

PFAS-forurening fra brandslukningsmidler
– en kompleks suppe der kræver den
store lup!

**Senior specialist Søren Rygaard Lenschow, NIRAS og
fagchef Eirik Aas, Eurofins VBM Laboratoriet**

ATV Vintermøde – 5 marts 2023

Dagsorden

- Intro
- Baggrund
- Udførte undersøgelse og analyser
- Resultater
- Hvad kan vi bruge det til ?

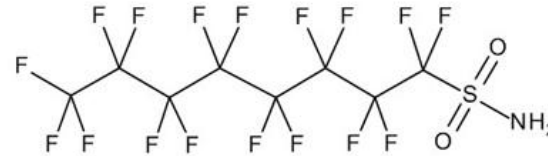


Intro

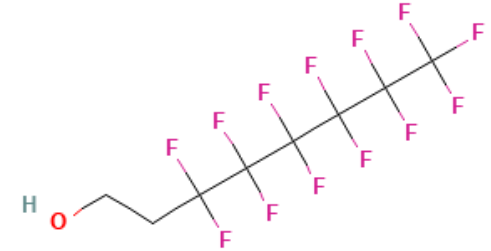
- Perfluorerede stoffer
- Polyfluorerede stoffer / precursors
- "Forløbere" på Norsk!

Precursors (eksempler)

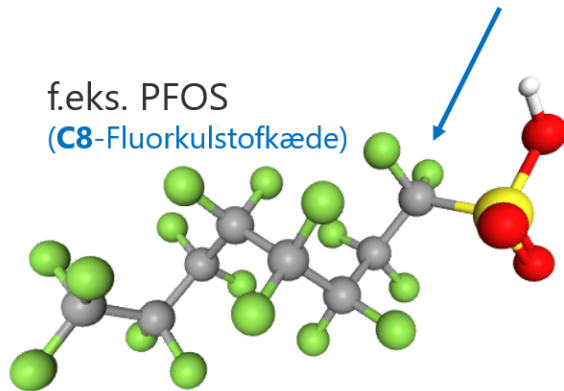
PFOSA (kationisk)



6:2 FTOH (nonionisk)

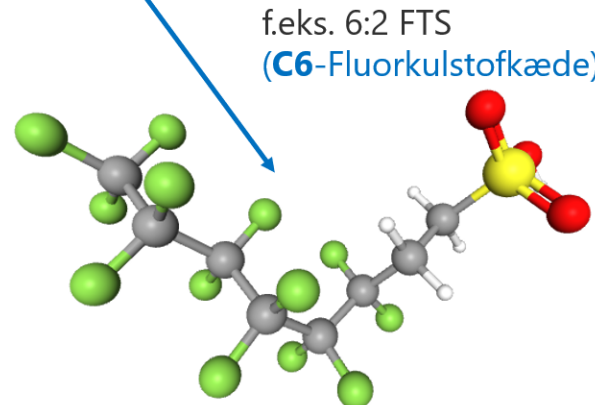


PFAS er en forkortelse for **PerFluorAlkylStoffer** og **PolyFluorAlkylStoffer**



f.eks. PFOS
(C8-Fluorkulstofkæde)

Polyfluorerede – precursors
Nedbrydes til perfluorerede



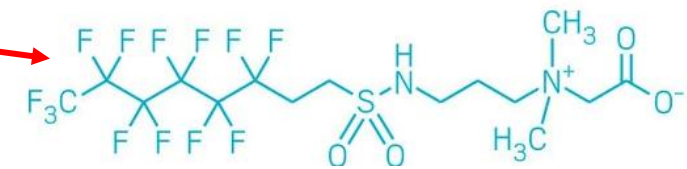
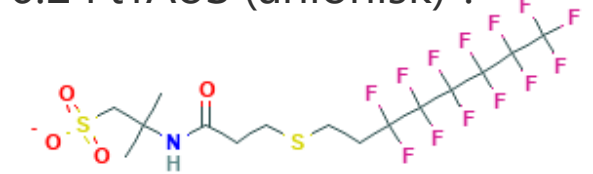
f.eks. 6:2 FTS
(C6-Fluorkulstofkæde)

Perfluorerede – "dead ends"
Persistente stoffer - evighedskemikalier

Baggrund

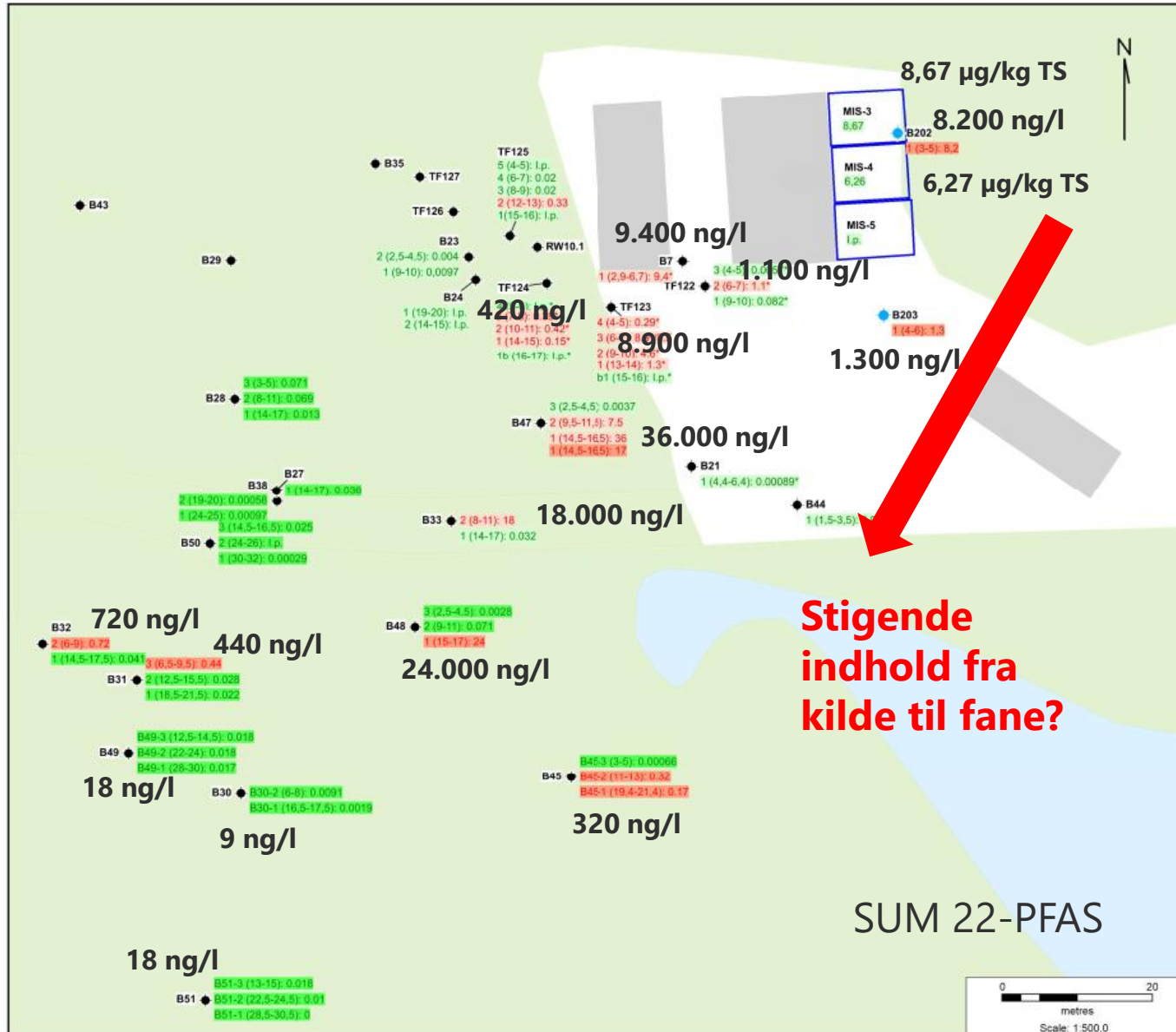
- Tankområde i Jylland
- Lokalitet med skumslukningsanlæg installeret i bygning 2007
- Test af anlæg (årligt), hvor skum blev sprøjtet ud af døren på område uden befæstelse
- Slukningsmidler – Film Forming Fluoroprotein Foam (FFFP)
- Slukningsmidler indeholder precursors: Fluorotelomerer
- - 8:2 eller 6:2 fluorotelomerer ?
- Ingen kendskab til brand eller tidligere brandøvelser
- Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse udfører frivillig undersøgelser 2022-2023:
 - Jordprøver (analyser for 22 PFAS)
 - Supplerende filtresatte boringer
 - Vandprøver fra nye/eksisterende filtre – 22 PFAS

6:2 FtTAoS (anionisk) ?



6:2 FTAB (zwitterionisk) ?

