

Undersøgelse af forurening fra garverivirksomheder – fremtidssikrede undersøgelser

Maria Louise Gregersen, Søren Rygaard Lenschow, Pernille Lærke Krantz Trant, *NIRAS*

Eirik Aas, Kristoffer Kilpinen, *Eurofins*

Anne Tipsmark Ottosen, *Region Syddanmark*

ATV Vintermøde 4. marts 2026



Forurening fra garverivirksomheder – fremtidssikrede undersøgelser

Om projektet

Finansieret af Den Syddanske Udviklingspulje
under Region Syddanmark

Samarbejde mellem Eurofins og NIRAS

Følgegruppe med deltagelse fra flere regioner



Baggrund

Flere runder af undersøgelser med flere års mellemrum på garverier

- Forurening med bl.a. chlorphenoler, oliestoffer, tungmetaller – herunder chrom (III+VI), opløsningsmidler
- Nye undersøgelser påvist forureninger med PFAS-forbindelser
- *Hvilke stoffer skal der undersøges for næste gang??*
- Oplysninger om anvendelse af:
 - biocider i forbindelse med garveriprocessen
 - flere PFAS, herunder komplekse PFAS-forbindelser, der ikke indgår i de 22 PFAS



Formål

- For **garverivirksomheder** at vurdere potentiale for forurening med PFAS-forbindelser, som ikke er med i de 22 PFAS samt biocider
- Resultaterne skal give et bedre grundlag for at planlægge undersøgelser samt udføre robuste og fremtidssikrede risikovurderinger og afværgeprogrammer



Faser i projektet

1. Indledende litteratursøgning:

- Hvilke biocider og PFAS-forbindelser har været benyttet i forbindelse med garverivirksomhed?
- Eurofins har set på data og erfaringer fra tidligere arbejde, f.eks. egne forsøg eller kendskab til påviste biocider

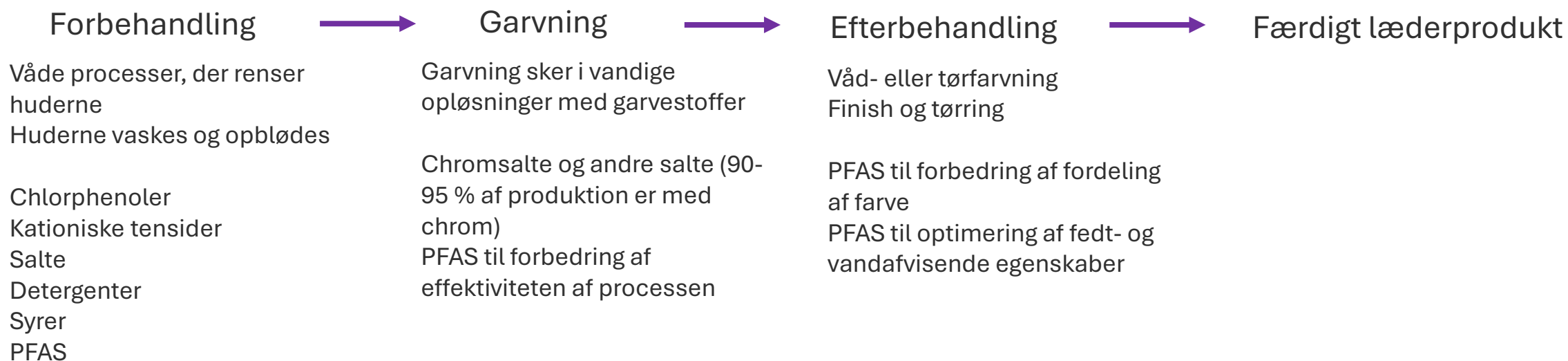
2. Udvælgelse af lokaliteter og boringer til vandprøvetagning

3. Prøvetagning med udvidede kemiske analyser



Eksisterende viden - garveriprocessen

- På garverivirksomheder konserveres huder og skind for at tilføje forskellige egenskaber (styrke, smidighed, fylde, blødhed)
- I sidste halvdel af 1900-tallet er der anvendt PFAS i garveriprocesserne til efterbehandling med vand- og smudsafvisende produkter samt farvning



4 lokaliteter – 16 udvalgte boringer til vandprøvetagning

Lokalitet 1 → 2 vandprøver

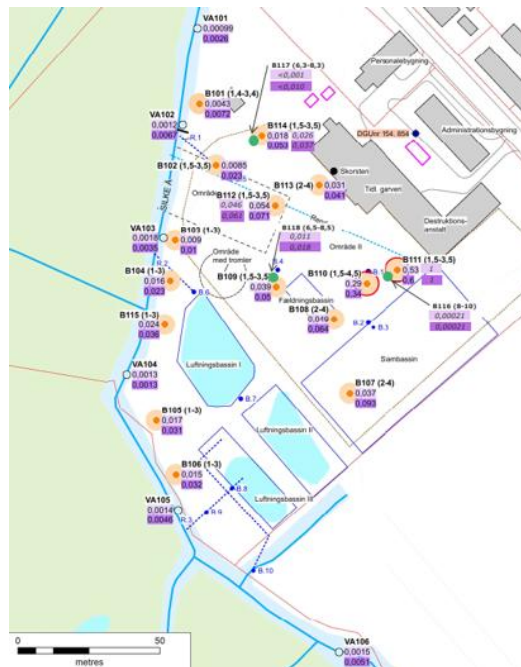
Garveri 1809-1976

PFAS 22 op til 6.700 ng/l

PFAS 4 op til 6.700 ng/l

Indhold domineres af PFOS og PFOA, men også flere andre PFAS-forbindelser

Derudover påvist indhold af chrom, arsen, chlorphenoler, pentachlorphenol og olie > GVK



Lokalitet 2 → 5 vandprøver

Garveri før 1900-ca. 2008

PFAS 22 op til 5.200 ng/l

PFAS 4 op til 3.800 ng/l

Indhold domineres af især PFOS, PFOA, PFHxS, PFHpA men også flere andre PFAS-forbindelser

Derudover påvist indhold af olie i en enkelt boring > GVK



4 lokaliteter – 16 udvalgte boringer til vandprøvetagning

Lokalitet 3 -> 2 vandprøver

1948-2007: Garveri

PFAS 22 op til 6.100 ng/l

PFAS 4 op til 4.600 ng/l

Indhold domineres af PFOS og PFOA, men også flere andre PFAS-forbindelser

Derudover påvist indhold af chrom (VI), chlorphenoler, pentachlorphenol og olie > GVK



Lokalitet 4 -> 7 vandprøver

Garveri 1958-1999

PFAS 22 op til 2.900 ng/l

PFAS 4 op til 2.200 ng/l

Indhold domineres af PFOS, PFOA, PFOSA, PFHxS, men også flere andre PFAS-forbindelser

Derudover påvist indhold af chrom, arsen, chlorphenoler, pentachlorphenol og olie > GVK



