



# Et internationalt blik på udviklingen af grænseværdier i jord og vand – case: PFAS

ATV møde, 5. September 2024  
Fremtidens Grænseværdier  
Comwell/Odense

Xenia Trier, Lektor i analytisk miljøkemi  
Sektion for miljøkemi og fysik  
Institut for plante- og miljøvidenskab (PLEN), Københavns  
Universitet  
PFAS videnstaskforce – ARAGORN projekt koordinator

UNIVERSITY OF COPENHAGEN





# EU Chemicals Strategy for Sustainability (2020)

## Preventing harm from chemicals



- EU Kemikalie Strategi: En del af den Europæiske Green Deal og Zero Pollution Ambition  
**Forebyggelse** i stedet for remediering, fokus på **regulering af grupper af kemikalier**
- Addresere meget persistente kemikalier, med **særlig fokus på PFAS som en klasse**
- Foreslå nye fareklasser og kriterier i CLP reguleringen for helt at addressere miljømæssig **toksicitet, persistens, mobilitet og bioakkumulering**
- Udfase ikke-essentiel brug af mest skadelige kemikalier - **industriel transition til Safe-and-Sustainable-by-Design.**
- Opdatere lovgivningen i overensstemmelse med principper og på tværs af reguleringerne
- **Forøg monitorering og rapportering af 'chemicals of concern'** inkl. mest problematiske kemikalier

# Hvad karakteriserer grænseværdier (GV'er) ?

**Beskyttelsesniveau:** Hvem beskyttes? Tæt forbundet med lovgivningens formål

- Miljø – hvilke økosystemer, ozon-laget, klima, økosystem services (fx. vand, jord, ..)?
- Mennesker – hvem beskyttes? Gennemsnitsbefolkningen, sårbare børn/gamle, højt eksponerede, ..?  
Hvilken en andel af befolkningen – 99%, 95%, 90% ?  
Den nuværende eller næste generationer?
- Virksomheders aktiviteter?
- Kan vi beskytte mod fremtidige eksponeringsscenarier? => forsigtighed vs. risiko baseret tilgang

- **Hvilke effekter beskyttes vi mod?**
  - Akutte effekter vs. kroniske effekter – hvilke? Cancer, reprotox, immunotox, neurotox
  - Risiko vs. forsigtighedsprincip – ved vi alt?
  - Hvilke stoffer har hvilke effekter; og hvilken kombinationseffekt har de?
- **GV'er skal motivere aktioner der reducerer risici**
  - fx. at *reducere* kemikalie forurenningen => eksponeringen => risiciene => skade på miljø og mennesker

# Hvad skal en grænseværdi kunne?

§ §

- **Forskellige GV'er** : Obligatoriske (*Krav*), Vejledende (*kriterier*), Aktionsgrænser – Indikatorparameter (kontrol)
- **Danne beslutningsgrundlag** for videre aktioner, fx. tilladelser, påbud, bøder, krav om ekstra analyser/dokumentation, mm..  
=> Kontrollerbar! => vide om man er *over* eller *under* grænseværdien
- **Et tal, evt. plus/minus en usikkerhed**  
Fødevarer: usikkerheden lægges til eller trækkes fra resultatet, afhængigt af konsekvensen:  
Akut fare/toksicitet:                                   resultat + usikkerhed < GV<sup>1</sup>  
Ikke akut/toksicitet:                                   resultat – usikkerhed < GV<sup>2</sup>

<sup>1</sup> dvs. resultat < GV – usikkerhed

<sup>2</sup> dvs. resultat < GV + usikkerhed

# Hvad skal en grænseværdi kunne?

## *Fordele og ulemper ved forskellige typer af grænseværdier*

Grænseværdi sat for	Kontrol	Egenkontrol	Risiko-vurdering	Screening	Kommentar
Enkelte stoffer	x	x	x	(-)	Få stoffer
Summen af enkeltstoffer	x	x	x	(-)	Få stoffer, kombineret ekponering
Summen af enkeltstoffer + precursors (+ evt. nedbrydningsprodukter)	x	x	x	(x)	Større del af kemikalierne, virker ikke for alle precursors
Hele klassen	x	x	-	x	Størst dækning, afhænger af prøveforberedelse, OBS: definitioner af klassen

