 4.1 nedenfor, er blevet identificeret som værende relevante.

Ved søgning efter firmaer i de identificerede brancher var resultatet selvfølgelig mange tusinde forskellige firmaer, og det har ikke været muligt inden for budgettet i dette projekt at kontakte dem alle, men nogle få firmaer inden for de mest relevante brancher er blevet kontaktet.

Leverandører og importører af fluorstoffer og -produkter blev hovedsageligt identificeret inddirekte dvs. forskellige kontaktede forretninger og firmaer gav oplysninger om deres leverandører.

Det blev besluttet at bruge den direkte tilgang, dvs. telefonopkald, når de forskellige kilder blev kontaktet, da det ikke var ventet, at det kunne betale sig med den tid, der var til rådighed, kun at sende spørgeskemaer ud til de forskellige firmaer

I alt blev 59 forskellige firmaer kontaktet.

Da denne tilgang kun gav sparsomme oplysninger (enten kendte de ikke det kemiske indhold i deres produkter, eller også ville de ikke give nogen som helst oplysning om brugen af fluorstoffer), blev oplysningerne, som blev fundet på Internettet om indholdet af fluorstoffer i forskellige produkter, kombineret med statistikker over salget af forskellige produkter i Danmark for at anslå brugen af fluorstoffer i Danmark i forskellige produktkategorier.

Statistikker fra Danmarks Statistik er blevet brugt for at samle oplysninger om de anvendte mængder af relevante forbrugerprodukter. Både import/eksport-statistikker er blevet brugt til relevante forbrugerprodukter for at udregne forsyningen af produkter i Danmark ved hjælp af ligningen:

$$\text{Forsyning} = \text{Import} \div \text{eksport} + \text{dansk produktion}$$

Tabel 4.1: Liste over forbrugerprodukter og matchende sektorer med mulige anvendelser af fluorforbindelser

Produktgruppe	Produkter	Relevante firmaer/butikker	Relevante sektorer
Imprægneringsmidler til overflader (monomer- og telomerforbindelser)			
	Imprægneringsmidler til frakker af tekstil og læder	Tøj-, sports- og spejderbutikker	524845 Sportsbutikker inclusive jagt/campingudstyr, 5242101 Dame- og pigetøjsbutikker 52422 Herre- og drengetøjsbutikker
	Imprægneringsmidler til fodtøj	Skobutikker	52431 Skobutikker, leverandører
	Imprægneringsmidler til tæpper og måtter	Tæppeforhandlere	524801 Tæppebutikker
	Imprægneringsmidler til møbler af tekstiler og læder	Møbelbutikker	524410 Møbelbutikker
	Voks til biler og ski etc.	Butikker med tilbehør til biler og ski etc.	5030 Reservedele/tilbehør etc. detail/engros 524845 Sportsbutikker
	Gulvpoleringsmidler	Gør-det-selv-markeder, malingsbutikker	52462 Gør-det-selv-markeder 52463 Malings- og tapetbutikker
	Rengøringsmidler til glas, kogeplader etc.	Supermarkeder. Hårde hvidevarebutikker	52113 Supermarkeder 51431 Hårde hvidevarer, detail
	Maling og lak	Gør-det-selv-markeder, malingsbutikker	52462 Gør-det-selv-markeder 52463 Malings- og tapetbutikker
Imprægnerede produkter med tilførte eller integrerede polymerer og telomerer			
Emballering	Fedttæt papir og pap til fast food, chips, popcornsposer til mikroovn, papirskrus, tørfoder etc.*	Supermarkeder, kæledyrbutikker	52113 Supermarkeder
Tøj	All-weather tøj, regnfrakker, sportstøj, kasketter, paraplyer	Tøjbutikker, sportsbutikker, spejderbutikker, supermarkeder	1822 Frakker, kjoler, busker etc., produktion 524845 Sportsbutikker inclusive jagt/campingudstyr 1824901 Sportstøj, produktion
	Læderjakker, -frakker og -handsker	Læderbutikker	52432 Lædervarebutikker
Fodtøj	Sko og støvler	Skobutikker	19301 Skofabriker 51422 Sko engros
Møbler	Tæpper og måtter	Tæppeforhandlere	1751 Tæppefabrikker
	Møbler af tekstil og læder Nano-behandling?	Møbelforhandlere	524410 Møbelbutikker 3614109 Møbelfabriker
	Bruseforhæng og bordduge	Trikotagebutikker	17402 Gardiner, linned, tekstiler, produktion 1754 Tekstiler andre, produktion 17409 Tekstilvarer, andre færdiggjorte varer, produktion
	Slip-let køkkenudstyr*	Isenkram	5246102 Isenkræmmerbutik
Bagage	Tasker og kufferter af læder og tekstil	Læderbutikker	1920 Tasker, kufferter etc., produktion
Camping, fritids- og sportsudstyr	Telte og sejl Markiser	Sports- og fritidsbutikker	524845 Sportsbutikker inclusive jagt/campingudstyr 17401 Flag- og teltfabrikker, producenter af sejl

\* Ikke undersøgt i dette projekt

I den følgende tekst er oplysninger om produkter, der indeholder fluorstoffer, opført. Følgende overskrifter bliver brugt:

- Forekomst i imprægneringsmidler (til tekstiler og læder).
- Forekomst i imprægnerede produkter (som f.eks. tøj, fodtøj, møbler, tæpper og markiser).
- Forekomst i andre relevante produkter (som f.eks. maling, blæk, voks, polérmiddel og rengøringsmidler).

I dette Kapitel 4 er listet information fra forskellige områder og der er udført beregninger med henblik på at estimere det totale forbrug af fluorforbindelser. Kapitel 5 er en sammenfatning af oplysningerne beskrevet i kapitel 4.

#### 4.1 Forekomst i imprægneringsmidler

Hovedmærkerne på markedet for imprægneringsmidler er:

- Boston
- Kiwi
- Imprenex
- Nikwax
- Granger

Imprægneringsmidler bruges på mange forskellige produkter som f.eks. sko, tekstiler, tæpper, møbler, telte etc. I de følgende afsnit gennemgås imprægneringsmidler til fodtøj, tæpper, møbler og tekstiler i detaljer.

Imprægneringsmidler, som er identificerede til almindelig imprægneringsformål (dvs. læder, tekstiler, møbler, telte etc.), er opført nedenfor. Om imprægneringsmidlerne indeholder fluorerede forbindelser er dog uvist for nogle produkter (hvis produkterne indeholder fluorstoffer, er det nævnt i parenteserne).

- TexCare Imprægneringsspray (with TexCare® fluor anti-spot system)
- Coxy Super Protector Spray (imprægnering med fluor)
- NanoCover Tekstil & Læder. Nanoteknologi er blevet brugt til dette produkt. Dette produkt kan bruges til tøj, frakker, skitøj, bånd, puder, møbler, telte, sko etc.
- NikWax imprægneringsprodukter (mindst et af deres produkter indeholder fluorerede kemikalier ifølge en analyse udført af den svenske naturbeskyttelsesforening (Naturskyddsföreningen, 2007)).

#### ***Fluorerede niveauer i produkter***

I et projekt udført for Miljøstyrelsen i 2001 blev der fundet perfluordecansulfonat i en koncentration af 212 mg/ml i et imprægneringsmiddel til telte, soveposer etc. (Vejrup et al., 2002).

I et andet projekt udført for Miljøstyrelsen i 2004 blev der fundet PFOA i et imprægneringsprodukt, som blev brugt af professionelle støvsugere. Imprægneringsproduktet til tekstiler blev analyseret på kunstigt sved, og dette resulterede i niveauer på 0,2 µg perfluorheptansyre/dm<sup>2</sup> tekstil og 0,44 µg perfluoroctansyre/dm<sup>2</sup> tekstiler (Glensvig et al., 2004).

I et tredje projekt udført for Miljøstyrelsen i 2004 blev perfluorheptansyre og perfluoroctansyre fundet i imprægneringsmidler til sko i niveauer af henholdsvis 1,1 mg/kg og 0,36 mg/kg. Det anføres, at dette måske skyldes urenheder i fluorcarbonpolymeren, som tilføres imprægnerede produkter, dvs. de identificerede PFOS-forbindelser er monomerer af den fluorpolymer/telomer, som bruges i imprægneringsmidlet (Engelund og Sørensen, 2005).

Niveauer af PFCA-forstadier (dvs. fluortelomere) op til 3,8% er blevet målt i tæppeimprægneringsmidler. (Oplysninger fra de canadiske myndigheder, 2006; citeret fra den svenske kemikalieinspektion, 2006).

Den svenske naturbeskyttelsesforening har offentliggjort en undersøgelse af 13 kommercielle imprægneringsprodukter, der blev analyseret for en række perfluoralkylsulfonater, PFCAer, perfluorocansulfonamider (FOSA og FOSE), og FTOH'er (i alt 27 forskellige fluorerede kemikalier). Nogle af disse imprægneringsprodukter forekommer også på det danske marked. To af produkterne indeholdt ingen af de fluorstoffer, som der blev analyseret for. Seks af produkterne indeholdt PFOS-relaterede kemikalier. Tre af produkterne havde meget højt indhold af FTOH, mellem 1 og 9 g/L. Fem produkter havde høje koncentrationer af FTOH, mellem 0,2-0,9 g og indeholdt også PFCA i koncentrationer mellem 0,2-8,4 mg/L. Syv af de undersøgte produkter indeholdt PFOA, varierende mellem 45 og 692 µg/L. Yderligere blev andre PFCAer påvist i op til 1000 gange højere mængder af 8:2 FTOH (Naturskyddsforeningen, 2007). Resultaterne er sammenfattet i Tabel 4.2 nedenfor.

Tabel 4.2: Mængder af fluorstoffer analyseret i 13 svenske kommercielle imprægneringsprodukter til all-weather tøj og sko (Naturskyddsforeningen, 2007).

Produktnavn	Sum FTOH (ng/mL)	Sum PFAS (ng/mL)	Sum PFCA (ng/mL)	Sum FTS + FTCA (ng/mL)	Sum FOSA + FOSE (ng/mL)	Samlet sum (ng/mL)
Ecco Universal waterproofing spray	224 310	0	2 783	0	0	227 093
Armour	3 480	0	0	0	0	3 480
Nikwax TX Direct wash-in	760	0	244	0	0	1 004
Boston Raingard allover	585 490	12,1	223	0	0	585 725
Kiwi select all protector	664 250	12,5	6 286	58,8	0	670 607
Imprenex plus	0	81,3	0	0	0	81
Nikwax nubuck & mocka proof	0	0	0	0	0	0
Springyard Waterproofer	1 144 630	22,4	91	0	0	1 144 743
XT	4 649 520	17,7	298	0	0	4 649 836
Boston protector	203 300	0	0	0	0	203 300
Nikwax TX Direct Spray-on	0	0	0	0	0	0
Atsko Waterguard	9 419 980	5,1	1 075	0	0	9 421 060
Collonil classic waterstop	882 250	0	8 372	0	0	890 622
<b>Gennemsnitligt indhold</b> (for de 11 produkter der indeholder fluorstoffer)	<b>1 616 179</b>	<b>13,7</b>	<b>1 761</b>	<b>5,3</b>	<b>0</b>	<b>1 617 959</b>

I vort projekt havde vi adgang til fortrolige oplysninger fra et firma, der producerer imprægneringsmidler primært til det skandinaviske marked. To af deres imprægneringsmidler til tekstiler blev analyseret for PFCAer, og de indeholdt henholdsvis 2,2 mg/kg total PFCAer og 5,3 mg/kg total PFCAer, hvor det dominerende PFCA er PFOA. PFOA-indholdet var 0,73 mg PFOA/kg og 4 mg PFOA/kg produkt i de respektive produkter.

Ifølge søgningen i Produktregistret bruges fluorstoffer i imprægneringsmidler i koncentrationer mellem 0,003% og 6%. Det aktuelle spænd mellem de laveste og højeste koncentrationer er ikke nødvendigvis så stort, men disse intervaller er opgivet i Produktregistret, da de nøjagtige koncentrationer er fortrolige.

#### **Kontakterede firmaer**

Ingen af de kontaktede firmaer var villige til at give oplysninger.

#### **Danmarks Statistik**

En samlet estimering for imprægneringsmidler til tekstiler og læder kan udregnes ved at bruge statistikker for en større produktgruppe "Præparater til behandling af tekstiler, læder og skin" (se Tabel 4.3). Disse produktgrupper formodes at dække alle slags imprægneringsmidler, men nok ikke hvad der

bruges til møbler. Desuden forventes denne produktgruppe at dække meget mere end kun imprægneringsmidler, hvorfor det formodes, at maksimalt 10% af produkterne fra denne produktgruppe er imprægneringsmidler til tekstiler og læder, baseret på fluorerede forbindelser.

Tabel 4.3: Forsyning af præparater til behandling af tekstiler, læder og skin (tons) i Danmark ifølge Danmarks Statistik. Produktgruppen dækker højst sandsynlig andre produkter end kun imprægneringsmidler.

	Import (tons)	Eksport (tons)	Produktion	Tilgang (tons)
2004	1589.9	149.3	0	1440.6
2005	2232.7	145.0	0	2087.7
2006	2206.6	126.1	9	2089.5

Det antages at maksimalt 10% af de anvendte imprægneringsmidler til tekstiler og læder er baseret på fluorforbindelser, men med en ukendt koncentration. Da ingen oplysninger om den samlede mængde af fluorstoffer, der er brugt i imprægneringsmidler kunne fremskaffes fra producenter af imprægneringsmidler, var det nødvendigt at kende koncentrationen (procentvis eller i g/kg) af fluorstoffer for at være i stand til at udregne den samlede mængde af fluorstoffer, der er brugt i imprægneringsmidler i Danmark.

Ifølge Produktregistret er koncentrationen af fluorforbindelser i imprægneringsmidler til sko mellem 0,003 og 6%. Dette ville betyde et indhold af fluorforbindelser mellem 0,03 g/kg og 60 g/kg. Dette er en bevidst stor spredning, da de aktuelle koncentrationer er fortlørlige.

Ifølge analysen af de 13 imprægneringsmidler, der blev fundet på det svenske marked og vist i Tabel 4.2, er indholdet af fluorstoffer mellem 0,00008 g/L og 9,4 g/L med et gennemsnit på 1,6 g/L. Hvis der antages en vægtfylde på 1 (vand) for imprægneringsmidlerne, ser det ud til, at indholdet på 6% fluorstoffer, som anført af Produktregistret, er for højt.

Den svenske kortlægning over imprægneringsmidler viste også en stor spredning i koncentrationerne af fluorstoffer, og det dækker mange produkter på markedet. Derfor bruges det gennemsnitlige fluorindhold på 1,6 g/kg i de 11 imprægneringsmidler fra den svenske undersøgelse i beregningerne.

Den danske tilførsel af imprægneringsmidler til tekstiler, læder og huder var 2089,5 tons, og hvis det forudsættes, at 10% af denne mængde indeholder fluorstoffer i en koncentration på 1,6 g/kg, er det totale forbrug af fluorforbindelser i imprægneringsmidler i Danmark for 2006 ca. 338 kg.

Da 170 kg fluorstoffer er oplyst til anvendelse i imprægneringsmidler i Danmark ifølge Produktregistret, betragtes denne mængde som minimumanvendelse i Danmark, og de 338 kg som maksimumanvendelse.

Disse beregninger dækker hele området af imprægneringsmidler, da Danmarks Statistik kun kan oplyse på dette detaljeringniveau. Nedenfor præsenteres mere detaljerede oplysninger om de specifikke typer af imprægneringsmidler.

- Imprægneringsmidler til fodtøj
- Imprægneringsmidler til tæpper og måtter
- Imprægneringsmidler til tekstiler, læder og møbler
- Imprægneringsmidler til bilinteriør

#### 4.1.1 Imprægneringsmidler til fodtøj

Ifølge rapporten fra Miljøstyrelsen "Kortlægning og sundhedsvurdering af kemiske stoffer i skolejeprojekter" (Engelund og Sørensen, 2005) var salget af imprægneringsprodukter til sko i Danmark I 2003 ca. 29,5 tons. Som tidligere nævnt blev der fundet små koncentrationer af PFOS-forbindelser i imprægneringsmidler til sko på det danske marked.

Ved søgning på Internettet eller besøg i skobutikker var det nemt at finde et antal af imprægneringsmidler til sko og støvler med et indhold af fluorerede forbindelser. Etiketten på mange produkter angiver direkte, at dette produkt indeholder et fluorholdigt middel. De følgende imprægneringsprodukter specielt til fodtøj er blevet identificeret og kan findes i mange almindelige skotøjsbutikker eller i Internethandlen. Alle de nævnte imprægneringsmidler har et fluoreret indhold, enten i henhold til produkterne eller oplysningerne fundet på Internettet:

- WOLY Combo Proper (med fluormiddel)
- WOLY Velour Nubuck (med fluormiddel)
- WOLY Protector 3 x 3 (med fluormiddel)
- WOLY Multi effect (med fluormiddel)
- WOLY Oil Protector (med fluormiddel)
- Collonil Classic Waterstop (med GORE-TEX – indeholder fluorerede kemikalier (PFCAer) ifølge en analyse udført af den svenske naturbeskyttelsesforening (Naturskyddsföreningen, 2007))
- Ecco Universal Waterproofing spray (indeholder fluorerede kemikalier (PFCAer) ifølge en analyse udført af den svenske naturbeskyttelsesforening (Naturskyddsföreningen, 2007))

#### ***Kontaktede firmaer***

Shoecare, som er den danske distributør af WOLY-produkterne, blev kontaktet. De henviste til deres tyske leverandør Melvo. Shoecare oplyste, at de havde modtaget en deklaration fra deres leverandør, at produkterne ikke indeholdt PFOS eller PFOS-relaterede forbindelser, og at sprayprodukterne indeholdt fluortelomeralkoholer (FTOH) og spor af PFOA.

Melvo blev kontaktet for at lære mere om indholdet og koncentrationen af fluorforbindelser i deres produkter. Dette tyske firma ville dog ikke deltage i projektet med oplysninger om indholdet af fluorerede forbindelser. De refererede til produkternes MSDS, som ikke afslørede andet om de fluorforbindelser, end at produkterne kan nedbrydes til HF (hydrogenfluorid), som betyder, at de indeholder fluor. Leverandøren af de fluorforbindelserne var DuPont, og derfor vil produktet måske være baseret på deres "X Platform-", "Zonyl-" eller "Foraperle" produkter.

#### ***Danmarks Statistik***

Det var ikke muligt at finde oplysninger om brugen af imprægneringsmidler til sko via Danmarks Statistik. Statistikkerne er ikke tilgængelige i et tilstrækkeligt detaljeret niveau. En produktkode kan findes for "Skocreme og lignende produkter til fodtøj og læder" og for "Præparater til behandling af tekstiler, læder og skind". Salget af imprægneringsprodukter til sko på 29,5 tons i 2003 fra Miljøstyrelsens undersøgelse kan dog bruges til beregningerne, hvor det forudsættes, at det årlige forbrug ikke er ændret.



Hvis man bruger gennemsnitsindholdet på 1,6 g fluorstoffer pr. kg imprægneringsmiddel, som fundet i imprægneringsmidlerne på det svenske marked (se Tabel 4.2), beløber det årlige forbrug af fluorstoffer sig til mellem 12 og 24 kg fluorstoffer til brug i imprægneringsmidler kun til sko, hvis det forudsættes, at ca. 25-50% af imprægneringsmidlerne til sko er baseret på fluorforbindelser (andre kan være baseret på silikone).

#### 4.1.2 Imprægneringsmidler til tæpper og måtter

Ved søgning på Internettet eller besøg i tæppebutikker var det nemt at finde et antal imprægneringsmidler til tæpper. Om imprægneringsmidlerne indeholder fluorede forbindelser er dog uvist for de fleste produkter. Følgende imprægneringsprodukter til tæpper blev identificeret:

- Ditog imprægnering (indeholder fluorcarboner)
- Juhlin's Textil og Tæppeimprægnering
- Stainshield
- Pure Guard
- TM-Textil og Tæppeimprægnering (tekstil- og tæppeimprægnering)
- Baygard SF-A 02, Baygard SPT (indeholder fluorcarboner).

Besøg i tæppebutikker viste, at imprægneringsmidler til tæpper er nemme for forbrugerne at få fat i, men der er ikke modtaget nogen oplysninger, om de er baseret på fluorede forbindelser eller om de solgte mængder. Det antages dog, at dette marked er lille, da ikke alle forbrugere har tæpper i deres hjem, og da de fleste tæpper i dag allerede er imprægnerede fra fabrikken, når nye tæpper købes (se 4.2.5 Tæpper og måtter. Forbruget i industrien (imprægnering) og service (rengøring af måtter) kan være større.

Ifølge de kontaktede tæppeproducenter og tæppebutikker er tæpper af kunststoffer ofte imprægneret fra fabrikkens side. Uldtæpper bliver stort set aldrig imprægneret. Det er formentlig samme type tæpper som forbrugere vil imprægner med tæppeimprægneringsspray.

Det er ikke muligt at finde oplysninger om brugen af imprægneringsmidler til tæpper gennem Danmarks Statistik. Disse statistikker er ikke tilgængelige på et tilstrækkeligt detaljeret niveau.

#### 4.1.3 Imprægneringsmidler til tekstiler, læder og møbler

Ved søgning på Internettet er et antal imprægneringsmidler til møbelbetræk og tekstiler blevet identificeret. Det er dog uvist for de fleste produkter, om imprægneringsmidlerne indeholder fluorede forbindelser. Følgende imprægneringsprodukter til møbler og tekstiler er blevet identificeret:

- Point2you textil & leather (tekstil og læder). Nanoteknologi er brugt til dette produkt.
- Cetox KWI brugt som imprægneringsmiddel til tekstiler ved renserier i Danmark<sup>13</sup> (indeholder en fluoralkylpolymer)
- Matas stofimprægnering
- Guardian Textil Imprægnering (fluor anti-pletsystem)
- Granger's XT Spray (indeholder fluorede kemikalier (FTOHer, PFAS og Pica's) ifølge analysen udført af den svenske naturbeskyttelsesforening (Naturskyddsforeningen, 2007)

<sup>13</sup> Ifølge projektet for Miljøstyrelsen "Kortlægning af Kemiske stoffer i rensede tekstiler fra Rynex og kulbrinte-renserier", Kortlægning nr. 21, 2003.

### ***Kontaktede firmaer***

Point2you og Guardian Protection Products blev uden held kontaktet.

Desuden blev firmaet, der bruger imprægneringsmidlet Cetox KWI indeholdende en fluoralkylpolymer (brugt før 2003 til at imprægnerer tekstiler i renserier), kontaktet, men det var ikke muligt at få oplysninger om et forsæt brug af imprægneringsmidler med fluorstoffer.

Ecolab har udviklet et produkt kaldet Saprit protect plus til at beskytte tøj mod vand, snavs og olie<sup>14</sup>. Det er et professionelt imprægneringsprodukt, der bruges til færdigbehandling i tekstilindustrien. Det bruges som sidste trin i en industriel vaskeproces af tekstiler, dvs. vask af arbejdstøj<sup>15</sup>. Det indeholder fluorkulstof-kemikalier ifølge deres hjemmeside<sup>16</sup>. Ecolab blev kontaktet og oplyste, at der ikke er noget indhold af PFOS, og at fluorkulstofindholdet er under 2 ppm.

### ***Danmarks Statistik***

Det er ikke muligt at finde oplysninger om brugen af imprægneringsmidler til møbler og tekstiler via Danmarks Statistik. Statistikkerne er ikke tilgængelige på et tilstrækkeligt detaljeret niveau.

#### **4.1.4 Imprægneringsmidler til bilinteriør (tekstiler)**

Miljøstyrelsen har udført et projekt med titlen "Kortlægning og sundhedsvurdering af produkter til indendørs biler" (2007). I dette projekt er forskellige produkter til indendørs biler blevet undersøgt, bl.a. imprægneringsmidler til indtræk. To af produkterne ser ud til at have et indhold af fluorstoffer i en koncentration på 0,01 mg/kg (ppm). Koncentrationen er dog usikker, da den blev målt ved brug af en screeningsteknik (headspace-analyse), og identifikationen af det fluorerede stof var også uvis. Ikke desto mindre indeholder et af produkterne "SONAX Textil Imprægnering" en fluorharpiks ifølge MSDSen.

"SONAX Textil Imprægnering" bruges primært til indendørs bilbetæk, men kan også bruges til telte, rygsække og andre tekstiler med klimamembran.

Den tyske producent af SONAX, Salzenbrodt GmbH, er blevet kontaktet, og de har bekræftet, at deres tekstilimprægneringsmidler indeholder fluorstoffer. SONAX selv har ikke oplysninger om de konkrete fluorforbindelser anvendt i deres produkt. Leverandøren til Salzenbrodt GmbH oplyste dog, at produktet "SONAX Textil Imprægnering" indeholder "DuPont product Foraperle 225", som indeholder forbindelsen 2-Propensyre, 2-methyl-, hexadecylester, polymer with 2-hydroxyethylmethacrylat,  $\gamma$ - $\omega$ -perfluor-C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>-alkylacrylat og stearylmethacrylat (CAS 203743-03-7). Ved at gange mængden af SONAX Textil Imprægnering, der er solgt til Danmark sidste år, med indholdet af fluorforbindelsen (25%) vurderer Salzenbrodt GmbH, at en total på 1,8 kg af denne fluorerede polymer blev anvendt i Danmark i 2006. Yderligere spørgsmål blev stillet om deres indholds- og salgsmængde på det danske marked, men der blev ikke modtaget nogen oplysninger.

<sup>14</sup> [http://www.ecolab.dk/html\\_sider/produkter/Tekster/Arbejdsbeklaedning.pdf](http://www.ecolab.dk/html_sider/produkter/Tekster/Arbejdsbeklaedning.pdf)

<sup>15</sup>

[http://www.ecolab.dk/drift/servlet/se.ibs.ns.is.ItemDetailServlet?KEY\\_ITEM=101664](http://www.ecolab.dk/drift/servlet/se.ibs.ns.is.ItemDetailServlet?KEY_ITEM=101664)

<sup>16</sup> <http://www.ecolab.at/website/hygiene/home/divisions/textile-care/waschmittelsysteme/finish-produkte/>

## 4.2 Forekomst i imprægnerede produkter

Kapitel 4.1 fokuserede på imprægneringsmidler, dvs. kemiske produkter. Dette kapitel fokuserer på produkter/artikler, som bliver imprægnerede af producenten, før de bliver solgt på markedet. Det er noget lettere at finde oplysninger om indholdet af fluorstoffer i kemiske produkter, da der f.eks. eksisterer sikkerhedsdatablade. Oplysninger om indholdet af kemikalier i forbrugerartikler/forbrugerprodukter er ikke let tilgængelige.

### 4.2.1 Tøj

Tre firmaer, der forhandler hverdagstøj, er blevet kontaktet. Ingen af de kontaktede firmaer bruger fluorerede forbindelser i deres produkter, efter hvad de har kendskab til. Ingen af produkterne sælges med vand- eller pletafvisende egenskaber.

### 4.2.2 Vandtæt tøj og all-weather tøj

#### ***Fluor niveauer i produkter***

En svensk og norsk kortlægning fra 2006 angiver, at den årlige globale fluortelomerproduktion er ca. 10,000 tons, og at omkring 50% af denne produktion går til imprægnering af tekstilforbrugerprodukter, dvs. i all-weather tøj, tæpper og møbelbetræk (Schulze og Norin, 2006; Berger og Herzke, 2006). I samme undersøgelse blev seks all-weather jakker til børn af fem forskellige mærker (Gore-Tex Paclite, HellyTech, FineTex/DuPont Teflon, TCS Water og Dermizax), købt i de nordiske lande, undersøgt for indholdet af fluorstoffer. Undersøgelsen af jakkerne viste et ubundet indhold af fluortelomeralkoholer (FTOH) på mellem 25 og 1000  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  tekstil, et ubundet indhold af PFCA på mellem  $<5$  og 400  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  tekstil og et ubundet indhold af PFOS-relaterede forbindelser på mellem  $<5$  og 100  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  tekstil.

#### ***Kontaktede firmaer***

Tre forskellige sportstøjsfirmaer blev kontaktet angående dette. Et firma fastslog, at deres produkter, der blev produceret i Kina, ikke indeholdt fluorforbindelser. De to andre firmaer oplyste, at mange af deres produkter er Gore-Tex produkter, dvs. de er baseret på fluorkemi.

Helly Hansen, Norge, bekræftede brugen af fluorstoffer i deres produkter, som f.eks. åndbare jakker. Ingen oplysninger er modtaget med hensyn til totale mængder, brugt i deres produkter i dag. Helly Hansen oplyste, at de har fulgt diskussionerne omkring PFOS- og PFOA-brug i tekstiler og har besluttet, at fra ultimo 2008 eller senest sommeren 2009 vil alle HH-produkter være fri for fluorstoffer eller fluortelomere.

En leverandør af fluorholdige imprægneringsprodukter til det danske tekstilmarked blev kontaktet. De rapporterede et årligt salg på ca. 650-700 kg af deres produkter. Disse produkter indeholder fluorpolymere med et gennemsnitligt indhold på 17%. Dette resulterer i et årligt salg af 111-119 kg fluorpolymere til Danmark. Leverandøren vurderer deres markedsandel til at være ca. 30%. Dette resulterer i en estimering på ca. 400 kg fluorstoffer, der bliver brugt til imprægnering af tekstiler i Danmark (eksklusiv tæpper).

#### ***Danmarks Statistik***

I de danske statistikker er det muligt at finde nogle produktgrupper, som specifikt nævner imprægneret tøj. Det er dog ikke muligt at adskille

imprægneringstypen, dvs. det kan være andre typer af imprægnering end med fluorerede forbindelser – fx silicone. Disse produktgrupper er:

- 6113 0090 ”Beklædningsgenstande, trikotage, konfektioneret af imprægneret, belagt eller lamineret tekstilstof, undtagen gummieret.”
- 62101010 ”Beklædningsgenstande konfektioneret af filt, også imprægneret, overtrukket, belagt eller lamineret.”
- 62104000 ”Konfektioneret tekstilbeklædning, imprægneret, overtrukket, belagt eller lamineret, til mænd/drenge, ej trikotage, i.a.n<sup>17</sup>.”
- 62105000 ”Konfektioneret tekstilbeklædning, imprægneret, overtrukket, belagt el lamineret, til kvinder/piger, ej trikotage, i.a.n.”

Importen og eksporten er opgivet i både valuta og kg, hvorimod produktionen er opgivet i valuta og i styk, som gør det vanskeligt at anslå den totale anvendelse af imprægneret tøj i Danmark. Da produktionen er tæt på 15-20% af den importerede mængde, estimeres produktionsmængden ved brug af forholdet tons pr. DKK for den importerede mængde for de forskellige år. Disse estimeringer giver følgende værdier (se Tabel 4.4):

Tabel 4.4: Forsyning af imprægneret tøj (tons) i Danmark ifølge Danmarks Statistik

	Import (tons)	Eksport (tons)	Produktion (tons estimeret)	Levering (tons)
2004	1624	934	342	1032
2005	2240	874	422	1788
2006	3110	1048	534	2596

Det har ikke været muligt at identificere anvendelseskoncentrationerne for forskellige fluorholdige imprægneringsmidler til tøj. Nogle af Zonyl-produkterne kan dog bruges til både tekstiler og tæpper. Det er derfor antaget i kalkulationerne, at anvendelseskoncentrationen er ca. den samme. De ubundne målte tal for totalt indhold af fluorstoffer i den norske og svenske undersøgelse kan ikke bruges, da der ikke er målt for det totale indhold, men for de ubundne kemikalier, som måske kun er omkring mindre end 1‰ af det totale indhold.

Hvis det antages, at mellem 5 og 50% af det imprægnerede tøj er imprægneret med fluorstoffer, og at den total anvendelse af fluorstoffer er mellem 0,27 og 2,7 g/kg tekstil som brugt for tæpper (ifølge brugsanvisningen for Zonyl-produkter), så ville indholdet af fluorforbindelser i tøj i Danmark være mellem 35 kg og 3,5 tons (densitet antaget at være 0.5 kg/m<sup>2</sup>)<sup>18</sup>.

Minimumsværdien er sat til 400 kg baseret på oplysningerne fra en leverandør (som beskrevet foroven). Den brugte maksimumsværdi er 3,5 tons, da estimatet, som er baseret på markedsandelen for det ene firma, der gav oplysninger, er for usikker.

Til sammenligning estimerer den ovenfor nævnte svenske og norske undersøgelse, at det totale globale forbrug af fluortelomere til imprægnerede produkter (tekstiler, tæpper etc.) er ca. 5.000 tons globalt.

<sup>17</sup> i.a.n = not mentioned elsewhere

<sup>18</sup>

<http://www2.mst.dk/common/Udgivramme/Frame.asp?pg=http://www2.mst.dk/udgiv/publikationer/2000/87-7944-156-4/html/kap04.htm>

Totalt kan minimum- og maksimumforbruget af fluorforbindelser til imprægneret beklædning estimeres til henholdsvis 400 kg og 3,5 tons.

#### 4.2.3 Fodtøj

Fodtøjskategorien dækker en række af forskellige slags fodtøj, som f.eks. slippers, støvler, sko, fodtøj til sport osv. Det er antaget, at kun støvler bliver påført fluorprodukter som f.eks. teflon. Besøg i skobutikker i Danmark viser, at især støvler til børn er behandlet med Teflon.

##### ***Kontaktede firmaer***

To producenter af fodtøj blev kontaktet. Et firma oplyste, at de bruger et imprægneringsmiddel (MI 1113) med et indhold af en fluorforbindelse til klargøring af deres produkt. Produktionen finder dog sted uden for landet, og det er kun til en speciel type produkt til en speciel kunde uden for landet, dvs. ingen fluorforbindelser bruges til at imprægnerer produkterne til det danske marked.

Den danske leverandør af dette MI 1113 imprægneringsmiddel blev kontaktet, og de kunne oplyse, at imprægneringsmidlet ikke sælges til nogen andre firmaer i Danmark.

Den anden skoproducent ønskede ikke at deltage med oplysninger. Det er antaget, at der bruges fluorforbindelser.

##### ***Danske statistikker***

De danske statistikker over fodtøj er inddelt i forskellige kategorier afhængig af typen af fodtøj, dvs. vandtæt (gummi), øverste del af tekstil, læder etc. Disse fodtøjskategorier dækker en række forskellige slags fodtøj, som f.eks. slippers, støvler, sko, fodtøj til sport etc.

Det er dog umuligt at lave en kalkulation for indhold af fluorstoffer i fodtøj, da:

- Der ikke kan findes nogen oplysninger angående indholdet af fluorstoffer pr. par sko/støvler.
- Den danske tilførsel af fodtøj kan ikke kalkuleres let, da import/eksport-statistikkerne er kalkuleret i kilo, og den danske produktion er kalkuleret enten i par sko eller 1.000 styks afhængig af produktkoden, dvs. tallene kan ikke lægges sammen.

#### 4.2.4 Møbler

##### ***Kontaktede firmaer***

Fem firmaer, der sælger møbler, blev kontaktet. Tre af firmaerne var ikke interesseret i at deltage i projektet. De to andre firmaer oplyste, at de ikke brugte fluorforbindelser til at imprægnerer deres møbler. IKEA svarede, at de havde brugt Scotchgard i nogle af deres møbelstoffer før 2000, men havde besluttet at udfase brugen, før firmaet 3M trak deres produkter tilbage fra markedet. I stedet bruger IKEA nu konceptet med betræk, der kan tages af og vaskes, til deres møbler. De eneste Teflon-behandlede produkter, der kan findes i IKEA, er slip-let køkkenudstyr.

#### 4.2.5 Tæpper og måtter

To tæppebutikker blev besøgt for at høre om salget af fluorimprægnerede tæpper i Danmark. De modtagne oplysninger varierede. I en butik fik vi

oplyst, at næsten alle tæpper, der sælges i dag, er imprægnerede (99%). . I den anden butik fik vi dog oplyst, at brugen af fluorimprægnerede tæpper er på vej ud, da behandlingen er dyr. I begge butikker var der tæpper til salg imprægneret med Scotchgard.

#### ***Brug af fluorstoffer i tæpper (se også afsnit 6.2.4.)***

I en undersøgelse af støvsugerstøv fra forskellige japanske husholdninger og kontorer var der i alle tilfælde indhold af PFOS og PFOA. De fundne niveauer varierede mellem 11-2500 ng/g støv for PFOS og 69-3700 ng/g støv for PFOA. Disse kunne være en indikering af brug af fluorerede forbindelser i tæpper, men andre produkter i hjemmene er selvfølgelig også mulige kilder (Moriwaki et al., 2003).

Dinglasan-Panlilio og Mabury (2006) undersøgte syv forskellige polymere og overfladeaktive stoffer, som er tilgængelige kommercielt og anvendes i industrien, dvs. de kemiske produkter, som påføres imprægnerede forbrugerprodukter. To undersøgte kemiske produkter var **tæppebeskyttelsesmidler**. De identificerede tilstedeværelsen af en rest af ubundne fluortelomeralkoholer af forskellige kædelængder på mellem 0,04 og 3,8 %.

#### ***Kontaktede firmaer***

En af de store danske tæppeproducenter blev kontaktet. Ifølge deres miljørapport 2005/2006 producerer de ca. 6 million m<sup>2</sup> tæpper. De bruger fluorforbindelser til imprægnering, men ikke PFOS eller PFOS-relaterede forbindelser. De bruger et DuPont produkt til deres tæpper. De imprægnerer 100% af de tæpper, som de producerer. Det var ikke muligt at få flere detaljerede oplysninger. Firmaet refererede til fagforbundet Dansk Tekstil og Beklædning, men de kunne ikke give yderligere oplysninger om brugen af fluorerede forbindelser i tæpper.

En anden stor producent af tæpper blev også kontaktet. Denne producerer ca. 7,5 million m<sup>2</sup> tæpper om året. Kun omkring 20% af deres tæpper bliver imprægneret med et Zonyl-produkt fra DuPont. Ca. 50% af tæpperne blev eksporteret; resten var til det danske marked. Det er kun specielle fibre, der bliver imprægneret. Nylonfibre bliver altid imprægneret, hvorimod tæpper, der er baseret på uldfibre, aldrig bliver imprægneret. Primært tæpper til industribrug (kontorer etc.) bliver imprægneret. For disse to tæppeproducenter bliver i gennemsnit omkring 56% af tæpperne, der produceres til Danmark, imprægneret med fluorforbindelser.

#### ***Danmarks Statistik***

Data om den danske forsyning af tæpper fra Danmarks Statistik kan ses i Tabel 4.5 nedenfor. Forsyningen er udregnet for hele produktgruppen nr. 57 kaldet tæpper og andre tekstilgulvtæpper, som er gulvtæpper lavet af både naturlige fibre som f.eks. uld og kokosnød samt syntetiske fibre.

Tabel 4.5: Forsyning af tæpper (m<sup>2</sup>) i Danmark ifølge Danmarks Statistik

	Import (m <sup>2</sup> )	Eksport (m <sup>2</sup> )	Produktion (m <sup>2</sup> )	Tilførsel (m <sup>2</sup> )
2004	7.814.221	10.081.361	11.558.000	9.290.860
2005	7.325.222	9.856.891	12.226.000	9.694.331
2006	7.918.408	10.893.686	13.387.000	10.411.722

En beregning af den danske forsyning af tæpper, som ikke er baseret på naturlige fibre som f.eks. uld og kokosnød (som for det meste ikke er

imprægnerede), viser, at 90% (2006) af den totale danske forsyning er baseret på syntetiske fibre. De to største tæppeproducenter i Danmark (der producerer i alt 13,5 million m<sup>2</sup> tæpper) imprægnerer i gennemsnit 56% af tæpperne. Denne værdi bruges som den nedre værdi af fraktionen af tæpper, der imprægneres. 90% bruges som øvre værdi (er lig med procentdelen af tæpper baseret på syntetiske fibre).

Ifølge MSDS for Scotchgard Carpet Protectors er indholdet af fluorkemikalier i de koncentrerede produkter 1-5% eller 2-10% for forskellige eksempler af tæppebeskyttere. Typerne af de fluorerede kemikalier er en handelshemmelighed. Der blev dog ikke fundet nogen oplysninger om, hvordan produktet skulle anvendes (i hvilken koncentration og hvor meget pr. kvadratmeter).

Ifølge MSDS af DuPont's Teflon-produkter til tæpper (uld) er koncentrationen af fluorkemikalier i de koncentrerede produkter 3-4%. Dette eksempel på et produkt bør bruges i en 1:8 fortynding og påføres tæpper i forholdet 1,0 gallon fortynding for hver 100 fod<sup>2</sup> areal tæppe. Da en gallon er 3,785 liter, og en fod<sup>2</sup> er 0,0929 m<sup>2</sup>, vil hver m<sup>2</sup> imprægneret tæppe indeholde mellem 1,5 og 2,0 g fluorerede forbindelser<sup>19</sup>.

Når man bruger en anden af DuPont's imprægneringsmidler til tæpper, f.eks. Zonyl 5180 Carpet Protector, vil indholdet af fluorforbindelser være mellem 0,1 g og 1,4 g.<sup>20</sup> MSDS'en og tekniske datablade for dette produkt anfører, at indholdet af fluorerede forbindelser er mellem 1 og 10%, og at en 1:15 fortynding bør anvendes. En fortyndet liter vil behandle 200 fod<sup>2</sup> tæppe. Det er uvist, om dette produkt bruges til før- eller efterbehandling af tæpper.

Hvis det antages, at mellem 56 og 90% af tæpperne i Danmark er imprægneret med fluorforbindelser, og indholdet af fluorforbindelser er mellem 0,1 og 2 g pr. m<sup>2</sup> tæppe, vil dette beløbe sig til et årligt forbrug af fluorforbindelser mellem 745 kg og 18,0 tons.

#### 4.2.6 Markiser/presenninger, telte, paraplyer og parasoller

Markiser/presenninger, telte, paraplyer og parasoller er alle produkter, som kan være imprægneret med fluorerede forbindelser. Som tidligere nævnt angives nogle imprægneringsmidler, f.eks. SONAX Tekstil Imprægnering spray også til brug til telte, rygsække og andre tekstiler med klimamembran.

##### ***Kontakterede firmaer***

Et dansk firma, der sælger presenninger, blev kontaktet. Det viste sig, at de fik stoffet til presenningerne fra et firma i Sverige – dette blev også kontaktet. Det svenske firma leverer imprægnerede presenninger til 10 forskellige firmaer i Danmark. Stoffet til presenningerne er imprægneret med Oleophobol SL-A01, som indeholder en dispersion af fluorpolymere. Der er ingen oplysninger om det procentvise indhold af fluorpolymere. Ifølge det svenske firma leverer de 30000 m<sup>2</sup> imprægneret stof til presenninger til danske firmaer. Det har ikke været muligt hverken at estimere det totale brug af fluorstoffer til imprægnering af presenninger solgt i Danmark eller til at afdække, hvor udbredt brugen af fluorstoffer til imprægnering af presenninger er i Danmark.

<sup>19</sup> Oplysning fundet på [http://www.dupont.com/teflon/carpetprotector/tech\\_info.html](http://www.dupont.com/teflon/carpetprotector/tech_info.html).

<sup>20</sup> Oplysning fundet på [http://www.dupont.com/teflon/carpetprotector/tech\\_info.html](http://www.dupont.com/teflon/carpetprotector/tech_info.html).

Et andet firma gav oplysninger om, at uden for det danske marked bruges "Teflonvoks" (polytetrafluorethan, CAS 65530-85-0) i produkter, som påføres markiser for at gøre dem vandafvisende.

#### 4.3 Forekomst i andre relevante produkter

##### 4.3.1 Malinger

###### ***Fluorerede niveauer i produkter***

Ifølge DuPont tilsættes overfladeaktive stoffer, der er baseret på fluortelomere, til malinger for at forbedre flydeevnen, befugtning og nivellering og for at reducere overfladedefekter og fordybninger. De fluortelomer-baserede produkter tilføres en mængde mellem 300 og 500 mg af produkt/kg malinger (Washburn et al., 2005).

Dinglasan-Panlilio og Mabury (2006) har undersøgt syv forskellige kommercielt tilgængelige og industrielt påførte polymeriske og overfladeaktive stoffer, dvs. de kemiske produkter, som påføres imprægnerede forbrugerprodukter. To undersøgte kemiske produkter var overfladeaktive stoffer baseret på fluor til maling, polering og andre belægninger. De identificerede tilstedeværelsen af mellem 0,04 og 3,8 % rest af ubundne fluortelomeralkoholer i varierende kædelængder.

###### ***Kontaktede firmaer***

Fire malings- og lakproducerende firmaer i Danmark er blevet kontaktet, samt Foreningen for Danmarks Farve- og Lakindustri.