Resultat af litteratursøgningen

Produkt	Artikel	CAZ nr.	Produzent	Anwendette
	2-Hydroxy-3-[[3-[[2-hydroxyethyl]dimethyl[azaru myl]propyl]ethylperfluorooctyl]sulfo nyl]amino)-1- propanesulfonate	112872-61-9		Improve process efficiency in leather manufacturing
	3- [(Perfluorooctyl)sulphenylamino propyl(trimethylammonium chloride	36006-74-5		Improve process efficiency in leather manufacturing
Fluorad FC 134; Fluorad FC 135; Fluorad FC 754	N- [[Perfluorooctyl)sulfonamido]pr opyl] N,N,N- trimethylammonium iodide	1652-63-7		Improve process efficiency in leather manufacturing
Fluorad FC 170	Poly[ox-1,2-ethanediy], .alpha.-2- [ethyl(heptafluoroacetyl)sulfo nyl]amino]ethyl]-.omega.- hydroxy-	29117-08-6		
Fluorad FC 126; Fluorad FC 129	Potassium N-ethyl-N- [[heptafluoroacetyl)sulfonyl glycidate	2991-51-7	Impro leathe	
3M Protective Material PM- 1000	N- Methyl(nonafluorobutanesulfo namide	68299-12-4	Improve leather s	
3M Protective Material PM- 1000	2-(N-(Perfluorobutyl)sulfonyl)-N- methylamino]ethanol	34454-97-2		
3M Protective Material PM- 1000	2-(N- Methyl(perfluorobutyl)sulfonam ido)ethyl acrylate	67584-55-8		
	PFBS	375-73-5		
	PFHGS	375-48-4		
	PFHS	375-62-8		
	PFDS	1763-22-1		
	K-PFOS	335-77-3		
	PFBA	2796-39-3		
	PFNA	375-22-4		
	PFHNA	2796-40-1		
	PFHnA	307-24-4		
	PFCA	375-85-9		
	PFNA	335-67-1		
	PFDA	375-95-1		
	PFLnDA	335-76-2		
	PFDA	2058-94-8		
	PFTDA	307-55-1		
	PFTA	72629-94-8		
	[Methylphenylene]bis-carbami acid bis[2- [ethyl(perfluorooctyl)sulfonyl]a mino]ethyl ester	276-66-7		
	Carbanic acid, methylenedi-, diester with N-(2-hydroxyethyl)- N-methyl-perfluorooctane-1- sulfonamide	28959-69-0		
	N-3- [(Trimethoxysilyl)propyl]perfluor ooctanamide	28959-68-4		
	2-Propenoic acid, butyl ester, polymer with 2- [[[heptafluoroacetyl)sulfonyl methylamino]ethyl 2- propionate	154380-34-4		
		29133-22-0		

Product	Material	CAS No.	Product	Adverse Use	Reference*	Note
	2-Propenoic acid, 3- [2,5,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8, 8,8- heptadecafluorooctyl] ester, methylammonium homopolymer Polyfluoropolyether (PFPE)	27119-25-9		Leather impregnation agent Leather impregnation agent	4, supplementary s. 3 4, supplementary s. 3	
	Side-chain fluorinated polymers based on derivatives of PBOF	940891-65-1		Leather impregnation agent	4, supplementary s. 3	
Scotchgard PM 3625	Side-chain fluorinated polymers based on derivatives of PBOF	940891-66-0				
Scotchgard PM 400	Side-chain fluorinated polymers based on derivatives of PBOF					

	CAS nr.	Egenskab	Refte
dimethyl-2H-1,3,5-thiadiazine-2-	533-74-4	Anvendt til garvning i DK	
(2-benzothiazolythio)methyl	21564-17-0	Anvendt til garvning i DK, i importeret læder og læderprodukter	
-acid, dimethyl-, potassiumsalt	128-03-0	I importeret læder og læderprodukter	
-acid, dimethyl-, sodiumsalt	128-04-1	I importeret læder og læderprodukter	
methylene ester	6317-18-6	I importeret læder og læderprodukter	
hyl-Nmethylthiocarbonat		I importeret læder og læderprodukter	
zolethione, sodium salt	2492-26-4	I importeret læder og læderprodukter	
1-(butylamino)-carbonyl)- (-2-yl), methyl este	17804-35-2	I importeret læder og læderprodukter	
diomethyl(sulfonyl)-4-methyl-	20018-09-1	I importeret læder og læderprodukter	
one, 2-octyl-	26530-20-1	Preservation of leather	
	59-50-7	Preservation of leather	
	90-43-7	Preservation of leather	
	2811-73-2	Preservation of leather	
	21564-17-0	Preservation of leather	
	26530-20-1	Preservation of leather	
	55406-53-6	Preservation of leather	
	59-50-7	Tilladt i Tyskland i 2015 (til opnåelse af Blue Angel certificering)	10 +
pphenol	26530-20-1	Tilladt i Tyskland i 2015 (til opnåelse af Blue Angel certificering)	
solin-3-one	201-993-5	Tilladt i Tyskland i 2015 (til opnåelse af Blue Angel certificering)	
thythio/benzothiazole chlorophenols (including salts)	21564-17-0	Ikke tilladt i Tyskland i 2015 (til opnåelse af Blue Angel certificering)	
bromophenols (including salts)		Ikke tilladt i Tyskland i 2015 (til opnåelse af Blue Angel certificering)	
yanate	6317-18-6	Ikke tilladt i Tyskland i 2015 (til opnåelse af Blue Angel certificering)	
zol-2-glycarbamate	10605-21-7	Ikke tilladt i Tyskland i 2015 (til opnåelse af Blue Angel certificering)	
nhol	149-30-4	H. google bl.a. anvendt til læderbehandling. Er et organisk opløsningsmiddel, men kan også forekomme som et mellemprodukt fra insekticider.	
		Fungicid	
		Fungicid	
		Konservering af læder	
		Konservering af læder	
	59-50-7	Chromgarvning på Drönningsmaen	
	39380-78-4	Chromgarvning på Pasopvej	
	84617-36-7	Eftergarvning på Drönningsmaen	
	???	Garvning på Pasopvej	
	???	Eftergarvning på Pasopvej	
	???	Eftergarvning på Pasopvej	
	???		
	???		
	Diisobutyron (DIBK)		
	natruium-2-biphenylat		
	4-chloro-3-methylphenol		
	chromium (iii) sulphate basic		
	???		
	???		
	???		

- Flere udvidede kemiske analyser som:
 - PFAS: Udvidede target analyser, Ultra-short chain PFAS, TOP Assay (33 stoffer), AOF
 - Suspect og Non Target Screening (QTOF-MS) for biocider og PFAS forbindelser.

Suspensions af biocider og PFAS			Behandling af læder
			Læderbeskyttelse
			Læderindustri
			Læderindustri
			Læderindustri
			Læderindustri
	PFBA		Læderindustri
	PFPeA		Læderindustri
	PFHxA		Læderindustri
	PFHpA		Læderindustri
	PFOA		Læderindustri
	PFNA		Læderindustri
	PFUnDA		Læderindustri
	PFTriDA		Læderindustri
	PFBS		Læderindustri
	PFHxS		Læderindustri
	PFHpS		Læderindustri

Suspekt Screening - biocider

- 15 påviste biocider ud af 144
- Biocider påvist i 10 af 16 vandprøver
- Typisk påvist 1-3 forskellige biocider i de 10 vandprøver
- I én vandprøve påvist 12 ud af de 15 biocider.
- Ifølge Eurofins: intensiteter indikerer ikke, at der er tale betydelige koncentrationer
- Intet entydigt billede af gennemgående stoffer

-> Ingen indikationer på, at biocider er et problemstof på garverier

	Lokalitet 1		Lokalitet 2					Lokalitet 3		Lokalitet 4						
	B111	B116	Dræn3	NyNy B17.2	B505	B509	B510	B206	B211	B103	B104	B105	B106	B107	B108	B306
1,3-di-o-tolyguanidine									131818							
2-Aminobenzimidazole									8339							
BAC 12*									Ukendt - Overload							
Carbendazim			8127				18243		21480							
Chlorothalonil-4- hydroxy									32107							
DEET (Diethyltoluamide)									101153	25961						
Diklorphenol (flere isomere)				37132					40711							
Diuron			8681	5492			4870		145937							
Hexaflumuron							<1000		<1000							
Melamin														288158		
Nikotin	836943										75593					
Pentaklorphenol									3E+06							
Tetraklorphenol (flere isomere)									53980							
Triclopyr															<1000	<1000
Triklorphenol (flere isomere)									176600							

Biocider identificeret ved suspekt screening. Intensiteter målt ved screeningen. Ved tomt felt er der ikke påvist indhold.

