



Nyt fra analysefronten!

Eirik Aas

DGI Byen, 06.11.2024, ATV: PFAS i jord og grundvand – hvad har vi lært?



- I. Indledning
- II. Targeted
 - I. Lineær/forgrenet
- III. Gruppemetoder (AOF/EOF)
- IV. Total Oxidizable Precursors (TOP)
- V. Non-Targeted Screening (NTS)
- VI. Spørgsmål



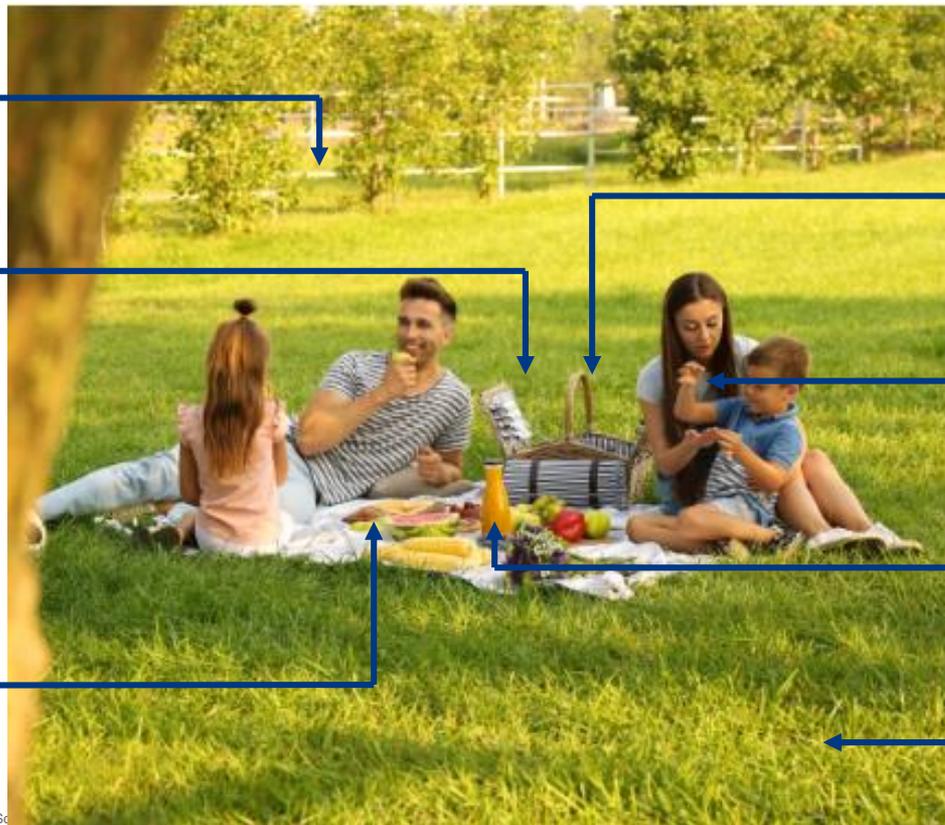
Hvorhen finder man Per Fluorert?

Rainwater
(Björkås, May 23)
PFAS4: 2.7 ng/l
PFAS21: 18 ng/l
PFAS4 DK 2 ng/l

Household dust
PFAS4: 60 µg/kg
PFAS4tot: 180 µg/kg

Indoor air (home)
6:2 FTOH: 11 ng/m³
8:2 FTOH: 21 ng/m³
10:2 FTOH: 5.6 ng/m³
MeFOSE: 0.33 ng/m³

Wild salmon (Lake Vänern, SE)
PFAS4: 4 µg/kg
PFAS4tot: 6.1 µg/kg
EU PFAS4 baby food 2 µg/kg



Take-away paperbowl
6:2 FTOH: 1.6 mg/kg
TOF: 1200 mg/kg (polymer?)
DK FCM indicator value 20 mg/kg

Baby food (cod)
PFAS4: 33 ng/kg
PFAS4tot: 77 ng/kg
~5 jars = EFSA tolerable weekly intake

Drinking water (Stockholm)
PFAS4: 4.3 ng/l
PFAS21: 9.2 ng/l
PFAS4: SE 4 ng/l, DK 2 ng/l

Park soil (Tessinparken, Sthlm)
PFAS4: 1.6 µg/kg DM
PFAS11: 2.5 µg/kg DM
Prel SE soil guideline PFAS4: 0.25 µg/kg DM

I. Indledning

Viser forskellige scenarier og hvordan de forskellige metoder er i stand til at finde "massebalancen"

"bedste løsning" vil afhænge af "kilde(r)"