De blev spurgt om deres brug af fluorerede forbindelser i malinger og lak. Vi fik oplyst, at nogle malingsproducenter bruger en såkaldt Teflon-voks (polytetrafluorethan, CAS 65530-85-0). Det typiske indhold vil være ca. 11-18% tørstof i vand. De kontaktede malingsproducenter bruger ikke Teflon-voks i produkter til det danske marked, men det bruges i malinger, som er solgt i Danmark. Teflon-voks tilføres for at give malingen en vandafvisende film, når malingen tørrer. Et alternativ til dette er brug af en polyethylen-voks, som ikke giver en vandafvisende film, men en overflade, som er modstandsdygtig over for ridser. Ifølge de kontaktede malingsproducerende firmaer bruges Teflon-voks ikke til produkter, der sælges i Danmark, men en af malingsproducenterne bruger Teflon-voks i produkter, der sælges uden for Danmark.

Det generelle indtryk af disse interviews med de fire firmaer svarer ikke til oplysningerne fra søgningen i Produktregistret, hvor mere end 10 stoffer, i alt ca. 3,5 tons, er registreret som anvendt i den danske farve- og lakindustri. Firmaerne og brancheforeningen blev konfronteret med dette, og brancheforeningen lavede en forespørgsel til sine medlemmer og fik følgende svar:

- Fluorerede forbindelser bruges kun af få firmaer inden for maling- og lakindustrien.
- Medlemmerne af brancheforeningen blev konfronteret med CAS-numrene, som blev fundet ved søgningen i Produktregistret, og de medlemmer, der svarede, kunne generelt ikke genkende de fluorstoffer.
- Et firma bruger omkring 250 kg pr. år af Zonyl FSN. Zonyl bruges til vandige malinger til indendørs brug. Ifølge DuPonts faktaark for



Zonyl FSN<sup>21</sup> er indholdet af overfladeaktive stoffer baseret på fluor 40%. Dette beløber sig til en samlet bekræftet anvendelse af fluorstoffer på 100 kg. Ifølge MSDSen indeholder Zonyl FSN en fluortelomer (CAS 65545-80-4) – en forbindelse, som også er registreret til brug i malinger af Produktregistret.

Ifølge brancheforeningen svarede ca. totredjedel af deres medlemmer på henvendelsen. Det er ikke muligt at sige, hvad der forårsager forskellen i mængderne mellem oplysningerne fra brancheforeningen og Produktregistret, men der kan, ifølge brancheforeningen, være en af følgende forklaringer:

- Mængderne, der er registreret i Produktregistret, er ikke blevet opdateret (firmaerne har ikke oplyst, at stofferne ikke længere bruges).
- Medlemmerne, som ikke har svaret, bruger stofferne.
- Firmaer uden for handelsforeningen bruger stofferne.
- Stofferne bruges i råmaterialer, som importeres af maling- og lakfirmaer, men mængderne af stoffer rapporteres til Produktregistret af producenterne uden for Danmark pga. fortrolighed. Dette betyder, at firmaerne i Danmark ikke kender det samlede indhold i deres malinger.

Det er derfor konkluderet, at brugen af fluorstoffer inden for området malinger er minimum 100 kg og maksimum 3,5 tons (som registreret i Produktregistret). Indhold af fluorstoffer i malingsprodukter, der ikke er klassificeret som farlige, tæller ikke med i de 3,5 tons, som er registreret i Produktregisteret. Det samlede forbrug kan således være noget højere. Men i og med, at en forespørgsel fra brancheforeningen kun resulterede i et forbrug på 100 kg er der valgt at bruge de 3,5 tons fra Produktregisteret som øvre grænse.

#### 4.3.2 Printerblæk

##### ***Kontaktede firmaer***

Foreningen for Danmarks Farve- og Lakindustri blev kontaktet. Foreningen lavede en forespørgsel til dens medlemmer og fik svaret, at en fluorvoks (PFTE-voks; CAS 9002-84-0) bruges i printerblæk. Voksen bruges til at beskytte overfladen og gøre overfladen mere smidig. Der blev ikke modtaget nogen oplysninger om mængder.

Ifølge søgningen i Produktregistret er brugen af fluorstoffer i printerblæk lille (15 kg i alt).

#### 4.3.3 Bilpolérmidler og voks

##### ***Fluorerede niveauer i produkter***

I et projekt for Miljøstyrelsen blev bilpolér- og voksprodukter undersøgt. I en lakforsegler blev der baseret på oplysninger i sikkerhedsdatabladet MSDS, brugt en polyfluorforbindelse, som ikke er på OECD listen (CAS no. 65530-65-6: 2-Propensyre, 2-methyl-, dodecylester, polymer med  $\alpha$ -fluor- $\omega$ -[2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]ethyl]poly(difluormethylen) og *N*-(hydroxymethyl)-2-propenamid) i en koncentration på 0,085 til 0,45%. Ingen produkter blev analyseret specielt for indholdet af fluorstoffer. Derfor kunne andre af de undersøgte produkter også indeholde fluorstoffer (Ferdinand et al., 2004).

<sup>21</sup> [http://www2.dupont.com/Zonyl\\_Foraperle/en\\_US/assets/downloads/Zonyl\\_FSN.pdf](http://www2.dupont.com/Zonyl_Foraperle/en_US/assets/downloads/Zonyl_FSN.pdf)

### ***Kontakt til firmaer***

Kontakt til en tysk producent af bilplejeprodukter har givet oplysninger om, at de bilpolérmidler og voks, som de producerer, ikke har et indhold af fluorstoffer. Markedsandelen af disse produkter på det danske marked er dog ikke kendt.

### ***Danmarks Statistik***

Data om den danske forsyning af voks og polermidler fra Danmarks Statistik findes i Tabel 4.6. I statistikkerne har bilpolérmidler og voks sin egen produktgruppe. Tilførslen er beregnet for hele produktgruppen nr. 3405 30 kaldet "Polermidler o. l. præparater til karrosserier/automobilpolermidler".

Tabel 4.6: Tilførsel af Bilpolérmidler og voks (tons) i Danmark ifølge Danmarks Statistik

	Import (tons)	Eksport (tons)	Produktion (tons)	Tilførsel (tons)
2004	636	321	17	332
2005	706	9	3	700
2006	982	32	4	954

Det ser ud, som om markedet for bilpolérmidler og voks er stigende, specielt da de tilsvarende tal for 2000-2002 var henholdsvis 297, 414 og 373 tons (Ferdinand et al., 2004).

I et tidligere produkt fra Miljøstyrelsen blev markedet for forbrugerne bedømt til at være en tredjedel af det totale marked. Det er uvist, om denne fordeling stadig er gældende for 2006, hvor brugen af bilpolérmidler og voks næsten er tredoblet. Hvis man antager, at mellem 33 og 50% af den anvendte mængde af bilpolérmidler og voks bruges af forbruger, og at bilpolérmidler indeholder mellem 0,0025 og 0,1% overfladeaktive stoffer baseret på fluor (Zonyl FSO bruges som et eksempel<sup>22</sup>), så vil indholdet af fluorforbindelser i bilpolermidler og voks, der er brugt i Danmark i 2006, være mellem 8 kg og 477 kg.

Fluorstoffer bruges ikke nødvendigvis i ethvert polermiddel eller voksprodukt. Da der er fundet begrænsede oplysninger om forekomsten af fluorstoffer i polermidler og voks, er det formodet, at en minimumsværdi på 1% og maksimumsværdi på 75% af produkterne på markedet indeholder fluorstoffer. Dette resulterer i et indhold af fluorstoffer i bilpolermidler og voks, der er brugt i Danmark i 2006 på forbrugermarkedet, på mellem 79 g og 358 kg.

#### **4.3.4 Gulvpolermidler**

##### ***Koncentration af fluorstoffer i produkter***

I en undersøgelse af støvsugerstøv fra forskellige japanske husholdninger og kontorer var der i alle tilfælde indhold af PFOS og PFOA. En af prøverne blev taget fra et hus uden tæpper. Trægulvet i dette hjem var blevet behandlet 6 måneder før prøvetagningen med en gulvvoksbehandling. I dette hus var niveauet af PFOA og PFOS i støven fra støvsugeren henholdsvis 250 ng/g støv og 94 ng/g støv. Det konkluderes i undersøgelsen, at voksbehandling kan være en af kilderne til de fundne PFOA og PFOS niveauer, men ingen konkrete analyser var foretaget (Moriwaki et al., 2003).

<sup>22</sup> Ifølge oplysninger om Zonyl FSO på DuPont website indeholder Zonyl FSO 50% fluorsurfaktanter og bør bruges i en blanding på mellem 0,005-0,2%.

Dinglasan-Panlilio og Mabury (2006) har undersøgt syv forskellige kommercielt tilgængelige og industrielt påførte polymeriske og overfladeaktive stoffer, dvs. de kemiske produkter, som påføres imprægnerede forbrugerprodukter. To undersøgte kemiske produkter var overfladeaktive stoffer baseret på fluor til maling, polermidler og andre coatings. De identificerede tilstedeværelsen af mellem 0,04 og 3,8% rester af ubundne fluortelomeralkoholer i forskellige kædelængder.

### **Danmarks Statistik**

Forsyningen er beregnet for hele produktgruppen nr. 3405 9090 kaldet "Pudse- og polermidler, undtagen til sko, læder, træværk, biler og metalvarer samt skurepræparater". Tilførslen af politurprodukter er opført i Tabel 4.7.

Tabel 4.7: Forsyning af polermidler til andre polérprodukter (gulvpolermidler etc.) (tons) i Danmark ifølge Danmarks Statistik

	Import (tons)	Eksport (tons)	Produktion (tons)	Tilførsel (tons)
2004	662	481	7	188
2005	692	499	6	199
2006	567	333	6	240

Ifølge DuPonts hjemmeside<sup>23</sup> "indeholder næsten alle formler til acryl/vokspolermidler til gulve på markedet et overfladeaktivt stof baseret på fluor (100-500 ppm)". Dette svarer til, at 0,01 til 0,05% af produktet er et overfladeaktivt stof baseret på fluor. Disse oplysninger baseret på vådvægt er forventeligt betydeligt lavere end data ovenfor baseret på tørvægt.

Indholdet af fluorerede forbindelser i andre polermidler, som er anvendt i Danmark i 2006, er mellem 24 kg og 120 kg. Da denne gruppe af "andre polermidler" i Danmarks Statistik kan dække over andre produkter end polermidler til gulve, og da fluorstoffer ikke nødvendigvis bruges til ethvert polermiddel, antages det, at en minimumværdi på 1% og en maksimumværdi på 50% af produkterne på markedet indeholder fluorstoffer. Dette resulterer i et indhold af fluorstoffer i gulvpolermidler, der blev anvendt i Danmark i 2006, på mellem 0,24 kg og 60 kg.

#### **4.3.5 Skivoks**

Markedet for skivoks blev undersøgt ved kontakt til en enkelt norsk producent af skivoks. Kun en speciel type af skivoks indeholder en perfluoreret alkan (CAS Nr. 355-49-7, perfluorhexadecan,  $C_{16}F_{34}$ ). Skivoksen er meget dyr (ca. 1.000 NOK for 30 g voks) og bruges derfor kun af top-professionelle skiløbere. Den norske produktion er lige under 1 ton af denne voks, som indeholder 80-100% af perfluorforbindelse. Halvdelen af produktionen eksporteres. Det antages, at brugen af dette produkt i Danmark er ubetydelig.

#### **4.3.6 Rengøringsmidler til glas**

Ved søgning på Internettet er et antal rengøringsmidler til glas blevet identificeret. Det er dog uvist for de fleste produkter, om rengøringsmidlerne indeholder fluorerede forbindelser. Følgende rengøringsmidler er blevet identificeret:

- "Percenta Glas- & Keramik Rengøring". Nanoteknologi er blevet anvendt.

<sup>23</sup> [http://www2.dupont.com/Zonyl\\_Foraperle/en\\_US/uses\\_apps/industrial.html](http://www2.dupont.com/Zonyl_Foraperle/en_US/uses_apps/industrial.html)

- “Point2you Glas & Keramikforsegling”. Nanoteknologi er blevet anvendt.
- “Point2you Nano-glasforsegling”. Nanoteknologi er blevet anvendt.
- “NanoCover basis klargøring”.
- ”Aro, Glas universal spray”.
- “Ajax, Glas universal”, Colgate-Palmolive.
- “Mr. Muscle Glasrengøring Professionel”, JohnsonDiversey.
- ”Cif Windows Spray Regular”, Unilever (intet indhold af fluorstoffer ifølge indholdsstofferne på deres hjemmeside – fluorstoffer er ikke nævnt specifikt, men alle indholdsstoffer er opført, så det antages, at der ikke er nogen fluorstoffer i produkterne).
- ”Froggy Sprit Glasspray” (intet indhold af fluorstoffer ifølge indholdsstofferne på deres hjemmeside – fluorstoffer er ikke nævnt specifikt, men alle indholdsstoffer er opført, så det antages, at der ikke er fluorstoffer i produkterne).

### ***Kontaktede firmaer***

Adskillige af firmaerne blev kontaktet, men kun få var interesserede i at give oplysninger. JohnsonDiversey sælger kun rengøringsprodukter til vinduer på det professionelle marked, og de bruger ingen fluorforbindelser i deres produkter. Unilever har i øjeblikket ikke nogen rengøringsprodukter til glas på det danske marked. For ca. to år siden solgte de et produkt (Cif Windows Spray), som ikke indeholdt nogen fluorstoffer.

Det ser ud til, at de ”almindelige” rengøringsprodukter til glas, som blev fundet i supermarkeder, ikke indeholder fluorforbindelser. Det er dog sandsynligt, at rengøringsprodukterne til glas, som er baseret på nanoteknologi, indeholder fluorforbindelser.

# 5 Forbrug af fluorstoffer i Danmark

## 5.1 Erfaringer

I alt blev 59 forskellige firmaer kontaktet.

Generelt har det været meget svært at få nogle brugbare oplysninger fra firmaerne. Firmaerne er delt i to store grupper:

- En stor gruppe, som har intet eller næsten intet kendskab til fluorstoffer og derfor også deres anvendelser.
- En mindre gruppe, som har stort kendskab til fluorforbindelser.

Undersøgelsen har vist, at den anden gruppe i de fleste tilfælde er uvillige til at deltage i undersøgelsen eller refererer til brancheforeningen for deres sektor.

Nogle af problemerne med kortlægningen af anvendelsen af fluorerede forbindelser er:

- Importører og slutbrugere er måske ikke klar over, at produkterne indeholder fluorforbindelser, fordi det er fortrolige oplysninger, og indholdet er ikke nødvendigvis nævnt i sikkerhedsdatabladene.
- Forsyningskæden kan være lang, hvilket betyder, at firmaer giver op, når de forsøger at få fat i oplysninger fra deres leverandører, da det ofte er leverandørens leverandør, som har de nødvendige oplysninger.
- Ikke alle firmaer er villige til at fortælle om deres leverandørers identitet, og i de fleste tilfælde foretrak firmaerne selv at kontakte deres leverandører.
- Producenterne ved ikke nødvendigvis, hvilken slags produkter deres egen produkter bruges til. De får ikke tilbagemelding fra deres kunder.
- Kortkædede fluorforbindelser kan forekomme som forureninger eller urenheder i produkter, der indeholder fluorpolymere. For eksempel i produkter til imprægnering kan fluorforbindelser forekomme som urenheder på ppm-niveauer.

## 5.2 Resultater

Baseret på de ovenfor nævnte beskrivelser og beregninger er det totale estimerede forbrug af fluorstoffer i Danmark et sted mellem 14 og mere end 38 tons årligt (se Tabel 5.1, der sammenfatter vurderingerne i kapitel 4). Det er dog et usikkert estimat, fordi nogle af tallene er kalkuleret ved brug af kvalificeret gæt baseret på oplysninger fra industrien og litteratur.

Mængderne, som blev fundet ved søgningen i Produktregistret, må for det meste betragtes som minimumsværdier, da kun kemikalier, der er klassificerede som farlige i en koncentration på 0,1-1%, skal registreres i Produktregistret, dvs. der kan være en anvendelse af kemikalier, som ikke er klassificerede som farlige, med et indhold af fluorstoffer. Yderligere registreres anvendelsen af artikler/produkter med et indhold af fluorstoffer ikke i Produktregistret. I de tilfælde, hvor ingen andre data var tilgængelige blev data fra Produktregistreret brugt som både minimum og maksimumtal.

Tabel 5.1: Samlet estimeret mængde af fluorstoffer brugt eller indeholdt i produkter i Danmark

Anvendelsesområde	Min. estimeret mængde af fluorstoffer i produkter (kg)	Max. estimeret mængde af fluorstoffer i produkter (kg)
Slipmidler	7200	>7200
Maling og lak	100	3500
Printerblæk	15	>15
Lim	2500	>2500
Overfladeaktive stoffer	1100	>1100
Rengøringsmidler	100	>100
Poler- og plejeprodukter	170	590
<i>Bilpolermidler og voks</i>		<i>358</i>
<i>Gulvpolermidler</i>	<i>0,08</i> <i>0,24</i>	<i>60</i>
Tæpper	745	18000
Markiser, telte, parasoller	Ikke vurderet	Ikke vurderet
Imprægneret tøj	400	3500
Imprægneret fodtøj	Ikke vurderet	Ikke vurderet
Imprægneringsmidler	170	340
<i>Imprægneringsmidler kun til sko</i>	<i>12</i>	<i>24</i>
<i>Imprægneringsmidler kun til tøj</i>	<i>1,8</i>	<i>1,8</i>
Galvanisk-tekniske produkter	760	>760
Brændhæmmere	400	>400
Pesticider	180	>180
Loddemidler	280	>280
<b>I alt</b>	<b>14120 kg <math>\approx</math> 14 tonnes</b>	<b>&gt;38465 <math>\approx</math> 38 tonnes</b>

En ting er anvendelsen af fluorstoffer, en anden ting er dog typen af de anvendte fluorstoffer, og muligheden for at stofferne kan nedbrydes til PFOS, PFOA eller andre PFCAer i miljøet, da disse stoffer er de mest kritiske i miljøet.

DuPont har offentliggjort en videnskabelig artikel, hvori de beregner indholdet af PFOA (Perfluoroctanoat) i udvalgte forbrugerartikler (Washburn et al., 2005). Dette indhold dækker urenheder af PFOA, men ikke forbindelser der bliver nedbrudt til PFCAer, som f.eks. muligheden for fluortelomeralkoholer nedbrydes til PFCA. Ved at bruge de opgivne data i DuPont-artiklen vedr. ovennævnte tal kan det ses, at urenhederne fra PFOA typisk er et sted mellem 0,1 og 1% af det totale indhold af fluorstoffer.

Det skal bemærkes, at ca. 7,5 tons af totalen på 16,5 tons, som er registreret i Produktregistret, vedrører stoffer, som har en kædelængde mindre end 8, og som ikke er på OECD-listen over PFAS, PFOS, PFOA og stoffer, som kan nedbrydes til PFCA.

Resten af kemikalierne kan dog have en mulighed for at blive nedbrudt til PFOA eller andre PFCAer i miljøet. Den nøjagtige mængde er ikke kendt, da det vil kræve detaljeret viden om de anvendte fluorstoffer, da kun specifikke typer af fluorstoffer kan nedbrydes til PFOS, PFOA eller andre PFCAer i miljøet.

Ved mødet med DuPont og brancheforeningen Plastics Europe kommenterede de listen over stoffer fra Produktregistret og oplyste, at det efter deres mening ikke var alle stofferne, som kunne nedbrydes til PFAS og kun i små mængder.

Denne undersøgelse af fluorstoffer, der bruges i forbrugerprodukter i Danmark, har desværre ikke givet nogen detaljeret information (som CAS-numre) om de specifikke stoffer, som er anvendt i produkterne. Til oplysning om de specifikke stoffer må vi stole på listen over stoffer, som er registreret i

Produktregistret, og listen over stoffer, som kan findes ved at gå i detaljer med sikkerhedsdatabladene på de forskellige produkter, der indeholder fluorstoffer.





# 6 Miljøvurdering af polyfluoralkylerede stoffer

## 6.1 Miljøkemi, veje og niveauer

### 6.1.1 Baggrund

Familien på ca. 1.000 polyfluorede kemiske stoffer (PFC'er) er meget uens med forskellige kemiske strukturer og egenskaber, der bestemmer deres miljømæssige veje og skæbne i biosfæren. Nogle stoffer er simple perfluoralkylcarboxylsyrer (PFCA'er som f.eks. PFOA) eller sulfonsyrer (som f.eks. PFOS) og deres salte med forskellige længder af de perfluorede alkylgrupper og eventuelle forgrenede kæder. Andre polyfluorstoffer der bruges mest, er komplekse, høj-molekylære derivater af syrerne, f.eks. fyldigt substituerede sulfonamider, fluortelomere (f.eks. FTOH) og perfluorophosfater (PAPS) eller fluorpolymere). Disse stoffer er mest kovalente og mere flygtige, men mindre persistente, end de ultimative perfluoralkansyrer (PFAA), som de er forstadier af.

Polyfluorstoffer anvendes på grund af deres overfladeegenskaber. De har både hydrofobe og oleofobe egenskaber og er kemisk og termisk inaktive, især fluoralkylkæden er ekstrem resistent over for varme og kemisk angreb, f.eks. af syrer og baser samt reducerende og oxiderende midler.

C-F bindingen er meget stærk. Således er perfluoralkylkæden en stabil identitet, der i praksis er unedbrydelig i naturen. På den anden side vil en fyldig funktionel slutgruppe blive hurtigere omdannet i miljøet og i organismer, og derfor vil forbindelserne i den sidste ende nedbrydes til persistente sulfonater (f.eks. PFOS) og carboxylater (PFOA). Sulfonaterne og carboxylaterne er polære forbindelser, som ikke vil akkumulere i fedtvæv, men hovedsagelig i blodet og leveren, og disse stoffer vil ofte binde sig til polære områder i slam.

Den lille bionedbrydelighed er sammen med tendensen til at bioakkumulere karakteristisk for persistente organiske forureningskilder (POP'er). Efter at man har fundet ud af, at PFC'er bliver distribueret globalt i alle miljøområder, er anvendelsen og produktionen af adskillige perfluorforbindelser blevet reguleret af nationale og internationale organer, som f.eks. USA's Miljøstyrelse (2006), Environment Canada (Renner, 2005) og den Europæiske Union (2006). PFOS er blevet tilføjet OSPAR-listen over kemikalier for prioriteret handling (OSPAR, 2003) og nomineret for optagelse i Stockholm Konventionen (2005) som en persistent organisk forurening.

### 6.1.2 Fysisk-kemiske egenskaber

Store forskelle eksisterer for vandopløseligheden og damptryk mellem de individuelle PFOS- og PFOA-relaterede stoffer. Der kan ses nogle data i Tabel 6.1 og Tabel 6.2. Det bør bemærkes, at kommercielle produkter ikke er

rene stoffer, men kan være blandinger og kan indeholde adskillige procentdele af forgrenede isomere og spor af andre Perfluorforbindelser.

Syrerne og deres frie salte er faste stoffer, der er opløselige og dissocierede i vand og fordampes ikke fra vandfasen. Vandopløseligheden falder naturligvis med øget kædelængde. Fluortelomeralkoholers vandopløselighed er lille og falder med stigende kædelængde. Hver  $CF_2$  andel formindsker vandopløseligheden med ca. 0,78 logaritmiske enheder og forøger adsorption til overfladeslam med 0,87 logaritmiske enheder (Liu & Lee 2007).

Fluortelomeren 8:2 FTOH vil, når den ikke er i opløsning, hurtigt sublimere ved omgivelsestemperatur (Kaiser et al., 2006). Fluortelomeralkoholer har højere kalkulerede damptryk end samme alkohol uden fluorsubstitution, f.eks. er 10:2 FTOH tusinde gange mere flygtig end dodecanol, måske på grund af den unikke molekulære geometri med mulighed for dannelse af intramolekulære hydrogenbindinger (Stock et al., 2004b).

Tabel 6.1: Vandopløselighed og damptryk for nogle polyfluorsulfonater (Heckster et al. 2003; Shoeib et al. 2004a; Lei et al. 2004b).

Stofnavn	Akronym	CAS nr.	Opløselighed i vand (g/L)	Damptryk (Pa)	Fordelingskoefficient octanol-luft (Log $K_{oa}$ )
Perfluorooctansulfonylfluorid	PFOSF	307-35-7			
Perfluorooctansulfonsyre	PFOS	1763-23-1			
Kaliumperfluorooctansulfonate	PFOS-, $K^+$	2795-39-3	0,519 0,57	$3,31 \times 10^{-4}$	
Perfluorooctanesulfonamid	PFOSA; FOSA	754-91-6			
<i>N</i> -Methylperfluorooctansulfonamide	MeFOSA	31506-32-8			
<i>N</i> -Ethylperfluorooctansulfonamide	EtFOSA	4151-50-2			6,9 (25°C)
<i>N</i> -Methylperfluorooctansulfonamidethanol	MeFOSE	24448-09-7		0,002	7,7 (20°C) 7,05 (25°C)
<i>N</i> -Ethylperfluorooctansulfonamidethanol	EtFOSE	1691-99-2	$1,51 \times 10^{-4}$	0,504	7,78 (20°C) 7,30 (25°C)
<i>N</i> -Methylperfluorooctansulfonamidethylacrylat	MeFOSEA	25268-77-3			
<i>N</i> -Ethylperfluorooctansulfonamidethylacrylat	EtFOSEA	423-82-5	$8,9 \times 10^{-4}$	0,002	7,87 (20°C)
Perfluorbutansulfonsyre	PFBS	29420-49-3	0,51		
Kaliumperfluorbutansulfonat	PFBS-, $K^+$	29420-43-3			
Perfluorhexansulfonsyre	PFHxS	432-50-7			
Perfluornonansulfonsyre	PFNS	474511-07-4			
Perfluordecansulfonisyre/sulfonat	PFDS	335-77-3			

Tabel 6.2: Vandopløselighed og damptryk for nogle polyfluorcarboxylater og telomerkoholer (Heckster et al. 2003; Shoeib et al. 2004a; Toxnet/HSDB; Liu & Lee 2007; Thuens et al. 2007; Kaiser et al. 2006; Stock et al. 2004b).

Stofnavn	Akronym	CAS nr.	Opløselighed i vand (g/L)	Damptryk (Pa)	Fordelings- koefficient octanol-luft (Log K <sub>oa</sub> )
Perfluorbutansyre	PFBA	375-22-4			
Perfluorpentansyre	PFPeA	2706-90-3			
Perfluorhexansyre	PFHxA	307-24-4			
Perfluorheptansyre	PFHpA	375-85-9	118 (24°C)	128	
Pentadecafluorooctansyre; Perfluorooctansyre	PFOA	335-67-1	9,5 3,4 4,3 (24°C)	70 20 (25 °C)	
Forgrenet perfluorooctansyre		90480-55-0			
Ammonium perfluorooctanoat	PFOA-, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> APFO	3825-26-1	>500 374 (24°C)	<1,3-9,2 x 10 <sup>-3</sup>	
Natrium perfluorooctanoat	PFOA-, Na <sup>+</sup>	335-95-5	169 (24°C)		
Perfluorononansyre	PFNA	375-95-1			
Perfluordecansyre	PFDA	335-76-2	0,26 (24°C)		
Perfluorundecansyre	PFUnA	2058-94-8	0,092 (24°C)		
Perfluordodecansyre	PFDoA	307-55-1			
Perfluortridecansyre	PFTTrA	72629-94-8			
Perfluortetradecansyre	PFTeA	376-06-7			
1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -Perfluorhexanol	4:2 FTOH	2043-47-2	0,97 (22°C)	992	3,3-4,8 (25°C)
1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -Perfluorooctanol	6:2 FTOH	647-42-7	<1,2-1,7 x 10 <sup>-2</sup> 1,9 x 10 <sup>-2</sup> (22°C)	713	3,6-5,3 (25°C)
1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> -Perfluordecanol	8:2 FTOH	865-86-1	1,40 x 10 <sup>-4</sup> 1,1 x 10 <sup>-5</sup> (22°C)	254	4,2-5,6 (25°C)
1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> - Perfluordodecanol	10:2 FTOH	678-39-7	6,0 x 10 <sup>-6</sup> – 8,9 x 10 <sup>-4</sup> (22°C)	144	4,8-5,5 (25°C)
1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> - Perfluortetradecanol	12:2 FTOH	39239-77-5			5,3-5,6 (25°C)
1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> ,2 <i>H</i> ,2 <i>H</i> - Perfluorhexadecanol	14:2 FTOH	60699-51-6			6,2 (25°C)

For PFOA er octanol-vand fordelingskoefficient (Log P<sub>ow</sub>) 5, men PFOA's (og andre perfluorsyrers) specielle opløselighedsprofiler og overfladeaktive egenskaber gør miljømæssige skæbneforudsigelser, baseret på octanol-vand fordelingskoefficient, irrelevante for disse kemikalier. Det synes, at vand er det vigtigste område for perfluorerede syrer i det abiotiske miljø.

Perfluorerede carboxylsyrer (PFCA) er stærkere syrer end deres ikke-fluorerede modparter og har tilsvarende lavere pKa. For PFOA er pKa 2,80 (Kissa 2001).

### 6.1.3 Nedbrydning

På grund af den meget stærke C-F-binding er perfluoralkylkæden ekstremt modstandsdygtig over for varme, UV-stråling, kemiske angreb fra syrer og baser, eller reducerende og oxiderende midler. De funktionelle grupper (sulfonamid, ester, alkohol etc.) i den anden ende af molekylet vil hurtigere blive omdannet i miljøet og i organismer, og de mere komplekse molekyler vil gradvist blive nedbrudt til de ultimative, perfluorede sulfonater og -carboxylater, som under normale omstændigheder ser ud til at blive i miljøet i overskuelig tid.

De 175 polyfluorstoffer på en liste udarbejdet af de canadiske myndigheder blev undersøgt med et computerprogram, som simulerer mikrobiel nedbrydning. Forudsigelsen var, at 109 stoffer ville være forstadier og blive nedbrudt til PFOS og 61 til PFOA (Dimitrov et al., 2004).

#### **6.1.3.1 Abiotisk nedbrydning**

Fluorede organiske polymerer er meget stabile over for hydrolyse, som resulterer i en halveringstid fra 1-5 år til 500 år. Dog ved opvarmning af fluorpolymere som f.eks. poly[tetrafluorethylen] (PTFE) til mere end 350°C forekommer der nedbrydning i mindre molekyler inklusive en lille (0,01%) dannelse af PFOA (Ellis et al., 2001).

Yamada et al. (2005) undersøgte under laboratorieforhold den termiske nedbrydning af et lille polyester/cellulose stofs substrat, der var behandlet med en fluortelomer-baseret acrylpolymer. Forholdene repræsenterede konservativt typiske forbrændingsforhold mht. tid, temperatur og niveau af overskudsluften i et kommunalt forbrændingsanlæg med en gennemsnitstemperatur på mindst 1000°C og 2 sekunders opholdstid. Stoffet blev ødelagt af denne behandling, og der blev ikke målt nogen PFOA, kun SiF<sub>4</sub>. Forfatterne konkluderede, at under typiske kommunale affaldsforbrændingsforhold ville der ikke blive dannet en markant mængde af PFOA fra forbrændingen af tekstil eller papirsubstrat behandlet med en fluortelomer-baseret acrylpolymer. Denne konklusion kan der dog sættes spørgsmålstegn ved. Faktisk affaldsforbrænding udføres i en anden og større skala og er uensartet og mindre kontrolleret.

I laboratorietests nedbrydes opløst PFOS langsomt af UV-stråling. Nedbrydningen var 10 gange hurtigere i basisk 2-propanol (hastighedskonstant: 0,93 dag<sup>-1</sup>) end i vand. De resulterende forbindelser var blandinger af stoffer med kortere kæder dannet ved trinvis fjernelse af CF<sub>2</sub> (Yamamoto et al., 2007).

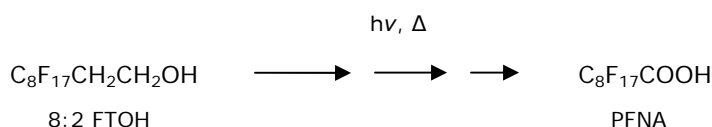
Perfluorcarboxylsyrer inklusive PFOA blev effektivt fotonedbrudt efter 4 timer i vand, der indeholdt persulfat (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) (Hori et al., 2005). PFOS og relaterede fluorkemikalier bliver næsten helt nedbrudt i laboratoriet ved brug af metallisk jern i subkritisk vand i seks timer med dannelse af bl.a. CHF<sub>3</sub> og F<sup>-</sup> (Hori et al., 2006).

Nogle få minutters ultralydsbestråling af PFOS og PFOA i vandopløsning i laboratoriet omdannede begge kemikalier til perfluoralkylstoffer med en kortere kædelængde (Moriwaki et al., 2005).

#### **6.1.3.2 Nedbrydning I luft**

En fremherskende hypotese om oprindelsen af ikke-flygtige perfluorede forbindelser som f.eks. PFOS og PFCA'er på fjerne steder er, at flygtige

forstadier, blandt andre substituerede perfluorooctansulfonamider for PFOS og fluortelomeralkoholer (FTOH) for PFCA'er, kan transporteres over lange afstande og hermed nå fjerne områder (Ellis et al., 2004). Disse flygtige forbindelser er transportmiddel for de mindre flygtige, men mere stabile perfluorsyrer. I luften vil forstadierne med tiden nedbrydes til vand-opløselige PFCAer, som så udvaskes. Atmosfærisk levetid for kortkædede fluortelomeralkoholer bestemt med deres reaktion med OH-radikaler, er omkring 20 dage, hvad der gør stofferne i stand til at spredes ca. 7.000 km. En mulig kemisk reaktion(mange trin) i atmosfæren er:



Der dannes små mængder (5-10%), og PFOA kan også dannes ved fraspaltning af et led i alkylkæden ( $\text{CF}_2$ ).

Røgkammerforsøg med fluortelomeralkoholer (4:2, 6:2 og 8:2 FTOH), som blev udsat for chloratomer, som et surrogat for OH-radikaler, indikerede, at disse kemikalier i atmosfæren kan oxidere/nedbrydes til serier af perfluorede carboxylsyrer (Ellis et al., 2004). Udbyttet fra 8:2 FTOH var hovedsagelig PFNA (1,6%) og PFOA (1,5%) og i mindre omfang syrer med kortere kæder.

Den atmosfæriske kemi af *N*-methyl perfluorbutansulfonamidethanol (MeFBSE), et kortkædet alternativ til PFOS-derivater, blev undersøgt ved reaktion med OH-radikaler (Martin et al., 2006; D'Eon et al., 2006). Den atmosfæriske levetid af dette basiskemikalie blev anslået til 2 dage; Dog blev det kun nedbrudt til sulfonamiden MeFBSA, som igen havde en atmosfærisk levetiden på >20 dage. De ultimative nedbrydningsprodukter var de kortkædede syrer, perfluorbutansulfonsyre og perfluorbutansyre, som ikke betragtes som særligt bioakkumulerende.

### 6.1.3.3 Bionedbrydning

Dinglasan et al. (2004) undersøgte den aerobiske bionedbrydning af telomeralkoholen 8:2 FTOH ved brug af et blandet mikrobisk system. Den første målte halveringstid af 8:2 FTOH (renhed 97%) var 0,2 dag/mg af oprindelig biomasseprotein. Flygtige og ikke-flygtige metaboliter blev identificeret og kvantificeret. Telomersyrerne:  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{COOH}$  (8:2 FTCA) og  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CF}=\text{CHCOOH}$  (8:2 FTUCA) og PFOA blev identificeret som de vigtigste metaboliter. Telomersyrerne kan yderligere nedbrydes til PFNA og PFOA.

I en laboratorietest, hvor der blev brugt en mikrobiel berigelseskultur, blev der observeret aerobisk nedbrydelse af 8:2 FTOH. Telomersyrer og PFOA blev identificeret som metaboliter. 85% af telomeralkoholen blev nedbrudt efter en uge. Halveringstiden var ca. en dag. Der blev ikke observeret nogen aerobisk nedbrydning af hverken PFOS eller PFOA-derivater. Dog skete der mikrobiologisk nedbrydning af PFOS og PFOA i forurenede slam under anaerobisk forhold. PFOS blev bionedbrudt hurtigere end PFOA. Den første forbindelse forsvandt inden for 2 dage og den anden på 25 dage. Nedbrydelsesprodukterne blev ikke identificeret (Schröder, 2003).

Nedbrydningen af 8:2 FTOH i aktivt slam fra et offentligt spildevandsanlæg er også blevet undersøgt (Wang et al., 2005a). Efter 28 dage var 35%

omdannet til umættede (5%) og mættede C<sub>10</sub>-syrer (27%) og PFOA (2,1%). Denne undersøgelse blev fulgt op af en mere omfattende bionedbrydningsundersøgelse med en blanding af en bakteriekultur og aktivt slam i op til 4 måneder (Wang et al., 2005b). Forfatterne berettede om tilstedeværelsen af 3 nye metaboliter sammen med fem andre metaboliter, som tidligere var rapporteret. Det blev konstateret, at stærk adsorption til aktivt slam kraftigt reducerede omdannelsen af 8:2 FTOH. Efter 90 dage blev der observeret en 12% total mineralisering af 8:2 FTOH. Fiebig et al. (2007) fandt, at 8:2 fluortelomeralkohol også blev bionedbrudt under anaerobiske forhold i opløst slam. Hovednedbrydningsproduktet var dog en 8:2 fluortelomersyre.

Forskere i Clariant Company har fundet ud af, at 8:2 FTOH undergår bioomdannelse i jord til flere oxidationsprodukter, inklusive PFOA. Halveringstiden blev beregnet til 28 dage. Bundet til en kommerciel acrylat type polymer (til maling?) blev denne telomer ikke frigjort eller nedbrudt i en aerobisk jordtest indenfor et år. Spor af PFOA stammede fra nedbrydning af fluortelomerrester i polymeren (Koch et al., 2007).

Bionedbrydning af 8:2 FTOH i jord af to bakteriestammer af *Pseudomonas* er blevet undersøgt af Liu et al. (2007). De observerede, at omdannelsen af 8:2 FTOH til PFOA var meget afhængig af tilstedeværelsen af andre kulstofskilder, der let bliver metaboliseret. De konkluderede, at andre mikroorganismer, der er direkte i stand til at udnytte 8:2 FTOH som kulstofkilde, kan eksistere i miljøet.

#### **6.1.3.4 Konklusion**

PFOS, PFOA og andre perfluoralkylerede syrer/salte er meget stabile stoffer, men under ekstreme laboratorieforhold og tilførsel af potente kemikalier, højenergistråling og høje temperaturer dannes visse nedbrydningsprodukter som uheldigvis ikke er bionedbrydelige og vil bestå i miljøet.

Forholdene er anderledes for funktionelle derivater (fx. substituerede sulfonamider and estere) af disse perfluorsyrer samt for andre polyfluorstoffer så som fluortelomeralkoholer. Disse stoffer er delvist nedbrydelige i miljøet og vil efterhånden blive omdannet til de grundlæggende perfluorsyrer/salte, som vil bestå.

En fremherskende hypotese om oprindelsen af ikke-flygtige perfluorstoffer som PFOS og PFCAs i afsides områder er at flygtige forstadier transporteres over lange afstande til disse områder, hvor de omdannes til de ikke-flygtige nedbrydningsprodukter.

## 6.2 Miljøforurening

### 6.2.1 Udslip til miljøet

Emissioner af perfluorerede kemikalier til miljøet kan ske enten direkte fra produktions- og procesanlæg eller under brugen af produkter. PFOA afgives hovedsageligt fra produktionen af fluorpolymere, som f.eks. PTFE (Teflon<sup>®</sup>), og fra brugen af produkter, der indeholder PFOA som en urenhed. Produktionsprocesser og brug af fluortelomere (imprægnering, brandbekæmpelse etc.) kan afgive udslip af perfluoralkansyrer eller forstadier til miljøet. Man regner med, at polyfluorstoffer er til stede i miljøet, primært i

form af de endelige og stabile nedbrydningsprodukter PFOS, PFOA og højere PFCAer.

Perfluorerede polymere materialer, der bruges til tekstiler, tæpper etc., kan også frigøre løst bundne restmængder af telomeren tilbage fra produktionen, eller det polymeriske materiale kan nedbrydes af varme eller frigøre polyfluorstoffer ved slid.

Armitage et al. (2006) vurderede, at mellem 2.700 og 5.900 tons polyfluorforbindelser blev udsendt til miljøet i årene mellem 1950 og 2004. Det største enkelte kildebidrag (~72% af det totale) stammede fra fluorpolymerfremstilling, efterfulgt af fremstilling af ammoniumperfluoroctanoat (~12% af det totale) og fluorpolymeranvendelse (~7% bidrag). Direkte kilder var i denne undersøgelse vurderet til at være ca. en størrelsesorden større end indirekte kilder (emissioner fra produktanvendelse af telomere etc.).

De historiske totale emissioner af perfluorcarboxylsyrer (PFCA) fra direkte og indirekte industrikilder blev vurderet af Prevedouros et al. (2006) til at være 3.200-7.300 tons i perioden fra 1950 til 2004.

De samlede emissioner fra den globale fluortelomerindustri er blevet vurderet til at bidrage med ca. 1-2% af PFCA målt i Nordamerikas nedbør, svarende til de globale emissionsberegninger (Yarwood et al. 2007).

## 6.2.2 Niveauer i den omgivende luft og deposition

### 6.2.2.1 Niveauer i Nordamerika

Seks forskellige perfluorstoffer (EtFOSE, MeFOSE, EtFOSA, 4:2 FTOH, 6:2 FTOH, 8:2 FTOH og 10:2 FTOH) er blevet målt i luften i et tætbebygget område i Toronto, Canada, i 2001. Koncentrationerne varierede typisk fra 14  $\text{pg/m}^3$  for EtFOSA til 205  $\text{pg/m}^3$  for EtFOSE, og totalt 260  $\text{pg/m}^3$ . På et landligt sted (Long Point) i Canada var niveauerne 2-3 gange mindre (74  $\text{pg/m}^3$ ), og kun et stof (EtFOSE) blev fundet (Martin et al., 2002). I prøver fra varme sommerperioder var der mere PFAS i gasfasen end i de koldere årstider.

Stock et al. (2004a) målte i 2001 polyfluoralkylsulfonamider og fluortelomeralkoholer i udeluften i seks nordamerikanske byer (Reno (NV), Griffin (GA), Cleves (OH), Winnipeg (MB), Long Point (ON) og Toronto (ON)). Gennemsnitskoncentrationen af summen af perfluoroalkylsulfonamider (EtFOSA, MeFOSE and EtFOSE) varierede mellem 22  $\text{pg/m}^3$  i Winnipeg til 403  $\text{pg/m}^3$  i Griffin. Gennemsnitskoncentrationer af totale FTOH'er (6:2, 8:2 og 10:2) varierede fra 11  $\text{pg/m}^3$  i Winnipeg til 165  $\text{pg/m}^3$  i Toronto. Overfladebehandlingsprodukter, som tidligere blev fremstillet af firmaet 3M til jord-, plet- og vandbeskyttelse af møbler i hjemmet – inklusive tæpper, var primært MeFOSE-baserede polymere. Dette passede med, at det højeste gennemsnit og enkeltniveau af MeFOSE i luften (359  $\text{pg/m}^3$  og 1549  $\text{pg/m}^3$ ) blev målt i Griffin, et område med tæppeproduktion.

En anden undersøgelse af atmosfæriske niveauer af perfluoralkylstoffer i den canadiske Arktis (Cornwallis Island) i sommeren 2004 blev offentliggjort af Stock et al. (2007). Gennemsnitsværdier for koncentrationer af gas- og partikelfase af FTOH'er (observeret i 20-50% af prøverne) varierede fra 2,8  $\text{pg/m}^3$  for 10:2 FTOH til 14  $\text{pg/m}^3$  for 8:2 FTOH. Niveauer af

sulfonamidderivativer var højere med en samlet gennemsnitskoncentration på 112 pg/m<sup>3</sup>. Gennemsnitskoncentrationer af PFOSA og MeFOSE var henholdsvis 20 pg/m<sup>3</sup> og 29 pg/m<sup>3</sup>. Gennemsnitskoncentration af andre perfluorerede forbindelser (EtFOSE, EtFOSA, MeFBSE og EtFBSE) varierede fra 11-23 pg/m<sup>3</sup>. Den høje koncentration af de to PFBS-forstadier kan være forårsaget af den øgede brug af perfluor**butans**sulfonamidderivativer som erstatninger for perfluor**octans**sulfonamidderivativer. I luftpartiklerne blev de ikke-flygtige perfluorerede syrer også analyseret i denne undersøgelse. Den højest observerede koncentration var den for PFOS (gennemsnit 5,9 pg/m<sup>3</sup>), fulgt af PFOA (gennemsnit 1,4 pg/m<sup>3</sup>); PFNA og PFDA havde begge gennemsnitskoncentrationer på 0,2 pg/m<sup>3</sup>.