*: Benzyldimethyldodecyl-ammoniumklorid (et overfladeaktivt stof velegnet til rengøring og desinficering)

Target analyser – 76 PFAS-forbindelser

Generelt indhold af PFAS

- Ud af 76 PFAS-forbindelser er der påvist 39 PFAS-forbindelser inkl. TFA
- Af disse indgår 21 PFAS-forbindelser ikke i standardanalysen for PFAS 22.

TFA

- Indhold af TFA oftest under 1.000 ng/l - vurderes at stamme fra en diffus belastning forårsaget af forurenede nedbør

PFAS udover TFA og de 22 PFAS i MST kriterium

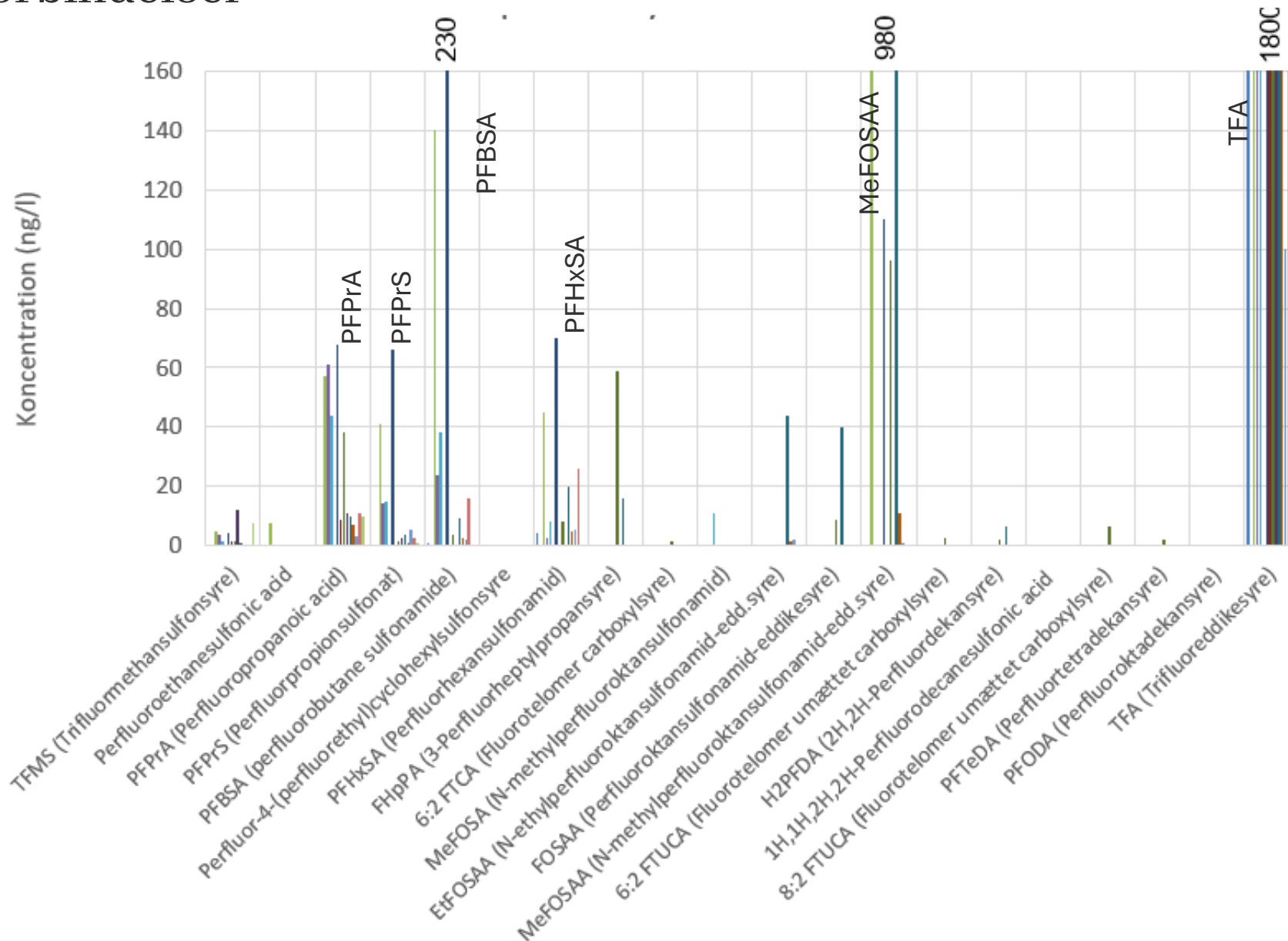
- Udgør i én prøve 38 % af det samlede indhold af PFAS.
- I 3 prøver udgør indholdet af de øvrige PFAS-forbindelser mere end 10% af den totale sum.