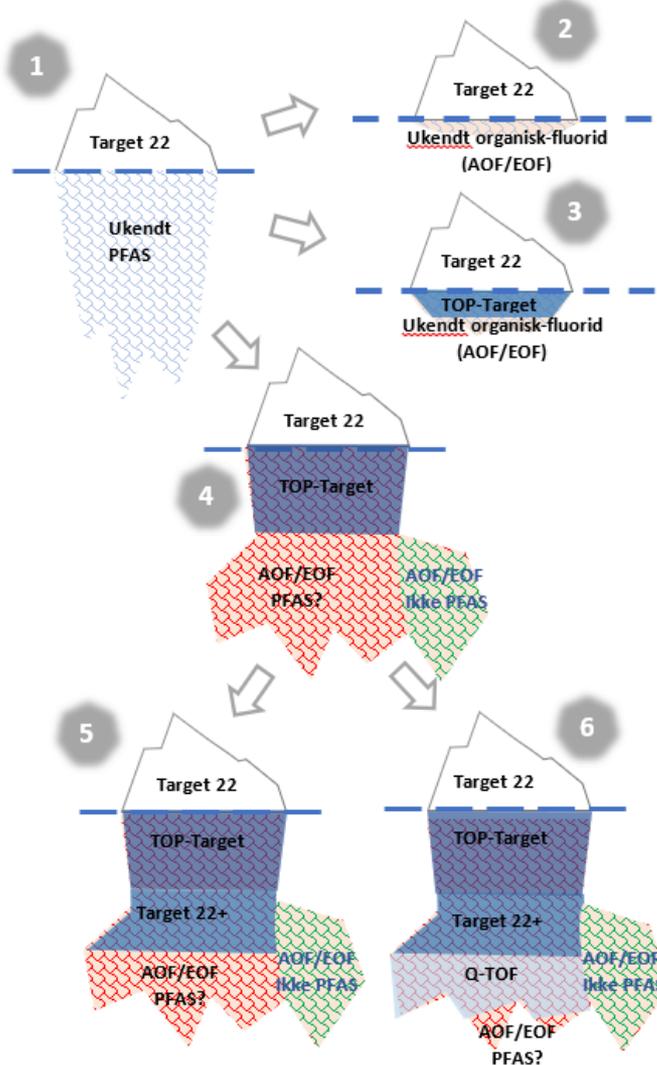


Figure from TUP project done in collaboration with NIRAS og Rambøll with funding from the Danish EPA

<https://mst.dk/publikationer/2024/april/udredningsprojekt-vedr-analysemetoder-til-undersogelse-for-pfas-forbindelser-i-jord-grundvand-og-overfladevand>



II. Targeted

II. Targeted

“Vi ved, hvad vi leder efter”



Eurofins Sacramento (dedicated PFAS lab)

II. Targeted

“Vi ved, hvad vi leder efter”

Mest sikker
Mest sensitiv (LOQ)
Bedste MU (koncentrationer)

Finder kun efterspurgte
forbindelser

Skal have analytiske
standarder

Finder kun efterspurgte
forbindelser



Eurofins Sacramento (dedicated PFAS lab)

II. Targeted

“Vi ved, hvad vi leder efter”

Mest sikker
Mest sensitiv (LOQ)
Bedste MU (koncentrations)

Passer godt til nutidens regler, men hvad med fremtidens?
...underspurgte forbindelser



Eurofins Sacramento (dedicated PFAS lab)

II. Targeted

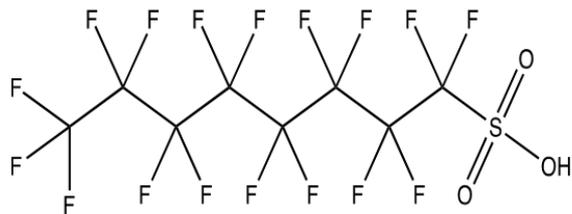
Ikke relevant at teste for alle forbindelser i alle matrixer!

II. Targeted

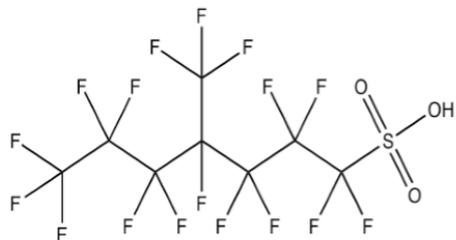
PFOS: 0,05 ng/L
1 Lego klods ind Julsø!



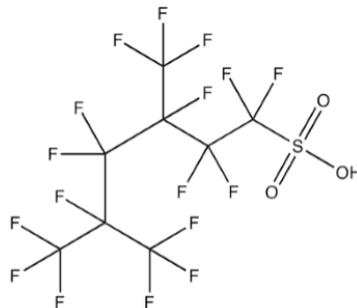
II.I Lineær/forgrenet



L-PFOS

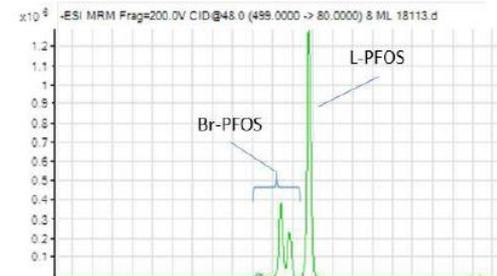


4-PFOS



3,5-PFOS

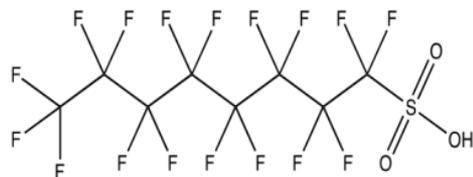
(Fiedler, 2015)