Undersøgelse 2023

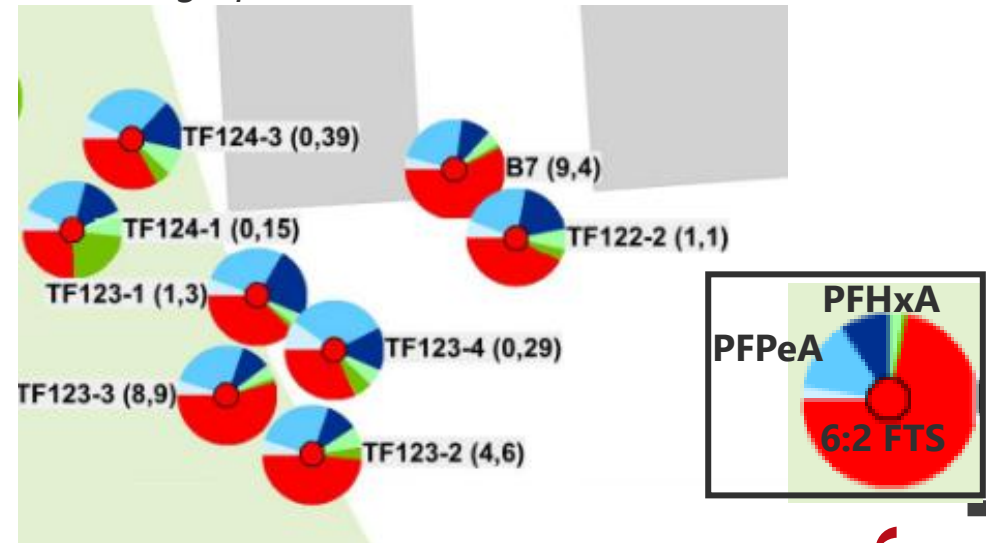


Indhold i jord er under grænseværdi (400 µg/kg TS)

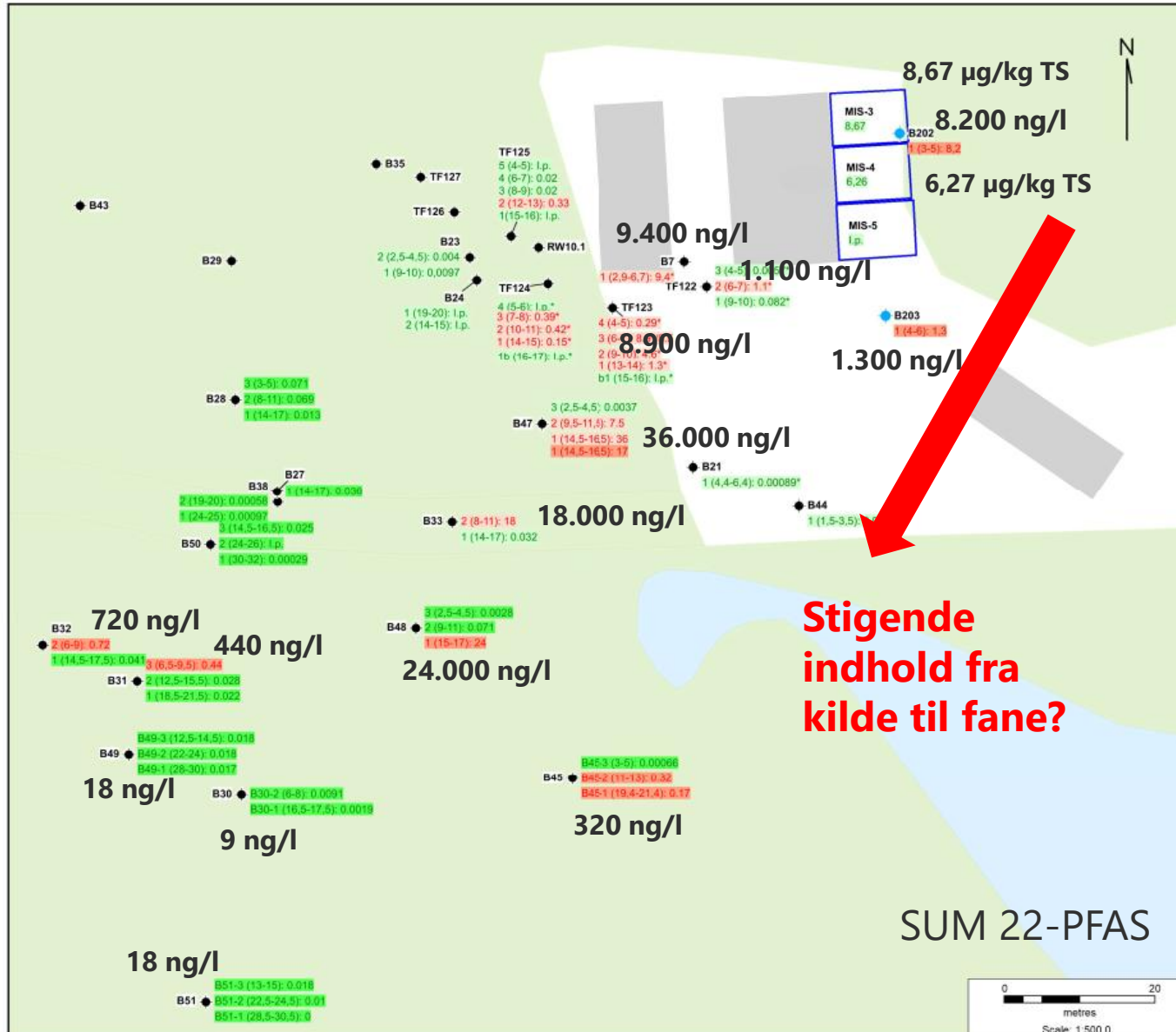
Mest dominerende PFAS forbindelser: 6:2 FTS samt PFPeA og PFHxA (nedbrydning af fluorotelomerer)

Stigende indhold i fane i forhold til kildeområde ?

PFAS fingerprint:



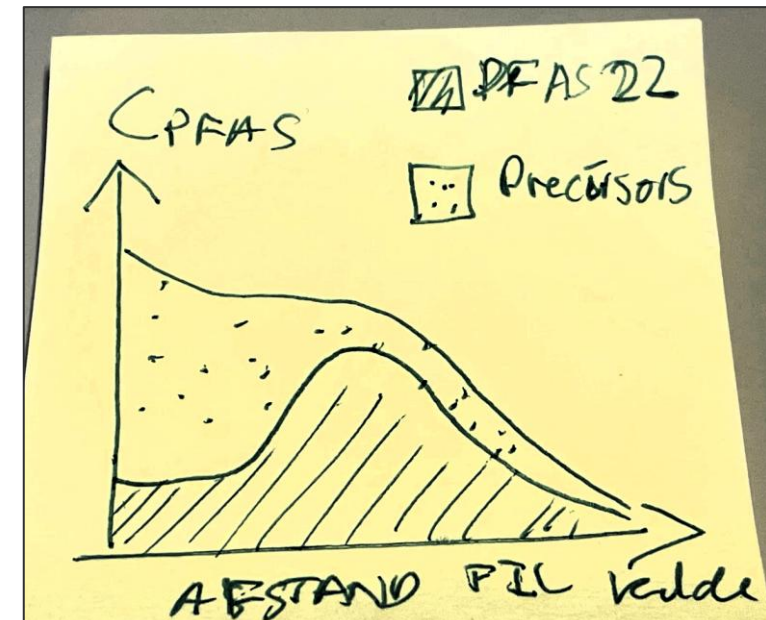
Undersøgelse 2023



Indhold i jord er mindre en grænseværdi (400 µg/kg TS)

Mest dominerende PFAS forbindelser: 6:2 FTS samt PFPeA og PFHxA (nedbrydning af fluorotelomerer)

Stigende indhold i fane i forhold til kildeområde ?



Undersøgelse 2024

Frivillig undersøgelse Forsvarets Ejendomsstyrelse

Prøvetagning jord

- Supplerende MIS prøver til "afgrænsning af jordforurening
- Analyse for 22 PFAS

Prøvetagning grundvand

- 15 vandprøver i nordøst-sydvestgående transekt langs fanen med PFAS-forurening.
- PFAS 33 (target analyse)
- PFAS Total Oxidisable Precursors (TOP) Assay
 - 30 target analyse
- Forsøgsvis udført Non Target Screening (NTS) ved HRMS på vandprøver fra borerne B7 og B202 i kildeområde.

Total Oxidisable Precursors (TOP) Assay

- Metode, hvor prøven tilsættes oxidationsmiddel (persulfat), hvorved precursors (inkl. en række stoffer, der ikke indgår i target analyser) bliver oxideret og omsat til perfluorerede stoffer. Efterfølgende analyseres prøven ved target analyse for 30 PFAS forbindelser

Resultater

Grundvand

Generelt samme fund af stoffer ved 33 target i forhold til 22 PFAS:

- Fund af 4:2 FTS (lavere indhold end 6:2 FTS)
- Enkelte lave fund af 8:2 FTS

TOP Assay:

- Generelt samme indhold før/efter TOP
- Nogle boringer observeres et fald efter TOP analyse?
- Generelt:
 - Reduktion i 4:2 FTS og 6:2 FTS (viser vellykket oxidation)
 - Stigning i PFBA, PFPeA og PFHxA
- Omregningen til ækvivalenter ($\mu\text{mol/l}$)

I kildeområde (B7)

Inden TOP – 4,0 $\mu\text{g/l}$ (Sum 33 PFAS)

Efter TOP - 5,8 $\mu\text{g/l}$ (Sum 30 PFAS)

- Tilvækst på 45%.