# Eksempler på regulering af grupper af kemikalier

## EU Drinking water directive (DWD)

- Sum of 20 PFAS  
C4-C13 PFCA, C4-C13 PFSA
- Limit: 100 ppt (0.1 ug/L) for the 'Sum of PFAS'
- Method: e.g. LC-MS
- When: October 2020<sup>1</sup>
- Total PFAS (sum/class of PFAS)
- Limit: 0.5 ug organic fluoride/L water
- Protection: Early warning, precaution
- Method: e.g. Extractable organic fluorine (EOF-CIC), Total Oxidisable Precursor Assay (TOPA) eller HRMS<sup>2</sup>
- When: After adoption (2020), '....once technical guidelines for monitoring this parameter are developed in accordance with Article 11(6)<sup>2</sup>-Member States may then decide to use either one or both of the parameters 'PFAS Total' or 'Sum of PFAS'

<sup>1</sup> <https://data.consilium.europa.eu/doc/document/ST-5813-2020-INIT/en/pdf>

<sup>2</sup> 'Commission Notice' adopted by the college, Technical Guidelines translated in all official EU languages : [EUR-Lex - 52024XC04910 - EN - EUR-Lex \(europa.eu\)](http://EUR-Lex - 52024XC04910 - EN - EUR-Lex (europa.eu))

## Danish (DVFA): PFAS in food paper & board packaging

- Total PFAS (class of PFAS)
- Where: intentionally added PFAS in paper and board for food contact. PFAS in recycled products are exempted
- Protection: precaution, avoid PFAS in recycled paper (not health based value)
- Indicator value:  
20 ug organic fluoride/g paper
- Method: e.g. Total organic fluorine – Combustion ion chromatography (TOF-CIC) or Extractable organic fluorine (EOF-CIC)
- When: June 2020<sup>3</sup>

Winner of the 2023 Future Policy Award!