Target analyser – PFAS-forbindelser

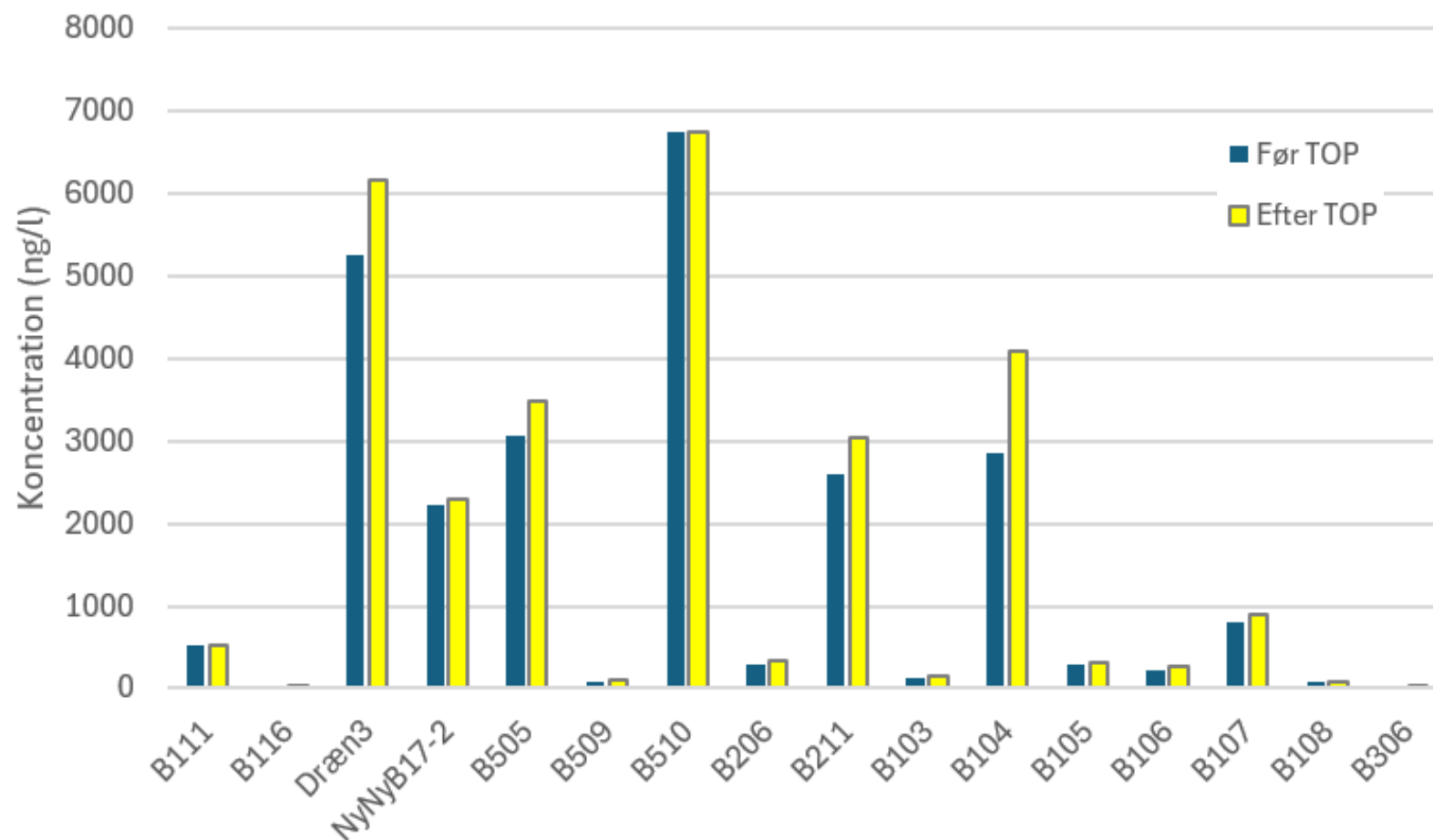
PFAS, der ikke er med i de 22 PFAS

- Især påvises TFA, MeFOSAA, PFBSA, PFPrA, PFPrS, PFHxSA,



TOP - Total Oxidizable Precursor – 33 PFAS-stoffer

- Prøven har gennemgået oxidation – precursorer omdannes til dead-ends
- I 14 af de 16 analyserede vandprøver stiger sum PFAS 33 efter TOP
- -> ukendt pulje af PFAS-forbindelser, der ikke indgår ved almindelig target-analyse



AOF - Adsorberbart Organisk Fluor

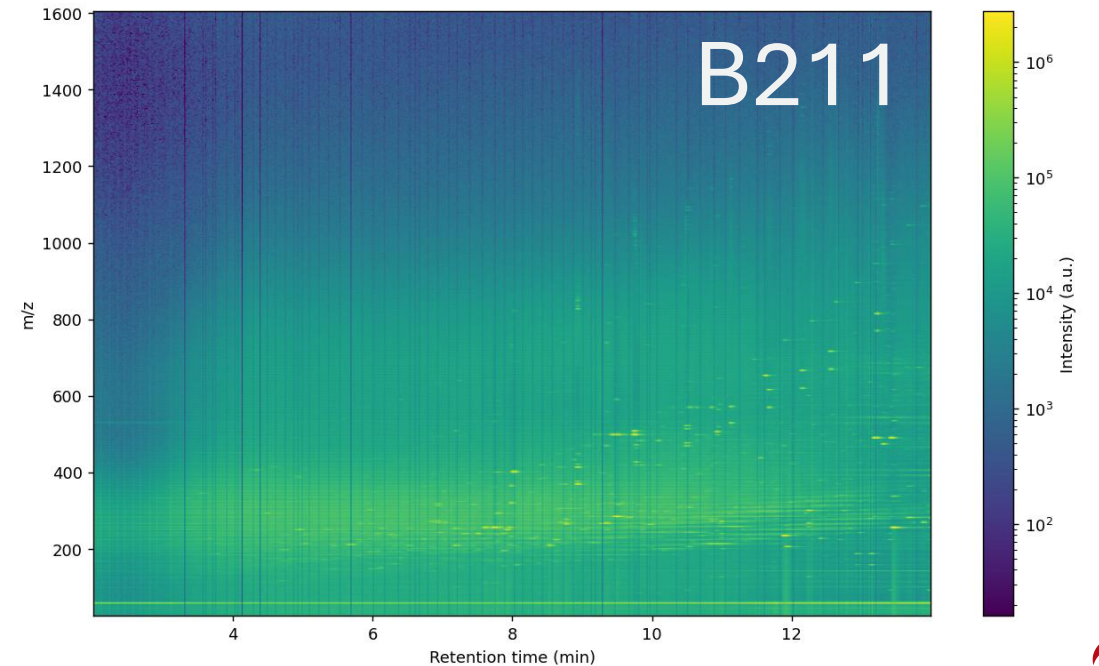
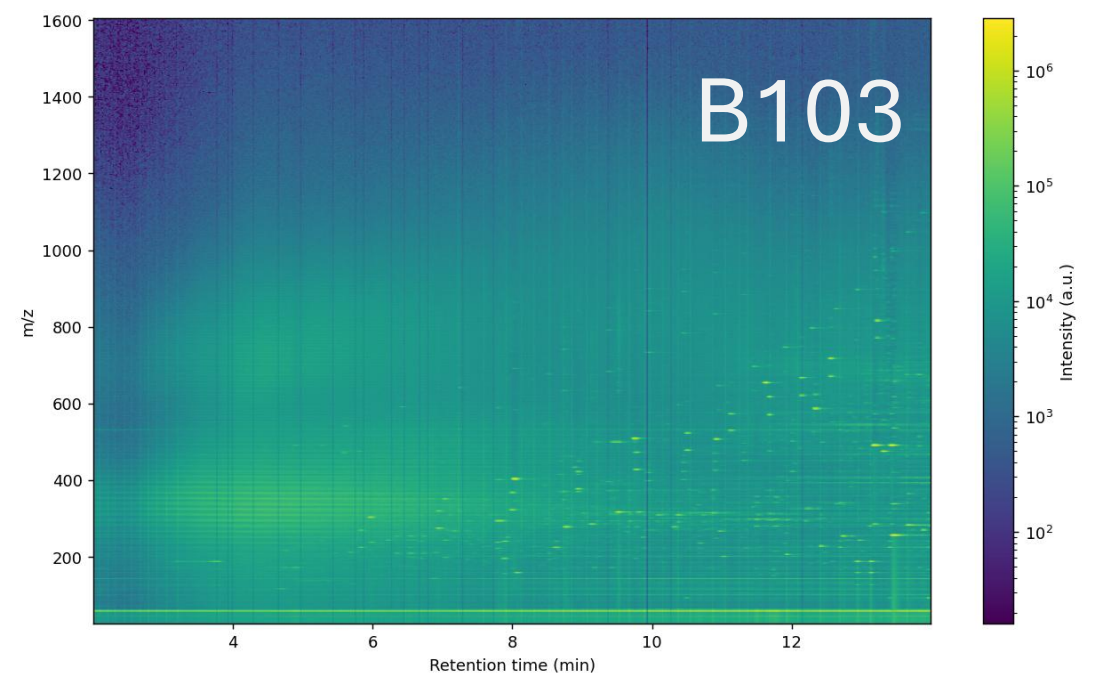
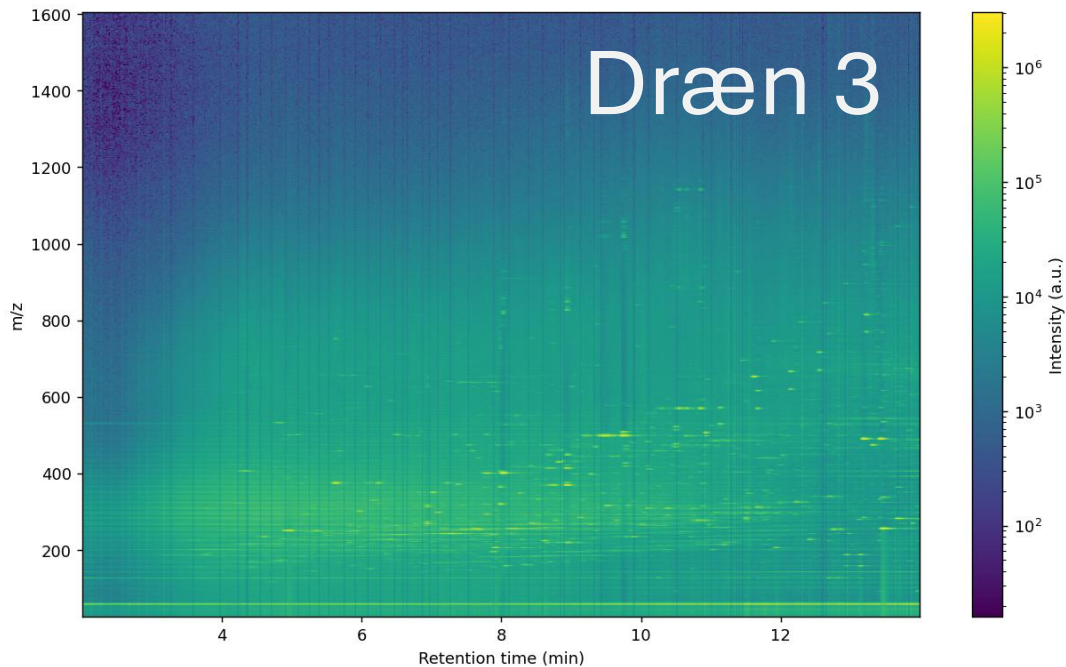
- Kan give indikation af, om der findes flere PFAS-forbindelser end der måles ved target analyser.
- Detektionsgrænse 3.000 ng/l
- Indhold af PFAS i fire vandprøver redegør for 53-96% af AOF
- Indhold af PFAS i to vandprøver redegør kun for 8-16 % af AOF
- PFAS påvist ved target-analyser redegør ikke for totalt indhold af organisk fluor. Dvs., at **der kan være en betydelig mængde PFAS i nogle af vandprøverne, som ikke er påvist ved target-analyserne**