I "Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS)" projektet blev luftprøver opsamlet 40 steder i perioden fra december 2004 til marts 2005 og screenet for fire perfluorstoffer (MeFOSE, EtFOSA, EtFOSE og MeFOSEA) (Lee et al., 2007). I lidt over halvdelen af prøverne blev MeFOSE bestemt med den højeste koncentration på 280 pg/m<sup>3</sup> i Athens, Georgia, en region hvor der var tæppeproduktion. I en tredjedel af prøverne blev EtFOSE og EtFOSA konstateret, mens MeFOSEA slet ikke blev sporet i nogen prøve.

#### **6.2.2.2 Niveauer i Japan**

Indholdet af PFOS i luftbåret støv opsamlet langs japanske veje var op til 427 ng/g. Luftkoncentrationerne rækkede fra 0,1-2,1 pg/m<sup>3</sup> på landet og 2,3-22 pg/m<sup>3</sup> i en by (Sasaki et al. 2003). Der blev observeret højere koncentrationer om sommeren end om vinteren.

PFOA og PFOS blev målt i partikler i luften to steder i Kyoto-området, Japan (Harada et al., 2005b). PFOA-koncentrationerne var markant højere end PFOS-koncentrationerne og varierede mellem 72 og 919 pg/m<sup>3</sup>. PFOS-koncentrationer varierede mellem 2,5 og 9,8 pg/m<sup>3</sup>. Shoeib et al. (2004b) målte tre perfluoralkylsulfonamider (MeFOSE, EtFOSE og MeFOSEA), som anvendtes i produkter til overfladebehandling af tekstiler og papirprodukter for at give olie- og vandresistens, i udendørsluft. Niveauer af MeFOSE og EtFOSE i udendørsluft var henholdsvis 16-32 pg/m<sup>3</sup> og 8,5-10 pg/m<sup>3</sup>. MeFOSEA blev ikke sporet.

#### **6.2.2.3 Niveauer I Tyskland**

Jahnke et al. (2007a) udførte en undersøgelse af forekomsten af luftbårne PFAS i gas- og partikelfasen i luftprøver, som blev taget i foråret 2005 ved en storby i Tyskland (Hamburg) såvel som i et landligt område (Waldhof). Et stort udvalg af fluortelomeralkoholer (4:2 FTOH, 6:2 FTOH, 8:2 FTOH og 10:2 FTOH), fluorerede sulfonamider (MeFOSA og EtFOSA), og -sulfonamidethanoler (MeFOSE og EtFOSE) i luften blev fundet, og alle de målte forbindelser tilhørte gruppen af flygtige forstadieforbindelser til PFOS og PFOA. Koncentrationerne af  $\sum$ FTOH varierede fra 64-311 pg/m<sup>3</sup> (gennemsnit 181 pg/m<sup>3</sup>) i det landlige område til højere niveauer 150-546 pg/m<sup>3</sup> (gennemsnit 288 pg/m<sup>3</sup>) i Hamburg. 8:2 FTOH forekom i langt den største mængde. Summen af PFOS-forstadier varierede mellem 8-68 pg/m<sup>3</sup> (gennemsnit 34 pg/m<sup>3</sup>) i Waldhof og 13-171 pg/m<sup>3</sup> (gennemsnit 68 pg/m<sup>3</sup>) i Hamburg. En tydelig sammenhæng blev konstateret mellem lufttemperaturen og fordelingen af luftbærent FOSE mellem gas- og partikelfasen, hvorimod FTOH og FOSA næsten kun blev fundet i gasfasen.



#### **6.2.2.4 Measurements during ship cruises**

I 2005 blev et isbryderskib, der sejlede i Arktis fra Nordatlanten til den canadiske Archipelago, udstyret med en højvolumenluftopsamler, og hver dag fra 6. til 27. juli blev der samlet en luftprøve (partikler og gasfase) fra forskellige steder under ekspeditionen, og senere blev prøverne analyseret for 3 fluortelomere og 3 perfluorooctansulfonamider (Shoeib et al., 2006). I de tyve 24 timers luftprøver blev et af kemikalierne (MeFOSEA) slet ikke sporet ( $<0,001 \text{ pg/m}^3$ ), og 6:2 FTOH blev kun fundet i gasfasen med niveauer på  $<1,1\text{-}5,98 \text{ pg/m}^3$  og med et aritmetisk gennemsnit på  $2,65 \text{ pg/m}^3$ . Niveauer af to fluortelomercarboxylsyre (8:2 FTOH og 10:2 FTOH) i gasfasen varierede mellem henholdsvis  $4,16\text{-}22,7 \text{ pg/m}^3$  (gennemsnit  $11,4 \text{ pg/m}^3$ ) og  $1,45\text{-}16,4 \text{ pg/m}^3$  (gennemsnit  $6,27 \text{ pg/m}^3$ ), og i partikelfasen var niveauerne henholdsvis  $1,07\text{-}8,38 \text{ pg/m}^3$  (gennemsnit  $3,50 \text{ pg/m}^3$ ) og  $0,29\text{-}1,27 \text{ pg/m}^3$  (gennemsnit  $0,80 \text{ pg/m}^3$ ); således var niveauerne meget højere i gasfasen. Niveauerne af de to tilstedeværende sulfonamider (MeFOSE og EtFOSE) var også højere i gasfasen og var henholdsvis i området  $<1,9\text{-}23,6 \text{ pg/m}^3$  (gennemsnit  $8,30 \text{ pg/m}^3$ ) og  $1,0\text{-}5,17 \text{ pg/m}^3$  (gennemsnit  $1,87 \text{ pg/m}^3$ ). I partikelfasen var niveauerne henholdsvis  $<1,7\text{-}15,0 \text{ pg/m}^3$  (gennemsnit  $3,53 \text{ pg/m}^3$ ) og  $<0,001\text{-}5,5 \text{ pg/m}^3$  (kun sporet i 25% af prøverne; gennemsnit  $1,05 \text{ pg/m}^3$ ). Resultaterne fra fjerne områder blev sammenlignet med resultaterne fra tre prøver fra Toronto. Resultaterne fra Toronto-prøverne for 6:2 FTOH, 8:2 FTOH, 10:2 FTOH, MeFOSE og EtFOSE i gasfasen varierede mellem henholdsvis  $12,4$  og  $7,2 \text{ pg/m}^3$  (gennemsnit  $17,7 \text{ pg/m}^3$ ),  $25,1\text{-}59,6 \text{ pg/m}^3$  (gennemsnit  $40,2 \text{ pg/m}^3$ ),  $12,0\text{-}36,1 \text{ pg/m}^3$  (gennemsnit  $21,1 \text{ pg/m}^3$ ),  $5,38\text{-}11,8 \text{ pg/m}^3$  (gennemsnit  $8,0 \text{ pg/m}^3$ ) og  $1,04\text{-}3,01 \text{ pg/m}^3$  (gennemsnit  $2,33 \text{ pg/m}^3$ ). I partikelfasen var niveauerne lavere, og resultaterne for 6:2 FTOH, 8:2 FTOH, 10:2 FTOH, MeFOSE og EtFOSE var henholdsvis i området  $0,20\text{-}0,42 \text{ pg/m}^3$  (gennemsnit  $0,31 \text{ pg/m}^3$ ),  $0,30\text{-}1,31 \text{ pg/m}^3$  (gennemsnit  $0,71 \text{ pg/m}^3$ ),  $0,42\text{-}1,82 \text{ pg/m}^3$  (gennemsnit  $1,09 \text{ pg/m}^3$ ),  $2,67\text{-}6,51 \text{ pg/m}^3$  (gennemsnit  $4,20 \text{ pg/m}^3$ ) og  $0,40\text{-}1,68 \text{ pg/m}^3$  (gennemsnit  $0,96 \text{ pg/m}^3$ ). Disse resultater bekræftede modelforudsigelserne om atmosfærisk transport af perfluorerede kemikalier til Arktis.

Polyfluorstoffer (6:2 FTOH, 8:2 FTOH, 10:2 FTOH, EtFOSE, MeFOSE, og MeFOSE) blev målt i 8 luftprøver taget om bord på et tysk forskerskib under en sejltur fra Bremerhaven til Cape Town i Sydafrika (Jahnke et al., 2007b). Undersøgelsen viste, at forekomst af luftbårne perfluorstoffer hovedsageligt er begrænset til den nordlige halvkugle med en maksimum koncentration på  $190 \text{ pg/m}^3$  af 8:2 FTOH i den første prøve, som blev opsamlet i Kanalen. Denne var ti gange højere end syd for ækvator. Vandopløselige PFOA og PFOS blev bestemt i partikelfasen af den første prøve, men niveauer var næsten to størrelsesordener lavere; de maksimale observerede niveauer var henholdsvis  $2,0$  og  $2,5 \text{ pg/m}^3$  for PFOA og PFOS.

Barber et al. (2007) analyserede perfluorstoffer i luftprøver fra 4 områder i Europa (landlig, halvlandlig og bymæssig). De fandt, at de fundne fremherskende stoffer var fluortelomere 8:2 FTOH og 6:2 FTOH. Disse flygtige perfluorforbindelser var allestedsnærværende i luftprøver, i gasfasen på henholdsvis  $5\text{-}243 \text{ pg/m}^3$  og  $5\text{-}189 \text{ pg/m}^3$ . Koncentrationerne var i flere gange højere i indendørsluft end i udendørsluft, der gør hjem til en vigtig spredningskilde af PFAS til atmosfæren.

#### **6.2.2.5 Niveauer i nedbør**

Seks fluortelomercarboxylsyrer, som er omdannelsesprodukter af telomercarboxylsyrer, blev analyseret i regnvand opsamlet i juli 2004 i Winnipeg,

Canada (Loewen et al., 2005). Der var spor af C<sub>10</sub>- og C<sub>12</sub>-FTCA og FTUCA (oxidationsprodukter af 8:2 og 10:2 FTOH), og dette indikerer, at FTOH kan fjernes fra atmosfæren ved oxidering og våddeposition. Koncentrationen af PFOS i regnvand var 0,59 ng/L, men der var ikke spor af PFCA'er.

Perfluorcarboxylsyrer (PFCA), mættede fluortelomercarboxylsyrer (FTCA) og umættede fluortelomercarboxylsyrer (FTUCA) blev undersøgt i våddepositionen ni steder i Nordamerika (Scott et al., 2006). Markant højere koncentrationer af PFOA blev fundet i 4 nordøstlige stater i USA og 2 sydlige bymæssige områder i Canada (0,6-89 ng/L). 8:2- og 10:2-FTUCA blev målt i alle 4 U.S. områder (<0,07-8.6 ng/L).

Barton et al. (2007) har vist, at PFOA i luft eksisterer primært i partikelfasen, der udvaskes effektivt af regndråber, der gør våddeponering til en vigtig mekanisme til at fjerne stoffet fra atmosfæren.

#### **6.2.2.6 Konklusion**

De perfluorstoffer, som er identificeret i luft, har primært været de flygtige PFOS-forstadier MePOSE og EtPOSE, men også lavere niveauer af PFOS, MeFOSEA og fluortelomeralkoholer (FTOH) er fundet. I byområder var niveauerne ofte 10 gange højere end i øde områder, og i byer med tæppeproduktion var niveauerne endda højere. Der blev observeret oftere observeret højere koncentrationer om sommeren end om vinteren. PFOS og PFCA'er er ikke flygtige og var kun fundet i lave koncentrationer i luftpartikler.

#### **6.2.3 Niveauer indendørs**

Indendørs luftniveauer af perfluorerede kemikalier er specielt høje og kan være op til 100 gange højere end udendørs, og da det moderne menneske tilbringer mere tid indendørs, vil denne eksponering være det vigtigste bidrag til menneskekroppen belastning med PFC'er (Renner 2004). Indendørsluft kan også være en vigtig kilde til disse kemikalier i miljøet udenfor (Shoeib et al., 2007). Det er vigtigt at notere sig, at PFOS, PFOA og andre syrer og salte har en lav flygtighed og vil koncentrere sig i støvet, hvorimod de flygtige polyfluorerede kemikalier som f.eks. sulfonamider og telomere vil dominere i partikelfasen i luften. Nogle måleresultater fra forskellige dele af verden diskuteres i det følgende.

##### **6.2.3.1 Niveauer i indeluft**

Shoeib et al. (2004a) målte tre perfluoralkylsulfonamider (MeFOSE, EtFOSE og MeFOSEA), brugt i produkter til overfladebehandling af tekstil og papirprodukter, i indendørsluft med passiv opsamling. Koncentrationer i 4 huse og et gammelt laboratorium var i området 667-8315 pg/m<sup>3</sup> for MeFOSE (geometrisk gennemsnit 2590 pg/m<sup>3</sup>) og 289-1917 pg/m<sup>3</sup> for EtFOSE (geometrisk gennemsnit 770 pg/m<sup>3</sup>). Indendørsniveauer af MeFOSEA i tre af husene var 5-283 pg/m<sup>3</sup>. Indendørsluftniveauerne var ca. 25 gange højere end samtidigt målte udendørsværdier.

De høje indendørsluftniveauer af perfluoralkylsulfonamider sammenlignet med udendørsniveauer blev også bekræftet i en anden undersøgelse af samme forskergruppe. Shoeib et al. (2004b) fandt ved at bruge passive luftopsamlere 25 gange højere niveauer indendørs af MeFOSE (geometrisk gennemsnit 1968 pg/m<sup>3</sup>) og 13 gange højere niveauer af EtFOSE (geometrisk gennemsnit 1033 pg/m<sup>3</sup>). Resultaterne for EtFOSEA (geometrisk gennemsnit 54 pg/m<sup>3</sup>) og MeFOSEA (geometrisk gennemsnit 38 pg/m<sup>3</sup>) var en størrelsesorden lavere.

De gennemsnitlige niveauer indendørs var 20-100 gange højere end udendørsniveauerne.

Opdateringer af disse undersøgelser af PFOS-derivativer blev senere offentliggjort af Shoeib et al. (2005a, 2007). Resultaterne af 59 luftprøver er sammenfattet i Tabel 6.3.

Tabel 6.3: PFOS-derivativer i indendørs luft (Shoeib et al. 2005a, 2007).

Indendørs luft (pg/m <sup>3</sup> ) passiv opsamling				
Stof	Antal prøver med sporbare niveauer	Område	Gennemsnit	Median
MeFOSE	59	366 - 8190	1970	1490
EtFOSE	59	227 - 7740	1100	744
EtFOSA	52	6 - 646	59	40
MeFOSEA	10	12 - 109	35	29
8:2 FTOH	59	261-28600	-	2070
10:2 FTOH	59	104-9210	-	891

Barber et al. (2007) analyserede luftprøver fra indendørs lokaliteter i Norge. Perfluorooctanoat (PFOA) var ofte den dominerende forbindelse, som blev bestemt i partikelfasen til koncentrationer varierende fra 1–818 pg/m<sup>3</sup>.

### 6.2.3.2 Levels in window film

En af de store kilder til fluorkemikalier indendørs er tæpper, der er imprægneret for nyligt. I Canada er niveauer af perfluoralkylforbindelser blevet målt i indendørs vinduesfilm før og efter montering af et tæppe. Den totale koncentration af urenheder i værelset med tæppet steg 2,4 gange fra 5,62 pg/cm<sup>2</sup> vinduesareal før til 13,4 pg/cm<sup>2</sup> to måneder efter. De mest forekommende forbindelser var PFOA fulgt af PFOS, PFDS og PFTeA (Gewurtz et al., 2007).

### 6.2.3.3 Niveauer i husstøv

Støvsugerstøv fra japanske hjem indeholdt henholdsvis mellem 11 og 2.500 ng PFOS/g støv (gennemsnit: 200 ng/g; median; 24,5 ng/g) og mellem 69 og 3.700 ng PFA/g støv (gennemsnit: 380 ng/g; median; 165 ng/g). PFOA-niveauerne var generelt højere end PFOS-niveauerne. De højeste koncentrationer af begge var i den samme prøve, og der var en sammenhæng mellem PFOS og PFOA i alle prøver, hvilket indikerer en fælles kilde (Moriwaki et al., 2003).

Shoeib et al. (2005ab, 2007) analyserede både PFOS-derivativer og PFOA-forstadier (fluortelomeralkoholer) i husstøv fra hjem i Ottawa, Canada, indsamlet i vinteren 2002-2003. Resultaterne af 66 støvprøver er sammenfattet i Tabel 6.4.

Tabel 6.4: Fluorforbindelser i indendørs støv (Shoeib et al., 2005ab, 2007).

Husstøv (ng/g)				
Stof	Prøver med sporbare niveauer	Område	Gennemsnit	Median
PFOS	66	<1 - 5063	443	59
MeFOSE	66	3 - 8860	412	113
EtFOSE	66	1,4 - 75440	2200	138
EtFOSA	0	-	-	-
MeFOSEA	16	0,7 - 44	14	8
PFHxS	66	<1 - 4305	391	46
PFOA	66	<1 - 1234	106	18
6:2 FTOH	66	2-2500	156	33
8:2 FTOH	66	3-16315	410	55
10:2 FTOH	66	2-8176	233	35

Der var en sammenhæng mellem niveauer i luft- og støvprøver fra de samme hjem, indikerede samme kilde til luft- og støvforurening. Overraskende blev EtFOSA ikke sporet i støvet, skønt det var til stede i luften indendørs.

Ældre hjem havde lavere niveauer af PFOA og PFOS i støvet, og huse med mange tæpper på gulvene havde højere niveauer (Zhu et al., 2005).

En serie af vandopløselige PFC'er blev målt i støv fra 67 canadiske hjem (Kubwabo et al., 2005). Dataene afslørede en sammenhæng mellem koncentrationerne af perfluorforbindelser og procentdelen af tæpper i huset.

#### **6.2.3.4 Konklusion**

PFOS, PFOA og andre syrer og salte har en lille flygtighed og vil forekomme i husstøv, mens de flygtige polyfluorstoffer som sulfonamider og telomere, vil forekomme i indeluften, hovedsagelig i partikelfasen. Indendørs luftkoncentrationer af perfluorstoffer kan være op til 100 gange højere end udendørs, og PFC niveauer i husstøv er også høje. Koncentrationer op til 75 ppm er blevet målt. En hovedkilde synes at være imprægnerede tæpper. I nogle tilfælde kan udsættelse indendørs være den vigtigste eksponeringskilde og årsag til kropsbelastning for PFC'er. Udluftning kan også være en vigtig kilde til disse stoffer i udeluften.

#### **6.2.4 Forekomst i fjerne egne og langdistancetransport**

Transporten af PFOS, PFOA, andre perfluorsyrer og deres forstadier til fjerne egne, som f.eks. Arktis, er et puslespil for den videnskabelige verden (Simcik, 2005). Lokal anvendelse i fjerne egne af overfladeaktive stoffer baseret på fluor i brandbekæmpende skum (lufthavne, oliedepoter) og andre produkter kan udgøre en kilde af PFOS og PFOA, men kan ikke forklare det høje niveau af forurening. Bindingen til vand og den lave flygtighed gør det mindre sandsynligt, at PFOS og PFOA selv bliver transporteret over lange afstande ved "grass-hopping" og kold kondenseringsmekanismer som persistente organiske forureningskilder (POPs). Ikke desto mindre indikerer målingerne, som er udført i det arktiske dyreliv, at polyfluorede kemikalier cirkulerer overalt i miljøet og kan transporteres over lange afstande.

##### **6.2.4.1 Bidrag fra transport med havvand**

Perfluorforbindelser i vand ser generelt ud til at koncentrere sig i overfladeskummet; om det er alene i en vandopløsning eller med et andet middel er uvist. Det vurderes, at transport af marineaerosol (skum) kan være en vigtig langdistancetransportmekanisme (Kaiser et al., 2006).

PFOA, der udsendes direkte fra polymerisationsprocesser, spildevandsanlæg etc., forventes at være til stede i miljøet næsten fuldstændig som den dissocierede syre/salt. Med dens ubetydelige damptryk, høje vandopløselighed og overfladeegenskaber er akkumulering i overfladevand og i partikulat matter sandsynlig.

Baseret på aktuelle koncentrationer målt på åbent hav blev den årlige transport af perfluorocantansyre (PFOA) til Arktis beregnet til at være mellem 2 og 12 tons (Prevedouros et al., 2006a; Stock et al., 2007). Forfatterne mente dog ikke, at denne strømning bidrog markant til den observerede forurening af biota, da det tyder på, at transport fra Atlanten ind i det Arktiske Hav vil ske på en dybde på mere end 200 m.

Ved brug af en anden model blev et nettotilførsel på ca. 8-23 tons PFOA pr. år estimeret til at strømme ind i den nordlige polarzone i 2005, og det var 20-60 gange højere end den mængde, som var estimeret til at nedfalde fra den globale emission, distribution og nedbrydning af 8:2 FTOH (Armitage et al., 2006). Transport af PFOA til Arktis via havet tager årtier (20-30 år) som et resultat af den krævede tid for ekstremt persistente kemikalier til at blive fordelt i oceanerne (Armitage et al., 2006). Yderligere er havets udskiftningsrate mellem de nordlige tempererede have og Arktis sandsynligvis forskellig for Atlanten og Stillehavet, som kunne føre til varierende tidsforsinkelser afhængig af de større transporter med havstrømme for PFOA til Arktis. Dette betyder, at et forsinket svar i Arktis på emissionsreduktioner i industrilandene vil blive observeret. Hvis koncentrationerne i det primære medie (f.eks. overfladevand) fortsætter med at stige pga. direkte kilder, vil det medføre, at koncentrationer i dyreliv også vil fortsætte med at stige lang tid efter, at emissionerne er dramatisk reducerede eller endda fjernet.

#### **6.2.4.2 Bidrag fra transport med luft**

Baseret på de fremherskende luftkoncentrationer, vurderede Ellis *et al.* (2004), at atmosfærisk oxidering af FTOH bidrager til en (C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>) PFCA tilførsel til området på 1-100 ton/årligt i Nordamerika eller et nedfald fra luften på 40-4100 ng/m<sup>2</sup>.

Nyere resultater for beregningen af det globale bidrag af PFOA ved hjælp af IMPACT 3-D kemi/transportmodelanalyse tyder på, at telomere og deres nedbrydningsprodukter er allestedsnærværende på den nordlige halvkugle (Wallington *et al.* 2006; Nielsen og Andersen 2007). Koncentrationen af 8:2 FTOH og dens nedbrydningsprodukter er typisk en faktor fem lavere, hvad der er i overensstemmelse med en atmosfærisk levestid på 20-40 dage for gruppen som helhed, og som gør dem i stand til at rejse mere end 7.000 km. Telomere forekommende i afsides områder af den nordlige halvkugle er i modellen en tredjedel oprindelig 8:2 FTOH, en tredjedel langtlivende fluoraldehyder og en tredjedel slutprodukter. PFOA er også allestedsnærværende på den nordlige halvkugle. Ved brug af estimerede emissioner af FTOH baseret på luftkoncentrationer og den tredimensionelle model blev 0,4 tons PFOA/yr beregnet til at blive dannet ved atmosfærisk oxidering og blive nedfald på breddegrader, der er nord for 65° N,. Modelresultaterne beviser ikke, at den atmosfæriske oxidering af 8:2 fluortelomeralkohol er kilden til de PFCA'er, som er observeret i fjerne egne. Resultaterne viser dog, at med de nuværende estimater af kemi og kredsløb kan den atmosfæriske oxidering af 8:2 FTOH give en kvantitativ forklaring på tilstedeværelsen af PFCA'er i fjerne regioner.

Young et al. (2007) undersøgte det arktiske isdække for at klarlægge årtidsbestemte kredsløb, ændringer med tiden og atmosfæriske luftstrømme for at belyse kilder til PFOA til Arktis. De fandt høje tilførsler af PFCA'er (hvor PFOA og PFNA dominerede) med gennemsnit på 313 kg i 2004 og 651 kg i 2005. Disse mængder stemmer overens med de mængder, Wallington *et al.* (2006) fandt frem til ved modellering af FTOH-nedbrydning. Tilførslen af PFOS var lidt over 30 kg/år i 2005. PFOS-niveauerne var 10 gange højere, da de toppede i 1999. Det er modsat niveauerne af PFCA'er, som stiger med en konstant hastighed.

#### **6.2.4.3 Sammenligninger af atmosfærisk og havbidrag**

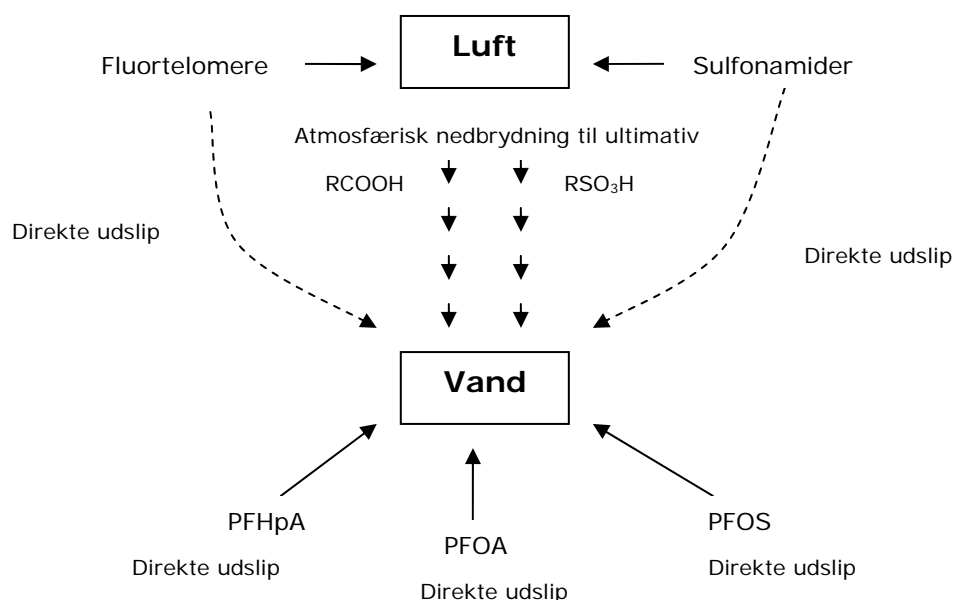
Wania (2007) udførte en modelsimulering med den globale skæbne- og transportmodel "Globo-POP" i kombination med historiske

emissionsestimater for FTOH og PFOA for at evaluere den relative effektivitet og vigtighed for de to transportveje (luft og hav) af direkte og indirekte PFOA-kilder. Resultatet viste, at transporten med havstrømme af direkte udsendte PFCA'er er mere end 10 gange mere effektiv end den atmosfæriske nedbrydning af FTOH til at levere PFCA'er til Arktis, mest på grund af den begrænsede nedbrydning. De kumulative historiske emissioner af FTOH er lavere end de, der er estimeret for PFOA alene med en faktor på 2-3.

Davisa et al. (2007) foretog en undersøgelse af vand og jord for at søge at forstå transportveje for ammoniumperfluorooctanoat (APFO) fra en fabrikeringsvirksomhed. Resultatet var en conceptual model som viste at deposition fra luften er en primær kilde til niveauer i jord og vand rundt om fabrikken.

#### 6.2.4.4 Conclusion

Simcik og Dorweiler (2005) foreslog veje til miljømæssig distribution af perfluorerede kemikalier og sammenlignede atmosfæriske og ikke-atmosfæriske kilder til overfladevand (se Figur 6.1).



Figur 6.1: Veje til miljømæssig distribution af perfluorokemikalier (modificeret efter Simcik og Dorweiler 2005)

De konkluderede, at vandområder ved byer, som f.eks. Lake Michigan, modtog mest bidrag fra direkte afløb fra spildevandsbehandlingsanlæg, mens fjerne vandområder modtog mest af de perfluorerede kemikalier fra atmosfærisk deposition af nedbrydningsprodukter. Forholdet mellem PFHpA og PFOA steg med stigende afstand fra ikke-atmosfæriske kilder og kunne bruges som en indikator.

Ifølge Ellis et al. (2004) og Wallington et al. (2006) er atmosfærisk transport og nedbrydning af 8:2 FTOH den mest plausible forklaring på de hurtige resultater af ændringer i produktion på ændrede koncentrationer af PFOA i iskerne. Fundene af de ikke-kommercielle PFDA og PFUnA med lignende koncentrationer argumenterer mod deponeringen af direkte transporteret PFOA, men for forurening ved atmosfærisk oxidering. Yderligere påpeger

disse undersøgelser, at PFOA-niveauer i Arktis er for høje til at kunne blive forklaret af transport med havstrømme aklene.

Dette er dog i uoverensstemmelse med undersøgelserne udført af Armitage et al. (2006) og Wania (2007), så der findes for øjeblikket ingen konsensus blandt forskerne vedrørende vigtigste transportveje og miljømæssig skæbne for PFOA.

En fokuseret undersøgelse af miljømaterialer (vand og jord) blev udført af Davisa et al. (2007) for at forstå vejene for transport af ammoniumperfluorooctanoat (APFO) fra en producerende fabrik. Resultaterne pegede på deposition af luftbåret materiale som en primær bidragsyder til vand- og jordsystemer nær ved fabrikken.

### 6.2.5 Niveauer i vandmiljøet, grundvand og drikkevand

Forureningskilder af PFC til vand er hovedsagelig direkte udslip fra produktionsprocesser, spildevand fra spildevandsanlæg og anvendelse af fluorholdige brandslukningsmidler. Atmosfærisk transport bidrager dog også til vandforureningen. I tilfælde af udledninger ved uheld kan betydelige mængder udsendes og meget høje koncentrationer af PFC kan måles i overfladevand og grundvand (koncentrationsniveau: µg/L). Eller ser koncentrationsniveauet ng-pg/L. Ved disse koncentrationer kan der ikke konstateres skadevirkninger af disse stoffer, men sådanne data er vigtige for identification af PFC kilder og for at forstå det globale kredsløb af disse stoffer.

Med en meget følsom analysemetode er det lykkedes Yamashita et al. (2005) at bestemme PFC'er i ekstremt lave koncentrationer i havvand opsamlet under adskillige internationale forskningssejlture i perioden 2002-2004 i det centrale til østlige Stillehav (19 målesteder), det nordlige og midt Atlantiske Have (12 målesteder), Sydkina og Suluhavene (5 målesteder) og Labradorhavet (20 målesteder). Yderligere 50 prøver af kysthavvand fra adskillige asiatiske land blev analyseret. PFOA var det stof der forekom i størst koncentration i havvand, efterfulgt af PFOS. Koncentrationerne af PFOS og PFOA i kystfarvande var ca. en faktor 1.000 højere end dem fra oceaner.

I en generel screening af polære forbindelser i overflade- og drikkevand fra Norditalien, målte Loos et al. (2007) koncentrationer af PFC'er på mellem 0,2 og 8,1 ng/L. Koncentrationer i vand fra hanen var meget tæt på dem, der blev fundet i søvand. Da vandhanevandet blev fremstillet af søvandet, stammede drikkevandsforureningen med fluorforbindelser direkte fra forureningen af søvand. Dette indikerer, at fluorholdige overfladeaktive stoffer ikke bliver fjernet effektivt ved vandbehandlingen. Endnu højere koncentrationer af PFC'er blev fundet i drikkevand udvundet fra overfladevand i Rhinen-Ruhr distriktet i Tyskland (Skutlarek et al., 2006). Disse forskere fandt op til 598 ng/L total PFC koncentration i drikkevandet og op til 4385 ng/L total PFC i overfladevandet.

Forurening af overfladevand med PFC'er blev også konstateret ved Cape Fear i North Carolina, USA (Nakayama et al., 2007). Et hundrede prøver fra 80 forskellige lokaliteter blev samlet og analyseret for 10 udvalgte fluorforbindelser. Stofferne blev fundet i alle prøver med en maksimumkoncentration af perfluorheptansyre ( $C_7$ ) på 329 ng/L.

En total på 14 PFC'er blev kvantificeret i flodvandsprøver samlet i Pear flodbassinet i Sydkina og Yangtze flodbassinet i Centralkina (So et al., 2007). PFOS var den dominerende forbindelse i prøverne fra Pear flodbassinet, mens PFOA var den fremherskende forbindelse, i Yangtze flodbassinet. Perfluorbutansulfonat (PFBS) var en betragtelig andel (22,9-26,1%) af det totale PFAS indhold bestemt på en specifik lokalitet, som indikerede lokale kilder for denne specielle forbindelse. Forskellige PFC-profiler blev observeret i de to bassiner, der indikerede tilstedeværelsen af forskellige kilder i de to regioner.

Udslippet af C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> perfluorerede carboxylater (PFCA'er) blev undersøgt og anvendt til at vurdere europæiske emissioner af disse forbindelser (McLachlan et al., 2007). PFCA'er blev bestemt i vand, som blev samlet ved udmundingen af 14 større europæiske floder, deriblandt Rhinen, Elben, Donau, Oder, Seinen, Loire og Po. Den højeste PFOA-udslip blev fundet i floden Po (Italien), og forfatterne antog, at disse koncentrationer skyldtes industrielle kilder. PFOA-koncentrationer i det nedre ng/L-område blev fundet for de andre floder, som indikerede meget udbredte kilder som markante bidragsydere til PFAS-emissionerne til vandene i Europa.

#### **6.2.5.1 Konklusion**

Når overfladevand benyttes til drikkevand vil en forurening med PFC være en betydelig kilde til befolkningens belastning med stofferne. Direkte forurening af grundvand fra ulykkesmæssige spild er ikke blevet rapporteret på det seneste. Særligt forurenede overfladevand fx nogle floder i Centraleuropa bidrag i betydelig grad til belastningen af havområder.

#### **6.2.6 Niveauer i spildevand og slam**

I de sidste to år har der været mere fokus på undersøgelse af omsætningen af PFC'er i kommunale spildevandsanlæg, da disse er blevet kendt som en vigtig punktkilde til forurening af vandmiljøet med PFC'er.

Oprindelsen, mængden og omdannelsen af PFC'er blevet vurderet i seks spildevandsbehandlingsanlæg ved at måle disse forbindelser i indløbsvand, afløbsvand og flodvand ved et spildevandsbehandlingsanlæg i Iowa City, USA (Boulanger et al., 2005). PFOS og PFOA blev kvantificeret i afløbsvand (henholdsvis 26±2,0 og 22±2,1 ng/L) og flodvand (henholdsvis 23±1,5 og 8.7±0,8 ng/L). Bioomdannelsen af EtFOSE blev også undersøgt for at bestemme, om EtFOSE kunne være forstadieforbindelse for forekomst af PFOS-relaterede forbindelser efter behandling. Resultaterne antydede, at omdannelse af forstadier ikke er en vigtig kilde til PFOS og PFOA sammenlignet med direkte brug og bortskaffelse af produkter, der indeholder slutprodukterne som restmængder.

Higgins et al. (2005) udviklede en analysemetode for analyse af perfluoralkylsulfonater, perfluorcarboxylater og PFOS-forstadier (MeFOSAA og EtFOSAA). Metoden blev anvendt til en begrænset undersøgelse af disse forbindelser i husholdningslam og bundfald fra området ved San Francisco-bugten. Koncentrationen af fluorforbindelser i husholdningslam spændte over 5 til 153 ng/g for totale PFCA'er og fra 55 til 3370 ng/g for perfluoralkylsulfonater. PFOS-forstadier blev også fundet i både bundfald og husholdningslam på niveauer, der ofte oversteg niveauerne for PFOS.

En anden metode blev udviklet af Schultz et al. (2006a) for analyse af fluorforbindelser i indløbs- og udløbsvand fra ti kommunale



spildevandsbehandlingsanlæg, der var placeret rundt om i USA. Metoden inkluderede perfluoralkylsulfonater, fluortelomersulfonater, perfluorcarboxylater og udvalgte perfluoralkylsulfonamider. Fluorforbindelser blev målt i spildevandet i alle behandlingsanlæg, og hvert anlæg udviste enestående fordelinger af fluorforbindelser trods ens behandlingsprocesser. I ni ud af ti anlæg var der øgede koncentrationer i afløbsvandet. I nogle anlæg blev reducerede koncentrationer i afløbsvandet forklaret med adsorption til slam.

I et efterfølgende studie undersøgte Schultz et al. (2006b) skæbnen for PFC'er i et kommunalt spildevandsbehandlingsanlæg i USA ved at analysere tilført spildevand, primært og sekundært udløbsvand samt kloakslam. Forstadiet af syreforbindelserne, som f.eks. perfluoralkylsulfonamider og 6:2 fluortelomersulfonat blev inkluderet i analyseprogrammet. Massestrømmen af 6:2 fluortelomersulfonat og PFOA var uændret efter spildevandsbehandlingen, mens en nettostigning i massestrømmen af PFOS og PFDS fandt sted ved behandlingen. Massestrøm af perfluoralkylsulfonamider og PFNA steg også efter almindelig aktiveret slam behandling. Forfatterne konkluderede, at konventionel behandling i spildevandsanlæg er ineffektive ved fjernelse af de fleste perfluorforbindelser, og der er brug for flere data om forstadierne, som f.eks. perfluoralkylsulfonamider, perfluoralkylethanoler eller fluortelomerolefiner, som kunne forklare de observerede stigninger i fluorkemiske massestrømme.

I en lignende undersøgelse observerede Sinclair og Kannan (2006) en stigning i masseflow af adskillige perfluorforbindelser, som blev målt i seks spildevandsbehandlingsanlæg fra Staten New York. Forfatterne havde hypotesen, at den observerede stigning kunne være et resultat af nedbrydning af forstadieforbindelser, som f.eks. fluortelomeralkoholer. Dette blev understøttet af en markant sammenhæng i massestrømmen af PFOA/PFNA og PFDA/PFUnA. Dominans af de længere kulstofskædede PFCA'er blev fundet i slamprøver, hvad der tyder på at disse forbindelser fortrinsvis ophobes i slammet.

#### **6.2.6.1 Konklusioner**

Kommunale og industrielle spildevandsanlæg er vigtige punktkilder for udledning af PFCs til vandmiljøet. Mens husholdningsaffald synes at være en konsistent kilde til PFOS, har erhvervsaffald højere og varierende indhold af PFOA. Forstadier sådan som fluortelomeralkoholer og sulfonamider omdannes til PFOS og PFCA efter aktiveret slambehandling. Flere undersøgelser viser at PFC ikke fjernes fra spildevand med de normale spildevandsrensning og deres udledning til vandrecipienter er derfor bekymrende.

#### **6.2.7 Niveauer i jord og sediment**

Der er nogle få undersøgelser af PFC niveauer i jord og sediment, samt undersøgelser af bioakkumulering i sediment or soil. Forekomsten af forstadier komplicerer undersøgelserne af PFC'er skæbne i jord eller sediment-vand systemer. Det er ikke klart hvordan disse forstadier bidrager til bioakkumulering af PFOS.

En nyudviklet analysemetode til bestemmelse af perfluorcarboxylsyre blev anvendt til en screening af disse forbindelser i havnesediment fra Barcelona, Spanien (Alzaga et al., 2005). PFCA'er med kulstofskæde fra C<sub>8</sub> til C<sub>10</sub> blev bestemt i koncentrationsområdet 10,4-12,4 ng/g i 50% af prøverne, som blev

taget fra den kommercielle havn. Lavere koncentrationer (<1,3-2,6 ng/g) blev fundet i sediment fra marinaen.

Adsorption af tre klasser af perfluorforbindelser (perfluorsulfonater, perfluorcarboxylater og perfluorocetyl-sulfonamideddikesyrer) til sediment er blevet undersøgt af Higgins et al. (2006). Indhold af organisk kulstof i sedimentet var den dominerende parameter, der indvirker på adsorption og indikerer vigtigheden af hydrofobiske vekselvirkninger. Både længden af perfluorkulstofs-kæden og den funktionelle gruppe var vigtig for at bestemme adsorptionen. Hver  $CF_2$ -del bidrog med ca. 0,5-0,6 logaritmsk enhed til fordelingskoefficienter. Adsorptionen af perfluorsulfonater var i gennemsnit 1,7 gange stærkere end for de analoge perfluorcarboxylater.

I en opfølgende undersøgelse vurderede Higgins et al. (2007) bioakkumulation af de samme klasser af PFAS fra forurenede sedimenter ved brug af ferskvandsbørsteormen *Lumbricus variegatus*. Resultaterne tydede på, at PFC'er i sediment er biolettilgængelige, og at optagelsen fra sediment ikke stiger med stigende længde af perfluorkulstofs-kæden. PFOS og PFBA var de mest bioakkumulerende perfluorforbindelser. Et-FOSAA akkumulerede i ormevæv og så ud til at undergå biotransformation til PFOS og andre PFOS-forstadier.

## 6.2.8 Niveauer i natur og dyreliv

De fleste af de undersøgelser, som er offentliggjort indtil 2004, har været fokuseret på koncentrationen af PFC'er i udvalgte organismer fra et specifikt område/økotype eller på bioakkumulering gennem fødekæder. I de senere år er adskillige undersøgelser blevet offentliggjort af tidsstudier for PFAS-koncentrationer fra for 25-30 år siden til i dag. Adskillige undersøgelser har udvidet deres analyseprogram til nye forbindelser som f.eks. fluortelomersulfonater og fluortelomercarboxylater, mættede og umættede telomersyrer (FTCA'er, FTUCA'er). Sidstnævnte er nedbrydningsprodukter af fluortelomeralkoholer (FTOH).

### 6.2.8.1 Tidsstudier

Et af de første offentliggjorte tidsstudier blev udført med arkiverede æg fra langnæbet lomvie fra Østersøen (Holmström et al., 2005). Prøver blev samlet fra Stora Karlsö (Sverige) mellem 1968 og 2003. PFOA blev ikke sporet i nogen prøve (MDL 3 ng/g friskvægt). En stigning på 30 gange blev observeret for PFOS-koncentrationer, fra 25 ng/g ww i 1968 til 614 ng/g ww i 2003, hvilket svarede til en gennemsnitlig stigning på 7-11% pr. år (se Figure 6.1).

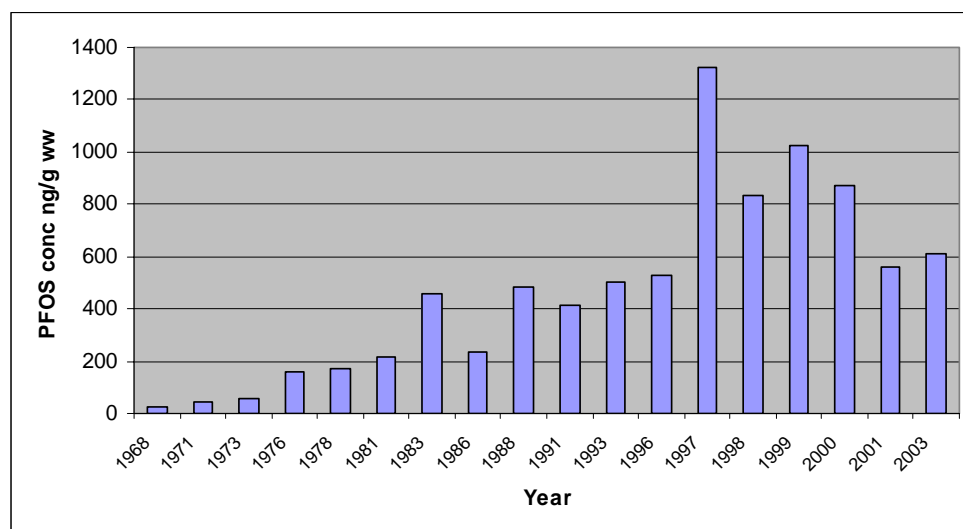


Figure 6.1: Udvikling i PFOS Koncentration i Guillemot æg fra Stora Karlsö ved Gotland i Sverige (Holmström et al. 2005).

En tidsstudie af koncentrationsudviklingen af fluorforbindelser i hvidfisk (*Delphinapterus leucas*) fra Baffin Island i canadisk Arktis er udført for perioden 1982-2002 (Tomy et al., 2005). PFOS, PFOSA og PFCA'er ( $C_8$ - $C_{12}$ ) blev analyseret sammen med FTCA'er, FTUCA'er og EtFOSA. De sidste tre nævnte forbindelser blev ikke sporet i nogen prøve. Eksponentiel stigning i både PFOA og PFDA-koncentrationerne blev observeret med respektive fordoblingstider på 6 og 11 år. Koncentrationsprofilen for både PFOSA og PFOS var ens. Det så ud til, at PFOS og PFOSA-koncentrationerne var stigende op til 2002, skønt der var et mindre fald i koncentrationen i 1995 for begge forbindelser.

Steds- og tidsstudier af koncentrationerne af udvalgte PFC'er blev målt ved brug af arkiverede leverprøver fra ringsæl (*Phoca hispida*) fra Øst- og Vestgrønland (Bossi et al., 2005a). Prøverne blev samlet i fire forskellige år på hver lokalitet, mellem 1986 og 2003 i Østgrønland og mellem 1982 og 2003 i Vestgrønland. PFOS var den største bidragsyder til perfluorforbindelser i prøver, fulgt af perfluorundecansyre (PFUnA). Der blev også fundet spor af perfluornonansyre (PFNA) og perfluordecansyre (PFDA) i de fleste prøver. Regressionsanalyse af logaritmisk transformerede PFOS, PFDA og PFUnA mediankoncentrationer indikerede en markant tidstendens med stigende koncentrationer begge steder. En geografisk forskel i PFOS-koncentrationer blev observeret mellem de to prøvelokaliteter, med markant højere koncentrationer i sæler fra Østgrønland.