UNEP, 2015

- Telomerization

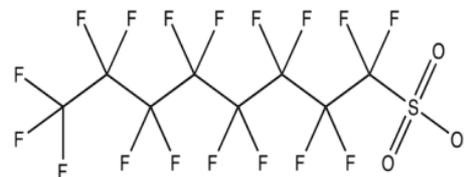
100% =



L-PFOS

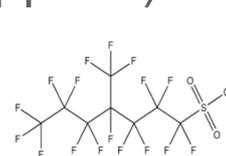
- ECF

70% (approx.) =



L-PFOS

30% (approx.) =



4-PFOS



3,5-PFOS

- Small differences in physiochemical properties
 - Branched:
 - Less hydrophobic → more water solvable
 - Less absorption
 - Less bioaccumulation
-
- Expected levels of **BRANCED** in different matrixes:
 - Water
 - 35-50%
 - Soil/sediment/sludge
 - 12-30% (<20% common)
 - Biota/food
 - < 10%

Further reading: https://cdnmedia.eurofins.com/european-east/media/2184182/branched_pfas_short_facts_1804.pdf

II. Targeted

Ultrashort: 8

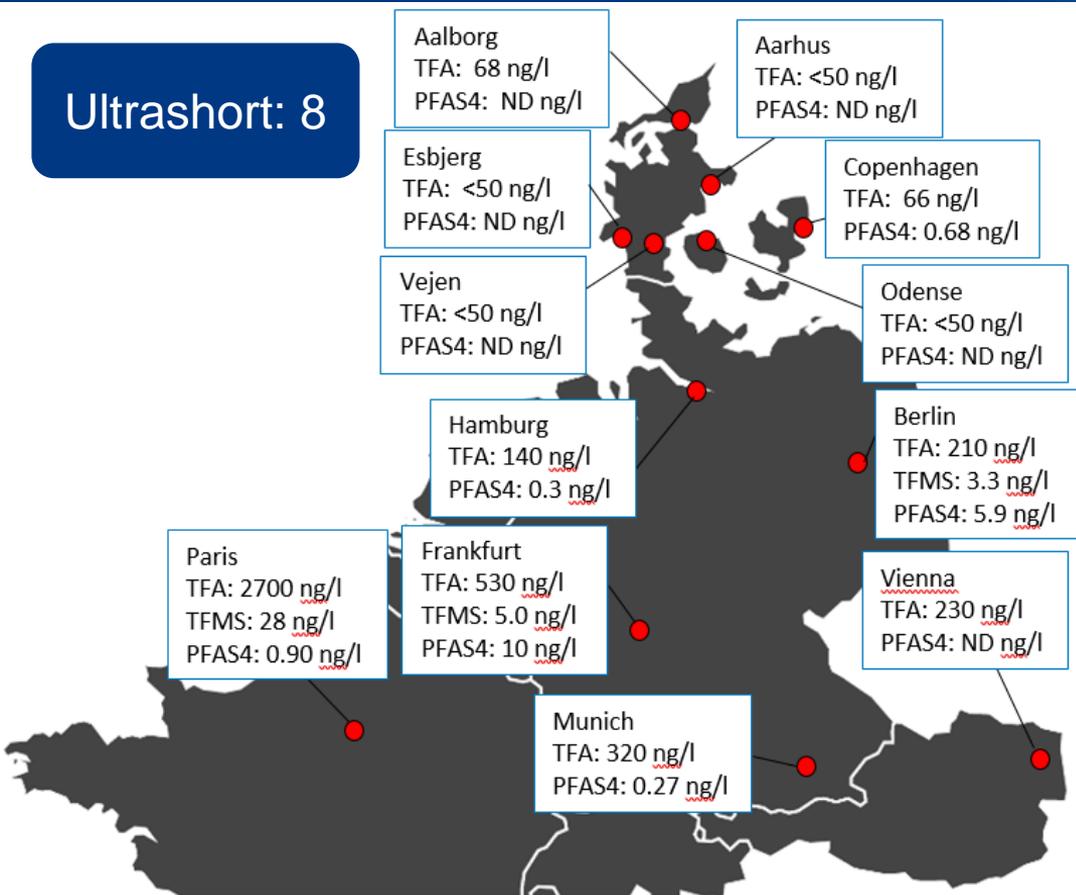
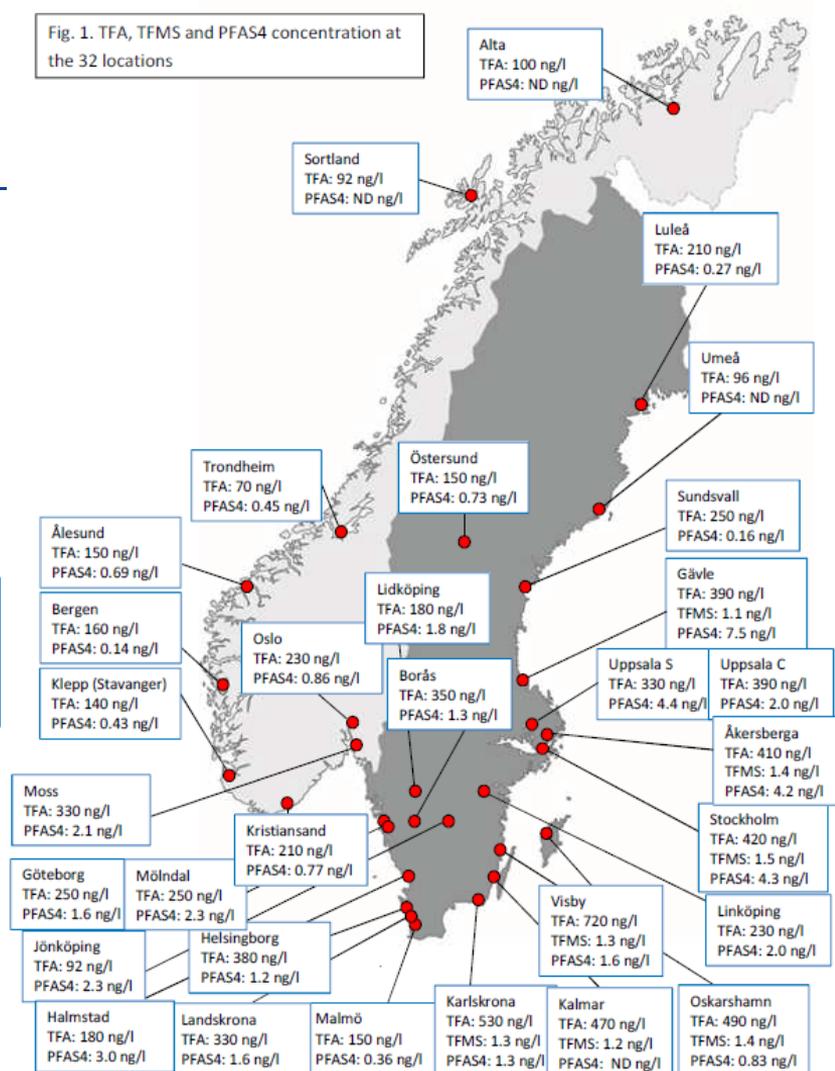