Omregnes til ækvivalenter:

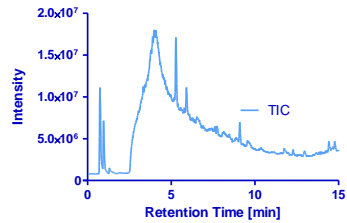
Omsætning af 6:2 FTS 0,005 $\mu\text{mol/l}$ (2,0 $\mu\text{g/l}$)

Tilvækst af PFBA (0,9 $\mu\text{g/l}$), PFPeA (2,0 $\mu\text{g/l}$) og PFHxA (0,9 $\mu\text{g/l}$): 0,014 $\mu\text{mol/l}$

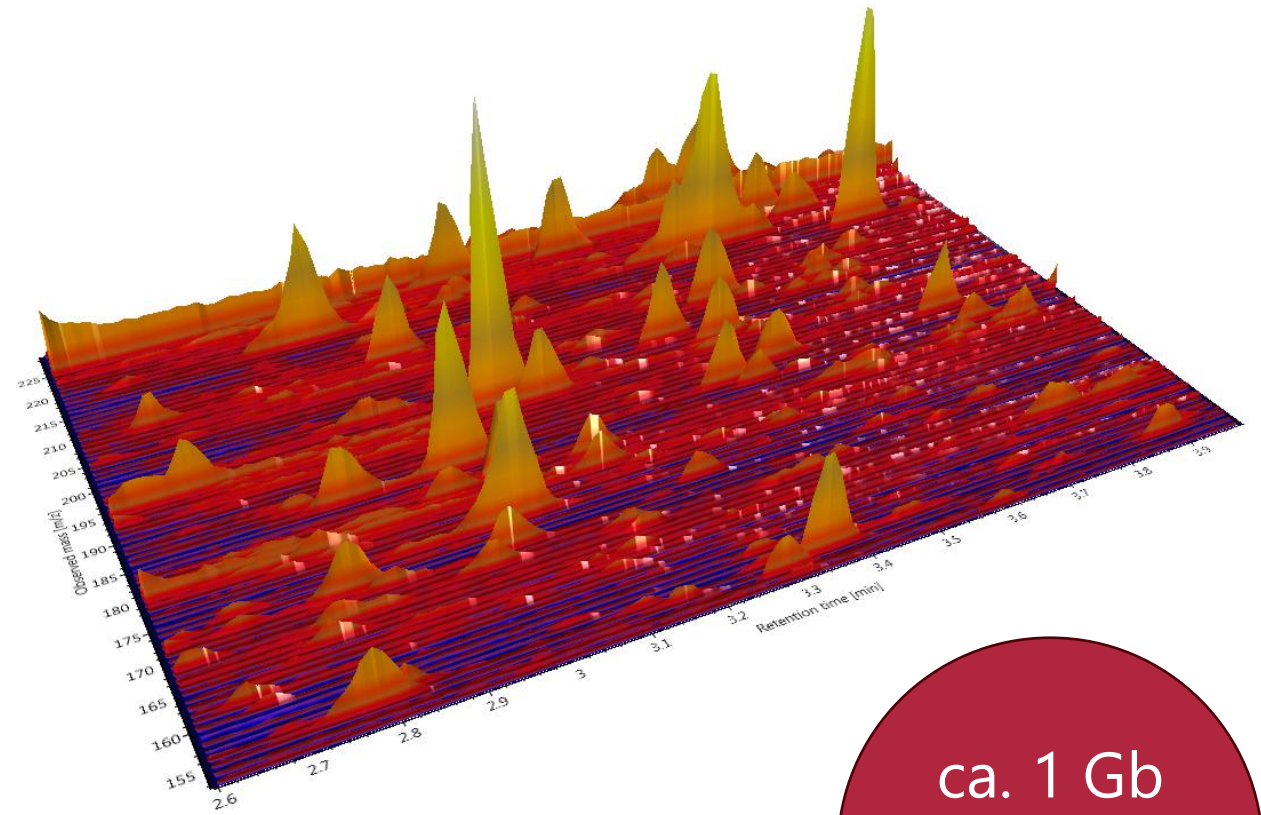
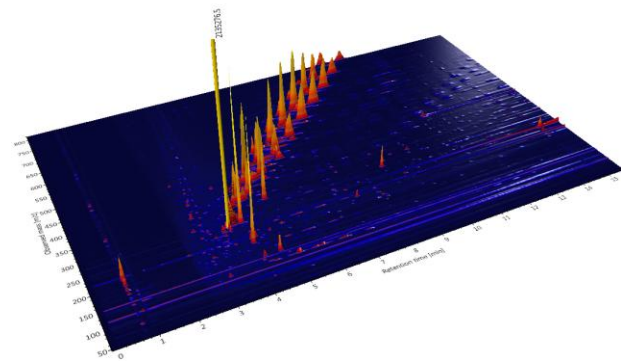
- Omsætningen stiger med 310 % i forhold til indholdet af 6:2 FTS
- Der er således andre precursors i prøven end 6:2 FTS, der oxideres ved TOP Assay

Resultater

Non-targeted screening (NTS)



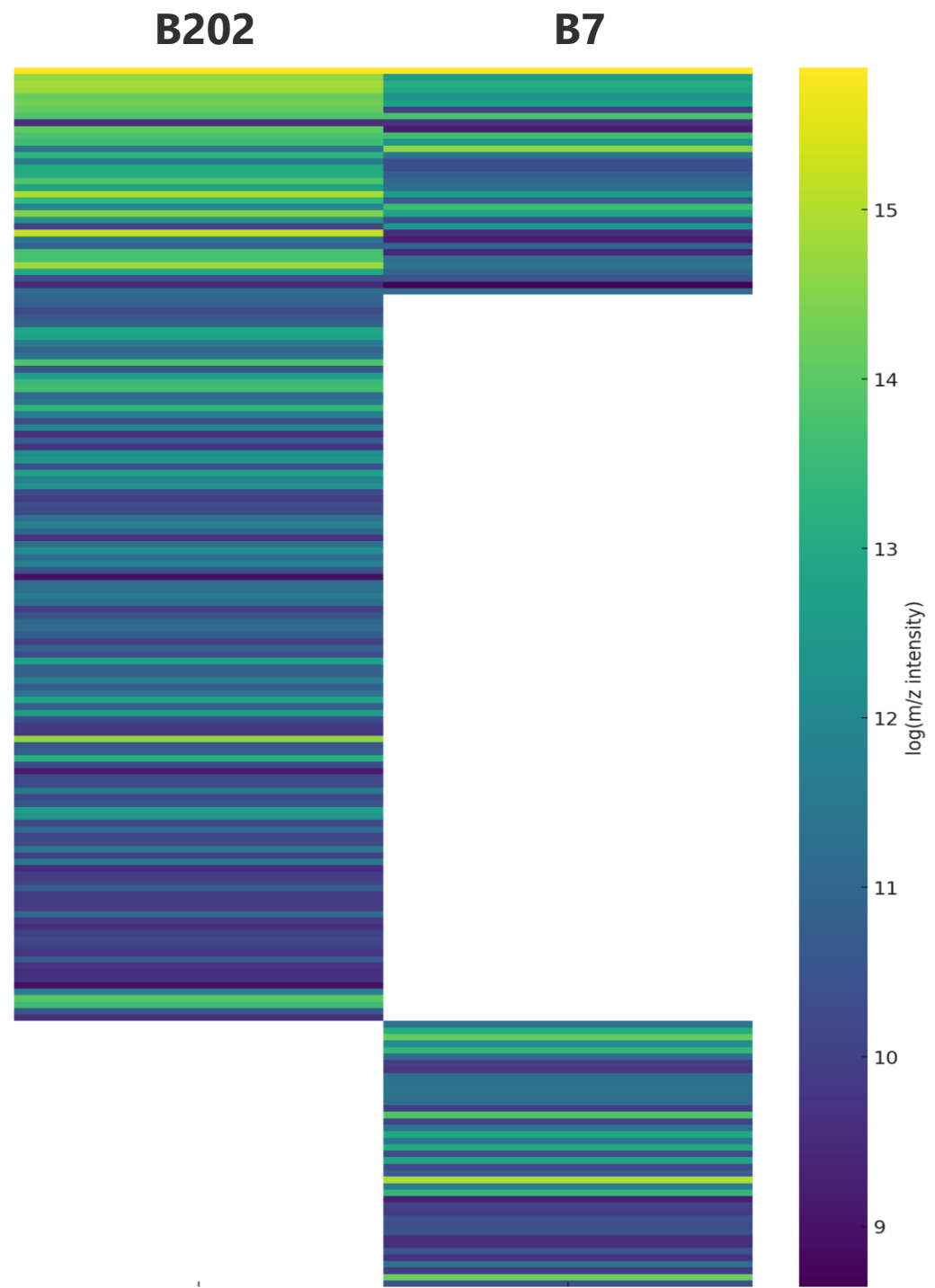
Item name: 201026_targetScreening_effluent_POS_147
Channel name: 1: TOF MS^s (50-1200) 4eV, 2eV ESI+