Levervævsprøver fra arkiverede isbjørne (*Ursus maritimus*) fra to lokaliteter i det nordamerikanske Arktis blev analyseret for perfluorforbindelser (Smithwick et al., 2006). Undersøgelsen dækkede perioden 1972-2002. Prøverne stammede fra en østlig lokalitet (Baffin Island, Canada) og en vestlig lokalitet (Barrow, Alaska). Koncentrationer af PFOS og PFCA'er med kædelængde mellem  $C_9$  til  $C_{11}$  viste en eksponentiel stigning mellem 1972 og 2002 på begge lokaliteter. Fordoblingstiden for PFOS var lig fordoblingstiden for produktion af perfluorocetyl-sulfonylfluorid-baserede produkter i 1990'erne. Nedbrydningsprodukterne fra FTOH (mættede og umættede fluortelomersyrer) blev også analyseret, men de blev ikke fundet i prøverne.

PFOS-koncentrationer i æg fra to kolonier af sølvmåger (*Larus argentatus*) fra Nordnorge viste næsten en fordobling i perioden 1983-1993, fulgt af en

udjævning mellem 1993 og 2003 (Verreault et al., 2006). ΣPFCA med 8 til 15 kulstofatomer viste også en markant stigning i perioden 1983-2003, og kun et svagt fald i perioden 1993-2003. Akkumuleringsprofilen af PFCA'er blev karakteriseret ved en højere andel af forbindelser med ulige kulstofskædelængde.

Tidstudier af koncentrationer af perfluorforbindelser blev undersøgt i leverprøver fra to ringsælpopulationer (*Phoca hispida*) i canadisk Arktis i perioden 1992-2005 (Arviat, West Hudson Bay) og i perioden 1972-2005 (Resolute bay, Lancaster Sound) (Butt et al., 2007a). Det analyserede PFAS inkluderede C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub> perfluorerede carboxylater (PFCA'er) og deres sandsynlige forstadier, mættede og umættede 8:2 og 10:2 fluortelomercarboxylater, (FTCA'er, FTUCA'er), C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>-sulfonater, og perfluoroctansulfonamid (PFOSA). Perfluorheptanoat (PFHpA), perfluorhexansulfonat (PFHxS), perfluordecansulfonat (PFDS) blev ikke fundet i nogen prøve. Mættede og umættede fluortelomersyrer blev bestemt i nogle individer, dog det meste af tiden i koncentrationer tæt på detektionsgrænsen. Fundet af fluortelomersyrer understøtter hypotesen om FTOH som en kilde til perfluorforbindelser i miljøet. Markant faldende PFOS-koncentrationer i henhold til statistikkerne blev observeret i begge populationer fra 2000 til 2005. Ifølge forfatterne indikerer disse resultater, at ringsælerne og deres fødekæde svarer hurtigt på 3M's udfasning af perfluoroctansulfonyl-baserede forbindelser i 2000.

Et anden tidsstudie undersøgte koncentrationerne af fluorforbindelser i leverprøver fra to søfuglearter, kortnæbbet lomvie (*Uria lomvia*) og isstormfugl (*Fulmaris glacialis*), fra canadisk Arktis (Butt et al., 2007b). I modsætning til de fleste andre prøver fra dyr dominerede de langkædede perfluorerede carboxylater (PFCA'er), primært med C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub>. Koncentrationerne af perfluorforbindelser steg markant fra 1975 til 2003/2004. Igen tyder forekomsten af 8:2 og 10:2 FTUCA på, at FTOH er en kilde til PFCA i arktiske fugle.

Mange tidsstudier med PFOS har vist stigende koncentrationer med tiden. Tidsstudier er ikke kun brugbare til at følge den historiske udvikling af PFC, men også til at følge effekten af et stop for produktion og forbrug. I det Arktiske område er der en speciel situation, når man ser på PFOS koncentrationer i ringsæler fra Canadisk Arktis og Grønland. PFOS koncentrationen vokser fortsat i ringsæler fra Grønland, mens en statistisk signifikant nedgang er set i ringsæler fra Canada efter 2000. Dette tyder på forskellige kilder og transportveje til Arktis.

#### **6.2.8.2 Undersøgelser af biomagnificering**

Adskillige biomonitoringsundersøgelser er blevet udført, hvor samtidige koncentrationer af PFC i organismer, vand og sedimenter er målt, for at estimere de felt-baserede bioaccumulation faktorer (BAFs). Den trofiske magnifikation faktor (TMF) er også blevet bestemt i forskellige undersøgelser med forskellige fødekæder.

Undersøgelser, der involverer opkoncentration af PFAS gennem fødekæden, involverer ikke kun analyse af levende væsener, men også af abiotiske matricer fra det samme miljø.

En fødekæde fra Lake Ontario blev undersøgt for tilstedeværelsen af perfluorforbindelser (Martin et al., 2004). Undersøgelsen inkluderede en

rovfisk i toppen af fødekæden, fiskearter, der er deres føde og to hvirvelløse organismer. Den højeste gennemsnitskoncentration af alle perfluorforbindelser blev bestemt i den bundlevende arthropode *Diporeia hoyi*. De observerede koncentrationer var ofte 10 gange højere end de, der blev fundet i *Mysis relicta*, et føde dyr, der især lever over bunden. Dette viste, at det var sedimentet og ikke vandet, som var den største kilde til forurening af perfluorforbindelser. Bioakkumulering af perfluorforbindelser blev observeret i toppen af fødekæden, med undtagelse af PFOA.

Overførelse af perfluorforbindelser mellem trofiske niveauer blev undersøgt i en Great Lakes bundlevende fødekæde; yderligere blev perfluorforbindelser analyseret i rovfisk (kongelaks, karpe og helt) og i æg fra bækørred fra Michigan (Kannan et al., 2005a). Perfluorforbindelser blev også analyseret i lever fra grønne frøer, i plasma fra snapskildpadder, i lever fra mink og i væv fra hvidhovedet havørn (bald eagle: *Haliaeetus leucocephalus*). Den beregnede biokoncentrationsfaktor (BCF) for PFOS-koncentration i biota/koncentration i vand var 1000 hvirvelløse bundlevende dyr. Koncentrationer af PFOS i mink og havørn var 5 til 10 gange højere end de, der blev fundet i laks, karpe og skildpadde. Æg fra fisk indeholdt bemærkelsesværdige koncentrationer af PFOS, som tydede på opivar overførelse af denne forbindelse. Det beregnede biomagnificeringspotentiale for PFOA var lavere end for PFOS.

En foreløbig screening af PFOS og relaterede forbindelser er blevet udført på leverprøver fra fisk, fugle og havpattedyr fra Grønland og Færøerne for at vurdere tilstedeværelsen og spredningen af perfluorforbindelser i fødekæden i disse to fjerne områder (Bossi et al., 2005b). PFOS blev fundet i koncentrationer over kvantificeringsgrænsen (LOQ = 10 ng/g vådvægt) i 13 ud af 16 prøver fra Grønland og i alle prøver fra Færøerne. Resultaterne fra Grønland viste en biomagnificering af PFOS i havfødekæden (ulk<ringsæl<isbjørn). Den største koncentration af PFOS blev fundet i lever fra to isbjørne fra Østgrønland (gennemsnit 1285 ng/g vådvægt).

Spredning af perfluorforbindelser gennem fødekæden er blevet undersøgt i biota fra Sydhavet og Antarktis (Tao et al., 2006). I denne undersøgelse blev lever fra albatrosser, blod fra elefantsæler, og blod og æg fra pingviner og polarkjove analyseret for perfluorforbindelser. Prøverne blev opsamlet i perioden 1995-2005. PFOS blev fundet i alle leverprøver fra albatrosser fra Sydhavet, mens PFOA kun blev fundet i 30% af prøverne. PFOS blev også fundet i blodet fra elefantsæler fra Antarktis i koncentrationer rangerende fra <0,08 til 3,52 ng/mL. Denne undersøgelse dokumenterer den globale spredning af perfluorforbindelser.

Perfluorforbindelser forekom at være allestedsnærværende i en undersøgelse af New York State (Sinclair et al., 2006). Denne undersøgelse inkluderede analyse af overfladevand fra vigtige vandområder i New York State, lever fra to arter af populære sportsfisk, småmundet ørredaborre (*Micropterus dolomieu*) og stormundet ørredaborre (*Micropterus salmoides*) og lever fra både træk- og standfuglearter, den totalt fiskeædende store skallesluger (*Margus merganser*) og den meget planteædende gråand (*Anas platyrhynchos*). PFOS var den mest forekommende forbindelse, der blev fundet i alle organismer, hvorimod høje koncentrationer af PFOA blev fundet i vand fra Hudson River. Markant højere koncentrationer af PFOA blev fundet i fiskeædende fugle end i ikke-fiskeædende fugle. Et gennemsnitligt biokoncentrationsfaktor (BCF) på 8850 blev anslået for PFOS-akkumulering i fisk i forhold til det omgivende

vand. Et gennemsnitligt biomagnificeringsfaktor (BMF) på 8,9 blev anslået for akkumuleringen af PFOS i almindelig skallesluger.

Perfluorforbindelsers skæbne i havorganismer, der lever i områder med lavt vand og en fødekæde repræsenteret ved sediment-associerede tidevandsorganismer, blev undersøgt i Ariake Sea, Japan (Nakata et al., 2006). I lavvandsarter var PFOS den dominerende forbindelse, mens der var mest PFOA i tidevandsorganismer og sediment. Dette indikerer forskellene mellem eksponeringsforholdene i de to økosystemer.

Spredning i miljøet og biomagnificering af en række perfluorforbindelser blev undersøgt i fødekæden for delfinen øresvin (*Tursiops truncatus*) nær Florida (USA) af Houde et al. (2006). Perfluorforbindelserne blev analyseret i afløbsvand fra spildevandsanlæg, havvand, bundfald, zooplankton, hele fisk og plasma fra delfiner. Kendsgerningen, at perfluorforbindelser blev fundet i høje koncentrationer i afløbsvand efter spildevandsanlæg, tydede på, at disse faciliteter var kilde til forurening med perfluorforbindelser i fødekæden. Biomagnificeringsfaktorer (BMFs) varierede fra <1 til 156. Trofiske magnificeringsfaktorer (TMFs) af PFOS var omtrent som dem, der var forudsagt for arktiske fødekæder. Dette indikerer, at den akkumulerede mængde af PFOS ikke afhænger af forskelle i fødekæden og klimatiske forhold.

Koncentrationer og biomagnificeringspotentiale for perfluorforbindelser blev undersøgt i arter fra Barenthavets fødekæde, inklusive amfibier (tudser etc.), fisk og fugle (Haukas et al., 2007). PFOS viste de højeste koncentrationer, med værdier op til 225 ng/g i lever fra gråmåger. Lever-baseret biomagnificeringsfaktorer var >1 for PFHxS, PFOS, PFNA og  $\Sigma$ PFC i de fleste rov-bytte forhold. Forfatterne fandt, at graden af trofisk overførelse af perfluorforbindelser var lig med graden for DDT og PBDE.

Baseret på empiriske laboratorie- og feltdata synes PFC'er med en fluorcarbon kæde på syv eller færre fluorerede kulstoatomer ikke at være bioaccumulative og har heller ikke et betydende biomagnification potentiale i fødekæder. I undersøgelser af accumulation af PFCs i akvatiske fødekæder, var biomagnification af perfluorsyrer adskillige størrelsesordner mindre end de mere almindelige persistente lipophile forureninger. PFOS er den eneste PFC, der har udvist tendens til biomagnification. Mere forskning er nødvendig for at bestemme bioaccumulation potentialet for PFCA'er med længere fluorocarbon kæder (>8).

### **6.2.8.3 Niveauer i fisk og muslinger**

En undersøgelse udført i ti nordlige og centrale portugisiske flodmundinger vurderede vævsbelastning med PFOS i muslinger (*Mytilus galloprovincialis*), og den mulige sammenhæng mellem PFOS-indhold og alder/størrelse og køn på organismene (Cunha et al., 2005). PFOS blev observeret i alle muslinger med koncentrationer i området 36,8 – 129 ng/g friskvægt. Markante forskelle i PFOS-koncentrationerne blev observeret i forskellige kropsvæv med højere koncentrationer i haemolymph (blod) og fordøjelseskirtelvæv. Markante forskelle blev også fundet mellem færdigudviklede og ikke-færdigudviklede dyr, hvoraf sidstnævnte viste markant lavere PFOS-niveauer.

PFOS-koncentrationen i fiskelever fra ferskvandslokaliteter i Flandern (Belgien) blev korreleret til biologiske parametre som serum alanin aminotransferase (ALT) aktivitet, serum proteinindhold, hæmatokritværdi,

serum elektrolytniveauer, tilstand og vækstrate (Hoff et al., 2005a). Skønt nogle biologiske parametre blev ændret af PFOS-eksponering, var der ingen indikationer på et fald i fiskebestanden eller reducere af vækstkapaciteten.

Et begrænset antal muslinger og østersprøver fra Sydkina og Japan blev analyseret for at teste en nyudviklet analysemetode for bestemmelse af perfluorforbindelser i biota (So et al., 2006). Koncentrationerne rangerede fra 0,114 til 0,586 ng/g for PFOS, 0,063 til 0,512 ng/g for PFHxS, <0,012 til 0,030 ng/g for PFBS og 0,038 til 2,957 ng/g for PFOSA. Østersprøver fra Tokyobugten havde den største koncentration af PFOS og PFOSA.

Perfluorcarboxylater (PFCA'er), perfluorsulfonater (PFSA'er) og umættede fluortelomercarboxylater (8:2 og 10:2 FTUCA'er) blev målt i prøver fra sørreder (*Salvelinus namaycush*) fra de store søer (the Great Lakes) i Canada (Furdui et al., 2007). Den mest observerede perfluoralkyl kontaminant var PFOS med den højeste koncentration på  $121 \pm 14$  ng/g, som blev fundet i prøver fra Lake Erie. Perfluordecansulfonat (PFDS) blev sporet i 89% af prøverne. 8:2 FTUCA blev bestemt i koncentrationer mellem 0,1 og 0,2 ng/g - med det højeste niveau i prøver, som også viste forhøjede koncentrationer af PFOA. Tilstedeværelsen af 8:2 FTUCA og PFOA kan stamme fra metabolisme af 8:2 fluortelomeralkohol (8:2 FTOH) som observeret i rottemetabolisme af Martin et al. (2005). 10:2 FTUCA blev kun fundet i 9% af prøverne.

#### **6.2.8.4 Niveauer i fugle**

PFC er blevet bestemt i havfugle og landfugle overalt i verden. De højeste koncentrationer er fundet i fugle fra industriområder. Koncentrationer i fiskeædende fugle er normalt lavere end i fiskeædende pattedyr. Dette kan skyldes en forskellig niveauplacering i fødekæderne eller en kortere elimineringsstid i fugle.

Niveauer af perfluorforbindelser blev undersøgt i plasma, lever, hjerne og æg fra voksne gråmåger (*Larus hyperboreus*) fra det norske Arktis (Verreault et al., 2005). PFOS var højest i plasma (48,1-349 ng/g vådvægt), fulgt af levervæv og æg. PFCA'er med 8-15 kulstofatomer blev fundet, med de højeste koncentrationer i plasma (sum PFCA'er: 41,8-262 ng/g ww). PFBS, PFOSA og de umættede fluortelomercarboxylsyre FTUCA blev ikke fundet i nogen af prøverne. Akkumulationsprofilerne for PFCA'er blev karakteriseret ved høje andele af forbindelser med lange kæder og ulige antal kulstofatomer ( $C_{11}$  og  $C_{13}$ ).

PFOS blev bestemt i lever og blod fra den store mejse (*Parus major*) i nærheden af en stort fluorkemisk fabrik i Belgien (Dauwe et al., 2007). Koncentrationerne af PFOS rangerede fra 553 til 11,359 ng/g i lever og fra 24 til 1625 ng/g i blod. Leverkoncentrationerne overskred i de fleste fugle standardkoncentrationerne for beskyttelse af fuglearter (Beach et al., 2006). Nær den samme fluorkemiske fabrik fandt Hoff et al. (2005b), at PFOS havde en markant påvirkning på enzymet alanin aminotransferase, niveauet af triglycerider og kolesterol i plasma fra nyudklækkede musvit-unger (*Parus major*).

#### **6.2.8.5 Niveauer i vandpattedyr**

Et større antal undersøgelser er blevet foretaget med havpattedyr i forhold til landdyr, men undersøgelserne er ofte foregået på dyr (delfiner, hvaler, sæler)

fundet døde på strande, så koncentrationerne ikke er repræsentative for de levende dyr.

Forekomst og tidsudvikling af niveauer af perfluorforbindelser er blevet undersøgt i marsvin (*Phocoena phocoena*) fra kystvandene omkring Island, Norge og Danmark, og i den tyske del af Østersøen (Van de Vijver et al., 2004). Leverproøver blev samlet for i alt 49 individer. PFOS-koncentrationerne var fra 26 til 1149 ng/g friskvægt. En geografisk forskel blev konstateret med en faldende tendens i forureningen af perfluorforbindelser fra syd mod nord, med de højeste koncentrationer i marsvin fra Østersøen.

Niveauer af perfluorforbindelser i isbjørne (*Ursus maritimus*) fra Østgrønland blev rapporteret første gang af Smithwick et al. (2005a). Levervæv fra i alt 29 individer samlet fra 1999 til 2001 blev analyseret. Den gennemsnitlige PFOS-koncentration ( $2470 \pm 1320$  ng/g ww) var lig den fra Hudsonbugten, Canada, og begge bestande havde markant højere koncentrationer end de, der blev rapporteret for isbjørne fra Alaska. Dette indikerer en geografisk tendens.

En undersøgelse rundt om Nordpolen af perfluoralkylforureninger blev udført ved at analysere disse forbindelser i levervæv og blod fra isbjørne (*Ursus maritimus*) fra fem lokaliteter i det nordamerikanske Arktis og to lokaliteter i det europæiske Arktis (Smithwick et al., 2005b). PFOS-koncentrationerne var markant korreleret med alder i fire af de syv lokaliteter, hvor prøverne blev taget, mens køn ikke var korreleret til koncentrationen for nogen forbindelse. Bestande i den sydlige del af Hudsonbugten (2000-2730 ng/g ww), Østgrønland (911-2140 ng/g ww) og Svalbard (756-1290 ng/g ww) havde markant højere PFOS-koncentrationer end de vestlige bestande (435-729 ng/g ww).

Koncentrationerne af perfluorforbindelser blev sammenlignet med koncentrationer af chlorerede og bromerede organiske forureninger i to sub-bestande af isbjørne (*Ursus maritimus*) i Alaska, Beauforthavet og Chukchihavet (Kannan et al., 2005b). Resultaterne af denne undersøgelse indikerer forskelle i koncentrationer og profiler af organohalogenforbindelser mellem de to sub-bestande. Hypotesen var, at forskellen kunne skyldes forskellige eksponeringer fra forskellige transportveje af urenheder (fra Japan og Sydøstasien eller fra Rusland og Atlanterhavet). Kilden til forskellen kunne også skyldes forskellige fødevaner hos de to sub-bestande.

Isomerprofilen for PFCAer blev identificeret i levervæv fra 15 isbjørne (*Ursus maritimus*) fra canadisk Arktis og Østgrønland (De Silva et al., 2004). PFOA-isomermønstret i Grønland viste en udbredelse af forgrenede isomere, mens kun linære isomere blev fundet i bjørne fra Canada. Tilstedeværelsen af forgrenede isomerer pegede på bidrag fra forbindelser oprindeligt fremstillet ved elektrokemisk fluorering (ECF), mens udbredelse af linære isomerer pegede på bidrag fra forbindelser fremstillet ved telomerisering.

Vævsdistribueringen af perfluorforbindelser blev undersøgt i spættede sæler (*Phoca vitulina*) fra det hollandske vadehav (Van de Vijver et al., 2005). Perfluorforbindelser blev analyseret i lever, nyre, spæk, muskler og milt. PFOS var den altdominerende forbindelse med koncentrationer rangerende fra 89 til 2724 ng/g vådvægt. Perfluorbutansulfonat (PFBS) blev fundet i koncentrationer på  $2,7 \pm 0,7$  ng/g ww og kun i spæk. Stigende PFOS-koncentration blev observeret i rækkefølgen nyre > lever > hvalspæk > skeletmuskler.



Koncentrationer af perfluorcarboxylsyrer og -sulfonsyrer blev bestemt i plasma fra øresvindelfiner (*Tursiops truncatus*) fra den Mexicanske Golf og Atlanterhavet (Houde et al., 2005). PFOS var den altdominerende forbindelse, der blev fundet i koncentrationer mellem 49 ng/g vådvægt (delfiner fra Bermuda) og 1171 ng/g vådvægt (delfiner fra Charleston, SC). Fluortelomer 8:2 og 10:2 umættede syrer (FTUCA'er) blev fundet for første gang i koncentrationsområde 0,5-1,4 ng/g.

Perfluorforbindelser blev bestemt i plasma, mælk og urin fra fritlevende øresvindelfiner (*Tursiops truncatus*) fra Sarasotobugten i Florida (USA) (Houde et al., 2006ab). Prøver blev taget i perioden 2002-2005. Gennemsnitlig sæsonmæssig sum af perfluorforbindelser, der blev målt i plasma, rangerede fra 530 til 927 ng/g friskvægt. Der blev ikke observeret nogen markante forskelle mellem årstiderne. Dette indikerede en konstant eksponering for perfluorforbindelser. Seksuelt umodne kalve (alder <10 år) havde markant højere PFC-koncentrationer end deres mødre. Analyser af perfluorforbindelser i mælk bekræftede den hypotese, at perfluorforbindelser i delfiner overføres til afkommet via diegivning. Perfluorforbindelser blev også sporet i urinprøver, der indikerede, at urinvejssystemet er en vigtig vej for fjernelse af PFAS i delfiner.

PFOS og PFOA blev målt i levervæv fra 80 hunhavoddere fra den californiske kyst i perioden 1992-2002 (Kannan et al., 2006). Koncentrationer af PFOS og PFOA var henholdsvis i området <1-884 og <5-147 ng/g vådvægt. Koncentrationer af perfluorforbindelser blev sammenlignet blandt de oddere, som døde af smitsomme sygdomme, ikke-smitsomme sygdomme og af synlig afmagring. Koncentrationer af PFOS og PFOA var markant højere i havoddere i kategorien med smitsomme sygdomme end i kategorien med ikke-smitsomme sygdomme. Desuden så det ud, som om PFOA-koncentrationerne steg fra 1992 til 2002, mens PFOS-koncentrationerne steg fra 1992 til 1998, men faldt efter 2000.

I en nyere afhandling undersøgte Van de Vijver et al (2007) fordelingen af perfluorforbindelser i lever, nyre, muskler, hjerne og spæk i marsvin (*Phocoena phocoena*) fra Sortehavet. PFOS-koncentrationerne var højest i levervæv ( $327 \pm 351$  ng/g ww) og nyrevæv ( $147 \pm 262$  ng/g ww). Koncentrationer i muskler, hjerne og spæk var ca. en faktor 10 lavere. Perfluorcarboxylsyrer med kortere kulstofskæder, som f.eks. perfluorbutansyre (PFBA), blev ikke fundet. PFOS-koncentrationerne var sammenlignelige med de, der blev fundet i marsvin fra den tyske del af Østersøen.

Isbjørne og delfiner fra USA har de højeste PFC koncentrationer. Ofte kan koncentrationer af PFC i rovdyr øverst i fødekæden nå niveauer tæt på målelige effekter. Endvidere er disse dyr allerede udsat for andre persistente stoffer, fx. PCBs. Forekomsten af høje koncentrationer af PFC'er kan indebære en yderligere trussel til disse dyr ved additive og synergistiske effekter med de andre forureninger.

#### **6.2.8.6 Niveauer i landdyr**

Meget få undersøgelser er foretaget på landdyr. Dyr, der lever tæt ved forurende områder, kan ophobe høje PFC koncentrationer. In a study by Hoff et al. (2004) en PFOS koncentration på 180 µg/g vådvægt blev målt i mus, der levede tæt på en fluorkemisk fabrik.

Perfluorforbindelser blev målt i blodet fra rød panda og kæmpepanda i fangenskab fra otte byer fra seks forskellige provinser i Kina (Dai et al., 2006). PFOS var den altdominerende forbindelse i alle prøver med koncentrationer rangerende fra 0,80 til 73,80 ng/ml for rød panda og fra 0,76 til 8,2 ng/ml for kæmpepanda. Koncentrationer af PFOS og PFOA var positivt korreleret. Ingen alders- eller kønsrelaterede forskelle blev observeret. Serum fra de individer, der levede tæt på byområder, havde de højeste koncentrationer af perfluorforbindelser.

Med undtagelse af de dyr, der lever tæt på en fluorkemikalieproducerende virksomhed, så er niveauer af PFC i landdyr sammenlignelige med niveauer i havdyr.

### 6.3 Økotoksicitet

De fleste økotoksicitetsundersøgelser med perfluorforbindelser har undersøgt vandorganismer og har kun været offentliggjort i interne rapporter fra laboratorierne hos 3M og DuPont. Baseret på dette blev det konkluderet i den forrige vurdering, at PFOS var moderat akut toksisk og let kronisk toksisk over for vandorganismer, og at PFOA var næsten ikke-toksisk (Poulsen et al., 2005).

En fiskeart, fedthovedet elritse (*Pimephales promelas*) blev i 39 dage eksponeret for varierende koncentrationer af perfluoroktansyre (PFOA) under mikrokosmosforhold (Oakes et al., 2004). PFOA-koncentrationerne, der blev anvendt i denne undersøgelse, var meget højere end dem, der normalt bliver fundet i vandmiljøet. Der var dog ingen dødelighed, som blev forbundet med eksponeringen til disse koncentrationer. Markante fald i de cirkulerende plasma-steroider blev observeret, men disse ændringer blev kun ledsaget af begrænsede stigninger i tid til første æglægning og fald i den overordnede ægproduktion. Påvirkninger, som f.eks. "peroxisom proliferation" og oxidativt stress blev også observeret, men på lave niveauer. Forfatterne konkluderede, at PFOA er relativt ikke-toksisk i miljørelevante koncentrationer, men at biokemiske parametre og reproduktionsforhold kan blive påvirket.

Toksiciteten af PFOS og PFOA blev evalueret for myggelarven *Chironomus tentans* (MacDonald et al., 2004). Den dødelige mediankoncentration ( $LC_{50}$ ) for PFOS, udregnet efter en 10 dages laboratorietest, var 45,2 µg/l, men den effekt mediankoncentration ( $EC_{50}$ ) var 27,4 µg/l. En paralleltest udført med PFOA i det samme koncentrationsområde (0,1 til 100.000 µg/l) gav ikke nogen effekt. En langtidsundersøgelse blev udført for PFOS i koncentrationsområdet 1-100 µg/l. Tre af de fire målte parametre – overlevelse, vækst og udvikling – blev påvirket markant med  $EC_{50}$ -værdier på henholdsvis 92,2, 93,8 og 94,5 µg/l. Reproduktionen blev ikke påvirket.

Den californiske musling *Mytilus californianus* blev brugt som forsøgsorganisme for at bestemme toksiciteten af perfluorforbindelser med hensyn til multixenobiotisk resistensmekanisme (MXR) (Stevenson et al., 2006). Denne mekanisme virker som et første cellulære forsvar mod forskellige fremmedstoffer. Den mest undersøgte bærer, der er involveret i MXR-mekanismen, er p-glycoprotein. Funktionen af MXR-mekanismen kan blive kompromitteret ved tilstedeværelsen af nogle fremmedstoffer. Denne påvirkning kaldes kemosen sensitisation. Fire ud af ni undersøgte perfluorforbindelser havde kemosen sensitising påvirkning, hvoraf PFNA og PFDA havde de højeste værdier.

For nyligt er toksiciteten af forstadieforbindelser for PFCaer (mættede og umættede fluortelomercarboxylsyre, FTCA og FTUCA) blevet testet på *Daphnia magna*, *Chironomus tentans* og *Lemma Gibba* (Phillips et al., 2007). Det blev observeret, at toksiciteten steg med stigende kædelængde. Yderligere var FTCA mere toksisk end FTUCA. Den akutte EC<sub>50</sub> rangerede fra 0,025 mg/l for *D. magna* til 63 mg/l for *C. tentans*. De fundne grænseværdier for disse forbindelsers toksicitet er en faktor 10.000 lavere end dem, der er udregnet for PFCaer.

En af de få toksikologiundersøgelser på fugle viste for trævagtler, at grønsen for den laveste synlige skadelige effekt på reproduktionen (LOAEL) er 10 ppm i kosten eller 0,77 mg PFOS/kg lgv/dag for han- og hunfugle (Giesy og Jones, 2004). Dette svarede til 8,7 µg PFOS/mL og 4,9 µg PFOS/g i henholdsvis hun-serum og I lever, og til 141 µg PFOS/mL og 86 µg PFOS/g i han-serum og lever. I grænder var LOAEL den samme (10 ppm) for hankøn, men 50 ppm for hunkøn.

Ved de koncentrationer, der normalt findes I miljøet, kan der ikke blive tale om akutte virkninger. I al almindelighed er giftigheden af PFC'er afhængig af dyreart og køn. På baggrund af de få offentliggjorte undersøgelser er det meget vanskeligt at udføre en risikovurdering for disse stoffer. Giftigheden af forstadier til perfluoralkylsyre kan også være langt større end for syrerne selv. Fortsat forskning er nødvendig til afklaring dette aspect så vel som forekomsten af forstadier-stoffer I vandmiljøet.

#### 6.4 Miljømæssig risikovurdering

En miljømæssig risikovurdering for PFOSer er blevet udført for den engelske miljøstyrelse og offentliggjort som en rapport i 2004 (Brooke et al., 2004). Formålet med undersøgelsen var at gennemgå de risici, der opstår ved aktuel anvendelse af PFOS-relaterede stoffer. Risikoevalueringen blev udført for følgende områder: vand (overfladevand og bundfald), landområde, atmosfærisk område og havmiljø. Desuden blev ikke-områdespecifikke påvirkninger, som er relevante for fødekæden (sekundær forgiftning) undersøgt. Den forudsagte ingen-effekt-koncentration (PNEC) for vand- og landmiljøer var 25 µg/l. De målte niveauer af PFOS i overfladevand og vandkoncentrationerne, som blev udregnet efter udledning fra et offentligt spildevandsanlæg, var under det kalkulerede PNEC. Den kalkulerede emission til spildevand, som kunne være årsag til en risiko for landområdet er 7,4 g/dag. Dette gælder for anvendelse af slam over 10 år; emissionen, som kunne være årsag til en risiko som følge af en enkelt påføring, er 0,67 kg/dag. Der var ikke nogle tilgængelige data til risikovurdering af det atmosfæriske område. For ikke-område-specifikke påvirkninger, som var relevant for fødekæden (sekundær forgiftning), var PNEC for sekundær forgiftning 0,0167 mg/kg friskvægt i føde. En alternativ PNEC på 0,067 mg/kg blev også brugt. Disse værdier blev brugt til risikovurdering af både vand- og landfødekæder. En sammenligning af PNEC-værdien med målte koncentrationer for ferskvandsfisk viste, at de højest målte rapporterede koncentrationer overstiger PNEC'en på 0,0167 mg/kg. Et antal værdier overstiger også PNEC'en på 0,067 mg/kg. Emissioner til spildevand, som var årsag til en risiko for landfødekæden, blev estimeret at være i området 1,65 – 3,30 g/dag. Dette gælder for en 10 årig anvendelse; emissionerne, som var årsag til en risiko fra en enkel anvendelse af slam, blev estimeret til at være 15

- 30 g/dag. Forfatterne konkluderede, at det største område til bekymring var den sekundære forgiftning i vandmiljøet, for både ferskvands- og havmiljøer.

# 7 Human eksponering

Vejene, som leder til en general human eksponering for polyfluorkemikalier, inklusive PFOS, PFOA og telomere, er ikke velkendte (Butenhoff et al., 2006).

## 7.1 Forbrugerprodukter

Bidraget fra forbrugerprodukter, der indeholder disse kemikalier, kan være markant. PFOA og andre polyfluorede kemikalier kan være en del af produkterne enten:

- fordi produktet er behandlet med fluorforbindelser pga. et formål med anvendelsen, eller
- i form af en utilsigtet urenhed, eller
- på grund af nedbrydning af forstadieforbindelser, som f.eks. FTOH.

Det er ikke altid muligt at skelne mellem disse tilfælde, da recepter for tekniske anvendelser for det meste er fortrolige, eller det kan være en aktuel sammensætning af den brugte blanding af aktive forbindelser, som er fortrolig.

Imprægnering af regntøj, tekstiler, telte, fodtøj, møbler og tæpper er blandt de vigtigste anvendelser af polyfluorede kemikalier (se tidligere). Direkte eksponering af hud fra produktanvendelse eller inhalation af aerosoler fra imprægneringsspraydåser kan lejlighedsvis være en vigtig vej for eksponering, men den er svært at kvantificere. Dog har der været målt høje koncentrationer af perfluorede forbindelser i indendørs luft og støv (se ovenfor i afsnit 6.2).

En undersøgelse udført af Dinglasan-Panlilio og Mabury (2006) indikerer muligheden for, at en markant mængde af fluorede alkoholer bliver frigjort som rester fra en lang række af fluorede materialer, som er påført industrielt og tilgængelige i handlen og dermed bidrager markant til den atmosfæriske byrde fra FTOH. Det blev bestemt, at de undersøgte fluormaterialer havde restindhold af fluortelomeralkohol på 0,04-3,8% tørvægt. De syv undersøgte materialer var:

1. Polyfox-L-diol, der ikke er kommercielt tilgængelig, hvori andel af resterne var ca. 65% 8:2 FTOH og 35% 10:2 FTOH.
2. Teflon Advance, der er en pletafviser til tæpper til hjemmebrug, hvori resternes andel var ca. 55% 8:2 FTOH og 30% 10:2 FTOH og 15% 6:2 FTOH.
3. Zonyl FSO-100, der er et industriel overfladeaktivt stof baseret på fluor til maling, politur og andre belægninger, hvori resternes andel var ca. 55% 6:2 FTOH, 25% 8:2 FTOH og 15% 10:2 FTOH.
4. Zonyl FSE, der er et industriel overfladeaktivt stof baseret på fluor til maling, politur og andre belægninger, hvori resterne udgjorde ca. 50% 6:2 FTOH, 45% 8:2 FTOH og 5% 10:2 FTOH.
5. Motomaster Windshield Washer fluid with Teflon, hvori resterne var ca. 50% 6:2 FTOH og 40% 8:2 FTOH samt 5% 10:2 FTOH.
6. 8:2 Methacrylate (monomer), hvori restindholdet var ca. 100% 8:2 FTOH.

7. 3M Scotchgard Rug og Carpet Protector, hvori restindholdet var ca. 100% MeFOSE, og derfor må være et obsolet produkt.

Denne undersøgelse antyder også, at direkte eksponering af den generelle befolkning for disse forbindelser er sandsynlig, hvis disse materialer anvendes i hjem og afgasser efter behandling af overflader, inklusive tæpper, tekstiler eller papirprodukter. Metabolisme af disse flygtige forstadier kunne så føre til de perfluorsyrer, som er konstateret i menneskeblodprøver verden over (Dinglasan-Panlilio og Mabury 2006).

## 7.2 Lufteksponering

Det daglige indtag af PFOS fra lufteksponering i Japan blev beregnet til 10-100 pg/dag, som ville resultere i 1,2-12 ng/L øget blod plasma koncentration af PFOS (Sasaki et al., 2003).

Den potentielle eksponering af mennesker indendørs for disse kemikalier blev beregnet i undersøgelsen lavet af Shoieb et al. (2005a); se Tabel 7.1.

Tabel 7.1: Beregnet indtag (ng/d) af PFOS derivativer via inhalation og indtag af støv (Shoieb et al. 2005b).

Eksponeeringsvej	Hastighed	10 Percentil	Median	90 Percentil
Inhalation (hankøn)	20 L/min	17	41	127
Inhalation (hunkøn)	19 L/min	16	39	119
Inhalation (barn)	13 L/min	12	27	82
Indtag af støv (voksen)	100 mg/d	5	20	412
Indtag af støv (barn)	200 mg/d	10	44	825

Resultaterne viste, at voksne inhalerer mere PFOS, og børn havde et højere indtag med støv. Baseret på legemsvægt havde børn en 5-10 gange højere PFOS-indtag end voksne. Med hensyn til telomeralkoholer var børnenes indtagelse estimeret til henholdsvis 4,9, 8,0 og 4,6 ng/d for 6:2, 8:2 og 10:2 FTOH (Shoieb et al., 2005b).

## 7.3 Slip-let køkkengrej

Den kemiske resistens, slip-let egenskaber og varmestabiliteten af fluorpolymerer (polytetrafluorethylen, PTFE, Teflon<sup>®</sup>) har medført adskillige anvendelser i tandlægepraksis og forbrugerprodukter. Den mest velkendte forekomst af perfluorerede kemikalier for offentligheden er nok PFOA som en urenhed i slip-let overfladelaget af fluorpolymerbehandlet køkkengrej, som f.eks. stegepander. DuPont, en af producenterne af polymeren, har selv målt PFOA-indhold på 4-75 µg/kg i køkkengrej af PTFE (Begley et al., 2005). Dog kunne en anden undersøgelse fra DuPont af fluorpolymer-behandlet køkkengrej slet ikke spore PFOA under simulerede madlavningsforhold (Powley et al., 2005).

I en nyere undersøgelse af Sinclair et al. (2007) blev gasfaseudslippet af PFOA, 6:2 FTOH og 8:2 FTOH målt efter opvarmning af nye slip-let stegepander. PFOA blev rapporteret at fordampe ved 189 °C og nedbryde ved >234 °C. PFOA, 6:2 FTOH og 8:2 FTOH blev frigjort til gasfasen med henholdsvis 7-337 ng (11-503 pg/cm<sup>2</sup>), <10-97 ng (<15-204 pg/cm<sup>2</sup>) og 40-298 ng (42-625 pg/cm<sup>2</sup>), pr. pande fra fire mærker af slip-let stegepander ved første brug. Dette tyder på, at rester af PFAS frigøres fra PTFE-belægningen til gasfasen ved normale stegetemperaturer. Gasfasekoncentrationen af PFAS

varierede afhængigt af mærket på stegepanden, som tyder på, at sintringsforholdene (temperatur, tryk og varighed), som er anvendt ved belægningen af fluorpolymerer, kan have en indflydelse på frigørelsen af PFAS. Yderligere blev PFOA sporet i vand, der blev kogt i 10 minutter i sliplet bradepander. En pande i rustfrit stål frigav ikke nogen PFAS selv ved højere temperatur.

Larsen et al. (2005) sporede små mængder af PFOA (op til 140 ppb) i ekstrakter af PTFE, opnået efter at have anvendt tryk og øgede temperaturer på materialet. En senere undersøgelse fra det norske Institut for Folkehelse (The Norwegian Institute of Public Health, 2007) går i yderligere detaljer omkring disse resultater. I et worst-case scenario viste den nye undersøgelse, at et voksent menneske ville blive eksponeret til 66 ng PFOA/kg lgv, når vedkommende drak 100 ml vand, der var kogt i en Teflon-behandlet pande. Det blev dog konkluderet, at selv med en formodet 100% optag af PFOA ville det ikke være nogen betydningsfuld indtagelsesvej for mennesker.

#### 7.4 Imprægnering af papir og afsmidning til fødevarer

Perfluorkemikalier bruges til at behandle papir for at forbedre dets fugt- og spærrende egenskaber. Især plejer papirer, der bruges i kontakt med mad og foder med højt fedtindhold, at blive behandlet med fluortelomere eller fluortelomer-baserede papirtilsætningsstoffer/belægninger for at undgå oliepletter eller gennemblødning af olie gennem papiret. Indpakning til fødevarer kan være en vigtig kilde til perfluorerede kemikalier i mennesker (Renner, 2007b).

Typisk er disse fluortelomerpapirbelægninger/tilsætningsstoffer enten lavmolekylære fluortelomere, som er blandinger af  $C_6$ -,  $C_8$ -,  $C_{10}$ - og  $C_{12}$ -perfluorkemikalier, eller høj-molekylære polymere med fluortelomer-baserede sidekæder (Begley et al., 2005; D'Eon og Mabury, 2007).

Fluortelomer-baserede papirbelægnings/tilsætningsformuleringer kan før påførelse på papir have et meget højt PFOA-indhold (88.000-160.000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), men under normale påføringsmetoder vil denne mængde af PFOA blive fortyndet ca. 300 gange i det endelige papirprodukt (Begley et al., 2005).

Før 2000 viste f.eks. en canadisk undersøgelse af fast food sammensætninger, at mere end 55% af disse indeholdt *N*-ethylperfluorooctansulfonamid (*N*-EtFOSA). Det højeste målte niveau (23,5 mg/kg) var i en pizza. Nedbrydningsproduktet eller urenheden PFOS blev også sporet i tre prøver. De fleste prøver efter 2000 var fri for disse forureninger, fordi fluortelomere siden da har erstattet PFOS (Tittlemier et al., 2003, 2006).

En velkendt forekomst af fluorkemikalier og telomere er som tilsætningsstof (mg kvantiteter) i fedttætte popkornsposer til mikroovn, hvorfra kemikalierne kan frigives gradvist under mikrobølgeopvarmningen og sive ind i maden eller findes i dampene (Sinclair et al., 2007). En af de tre undersøgte mærker frigav 16 ng PFOA, 223 ng 6:2 FTOH og 258 ng 8:2 FTOH. En anden frigav ikke spor. I det højt forurenede mærke indholdet indpakningspapiret syv PFCAer (PFPeA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA og PFDoA) og de to telomere i koncentrationer fra 0,4-4,7 ng/cm<sup>2</sup> før madlavningen.

## 7.5 Fødeindtagelse

Fødeindhold kan være en anden eksponeringsvej. En undersøgelse fra Polen (Falandysz et al., 2006) beretter om højt niveau af fluorkemikalier i torsk og edderfugl fra Østersøen. Mennesker fra Gdansk, som spiste meget fisk fra Østersøen, havde omkring tre gange højere niveauer af fluorkemikalier i deres blod end en referencebefolkning.

## 7.6 Drikkevand

En japansk undersøgelse har vist, at indtagelse af drikkevand fra en forurenede flod kan føre til en markant forøget daglig indtagelse på 0,2-1 mg PFOS/dag og kan indeholde 8-16 µg PFOS/L til blodserumsniveauerne og resultere i en 25-50% stigning i normale niveauer (Harada et al., 2003). New Jersey's Afdelingen for Miljøbeskyttelse har for nyligt anbefalet et drikkevandsgrænseværdi på 0,04 µg/L (Renner, 2007a).

## 7.7 Generelle eksponeringsscenarier

I en nylig PhD-afhandling blev de samlede eksponeringer til PFOS og PFOA i mennesker vurderet ved at bruge en Scenarie-Baseret Risikovurdering (SceBRA) (Horowitz 2007). Den modellerede gennemsnitlige samlede indre eksponering af PFOS i denne undersøgelse var i området fra 17 ng/kg lgv/dag (voksne) til 66 ng/kg lgv/dag (børn). Den vej, der bidrager mest til den indre eksponering til PFOS i voksne, er indtagelse af føde (>98%). Den modellerede indre eksponering til PFOA er i området 1 ng/kg lgv/dag (voksne) til 4 ng/kg lgv/dag (børn). For PFOA er vejen for indtagelse af føde også hovedbidragsyder (>75%) til den samlede indre eksponering. Oral eksponering fra hånd-til-mund-kontakt med tæpper og tilfældig indtagelse af støv bidrager i et vist omfang til eksponeringen af småbørn, rollinger og børn. Undersøgelsen konkluderer, at eksponeringerne, som er modelleret med SceBRA, og eksponeringerne, som er udledt fra målte blodserumsniveauer, stemmer godt overens for PFOS, men for PFOA er de modellerede eksponeringer en størrelsesorden lavere end de eksponeringer, som er udledt fra de målte blodniveauer. Mulige forklaringer er enten oversete eller undervurderede (indeklime?) eksponeringsveje eller bidrag fra forstadieforbindelser, som ikke er blevet inkluderet i Horowitz-undersøgelsen.



## 8 Niveauer af polyfluoralkylstoffer i menneskevæv

Fluorkemikaliers fysisk-kemiske egenskaber dækker et stort spektrum. De mest forekommende i miljøet og mennesket er de endelige nedbrydningsprodukter af sulfonamider og telomerer: Perfluoralkylsulfonater og perfluoralkylcarboxylater. Disse kemikalier har i modsætning til de fleste andre persistente organiske forureninger (POP) en lille affinitet til fedtstoffer i fedtvæv, men binder til proteiner i cellemembranerne. Derfor vil akkumuleringen i kroppen hovedsagelig være i proteinrige dele, som f.eks. blod og indre organer, som lever, nyrer og milt. En omfattende redegørelse, der diskuterer kontrol og toksikologiske fund til perfluoralkylsyre, er for nyligt blevet offentliggjort (Lau et al., 2007).