Fig. 1. TFA, TFMS and PFAS4 concentration at the 32 locations





III. Gruppemetoder (AOF/EOF)

III. Gruppemetoder (AOF/EOF)

AOF (Adsorberbar Organisk Fluor)

Måler mængden af organisk fluor adsorberet på aktivt kul.

Anvendes primært til vandprøver.

Begrænsninger:

Kan overse flygtige eller ikke-adsorberbare PFAS.



III. Gruppemetoder (AOF/EOF)



EOF (Ekstraherbar Organisk Fluor)

Måler organisk fluor efter organisk ekstraktion.

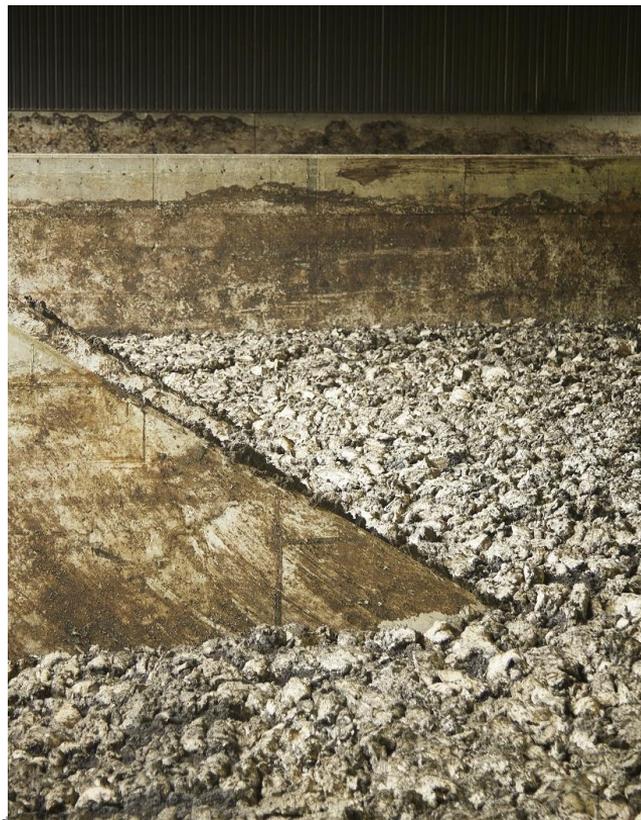
Anvendes til både vand og faste stoffer.