ca. 1 Gb
data per
prøve

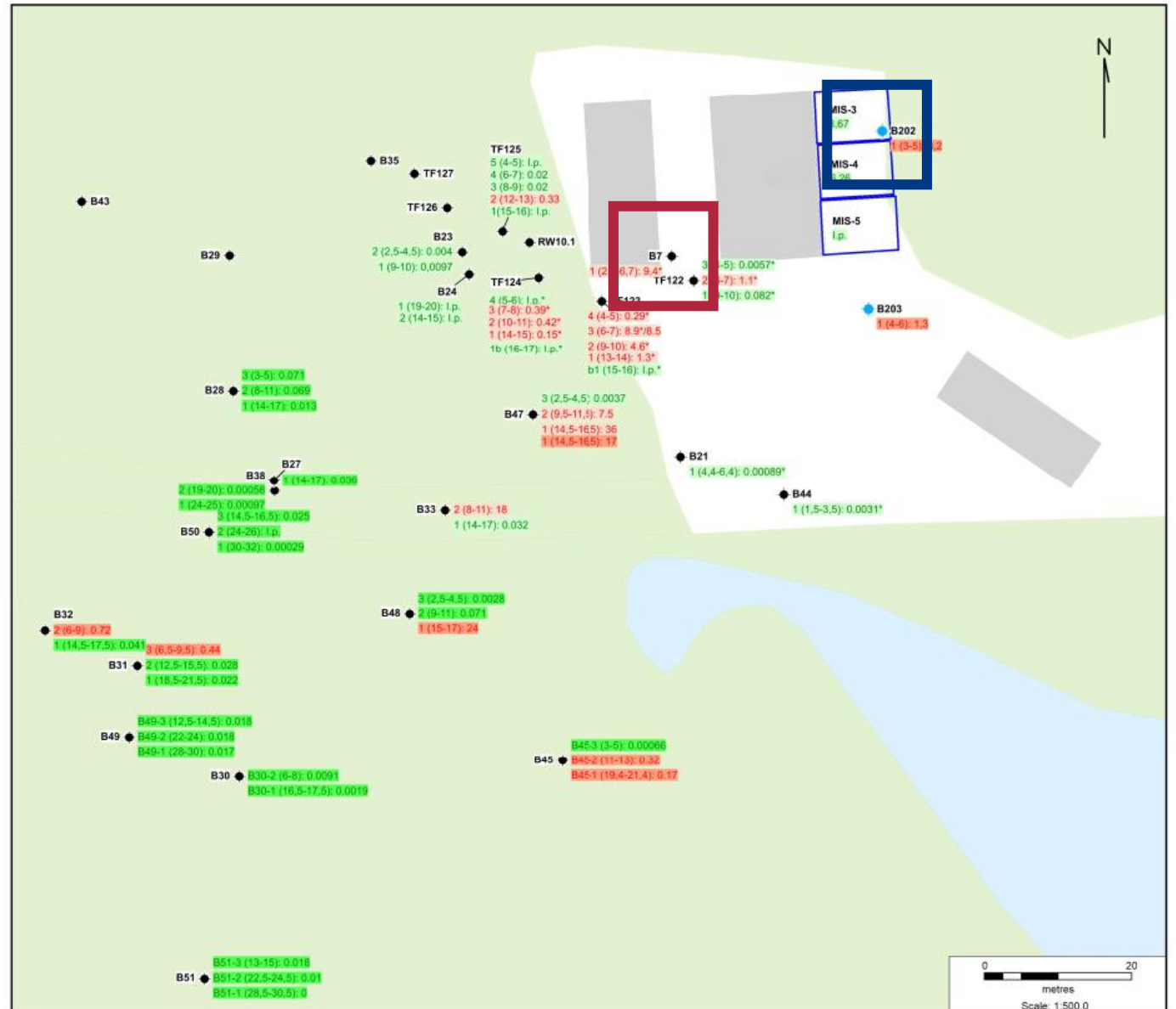
Resultater

Non-targeted screening (NTS)



Resultater

Non-targeted screening (NTS)



Kilder: Niras Intern kort

Resultater

Non-targeted screening (NTS)

114 forbindelser

Totalt: 192 ulike PFAS forbindelser

B202

B7



15
14
13
12
11
10
9

log(m/z intensity)

37 forbindelser

41 forbindelser

Resultater

Non-targeted screening (NTS)

114 forbindelser

Totalt: 192 ulike PFAS forbindelser

B202

B7



15

37 forbindelser

Av de 37 forbindelser:

28 sterke i B202

9 sterke i B7

12

11

10

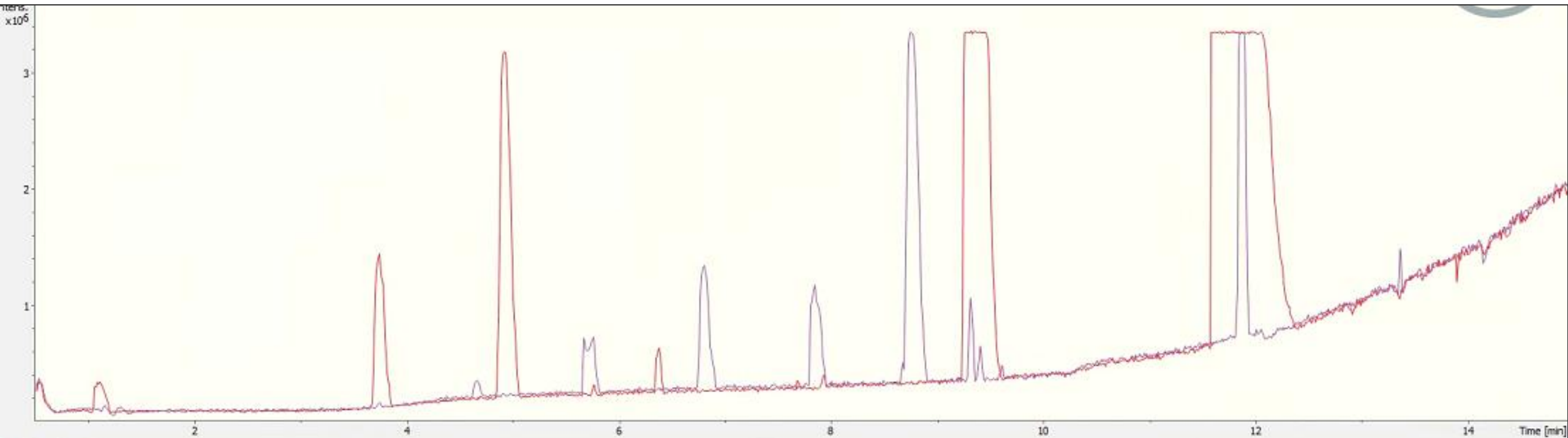
9

41 forbindelser

Resultater

Non-targeted screening (NTS)

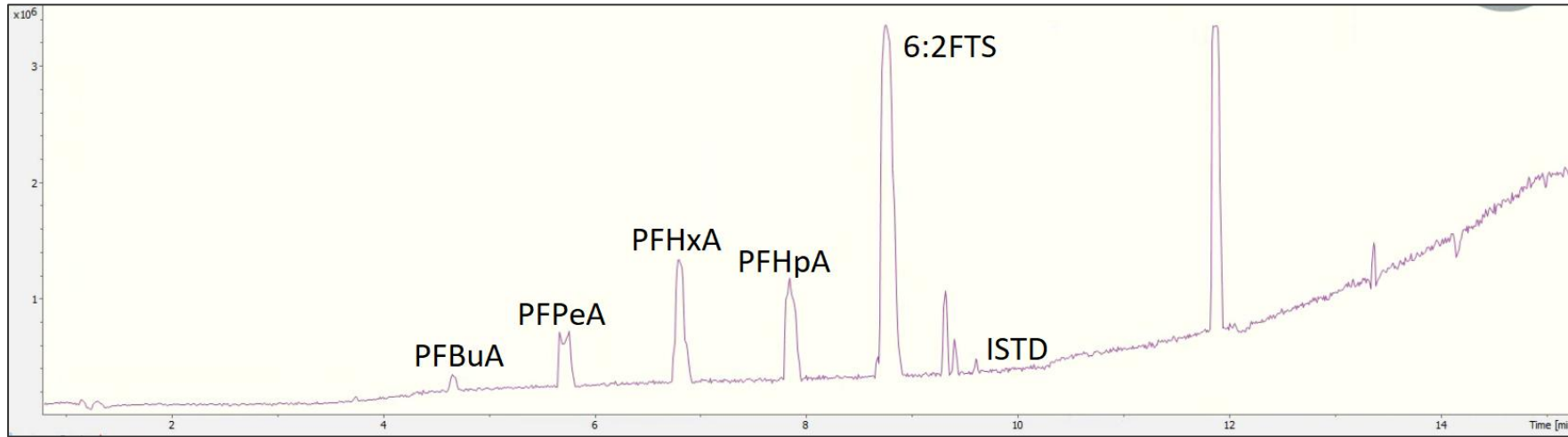
B202 (blå) **B7 (rød)**



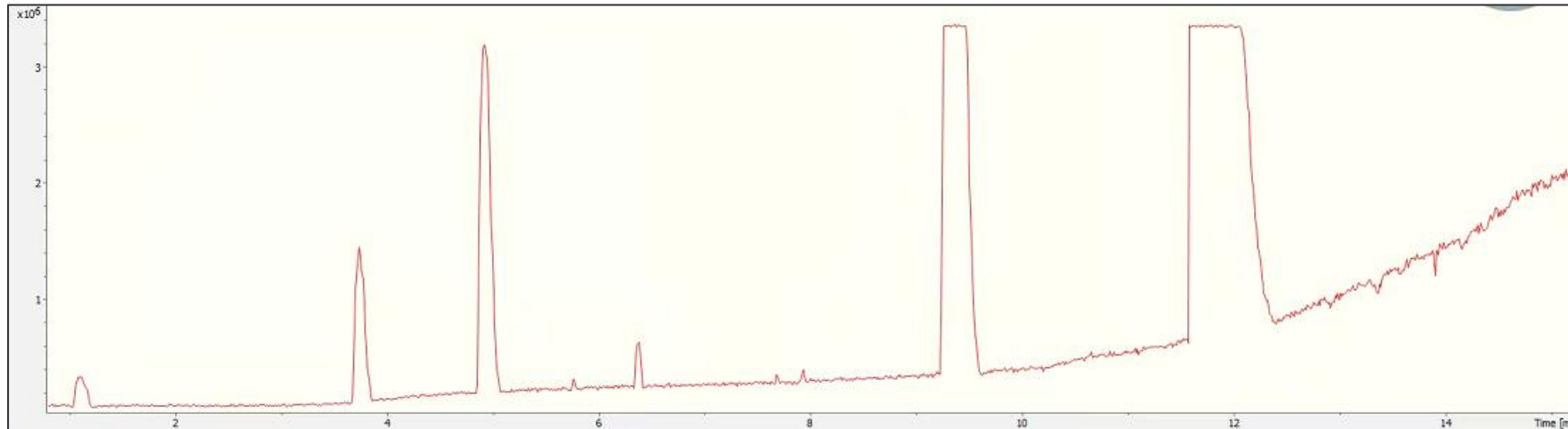
Resultater

Non-targeted screening (NTS)