## EFSA opinion: PFAS in food

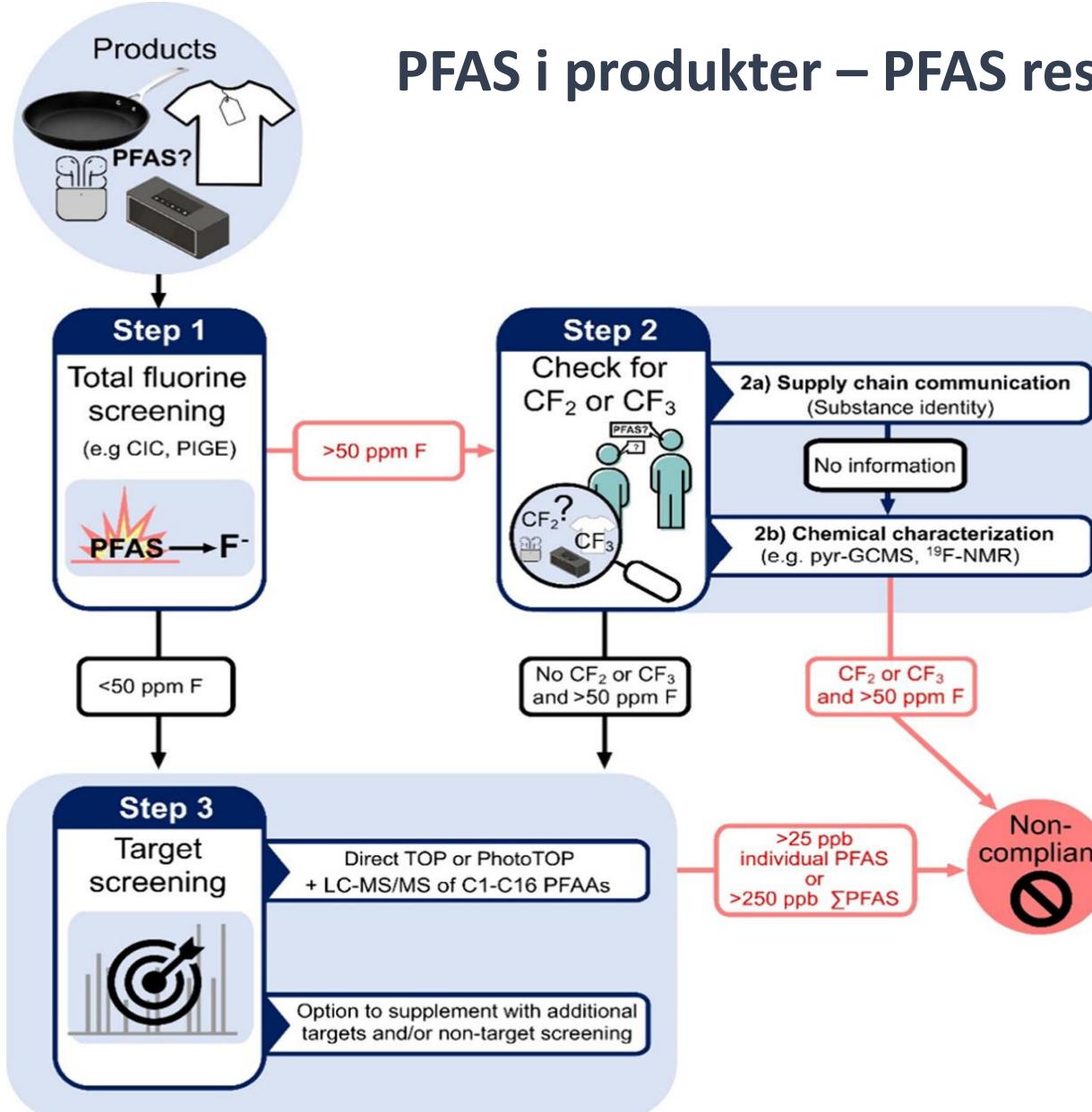
- Sum of 4 PFAS  
PFOA, PFNA, PFHxS, PFOS
- Tolerable weekly intake (TWI) = 4.4 ng PFAS/kg bw/week
- Protecting: Children year 0-1, breastfed. Levels set for PFAS levels in mothers
- Method: e.g. LC-MS
- When: September 2020<sup>4</sup>

<sup>3</sup> <https://www.foedevarestyrelsen.dk/SiteCollectionDocuments/Kemi%20og%20foedevarekvalitet/FKM/Fakta%20ark%20florerede%20stoffer.pdf>

<sup>4</sup> <https://www.efsa.europa.eu/en/news/pfas-food-esfa-assesses-risks-and-sets-tolerable-intake>

Paul Holmbeck Affida – The Journal of Food Diagnostics Food Nation Denmark Xenia Trier Claus Jørgensen Malene Teller Blume Merle Baeré Health Europa

#Foreverchemicals #PFAS #EU #Denmark #chemicals #foodpackaging #packaging #foodcontact #foodindustry



# PFAS i produkter – PFAS restriktionen

## Definitionen af PFAS

(OECD 2021:  $-\text{CF}_2-$ ,  $-\text{CF}_3$ ) afgørende for valg af egnet analysemetode til kontrol, for at kunne adskille PFAS omfattet af definitionen fra dem der *ikke* er omfattet

Vestergren et al. 'A Systematic Workflow for Compliance Testing of Emerging International Classwide Restrictions on PFAS' *Environ. Sci. Technol.* 2024, 58, 34, 14968-1497

DOI: (10.1021/acs.est.4c06570)

# EU's vandrammedirektiv: Sum af PFAS, og precursors?

26 oktober 2022: Kommissionens officielle *'legal proposal for the revision of the WFD (COM (2022) 540 final)'*

Indført i dansk lov: 23. November 2023:  
[pfas\\_miljøekvalitetskriterier.pdf \(mim.dk\)](#)

## Sum af 24 PFAS

Relative potens faktorer – ganger en faktor på for at korrigere for forskellige toksicitet ifht PFOA og levertosicitet

$$\text{PFOA-ekvivalenter} = \text{PFAS}_{\text{individual}} * \text{RPF}_{\text{individual PFAS}}$$

$$\text{Sum of PFAS}_{24} \text{ i PFOA-eq.} = \text{Sum} (\text{PFAS}_{\text{individual}} * \text{RPF}_{\text{individual PFAS}})$$

Muligt at måle i biota (og sediment) da lav GV i vand  
 => hvilke biota matricer er mest velegnede?