Boring/ vandprøve	AOF	Sum <u>org. fluor</u> fra PFAS ved <u>target</u> analyse	% af AOF	"Manglende" <u>org. fluor</u>
	<u>ng/l</u>	<u>ng/l</u>	%	<u>ng/l</u>
B111	-	611,7	AOF < det. gr.	-
B116	-	0,03	AOF < det. gr.	-
Dræn3	5.000	3831,5	76,6	1168,5
NyNyB17-2	-	1868,7	AOF < det. gr.	-
B505	-	2403,1	AOF < det. gr.	-
B509	-	53,4	AOF < det. gr.	-
B510	5.000	4791,8	95,8	208,2
B206	4.000	319,1	8,0	3680,9
B211	4.000	2114,3	52,9	1885,7
B103	-	997,5	AOF < det. gr.	-
B104	3.000	2229,6	74,3	770,4
B105	-	453,0	AOF < det. gr.	-
B106	-	205,2	AOF < det. gr.	-
B107	5.000	795,3	15,9	4204,7
B108	-	804,6	AOF < det. gr.	-
B306	-	1,6	AOF < det. gr.	-

NTS – Non-Target Screening

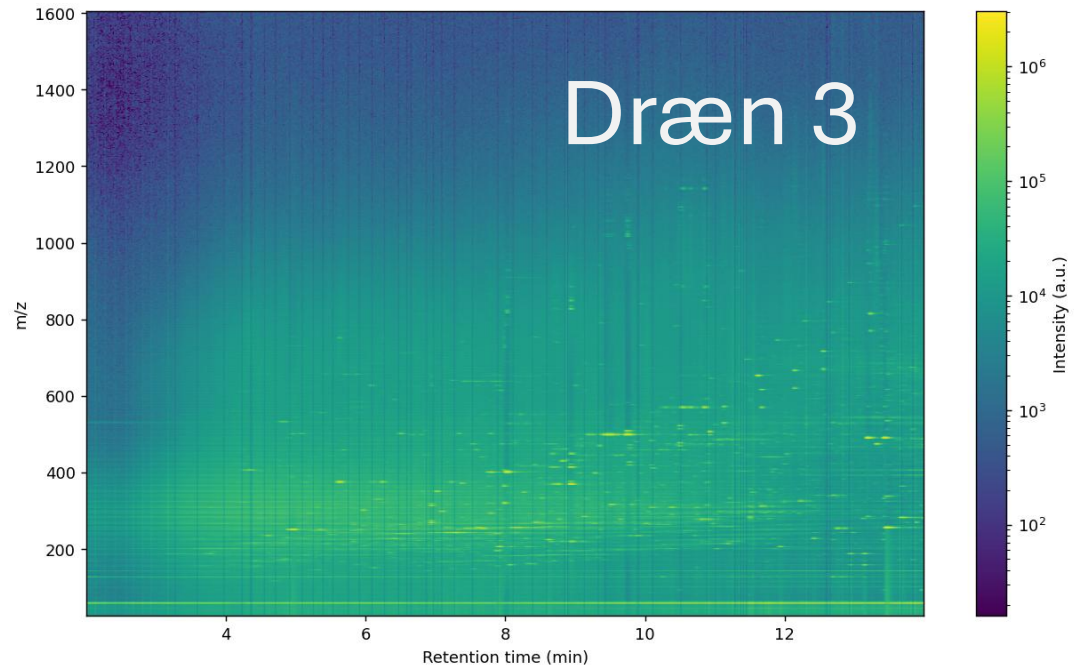
LC-HRMS

- Afslører det kemiske fingeraftryk af hver enkelt prøve.
- Hver prøve gir 1 GB av data, har et unikt fingeraftryk, men indeholder tusindvis af stoffer, hvad skal vi fokusere på?
- Vi kan screene efter velkendte forbindelser, f.eks. mere begrænsede grupper som biocider i dette projekt.
- Men hvis vi ikke ved hvad vi leder efter, kan det være meget komplekst.