Den kvantitative bestemmelse af perfluorede kemikalier i miljø- og menneskeprøver er ikke noget let arbejde. Det inkluderer forskellige ekstraherings og oprensningstrin før instrumentanalyse. En sammenlignende undersøgelse viste store variationer i resultater fra forskellige prøvetyper mellem laboratorier (van Leeuwen et al., 2006).

### 8.1 Niveauer i modermælk

Skønt modermælk hovedsageligt opkoncentrerer lipofile forureninger, er fluorkemikalier også blevet fundet i modermælk, men i meget lavere niveauer end i blod. Udvikling af fast-fase ekstraktionsmetoder gjorde det for nyligt muligt at analysere disse lave niveauer i mælk. I den første pilotundersøgelse af to modermælksprøver fra USA blev der kun sporet PFPA (1,56 ng/mL) i en prøve og PFHxA (0,82 ng/mL) (Kuklenyik et al., 2004). I en senere undersøgelse fra Kina af 19 individuelle modermælksprøver blev der fundet ekstremt lave koncentrationer af 6 fluorkemikalier i alle prøver og tre andre i nogle få prøver (So et al. 2006b). En sammenfatning af data er vist i Tabel 8.1:

Tabel 8.1: Perfluoralkylforbindelser i modermælk i Kina (So et al. 2006b).

	Antal prøver med sporbart indhold	Gennemsnitlig koncentration (pg/mL)	Område (ng/L)
PFBS	2/19	2,0	<1,0-2,5
PFHxS	19/19	20,5	4,0-100
PFOS	19/19	121	45-360
PFHxA	1/19	7,6	<1,0-7,6
PFHpA	7/19	4,9	2,6-6,7
PFOA	19/19	106	47-210
PFNA	19/19	18,1	6,3-62
PFDA	19/19	7,2	3,8-15
PFUnA	19/19	19,0	7,6-56

De relative høje koncentrationer af PFHxS og PFUnA er bemærkelsesværdige. Den første skulle som C<sub>6</sub>-forbindelse ikke undergå bioakkumulering, og den anden kunne være et nedbrydningsprodukt fra 10:2 fluortelomerer. Der var en sammenhæng mellem indtagelse af fisk og højere niveauer af fluorkemikalier i modermælk. Ved den kraftigste eksponering blev det daglige indtag af PFOS+PFOA i en brystbarn beregnet til 47 ng/kg lgv og evalueret som en mulig sundhedsrisiko for spædbarnet.

Den nyeste undersøgelse er fra Sverige (Kärrman et al., 2007). Kun PFOS og PFHxS var til stede i alle modermælksprøver. I ni sammensatte prøver af blandet mælk fra mange individuelle mødre fra forskellige byer, primært Uppsala, fra årene 1996-2004 viste gennemsnitsniveauer i perioden for PFOS på 0,051 ng/mL. PFOA blev ikke bestemt i disse prøver, men PFNA forekom i tre prøver. Undersøgelsen inkluderede også en afpasset sammenligning mellem niveauer i mælk og blodserum fra 12 mødre. De gennemsnitlige niveauer af PFOS i serum og mælk var henholdsvis 20,7 og 0,201 ng/mL, og således 100 gange lavere niveauer i modermælk end i blod. Det højeste PFOS-niveau i modermælk i denne undersøgelse var 0,465 ng/mL; hvis et spædbarn har et dagligt indtag af 150 mL mælk/kg lgv, vil dette svare til et dagligt indtag af 70 ng fluorkemikalier/kg lgv – noget over en foreløbig fastsat referencedosis på 25 ng/kg lgv/dag.

En pilotundersøgelse i Tyskland inkluderede 19 friske modermælkeprøver fra München og 38 arkiverede prøver fra Leipzig (Völkel et al., 2007). Niveauerne for PFOS rangerede mellem 28 og 309 pg/mL med en median på 119 pg/mL. Yderligere blev 13 frosne mælkeprøver fra Győr, Ungarn, analyseret. PFOS-niveauerne var højere og på 96-639 pg/mL med en median på 330 pg/mL. PFOA blev kun fundet i 11 ud af 70 prøver, hvori niveauerne var mellem 201-460 pg/mL (detektionsgrænse: 200 pg/mL).

I en anden mindre tysk undersøgelse af 12 sammenblandede mælkeprøver fra Hannover-området samlet i 2000-2004 blev hverken PFOS, PFOSA eller PFHxS detekteret (grænse 0,1-0,4 ng/mL). På den anden side blev der fundet overraskende høje niveauer af PFHxA (område 7,5-22,7 ng/mL) og PFOA (område 4,1-12,7 ng/mL) (Suchenwirth et al., 2006).

Skønt koncentrationer af PFC'er i modermælk er relativt lave, så kan udsættelsen af det brystnære barn være betydningsfuldt, men de lave koncentrationer af stofferne i modermælk betyder at blodprøver er bedre til monitorering.

## 8.2 Niveauer i menneskeblod

I blodet er perfluorkemikalier hovedsageligt bundet til serumproteiner, især albumin (Jones et al., 2003b). I de fleste undersøgelser er blodserum analyseret, mens andre analyserer fuldblod eller blodplasma. Når man sammenligner sådanne undersøgelser, er det vigtigt at tage hensyn til, at resultaterne vil afhænge af, hvilken fraktion, der bliver analyseret. I en japansk undersøgelse blev koncentrationer af PFOS målt i fuldblod og serum fra de samme personer. Det viste, at niveauerne i serum var to til tre gange højere (område: 19-41 ng/mL; gennemsnit: 27 ng/mL) end i fuldblod (område: 5-14 ng/mL; gennemsnit: 11 ng/mL) (Taniyasu et al., 2003). En anden undersøgelse af Ehresman et al. (2007) viste, at forholdet mellem plasma og serum for PFHxS, PFOS og PFOA var 1:1 uafhængigt af koncentrationsniveauer. Forholdet mellem serum/plasma til fuldblod var,

uafhængigt af den anvendte antikoagulant, ca. 2:1. Forskellen mellem plasma, serum og fuldblod svarer til den volumenforskydning røde blodlegemer, som ikke tiltrækker disse kemikalier, fremkalder. Røde blodlegemer bidrager generelt til 41-45% af vægten af blodet.

### 8.2.1 Erhvervsmæssig eksponering

Perfluorkemikalier i menneskeblod er i årtier blevet detekteret i individer, som var eksponeret via deres erhverv, og de erhvervsmæssige niveauer kan være 100-1000 gange højere end niveauerne for den generelle befolkning. For eksempel indeholdt blodet fra en arbejder, der håndterede ammoniumsaltet af PFOA, op til 71 µg organisk fluor/ml blod (Ubel et al., 1980). Senere fandt man ud af, at serum PFOS-koncentrationerne blandt produktionsarbejdere i PFOS-relaterede processer udgjorde i gennemsnit 0,5-2 ppm (mg/L) med et interval på <0,1-12 ppm (Olsen et al. 2003ab). De oprindelige gennemsnit for blodserumkoncentrationerne af PFOS, PFHxS og PFOA samlet i 1998 fra en gruppe på 24 pensionerede produktionsarbejdere, der arbejdede med fluorkemikalier, var 799 ng/mL for PFOS, 290 ng/mL for PFHxS og 691 ng/mL for PFOA (Olsen et al., 2007a).

Landmænd og havnearbejdere fra Polen havde samme blodniveauer af perfluorkemikalier som en referencebefolkning, så arbejdere bliver ikke generelt eksponeret for disse kemikalier i høj grad (Falandysz et al., 2006).

### 8.2.2 Eksponering af den generelle befolkning

Der er to produktionsmetoder til at syntetisere polyfluoralkylkemikalier. Den elektrokemiske fluoreringsproces (ECF) resulterer i en blanding af linære og forgrenede isomere, men telomeriseringsprocessen vil kun resultere i linære isomere. Isomerfordelingen af perfluorcarboxylater i menneskeblod kan bruges til at identificere eksponeringskilden.

PFC'er er knyttet til serum proteiner, og serum har derfor højere forureningsniveauer end fuldblod. Derfor er det bedst at måle disse kemikalier i blod serum eller plasma. Ikke desto mindre er fuldblod analyseret i en række undersøgelser. Resultater herfra er ikke direkte sammenlignelige, da fuldblodsniveauer vil være 2-3 gange lavere end serumniveauer.

#### **8.2.2.1 USA niveauer**

I den første undersøgelse af 65 kommercielt tilgængelige serumprøver fra mennesker var gennemsnitsniveauet af PFOS 28,4 ng/mL, med et interval på 6,7-81,5 ng/ml; PFOA og PFHxS blev kvantificeret i halvdelen af prøverne, og PFOSA kun i en prøve, og på meget lavere niveauer (Hansen et al., 2001).

Blodserum fra 31 amerikanske bloddonorer i alderen 5-74 år blev analyseret for fluorkemikalier af Olsen et al. (2003a). PFOS blev bestemt i alle på nær én prøve, og koncentrationerne rangerede mellem <6,1 og 58,3 ng/mL. Gennemsnittet af de positive prøver for PFOS var 18,3 ng/mL, og det gennemsnitlige forhold mellem serum og lever var 1:3. I blodserum var de gennemsnitlige niveauer for PFOA, FOSA og PFHxS henholdsvis 3,1, 4,5 og 2,4 ng/mL. Kun nogle få prøver havde niveauer af PFOSA og PFHxS over kvantificeringsgrænserne.

En større undersøgelse karakteriserede PFOS og seks andre relaterede fluorkemikalier i serumprøver taget i 2000-2001 fra 645 voksne amerikanske bloddonorer fra byer i seks stater (Olsen et al., 2003b). Niveauerne rangerede

fra den lavere bestemmelsesgrænse på 4,1 til 1,656 ng/mL (ppb) med et geometrisk gennemsnit på 34,9 ng/mL. Gennemsnittet var lidt højere blandt mænd end kvinder, men der blev ikke fundet noget markant forskel mht. alder. Niveauerne af de andre fluorkemikalier var en størrelsesorden lavere. Gennemsnittene af PFOA, PFHxS, PFOSAA (*N*-ethylperfluorooctansulfonamidacetat, oxideringsprodukt af *N*-EtFOSE) og M570 (oxideringsprodukt af perfluorooctansulfonamidethanol) i seks byer var henholdsvis 4,3-5,3, 1,8-2,2, 1,6-2,1 og 1,3-1,4 ng/mL. PFOSAA og M570 blev betragtet som markører af forbrugerrelateret eksponering.

I en undersøgelse af en ældrebefolkning (238 personer i alderen 65-96) i Seattle var området af PFOS i blodet <3,4-175 ng/mL med et geometrisk gennemsnit på 31 ng/mL (Olsen et al., 2004). Dette blev betragtet som inden for det normale område (30-40 ng/mL) for individer, som ikke blev eksponeret via deres erhverv. De ældste individer havde lidt lavere koncentrationer, men der blev ikke noteret nogen forskelle mellem kønnene. I undersøgelsen rangerede niveauerne af PFOA, PFHxS, PFOSAA og M570 mellem henholdsvis <1,4-16,7 ng/mL (gennemsnit: 4,2 ng/mL), <1,4-40,3 ng/mL (gennemsnit: 2,2 ng/mL), <1,6-21,1 ng/mL (gennemsnit: 1,5 ng/mL) og <1,0-6,6 ng/mL (gennemsnit: 1,2 ng/mL).

Serumprøver samlet i juli 2003 fra 20 voksne fra Atlanta, GA, indeholdt alle PFOS (gennemsnit: 56 ng/ml; område: 3,6-164 ng/mL), PFOA (gennemsnit: 4,9 ng/mL; område: 0,2-10,4 ng/mL), PFHxS (gennemsnit: 3,9 ng/mL; område: 0,4-11,2 ng/mL), PFNA (område: 1,3-4,4 ng/mL) og Me-PFOSA-AcOH (område: 0,4-5,2 ng/mL). PFOSA, PFDA, PFUnA og Et-PFOSA-AcOH blev bestemt i endda lavere niveauer i de fleste prøver, men ikke i alle (Kuklenyik et al., 2004).

Niveauerne af PFOS og PFOA i 100 serumprøver fra år 2000 og 40 plasmaprøver samlet i 2005 fra bloddonorer i Minneapolis-St. Paul blev sammenlignet i en ny undersøgelse af Olsen et al. (2007b) for at checke, om produktionsstopet af PFOS havde haft en påvirkning af blodniveauerne. Det viste sig, at det geometriske gennemsnit for PFOS på 33,1 ng/mL i 2000 faldt til 15,1 ng/mL eller det halve i 2005. Det samme sket for PFOA med et gennemsnit på 4,5 ng/mL i 2000 og 2,2 ng/mL i 2005.

Calafat et al. (2006a) har målt 11 perfluorkemikalier i 23 arkiverede, sammenblandede serumprøver samlet fra 1990-2002 på forskellige steder i landet. Koncentrationerne af PFOS rangerede 13,8-56,5 ng/mL (gennemsnit 31,1 ng/mL), af PFOA 2,8-23,7 ng/mL (gennemsnit 11,6 ng/mL) og af PFHxS <0,3-3,1 ng/mL (gennemsnit 2,0 ng/mL).

I en anden undersøgelse af 54 sammenblandede serumprøver samlet fra 1.832 deltagere i "2001-2002 National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES)" var gennemsnitskoncentrationerne af PFOS blandt ikke-latinamerikanske hvide mænd og kvinder henholdsvis 40 ng/mL og 24 ng/mL og højere end for både non-latinamerikanske sorte mænd (18 ng/mL) og kvinder (18 ng/mL) eller mexicansk-amerikanske mænd (14 ng/mL) og kvinder (11 ng/mL) (Calafat et al., 2006b). En lignende forskel blev set for PFOA men på lavere niveauer; blandt ikke-hispanic hvide mænd og kvinder henholdsvis 7 ng/mL og 4 ng/mL, og højere end for både ikke-latinamerikanske sorte mænd (3,6 ng/mL) og kvinder (2,85 ng/mL) eller mexicansk-amerikanske mænd (3 ng/mL) og kvinder (2 ng/mL). I en senere undersøgelse undersøgte den samme forskergruppe 1.562 NHANES

serumprøver fra de tidligere år 1999-2000 for andre varianter end køn og etnisk afstamning som blev bestemt tidligere (Calafat et al., 2007a). Konklusionen var, at højere uddannelse var forbundet med højere PFAS-niveauer, men alder havde ingen betydning.

I en opfølgingsundersøgelse blev 2.094 serumprøver fra NHANES 2003-2004 analyseret, og PFOS, PFOA, PFHxS og PFNA blev detekteret i >98% af prøverne (Calafat et al., 2007b). Geometriske gennemsnitskoncentrationer i 2003-2004 var markant lavere end i 1999-2000 for PFOS (32%), PFOA (25%) og PFHxS (10%), men gennemsnitsniveauet for PFNA var steget 100%.

#### **8.2.2.2 Niveauer i Canada**

I en pilotundersøgelse af PFOS, PFOSA og PFOA i 56 canadiske serumprøver var det samlede PFOS-indhold mellem 3,7 til 65,1 ng/mL med et gennemsnit på 28,8 ng/mL. Koncentrationerne af PFOA (område: <1,2-7,2 ng/mL) var en størrelsesorden lavere end det for PFOS og blev kun fundet i 29% af prøverne (Kubwabo et al., 2004).

En undersøgelse af 16 canadiske blodserumprøver viste, at de lineære isomere dominerede med 98%, således må PFCA'er komme fra telomerisering (De Silva og Mabury, 2006). Lige-nummererede PFCA'er havde højere koncentrationer end ulige-nummererede i modsætning til i de arktiske pattedyr; den højeste koncentration af PFCA var af PFOA (gennemsnit: 4,4 ng/g).

#### **8.2.2.3 Niveauer i Japan**

Koncentrationer af PFOS i fuldblod fra 10 japanske frivillige indsamlet i juni 2002 rangerede mellem 2-14 ng/mL med et gennemsnit på ca. 8 ng/mL (Taniyasu et al., 2003).

Mere end 200 serumprøver, samlet i 2002-2003 fra byerne Kyoto, Yokote og Taiwa, blev undersøgt af Harada et al. (2004). Gennemsnitsniveauerne for PFOS og PFOA i serum rangerede fra henholdsvis 3,5 til 28,1 ng/mL og fra 2,8 til 12,4 ng/mL. Højeste niveauer af PFOS og PFOA blev målt i et område med kendt forurening af overfladevand.

Harada et al. (2004, 2007) har berettet om resultaterne fra analysering af 100 historiske blodserumprøver fra Kyoto, Japan, i perioden 1983-1999, som viste, at PFOA-koncentrationerne steg mere end 4 gange i den periode og fortsatte med at stige, mens niveauerne for PFOS nåede et fast højt niveau i de sene 1980'ere. Produktionen af fluorpolymere i Japan steg i den samme periode med 3,5 gange. Niveauerne blev påvirket af adskillige faktorer. Køn og beboelsesområde er de mest indflydelsesrige faktorer, mens alder og rygerstatus ikke var så vigtig. Generelt havde mænd 50-100% højere koncentrationer end kvinder.

Mere end 100 serumprøver samlet i 2003-2004 fra 10 byer viste også store geografiske forskelle (Harada et al., 2007). Med hensyn til PFOS var de geometriske gennemsnitsniveauer i mænd mellem 10,7 ng/mL (område: 3,7-17,6 ng/mL) i Sendai til 29,3 ng/mL (område: 22,2-37,7) Osaka. Den højeste koncentration var 92,2 ng/mL i en prøve fra Akita. Niveauer af PFOA var meget lavere med gennemsnitsniveauer i mænd fra 3,0 ng/mL (område: 0,4-7,8 ng/mL) i Sendai til 14,5 ng/mL (område: 10,7-19,8 ng/mL) i Osaka.

#### **8.2.2.4 Niveauer i Kina**

I Kina varierede niveauerne sig med tid og sted. I en undersøgelse (Yeung et al., 2006) blev 85 prøver af fuldblod samlet fra ni byer analyseret. Gennemsnitskoncentrationen af PFOS var størst i prøver samlet fra Shenyang (79,2 ng/mL) i den nordlige del af landet og mindst i prøver fra Jintan (3,72 ng/mL) ved Yangtze Floden. PFHxS var det anden mest forekommende perfluorstof. Der var store forskelle i koncentrationsprofilerne af de forskellige fluorkemikalier imellem de ni byer. I en senere undersøgelse fra den samme forskergruppe blev fem blodprøver fra hver af de fire byer analyseret for 10 perfluorkemikalier (Yeung et al., 2007). PFOS var langt den mest forekommende forbindelse – ca. 90% af indholdet i de tre byer med højt niveau. Jintan havde igen de laveste niveauer af PFOS (gennemsnit: 5,04 ng/mL; område 1,5-12,8 ng/mL) sammenlignet med (gennemsnit: 13,8 ng/mL; område 4,04-21,2 ng/mL), Guizhou (gennemsnit: 20,7 ng/mL; område 7,78-46,2 ng/mL) og Shenyang (gennemsnit: 56,3 ng/mL; område 35,7-12,8 ng/mL).

#### **8.2.2.5 Niveauer i Sverige**

I en undersøgelse fra Sverige blev 66 fuldblodprøver, indsamlet i årene 1997-2000 fra den generelle befolkning, analyseret for 12 fluorforbindelser med kædelængde fra 4 til 14 kulstofsatomer (Kärman et al., 2004). PFOS, PFOA, PFOSA, PFHxS og PFNA blev fundet i 92-100% af prøverne, mens spor af PFDA og PFDaA blev fundet i 65% af prøverne. Foruden dette blev PFDS, PFHxA, PFDaA og PFTeA detekteret i 3-8% af prøverne. Niveauer af PFOS dominerede med et område på 1,7-37 ng/mL og et gennemsnit på 18,2 ng/mL. Den gennemsnitlige sum af alle perfluorede forbindelser var 24,6 ng/ml.

En senere undersøgelse af blodserum fra 12 mødre indsamlet i 2004 i Uppsala var seks ud af syv perfluorede kemikalier til stede i alle serumprøver (Kärman et al., 2007). Det var PFOS (område: 8,0-48 ng/mL; gennemsnit: 20,7 ng/mL), PFHxS (område: 1,8-11,8 ng/mL; gennemsnit: 4,7 ng/mL), PFOA (område: 2,4-5,3 ng/mL; gennemsnit: 3,8 ng/mL), PFNA (område: 0,43-2,5 ng/mL; gennemsnit: 0,80 ng/mL), PFDA (område: 0,27-1,8 ng/mL; gennemsnit: 0,53 ng/mL) og PFUnA (område: 0,2-1,5 ng/mL; gennemsnit: 0,40 ng/mL). Yderligere var der spor af PFOSA til stede i 9 prøver. Medianerne var generelt lidt lavere end gennemsnittene.

#### **8.2.2.6 Niveauer i Norge**

I blodserum fra 35 forbrugere af fisk fra en forurennet sø i Norge blev niveauerne af ni fluorstoffer målt (Thomsen et al. 2006). Mænd havde højere niveauer end kvinder. De samlede resultaterne var PFOS (område: 11-62 ng/mL; gennemsnit: 30 ng/mL), PFHxS (område: 0,32-2,2 ng/mL; gennemsnit: 1,2 ng/mL), PFOA (område: 1,3-7,4 ng/mL; gennemsnit: 3,4 ng/mL), PFNA (område: 0,56-4,6 ng/mL; gennemsnit: 1,5 ng/mL), PFDA (område: 0,23-3,1 ng/mL; gennemsnit: 0,67 ng/mL) og PFUnA (område: 0,2-7,7 ng/mL; gennemsnit: 1,5 ng/mL). PFDaA, PFOSA og Me-PFOSA-AcOH blev fundet i nogle af prøverne i niveauer tæt på detektionsgrænsen.

#### **8.2.2.7 Niveauer i Danmark**

En nylig undersøgelse af Fei et al. (2007) angiver resultaterne af PFOS og PFOA i 1.399 blodplasmaprøver samlet i perioden marts 1996 – november 2002 blandt en gruppe gravide kvinder i Danmark. Gennemsnitsniveauerne af PFOS og PFOA var henholdsvis 35,3 ng/mL (område: 6,4-106,7 ng/mL) og 5,6 ng/mL (område: <1,0-41,5 ng/mL).

Serumkoncentrationerne af ni perfluorerede forbindelser (PFOS, PFOA, PFOSA, MeFOSA-AcOH, EtFOSA-AcOH, PFHxS, PFNA, PFDA og PFDoA) er blevet målt i to grupper af indbyggere på Færøerne. (Kato et al., 2007). Den første gruppe inkluderede prøver fra 12 mødre indsamlet i 2000 og prøver fra deres 5 år gamle børn indsamlet i 2005. Mediankoncentrationer for PFOS var henholdsvis 23,7 og 16,3 ng/mL; således havde børnene lavere niveauer. Koncentrationer af andre forureninger var meget lavere: henholdsvis 2,4 og 4,5 ng/mL for PFOA. Den anden gruppe bestod af 103 børn på 7 år, og prøverne blev indsamlet i 1993 -1994. Mediankoncentrationen af PFOS var 29 ng/mL og for PFOA 5,5 ng/mL.

#### **8.2.2.8 Niveauer i Tyskland**

I 2005 i Tyskland (Bayern) blev 356 prøver af blodplasma fra blodbanker analyseret for PFOS og PFOA (Fromme et al., 2007). For mænd rangerede niveauerne for PFOS fra 2,1-55 ng/mL med en median på 13,7 ng/mL, og PFOA-niveauerne rangerede fra 0,5-19,1 ng/mL med en median på 5,7 ng/mL. For kvinder var niveauerne lidt lavere med PFOS rangerende fra 2,5-30,7 ng/mL med en median på 10,9 ng/mL, og PFOA rangerende fra 1,5-16,2 ng/mL med en median på 4,8 ng/mL. For kvinderne steg niveauerne markant med alderen.

#### **8.2.2.9 Niveauer i Polen**

Fuldblod fra en referencegruppe af 15 donorer fra Gdansk i Polen indsamlet i 2003 blev analyseret for 11 fluorkemikalier (PFBS, PFHxS, PFOS, PFOSA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA og PFDoA) (Falandysz et al., 2006). Alle stoffer, undtagen PFBS, blev kvantificeret i alle prøverne. Koncentrationerne var højest for PFOS og PFOA. Resultaterne vises i Tabel 8.2:

Tabel 8.2: Niveauer af fluorkemikalier i polsk blod (Falandysz et al., 2006)

	PFHxS	PFOS	PFOSA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA
Gennemsnit ng/mL	0,51	16	0,44	0,03	0,17	3	0,61	0,2	0,11	0,016
Interval	0,17-1,0	6,7-46	0,05-0,9	0,004-0,065	0,017-0,47	1,3-5,2	0,03-1,5	0,09-0,51	0,04-0,3	0,006-0,038

#### **8.2.2.10 Niveauer i Italien**

Corsolini og Kannan (2004) analyserede 50 serumprøver fra Siena, Italien, for PFOS, PFOSA, PFHxS og PFOA. De fleste prøver indeholdt PFOS (gennemsnit: 4,3 ng/mL), en tredjedel indeholdt PFHxS (gennemsnit 1,7 ng/mL), og 10% indeholdt PFOSA (gennemsnit: 1,8 ng/mL). PFOA blev ikke detekteret, men detektionsgrænsen var også ret høj (3 ng/mL).

#### **8.2.2.11 Niveauer i Sri Lanka**

Ret høje niveauer af perfluorerede kemikalier blev fundet i blod fra Sri Lanka (Guruge et al., 2004). Niveauerne i hovedstaden Colombo var lidt højere end dem fra et landområde. Maksimale serumkoncentrationer var 18 ng PFOS/mL og 23 ng PFOA/mL.

Koncentrationer af 12 perfluorstoffer (PFOS, PFOSA, PFBS, PFHxS, PFOA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFNA, PFDA, PFUnA og PFDoA) blev analyseret 30 prøver af blodserum og sædvæske fra Sri Lanka (Guruge et al., 2005). PFBS, PFOSA og PFPeA var under detektionsgrænserne. Seks af disse stoffer (PFOS, PFHxS, PFOA, PFNA, PFDA og PFUnA) blev fundet i

alle serumprøver, mens kun PFOS og PFHxS var til stede i sædvæsken. Der var ingen forskelle mellem blodniveauer i folk, der boede i hovedstaden Colombo (PFOS gennemsnit: 7,8 ng/mL; område: 1,5-18,2 ng/mL og PFOA gennemsnit: 9,54 ng/mL; område: 0,6-22,8 ng/mL) og i konventionelle tearbejdere fra et landområde (PFOS gennemsnit: 6,3 ng/mL; område: 1,8-17,5 ng/mL og PFOA gennemsnit: 9,06 ng/mL; område: 1,9-23,5 ng/mL). Dog havde de økologiske tearbejdere på landet lavere niveauer (PFOS gennemsnit: 0,96 ng/mL; område: 0,3-1,33 og PFOA gennemsnit: 0,53 ng/mL; område: 0,2-0,89 ng/mL). De generelle gennemsnitsniveauer var 5,0 ng/mL for PFOS, 0,57 ng/mL for PFHxS, 6,4 ng/mL for PFOA, 0,17 ng/mL for PFNA, 0,09 ng/mL for PFDA og 0,11 ng/mL for PFUnA. Således er PFOA-niveauerne i Sri Lanka højere end niveauerne for PFOS.

#### **8.2.2.12 Niveauer i Korea**

I Korea blev 50 fuldblodprøver fra Daegu, den fjerdestørste by i Korea, analyseret (Yang et al., 2004; Kannan et al., 2004).

Gennemsnitskoncentrationen af PFOA (88 ng/mL) var højere end koncentrationen af PFOS (15 ng/mL). Der var ingen afhængighed af køn og alder. Mærkelig nok var PFOA kun bestemt i 19-25% af disse prøver. Dette kan forklares ved individuel eksponering fra en lokal kilde.

#### **8.2.2.13 Niveauer i Peru**

Calafat et al. (2006a) målte 11 perfluorstoffer i serumprøver samlet i 2003 fra 44 indbyggere fra Trujillo i Peru. De blev kun bestemt i mindre end 25% af prøverne. 95<sup>th</sup> percentilen for serumkoncentrationer af PFOS var 1,0 ng/mL, af PFOA var 0,3 ng/mL og af PFHxS 0,4 ng/mL.

#### **8.2.2.14 Niveauer i Arktis**

I Arktis er menneskeblodniveauer generelt lavere end i industrialiserede områder. I tolv plasmaprøver fra Bodø i Norge, Naryan Mar i Nordrusland og Taimyr i Sibirien blev lave niveauer af 16 perfluorerede forbindelser bestemt (Odland 2006). Højeste niveauer (median 16 ng/mL; max. 49 ng/mL) blev fundet for PFOS i Nordrusland fulgt af Norge (median 16 ng/mL; max. 28 ng/mL); laveste niveauer i Sibirien (median 9 ng/mL; max. 14 ng/mL). For PFOA var niveauerne meget lavere og næsten de samme de tre steder (median 2 ng/mL; max. 6 ng/mL). For PFNA var niveauerne i Nordrusland (median 6 ng/mL; max. 16 ng/mL) ca. fem gange højere end de andre steder. PFHxS, PFHpS, PFOSA, PFHpA, PFDA, PFUnA, PFDoA og PFTrA havde median niveauer på 0,1-1,5 ng/mL. Resten af stofferne (PFPS, PFNS, PFDS, EtFOSA og PFHxA) havde medianniveauer på 0,002-0,04 ng/mL. The levels of PFOS were much higher than levels of the more well-known chlorinated and brominated contaminants.

Tilstedeværelsen af perfluorerede forbindelser i 23 arkiverede sammenblandede prøver af blodplasma fra kvinder i den nordlige befolkning i Canada blev undersøgt af Tittlemier et al. (2004). Gennemsnitsniveauerne var 36,9 ng PFOS/mL og 2,2 ng PFOA/mL. Alle prøver indeholdt også PFNA (0,11-1,98 ng/mL), mens 70% af prøverne indeholdt sporbare niveauer af PFHpA, og kun en prøve indeholdt PFHxA. Der var ikke nogen forskel mellem niveauerne i inuit og kaukasiske indbyggere, som der er for PCB og dioxin, så kilden til eksponeringen kunne ikke være føden.

#### **8.2.2.15 Internationale sammenligninger**

OECD har lavet en oversigt over PFOS og PFOA-niveauer i menneskeblod samlet fra forskellige lande fra 1998-2000. De gennemsnitlige PFOS-niveauer



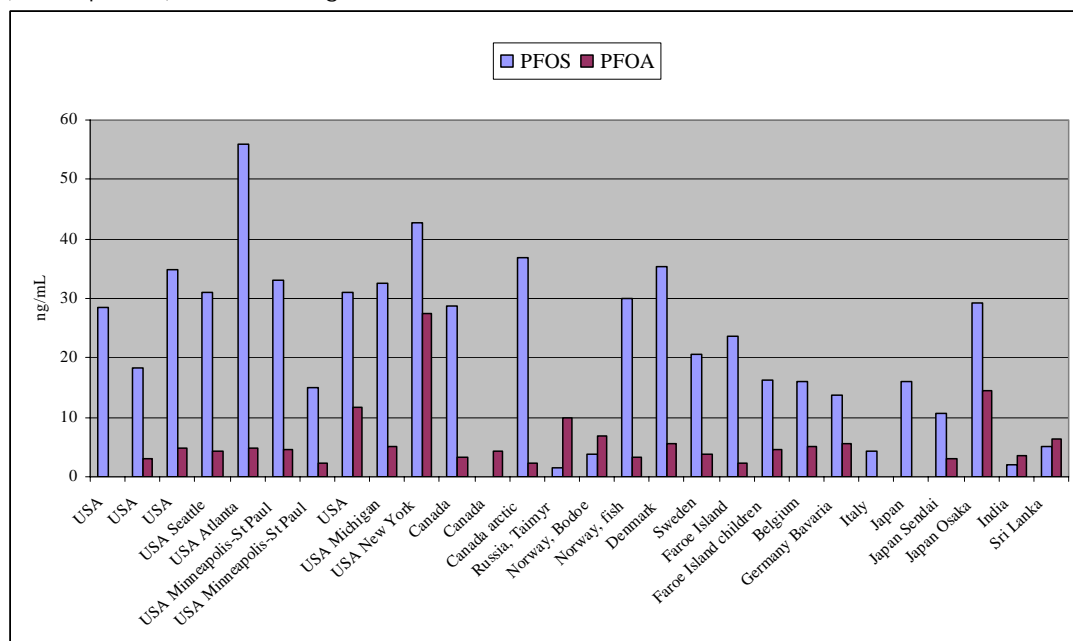
rangerede fra 17-53 ng/mL for PFOS og 3-17 ng/mL for PFOA (OECD 2002).

PFOS og andre perfluorstoffer blev bestemt i blodserum fra den generelle befolkning i USA, Indien og Italien af Kannan et al. (2003). PFOS-niveauer (gennemsnit: 32 ng/mL) i amerikanere er 7-8 gange højere end i italienere, som igen har dobbelt så høje niveauer i forhold til indere. I størstedelen af prøverne fra USA blev PFHxS, PFOA og PFOSA også detekteret (gennemsnit: henholdsvis 3,9, 5,1, og 3,4 ng/mL). På den anden side havde en tredjedel af prøverne fra Italien og Indien sporbare niveauer af PFHxS, men PFOA og PFOSA kun var sporbare i nogle få eller ingen prøver. Koncentrationen af PFNA og PFDA var mellem 0,5 og 1 ng/mL. Der blev ikke set nogen variation i køn eller alder.

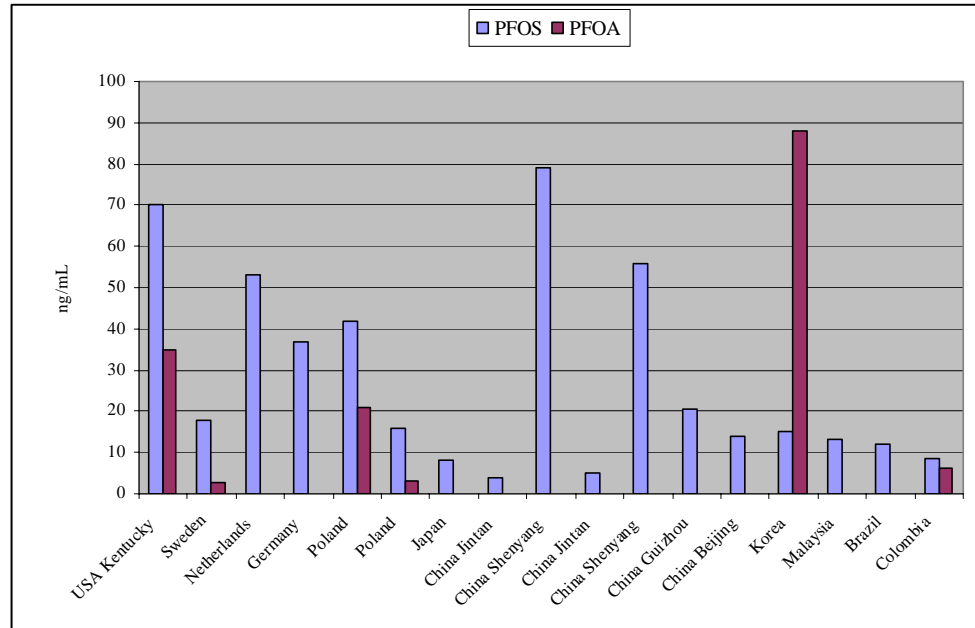
En anden undersøgelse af Kannan et al. (2004) berettede om koncentrationer af perfluorerede forbindelser (PFOS, PFHxS, PFOA, PFOSA) i 473 blod/serum/plasma-prøver fra 9 lande (USA, Columbia, Brasilien, Belgien, Italien, Polen, Indien, Malaysia og Korea). I alle lande, udover Korea, var PFOS langt den dominerende forurening med gennemsnitsværdier rangerende fra 66 ng/mL i Kentucky, USA, og til 2,3 ng/mL i Indien.

Figur 8.1 og Figur 8.2 viser data fra forskellige lande af PFOS og PFOA i henholdsvis blodserum/plasma og fuldblod. Adskillelsen i to diagrammer skyldes at fuldblodniveauer vil være 2-3 gange lavere end serum og plasmaniveauer, fordi PFC'er er knyttet til serum proteiner.

Figur 8.1: Gennemsnitlige koncentrationer af PFOS og PFOA i menneskeblod (serum/plasma) fra forskellige lande.



Figur 8.2: Gennemsnitlige koncentrationer af PFOS og PFOA i fuldblod fra forskellige lande.



De højeste koncentrationer ses i USA, Kina og Korea.

### 8.2.2.16 Sammenfatning og konklusion

Blodkoncentrationer af PFC'er er blevet målt i mange lande men mest i USA, hvor niveauerne generelt er høje. I alle lande undtagen Korea, er PFOS blevet bestemt i meget højere koncentration end de andre PFC'er. Typiske gennemsnitlige serum koncentrationer af PFOS i industrialiserede lande er 20-30 ng/mL med maksimum niveauer på mindre end 100 ng/mL. I landområder er serumniveauerne oftest mindre end 10 ng PFOS/ml. Den næstmest forekommende PFC er normalt PFOA med typiske gennemsnitlige serumkoncentrationer på 3-5 ng/mL. Nogle af de højeste PFOS blodniveauer (2-3 gange de typiske niveauer) i den almindelige befolkning blev konstateret i industriområder i USA og Kina. Foreløbige resultater fra Danmark tyder på lidt højere koncentrationer end i vore nabolande med gennemsnitlige PFOS koncentrationer i blod serum på 35 ng PFOS/mL og med en maksimumskoncentration på 107 ng/mL.

### 8.2.3 Navlestrengsblod

Perfluorerede forbindelser blev undersøgt i moderblod og i navlestrengsblod i 15 gravide japanske kvinder. PFOS-koncentrationer i moderblod rangerede fra 4,9 til 17,8 µg/L, hvorimod disse i navlestrengsblod rangerede fra 1,6 til 5,3 µg/L, eller en tredjedel af moderniveauerne. PFOA blev kun bestemt i 3 af de 15 moderprøver med koncentrationer rangerende fra 0,5 til 2,3 µg/L. PFOA blev ikke detekteret i nogen prøve (Inoue et al., 2004).

Niveauer af perfluorerede forbindelser i blodplasma fra navlestreng (arkiverede sammenblandede prøver) fra kvinder i den nordlige befolkning i Canada var ca. halvdelen af moderblodet eller lidt højere end fundet i Japan (Tittlemier et al., 2004).

Midasch et al. (2007) bestemte PFOS og PFOA i moderblod og navlestrengsblodplasma fra 11 tyske mødre. Koncentrationer af PFOS i moderblod rangerede fra 7,8-16,4 ng/mL med en median på 13,0 ng/mL. I

navlestrengsblodet rangerede PFOS-koncentrationerne fra 3,3-9,5 ng/mL med en median af 7,3 ng/mL; således var næsten halvdelen af moderblodet som målt i Canada. Med hensyn til PFOA var niveauerne i navlestrengsblodet meget lavere og rangerede fra 1,5-4,0 ng/mL med en median på 2,6 ng/mL, og overraskende var niveauerne i navlestrengsblodet lidt højere end moderblodet med et område på 1,5-4,6 ng/mL og en median på 3,4 ng/mL.

Apelberg et al. (2007a) analyserede navlestrengsserum fra 299 nyfødte født i Baltimore, USA, I 2004-2005, for 10 polyfluorforbindelser. PFOS og PFOA blev detekteret i alle prøver med geometriske gennemsnitskoncentrationer på henholdsvis 4,9 ng/mL og 1,6 ng/mL.

En sammenligning af PFOS og PFOA i 200 moderblodplasmaprøver og 50 blodplasmaprøver fra navlestreng i Danmark 1996-2002 viste, at de gennemsnitlige niveauer i moderblodet af PFOS (29,9 ng/mL) var 2½ gang niveauerne i navlestrengsblodet (11,0 ng/mL). Forskellen var meget mindre for PFOA, der havde de nedre gennemsnitsniveauer på 4,5 ng/mL i moderblodet og 3,7 ng/mL i navlestrengsblodet (Fei et al., 2007).

Som det ses så er niveauer af PFC'er i navlestrengsblod omkring halvdelen af niveauet i modernens blod. Det betyder at en vis del passerer moderkagen.

### 8.3 Niveauer i sæd

Ret høje niveauer af perfluorede kemikalier blev fundet i blod og sæd fra Sri Lanka (Guruge et al., 2004). Niveauerne i hovedstaden Colombo var lidt højere end i et landområde. Niveauerne i sæd var ti gange lavere end i blodserum. Maksimale blodserumskoncentrationer var 18 ng PFOS/mL og 23 ng PFOZ/mL.

### 8.4 Niveauer i leveren

Levere fra 31 amerikanske bloddonorer blev analyseret for fluorkemikalier af Olsen et al. (2003a). PFOS-koncentrationer fra lever rangerede mellem <4,5 til 57 ng/mL, med i ca. halvdelen af leverprøverne var niveauerne under grænsen for kvantifikation. Gennemsnittene af de positive prøver var 28,0 ng/g ww for leveren. Det gennemsnitlige forhold mellem serum og lever var 1:3. Kun en lever havde målbart indhold af PFOA.



## 9 Toksicitet i mennesker

En gammel undersøgelse af kemiske fabriksarbejdere, der blev eksponeret til fluorkemikalier i luften (op til 3,9 mg/m<sup>3</sup>) i årevis, viste, at disse arbejdere havde ca. 100 gange højere niveauer af organisk fluor i deres blod (1-71 mg/L serum) end mennesker fra den generelle befolkning. Dog skyldtes ingen sygdomspåvirkninger en eksponering til disse fluorkemikalier. Halveringstiden af PFOA i disse arbejdere blev vurderet til at være 18-24 måneder (Ubel et al., 1980).

En nylig undersøgelse af 24 pensionerede fluorkemikalie-arbejdere viste, at gennemsnitshalveringstiden i menneskeblod var 5,4 år for PFOS, 8,5 år for PFHxS og 3,8 år for PFOA (Olsen et al., 2007a). Halveringstiderne af de fluorerede kemikalier i den generelle befolkning, som er 10-100 gange mindre kontaminerede end for de pensionerede arbejder, kan dog være længere.

Udskillelse igennem nyrerne af PFOA og PFOS er næsten ubetydelig i mennesker (Harada et al., 2005), hvilket betyder, at disse kemikalier forlader blodet via fordeling til indre organer som f.eks. leveren og nyrer. Opholdstiderne i disse organer er ikke kendt, men må være meget længere.

### 9.1 Biokemiske påvirkninger

Fund i dyrestudier antyder, at PFOA indvirker på hormonale tilstande og metabolisme af fedtstoffer i mennesker. Dog er der ikke blevet observeret markante korrelationer mellem serumniveauer af PFOA (gennemsnit: 5-7 mg/L) og noget biologisk parameter i ammoniumperfluorooctanoat udsatte fabriksarbejdere (Olsen et al., 1998, 1999, 2000).

### 9.2 Cancer

Et retrospektiv gruppedødelighedsstudie over en arbejdsstyrke, der producerede perfluorooctansulfonylfluorid (PFOSF), rapporterede om en overvægt af blærekræft baseret på 3 dødsfald (SMR 12,77) ved jobs med høj eksponering (Alexander et al., 2003).

Arbejdere ved en PFOA-produktionsfabrik i USA, hvis serumsniveauer havde et gennemsnit på 5 ppm, havde ingen øgning i cancerdødelighed relateret til PFOA (Olsen et al., 2004). Olsen et al. (1998) konkluderede, at der var rimelig sikkerhed for, at der ikke var markante hormonale ændringer forbundet med PFOA i serumsniveauer målt blandt disse mandlige produktionsmedarbejdere.

### 9.3 Udviklingstoksicitet

I en undersøgelse af Apelberg et al. (2007b) blev forholdet mellem PFOS og PFOA-koncentrationerne og svangerskabsuge, fødselsvægt og -længde undersøgt, og konklusionerne var, at reduktioner i fødselsvægt, ponderal index og i hovedomkreds kunne være relateret til PFOS og PFOA-koncentrationer

ved vaginale fødsler. En lignende omvendt relation vedrørende moderens PFOA-koncentration og barnets fødselsvægt blev fundet af Fei et al. (2007).