## Fastsættelse af kvalitetskriterier for vandmiljøet Per- og Polyfluoralkylstoffer (PFAS)

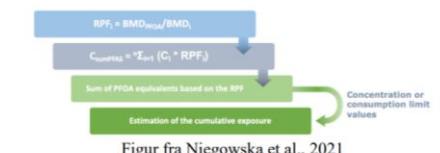
Nedenstående miljøkvalitetskriterier er sat for summen af PFOA-ekvivalenter\* med undtagelse af sedimentkvalitetskriteriet, som kun er bestemt for PFOS. Værdiene er baseret på beregningerne foretaget af JRC for summen af PFOA-ekvivalenter (indsat sidst i nærværende datablad).

Vandkvalitetskriterium	VKK <sub>derskvand</sub>	0,0044 µg/l*
Vandkvalitetskriterium	VKK <sub>østhavnd</sub>	0,0044 µg/l*
Korttidsvandkvalitetskriterium	KVKK <sub>terskvand</sub>	Ikke bestemt
Korttidsvandkvalitetskriterium	KVKK <sub>østhavnd</sub>	Ikke bestemt
Sedimentkvalitetskriterium	SKK <sub>erskvand</sub>	13,5 µg/kg tørvægt (5% OC) (PFOS) 270 µg/kg tørvægt v. f.v. (PFOS)

$$\text{RPF}_i = \text{BMD}_{\text{PFOA}} / \text{BMD}_i \text{ (hvor } i \text{ angiver det enkelte stof)}$$

Det fremgår af ovenstående ligning, at PFOA anvendes som indeksstof, da  $\text{RPF}_{\text{PFOA}} = 1$ .  
 Udgangspunktet for beregninger af kvalitetskriterier for biota, sekunder forgiftning og humant indtag, baseret på effekter af PFOA, kan derved udleses som PFOA-ekvivalenter, idet forskelle mellem stofferne inddrages i vurderingerne. Metoden er vist skematisk i figuren herunder (figur 7.3 i JRC-dokumentet).

\*Ved "PFOA-ekvivalenter" ses det samme for de 24 PFAS-stoffer.  
 \*\*Værdiene er fastsat



Figur fra Niegowska et al., 2021

Metoden er beskrevet af Bil et al.<sup>10</sup> (Bil et al., 2021), som har udledt RPF-værdier for 14 per- og polyfluoralkylsyrer (PFAs) og to PFAA-precursor stoffer. Dertil er der for yderligere syv (otte når C6O4 inkluderes) PFAS-stoffer estimeret RPF-værdier ved read-across. Seks af disse er givet ved intervaller for RPF, idet der er antaget sammenlignelighed med henholdsvis PFAS-carboxylsyrer og -sulfonsyrer med kortere eller længere alkylkædeængder.

Ved anvendelse af denne metode, og ved vurdering af de udførte hepatotokiske studier suppleret med read-across, er der for de 24 PFAS udarbejdet RPF-værdier som vist i nedenstående tabel (tabell 7.12 i JRC-dokumentet).

# Relative potens faktorer (RPF) i EUs forslag til et nyt Vandrammedirektiv

- Hvilken RPF skal man bruge hvis der er et interval? ( $\Rightarrow$  højeste RPF?)
- Hvad med stoffer der ikke er på listen?  
Fx. PFNA, PFOS precursors (FOSA'er), FTS..  
( $RPF = 1$ , ligesom EFSA's PFAS4 sum (simple koncentrationsaddition?)
- RPF kan ændre sig hvis andre tox-endpoints, fx. immunotox
- Hvis der ikke er kemiske standarder, kan vi ikke identificere på Level 1  $\Rightarrow$  skal vi da ignorere data, og/eller rapportere af semi-kvantitative data?