Fordele:

Mere omfattende end AOF

Begrænsninger:

Kræver mere kompleks prøveforberedelse
(for øjeblikket manglende standardisering)



III. Gruppemetoder (AOF/EOF)

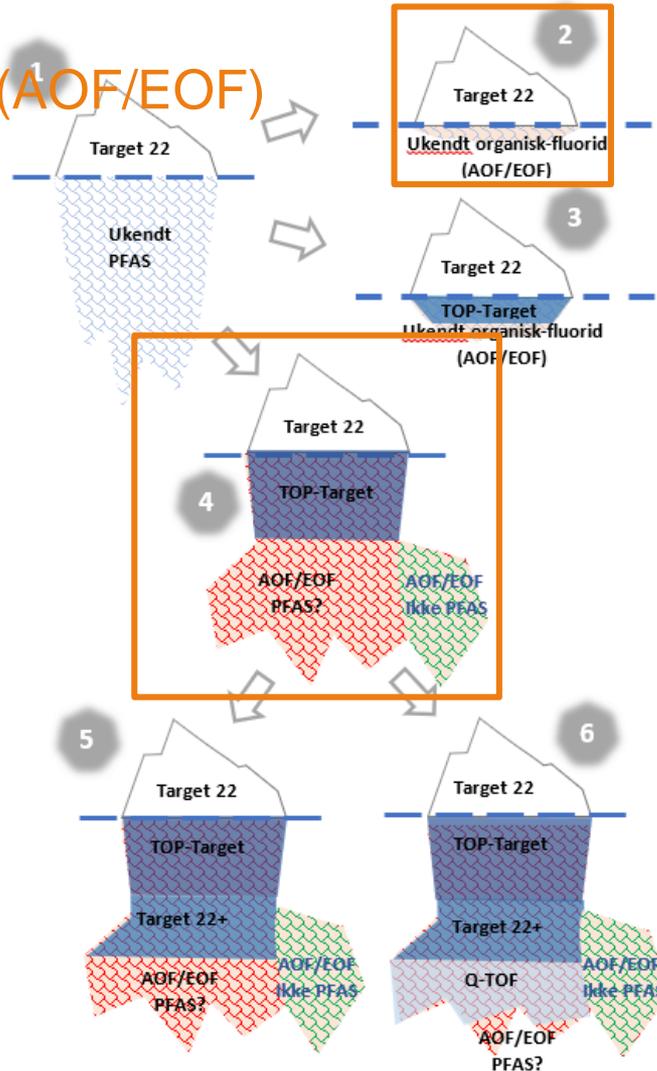


Figure from TUP project done in collaboration with NIRAS og Rambøll with funding from the Danish EPA



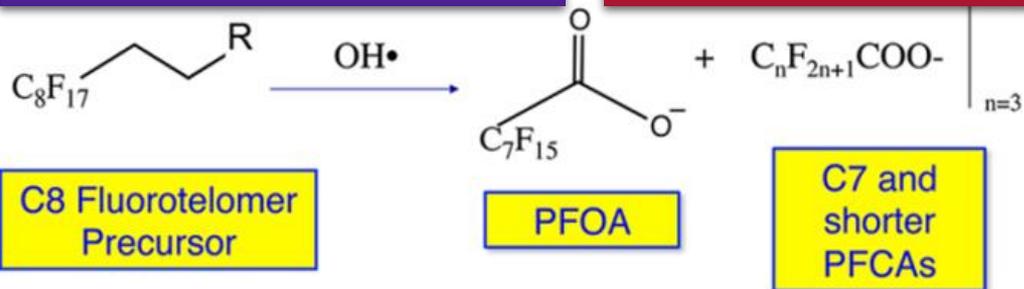
IV. Total Oxidizable Precursors (TOP)

IV. Total Oxidizable Precursors (TOP)

Prøvebehandling
med et stærkt
oxideringsmiddel

Omdanner
precursorer til
målbare PFAS
forbindelser

Efter oxidation
analyseres
prøven typisk
med LC-MS/MS



Houtz and Sedlak, 2012

IV. Total Oxidizable Precursors (TOP)

Fordele

- Afslører "ukendte" PFAS-forbindelser, som ikke opdages ved standardanalyser
- Giver et mere fuldstændigt billede af PFAS-belastningen (inkluderet "fremtidige ændringer")
- Modsat total fluorid analyserne kan man danne sig et billede af typen af precursorne

Begrænsninger

- Oxidationsprocessen kan være ufuldstændig for nogle forbindelser
- Ingen specifikke nedbrydningsprodukter/ giver ikke nødvendigvis svar på den bestemte precursor der er ansvarlig for høje ukendte koncentrationer i miljøet.
- Tester (per nå) ikke for ultrashort