B202



B7

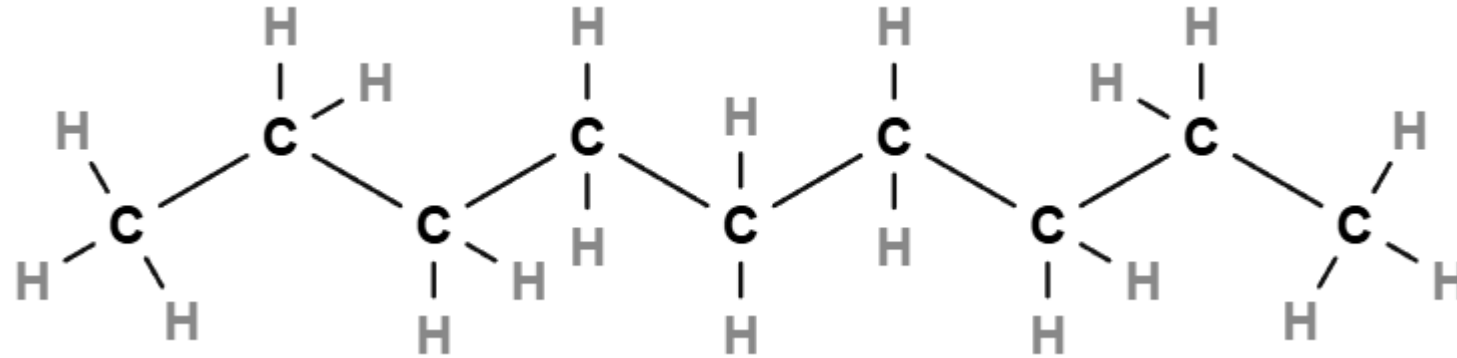


Højeste topper
ikke PFAS

Resultater

Non-targeted screening (NTS)

Oktan (C₈H₁₈)



$\frac{\text{Masse}}{\text{\# C-atomer}}$

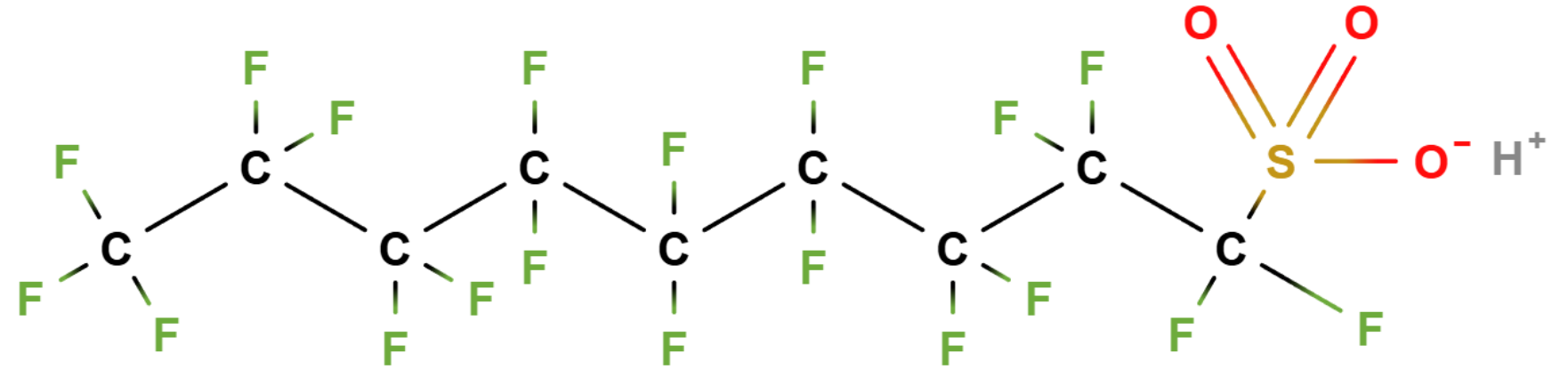
$\longrightarrow \frac{114.23}{8} \longrightarrow 14$

Ikke PFAS

Resultater

Non-targeted screening (NTS)

PFOS (C₈F₁₇SO₃H)



$\frac{\text{Masse}}{\text{\# C-atomer}}$



$\frac{500.13}{8}$



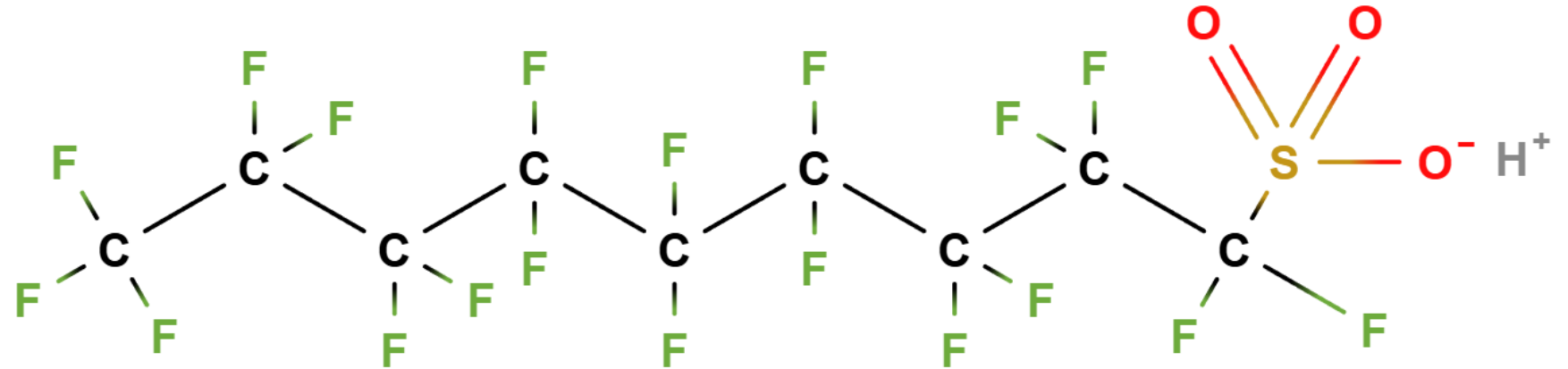
63

PFAS

Resultater

Non-targeted screening (NTS)

PFOS (C₈F₁₇SO₃H)



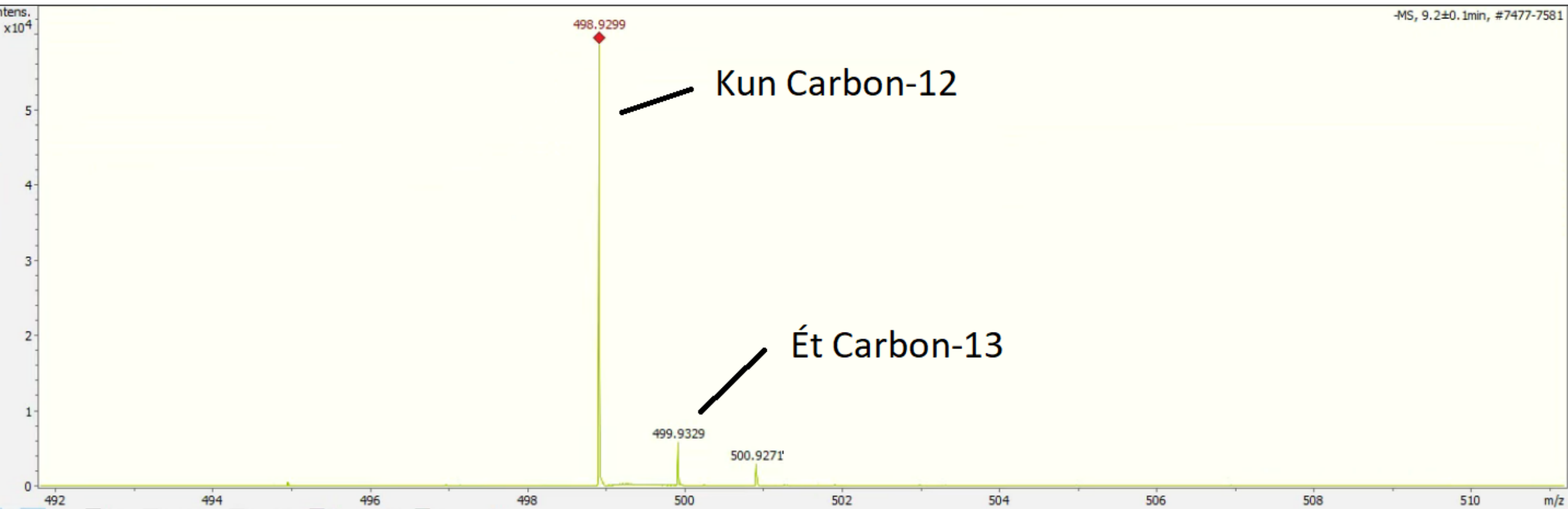
PFAS hvis
 $30 < \text{Massetall}/\#C < 90$

Resultater

Non-targeted screening (NTS)

PFOS (C₈F₁₇SO₃H): 8,8% C-13)