Ved anvendelse af denne metode, og ved vurdering af de udførte hepatotokiske studier suppleret med read-across, er der for de 24 PFAS udarbejdet RPF-værdier som vist i nedenstående tabel (tabel 7.12 i JRC-dokumentet).

Akronym	CAS number	Relative potency factors (Bil et al., 2021)
PFBA	375-22-4	0.05
PFPeA	2706-90-3	$0.01 \leq RPF \leq 0.05$ *
PFHxA	307-24-4	0.01
PFHpA	375-85-9	$0.01 \leq RPF \leq 1$ *
PFOA	335-67-1	1
PFNA	375-95-1	10
PFDA	335-76-2	$4 \leq RPF \leq 10$ *
PFUnA eller PFUnDA	2058-94-8	4
PFDoDA eller PFDoA	307-55-1	3
PFTrDA	72629-94-8	$0.3 \leq RPF \leq 3$ *
PFTeDA	376-06-7	0.3
PFHxDA	67905-19-5	0.02
PFODA	16517-11-6	0.02
PFBS	375-73-5	0.001
PFPeS	2706-91-4	$0.001 \leq RPF \leq 0.6$ *
PFHxS	355-46-4	0.6
PFHpS	375-92-8	$0.6 \leq RPF \leq 2$ *
PFOS	1763-23-1	2
PFDS	335-77-3	2 *
6:2 FTOH	647-42-7	0.02
8:2 FTOH	678-39-7	0.04
HFPO-DA (Gen X)	62037-80-3 / 13252-13-6	0.06
ADONA	958445-44-8	0.03
C6O4	1190931-27-1	0.06 *

\* faktor etableret ved read-across

# EUs 'Soil Monitoring and Resilience Law' – i sin skabelsesfase

## Soil Monitoring Law (SML)

05/07/2023

10/04/2024

17/06/2024



# EUs 'Soil Monitoring and Resilience Law' – i sin skabelsesfase

## Annex I: soil indicators

### SML. Commission version

#### Part B: soil descriptors with criteria for healthy soil condition established at Member State level

Soil contamination	<ul style="list-style-type: none"> <li>- concentration of heavy metals in soil: As, Sb, Cd, Co, Cr (total), Cr (VI), Cu, Hg, Pb, Ni, Ti, V, Zn (<math>\mu\text{g per kg}</math>)</li> <li>- concentration of a selection of organic contaminants established by Member States and taking into account existing concentration limits e.g. for water quality and air emissions in Union legislation</li> </ul>	<p>Reasonable assurance, obtained from soil point sampling, identification and investigation of contaminated sites and any other relevant information, that no unacceptable risk for human health and the environment from soil contamination exists. Habitats with naturally high concentration of heavy metals that are included in Annex I of Council Directive 92/43/EEC<sup>3</sup> shall remain protected.</p>
--------------------	--	--

### SML. Council version

#### Part B: soil descriptors with criteria for healthy soil condition established at Member States level

Soil contamination	<p>Concentration of heavy metals in soil: As, Sb, Cd, Co, Cr (total), [...], Cu, Hg, Pb, Ni, Ti, V, Zn (<math>\text{mg per kg}</math>) concentration of a selection of organic contaminants established by Member States and taking into account existing concentration limits e.g. for water quality and air emissions in Union legislation</p>	<p>Reasonable assurance, obtained from soil point sampling, identification and investigation of contaminated sites and any other relevant information, that no unacceptable risk for human health and the environment from soil contamination exists. <b>Natural and anthropogenic background levels should be taken into account in the risk assessment.</b> If natural background is the only reason leading to unacceptable risks, then such soil should be deemed as compliant with healthy soil criteria provided it is managed in such a way that there is no unacceptable risk for human health. Habitats with naturally high concentration of heavy metals that are included in Annex I of Council Directive 92/43/EEC shall remain protected.</p>
--------------------	--	--