# 10 Dyreforsøg og *in vitro* tests

## 10.1 Toxicokinetic og metabolisme

### 10.1.1 Optagelse

PFOS og PFOA (som ammoniumsalt) optages let og hurtigt i rotters mavetarmkanal og lunger, og toksiske koncentrationer af PFOA optages gennem kaniners hud (Lau et al., 2004; Kennedy et al., 2004; Hinderliter et al., 2006). Ca. 93% af en oral dosis af PFOA givet til rotter, blev absorberet, og de højeste blodniveauer blev nået 1-2 timer efter dosering (Hundley et al. 2006). Også en oral dosis af 8:2 FTOH absorberes let i rotter, men hudsabsorberingen var ubetydelig. Den maksimale koncentration i blodet forekom 1 time efter oraldosering, og den aftog hurtigt med en halveringstid på mindre end 5 timer (Fasano et al., 2006).

### 10.1.2 Bioomdannelse

PFOA og PFOS betragtes begge som værende metabolisk inaktive (Clark et al., 1973). Andre perfluoralkylsyrer med kortere eller længere alkylkæde har lignende egenskaber. Deres forstadier og funktionelle derivativer vil slutteligt blive omdannet til deres basissyrer. For eksempel omdannes 8:2 fluortelomeralkoholen og dens phosphater let til PFOA, PFNA og andre stofskifteprodukter i mus og rotter (Hagen et al., 1981; Kudo et al., 2005; Fasano et al., 2006; Henderson og Smith, 2007; D'Eon og Mabury, 2007). Omdannelsen i rotteleverceller katalyseres af cytochrom P-450 enzymsystemer (Martin et al., 2005).

Omkring 20% af en oraldosis på 100 ppm EtFOSE omdannes i hanrotter til PFOS (Thomford et al., 2002). Rottelevers microsomale fraktion nedbryder også EtFOSE via de-alkylering til PFOSE og videre til PFOSA og sluttelig til PFOS (Xu et al., 2004).

### 10.1.3 Akkumulering

PFOA og PFOS binder til proteiner og akkumulerer – mere eller mindre afhængig af dyrearter og køn – i forskellige kropsvæv, hovedsagelig i blod, lever og nyrer i udsatte dyr (i alt 88% i hanrotter), men også i lunger, hjerte, hud, testikler (3% i hanrotter) og hjerne (Vanden Heuvel et al., 1992; Austin et al., 2003; Hundley et al., 2006). Akkumuleringen i fedtvæv og muskler er minimal.

Kudo og medarbejdere (2001) undersøgte PFCA'er med forskellig kædelængde ( $C_7$  -  $C_{10}$ ) i hanrottelever. Resultatet viste, at jo længere en kæde, desto mere af forbindelsen blev akkumuleret i leveren.

### 10.1.4 Eliminering

Er PFOA en gang absorberet i kroppen, elimineres PFOA som den frie carboxylsyre hovedsageligt med urinen og i mindre omfang i fæces. Derfor er

eliminering via nyrerne kritisk for detoksificering af disse stoffer (Vanden Heuvel et al., 1991).

Den biologiske halveringstid for PFOA i hanrotter efter intravenøs administration var 5,6 dage. Det var 70 gange længere tid end den tilsvarende halveringstid i hunrotter, som var 2 timer. Forskellen skyldes hovedsageligt forskellen i nyreudskillelsen, som blev markant reduceret af probenezid, hvad der tyder på, at PFOA udskilles af organiske anionbærere. Kastrering af hanrotter forårsagede en stigning på 14 gange i nyreudskillelsen, så den blev sammenlignelig med hunrotter. Stigningen blev reduceret igen ved behandling med testosteron. Behandling med estradiol øgede også nyreudskillelsen, og i hunrotter fik fjernelse af æggestokke nyreklaringen til at stige (Kudo et al., 2002). Elimineringen af PFOA øges med alderen i hunrotter, men ikke i hanrotter (Hinderliter et al., 2006).

Perfluorcarboxylsyrer (PFCA) med en kortere kulstofkædelængde end PFOA elimineres hurtigere i urinen. Rækkefølgen var PFHpA (0,10/0,05 dage) > PFOA (5,6/0,08 dage) > PFNA (30/2,4 dage) > PFDA (40/59 dage) for han/hunrotter (Kudo et al., 2001; Ohmori et al., 2003). Kønsforskelle i udskillelsen var mest markant for PFOA.

Den kønsrelaterede eliminering af PFOA varierer mellem dyrearter (Hundley et al., 2006). I hamstre er det modsat, hvad det er i rotter. Han- og hunhamstre udskiller henholdsvis 99% og 58% af en dosis på 5 dage. I mus og kaniner var der ingen forskel for kønnene, og mus havde en langsom udskillelse som hanrotter, og kaniner havde en hurtig udskillelse som hunrotter. I hunde var plasmahalveringstiden af PFOA ca. 20 dage i hanhunde og det halve i hunhunde.

The elimination halveringstider i han- og hun *Cynomolgus* aber for PFOA var henholdsvis 33 dage og 21 dage, og urinen var den vigtigste udskilningsrute (Butenhoff et al., 2004a). PFOS har en langsommere udskillelseshastighed, og halveringstiden af PFOS i *Cynomolgus* aben var ca. 200 dage (Seacat et al., 2002a; Andersen et al., 2006).

Efter en oraldosering af 8:2 FTOH blev hovedparten af det <sup>14</sup>C-mærkede stof udskilt med fæces, og 37-55% forekom som 8:2 FTOH. En mindre del (1%) blev udskilt som PFOA i urinen (Fasano et al., 2006).

## 10.2 Toksikologi

### 10.2.1 Akut toksicitet

Den akutte dødelige toksicitet er moderat svarende til en klassificering som sundhedsskadelig. PFOS er mere toksisk end PFOA. Oral rotte LD<sub>50</sub> for PFOS er 250 mg/kg lgv (3M, 1999), og for PFOA er oral rotte LD<sub>50</sub> mellem 430 og 1800 mg/kg (Kennedy et al., 2004). For PFOA og PFDA er LD<sub>50</sub> for rotter udsat intraperitonealt henholdsvis 189 og 41 mg/kg. Således er PFDA meget mere toksisk og har senvirkninger (Olson og Anderson, 1983). Generelt stiger toksiciteten af de testede perfluorkemikalier med længden af alkylkæden.



### 10.2.2 Påvirkninger på leveren

Toksikologiske undersøgelser har vist, at leveren er det primære målorgan for POFS og PFOA, og kropsvægttab, forøget levervægt, levercellehypertrofi og ændret fedtstofskifte med reduktion i serum-cholesterol er tidlige udtryk i forsøgsdyr (Kennedy et al. 2004; Seacat et al. 2003).

Det ikke-observerede uønskede bivirkningsniveau (NOAEL) for leverpåvirkninger i hanrotter, der blev eksponeret for PFOS i føden i 14 uger, var 5 mg/kg/dag (Seacat et al., 2003). NOAEL og LOAEL for leverpåvirkninger af PFOA i hanrotter, der blev udsat via foderet i 13 uger, var henholdsvis 0,06 og 0,64 mg/kg/d (Perkins et al., 2004). En anden gentagen-dosis undersøgelse bestemte en LOAEL på 0,3-1 mg/kg for PFOA i hanrotter, og forgrenede isomere af PFOA havde lavere toksicitet end linære isomere (Loveless et al., 2006).

PFDA, der har en længere kæde end PFOA, var mere toksisk i rotter, hamster, mus og marsvin (van Rafelgheim et al., 1987; Kawashima et al., 1995). Rotter ser ud til at tolerere noget højere leverkoncentrationer af PFOS end aber, fordi NOAEL i en 6 måneder lang abeundersøgelse var 0,15 mg/kg/d (Seacat et al., 2002a). PFOA med en LOAEL på 3 til 10 mg/kg/d er markant mindre levertoksisk i aber end PFOS, og angrebepunktet er forskelligt (Butenhoff, 2002a). Den eneste effekt i aben ved de anførte doser var leverforstørrelse.

### 10.2.3 Toksikologisk mekanisme

PFOA og PFOS fremkalder hepatomegaly, som er karakteriseret ved en subcellulær proliferation af cellebestanddele som fx "smooth endoplasmic reticulum", mitochondrier, men mest udpræget peroxisomer. De observerede ændringer i leveren kunne være resultatet af processen: "peroxisom proliferation", en velkendt toksikologisk mekanisme i gnavere. Den kan forårsage fedtlever, blokering af energiproduktionen (oxidative phosphorylation) i mitochondrier, og reduktion af cirkulerende skjoldbruskkirtlens hormoner. Induktion af "peroxisom proliferation" og forekomst af godartede levertumorer er forbundet med aktivering af hormon receptoren: Peroxisome proliferator-activated receptor- $\alpha$  (PPAR $\alpha$ ). Dette er en af de tre isoformer af PPAR, som koder med separate gener og udtrykkes forskelligt i forskellige væv, og findes i alle pattedyrsarter, der er undersøgt til dags dato. Ligander for PPAR er i stor udstrækning blevet udviklet til behandling af forskellige sygdomme, deriblandt forstyrrelser af fedtstofskiftet og sukkersyge. Nogle kolesterol-dæmpende præparater, opløsningsmidler og miljømæssige kemikalier er ligander for PPAR $\alpha$  og kan forårsage "peroxisom proliferation", for eksempel clofibrate, ftalater, chloroform, perchlorethylen, trichlorethylen, HFC-123 og MTBE. Mennesker udviser ikke samme tegn på leverforgiftninger af disse kemikalier, som er fundet i gnavermodeller (Peraza et al., 2006).

Denne PPAR-receptor er højst sandsynligt endemålet for PFOA og PFOS i både gnavere og mennesker (Vanden Heuvel et al., 2006). Polyfluorsyrer er analoge ligander til naturlige langkædede fedtsyrer og kan fortrænge dem i biokemiske processer og i receptorer som f.eks. PPAR $\alpha$ . Aktiveringen via PFOA og PFOS er mere selektiv men mindre kraftig. PFOA er mere egnet end PFOS ved aktiveringen af PPAR $\alpha$ , og mus er mere modtagelige end mennesker (Takacs og Abbott, 2007).

PFOA nedsætter immunsystemets effektivitet gennem tilførsel af PPAR og forstærker den IgE-formidlede overfølsomhedsreaktion på ovalbumin, og på denne måde kan det provokere astma (Fairley et al., 2007).

Perfluorcarboxylsyrer (PFCA), især PFOA, PFNA og PFDA, er meget kraftige peroxisome proliferators i gnaverlevere og påvirker mitochondriale, microsomale og cytosoliske enzymer og proteiner, der er involverede i fedtmetabolismen (Ikeda et al., 1985; Vanden Heuvel, 1996; Upham et al., 1998; Kudo et al., 2000).

PFOS er mindre reaktiv som peroxisome proliferator i gnavere, og EtFOSE har ingen indvirkning (Berthiaume og Wallace, 2002). PFBA har en mindre indvirkning på indikatorer af "peroxisom proliferation" (Ikeda et al., 1985).

Forskellene mellem dyrearter er store for PFDA. "Peroxisom proliferation" var størst i mus og næsten fraværende i marsvin. Dog var akkumuleringen af små fedtdråber i leverceller mere udtalte i hamstere og marsvin end i rotter og mus, der blev eksponeret for PFDA (van Rafelgheim et al., 1987).

Stigning i hepatisk fedtsyre  $\beta$ -oxideringsaktivitet (acyl-CoA oxidase) er en biokemisk målestok af "peroxisom proliferation". Kudo og medarbejdere (2001) undersøgte PFCAer med forskellig kædelængde ( $C_7 - C_{10}$ ) i mænds lever. Resultatet indikerede, at leverkoncentrationen og ikke kædelængden var afgørende, men jo længere kæde, desto mere af forbindelsen blev akkumuleret i leveren. I mus med mangel på vitamin A havde PFOA en stærkere indvirkning og forårsagede en stigning på 3-6 gange i  $\beta$ -oxideringen af fedtsyrer (Sohlenius et al., 1995).

I en *in vitro* test blev forskellige perfluorkemikalier testet for interferens med det leverfedtsyrebindende protein (L-FABP). Det kraftigste kemikalie var PFOS, fulgt af EtFOSA, EtFOSE og PFOA (Luebker et al., 2002). Denne interferens kan bidrage til toksiciteten af disse kemikalier.

#### 10.2.4 Toxicogenomic

Toxicogenomic analyse er i stand til at forudsige toksicitet og patologiske reaktioner, klassificere kemikalier, og belyse toksicitetsmekanismer. En sådan analyse viste, at PFOA og PFOS havde "peroxisome proliferator-activated receptor- $\alpha$  (PPAR $\alpha$ )" agonist-lignende indvirkninger på gener der koder for enzymer involveret i fedtstofskiftet og fedtsyrebalancen (Shipley et al., 2004; Martin et al., 2007). Det resulterer f.eks. i

- Nedregulering af gener for kolesterol biosyntesen, hvad der betyder et *in vivo* fald i serum kolesterol, og
- forstyrrelse af gener for metabolisme af skjoldbruskkirtelhormoner, som betyder en formindskelse af skjoldbruskkirtelhormonniveau i serum *in vivo*.

Guruge et al. (2006) brugte en microarray-teknik til at undersøge reguleringen af gener i lever fra hanrotter, der var behandlet med overdoser af PFOA. Over 500 genudtryk blev ændret markant. De fleste kategorier af inducerede opregulerede gener var de, som var involveret i transport og metabolisme af fedtstoffer, især fedtsyrer. Andre inducerede gener var involverede i cellekommunikation, binding, vækst, apoptose, veje for hormonregulering, proteolyse og peptidolyse og signaltransduktion.

I lunger og lever på PFOA-eksponerede musefostre blev ekspresionen af gener relateret til fedtsyreomsætningen ændret (Rosen et al., 2007). Det var især tydeligt i lever fra foster, og også gener forbundet med fedtstoftransport, ketogenese, glucosemetabolisme, lipoproteinmetabolisme, kolesterolbiosyntese, steroidmetabolisme, galdehyresyntese, phospholipidmetabolisme, retinolmetabolisme, proteosomaktivering og betændelse. De fleste ændringer var forbundet med PPAR $\alpha$  receptoren.

#### 10.2.5 Påvirkninger på cellemembraner

Til trods for dens lipofobiske karakter kan PFOS og i mindre grad PFOA fordele sig i model bi-lag og cellemembraner, hvor det forårsager ændringer i membranstruktur og funktion med øget fluiditet. Interaktion med lungeoverfladestoffer, som f.eks. dipalmitoylphosphatidylcholin (DPPF), kan være en mekanisme, ved hvilken PFOS forårsager perinatal dødelighed i dyrestudier (Xie et al., 2007). Orienteringen af PFAS-molekylerne i membraner er med den funktionelle gruppe bundet til membranproteiner og med fluorkulstof halen stikkende ud som hår (Roon et al. 2006).

Nogle af de observerede effekter af perfluorforbindelser kan skyldes forandringer i cellemembranens fluiditet, som er en målestok for den relative mobilitet af cellemembranens phospholipid bi-lag. Denne selektivt permeable cellemembran danner den første barriere, som beskytter cellen fra eksogene påvirkninger. Påvirkninger på status af gennemtrængelighed af cellemembranen kunne spille en vigtig rolle i formidlingen af de uønskede bivirkninger af nogle forureningsstoffer. I nogle *in vitro* analysesystemer øgede PFOS – men ikke den kortere kæde PFBS og PFHxS – på en doseringsafhængig måde markant membranfluiditeten fra fiskeleukocyter og reducerede mitochondriernes membranpotential bestemt af flowcytometri (Hu et al., 2003).

PFOA, PFOS og EtFOSE forårsagede en lille stigning i mitochondriernes indermembran, svarende til en ændring i membranfluiditeten af et overfladeaktivt stof (Starkov og Wallace, 2002).

#### 10.2.6 Påvirkning af energiproduktionen i mitochondrier

PFOS, PFOA, PFOSA, PFOSAA, EtFOSA, EtFOSE og EtFOSAA havde alle evnen til at forstyrre mitochondrial respiration *in vitro*. PFOSA var den kraftigste hæmmer af oxidativ phosphorylering (Schnellmann og Manning, 1990; Starkov og Wallace, 2002).

I laboratorietests stopper *N*-acetylperfluorooctansulfonamider (PFOSAA, EtFOSAA) energiomsætningen i mitochondrier ved at forårsage "the mitochondrial permeability transition". PFOA havde en lille påvirkning, mens PFOS og EtFOSE ingen påvirkning havde (O'Brien og Wallace, 2004).

#### 10.2.7 Påvirkning af intercellulær kommunikation

"Gap junction intercellular communication" (GJIC) er den vigtigste måde, som intracellulære signaler overføres på, og det er således vigtigt for normal cellevækst og celfunktion. Brist i denne kommunikation kan føre til fosterbeskadigelse, nervesygdom, barnløshed, sukkersyge, autoimmune forstyrrelser, cancer og andre sygdomme (Trosko et al., 1998).

Upham og medarbejdere (1998) viste, at perfluorcarboxylsyrer med kulstofskædelængde på 7-10 hurtigt og reversibelt *in vitro* kan hæmme "gap junction intercellular communication" på en dosis-afhængig måde. Den langkædede PFDA hæmmer kraftigere end PFOA.

I forskellige testsystemer (*in vitro* og *in vivo*) hæmmer både PFOS, PFOSA, og PFHxS – men ikke PFBS – "gap junction intercellular communication" dosis-afhængigt, og denne hæmning indtraf hurtigt og var reversibel (Hu et al., 2002).

Cellepåvirkninger, som f.eks. cellemembranskrøbelighed og "gap junction communication", er to af de hypotetiske forklaringer på påvirkninger af disse fluorforbindelser.

#### 10.2.8 Påvirkning af fosterudvikling mv.

PFOA og PFOS kan krydse moderkagebarrieren i gnavere og kan konstateres i moderkage, fostervand og foster. Koncentrationen af PFOA i fosterblodplasma på dag 21 i drægtighedsperioden var ca. halvdelen af koncentrationen i moderdyrets plasma. Overførsel med moderdyrets mælk sker også efter fødslen, men koncentrationen af disse fremmedstoffer i mælk fra gnavere er ca. ti gange lavere end i blod (Hinderliter et al., 2005).

PFOA og PFOS kan påvirke fosterudviklingen i rotter og mus *in vivo*. PFOS er mere toksisk end PFOA. Disse påvirkninger inkluderer reduktion i fostervægt, ganespalte, anasarka, forsinket knogledannelse af skelettet og hjerteabnormiteter, så vel som dalende neonatal overlevelse efter *in utero* eksponering, gennemsnitligt efterfødselsvægt, ændret mælkekirteludvikling, forkortet svangerskabsperiode, ikke fuldt udviklet lunger med tung vejtrækning og markant forsinkelse i kønslig modning. De strukturelle abnormiteter blev kun fundet i de højeste dosisgrupper ( $\geq 30$  mg/kg/d), hvor de gravide moderdyr havde markante reduktioner i vægtforøgelse og fødeindtagelse samt forøget dødelighed blandt ungerne (Case et al., 2001; Butenhoff et al., 2004b; Kennedy et al., 2004; Grasty et al., 2005; Luebker et al., 2005b; Lau et al., 2003, 2004, 2006; Thibodeaux et al., 2003; White et al., 2007). Samtidig eksponering til PFOS forstærker påvirkningerne (Fuentes et al., 2007).

I et flergenerations undersøgelse af forplantningen i rotter var NOAEL-værdien for PFOS 0,1 mg/kg/d (Luebker et al., 2005a). Ved dette lave moderdosisniveau reducerede den længere kædede forbindelse PFDA dog fødselsvægten markant i mus (Harris og Birnbaum, 1989).

Høje doser af EtFOSE forårsagede reduceret moderlegemsvægt og fostervægt hos gnavere og havde påvirkninger, som var lig med dens metabolit PFOS. Både PFBS og PFHxS er blevet også undersøgt for påvirkninger af udvikling og reproduktion. Eksponering af moderen til PFBS-kaliumsalt gav ikke nogen skadelig påvirkning af fosterudviklingen, og der blev ikke noteret nogen markante ændringer i en flergenerations undersøgelse af rotter ved doser så høje som 1 g/kg. PFHxS er kun undersøgt i et screeningsystem ved lavere doser uden nogen observerede påvirkninger (Lau et al., 2004).

Lignende påvirkninger, som de der blev nævnt for gnavere, kan forekomme i kaniner, der blev eksponeret til PFOS og EtFOSE under svangerskabet. Ikke-effekt niveau (NOAEL) for PFOS i rotter var 0,1 mg/kg/d (Case et al., 2001).

Det er postuleret at, gentagne påvirkninger af lungeoverfladestoffer, som f.eks. dipalmitoylphosphatidylcholin (DPPC), kan være en mekanisme, ved hvilken PFOS forårsager perinatal dødelighed i dyrestudier (Xie et al., 2007).

### 10.2.9 Hormonforstyrrelser

Polyfluorkemikalier kan optræde som hormonforstyrrende stoffer. Eksponering af voksne rotter til PFOA (25 mg/kg lgv med mavesonde) sænkede testosteronniveauet i testiklerne, forøgede østradiolniveauet i blodserum og formindskede den relative vægt af de accessoriske kønsorganer (Cook et al., 1992; Biegel et al., 1995; Biegel, 1997; Shi et al., 2007). Dette kunne forklares ved PFOA's induktion af enzymet leveraromatase, som omdanner testosteron til estradiol. Andre undersøgelser viser ikke sådanne påvirkninger, for eksempel i en 6-måneders oralundersøgelse i aber, hvor daglige doser af PFOA op til 20 mg/kg/dag ikke forårsagede ændringer i sexhormonniveauer (Butenhoff, 2002a).

Nogle polyfluorkemikalier har østrogene påvirkninger i cellekulturtestsystemet "E-screen assay" (Soto et al., 1995). Fluortelomeralkoholer 6:2 FTOH og 8:2 FTOH forårsager for eksempel MCF-7 brystcancerellespredning og opregulerer østrogen receptoren, men PFOS, PFOA og PFNA har ingen østrogenpåvirkning i denne test (Maras et al., 2006; Vanparys et al., 2006).

Påvirkningerne af hormonniveauerne i gnave afspejles i ændringer i testiklerne, hvor eksponering til perfluorooctanoat resulterer i Leydig celle hyperplasi og til sidst udvikling af Leydig celle kirtelsvulster (Biegel et al., 1995). En undersøgelse af påvirkninger af testiklerne i voksne rotter, der blev eksponeret til perfluordodecansyre (PFDoA) viste også en reduceret genekspression af mange gener, der er involveret i transport af kolesterol og produktion af steroider og dermed et reduceret serumtestosteronniveau (Shi *et al.*, 2007). Det ser således ud, at eksponering til PFAS-stoffer kan påvirke udvikling og funktion af Leydig-celler alvorligt i den voksne rotte. Leydig-celler i testiklerne er hovedstederne for testosteron-biosyntesen.

Dette er ret alvorligt, fordi Leydig celle hyperplasi er almindelig blandt sterile mænd (Holm et al., 2003), der, som gruppe, også viser lavere testosteronniveauer sammenlignet med normale kontrolgrupper (Andersson et al., 2004). Nedsat testikelfunktion er blevet forbundet med "testicular dysgenesis syndrom (TDS)" (Skakkebaek et al., 2001). TDS-hypotesen angiver, at *in utero* eksponering for hormonforstyrrende stoffer kan ødelægge testikeludviklingen og føre til reduceret testikelfunktion hos den voksne, med symptomer rangerende fra en moderat reduceret sædkvalitet til testikelcancer. Den bedste dyremodel for TDS består af rotter, der blev eksponeret for langkædede ftalater i en kritisk tidsperiode under udviklingen, hvilket resulterer i testis dysgenese med Leydig celle hyperplasi og gruppering af Leydig cellerne i centrum af testiklerne, hvilket resulterer i reducerede testosteronniveauer og nedsat frugtbarhed hos voksne (Sharpe, 2006; Hallmark et al., 2007).

Den nedsatte Leydig cellefunktion afspejler sig i en reduceret ekspression af gener, der er involveret i transport af kolesterol og steroidogenesis (Liu et al., 2005). Dette har slående ligheder til den rapporterede påvirkning af PFAS-eksponering; det ser dog ud, som om PFAS-forbindelser, i modsætning til ftalater, kan forårsage påvirkningerne hos den voksne.

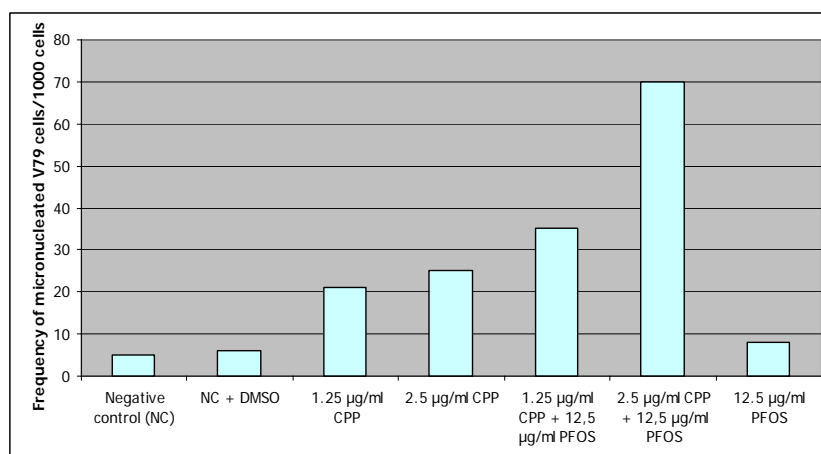
PFOS påvirkede neuroendocrinsystemet i rotter, når hanrotter blev injiceret intraperitonealt med 0, 1 og 10 mg PFOS/kg lgv i to uger (Austin et al., 2003). Parringslysten blev påvirket, serum corticosteron niveauet blev forøget, og serumleptinkoncentrationen og norepinephrinkoncentrationen i hypothalamus blev formindsket.

#### 10.2.10 Mutagenitet

PFOA var ikke-mutagen i Ames testen med fem stammer af *Salmonella typhimurium* og en enkel stamme af *Saccharomyces cerevisiae* (Griffith og Long, 1980). Adskillige andre mutagenitetsundersøgelser af PFOA, offentliggjort af kontraktlaboratorier, understøtter inaktiviteten af PFOA (Kennedy et al., 2004). PFDA er også negativ i Ames testen og adskillige andre testsystemer. PFDA var dog aktiv i et chromosomafvigelsestest ved tilstedeværelse af S-9 mix og i et S-fase DNA syntesetest (Godin et al., 1992).

Polyfluorkemikalier kan alligevel forøge den genotoksiske effekt af andre kemikalier, da PFOS øger gentoksiciteten af cyclophosphamid i micronucleus-testen (Jernbro et al., 2007). Se Figur 10.1:

Figur 10.1: Gentoksicitet af cyclophosphamid (CPP) + PFOS i micronucleus-testen (Efter Jernbro et al., 2007)



Ingen testresultater til belysning af en eventuel genotoksisk effekt af andre polyfluorerede kemikalier blev fundet i den tilgængelige litteratur.

#### 10.2.11 Cancer

I dyreundersøgelser med CD-rotter, en stamme som har en lav spontan forekomst af disse svulster, fremkaldte PFOA en dosis-afhængig stigning i Leydig celle adenomer (Biegel et al., 1995; Liu et al., 1996). Svulsterne kan være et resultat af hormonændringer, fordi en reduceret aromatase aktivitet og en langvarig stigning i serumøstradiol blev observeret (Biegel et al., 2001). Ikke desto mindre klassificerer USA's Miljøstyrelse PFOA som et kræftfremkaldende stof i dyr (US EPA 2002).

Et færdiggjort to-årigt rottefodringsforsøg med PFOS er kun blevet rapporteret kort (Seacat et al., 2002b). En beskeden leversvulstreaktion blev observeret i højdoseringsgruppen på 20 ppm PFOS anvendt som kaliumsalt.

En dosis i foderet på 100 ppm EtFOSE forårsagede en stigning af levercelle adenomer i hunrotter og skjoldbruskkirtel adenomer i hanrotter (Thomford et

al., 2002). Man regner med at omkring 20% af en oraldosis af EtFOSE metaboliseres til PFOS.

#### 10.2.12 Cocktail-effekter

Da eksponering til polyfluorforbindelser er allestedsnærværende for mennesker, tilføjes denne eksponering til alle andre eksponeringer, som mennesker kan opleve. Dette rejser spørgsmålet om mulige blandingseffekter, om perfluorforbindelserne kan forøge skaderne fra andre eksponeringer.

Blandingseffekter er allerede påvist *in vitro* og *in vivo* for østrogene forbindelser (Silva et al., 2002; Tinwell og Ashby, 2004) og for anti-androgener (Birkhoj et al., 2004; Metzdorff et al., 2007), men der er meget få undersøgelser af blandingseffekter af forbindelser med forskellige effektudtryk.

For polyfluorstoffer er der flere rapporter om samvirkninger. Kudo og Kawashima (1997) fandt, at fiskeolie i foderet hindrer PFOA i at fremkalde fedtlever i mus. Co-administration af PFOS og dioxin (TCDD) resulterede f. eks. i en øget cytochrom P450 A1A-ekspression i sammenligning med TCDD alene (Hu et al., 2003).

Det blev ovenfor vist, at gentoksiciteten af cyclophosphamid i micronucleustesten med hamsterlunge V79-celler steg mange gange ved samtidig eksponering for PFOS (Jernbro *et al.*, 2007). Derfor kan polyfluorede kemikalier potentielt øge den kræftfremkaldende effekt af andre kemikalier.

#### 10.3 Struktur-aktivitetsrelationer

De fleste toksikologiske oplysninger er om PFOS og PFOA, hvorimod viden om andre polyfluorkemikalier er sparsom. Kvalitativt ved vi, at PFOS og PFOS-derivater ser ud til at være mere toksiske end PFOA og derivativer. Yderligere stiger persistensen og toksiciteten af perfluorsyrer generelt med kædelængden, og stoffer med forgrenet kæde er mindre toksiske end linære stoffer. For tiden ser der ud til at være utilstrækkelige baggrundsdata til at foretage forudsigelser på baggrund af kvantitative struktur-aktivitets sammenhænge (QSAR) for disse stoffer, men det kan måske blive muligt på et senere tidspunkt.

Det er endnu sværere at lave teoretiske forudsigelser for egenskaberne af de mere komplekse telomere og andre komplekse polyfluorforbindelser, der anvendes i forbrugerprodukter. De tilhører forskellige kemiske klasser og kan i sidste ende nedbrydes eller metaboliseres til perfluorede syrer. Kvalitativt vil det være muligt med nogen sikkerhed at forudsige hvilken perfluorsyre, som den kemiske forbindelse er forstadie til, og OECD har lavet et forsøg i deres liste over stoffer (Kapitel 1.1.4) for at indikere mulige længder (eller omfang af længder) af den fluorede kulstofskæde, der kan opstå som et resultat af nedbrydningen.





# 11 Human risikovurdering

Generelt er viden om toksiciteten af de perfluorede forbindelser ret sparsomme, og det vil tage noget tid og mange indsatser, før vi vil have tilstrækkelig information til evaluering af den fulde konsekvens af de nuværende niveauer i mennesker.

## 11.1 Toksikologisk sammenfatning

PFOA og PFOS kan binde sig til proteiner i blodet og akkumulere i forskellige kropsvæv i eksponerede organismer, deriblandt i lever, nyrer, testikler og hjerne. Halveringstiderne for PFOS og PFOA i menneskeblod er blevet vurderet til omkring 4 år, men hele kropshalveringstiden vil endda være længere, da udskillelsen af disse kemikalier i mennesker er ubetydelig.

Skønt perfluoralkylsulfonsyrer og -carboxylsyrer er tæt relaterede rent strukturmæssigt, frembringer disse kemikalier forskellige biologiske reaktioner *in vitro* og *in vivo*. Den akutte dødelige toksicitet er moderat svarende til en klassifikation som sundhedsskadelig. PFOS er mere toksisk end PFOA, og toksiciteten af perfluorede kemikalier stiger generelt med længden af alkylkæden.

Leveren er det primære målorgan for perfluorforbindelser. PFOS og PFCA'er forårsager "peroxisom prolifération" i leveren hos gnavere samt inducerer forskellige enzymer, der er involveret i fedtstof- og hormonmetabolisme. PFDA med en længere alkylkæde ser ud til at være endnu mere aktivt end PFOA. Toksiske påvirkninger er blevet rapporteret, som f.eks. induktion af fedtlever og afkobling af respirationskæden i mitochondrierne.

Subkronisk eksponering af dyr til PFOS kan føre til markant vægttab fuldt af levertoksicitet og reduktion af serum kolesterol og skjoldbruskhormoner. PFOA og PFOS indvirker også på serumniveauerne af forskellige kønshormoner, f.eks. reduktion af testosteron og stigning af østradiol i rotter. Således optræder det som et hormonforstyrrende stof.

PFOS, PFOSA, PFHxS og perfluorcarboxylsyrer med kulstofkædelængde på 7-10 kan hurtigt og reversibelt inhibere "gap junction intercellular communication" dosis-afhængigt, og PFDA inhibere mere end PFOA. "Gap junction intercellular communication" (GJIC) er den vigtigste måde, som intracellulære signaler overføres på, og det er således vigtigt for den normale cellevækst og cellefunktion. Brist i denne kommunikation kan føre til fosterskader, neuropati, ufrugtbarhed, sukkersyge, autoimmune sygdomme, cancer og andre sygdomme.

Skønt de fluorerede kemikalier ikke synes at være udpræget genotoksiske, forårsager PFOA testikeltumorer, og PFOS og EtFOSE fremkalder leverkræft i forsøgsdyr. USEPA klassificerer PFOA som et kræftfremkaldende stof i dyr.

PFOS forårsager påvirkninger på fosterudviklingen, deriblandt reduceret fostervægt, ganespalte, ødemer, forsinket knogledannelse af skelettet og

abnormaliteter i hjertet. De strukturelle abnormaliteter blev dog fundet i grupperne med den højeste PFOS-dosis, hvor der også blev konstateret markante reduktioner af vægtforøgelsen og fødeindtagelsen hos de drægtige moderdyr. Således kan der sættes spørgsmålstegn ved relevansen af disse påvirkninger. PFOA forårsager også reduceret fødselsvægt, mens PFBS og PFHxS hverken har en markant påvirkning på reproduktionen eller på fosterudviklingen, selv ved høje doser.

Erfaringerne fra arbejdsmiljøet har ikke indikeret nogen uønskede bivirkninger på helbredet blandt udsatte arbejdere, bortset fra et retrospektiv gruppedødelighedsstudie over en arbejdsstyrke, der producerede perfluorooctansulfonylfluorid (PFOSF), hvor der blev rapporteret en overvægt af blærecancer ved jobs med høj eksponering.

Risikokarakteriseringen for den generelle befolkning viser ifølge Butenhoff et al. (2004) en tilstrækkelig margin for eksponering og sikkerhed. Denne vurdering blev dog baseret på data vedrørende forøgelse af levervægten og Leydig celle adenom i dyr, som kan være irrelevant for mennesker.

To nyere undersøgelser af mennesker kæder prænatal eksponering til perfluorerede forbindelser sammen med lavere fødselsvægt og andre effekter, som er konstateret i forsøgdyr (Apelberg et al., 2007b; Fei et al., 2007).

## 11.2 Tolerabelt dagligt indtag

De britiske myndigheders udvalg om toksikologi (U.K. Committee on Toxicity) har i 2006 foretaget følgende risikovurdering af PFOA og PFOS:

- Den laveste NOAEL fundet for PFOA var 0,06 mg/kg lgv/d for forøget levervægt i rotter i et 13-ugers studie. Et fem gange højere niveau på 0,3 mg/kg lgv/d og en usikkerhedsfaktor på 100 for at tillade variation mellem arter og inden for arter blev brugt til at komme frem til den tolerable daglige indtagelse (TDI) for PFOA på 3 µg/kg lgv/d. Denne blev sammenlignet med en anslået fødeindtagelse af PFOA på op til 0,1 µg/kg lgv/d for voksne og 0,3 µg/kg lgv/d for småbørn.
- Den laveste NOAEL fundet for PFOS var 0,03 mg/kg lgv/d for formindsket T3-hormonniveauer i en 26-ugers abeundersøgelse. Den blev brugt til at foreslå en **foreløbig** tolerabel daglig indtagelse (TDI) for PFOS på 0,3 µg/kg lgv/d med brug af en usikkerhedsfaktor på 100 for at tillade variation mellem dyr og mennesker, og variation mellem mennesker. Indtagelsen af PFOS med kosten i Storbritanien blev estimeret til max. 0,2 µg/kg lgv/d i voksne og 0,5 µg/kg lgv/d i 1,5-2,5 år gamle småbørn. Således overskrides denne foreløbige TDI for nogle små børn og er tæt på voksnes gennemsnitlige indtagelse.

Der er mange aspekter i disse risikovurderinger, som man kan sætte spørgsmålstegn ved:

- Den laveste NOAEL for PFOA blev ikke brugt.
- Varigheden af de dyreforsøg, hvorfra de anvendte data blev samlet, var 3-6 måneder. Data fra livstidsdyreforsøg vil sandsynligvis betyde lavere NOAEL. Normalt bruges der en yderligere usikkerhedsfaktor på 10,

når der bruges sub-chronic i stedet for kroniske toksicitetsundersøgelser. Dette er ikke blevet gjort i denne risikovurdering.

- Den konservative tærskeltilgang er brugt for PFOA, selvom PFOA betragtes som et kræftfremkaldende stof i dyr. For kræftfremkaldende stoffer anses det af mange for umuligt at fastsætte en tærskelværdi for effekten
- Usikkerhedsfaktoren på 100, der er anvendt i beregningerne ovenfor mht. ekstrapolering fra dyreforsøg til mennesker, ser ud til at være meget konservativ, fordi halveringstiden for disse kemikalier i menneskeblod er 20-100 gange længere end halveringstiden i gnavere (se Kapitel 9), og der er andre forskelle, som skal medregnes. Kendsgerningen, at udskillelse igennem nyrerne af PFOA og PFOS næsten er ubetydelig i mennesker, modsat en stor aktiv udskillelse i forsøgsdyr (Harada et al., 2005a), betyder, at disse kemikalier i mennesker forlader blodet via fordeling til indre organer og ikke via udskillelse fra kroppen. Dette forøger betragteligt den indre eksponeringstid i kritiske organer og gør risikovurderinger af perfluorerede kemikalier, som er baseret på dyreforsøg, meget vilkårlige og upålidelige.
- Den omtalte maksimale fødeindtagelse i UK er måske ikke typisk for andre lande, og tidstendensen er ikke kendt.
- Mennesker eksponeres for disse kemikalier og deres forstadier fra andre kilder end fødevarer. Nogle undersøgelser har vist, at direkte produktexponering, indendørsluft og husstøv i nogle tilfælde kan være vigtigere. Det skal medtages i vurderingen af om TDI er overskredet eller ej.



# 12 Generel diskussion, konklusioner og anbefalinger

## 12.1 Diskussion, konklusioner og anbefalinger vedrørende den kemiske familie

Gennem de sidste år er der opstået en stigende interesse for en ny type persistente organiske forureninger, som indeholder en alkylkæde på typisk mellem 4 og 12 kulstofsatomer, hvor alle eller de fleste brintatomer er blevet erstattet af fluor. Dette gør kæden meget stabil og så at sige unedbrydelig i miljøet. Stofferne indeholder også en mere reaktiv funktionel gruppe, som kan være en alkohol, en carboxylsyre, en sulfonsyre, en phosphorsyre eller deres derivater.

I dag kender man mere end tusinde polyfluorstoffer. Disse stoffer er overfladeaktive stoffer med en ekstremt lav overfladespænding, og de afviser vand, fedt og snavs, og bruges derfor som overfladeaktive stoffer eller imprægneringsmidler i adskillige industriprodukter og forbrugerprodukter under varenavne som Scotchgard®, Baygard®, Gore-Tex®, Zonyl® og Stainmaster®.

Indtil starten af dette århundrede var de mest brugte polyfluorerede forbindelser PFOS (perfluorooctansulfonat) og PFOS-relaterede forbindelser. Da det blev klart, at disse persistente kemikalier var globale forureningskilder, og høje niveauer blev fundet i isbjørne fra fjerne arktiske området, stoppede produktionen og brugen af disse forbindelser omkring årtusindeskiftet, og et formelt forbud er for nyligt blevet indført i EU. I dag er PFOS blevet erstattet i produkter af enten perfluorstoffer med en kortere kædelængde ( $C_6$  eller kortere) eller andre klasser af mere komplekse polyfluorstoffer, som f.eks. fluortelomeralkoholer (FTOH) og deres derivater.

Disse mere komplekse forbindelser kan være forstadier til og blive nedbrudt til de simple perfluorerede syrer. Fluorcarbon "halen" vil dog bestå.

## 12.2 Diskussion, konklusioner og anbefalinger vedrørende anvendelse af denne undersøgelse

Formålet med dette projekt har været at estimere brugen af polyfluorforbindelser i imprægnering og forbrugerprodukter i Danmark, og at udføre en opdatering af den miljø- og sundhedsvurdering af polyfluorstoffer og deres nedbrydningsprodukter, som tidligere er udført for Miljøstyrelsen (Poulsen et al., 2005).

For at vurdere brugen af fluorforbindelser i forbrugerprodukter i Danmark, er følgende tilgang blevet anvendt. Først blev der udført en søgning i Produktregistret for at bestemme det registrerede brug af disse stoffer i Danmark. Derefter blev adskillige firmaer i Danmark såvel som udenlandske producenter/leverandører af fluorstoffer kontaktet for at få oplysninger til at

lave et estimat over forbruget af fluorkemikalier i forbrugerprodukter i Danmark. Søgninger på Internettet blev brugt som en ekstra informationskilde, og de fundne informationer om niveauet af fluorstoffer i produkter blev kombineret med danske statistiske oplysninger om produktomsætning for at estimere mængden af fluorstoffer i forbrugerprodukter inden for specifikke brugsområder i Danmark.

### ***Resultater af undersøgelsen***

Søgningen i Produktregistret viste et samlet forbrug af fluorstoffer på 16,5 tons. Søgningen var baseret på OECDs foreløbige lister over PFOS, PFAS, PFOA og relaterede forbindelser og kemikalier, som kan nedbrydes til PFCA (OECD, 2006). I alt blev 92 fluorstoffer identificeret i Produktregistret, hvoraf 48 stoffer blev registreret med et forbrug på 0,00 tons (hvilket enten betyder et meget lille forbrug, eller at en forbrugsmængde ikke er blevet registreret, som det skulle have været).

De vigtigste anvendelsesområder (ifølge de rapporterede totaler) var slipmidler, maling og lak, lim, overfladeaktive stoffer og galvanisk-tekniske produkter, som stod for ca. 15 tons af de i alt 16,5 tons. Slipmidler er forbindelser, der bruges i f.eks. støbeforme for at få det støbte plastikprodukt til for eksempel lettere at slippe fra støbeformen. Slipmidler kan dog bruges på f.eks. stegepander for at sikre en slip-let overflade.

Forbruget i områderne: Polér- og plejemidler, imprægningsmidler, rengøringsmidler og overfladeaktive stoffer (ikke-metallisk, f.eks. til papir og pap) udgjorde ca. 0,5 ton (af de sidste 1,5 ton). Dog er disse anvendelsesområder sikkert meget større, da kun kemiske produkter, der er mærket som farlige, skal registreres i Produktregistret.

Produktregistret registrerer ikke alle produkter, der indeholder fluorerede forbindelser, på det danske marked, og de registrerede mængder giver ikke et tilstrækkeligt billede af det samlede salg i Danmark. Ydermere registreres importerede færdigprodukter, som f.eks. regnfrakker, der indeholder fluorerede forbindelser, ikke i Produktregistret.

Som tillæg til søgningen i Produktregistret blev oplysninger fremskaffet fra Danmarks Statistik om omsætningen af forskellige forbrugerprodukter med potentielt indhold af fluorforbindelser. Det estimerede totalforbrug af fluorerede forbindelser i forbrugerprodukter i Danmark er vist i Tabel 12.1.

Tabel 12.1: Den samlede estimerede mængde af fluorstoffer anvendt eller indeholdt i produkter i Danmark

Anvendelsesområde	Min. estimeret mængde af fluorstoffer (kg)	Max. estimeret mængde af fluorstoffer (kg)
Slipmidler	7200	>7200
Maling og lak	100	3500
Printerblæk	15	>15
Lim	2500	>2500
Overfladeaktive stoffer	1100	>1100
Rengøringsmidler	100	>100
Polér- og plejeprodukter	170	> 590
Tæpper	745	18000
Markiser, telte, parasoller	Ikke vurderet	Ikke vurderet
Imprægneret tøj	400	3500
Imprægneret fodtøj	Ikke vurderet	Ikke vurderet
Imprægneringsmidler	170	340
Galvanisk-tekniske produkter	760	>760
Inhibitorer	400	>400
Pesticider	180	>180
Loddemidler	280	>280
<b>I alt</b>	<b>14120 kg <math>\approx</math> 14 tons</b>	<b>&gt;38465kg <math>\approx</math> 38 tons</b>

En ting er anvendelsen af fluorstoffer, en anden ting er dog typen af de anvendte fluorstoffer, og muligheden for at stofferne bliver nedbrudt til PFOS, PFOA og andre PFCA'er i miljøet, da disse stoffer er de mest kritiske i miljøet. Ifølge dokumentation fra DuPont er urenheder af PFOA i produkter, der indeholder fluorstoffer, typisk mellem 0,1 og 1% af det samlede indhold af fluorstoffer. Udover dette mulige indhold af PFOA som urenheder kan produkter indeholde forstadieforbindelser, som f.eks. fluortelomeralkoholer, som er i stand til at nedbrydes til PFCA'er.