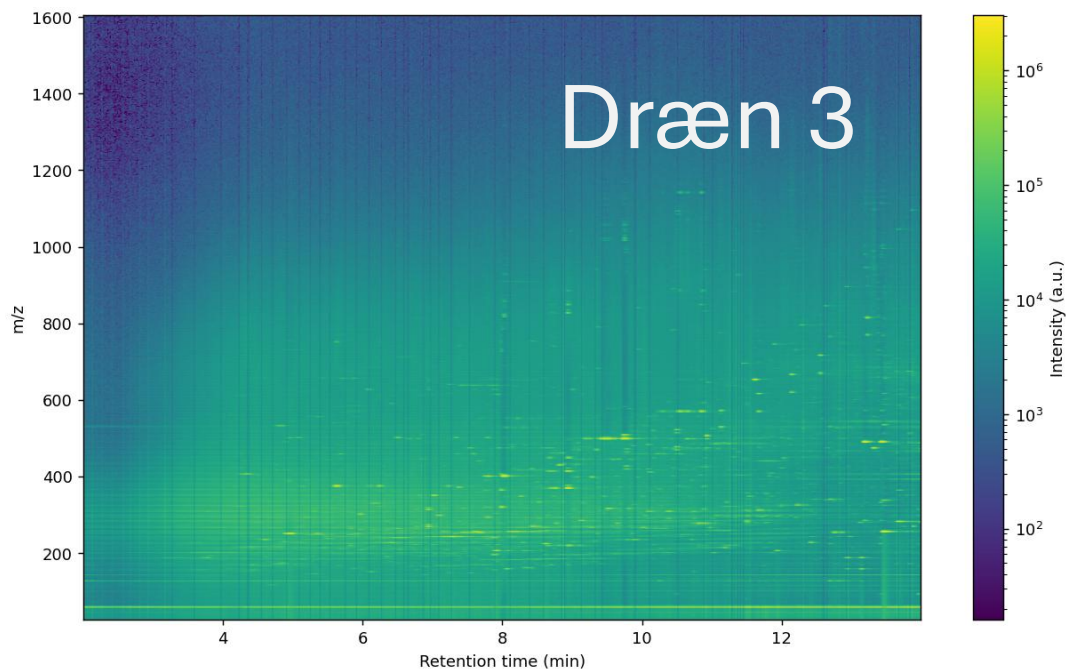
Fra kromatogram til features

Eksempel: Dræn 3

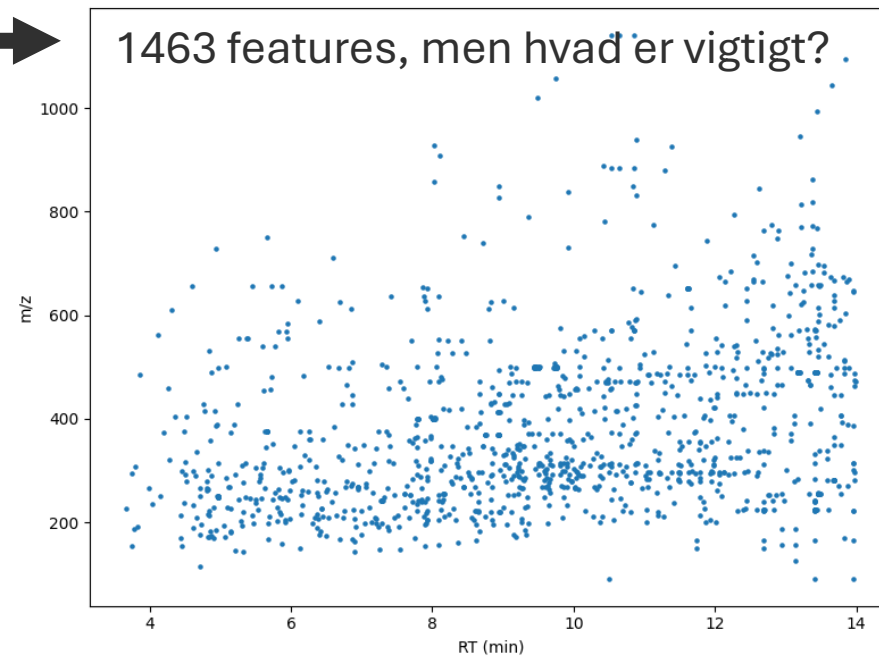


Fra kromatogram til features

Eksempel: Dræn 3



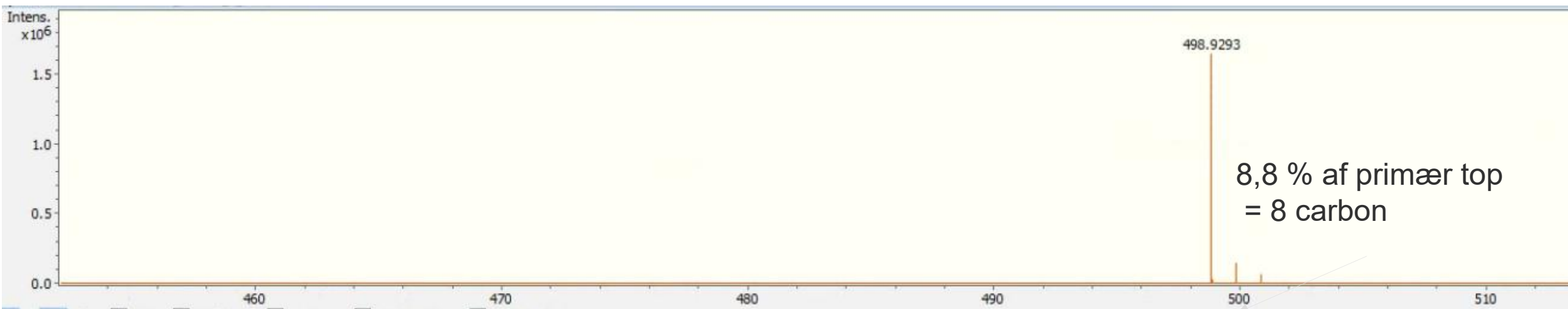
Feature ekstraktion



*Præcis antal af features afhænger af de krav vi sætter.

Carbon isotope

Isotop	Symbol	Andel i naturen	Masse (u)
Carbon-12	^{12}C	~98,9 %	12,00000 (defineret)
Carbon-13	^{13}C	~1,1 %	13,00335



Filtrering af features

Filtreringskritier

- Masse/Carbon-forhold (m/C): 25 – 90
- Fluor gør molekyler tunge i forhold til antal carbon

Massedefekt/Carbon-forhold

- -0,0130 til 0,0033
- Fluor giver massedefekt tættere på 0 end fx ilt, kvælstof, hydrogen eller klor

Atom	Nøjagtig masse (u)	Helttalsmasse (nukleontal)	Massedefekt (u)
Hydrogen (H)	1,0078	1	+0,0078
<u>Carbon (C)</u>	12,0000	12	0 (reference)
Nitrogen (N)	14,0031	14	+0,0031
Oxygen (O)	15,9949	16	-0,0051
Fluor (F)	18,9984	19	-0,0016
Phosphor (P)	30,9738	31	-0,0262
Sulfur (S)	31,9721	32	-0,0279
Chlor (Cl)	34,9689	35	-0,0311

Metoden har vist sig meget egnet for forbindelser med
>65 % masse fluor

(<https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-023-04601-1>)

Efficient PFAS prioritization in non-target HRMS data: systematic evaluation of the novel MD/C-m/C approach

Paper in Forefront | [Open access](#) | Published: 24 February 2023
Volume 415, pages 1791–1801, (2023) | [Cite this article](#)