# EUs 'Soil Monitoring and Resilience Law' – i sin skabelsesfase

## Annex I: soil indicators

### SML. Parliament version

Annex I Part A. Tier 1 Soil monitoring design		
Soil contamination	Concentration of heavy metals in soil: As, Sb, Cd, Co, Cr (total), Cr (VI), Cu, Hg, Pb, Ni, Tl, V, Zn ( $\mu\text{g}$ per kg) Concentration of a selection of organic contaminants established by Member States and taking into account contaminants covered by Regulation (EU) No 2019/1021 and existing concentration limits e.g. for water quality and air emissions in Union legislation especially priority substances under the Water Framework Directive and related Environmental Quality Standards (Directive 2008/105/EC) and the Groundwater (Directive 2006/118/EC) Directives Plant protection product candidates for substitution and substances authorised under emergency regime, and biocides residues Per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) total or sum of PFAS total	Top soil (0-10cm, 10-30cm (optional))
Annex I- Part B: Tier 2 soil monitoring design		
Soil contamination	Pharmaceutical and veterinary products	
Annex I – Part C: Tier 3 soil monitoring design		
Soil contamination	Concentration microplastics and nanoplastics	Top soil (0-10cm, 10-30cm (optional))

# EUs 'Soil Monitoring and Resilience Law' – i sin skabelsesfase

## Soil Monitoring Law in resume

- Proposed EC June 2023, approved by EP and EC spring 2024
- Currently in trilogue, expectably final approval by 2025
- EC and Pollution:
  - Contaminated sites (Risk assessment)
  - Diffuse pollution (metals, organic pollutants, pesticides), **background pollution**
- EP and pollution pollution:
  - Contaminated sites (Risk assessment)
  - Diffuse pollution (tier 1 - metals, organic, **PFAS, pesticides**, tier 2 - **Pharmaceuticals and veterinary products**, tier3 - microplastics), **watch list**

# EUs 'Soil Monitoring and Resilience Law' – i sin skabelsesfase

## Knowledge gaps for policies

- Harmonisation on limit values, background values, threshold values, screening values, NOEC, LOEC, PNOEC, risk assessment, etc.
- Harmonisation on soil data (pollutants, soil properties) and metadata (soil extractable fractions, lab standards, soil depth, soil sampling, time, etc.) that can be used for the management of the contaminated sites (from identification of potential contaminated sites up to monitoring)
- Emerging pollutants (or watch list) at EU, country, regional level like PAHs, PCB, TPH, PFAS, POPs, pharmaceuticals, microplastics, and other metals than those included in the SML like rare metals, metalloids , etc.
- Assessment of remediation technologies by identifying soil pollutant, soil properties and type of remediation, in EU, country, region, etc
- Impact of anthropogenic activities in soil pollution (modelling the application of manure, fertilizers) as already done by us with Sewage Sludge (manuscript) manure, fertilizers) as already done by us with Sewage Sludge

# aragorn objectives

- **To support the Soil Mission Aims:** Reduce hot-spot soil pollution and enhance restoration in urban, peri-urban and rural environments across Europe – while enabling other EGD objectives of biodiversity, climate, CE. Focus on **persistent pollutants** and support **landowners decision-making**.
- **to collect, monitor, test remediation/restoration and share data**
  - map potentially and known contaminated sites,
  - gather information on sampling, methods, remediation, RA/SEA, co-creation,
  - optimise chemical monitoring methods/monitoring strategies to be fit-for-purpose for commercial laboratories and landowners decision-making
  - test remediation technologies: From regrettable->restorative remediation
  - provide tools and technical guidance documents to support decision-making
  - Support the development of the Soil Monitoring and resilience law
- **to enable land managers in Europe to manage soil pollution by**
  - Prioritization, planning and co-creation with local community and authorities
  - informed decisions on actions to remediate/restore polluted lands
  - invest in activities to remediate and restore land

[Aragorn Horizon - combat soil contamination in Europe \(aragorn-horizon.eu\)](http://aragorn-horizon.eu)

PFAS : (Per- and Polyfluorinated Substances)

OCBs: (Organochlorines and Organobromines)

PETCO; (Petroleum and Coal Compounds)

Metals: (Hazardous Metals)