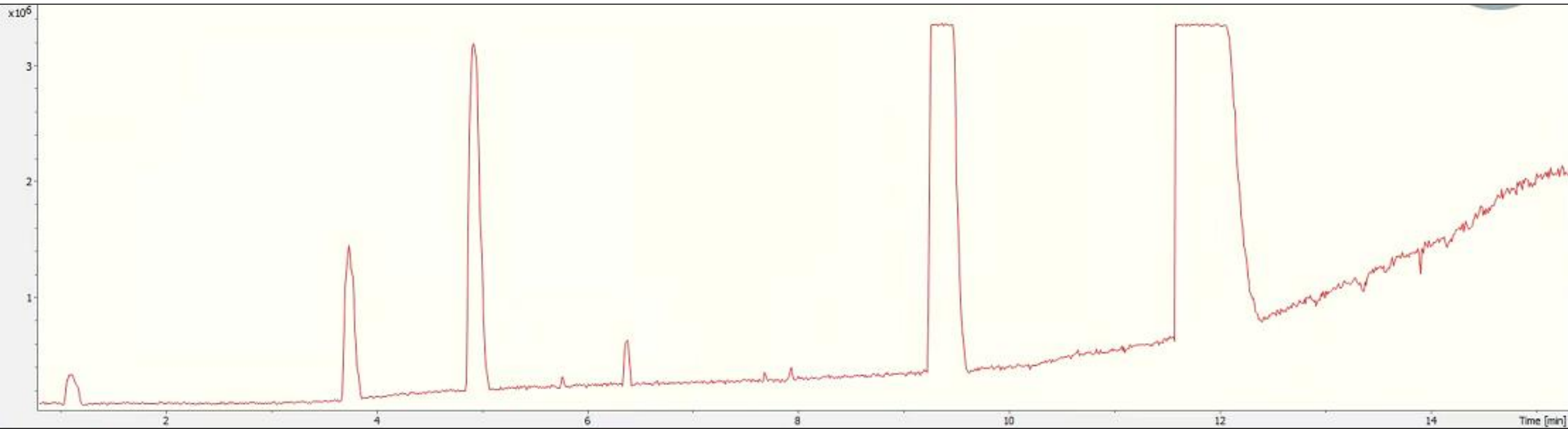
Antall C: leses av fra antall molekyler med C13



Resultater

Non-targeted screening (NTS)

Ikke PFAS



B7



20



13



19



20

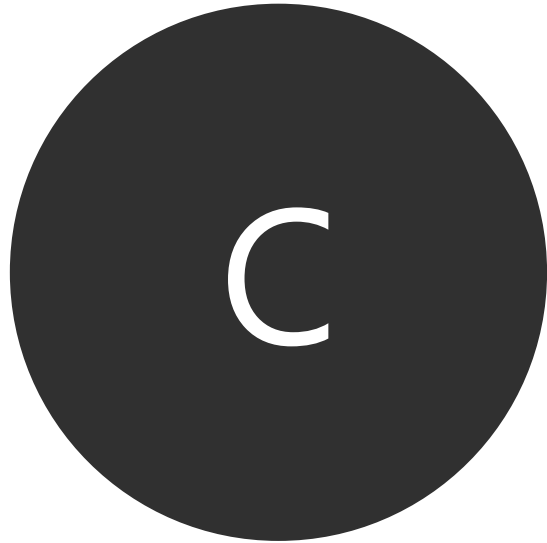


17

Masse
C-atomer

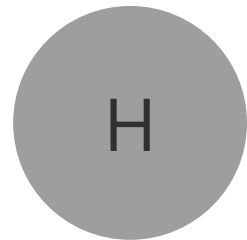
Resultater

Non-targeted screening (NTS)

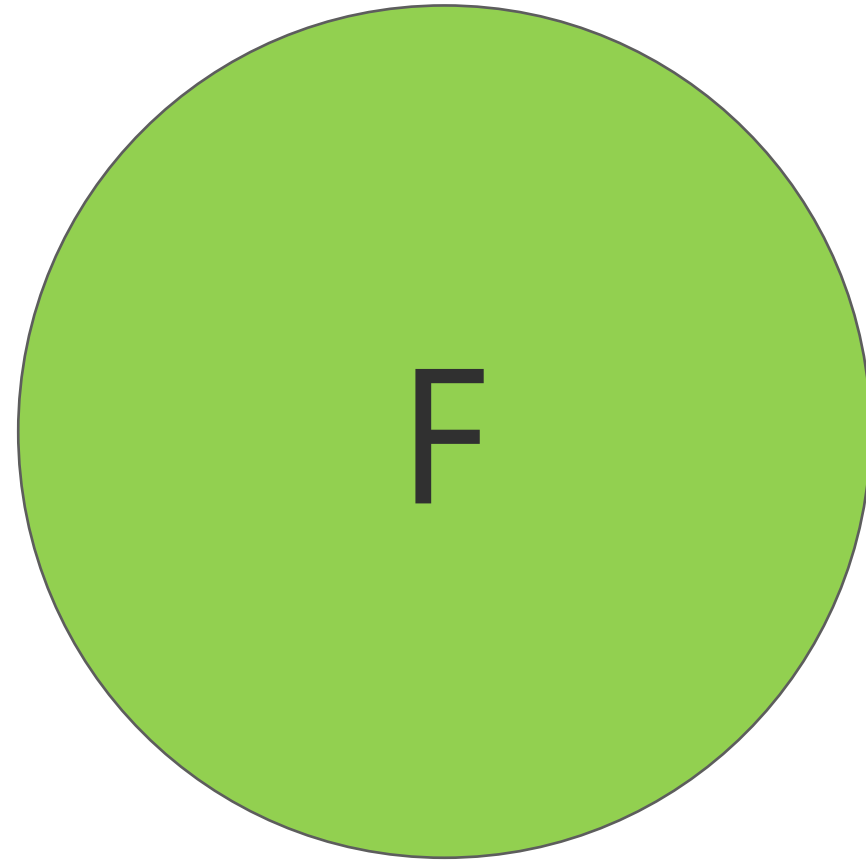


12,00000 u

QTOF: 5 ppm masseusikkehet
(5 / 1 000 000)
100 m/z +/- 0,0005u



1,00784 u



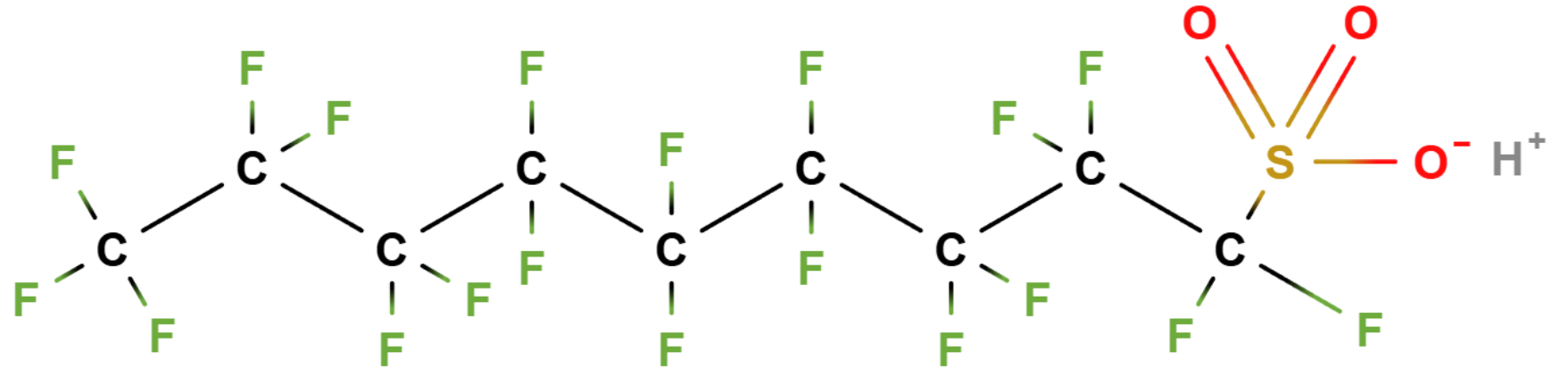
19 u

18,99840 u

Resultater

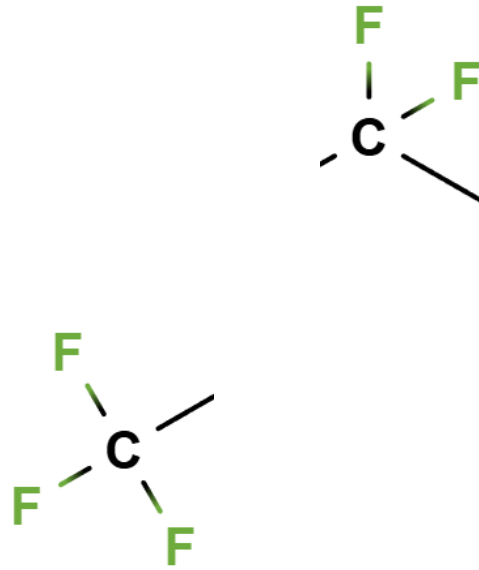
Non-targeted screening (NTS)

PFOS (C₈F₁₇SO₃H)