[Download PDF](#) | You have full access to this [open access](#) article



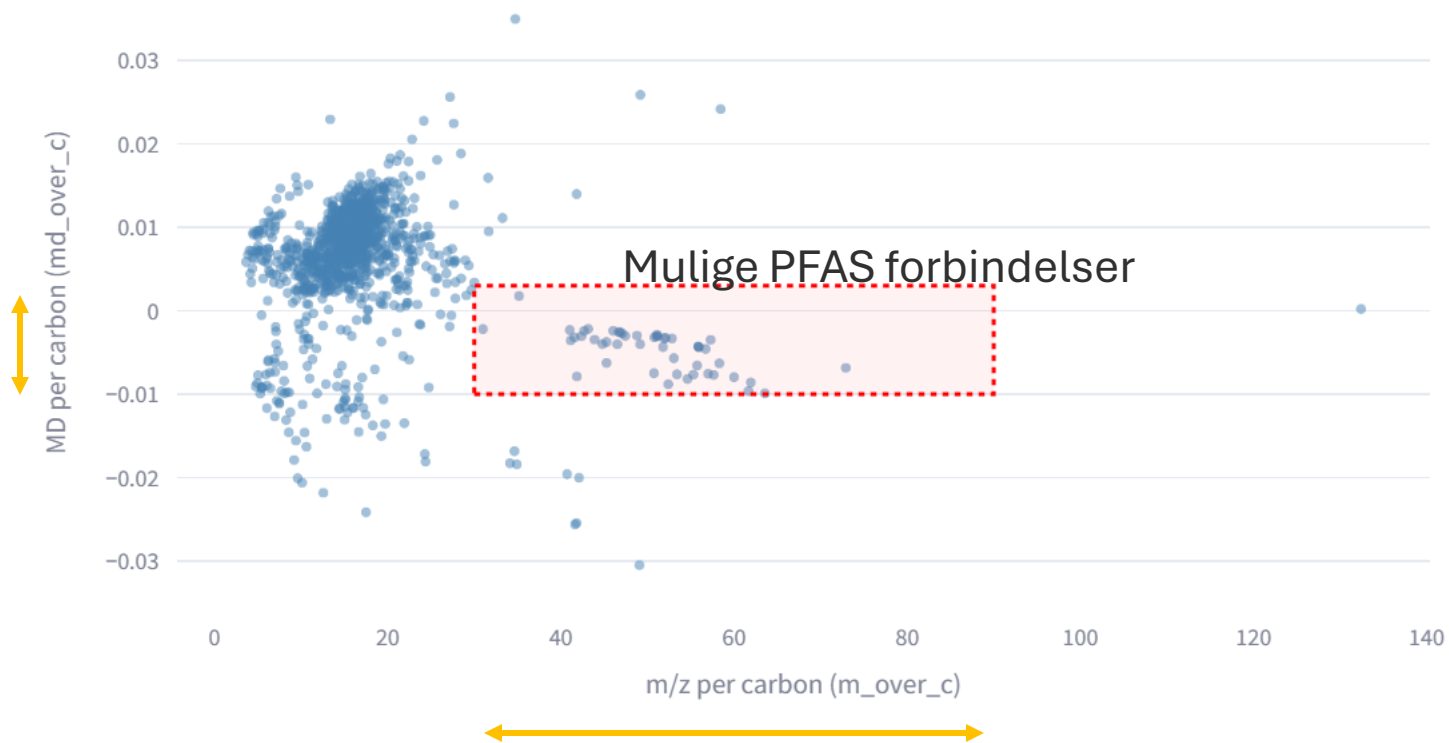
Analytical and Bioanalytical Chemistry

[Aims and scope](#) →
[Submit manuscript](#) →

Filtrering af PFAS features

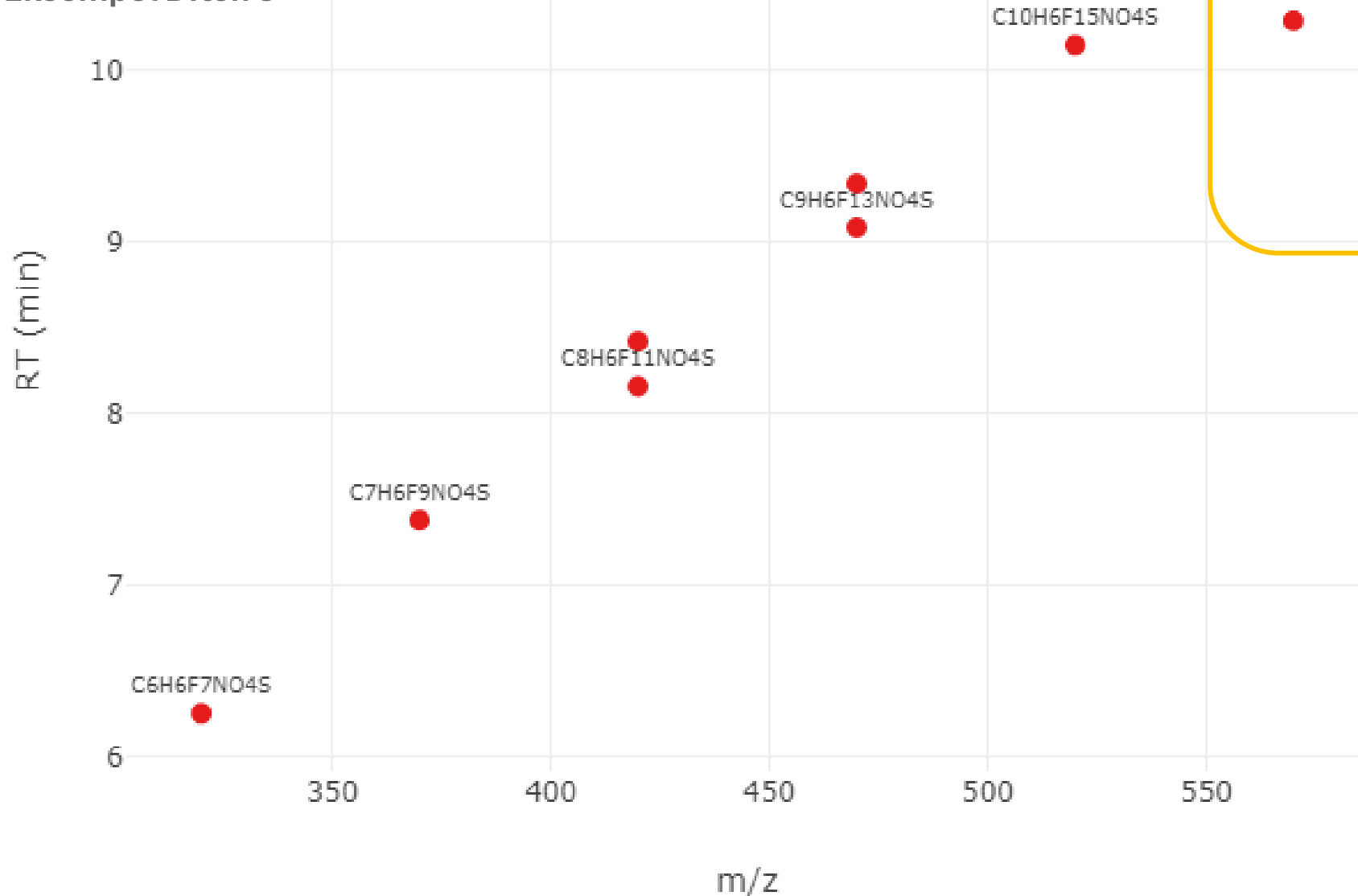
Dræn 3 som eksempel

- Nu har vi frasorteret en masse forbindelser, der højst sandsynligt ikke er PFAS og vi kan fokusere.