# arag\*rn input til Soil Monitoring and Resilience Law

- Overblik over Europæiske lands GV'er
- Mapping af forurenende aktiviteter og potentielt forurende steder
- Prioritering af persistente stoffer => input to SMRL
  - priority list, watch list, screening list
- Analysestrategier for forurenede grunde, rettet mod stoffernes mobilitet, kommercielle analyser  
Standardisering, CEN TC444 – PFAS Total (EOF-CIC) i jord

Bidrag til SMRL diskussioner om

- **Biotilgængelighed**
  - Fordeler: koblet til risiko for optag i planter og transport til vand  
Muliggør anvendelse af biokul til at absorbere/tilbageholde det (CC, CE, BDS)  
Måle i porevand, jord, luft, biota
  - Ulemper: Bliver stofferne frigivet over tid, fx. ved oversvømmelser?
- **Differentierede grænseværdier** – holder eksponeringsscenarier hvis anvendelsen senere ændrer sig?

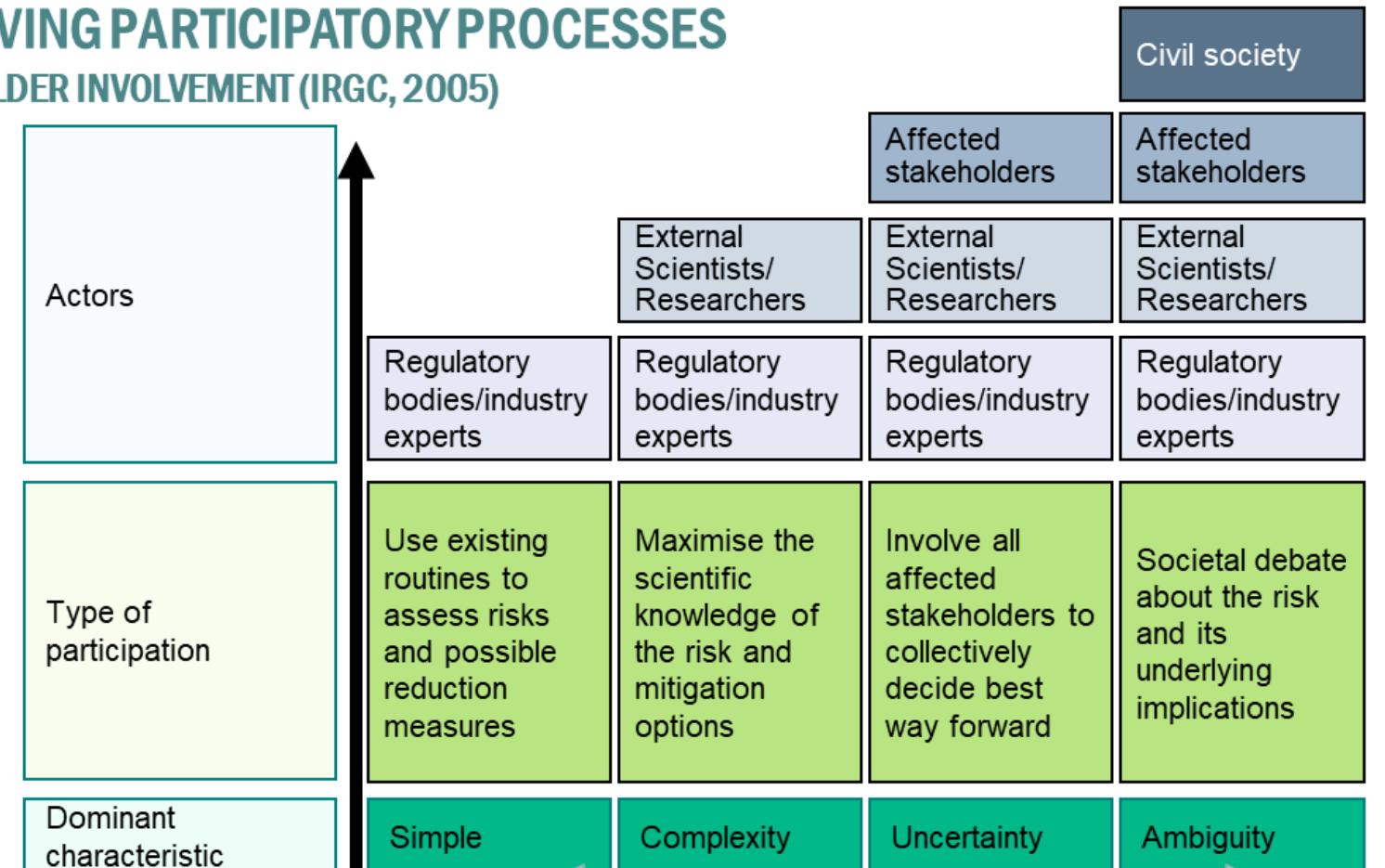
# Hvilke aktører bør inddrages i hvilke processer, hvornår?