IV. Total Oxidizable Precursors (TOP)

Parameternavn	P1	P1 TOP	P2	P2 TOP	P3	P3 TOP
	µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS
6:2 FTS (Fluortelomersulfonat)	99		53		<0,20	
8:2 FTS (Fluortelomersulfonat)	10		17		18	
PFBA (Perfluorbutansyre)	0,26		<0,20		0,41	
PFPeA (Perfluorpentansyre)	0,59		0,26		0,88	
PFHxA (Perfluorheksansyre)	1,7		1,3		2,9	
PFHpA (Perfluorheptansyre)	0,77		0,29		1,1	
PFOA (Perfluoroktansyre)	1,7		1,2		3,8	
PFNA (Perfluornonansyre)	0,81		1,1		3,4	
PFHxS (Perfluorheksansulfonat)	3,1		0,91		2,1	
PFHpS (Perfluorheptansulfonat)	0,92		1,2		1,8	
PFOS (Perfluoroktylsulfonat)	380		480		590	
PFDS (Perfluordekansulfonat)	<0,20		0,61		0,29	
PFOSA (Perfluoroktansulfonamid)	7,3		15		21	
EtFOSA (N-etylperfluoroktansulfonamid)	<0,30		<0,30		<0,30	
FOSAA (Perfluoroktansulfonamid-HAc)	<0,20		<0,20		<0,20	
SUM	510		580		650	

IV. Total Oxidizable Precursors (TOP)

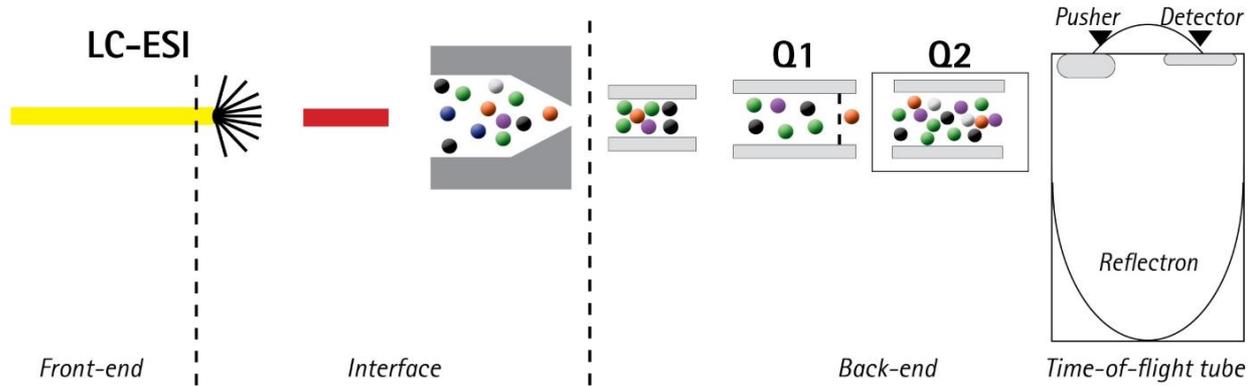
Parameternavn	P1	P1 TOP	P2	P2 TOP	P3	P3 TOP
	µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS
6:2 FTS (Fluortelomersulfonat)	99	<2,0	53	<2,0	<0,20	<2,0
8:2 FTS (Fluortelomersulfonat)	10	<10	17	<10	18	<10
PFBA (Perfluorbutansyre)	0,26	1000	<0,20	1100	0,41	1500
PFPeA (Perfluorpentansyre)	0,59	2500	0,26	2200	0,88	2700
PFHxA (Perfluorheksansyre)	1,7	1800	1,3	1600	2,9	2200
PFHpA (Perfluorheptansyre)	0,77	220	0,29	330	1,1	350
PFOA (Perfluoroktansyre)	1,7	90	1,2	280	3,8	280
PFNA (Perfluoronansyre)	0,81	37	1,1	130	3,4	150
PFHxS (Perfluorheksansulfonat)	3,1	5,7	0,91	2	2,1	3,8
PFHpS (Perfluorheptansulfonat)	0,92	<2,0	1,2	<2,0	1,8	2,3
PFOS (Perfluoroktylsulfonat)	380	300	480	420	590	430
PFDS (Perfluordekansulfonat)	<0,20	<4,0	0,61	<4,0	0,29	<4,0
PFOSA (Perfluoroktansulfonamid)	7,3	<2,0	15	<2,0	21	<2,0
EtFOSA (N-etylperfluoroktansulfonamid)	<0,30	<5,0	<0,30	<5,0	<0,30	<5,0
FOSAA (Perfluoroktansulfonamid-HAc)	<0,20	<5,0	<0,20	<5,0	<0,20	<5,0
SUM	510	6000	580	6300	650	7900