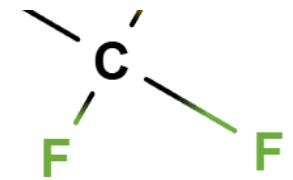
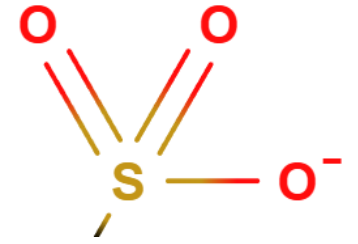
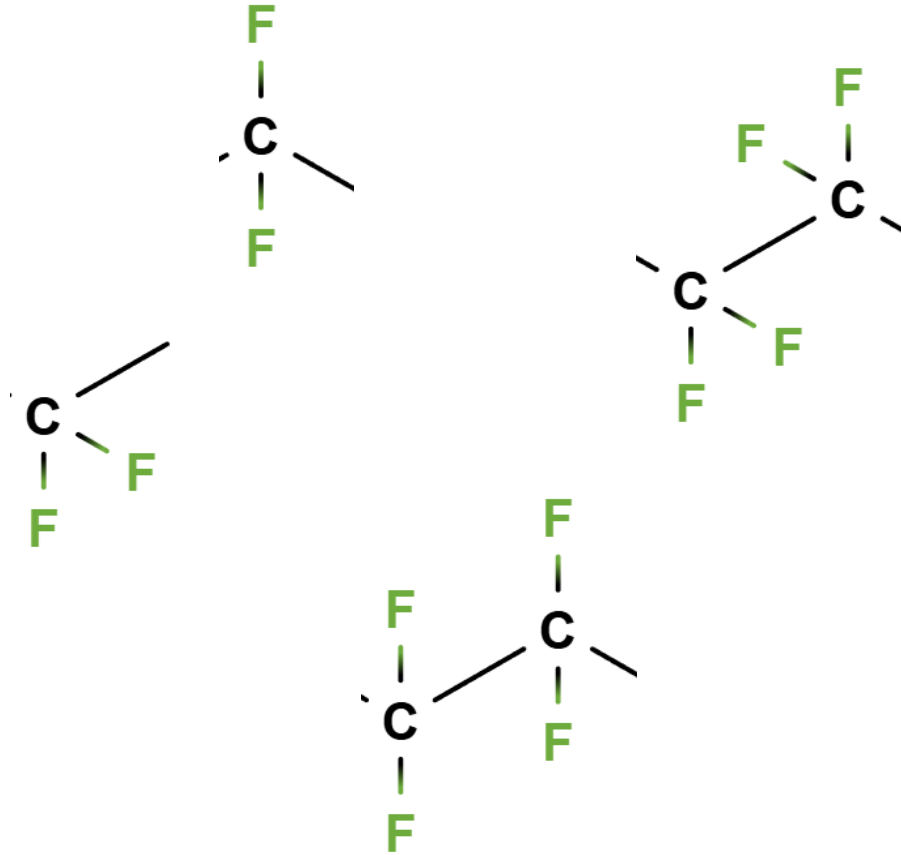


Resultater

Non-targeted screening (NTS)



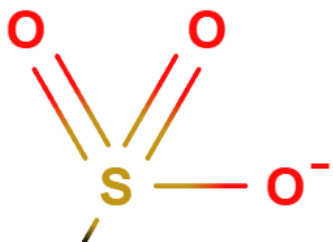
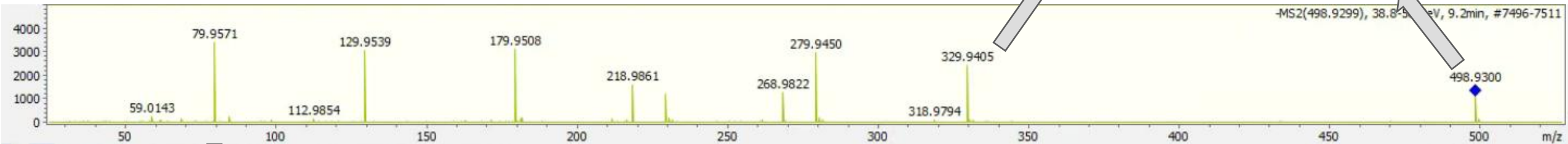
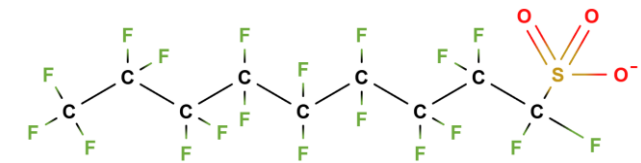
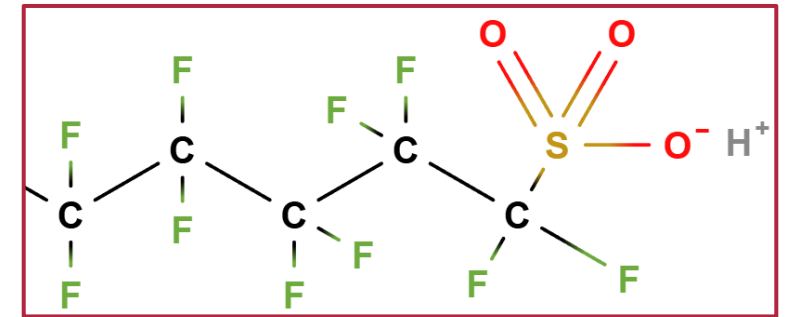
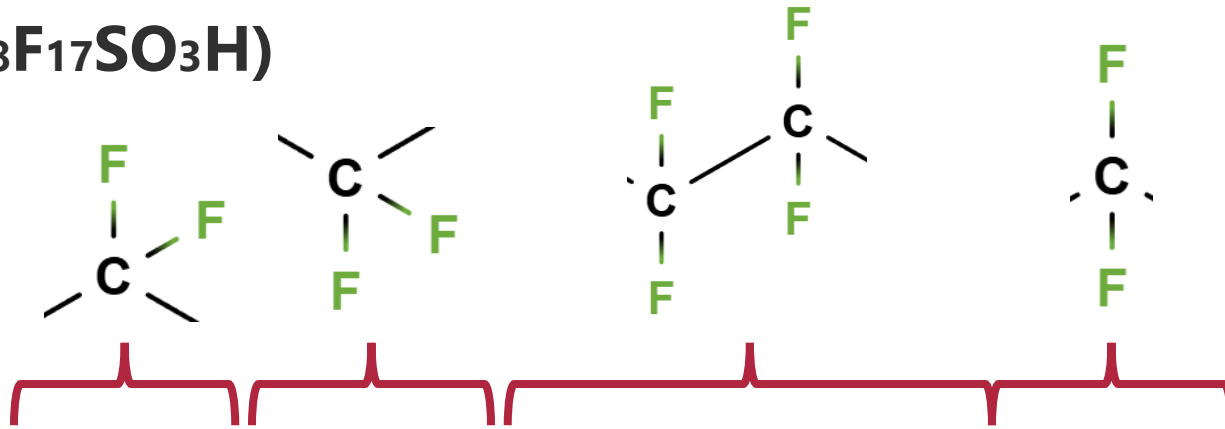
PFOS (C₈F₁₇SO₃H)



Resultater

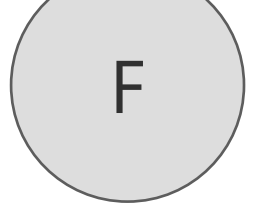
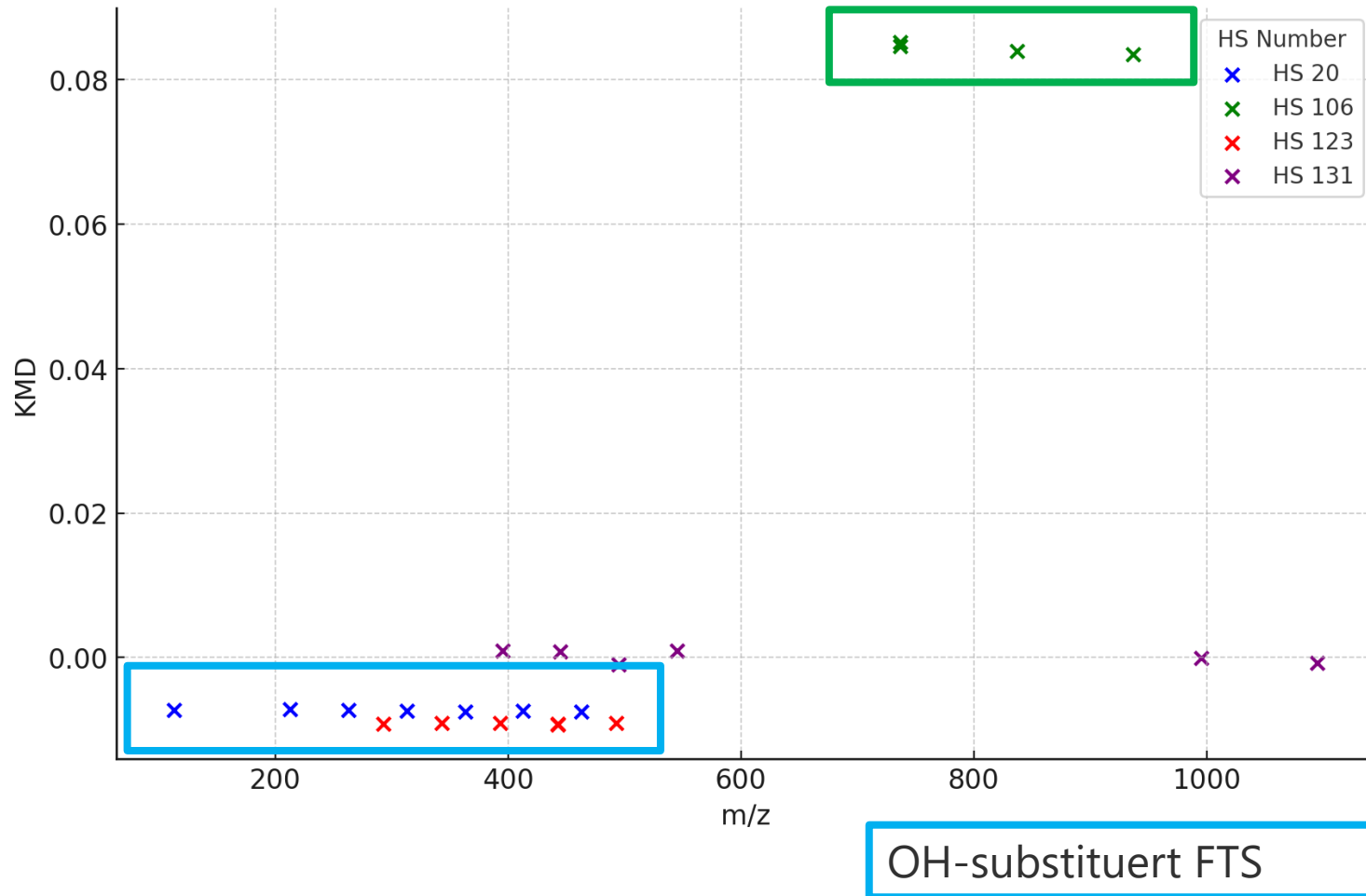
Non-targeted screening (NTS)