Det skal fremhæves, at ca. 7,5 tons af de samlede 16,5 tons, der er registreret i Produktregistret, vedrører stoffer, som har en kædelængde, der er mindre end 8, og der er yderligere stoffer, som ikke er på OECD-listen over PFAS, PFOS, PFOA og stoffer, som kan nedbrydes til PFCA.

Resten af kemikalierne har måske potentiale til at nedbrydes til PFOA eller andre PFCA'er i miljøet. Den nøjagtige mængde kendes ikke, da det ville kræve detaljeret viden om de anvendte fluorstoffer, da kun specifikke typer af fluorstoffer kan nedbrydes til PFOS, PFOA eller andre PFCA'er i miljøet.

### ***Konklusioner og anbefalinger***

I dette projekt er adskillige firmaer i Danmark, så vel som udenlandske producenter og leverandører af fluorstoffer blevet kontaktet for at få information om forbruget af fluorstoffer i Danmark. Denne tilgang var dog uden succes, fordi firmaerne enten ikke havde nogen viden om disse fluorede kemikalier, eller fordi de simpelthen ikke ønskede at deltage med oplysninger til projektet.

Derfor er det vanskeligt eller umuligt at få et mere præcist estimat af forbruget af disse stoffer i Danmark end oplysningerne fra Produktregistret.

Dette er problematisk, da data i Produktregistret ikke er komplette. Først og fremmest dækker Produktregistrets data kun kemiske produkter (og kun klassificerede kemiske produkter) og ikke forbrugerprodukter/artikler generelt. Desuden ser oplysningerne i Produktregistret ikke ud til at være helt opdateret – en masse anvendelser er registreret med et forbrug på 0,00 tons, hvilket indikerer, at oplysningerne mangler.

Områdets kompleksitet demonstreres yderligere ved, at kemikalierne ikke kun findes i kemiske produkter (nemmere at spore og måle), men også som indhold eller urenhed i forbrugerprodukter/artikler. Det er f.eks. næsten umuligt at spore, hvilke imprægneringsmidler der er blevet anvendt til at producere all-weather tøj i Kina, og at finde ud af hvilke mængder, der er solgt i Danmark.

Den sidste udvej har været at bruge Danmarks Statistik til at vurdere forbruget af fluorerede kemikalier i forbrugerprodukter i Danmark. Disse estimater har en høj usikkerhed, da statistikkerne om tilførsel af visse forbrugerprodukter i Danmark ikke nødvendigvis er meget præcise – produktgrupperne er for store til dette projekts formål. Desuden er disse statistiske data blevet ganget med en koncentrationsområde af fluorstoffer i produkterne for at estimere den samlede anvendte mængde i forbrugerprodukter i Danmark. Dette koncentrationsområde er baseret på oplysninger fra offentliggjorte kemiske analyser af produkter og på oplysninger, der er fundet på imprægneringskemikalier og anvendte mængder på Internettet.

For at lære mere om indholdet og koncentrationen af fluorstoffer i forbrugerprodukter i Danmark bør der udføres flere kemiske analyser for at få mere information om de anvendte stoffer og koncentrationsintervallet, som kan forefindes.

Denne kortlægning har vist, at kemiske analyser hovedsageligt er blevet udført for imprægneringsmidler til f.eks. fodtøj og all-weather tøj. I alle andre områder af forbrugerprodukter er oplysningerne om indholdet af fluorstoffer begrænset. Det gælder for tæpper, fodtøj, markiser, maling, printerblæk, autopolermidler og bilvoks, gulvpolermidler, rengøringsmidler, etc..

Ifølge de gennemførte vurderinger i dette projekt ser tæpper ud til at være det største anvendelsesområde. En anvendelsesomfang kunne ikke estimeres for markiser, presenninger, parasoller etc., men dette område ser ud til at være relevant for en nærmere undersøgelse. Derfor foreslås det, at disse produkter er i fokus, hvis kemiske analyser af indholdet af fluorstoffer skal gennemføres.

12.3 Diskussion, konklusioner og anbefalinger vedrørende de miljømæssige påvirkninger

#### ***Miljømæssig skæbne og niveauer***

Der er mange undersøgelser af koncentrationer af perfluorforbindelser i alle miljøområder i hele verden. De fleste undersøgelser er udført på det Nordamerikanske kontinent, Europa og Japan. Antallet af analyserede forbindelser er udvidet til en lang række af perfluorcarboxylater med en carbonkæde fra  $C_7$  til  $C_{16}$ . Foruden PFOS er listen over sulfonater blevet udvidet til forbindelser med 7, 9 eller 10 kulstofatomer. Opmærksomheden har også været rettet mod forstadier og mellemprodukter af de mere persistente PFOS og PFCAer.

Studier af bionedbrydningen af forstadieforbindelser som f.eks. fluorteleomeralkoholer (FTOH'er) og perfluorsulfonamider viste, at disse forbindelser nedbrydes til de mere persistente PFOS og PFCAer.

Adskillige studier, der er udført med de flygtige forstadieforbindelser i røggamre, har vist, at fluortelomer og -sulfonamider reagerer i atmosfæren



med OH-radikaler og danner perfluorsyrer. Opholdstiden er lang nok (ca. 20 dage) for disse forbindelser til at blive transporteret til fjerne egne, hvor deposition og yderligere bioakkumulering kan finde sted i fødekæder. "Forstadie"-teorien til forklaring af tilstedeværelsen af perfluorforbindelser i fjerne egne (f.eks. Arktis) er blevet understøttet af atmosfæriske målinger af fluortelomere og perfluorsulfonamider i både industrielle- og fjerne egne. De atmosfæriske koncentrationer var højere tættere på kilderne, men disse forbindelser blev også sporet i den arktiske atmosfære. Transport med havstrømme af vandopløselige perfluorforbindelser er også blevet foreslået som et alternativ eller en supplerende transportvej til fjerne egne, enten med forbindelserne direkte opløst i vand eller tilstede som en hinde på overfladeskummet. En anden teori antager direkte transport med luften fra industrikilderne af PFOS og PFCA'er, der er direkte bundet til den atmosfæriske partikulære fase.

Indendørs forekommer perfluorforbindelser både i gas- og partikelfasen. Indendørs koncentrationer er op til 100 gange højere end udendørs koncentrationer, og tæpper er blevet identificeret som en af de større kilder til perfluorforbindelser indendørs på baggrund af målinger af husstøv. Målinger af tæpper har ikke været foretaget.

Forbedringer i de analytiske sporingsgrænser har muliggjort målinger af niveauer af perfluorforbindelser på ppt-niveauer i vandmiljøerne, deriblandt regnvand og havvand, hvor perfluorforbindelser er blevet detekteret i meget lave koncentrationer.

Adskillige undersøgelser er blevet offentliggjort om koncentrationer af og skæbnen for perfluorforbindelser i spildevandsbehandlingsanlæg, da disse systemer er blevet identificeret som vigtige kilder for perfluorforbindelser i vand- og landmiljøer. Forstadieforbindelser er blevet fundet i spildevand sammen med PFOS og PFCA'er. Perfluorforbindelser blev også fundet i slam fra spildevandsbehandlingsanlæg. PFOS og PFCA'er synes mere eller mindre unedbrydelige i spildevandsbehandlingsanlæggene.

Der er blevet rapporteret om koncentrationer af perfluorforbindelser i en lang række dyr overalt, deriblandt Arktis og Anarktis. Perfluorforbindelser og især PFOS er stort set blevet fundet i alle prøver med koncentrationer varierende fra sub-ng/g niveauer til adskillige µg/g, med fugle, der levede tæt på en fluorkemisk fabrik, som værste tilfælde. Den mulige bioakkumulering og biomagnificering af perfluorforbindelser er blevet bekræftet af adskillige undersøgelser af opkoncentration i forskellige fødekæder.

Tidsstudier er blevet udført på arkiverede biologiske materialer, som generelt dækker tidsrummet fra 1970'erne-1980'erne og til nu. Koncentrationerne af perfluorforbindelser, især PFOS, er blevet skønnet til gradvis at stige op indtil de seneste år. Kun i et studie fra canadisk Arktis er der blevet observeret et fald i PFOS-koncentrationen efter 2000, som blev forklaret som en hurtig reaktion efter stoppet af PFOS-produktionen i USA. Mange andre steder har man ikke set dette fald.

### ***Økotoxicitet***

Der er blevet rapporteret om PNEC (Predicted No Effect Levels) værdier for PFOS på 0,0167 og 0,067 mg/kg føde for sekundær forgiftning i fødekæder i vandmiljøet. Sammenligningen mellem PNEC-værdierne med de målte miljømæssige PFOS-koncentrationer har givet grund til bekymringer for

sekundære forgiftninger i vandmiljøet. Toksiciteten af PFOS og PFOA er blevet testet på forskellige vandorganismer (alger, hvirvelløse dyr og fisk). Generelt skønnes PFOA og PFOS ikke at være toksiske i de normale miljømæssige koncentrationer i vand. Der er dog observeret forskellige påvirkninger for specifikke cellulære funktioner, som f.eks. mekanismer, der involverer optagelsen af fremmedstoffer. Andre biologiske "endpoints", der er påvirket af PFOA og PFOS, er overlevelse, vækst og udvikling. Nedbrydningsprodukter af FTOH (mættede og umættede fluortelomersyrer) skønnes at være mere toksiske end deres slutprodukter (PFCA'er) med en faktor på 10.000.

#### 12.4 Diskussion, konklusioner og anbefalinger vedrørende påvirkninger af menneskers sundhed

##### ***Menneskeniveauer***

Perfluorkemikalier har i modsætning til de fleste andre persistente organiske forureninger (POP) en lav affinitet for fedtstoffer i fedtvæv, men binder til cellemembraner og akkumulerer i de forskellige kropsvæv i de eksponerede organismer, deriblandt i lever, nyrer, testikler og hjerne. Akkumuleringen i fedt og muskler er minimal.

I blodet er perfluorkemikalier primært bundet til serumproteiner, især albumin. De gennemsnitlige halveringstider i menneskeblod var 5,4 år for PFOS, 8,5 år for PFHxS og 3,8 år for PFOA i pensionerede fluorkemiske **arbejdere**, halveringstiden for hele kroppen kan være endnu længere, da udskilningen af disse kemikalier fra menneskekroppen er ubetydelig. Samtidig er halveringstiden for de lavere "steady-state" koncentrationer, der forekommer i den almindelige befolkning, formentlig meget længere.

Blodniveauer af perfluorede kemikalier er blevet målt i mange lande, men de fleste data er fra USA. I alle lande, udover Korea, er PFOS konstateret med langt højere koncentrationer end de andre perfluorforbindelser. Typiske gennemsnitlige serumniveauer af PFOS i industrialiserede lande er 20-30 ng/mL med maksimale niveauer mindre end 100 ng/mL. Den næstmest forekommende er normalt PFOA med typiske gennemsnitsserumniveauer på 3-5 ng/mL. Nogle af de højeste blodniveauer (2-3 gange de typiske niveauer) i den almindelige befolkning blev konstateret i industrielle områder af USA og Kina. Sådanne niveauer kan være 10 gange højere end i landlige og fjerne områder.

Nye data fra Danmark er blevet offentliggjort. Det gennemsnitlige PFOS-niveau i blodserum var 35 ng PFOS/mL med en maksimal koncentration på 107 ng/mL. Det er en noget højere koncentration end i Danmarks nabolande. Det kan delvis forklares med, at de danske prøver er nogle år gamle (1996-2002); der er således brug for de yderligere undersøgelser, der nyligt er gået igang.

I nogle undersøgelser er blodplasma eller fuldblod analyseret i stedet for blodserum. Analyse af plasma vil give de samme resultater som serum, men fuldblodniveauer vil være 2-3 gange lavere end serumniveauerne. Niveauerne af perfluorforbindelser i navlestrengsblod er omtrent halvdelen af niveauerne i moderblodet, så der sker nogen overførsel til fosteret via moderkagen. Niveauerne af perfluorforbindelser i menneskesædvæske er ti gange lavere end i blodserum, og niveauerne i modermælk er 100 gange lavere end i blodet, så disse væsker er ikke egnede til biologisk monitoring af perfluorforbindelser.

### ***Toxicokinetik***

I dyreforsøg optages de undersøgte Perfluorforbindelser hurtigt i mave-tarmkanalen, og nogle forbindelser trænger gennem ubeskadiget hud. De maksimale blodniveauer ses 1-2 timer efter eksponeringen, og stofferne fjernes hurtigt fra blodet.

PFOA og PFOS betragtes begge som værende inaktive med hensyn til stofskifteomdannelse, og andre perfluorerede syrer med kortere eller længere alkylkæde har lignende egenskaber. Deres forstadier og funktionelle derivativer vil til sidst blive omdannet til deres basissyre. For eksempel bliver 8:2 fluortelomeralkohol hurtigt omdannet til PFOA, PFNA og andre metabolitter i mus og rotter. På samme måde metaboliseres EtFOSE til FOSE, FOSA og til sidst til PFOS.

Efter PFOA er absorberet i kroppen, udskilles det som den frie carboxylsyre, primært med urinen og i mindre omfang i fæces. Således er nyreudskillelsen kritisk for afgiftningen, og elimineringen falder med stigende kædelængde blandt perfluorcarboxylsyrerne (PFCA'er). Den biologiske halveringstid af PFOA i hanrotter er 70 gange længere end for hunrotter, for hvilke den er to timer. Den kønsrelaterede udskillelse af PFOA er forskellig mellem dyrearterne. I hamstre er det modsat rotter. I mus og kaniner er der ikke nogen kønsforskel, og mus har en langsom udskillelse som hanrotter, og kaniner har en hurtig udskillelse som hunrotter. I hunde er plasmahalveringstiden af PFOA ca. 20 dage i hanhunde og halvdelen i hunhunde. I aber er den biologiske halveringstid adskillige måneder. Som nævnt ovenfor er udskillelsen af perfluorforbindelser i mennesker ubetydelig, og således vil dyr ikke være en god model til forudsigelser for mennesker.

### ***Toksikologi***

Skønt perfluoralkylsulfonsyrer og -carboxylsyrer er tæt strukturmæssigt relaterede, frembringer disse kemikalier forskellige biologiske reaktioner *in vitro* og *in vivo*. Den akutte dødelige toksicitet er moderat svarende til en klassificering som sundhedsskadelig. PFOS er mere toksisk end PFOA, og toksiciteten af perfluorerede kemikalier stiger generelt med længden af alkylkæden. PFCAer med en forgrenet alkylkæde ser ud til at være mindre toksisk end linære isomere.

Leveren er det primære målorgan for perfluorerede forbindelser. PFOS og PFCAer forårsager "peroxisom proliferation" i leveren hos gnavere så vel som induktion af fedtlever og blokering af åndingskæden i mitochondrier.

Subkronisk eksponering af dyr for PFOS kan føre til markant vægttab fulgt af levertoksicitet og reduktion af serum kolesterol og skjoldbruskkirtelhormoner. Den laveste fundne NOAEL for PFOA var 0,06 mg/kg lgv/d for forøget levervægt i rotter i et 13 ugers studie. Den laveste fundne NOAEL for PFOS var 0,03 mg/kg lgv/d for formindskede T3-niveauer i et 26 ugers abestudie.

### ***Hæmmer kommunikation mellem celler***

PFOS, PFOSA, PFHxS og perfluorerede carboxylsyrer med kulstofskædelængde på 7-10 kan hurtigt, reversibelt og dosis-afhængigt hæmme "Gap junction intercellular communication", og PFDA hæmmer mere end PFOA. "Gap junction intercellular communication" er den vigtigste måde, som intracellulære signaler overføres på, og det er således vigtig for normal cellevækst og cellefunktion. Defekter i denne kommunikation kan føre

til fosterskader, nervesygdom, ufrugtbarhed, sukkersyge, autoimmune sygdomme, cancer og andre sygdomme

### ***Hormonforstyrrende stoffer***

Både PFOA og PFOS påvirker serumniveauerne i forskellige sexhormoner, f.eks. reduktion af testosteron og stigning i østradiol i rotter. Således kan disse stoffer virke som hormonforstyrrende stoffer.

### ***Cancer***

Skønt de fluorerede kemikalier ikke ser ud til at være mutagene, fremkalder PFOA testikelsvulster, og PFOS og EtFOSE fremkalder leverkræft i forsøgsdyr. USEPA klassificerer PFOA som et kræftfremkaldende stof i dyr. Erfaringerne fra arbejdsmiljøet har ikke indikeret nogen uønskede bivirkninger på helbredet blandt udsatte arbejdere, udover at et retrospektiv gruppedødelighedsstudie af en arbejdsstyrke, der producerede perfluorooctansulfonylfluorid (PFOSF), viste en overvægt af blærekræft ved jobs med høj eksponering.

### ***Udviklingstoksicitet***

PFOS forårsager påvirkninger på fosterudviklingen, deriblandt reduktion i fostervægt, ganespalte, forsinket knogledannelse af skelettet og abnormaliteter i hjertet. De strukturelle misdannelser blev dog kun fundet i grupperne med den højeste PFOS-dosis, hvor der også blev konstateret markante reduktioner af vægtforøgelsen og fødeindtagelsen hos det drægtige moderdyr. Der kan således sættes spørgsmålstegn ved relevansen. PFOA forårsager også reduktion i fostervægten, mens PFBS og PFHxS ingen markant effekt har på reproduktion eller udvikling selv ved høje doser.

### ***Risikovurdering***

I Storbritanien har en ekspertgruppe anbefalet en midlertidig tolerabel daglig indtagelse (TDI) for PFOA og PFOS på henholdsvis 3 µg/kg lgv/d og 0,3 µg/kg lgv/d ved brug af en usikkerhedsfaktor på 100. De konkluderer, at denne TDI allerede kan være overskredet for nogle små børn. Denne vurdering var baseret på resultater fra dyreforsøg, som kan være meget vilkårlige og upålidelige, fordi udskillelsen igennem nyrerne for PFOA og PFOS er næsten ubetydelig i mennesker, i modsætning til en stor aktiv udskillelse i forsøgsdyr. Dette betyder, at disse kemikalier i mennesker forlader blodet via fordeling til indre organer og ikke via udskillelse fra kroppen. Dette forøger betragteligt den indre eksponeringstid i de kritiske organer.

### ***Konklusioner og anbefalinger for human toksicitet***

Hovedeksponeringerne til perfluorstoffer ser ud til at være ved direkte eksponering til produkter, gennem fødeindtagelse eller gennem inhalering/indtagelse af indendørs støv, men det er ikke tilstrækkeligt klarlagt.

Perfluorkemikalier er absorberes hurtigt i organismen og koncentrerer sig i blodet og indre organer, forbundet med proteiner. Halveringstiden i blodet er adskillige år i mennesker sammenlignet med timer eller dage i forsøgsdyr, hos hvilke udskillelsen igennem nyrerne er næsten modsat i mennesker, hvor den er ubetydelig.

Niveauerne af perfluorerede kemikalier i menneskeblod er forskellige mellem lande og områder. Niveauerne er højere i industrielle områder end i landområder. PFOS er stadig mest forekommende fulgt af PFOA, men her ser der ud til at være en tidstendens nedad for disse kemikalier og opad for

PFNA. Blodniveauerne af PFOS i Danmark er i den øvre del af det globale gennemsnit, og nye studier er påkrævede.

Toksiciteten af PFOS og PFOA er ret grundigt undersøgt i dyr, men de tilgængelige oplysninger om de helbredsrelaterede egenskaber af andre polyfluorstoffer er meget begrænsede.

Den store forskel i opholdstid i kroppen mellem mennesker og dyr sætter spørgsmålstegn ved at bruge dyredata til risikovurderinger, som det gøres nu.

De nyeste uafhængige studier, der viser, at eksponering til perfluorkemikalier på de nuværende niveauer kan påvirke forplantningen, svangerskab og mindske fødselsvægten hos mennesker, er foruroligende, men for nærværende har vi utilstrækkelige oplysninger til at evaluere den totale påvirkning af helbredet af de nuværende eksponeringsniveauer i mennesker.



## 13 Referencer

3M. Perfluorooctane sulfonate: Current summary of human sera, health and toxicology data. 3M, January 21, 1999.

<http://www.chemicalindustryarchives.org/dirtysecrets/scotchgard/pdfs/226-0548.pdf>

Alzaga R, Salgado-Petinal C, Jover E, Bayona JM. Development of a procedure for the determination of perfluorocarboxylic acids in sediment by pressurized fluid extraction, headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatographic-mass spectrometric detection. *J Chromat A* 2005; 1083: 1-6.

Alexander BJ, Olsen GW, Burris JM, Mandel JH, Mandel JS. Mortality of employees of a perfluorooctane sulfonyl fluoride manufacturing facility. *Occup Environ Med* 2003; 60: 722-729.

Andersen ME, Clewell HJ, Tan Y-M, Butenhoff JL, Olsen GW. Pharmacokinetic modelling of saturable, renal resorption of perfluoroalkylacids in monkeys – probing the determinants of long plasma half-lives. *Toxicology* 2006; 227: 156-164.

Andersson AM, Jorgensen N, Frydelund-Larsen L, Rajpert-De Meyts E, Skakkebaek NE. Impaired Leydig cell function in infertile men: a study of 357 idiopathic infertile men and 318 proven fertile controls. *J Clin Endocrinol Metab* 2004; 89: 3161-3167.

Apelberg BJ, Goldman LR, Calafat AM, Herbstman JB, Kuklennyik Z, Heidler J, Needham LL, Halden RU, Witter FR. Determinants of fetal exposure to polyfluoroalkyl compounds in Baltimore, Maryland. *Environ Sci Technol* 2007a; 41: 3891-3897.

Apelberg BJ, Witter FR, Herbstman JB, Calafat AM, Halden RU, Heidler J, Needham LL, Goldman LR. Cord serum concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in relation to weight and size at birth. *Environ Health Perspec* 2007b; 115: 1670-1676.

Armitage J, Cousins IT, Buck RC, Prevedouros K, Russell MH, MacLeod M, Korzeniowski SH. Modeling global-scale fate and transport of perfluorooctanoate emitted from direct sources. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 6969-6975.

Austin ME, Kasturi BS, Barber M, Kannan K, MohanKumar PS, MohanKumar SMJ. Neuroendocrine effects of perfluorooctane sulfonate in rats. *Environ. Health Perspec* 2003; 111: 1485-1489.

Barber JL, Berger U, Chaemfa C, Huber S, Jahnke A, Temme C, Jones K. Analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in air samples from Northwest Europe. *J Environ Monit* 2007; 9: 530-541.

- Barton CA, Kaiser MA, Russel MH. Partitioning and removal of perfluorooctanoate during rain events: the importance of physical-chemical properties. *J Environ Monit* 2007; 9: 839-846.
- Beach SA, Newsted JL, Coady K, Giesy JP. Ecotoxicological evaluation of perfluorooctanesulfonate (PFOS). *Rev Environ Contam Toxicol* 2006; 186: 133-174.
- Begley TH, White K, Honigfort P, Twaroski ML, Neches R, Walker RA. Perfluorochemicals: Potential sources of and migration from food packaging. *Food Addit Contam* 2005; 22: 1023-1031.
- Berger U, Järnberg U, Kallenborn R. Perfluorinated alkylated substances (PFAS) in the European Nordic environment. *Organohalogen Compounds* 2004; 66: 4046-4052.
- Berger U, Herzke D. Per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) extracted from textile samples. *Organohalogen Compounds* 2006; 68: 2023-2026.
- Berthiaume J, Wallace KB. Perfluorooctanoate, Perfluorooctane sulfonate, and *N*-ethyl perfluorooctanesulfonamido ethanol; peroxisome proliferation and mitochondria biogenesis. *Toxicol Lett* 2002; 129: 23-32.
- Betts KS. Perfluoroalkyl acids. What is the evidence telling us? *Environ Health Perspec* 2007; 115: A250-A357.
- Biegel LB, Hazard characterization for human health C<sub>8</sub> exposure CAS registry no. 3825-26-1. DuPont, 1997.
- Biegel LB, Liu RCM, Hurtt ME, Cook JC. Effects of ammonium perfluorooctanoate on Leydig cell function: *in vitro*, *in vivo* and *ex vivo* studies. *Toxicol Appl Pharmacol* 1995; 134: 18-25.
- Biegel LB, Hurtt ME, Frame SR, O'Connor JC, Cook JC. Mechanisms of extrahepatic tumor induction by peroxisome proliferators in male CD rats. *Toxicol Sci* 2001; 60: 44-55.
- Birkhoj M, Nellemann C, Jarfelt K, Jacobsen H, Andersen HR, Dalgaard M, Vinggaard AM. The combined antiandrogenic effects of five commonly used pesticides. *Toxicol Appl Pharmacol* 2004; 201: 10-20.
- Bossi R, Riget FF, Dietz R. Temporal and spatial trends of perfluorinated compounds in ringed seal (*Phoca hispida*) from Greenland. *Environ Sci Technol* 2005a; 39: 7416-7422.
- Bossi R, Riget FF, Dietz R, Sonne C, Fauser P, Dam M, Vorkamp K. Preliminary screening of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in fish, birds and marine mammals from Greenland and the Faeroe Islands. *Environ Poll* 2005b; 136: 323-329.
- Boulanger B, Vargo J, Schnoor JL, Hornbuckle KC. Evaluation of perfluorooctane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product. *Environ Sci Technol* 2005; 39:5524-5530.



Brooke D, Footitt A, Nwaogu TA. Environmental risk evaluation report: perfluorooctane sulfonate (PFOS). Environment Agency, 2004.  
<http://www.environment-agency.gov.uk/>

Butenhoff JL, Costa G, Elcombe C, Farrar D, Hansen K, Iwai H, Jung R, Kennedy GL Jr, Lieder P, Olsen G, Thomford P. Toxicity of ammonium perfluorooctanoate in male Cynomolgus monkeys after oral dosing for 6 months. *Toxicol Sci* 2002a; 69: 244-257.

Butenhoff JL, Gaylor DW, Moore JA, Olsen GW, Rodricks J, Mandel JH, Zobel LR. Characterization of risk for general population exposure to perfluorooctanoate. *Regul Toxicol Pharmacol* 2004b; 39: 363-380.

Butenhoff JL, Kennedy GL Jr, Hinderliter PM, Lieder P, Jung R, , Hansen KJ, Gorman GS, Noker PE, Thomford P. Pharmacokinetics of perfluorooctanoate in male Cynomolgus monkeys. *Toxicol Sci* 2004a; 82: 394-406.

Butenhoff JL, Olsen GW, Pfahles-Hutchens A. The applicability of biomonitoring data for perfluorooctane sulfonate to the environmental public health continuum. *Environ. Health Perspec* 2006; 114: 1776-1782.

Butenhoff J, York R, Seacat A, Luebker D. Perfluorooctane sulfonate-induced perinatal mortality in rat pups is associated with a steep dose-response. *Toxicologist* 2002b; 66(1-S): 25 (abstract).

Butt CM, Muir DCG, Kwan M, Mabury SA. Rapid response of arctic ringed seals to changes in perfluoroalkyl production. *Environ Sci Technol* 2007a; 41: 42-49.

Butt CM, Mabury SA, Muir DCG, Braune BM. Prevalence of long-chained perfluorinated carboxylates in seabirds from the Canadian Arctic between 1975 and 2004. *Environ Sci Technol* 2007b; 41: 3521-3528.

Calafat AM, Kuklennyk Z, Caudill SP, Reidy JA, Needham LL. Perfluorochemicals in pooled serum samples from United States residents in 2001 and 2002. *Environ Sci Technol* 2006b; 40: 2128-2134.

Calafat AM, Kuklennyk Z, Reidy JA, Caudill SP, Tully JS, Needham LL. Serum concentrations of 11 polyfluoroalkyl compounds in the U.S. population: Data from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 1999-2000. *Environ Sci Technol* 2007a; 41: 2237-2242.

Calafat AM, Needham LL, Kuklennyk Z, Reidy JA, Tully JS, Aguilar-Villalobos M, Naeher LP. Perfluorinated chemicals in selected residents of the American continent. *Chemosphere* 2006a; 63: 490-496.

Calafat AM, Wong L-Y, Kuklennyk Z, Reidy JA, Needham LL. Polyfluoroalkyl chemicals in the U.S. population: Data from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 2003-2004 and comparisons with NHANES 1999-2000. *Environ Health Perspec* 2007b; 115: 1596-1602.

Case MT, York RG, Christian MS. Rat and rabbit oral developmental toxicology studies with two perfluorinated compounds. *Int J Toxicol* 2001; 20: 101-109.

Clark LC, Becattini F, Kaplan S, Obrock V, Cohen D, Becker C. Perfluorocarbons having a short dwell time in the liver. *Science* 1973; 181: 680-682

Committee on Toxicity. COT statement on the tolerable daily intake for perfluorooctanoic acid. UK Food Standards Agency, 8 Nov 2006a. <http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/cotstatementpfoa200610.pdf>

Committee on Toxicity. COT statement on the tolerable daily intake for perfluorooctane sulfonate. UK Food Standards Agency, 8 Nov 2006b. <http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/cotstatementpfos200609.pdf>

Cook JC Murray SM, Frame RS, Hurtt ME. Induction of Leydig cell adenomas by ammonium perfluorooctanoate: a possible endocrine-related mechanism. *Toxicol Appl Pharmacol* 1992; 1134: 209-217.

Corsolini S, Kannan K. Perfluorooctane sulfonate and related fluorochemicals in several organisms including humans from Italy. *Organohalogen Compounds* 2004; 66: 4079-4085.

Cunha I, Hoff P, Van de Vijver K, Guilhermino L, Esmans E, De Coen W. Baseline study of perfluorooctane sulfonate occurrence in mussels, *Mytilus galloprovincialis*, from north-central Portuguese estuaries. *Mar Poll Bull* 2005; 50: 1121-1145.

Dai J, Li M, Saito N, Xu M, Wei F. Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in red panda and giant panda from China. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 5647-5652.

Dauwe T, Van de Vijver C, De Coen W, Eens M. PFOS levels in the blood and liver of a small insectivorous songbird near a fluorochemical plant. *Environment International* 2007; 33: 357-361.

Davisa KL, Barbara S, Larsen BS, Kaiser MA, Andrew S. Transport of ammonium perfluorooctanoate in environmental media near a fluoropolymer manufacturing facility. *Chemosphere* 2007; 67: 2011-2019.

D'Eon JC, Hurley MD, Wallington TJ, Mabury SA. Atmospheric chemistry of N-methyl perfluorobutane sulfonamidoethanol,  $C_4F_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OH$ : Kinetics and mechanism of reaction with OH. *Environ Sci Technol* 2006; 40:1862-1868.

D'Eon JC, Mabury SA. Production of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) from the biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate surfactants (PAPS): Exploring routes of human contamination. *Environ Sci Technol* 2007; 41: 4799-4805.

De Silva AO, Mabury SA. Isolating isomers of perfluorocarboxylates in polar bears (*Ursus maritimus*) from two geographical locations. *Environ Sci Technol* 2004; 38: 6538-3545.

De Silva AO, Mabury SA. Isomer distribution of perfluorocarboxylates in human blood: Potential correlation to source. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 2903-2909.

Dimitrov S, Kamenska V, Walker JD, Windle W, Purdy R, Lewis M, Mekenyan O. Predicting the biodegradation products of perfluorinated chemicals using catabol. *SAK QSAR Environ Res* 2004; 15: 69-82.

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

Dinglasan-Panlilio MJA, Mabury SA. Significant residual fluorinated alcohols present in various fluorinated materials. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 1447-1453.

Directive 2006/122/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 amending for the 30th time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (perfluorooctane sulfonates). [http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/en/oj/2006/l\\_372/l\\_37220061227en00320034.pdf](http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/en/oj/2006/l_372/l_37220061227en00320034.pdf)

Ellis DA, Mabury SA, Martin JW, Muir DCG. Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment. *Nature* 2001; 412: 321-324.

Ellis DA, Martin JW, De Silva AO, Mabury SA, Hurley MD, Andersen MPS, Wallington TJ. Degradation of fluorotelomer alcohols: a likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids. *Environ Sci Technol* 2004; 38: 3316-3321.

Ehresman DJ, Froelich JW, Olsen GW, Chang S-C, Butenhoff JL. Comparison of whole blood, plasma, and serum matrices for the determination of perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and other fluorochemicals. *Environ Res* 2007; 103: 176-184.

Engelund B, Sørensen H. Mapping and health assessment of chemical substances in shoe care products. Survey of chemical substances in consumer products no. 52. Copenhagen: Danish EPA, 2005.

Fairly KJ, Purdy R, Kearns S, Anderson SE, Meade BJ. Exposure to the immunosuppressant, perfluorooctanoic acid, enhances the murine IgE and airway hyperreactivity response to ovalbumin. *Toxicol Sci* 2007; 97: 375-383.

Falandysz J, Taniyasu S, Gulkowska A, Yamashita N, Schulte-Oehlmann U. Is fish a major source of fluorinated surfactants and repellents in humans living on the Baltic Coast? *Environ Sci Technol* 2006; 40: 748-751.

Fasano WJ, Carpenter SC, Gannon SA, Snow TA, Stadler JC, Kennedy GL, Buck RC, Korzeniowski SH, Hinderliter PM, Kemper RA. Absorption, distribution, metabolism, and elimination of 8-2 fluorotelomer alcohol in the rat. *Toxicol Sci* 2006; 91: 341-355.

Fei C, McLaughlin JK, Tarone RE, Olsen J. Perfluorinated chemicals and fetal growth: a study within Danish national birth cohort. *Environ Health Perspec* 2007; 115: 1677-1682.

Ferdinand J, Kaysen O, Petersen C. Chemical substances in auto polish and wax. Survey of chemical substances in consumer products no. 41. Copenhagen: Danish EPA, 2004.

Fiebig S, Geffke T, Schulze D, et al. Anaerobic biodegradation of 8:2 fluorotelomer alcohol in digested sludge. Poster, SETAC-Europe'07, Porto.

Fromme H, Midasch O, Twardella D, Angerer J, Boehmer S, Liebl B. Occurrence of perfluorinated substances in an adult German population in Southern Bavaria. *Int Arch Occup Environ Health* 2007; 80: 313-319.

Fuentes S, Colomina MT, Vicens P, Franco-Pons N, Domingo JL. Concurrent exposure to perfluorooctane sulfonate and restraint stress during pregnancy in mice: effects on postnatal development and behavior of the offspring. *Toxicol Sci* 2007; 98: 589-598.

Furdui VI, Stock NL, Ellis DA, Butt CM, Whittle DM, Crozier PW, Reiner EJ, Muir DCG, Mabury SA. Spatial distribution of perfluoroalkyl contaminants in lake trout from the Great Lakes. *Environ Sci Technol* 2007; 41:1554-1559.

Gauthier SA, Mabury SA. Aqueous photolysis of 8:2 fluorotelomer alcohol. *Environ Toxicol Chem* 2005; 24: 1837-1846.

Gewurtz SB, Crozier P, Bhavsar SP, Diamond ML, Helm PA, Marvin C, Reiner E. Perfluoroalkyl contaminants in indoor window film before and after a carpet installation. *Organohalogen Compounds* 2007; 69: 1005-1008.

Giesy JP, Jones PD. Toxicological perspectives on perfluorinated compounds in avian species. *Organohalogen Compounds* 2004; 66: 4086-4089.

Giesy JP, Kannan K. Perfluorochemical surfactants in the environment. *Environ Sci Technol* 2002; 36: 147A-152A.

Glensvig D, Buck C, Abildgaard A, Stuer-Lauridsen F. Chemical substances in selected impregnating agents. Survey of chemical substances in consumer products No. 50. Copenhagen: Danish EPA, 2004.

Godin CS, Myhr BC, Lawlor TE, Young RR, Murli H, Cifone MA. Assessment of the potential genotoxicity of perfluorodecanoic acid and chlorotrifluoroethylene trimer and tetramer acids. *Toxicol Sci* 1992; 18:557-569.

Grasty RC, Bjork JA, Wallace KB, Lau CS, Rogers JM. Effects of prenatal perfluorooctane sulfonate (PFOS) exposure on lung maturation in the perinatal rat. *Birth Defects Res (Part B)* 2005; 74: 405-416.

Griffith FD, Long JE. Animal toxicity studies with ammonium perfluorooctanoate. *Am Ind Hyg Assoc J* 1980; 41: 576-583.

Guruge K, Taniyasu S, Yamashita N, Miyazaki S, Yamanaka N, Wijeratna S, Seneviratne H. Perfluorinated compounds in human serum and seminal plasma from an urban and rural population in Sri Lanka. *Organohalogen Compounds* 2004; 66: 4004-4008.

Guruge KS, Taniyasu S, Yamashita N, Wijeratna S, Mohotti KM, Seneviratne HR, Kannan K, Yamanaka N, Miyazaki S. Perfluorinated organic compounds in human blood serum and seminal plasma: a study of urban and rural tea worker populations in Sri Lanka. *J Environ Monit* 2005; 7: 371-377.

Guruge KS, Yeung LW, Yamanaka N, Miyazaki S, Lam PKS, Giesy JR, Jones PD, Yamashita N. Gene expression profiles in rat liver treated with perfluorooctanoic acid (PFOA). *Toxicol Sci* 2006; 89: 93-107.

Hagen DF, Belisle J, Johnson JD, Venkateswarlu P. Characterization of fluorinated metabolites by a gas chromatographic-helium microwave plasma detector – the biotransformation of 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecanol to perfluorooctanoate. *Anal Biochem* 1981; 118: 336-343.

Hallmark N, Walker M, McKinnell C, Mahood IK, Scott H, Bayne R, Coutts S, Anderson RA, Greig I, Morris K, Sharpe R M. Effects of monobutyl and di(n-butyl) phthalate in vitro on steroidogenesis and Leydig cell aggregation in fetal testis explants from the rat: comparison with effects in vivo in the fetal rat and neonatal marmoset and in vitro in the human. *Environ Health Perspec* 2007; 115: 390-396.

Hansen KJ, Clemen LA, Ellefson ME, Johnson HO. Compound-specific, quantitative characterization of organic fluorochemicals in biological matrices. *Environ Sci Technol* 2001; 35: 766-770.

Harada K, Saito N, Sasaki K, Inoue K, Koizumi A. Perfluorooctane sulfonate contamination of drinking water in the Tama River, Japan: Estimated effects of resident serum levels. *Bull Environ Contam Toxicol* 2003; 71: 31-36.

Harada K, Saito N, Inoue K, Yoshinaga T, Watanabe T, Sasaki S, Kamiyama S, Koizumi A. The influence of time, sex and geographical factors on levels of perfluorooctane sulfonate in human serum over the last 25 years. *J Occup Health* 2004; 46: 141-147.

Harada K, Nakanishi S, Saito N, Tsutsui T, Koizumi A. Airborne perfluorooctanoate may be a substantial source contamination in Kyoto area, Japan. *Bull Environ Contam Toxicol* 2005; 74: 64-69.

Harada K, Inoue K, Morikawa A, Yoshinaga T, Saito N, Koizumi A. Renal clearance of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate in humans and their species-specific excretion. *Environ Res* 2005; 99: 253-161.

Harada K, Koizumi A, Saito N, Inoue K, Yoshinaga T, Date C, Fujii S, Hachiya N, Hirose I, Koda S, Kusaka Y, Murata K, Omae K, Shimbo S, Takenaka K, Takeshita T, Todoriki H, Wada Y, Watanabe T, Ikeda M. Historical and geographical aspects of the increasing perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate contamination in human serum in Japan. *Chemosphere* 2007; 66: 293-301.

Harris MW, Birnbaum LS. Developmental toxicity of perfluorodecanoic acid in C57BL/6N mice. *Toxicol Sci* 1989; 12: 442-448.

- Haukås M, Berger U, Hop H, Gulliksen B, Gabrielsen GW. Bioaccumulation of per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) in selected species from the Barent Sea food web. *Environ Poll* 2007; 148: 360-371.
- Havelund S. Kortlægning af perfluorooktanylsulfonat og lignende stoffer i forbrugerprodukter – fase 1. Miljøprojekt Nr. 605. København: Miljøstyrelsen, 2001 (in Danish). ***Title in English: Survey of perfluorooctanylsulfonate and similar substances in consumer products – phase 1.***
- Havelund S., Kortlægning af perfluorooktanylsulfonat og lignende stoffer i forbrugerprodukter – fase 2. Miljøprojekt Nr. 691. København: Miljøstyrelsen, 2002 (in Danish). ***Title in English: Survey of perfluorooctanylsulfonate and similar substances in consumer products – phase 2.***
- Heckster FM, Laane RWPM, Voogt P de. Environmental and toxicity effects of perfluoroalkylated substances. *Rev Environ Contam Toxicol* 2003; 179: 99-121.
- Henderson W, Smith MA. Perfluorooctanoic acid and perfluorononanoic acid in fetal and neonatal mice following In utero exposure to 8-2 fluorotelomer alcohol. *Toxicol Sci* 2007; 95: 452–461.
- Higgins CP, Field JA, Criddle CS, Luthy RG. Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge. *Environ Sci Technol* 2005; 39:3946-3956.
- Higgins CP, McLeod PB, MacManus-Spencer LA, Luthy RG. Bioaccumulation of perfluorochemicals in sediments by the aquatic oligochaete *Lumbriculus variegatus*. *Environ Sci Technol* 2007; 41: 4600-4606.
- Higgins CP, Luthy RG. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 7251-7256.
- Hoff PT, Van Campenhout K, Van de Vijver K, Covaci A, Bervoets L, Moens L, Huyskens G, Goemans G, Belpaire C, Blust R, De Coen W. Perfluorooctane sulfonic acid and organohalogen pollutants in liver of three freshwater fish species in Flanders (Belgium): relationship with biochemical and organismal effects. *Environ Pollut* 2005a; 137: 324-333.
- Hoff PT, Van de Vijver K, Dauwe T, Covaci A, Maervoet J, Eens M. Evaluation of biochemical effects related to perfluorooctane sulfonic acid exposure in organohalogen-contaminated great tit (*Parus major*) and blue tit (*Parus caeruleus*) nestlings. *Chemosphere* 2005b; 61: 1558-1569.
- Hinderliter PM, Mylchreest E, Gannon SA, Butenhoff JL, Kennedy GJ. Perfluorooctanoate: placental and Lactational transport pharmacokinetics in rats. *Toxicology* 2005; 211: 139-148.
- Hinderliter PM, Han X, Kennedy GJ, Butenhoff JL. Age effect on perfluorooctanoate (PFOA) plasma concentration in post-weaning rats following oral gavage with ammonium perfluorooctanoate (APFO). *Toxicology* 2006; 225: 195-203.

Holm M, Rajpert-De Meyts E, Andersson AM, Skakkebaek NE. Leydig cell micronodules are a common finding in testicular biopsies from men with impaired spermatogenesis and are associated with decreased te-stosterone/LH ratio. *J Pathol* 2003; 199: 378-86.

Holmström KE, Järnberg U, Bignert A. Temporal trends of PFOS and PFOA in guillemot eggs from the Baltic Sea, 1968-2003. *Environ Sci Technol* 2005; 39: 80-84.

Hoppenheidt K, Kottmair A, Mücke W. Influence of Organofluorine-treated Textiles on Biowaste Composting. *Textile Res J* 2000; 1: 84-90. Found at <http://www.bifa.de/download/influence.pdf>

Hori H, Yamamoto A, Hayakawa E et al. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant. *Environ Sci Technol* 2005; 39: 2383-2388.

Hori H, Nagaoka Y, Yamamoto A et al. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals using zerovalent iron in subcritical water. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 1049-1054.

Horowitz L. Assessment of consumer exposure to perfluorinated compounds using the SceBRA-method. Diploma Thesis, supervised by Trudel D, Wormuth M, Scheringer M, Hungerbühler K. ETH – Swiss Federal Institute of Technology Zurich. Zürich, 31 January, 2007.

Houde M, Wells RS, Fair PA, Bossart GD, Hohn AA, Rowles TK, Sweeney JC, Solomon KR, Muir DCG. Perfluoroalkyl compounds in free-ranging bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from the Gulf of Mexico and the Atlantic Ocean. *Environ Sci Technol* 2005; 39: 6591-6598.

Houde M, Balmer BC, Brandsma S, Wells RS, Rowles TK, Solomon KR, Muir DCG. Perfluoroalkyl compounds in relation to life-history and reproductive parameters in bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from Sarasota Bay, Florida, USA. *Environm Toxicol Chem* 2006a; 25: 2405-2412.

Houde M, Bujas TAD, Small J, Wells RS, Fair PA, Bossart GD, Solomon KR, Muir DCG. Biomagnification of perfluoroalkyl compounds in the bottlenose dolphin (*Tursiops truncatus*) food web. *Environ Sci Technol* 2006b; 40: 4138-4144.