IV. Total Oxidizable Precursors (TOP)

Parameternavn	P1	P1 TOP	P2	P2 TOP	P3	P3 TOP
	µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS
6:2 FTS (Fluortelomersulfonat)	99	<2,0	53	<2,0	<0,20	<2,0
8:2 FTS (Fluortelomersulfonat)	10	<10	17	<10	18	<10
PFBA (Perfluorbutansyre)	0,26	1000	<0,20	1100	0,41	1500
PFPeA (Perfluorpentansyre)	0,59	2500	0,26	2200	0,88	2700
PFHxA (Perfluorheksansyre)	1,7	1800	1,3	1600	2,9	2200
PFHpA (Perfluorheptansyre)	0,77	220	0,29	330	1,1	350
PFOA (Perfluoroktansyre)	1,7	90	1,2	280	3,8	280
PFNA (Perfluoronansyre)	0,81	37	1,1	130	3,4	150
PFHxS (Perfluorheksansulfonat)	3,1	5,7	0,91	2	2,1	3,8
PFHpS (Perfluorheptansulfonat)	0,92	<2,0	1,2	<2,0	1,8	2,3
PFOS (Perfluoroktylsulfonat)	380	300	480	420	590	430
PFDS (Perfluordekansulfonat)	<0,20	<4,0	0,61	<4,0	0,29	<4,0
PFOSA (Perfluoroktansulfonamid)	7,3	<2,0	15	<2,0	21	<2,0
EtFOSA (N-etylperfluoroktansulfonamid)	<0,30	<5,0	<0,30	<5,0	<0,30	<5,0
FOSAA (Perfluoroktansulfonamid-HAc)	<0,20	<5,0	<0,20	<5,0	<0,20	<5,0
SUM	510	6000	580	6300	650	7900

IV. Total Oxidizable Precursors (TOP)

Parameternavn	P1	P1 TOP	P2	P2 TOP	P3	P3 TOP
	µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS	µg/kg TS
6:2 FTS (Fluortelomersulfonat)	99	<2,0	53	<2,0	<0,20	<2,0
8:2 FTS (Fluortelomersulfonat)	10	<10	17	<10	18	<10
PFBA (Perfluorbutansyre)	0,26	1000	<0,20	1100	0,41	1500
PFPeA (Perfluorpentansyre)	0,59	2500	0,26	2200	0,88	2700
PFHxA (Perfluorheksansyre)	1,7	1800	1,3	1600	2,9	2200
PFHpA (Perfluorheptansyre)	0,77	220	0,29	330	1,1	350
PFOA (Perfluoroktansyre)	1,7	90	1,2	280	3,8	280
PFNA (Perfluornonansyre)	0,81	37	1,1	130	3,4	150
PFHxS (Perfluorheksansulfonat)	3,1	5,7	0,91	2	2,1	3,8
PFHpS (Perfluorheptansulfonat)	0,92	<2,0	1,2	<2,0	1,8	2,3
PFOS (Perfluoroktylsulfonat)	380	300	480	420	590	430
PFDS (Perfluordekansulfonat)	<0,20	<4,0	0,61	<4,0	0,29	<4,0
PFOSA (Perfluoroktansulfonamid)	7,3	<2,0	15	<2,0	21	<2,0
EtFOSA (N-etylperfluoroktansulfonamid)	<0,30	<5,0	<0,30	<5,0	<0,30	<5,0
FOSAA (Perfluoroktansulfonamid-HAc)	<0,20	<5,0	<0,20	<5,0	<0,20	<5,0
SUM	510	6000	580	6300	650	7900



V. Non-targeted Screening (NTS)

V. Non-targeted Screening (NTS)

Mulighed for separering og identifikation af komplekse PFAS-blandinger

Omfattende dataindsamling: Giver mulighed for at opdage nye PFAS både med og uden forudgående viden

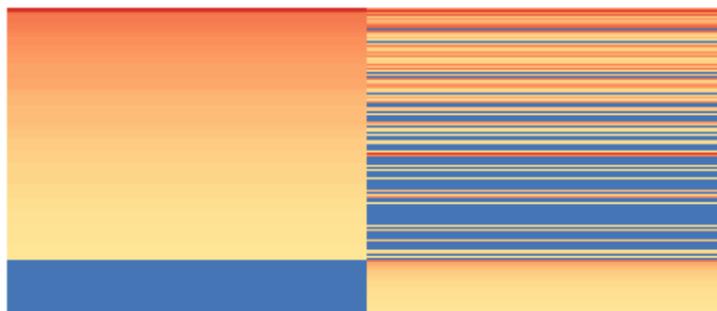
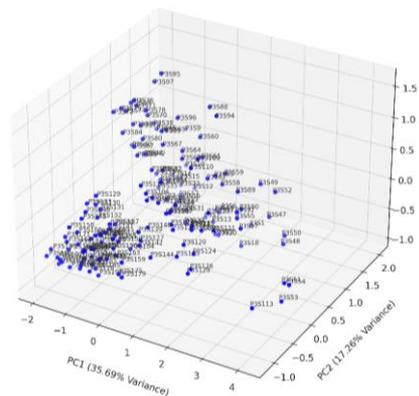
Fordele

- Ikke afhængig af ”forhåndsviden”
- Giver strukturelle information
- Muligt med avancerede statistisk databehandling