PFOS (C₈F₁₇SO₃H)



Resultater

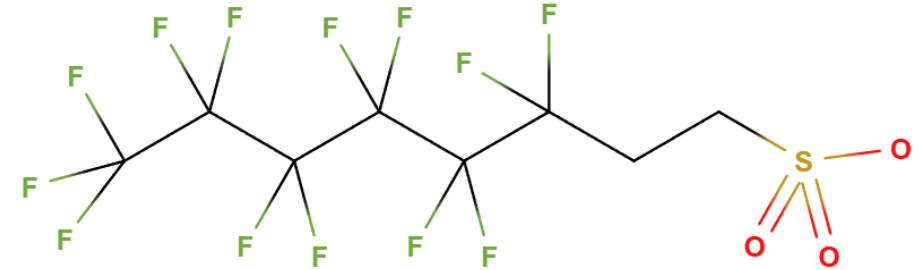
Non-targeted screening (NTS)



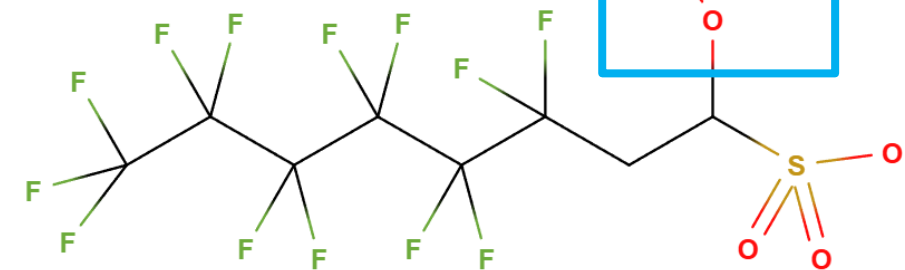
19 u

18,99840 u

6:2 FTS



OH substituert 6:2 FTS



Resultater

Non-targeted screening (NTS) / Suspect screening:

Navn	B202	B7	B202/B7
4:2 FTS	1100000	5000	210
6:2 fluorotelomer sulfonic acid (6:2 FTS) (*Overload*)	57000000	7800000	7,4
8:2 FTS	39000	480000	0,082
Heptadecafluorooctanesulfonic acid (PFOS)	880000	220000	3,9
HFPO-DA (GenX)	260000	ND	-
Pentadecafluorooctanoic acid (PFOA)	3300000	960000	3,5
Perfluorobutane sulfonic acid (PFBS)	47000	43000	1,1
Perfluorobutanoic acid (PFBuA)	2500000	140000	17
Perfluorodecanoic acid (PFDA)	ND	16000	-
Perfluoroheptanoic acid (PFHpA)	14000000	280000	50
Perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS)	46000	24000	1,9
Perfluorohexanoic acid (PFHxA)	14000000	1500000	8,9
Perfluorononanoic acid (PFNA)	1900000	330000	5,8
Perfluoropentanoic acid (PFPeA)	9500000	1300000	7,0
Perfluoropropionic acid (PFPrA)	150000	7000	20

Resultater

Non-targeted screening (NTS) / Precursors

Forbindelse

B7

6:2 FtTAoS

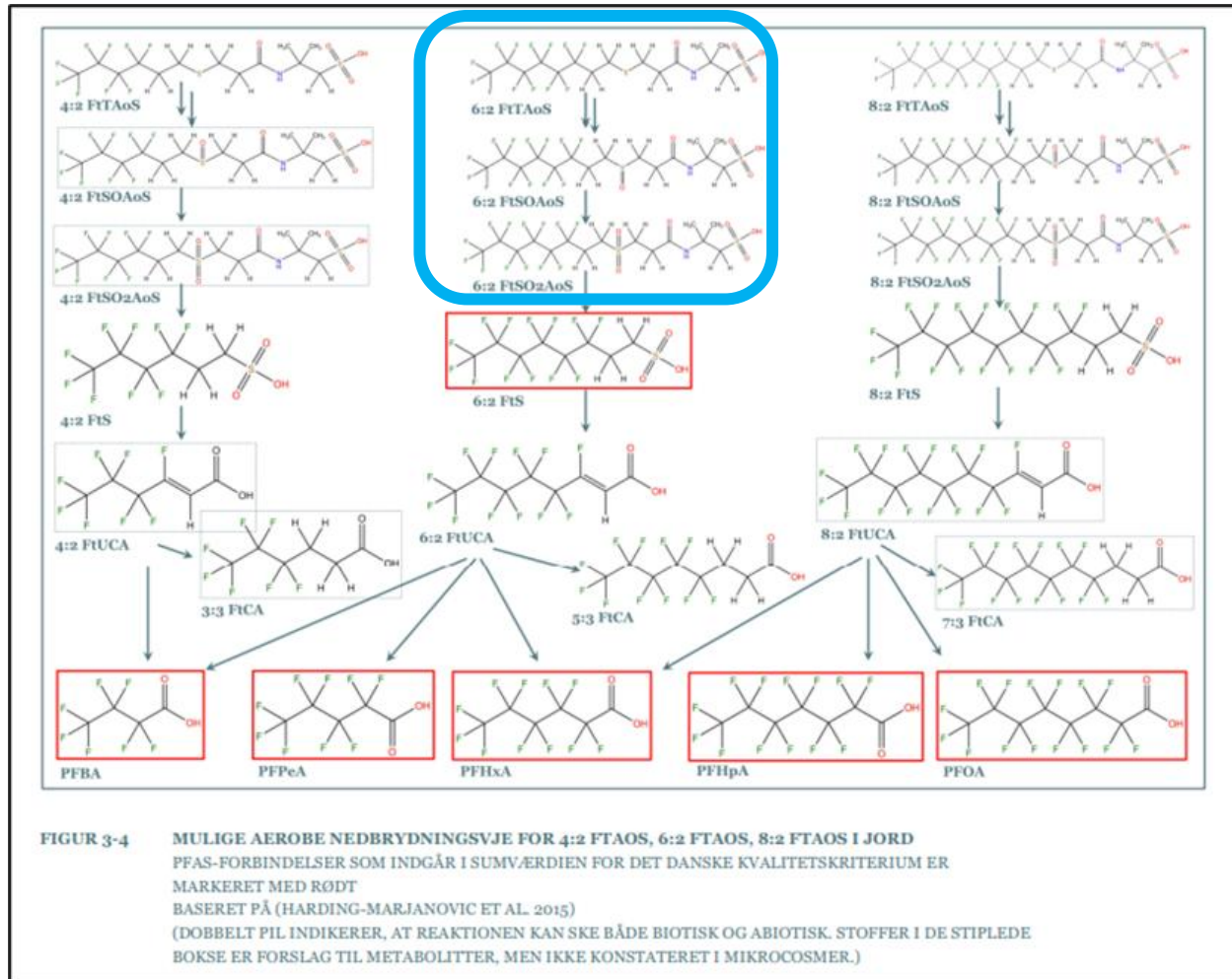
260000

6:2 FtSOaoS

20000

FtSO₂AoS

790000



Resultater

Grundvand NTS

- Der er påvist 35 PFAS-forbindelser, som er til stede i begge boringer
- Der er påvist 41 unikke PFAS-forbindelser i boring B7
- Der er påvist 114 unikke PFAS-forbindelser i B202
- I B202 kan de fleste større toppe forklares ved de kendte PFAS-forbindelser: PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA og 6:2 FTS.
- PFAS-forbindelserne PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA og 6:2 FTS er også påvist i boring B7.
- Den primære kendte PFAS-forbindelse i B7 er 6:2 FTS
- Der er primært i B202 påvist en række mulige hydroxylsubstituerede PFAS-forbindelser – muligvis nedbrydningsprodukter af 4:2 FTS og 6:2 FTS (kan være et mellemstadium inden nedbrydning til PFCA'er).
- I B7 er der signaler fra PFAS-forbindelser, som kunne være **6:2 FtTAoS** og **6:2 FtSOaoS**. Signalet fra disse toppe har højere intensitet end signalet fra 6:2 FTS. Disse stoffer er fluorotelomerer, som har været anvendt som anioniske fluorosurfactants i FFFP-skum.

Hvad kan vi bruge det til

- Jordkvalitetskriterier kan ikke bruges ift. grundvandsrisiko.
- TOP-analyser kan ikke alene vurdere 1:1 på baggrund målte indhold
- Ændringer ved TOP analyser skal omregnes til ækvivalenter
- NTS kan udskille PFAS stoffer fra øvrige stoffer i grundvandet
- NTS kan bruges til vurdere indhold og sammensætning af PFAS stoffer grundvand
- NTS kan identificere precursors, som giver anledning til stigning i indhold nedstrøms kildeområde
- NTS kan bruges til karakterisering og forståelse af kildestyrke – her ved 2 boringer dvs. NTS behøver man ikke udføre på alle vandprøver!

Spørgsmål?

Senior specialist Søren Rygaard Lenschow,
NIRAS - srl@niras.dk

Fagchef Eirik Aas

Eurofins VBM Laboratoriet -
Eirik.Aas@etn.eurofins.com



FORSVARSMINISTERIET
EJENDOMSSTYRELSEN

TAK TIL

Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse

Bjørn Peder Maarupgaard

Eurofins Miljø

Kristoffer Kilpinen

NIRAS

Maria Louise Thomsen

Pernille Lærke Kranz Trant

Lau Toftemark Lomborg