Grænseværdier i jord/vand har uklare ('ambiguous') konsekvenser

=> nødvendigt at inddrage mange flere aktører i udformningen af grænseværdier

- For at undgå spild og sikre langtidsholdbare løsninger

## IMPROVING PARTICIPATORY PROCESSES STAKEHOLDER INVOLVEMENT (IRGC, 2005)



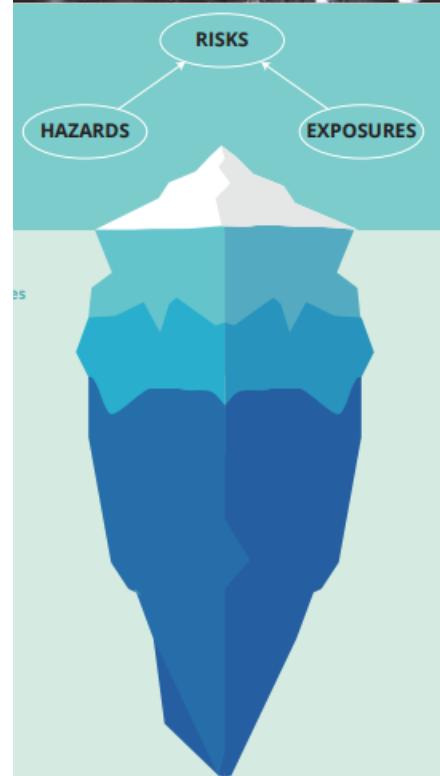
Credit: Dietmar Müller-Grabherr, Austrian UBA  
Lead of Common Forum on Soil, ARAGORN Scientific advisor  
2<sup>nd</sup> consortium meeting, Nancy, 2024

As the dominant characteristic changes, so also will the type of stakeholder involvement need to change



# Konklusioner

1. Typen af grænseværdier afhænger af formålet med undersøgelsen
2. For at addressere flere stoffer og cocktail effekter  
=> Lovgivning går i retning fra enkelt stoffer -> sum af stoffer -> kemiske klasser
3. Relative potensfaktorer afhænger af at der findes tox data
4. Fokus på precursors og transformations produkter => mobilitet (PMT/vPvM)
5. Brug af screeningsmetoder – hvordan passer de ind i monitoringsstrategier og hvilke actioner kan tages på baggrund af dem?
6. Hvem bør inddrages når der fastsættes grænseværdier?



# Tak for opmærksomheden!

Miljøstyrelsen – PFAS Task Force, Kildeopsporingsprojekt mm

DG ENV – DWD PFAS analytical methods

EU Soil Mission – ARAGORN

Global PFAS Science Panel

EU Horizon PARC

Til kolleger der har bidraget til arbejdet:

Anna Kärrman, Eirik Aas,

Peter Mortensen, Søren Dyreborg,

Junjie Zhang, Maria Kregler Gotil

Hans Peter Arp, Anders Baun

**aragorn**



UNIVERSITY OF  
COPENHAGEN

Xenia Trier  
Associate Professor

**University of Copenhagen**  
Department of Plant and Environmental Sciences  
Section for Environmental Chemistry and Physics  
Thorvaldsensvej 40  
Frederiksberg C  
DIR +45 35 33 51 63  
[xt@plen.ku.dk](mailto:xt@plen.ku.dk)