Hu W, Jones PD, Upham BL, Trosko JE, Lau C, Giesy JP. Inhibition of gap junctional intercellular communication by perfluorinated compounds in rat liver and dolphin kidney epithelial cell lines *in vitro* and Sprague-Dawley rats *in vivo*. *Toxicol Sci* 2002; 68: 429-436.

Hu W, Jones PD, De Coen W, King L, Fraker P, Newsted J, Giesy JP. Alterations in cell membrane properties caused by perfluorinated compounds. *Comp Biochem Physiol C* 2003; 135: 77-88.

Hundley SG, Sarrif AM, Kennedy GL Jr. Absorption, distribution and excretion of ammonium perfluorooctanoate (APFO) after oral administration to various species. *Drug Chem Toxicol* 2006; 29: 137-145.

- Ikedo T, Aiba K, Fukuda K, Tanaka M. The induction of peroxisome proliferation in rat liver by perfluorinated fatty acids, metabolically inert derivatives of fatty acids. *J Biochem* 1985; 98: 475-482
- Inoue K, Okada F, Ito R, Kato S, Sasaki S, Nakajima S, Uno A, Saijo Y, Sata F, Yoshimura Y, Kishi R, Nakazawa H. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and related perfluorinated compounds in human maternal and cord blood samples: assessment of PFOS exposure in a susceptible population during pregnancy. *Environ Health Perspec* 2004; 112: 1204-1207.
- Jahnke A, Ahrens L, Ebinghaus R, Temme C. Urban versus remote air concentrations of fluorotelomer alcohols and other polyfluorinated alkyl substances in Germany. *Environ Sci Technol* 2007a; 41: 745-752.
- Jahnke A, Berger U, Ebinghaus R, Temme C. Latitudinal gradient of airborne polyfluorinated alkyl substances in the marine atmosphere between Germany and South Africa. *Environ Sci Technol* 2007a; 41: 3055-3061.
- Jernbro S, Rocha P S, Keiter S, Skutlarek D, Färber H, Jones PD, Giesy JP, Hollert H, Engwall M. Perfluorooctane sulfonate increases the genotoxicity of cyclophosphamide in the micronucleus assay with V79 cells. *Env Sci Pollut Res* 2007; 14: 85-87.
- Jensen AA, Poulsen PB, Bossi R. Kemi, anvendelse, forekomst og effekter af perfluoralkylsyrer (PFOS, PFOA etc.) - en ny type miljøgifte. *Miljø og Sundhed* 2006; 12(30); 20-30.
- Jones PD, Hu W, De Coen W, Newsted J, Giesy JP. Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins. *Environ Toxicol Chem* 2003b; 22: 2639-2649.
- Kaiser MA, Barton CA, Botelho M, Buck RC, Buxton LW, Gannon J, Kao C-PC, Larsen BS, Russell MH, Wang N, and Waterland, RL. Understanding the Transport of Anthropogenic Fluorinated Compounds in the Environment. *Organohalogen Compounds* 2006; 68: 675-678.
- Kallenborn R, Berger U, Järnberg U, Dam M, Glesne O, Hedlund B, Hirvi J-P, Lundgren A, Mogensen BB, Sigurdsson AS. Perfluorinated alkylated substances (PFAS) in the Nordic environment. Nordic Council of Ministers, September 2004.
- Kannan K, Perrotta E, Thomas NJ. Association between perfluorinated compounds and pathological conditions in southern sea otters. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 4943-4948.
- Kannan K, Tao L., Sinclair E, Pastva SD, Jude DJ, Giesy JP. Perfluorinated compounds in aquatic organisms at various trophic levels in a Great Lakes food chain. *Arch Environ Contam Toxicol* 2005a; 48: 559-566.
- Kannan K, Yun SH, Evans TJ. Chlorinated, brominated and perfluorinated contaminants in livers of polar bears from Alaska. *Environ Sci Technol* 2005b; 39: 9057-9063.



Kannan K, Corsolini S, Falandysz J, Fillmann, Kumar KS, Loganathan BG, Mohd MA, Olivero J, Van Wouwe N, Yang JH, Aldous KM. Perfluorooctane sulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries. *Environ Sci Technol* 2004; 38: 4489-4495.

Kannan K, Kumar KS, Corsolini S, Aldous KM. Perfluoroalkylated compounds in human blood. *Organohalogen Compounds* 2003; 64: 29-32.

Kato K, Calafat AM, Reidy JA et al. Serum concentrations of polyfluoroalkyl compounds in Faroe Island residents. *Organohalogen Compounds* 2007; 69: 161-164.

Kawashima Y, Kobayashi H, Miura H, Kozuka H. Characterisation of hepatic responses of rat to administration of perfluorooctanoic and perfluorodecanoic acids at low levels. *Toxicology* 1995; 99: 169-178.

Kennedy GL, Butenhoff JL, Olsen GW, O'Connor JC, Seacat AM, Perkins RG, Biegel LB, Murphy SR, Farrar DG. The toxicology of perfluorooctanoate. *Crit Rev Toxicol* 2004; 34: 351-384.

Kissa, E., 2001. Fluorinated surfactants and repellents, 2nd edition, Marcel Dekker Inc., New York, USA.

Koch V, Knaup W, Fiebig S, Geffke T, Schulze D. Biodegradation kinetic of a Clariant fluorotelomer-based acrylate polymer - Results from a test on aerobic transformation in soil with prolonged exposure. Poster, SETAC-Europe'07, Porto.

Kubwabo C, Stewart B, Zhu J, Marro L. Occurrence of perfluorosulfonates and other perfluorochemicals in dust from selected homes in the city of Ottawa, Canada. *J Environ Monit* 2005; 7: 1074-1078.

Kubwabo C, Vais N, Benoit FM. A pilot study on the determination of Perfluorooctane sulfonate and other perfluorinated compound in blood of Canadians. *J Environ Monit* 2004; 6: 540-545.

Kudo N, Bandai N, Suzuki E, Katakura M, Kawashima Y. Induction by perfluorinated fatty acids with different carbon length of peroxisomal oxidation in the liver of rats. *Chem-Biol Interact* 2000; 124: 119-132.

Kudo N, Iwase Y, Okayachi H, Yamakawa Y, Kawashima Y. Induction of hepatic peroxisome proliferation by 8-2 telomer alcohol feeding in mice: formation of perfluorooctanoic acid in the liver. *Toxicol Sci* 2005; 86: 231-238.

Kudo N, Katakura M, Sato Y, Kawashima Y. Sex hormone-regulated renal transport of perfluorooctanoic acid. *Chem-Biol Interact* 2002; 139: 301-316.

Kudo N, Katakura M, Sato Y, Kawashima Y. Sex hormone-regulated renal transport of perfluorooctanoic acid. *Chem-Biol Interact* 2002; 139: 301-316.

Kudo N, Kawashima Y. Fish oil-feeding prevents perfluorooctanoic acid-induced fatty liver in mice. *Toxicol Appl Pharmacol* 1997; 145: 285-293.

Kudo N, Suzuki E, Katakura M, Ohmori K, Noshiro R, Kawashima Y. Comparison of the elimination between perfluorinated fatty acids with different carbon chain length in rats. *Chem-Biol Interact* 2001; 134: 203-216.

Kuklenyik Z, Reich JA, Tully JS, Needham LL, Calafat AM. Automated solid-phase extraction and measurement of perfluorinated organic acids and amides in human serum and milk. *Environ Sci Technol* 2004; 38: 3698-3704.

Kärman A, van Bavel B, Järnberg U, Hardell L, Lindström G. Levels of perfluoroalkylated compounds in whole blood from Sweden. *Organohalogen Compounds* 2004; 66: 4058-4062.

Kärman A, Ericson I, van Bavel B, Darnerud PO, Aune M, Glynn A, Lignell S, Lindström G. Exposure of perfluorinated chemicals through lactation: Levels of matched human milk and serum and a temporal trend, 1996-2004, in Sweden. *Environ Health Perspec* 2007; 115: 226-230.

Lau C, Anitole K, Hodes C, Lai D, Pfahles-Hutchens A, Seed J. Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings. *Toxicol Sci* 2007; 99: 366-394.

Lau C, Thibodeaux JR, Hanson RG, Narotsky MG, Rogers JM, Lindstrom AB, Strynar MJ. Effects of perfluorooctanoic acid exposure during pregnancy in the mouse. *Toxicol Sci* 2006; 90: 510-518.

Lau C, Butenhoff JL, Rogers JM. The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives. *Toxicol Appl Pharmacol* 2004; 198: 231-241.

Lau C, Thibodeaux JR, Hanson RG, Rogers JM, Grey BE, Stanton ME, Butenhoff JL, Stevenson LA. Exposure to perfluorooctane sulfonate during pregnancy in rat and mouse II: Postnatal evaluation. *Toxicol Sci* 2003; 74: 382-392.

Lee SC, Harner T, Pozo K, Shoeib M, Wania F, Muir DCG, Jones KC, Barrie LA. Screening for perfluoroalkyl sulfonamides (PFASs) in the global atmospheric Passive Sampling (GAPS) Study. Poster, SETAC Europe Congress, May 20-24, 2007, Porto, Portugal.

Lei YD, Wania F, Mathers D, Mabury SA. Determination of vapor pressures, octanol-air, and octanol-air partition coefficients for polyfluorinated sulfonamide, sulfonamidoethanols, and telomer alcohols. *J Chem Eng Data* 2004; 49: 1013-1022.

Liu RCM, Hurtt ME, Cook JC, Biegel LB. Effect of the peroxisome proliferators, ammonium perfluorooctanoate, on hepatic aromatase activity in adult male Crl:CD BR (CD) rats. *Fundam Appl Toxicol* 1996; 30: 220-228.

Liu J, Lee LS, Nies LF, Nakatsu CH, Turco RF. Biotransformation of 8:2 fluorotelomer alcohol in soil by soil bacteria isolates. *Environ Sci Technol* 2007 (in press).

Liu J, Lee LS. Effect of fluorotelomer alcohol chain length on aqueous solubility and sorption by soils. *Environ Sci Technol* 2007; 41: 5357-5362

- Liu K, Lehmann KP, Sar M, Young SS, Gaido KW. Gene expression profiling following in utero exposure to phthalate esters reveals new gene targets in the etiology of testicular dysgenesis. *Biol Reprod* 2005; 73: 180-192.
- Loewen M, Halldorson T, Wang F, Tomy G. Fluorotelomer carboxylic acids and PFOS in rainwater from an urban center in Canada. *Environ Sci Technol* 2005; 39: 2944-2951.
- Loewen M, Halldorson T, Wang F, Tomy G. Fluorotelomer carboxylic acids and PFOS in rainwater from an urban center in Canada. *Environ Sci Technol* 2005; 39: 2944-2951.
- Loos R, Woolgast J, Huber T, Hanke G. Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy. *Anal Bioanal Chem* 2007; 387: 1469-1478.
- Loveless SE, Finlay C, Everds NE, Frame SR, Gillies PJ, O'Connor JC, Powley CR, Kennedy GL. Comparative response of rats and mice exposed to linear/branched, linear, or branched ammonium perfluorooctanoate (APFO). *Toxicology* 2006; 220: 203-217.
- Luebker DJ, Case MT, York RG, Moore JA, Hansen KJ, Butenhoff JL. Two-generation reproduction and cross-foster studies of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in rats. *Toxicology* 2005a; 215: 126-148.
- Luebker DJ, Hansen KJ, Bass NM, Butenhoff JL, Seacat AM. Interactions of fluorochemicals with rat liver fatty-acid binding protein. *Toxicology* 2002; 176: 175-185.
- Luebker DJ, York RG, Case MT, Hansen KJ, Moore JA, Butenhoff JL. Neonatal mortality from in utero exposure to perfluorooctanesulfonate (PFOS) in Sprague-Dawley rats: dose-response, and biochemical and pharmacokinetic parameters. *Toxicology* 2005b; 215: 149-169.
- MacDonald MM, Warne AL, Stock NL, Mabury SA, Solomon KR, Sibley PK. Toxicity of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid to *Chironomus tentans*. *Environ Tox Chem* 2004; 23: 2116-2123.
- Maras M, Vanparys C, Muylle F, Robbens J, Berger U, Barber JL, Blust R, De Coen W. Estrogen-like properties of fluorotelomer alcohols as revealed by MCF-7 breast cancer cell proliferation. *Environ Health Perspec* 2006; 114: 100-105.
- Martin JW, Ellis DA, Mabury SA, Hurley MD, Wallington TJ. Atmospheric chemistry of perfluoroalkanesulfonamides: Kinetic and product studies of the OH radical and Cl atom initiated oxidation of *N*-ethyl perfluorobutanesulfonamide. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 864-872.
- Martin JW, Mabury SA, O'Brien PJ. Metabolic pathways of fluorotelomer alcohols in isolated rat hepatocytes. *Chem-Biol Interact* 2005; 155: 165-180.
- Martin JW, Muir DCG, Moody CA, Ellis DA, Kwan WC, Solomon KR, Mabury SA. Collection of airborne fluorinated organics and analysis by gas chromatography/chemical ionization mass spectrometry. *Anal Chem* 2002; 74: 584-590.

Martin MT, Brennan RJ, Hu W, Ayanoglu E, Lau C, Ren H, Wood CR, Corton JC, Kavlock RJ, Dix DJ. Toxicogenomic study of triazole fungicides and perfluoroalkyl acids in rat livers predicts toxicity and categorizes chemicals based on mechanisms of toxicity. *Toxicol Sci* 2007; 97: 595-613.

Martin JW, Whittle DM, Muir DCG, Mabury SA. Perfluoroalkyl contaminants in a food web from Lake Ontario. *Environ Sci Technol* 2004; 38: 5379-5385.

McLachlan MS, Holmstrom KE, Reth M, Berger U. Riverine discharge of perfluorinated carboxylates from the European Continent. *Environ Sci Technol* 2007; 41:7260-7265.

Metzdorff SB, Dalgaard M, Christiansen S, Axelstad M, Hass U, Kiersgaard MK, Scholze M, Kortenkamp A, Vinggaard AM. Dysgenesis and histological changes of genitals and perturbations of gene expression in male rats after in utero exposure to antiandrogen mixtures. *Toxicol Sci* 2007; 98: 87-98.

Midasch O, Drexler H, Hart N, Beckmann MW, Angerer J. Transplacental exposure of neonates to perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate: a pilot study. *Int Arch Occup Environ Health* 2007; 80: 643-648.

Moriwaki H, Takagi Y, Tanaka M, et al. Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid. *Environ Sci Technol* 2005; 39: 3388-3392.

Moriwaki H, Takata Y, Arakawa R. Concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in vacuum cleaner dust collected in Japanese homes. *J Environ Monit* 2003; 5: 753-757.

Nakata H, Kannan K., Nasu T, Cho H, Sinclair E, Takemura A. Perfluorinated contaminants in sediment and aquatic organisms collected from shallow water and tidal flat areas of the Ariake Sea, Japan: environmental fate of perfluorooctane sulfonate in aquatic ecosystems. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 4916-4921.

Nakayama S, Strynar MJ, Helfant L, Egeghy P, Ye X, Lindstrom AB. Perfluorinated compounds in the Cape Fear drainage basin in North Carolina. *Environ Sci Technol* 2007; 41: 5271-5276.

Naturskyddsföreningen (Swedish Society for Nature Conservation). Fluorerade miljögifter i impregneringsmedel. Rapport 901909-2. 2007. Found at <http://www.snf.se/pdf/rap-hmv-impreg.pdf>

Nielsen OJ, Andersen MPS. Atmosfærisk nedbrydning af FTOH – en kilde til perfluorerede carboxylsyrer. *Dansk Kemi* 2007; 88: 28-30.

Oakes KD, Sibley PK, Solomon KR, Mabury SA, and Van Der Kraak GJ. Impact of perfluorooctanoic acids on fathead minnow (*Pimephales promelas*) fatty acyl-coa oxidase activity, circulating steroids, and reproduction in outdoor microcosmos. *Environ Toxicol Chem* 2004; 23: 1912-1919.

O'Brien TM, Wallace KB. Mitochondrial permeability transition as the critical target of N-acetyl perfluorooctane sulfonamide toxicity *in vitro*. *Toxicol Sci* 2004; 82: 333-340.

Odland JØ. Kartlegging av "nye" miljøgifter I humane blodprøver fra Nord-Norge, Nord-Vest Russland og Sibir. SFT Rapport: 963/2006. Oslo: Statens Forurensningstilsyn, 2006.

<http://www.sft.no/publikasjoner/overvaking/2184/ta2184.pdf>

OECD, Hazard Assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts, Co-operation on existing chemicals, Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), ENV/JM/RD (2002)17/FINAL, November 21 2002.

OECD. Preliminary lists of PFOS, PFAS, PFOA and related compounds and chemicals that may degrade to PFCA. Environment Directorate, Joint meeting of the chemicals committee and the working party on chemicals, pesticides and biotechnology, ENV/JM/MONO(2006)15, 12-Apr-2006.

OECD. Lists of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, related compounds and chemicals that may degrade to PFCA. Environment Directorate, Joint meeting of the chemicals committee and the working party on chemicals, pesticides and biotechnology, ENV/JM/MONO(2007)15, 21-Aug-2007. Found at

[http://www.oecd.org/LongAbstract/0,3425,en\\_2649\\_34375\\_39160347\\_119666\\_1\\_1\\_1,00.html](http://www.oecd.org/LongAbstract/0,3425,en_2649_34375_39160347_119666_1_1_1,00.html)

Ohmori K, Kudo N, Katayama K, Kawashima Y. Comparison of the toxicokinetics between perfluorocarboxylic acids with different carbon chain length. *Toxicology* 2003; 184: 135-140.

Olson CT, Andersen ME. The acute toxicity of perfluorooctanoic and perfluorodecanoic acids in male rats and effect on tissue fatty acids. *Toxicol Appl Pharmacol* 1983; 70: 362-372.

Olsen GW, Burris JH, Burlaw MM. Plasma cholecystokinin and hepatic lipoproteins in ammonium perfluorooctanoate production workers. *Drug Chem Toxicol* 2000; 23: 603-620.

Olsen GW, Burris JM, Ehresman DJ, Froelich JW, Seacat AM, Butenhoff JL, Zobel LR. Half-life of serum elimination of perfluorooctane sulfonate, perfluorohexane sulfonate and perfluorooctanoate in retired fluorochemicals production workers. *Environ Health Perspec* 2007a; 115: 1298-1305.

Olsen GW, Burris JH, Mandel JH, Zobel LR. Serum perfluorooctane sulfonate and hepatic and lipid clinical chemistry tests in fluorochemical production employees *J Occup Environ Med* 1999; 41: 799-806.

Olsen GW, Church TR, Larson EB, van Belle G, Lundberg JK, Hansen KJ, Burris JM, Mandel JH, Zobel LR. Serum concentrations of perfluorooctanesulfonate and other fluorochemicals in an elderly population from Seattle, Washington. *Chemosphere* 2004; 54: 1599-1611.

Olsen GW, Church TR, Miller JP, Burris JM, Hansen KJ, Lundberg JK, Armitage JB, Herron RM, Medhdizadehkashi Z, Nobiletti JB, O'Neill EM, Mandel JH, Zobel LR. Perfluorooctane sulfonate and other fluorochemicals in the serum of American Red Cross adult blood donors. *Environ Health Perspec* 2003b; 111: 1892-1901.

Olsen GW, Gilliland FD, Burlew MM, Burris JH, Mandel JS, Mandel JH. An epidemiologic investigation of reproductive hormones in men with occupational exposure to perfluorooctanoic acid. *J Occup Environ Med* 1998; 40: 614-622.

Olsen GW, Hansen KJ, Stevenson LA, Burris JM, Mandel JH. Human donor liver and serum concentrations of perfluorooctane sulfonate and other perfluorochemicals. *Environ Sci Technol* 2003a; 37: 888-891.

Olsen GW, Muir DC, Reagan WK, Ellefson ME, Ehresman DJ, Butenhoff JL, Zobel LR. Preliminary evidence of a decline in perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) concentrations in American Red Cross blood donors. *Chemosphere* 2007b; 68: 105-111.

Olson CT, Andersen ME. The acute toxicity of perfluorooctanoic and perfluorodecanoic acids in male rats and effect on tissue fatty acids. *Toxicol Appl Pharmacol* 1983; 70: 362-372.

OSPAR Commission. Summary record of the meeting of the hazardous substances committee (HSC), The Hague, 7-11 April 2003.  
<http://www.ospar.org/eng/html/welcome.html>

Peraza MA, Burdick AD, Marin HE, Gonzalez FJ, Peters JM. The toxicology of ligands for peroxisome proliferator-activated receptors (PPAR). *Toxicol Sci* 2006; 90: 269-295.

Perkins RG, Butenhoff JL, Kennedy GL, Palazzolo MJ. 13-week dietary toxicity study of ammonium perfluorooctanoate (APFO) in male rats. *Drug Chem Toxicol* 2004; 27: 361-378.

Phillips MM, Dinglasan-Panlilio MJA, Mabury SA, Solomon KR, Sibley P. Fluorotelomer acids are more toxic than perfluorinated acids. *Environ Sci Technol* 2007; 41:7159-7153.

Poulsen PB, Jensen AA, Wallström E. More environmentally friendly alternatives to PFOS-compounds and PFOA. Environmental project no. 1013. Copenhagen: Danish EPA, 2005.

Powley CR, Michalczyk MJ, Kaiser MA, Buxton LW. Determination of perfluorooctanoic acid (PFOA) extractable from the surface of commercial cookware under simulated cooking conditions by LC/MS/MS. *Analyst* 2005; 130: 1299-1302.

Prevedouros K, Cousins IT, Buck RC, Korzeniowski SH. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 32-44.

Renner R. Perfluorinated sources outside and inside. *Environ Sci Technol* 2004; 38: 80A.

Renner, R. Canada bans fluoropolymer stain repellents. *Environ Sci Technol* 2005; 39: 56A-57A.

Renner R. New Jersey dives into PFOA water guidance. *Environ Sci Technol* 2007a; 41: 3395-3396.

Renner R. PFOA in people. *Environ Sci Technol* 2007b; 41: 4497-4500.

Roon A van, den Besten C, de Voogt P. A theoretical study on the partitioning of perfluorinated alkylated substances (PFAS) between water and a bi-layer membrane. *Organohalogen Compounds* 2006; 68: 1565-1568.

Rosen MB, Thibodeaux JR, Wood CR, Zehr RD, Schmid JE, Lau C. Gene expression profiling in the lung and liver of PFOA-exposed mouse fetuses. *Toxicology* 2007; 239: 15-33.

Ruch RJ. Intercellular communication, homeostasis and toxicology. *Toxicol Sci* 2002; 68: 265-266.

Sasaki K, Harada K, Saito N, Tsutsui T, Nakanishi S, Koizumi A. Impact of airborne perfluorooctane sulfonate on the human body burden and the ecological system. *Bull Environ Contam Toxicol* 2003; 71: 408-413.

Schnellmann RG, Manning RO. Perfluorooctane sulfonamide: a structural novel uncoupler of oxidative phosphorylation. *Biochim Biophys Acta* 1990; 1016: 344-348.

Schröder HF. Determination of fluorinated surfactants and their metabolites in sewage sludge samples by liquid chromatography with mass spectrometry and tandem mass spectrometry after pressurised liquid extraction and separation on fluorine-modified reverse-phase sorbents. *J Chromatography* 2003; 1020: 131-151.

Schultz MM, Barofsky DF, Field GA. Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection liquid chromatography tandem mass spectrometry – Characterization of municipal wastewaters. *Environ Sci Technol* 2006a; 40: 289-295.

Schultz MM, Higgins CP, Huset CA, Luthy RG, Barofsky DF, Field GA. Fluorochemical mass flows in a municipal wastewater treatment plant. *Environ Sci Technol* 2006b; 40:7350-7357.

Schultze P-E, Norin H. Fluorinated pollutants in all-weather clothing, Friends of the Earth Norway – Report 2/2006, Swedish Society for Nature Conservation. <http://www.snf.se/pdf/rap-hmv-allvadersklader-eng.pdf>

Scott BF, Spencer C, Mabury SA, Muir DCG. Poly- and perfluorinated carboxylates in north American precipitation. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 7167-7174.

Seacat AM, Thomford PJ, Butenhoff JL. Terminal observations in Sprague-Dawley rats after lifetime dietary exposure to kalium perfluorooctane sulfonate *Toxicologist* 2002b; 66: 185 (abstract).

Seacat AM, Thomford PJ, Hansen KJ, Clemen LA, Eldridge SR, Elcombe CR, Butenhoff JL. Sub-chronic dietary toxicity of kalium perfluorooctane sulfonate in rats. *Toxicology* 2003; 183: 117-131.

Seacat AM, Thomford PJ, Hansen KJ, Olsen GW, Case MT, Butenhoff JL. Subchronic toxicity studies on perfluorooctane sulfonate kalium salt in *Cynomolgus* monkeys. *Toxicol Sci* 2002a; 68: 249-264.

- Sharpe RM. Pathways of endocrine disruption during male sexual differentiation and masculinization. *Best Pract Res Clin Endocrinol Metab* 2006; 20: 91-110.
- Shi Z, Zhang H, Liu Y, Xu M, Dai J. Alterations in gene expression and testosterone synthesis in the testes of male rats exposed to perfluorododecanoic acid. *Toxicol Sci* 2007; 98, 206-215.
- ShIPLEY JM, Hurst CH, Tanaka SS, DeRoss FL, Butenhoff JL, Seacat AM, Waxman DJ. Trans-Activation of PPAR $\alpha$  and induction of PPAR $\alpha$  target genes by Perfluorooctane-based chemicals. *Toxicol Sci* 1994; 80: 151-160.
- Shoeib M, Harner T, Ikonomou M, Kannan K. Indoor and outdoor air concentrations and phase partitioning of Perfluoroalkyl sulfonamides and polybrominated diphenyl ethers. *Environ Sci Technol* 2004a; 38: 1313-1320.
- Shoeib M, Harner T, Vlahos P. Perfluorinated chemicals in the arctic atmosphere. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 7577-7583.
- Shoeib M, Harner T, Wilford B, Jones K, Zhu J. A survey of perfluoroalkyl sulfonamides in indoor and outdoor air using passive air samplers. *Organohalogen Compounds* 2004b; 66: 3999-4003.
- Shoeib M, Harner T, Wilford BH, Jones KC, Zhu J. Perfluorinated sulfonamides in indoor and outdoor air and indoor dust: Occurrence, partitioning, and human exposure. *Environ Sci Technol* 2005a; 39: 6599-6606.
- Shoeib M, Harner T, Wilford B, Zhu J. Polyfluorinated telomer alcohols (FTOHs) in indoor dust. *Organohalogen Compounds* 2005b; 67: 801-804.
- Shoeib M, Harner T, Zhu J. Indoor air & dust concentration of fluorotelomer alcohols. *Organohalogen Compounds* 2007; 69: 146-149.
- Silva E, Rajapakse N, Kortenkamp A. Something from "nothing"--eight weak estrogenic chemicals combined at concentrations below NOECs produce significant mixture effects. *Environ Sci Technol* 2002; 36: 1751-1756.
- Simcik MF. Global transport and fate of perfluorochemicals. *J Environ Monit* 2005; 7: 759-763.
- Simcik MF, Doweiler KJ. Ratio of perfluorochemicals concentrations as a tracer of atmospheric deposition to surface waters. *Environ Sci Technol* 2005; 39: 8678-8683.
- Sinclair E, Kim SK, Akinleye HB, Kannan K. Quantitation of gas-phase perfluoroalkyl surfactants and fluorotelomer alcohols released from non-stick cookware and microwave popcorn bags. *Environ Sci Technol* 2007; 41: 1180-1185.
- Sinclair E, Mayack DT, Roblee K, Yamashita N, Kannan K. Occurrence of perfluoroalkyl surfactants in water, fish, and birds from New York State. *Arch Environm Contam Toxicol* 2006; 50: 398-410.
- Sinclair E, Kannan K. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 1408-1414.



- Skakkebaek NE, Rajpert-De Meyts E, Main KM. Testicular dysgenesis syndrome: an increasingly common developmental disorder with environmental aspects. *Hum Reprod* 2001; 16: 972-978.
- Skutlarek D, Exner M, Färber H. Perfluorinated surfactants in surface and drinking waters. *Environ Sci Pollut Res* 2006; 13: 299-307.
- Smithwick M, Muir DCG, Mabury SA, Solomon K, Martin JW, Sonne C, Born EW, Letcher RJ, Dietz R. Perfluoroalkyl contaminants in liver tissue from East Greenland polar bears (*Ursus maritimus*). *Environ Toxicol Chem* 2005a; 24:981-986.
- Smithwick M, Mabury SA, Solomon K, Sonne C, Martin JW, Born EW, Dietz R, Derocher AE, Letcher RJ, Evans TJ, Gabrielsen GW, Nagy J, Stirling I, Taylor MK, Muir DCG. Circumpolar study of perfluoroalkyl contaminants in polar bears (*Ursus maritimus*). *Environ Sci Technol* 2005b; 39:5517-5523.
- Smithwick M, Norstrom RJ, Mabury SA, Solomon K, Evans TJ, Stirling I, Taylor MK, Muir DCG. Temporal trends of perfluoroalkyl contaminants in polar bears (*Ursus maritimus*) from two locations in the North American Arctic, 1972-2002. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 1139-1143.
- So MK, Miyake Y, Yeung WY, Ho YM, Taniyasu S, Rostkowski P, Yamashita N, Zhou BS, Shi XJ, Wang JX, Giesy JP, Yu H, Lam PKS. Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China. *Chemosphere* 2007; 68: 2085-2095.
- So MK, Taniyasu S, Lam PKS, Zheng J, Giesy JP, Yamashita N. Alkaline digestion and solid phase extraction method for perfluorinated compounds in mussel and oysters from South China and Japan. *Arch Environ Contam Toxicol* 2006a; 50: 240-248.
- So MK, Yamashita N, Taniyasu S, Jiang Q, Giesy JP, Chen K, Lam PKS. Health risks in infants associated with exposure to perfluorinated compounds in human breast milk from Zhoushan, China. *Environ Sci Technol* 2006b; 40: 2924-2929.
- Sohlenius A-K, Andersson K, Olsson J, DePierre JW. Peroxisome proliferation and associated effects caused by perfluorooctanoic acid in vitamin A-deficient mice. *Chem-Biol Interact* 1995; 98: 45-50.
- Soto AM, Sonnenschein C, Chung KL, Fernandez MF, Olea N, Serrano FO. The E-SCREEN assay as a tool to identify estrogens: an update on estrogenic environmental pollutants. *Environ Health Perspec* (1995; 103 (Suppl 7): 113-122.
- Starkov AA, Wallace KB. Structural determinants of fluorochemicals-induced mitochondrial dysfunction. *Toxicol Sci* 2002; 66: 244-252.
- Stock NL, Lau FK, Ellis DA, Martin JW, Muir DCG, Mabury SA. Polyfluorinated telomer alcohols and sulfonamides in the North American troposphere. *Environ Sci Technol* 2004a; 38: 991-996.
- Stock NL, Ellis DA, Deleebeck L, Muir DCG, Mabury SA. Vapor pressures of the fluorinated telomer alcohols – limitation of estimation methods. *Environ Sci Technol* 2004b; 38: 1693-1699.

Stevenson CN, MacManus-Spencer LA, Luckenbach T, Luthy RG, Epel D. New perspectives on perfluorochemical ecotoxicology: inhibition and induction of an efflux transporter in the marine mussel, *Mytilus californianus*. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 5580-5585.

Stock NL, Furdui VI, Muir DCG, Mabury SA. Perfluoroalkyl contaminants in the Canadian arctic: Evidence of atmospheric transport and local contamination. *Environ Sci Technol* 2007; 41: 3529-3536.

Stockholm Convention 2005. Decision POPRC-1/7: Perfluorooctane sulfonate.  
[http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/docs/chem\\_review.htm](http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/docs/chem_review.htm)

Strand J, Bossi R, Sortkjær O, Landkildehus F, Larsen MM. PFAS og organotin forbindelser i punktkilder og det akvatiske miljø. DMU Faglig Rapport nr. 608, 2007. <http://www.dmu.dk/>

Suchenwirth RHR, Jüriling H, Huppmann R, Bücking M. Perfluorierte Alkyl-Substanzen (PFAS) in der Muttermilch. Bericht des Niedersächsischen Landesgesundheitsamtes, Hannover, 2006. <http://www.nlga.niedersachsen.de>

Swedish Chemicals Agency. Perfluorinated substances and their uses in Sweden. Report nr. 7, 2006. Swedish Chemicals Agency, Stockholm, 2006.

Takacs ML, Abbott BD. Activation of mouse and human peroxisome proliferator-activated receptors ( $\alpha$ , $\beta$ / $\delta$ , $\gamma$ ) by perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate. *Toxicol Sci* 2007; 95: 108-117.

Taniyasu S, Kannan K, Horii Y, Hanari N, Yamashita N. A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan. *Environ Sci Technol* 2003; 37: 2634-2639.

Taniyasu S, Yamashita N, Petrick G, Gamo T, Lam PKS, Kannan K. The long range transportation of PFOS and PFOA by global scale water current. *Organohalogen Compounds* 2007; 69: 150-152.

Tao L., Kannan K, Kajiwara N, Costa M, Fillmann G, Takahashi S, Tanabe S. Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in albatrosses, elephant seals, penguins, and polar skuas from the Southern Ocean. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 7642-7648.

Thibodeaux JR, Hanson RG, Rogers JM, Grey BE, Barbee BD, Richards JH, Butenhoff JL, Stevenson LA, Lau C. Exposure to Perfluorooctane Sulfonate during Pregnancy in Rat and Mouse. I: Maternal and Prenatal Evaluations. *Toxicol Sci* 2003; 74: 369-381.

Thomford PJ, Seacat AM, Butenhoff JL. Terminal observations in Sprague-Dawley rats after lifetime dietary exposure to *N*-ethyl perfluorooctane sulfonamide ethanol. *Toxicologist* 2002; 66: 185 (abstract).

Thomsen C, Kuklenyik Z, Frøshaug M, Calafat AM. The ranges of polyfluorinated compounds in serum from a group of high consumers of fish in from a contaminated lake in Norway. *Organohalogen Compounds* 2006; 68: 1701-1704.

Thuens S, Dreyer A, Sturm R, Temme C, Ebinghaus R. Determination of octanol-air partition coefficients of several fluorotelomer alcohols. Poster: SETAC'07, Porto.

Tinwell H, Ashby J. Sensitivity of the immature rat uterotrophic assay to mixtures of estrogens. *Environ Health Perspec* 2004; 112: 575-82.

Tittlemier SA, Edwards L, Pepper K. Concentrations and temporal trends of two perfluorooctyl sulfonamides in fast food composites collected during the Canadian total diet study. *Organohalogen Compounds* 2003; 62: 315-319.

Tittlemier SA, Pepper K, Edwards L. Concentrations of perfluorooctane sulfonamides in Canadian Total Diet Study composite food samples collected between 1992 and 2004. *J Agric Food Chem* 2006; 54: 8385-8389.

Tittlemier S, Ryan JJ, Van Oostdam J. Presence of anionic perfluorinated organic compounds in serum collected from northern Canadian populations. *Organohalogen Compounds* 2004; 66: 4009-4014.

Tomy G, Halldorson T, Stern G. Time trend studies of perfluorinated compounds in beluga (*Delphinapterus leucas*) from SE Baffin Island. *Organohalogen Compounds* 2005; 67: 1001-1004.

Trosko JE, Chang C-C, Upham B, Wilson M. Epigenetic toxicology as toxicant-induced changes in intracellular communication. *Toxicol Lett* 1998; 102-103: 71-78.

Ubel FA, Sorenson SD, Roach DE. Health status of plant workers exposed to fluorochemicals – a preliminary report. *Am Ind Hyg Assoc J* 1980; 41: 584-589.

Upham BL, Deocampo ND, Wurl B, Trosko JE. Inhibition of gap junctional intercellular communication by perfluorinated fatty acids is dependent on the chain length of the fluorinated tail. *Int J Cancer* 1998; 78: 491-95.

US EPA (2002), Revised draft – Hazard assessment of Perfluorooctanoic Acid and Its Salts, Office of Pollution Prevention and Toxics, Risk Assessment Division, November 4, 2002.

U.S. Environmental Protection Agency. 2010/15 PFOA Stewardship Program 2006.  
<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pubs/pfoastewardship.htm>.

Van de Vijver KI, Hoff P, Das K, Brasseur S, Van Dongen W, Esmans E, Siebert U, Bouquegneau JM, Blust R, De Coen W. Baseline study of perfluorochemicals in harbour porpoises (*Phocoena phocoena*) from Northern Europe. *Mar Pollut Bull* 2004; 48: 986-1008.

Van de Vijver KI, Hoff P, Das K, Brasseur S, Van Dongen W, Esmans E, Reijnders P, Blust R, De Coen W. Tissue distribution of perfluorinated chemicals in harbour seals (*Phoca vitulina*) from the Dutch Wadden Sea. *Environ Sci Technol* 2005; 39: 6978-6984.

- Van de Vijver KI, Holsbeek L, Das K, Blust R, Joiris C, De Coen W. Occurrence of perfluorooctane sulfonate and other perfluorinated alkylated substances in harbor porpoises from the Black Sea. *Environ Sci Technol* 2007; 41: 315-320.
- Vanden Heuvel JP. Perfluorodecanoic acid as a useful pharmacologic tool for the study of peroxisome proliferation. *Gen Pharmacol* 1996; 27: 1123-1129.
- Vanden Heuvel JP, Kuslikis BI, Peterson RE. Covalent binding of perfluorinated fatty acids to proteins in the plasma liver and testes of rats. *Chem-Biol Interact* 1992; 82: 317-328.
- Vanden Heuvel JP, Kuslikis BI, Van Rafelghem MJ, Peterson RE. Tissue distribution, metabolism, and elimination of perfluorooctanoic acid in male and female rats. *J Biochem Toxicol* 1991; 6: 83-92.
- Vanden Heuvel JP, Thompson JT, Frame SR, Gillies PJ. Differential activation of nuclear receptors by perfluorinated fatty acid analogs and natural fatty acids: comparison of human, mouse, and rat peroxisome proliferator-activated receptor- $\alpha$ , - $\beta$ , and - $\gamma$ , liver X receptor- $\beta$ , and retinoid X receptor- $\alpha$ . *Toxicol Sci* 2006; 92: 476-489.
- Van Leeuwen SPI, Kärroman A, van Bavel B, de Boer J, Lindström G. Struggle for quality in determination of perfluorinated contaminants in environmental and human samples. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 7854-7860.
- Vanparys C, Maras M, Lenjou M, Robbens J, Van Bockstaele D, Blust R, De Coen W. Flow cytometric cell cycle analysis allows for rapid screening of estrogenicity in MCF-7 breast cancer cells. *Toxicology in Vitro* 2006; 20: 1238-1248.
- Van Rafelgheim MJ, Mattie DR, Bruner RH, Anderson ME. Pathological and hepatic ultrastructural effects of a single dose of perfluoro-n-decanoic acid in the rat, hamster, mouse, and guinea pigs. *Toxicol Sci* 198; 9: 522-540.
- Vejrup KV, Lindblom B. Analysis of perfluorooctanesulfonate compounds in impregnating agents, wax and floor polish products. *Survey of Chemical Substances in Consumer Products No. 17. Danish EPA, 2002.*
- Verreault J, Houde M, Gabrielsen GW, Berger U, Haukås M, Letcher RJ, Muir DCG. Perfluorinated alkyl substances in plasma, liver, brain and eggs of glaucous gull (*Larus hyperboreus*) from the Norwegian Arctic. *Environ Sci Technol* 2005; 39: 7439-7445.
- Verreault J, Gabrielsen GW, Berger U. Perfluorinated alkyl substances in eggs from herring gulls from Northern Norway: spatial and temporal trends. SPFO Report 971/2006; TA-2208; ISBN 82-7655-502-0.
- Völkel W, Genzel-Boroviczeny O, Demmelmair H et al. Perfluorooctane sulphonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in human milk: results of a pilot study. *Int J Hyg Environ Health* 2007: online Sept 14.

Wallington TJ, Hurley MD, Xia J, Wuebbles DJ, Sillman S, Ito A, Penner JE, Ellis DA, Martin J, Mabury SA, Nielsen OJ, Andersen MPS. Formation of C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COOH (PFOA) and other perfluorocarboxylic acids during the atmospheric oxidation of 8:2 fluorotelomer alcohol. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 924-930.

Wang N, Szostek B, Folsom PW, Sulecki LM, Capka V, Buck RC, Berti WR, Gannon JT. Aerobic biotransformation of <sup>14</sup>C-labelled 8-2 telomer B alcohol by activated sludge from a domestic sewage treatment plant. *Environ Sci Technol* 2005a; 39: 531-538.

Wang N, Szostek B, Buck RC, Folsom PW, Sulecki LM, Capka V, Berti WR, Gannon JT. Fluorotelomer alcohol biodegradation-Direct evidence that perfluorinated carbon chains break down. *Environ Sci Technol* 2005b; 39: 7516-7528.

Wania F. A global mass balance analysis of the source of perfluorocarboxylic acids in the Arctic Ocean. *Environ Sci Technol* 2007; 41: 4529-4535.

Washburn ST, Bingmann TS, Braithwaite SK, Buck RC, Buxton LW, Clewell HJ, Haroun LA, Kester JE, Rickard RW, Shipp AM. Exposure Assessment and Risk Characterization for Perfluorooctanoate (PFO) in Selected Consumer Articles. ENVIRON International Corporation and DuPont, 2005.

White SS, Calafat AM, Kuklennyik Z, Villanueva LT, Zehr RD, Helfant L, Strynat MJ, Lindstrom AB, Thibodeaux JR, Wood C, Fenton SE. Gestational PFOA exposure of mice is associated with altered mammary gland development in dams and female offspring. *Toxicol Sci* 2007; 96: 133-144.

Xie W, Kania-Korwel I, Bummer PM, Lehmler H-J. effect of kalium perfluorooctanesulfonate, perfluorooctanoate and octanesulfonate on the phase transition of dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) bilayers. *Biochem Biophys Acta* 2007; 1768: 1299-1308.

Xu L, Krenitsky DM, Seacat AM, Butenhoff JL, Anders MW. Biotransformation of *N*-ethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)perfluorooctanesulfonamide by rat liver microsomes, cytosol, and slices and by expressed rat and human cytochrom P450. *Chem Res Toxicol* 2004; 17: 767-775.

Yamada T, Taylor PH, Buck RC, Kaiser MA, Giraud RH. Thermal degradation of fluorotelomer treated articles and related materials. *Chemosphere* 2005; 61: 974-984.

Yamamoto T, Noma Y, Sakai S-I, Shibata Y. Photodegradation of perfluorooctane sulfonate by UV irradiation in water and alkaline 2-propanol. *Environ Sci Technol* 2007; 41: 5660-5665.

Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, Horii Y, Okazawa T, Petrick G, Gamo T. Analysis of perfluorinated acids at part-per-quadrillion levels in seawater using liquid-chromatography-tandem mass spectrometry. *Environ Sci Technol* 2004; 38:5522-5528.

Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, Horii Y, Petrick G, Gamo T. A global survey of perfluorinated acids in oceans. *Mar Poll Bull* 2005; 51:658-668.

Yang JH, Kannan K, Kim S-Y, Shin I-H. Levels of Perfluorooctane sulfonate and related fluorochemicals in human blood from the general population of Korea. *Organohalogen Compounds* 2004; 66: 4041-4045.

Yarwood G, Kembal-Cook S, Keinath M, Waterland RL, Korzeniowski SH, Buck RC, Russell MH, Washburn ST. High-resolution atmospheric modelling of fluorotelomer alcohols and perfluorocarboxylic acids in the North American troposphere. *Environ Sci Technol* 2007; 41:5756-5762.

Yeung LWY, So MK, Jiang G, Taniyasu S, Yamashita N, Song M, Wu Y, Li J, Giesy JP, Guruge KS, Lam PKS. Perfluorooctane sulfonate and related fluorochemicals in human blood samples from China. *Environ Sci Technol* 2006; 40: 715-720.

Yeung LWY, Myyake Y, Taniyasu S, Wang Y, Zhan JB, So MK, Yu H, Jiang GB, Wu YN, Li JG, Giesy JP, Yamashita N, Lam PKS. Extractable organic fluorine and perfluorinated compounds in Chinese blood samples. *Organohalogen Compounds* 2007; 69: 2816-2819.

Young CJ, Furdul VI, Franklin J, Koerner RM, Muir DC, Mabury SA. Perfluorinated acids in Arctic snow: new evidence for atmospheric formation. *Environ Sci Technol* 2007; 41: 3455-3461.

Zhu J, Marro L, Shoeib M, Kubawabo C, Harner T. Comparison of perfluorinated sulfonamides and their degradation products in indoor dusts. *Organohalogen Compounds* 2005; 67: 797-800.