Begrænsninger

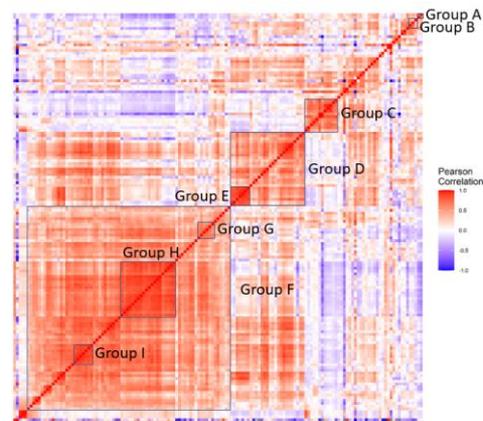
- Giver ikke koncentrationer (ca. to størrelsesordener)
- (nogle) begrænsninger baseret på prøveforberedelse

V. Non-targeted Screening (NTS)



Før rensning

Efter rensning



Opsummering

Viser forskellige scenarier og hvordan de forskellige metoder er i stand til at finde "massebalancen"

"bedste løsning" vil afhænge af "kilde(r)"

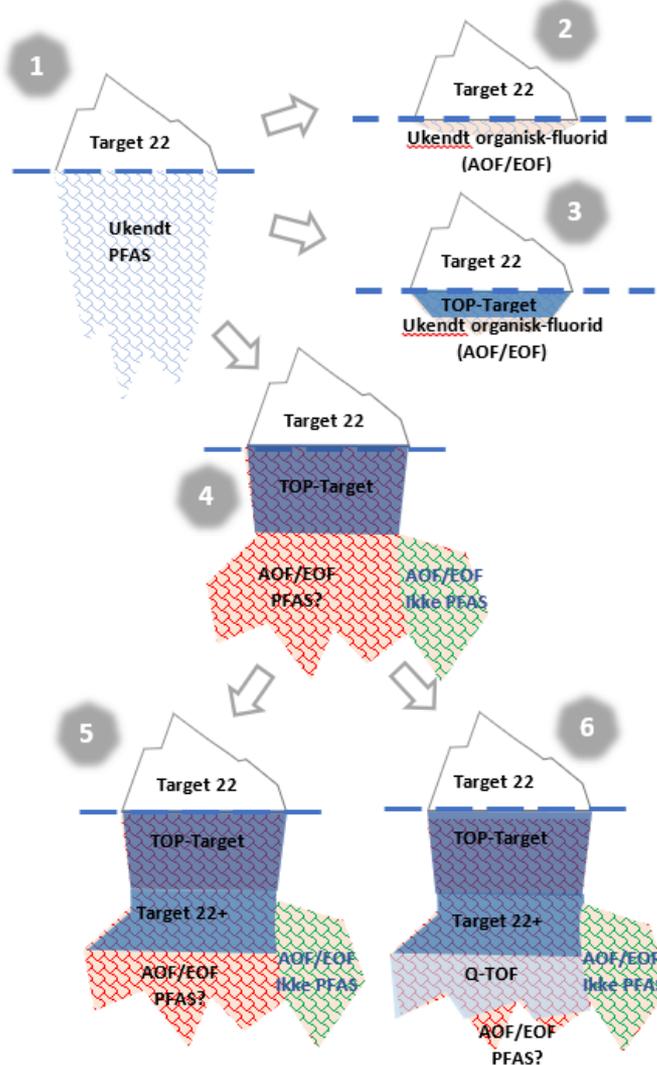
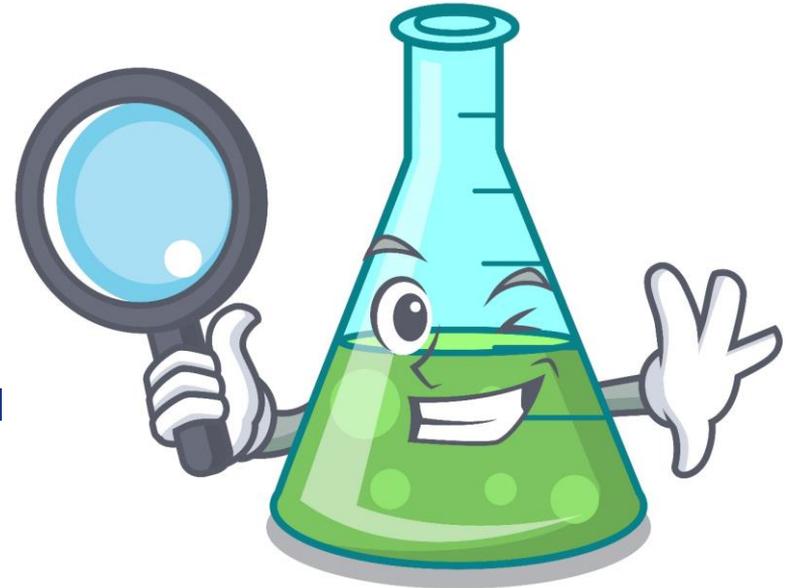


Figure from TUP project done in collaboration with NIRAS og Rambøll with funding from the Danish EPA

<https://mst.dk/publikationer/2024/april/udredningsprojekt-vedr-analysemetoder-til-undersogelse-for-pfas-forbindelser-i-jord-grundvand-og-overfladevand>



VI. Spørgsmål