Kendrick Mass defect plots

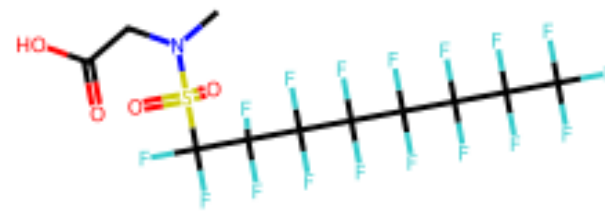
Eksempel Dræn 3



NMeFOSAA

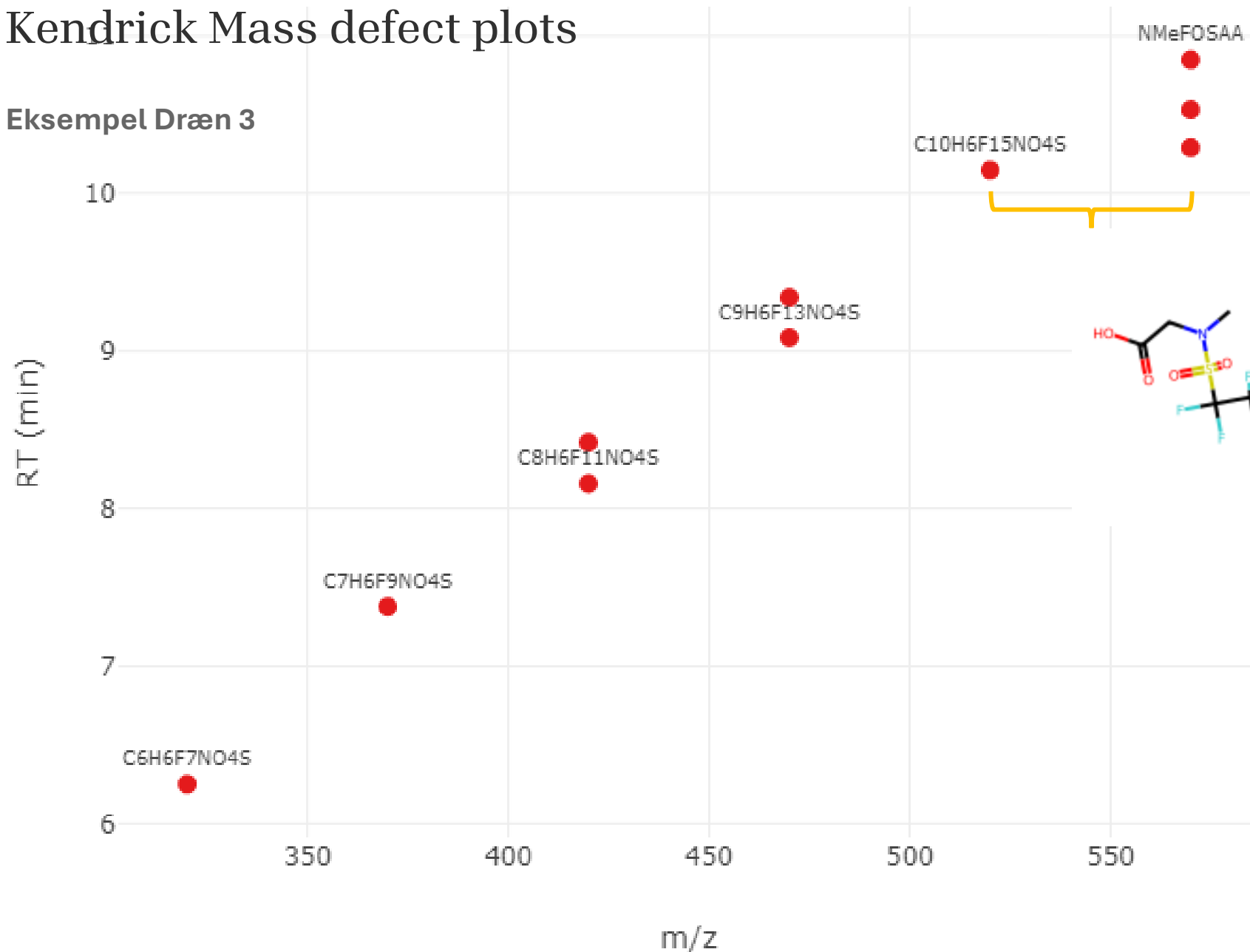


NeMFOSAA, bestemt ved target screening med høj sikkerhed.

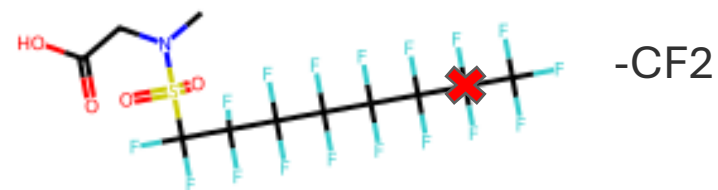


Kendrick Mass defect plots

Eksempel Dræn 3

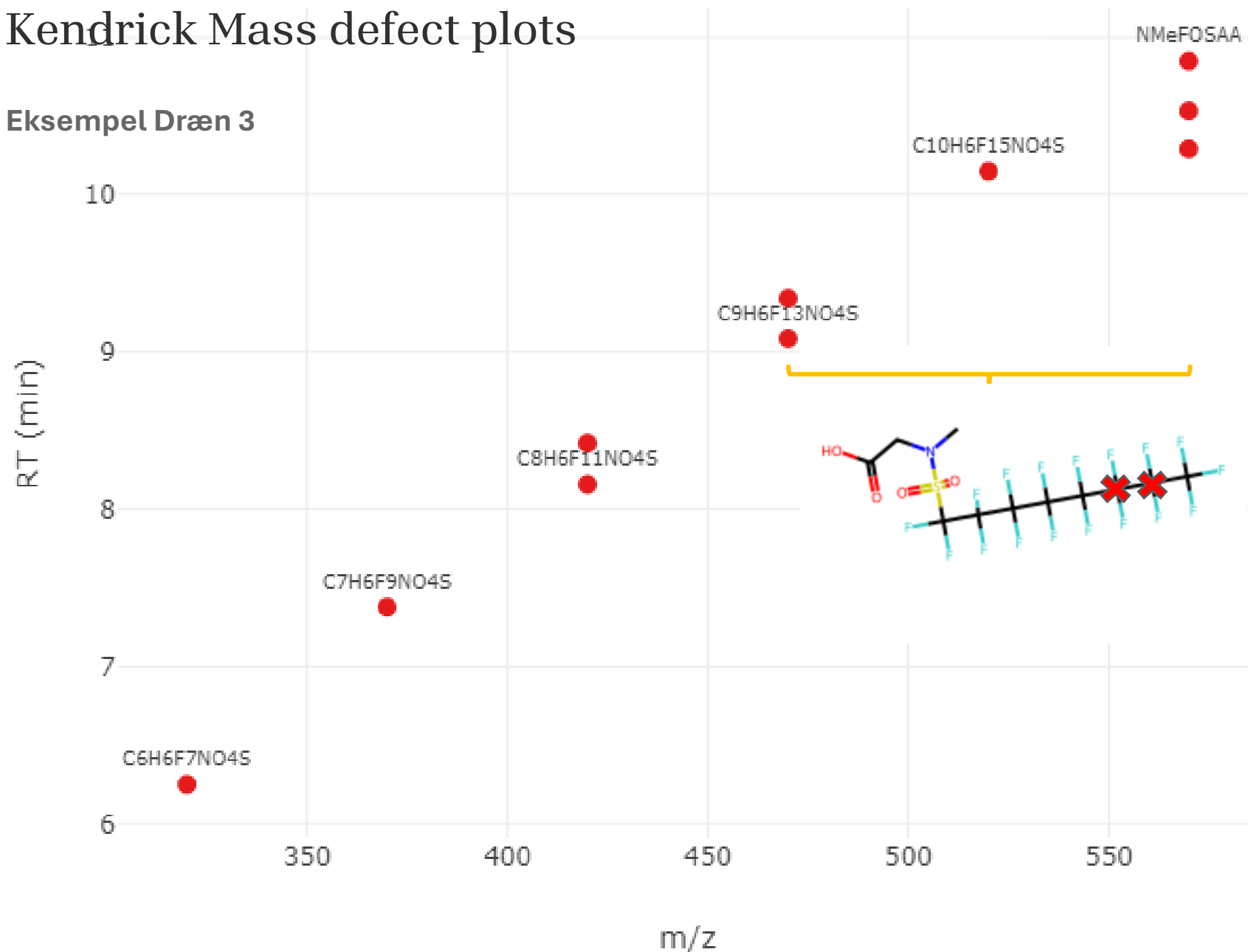


NeMFOSAA, bestemt ved target screening med høj sikkerhed.



Kendrick Mass defect plots

Eksempel Dræn 3

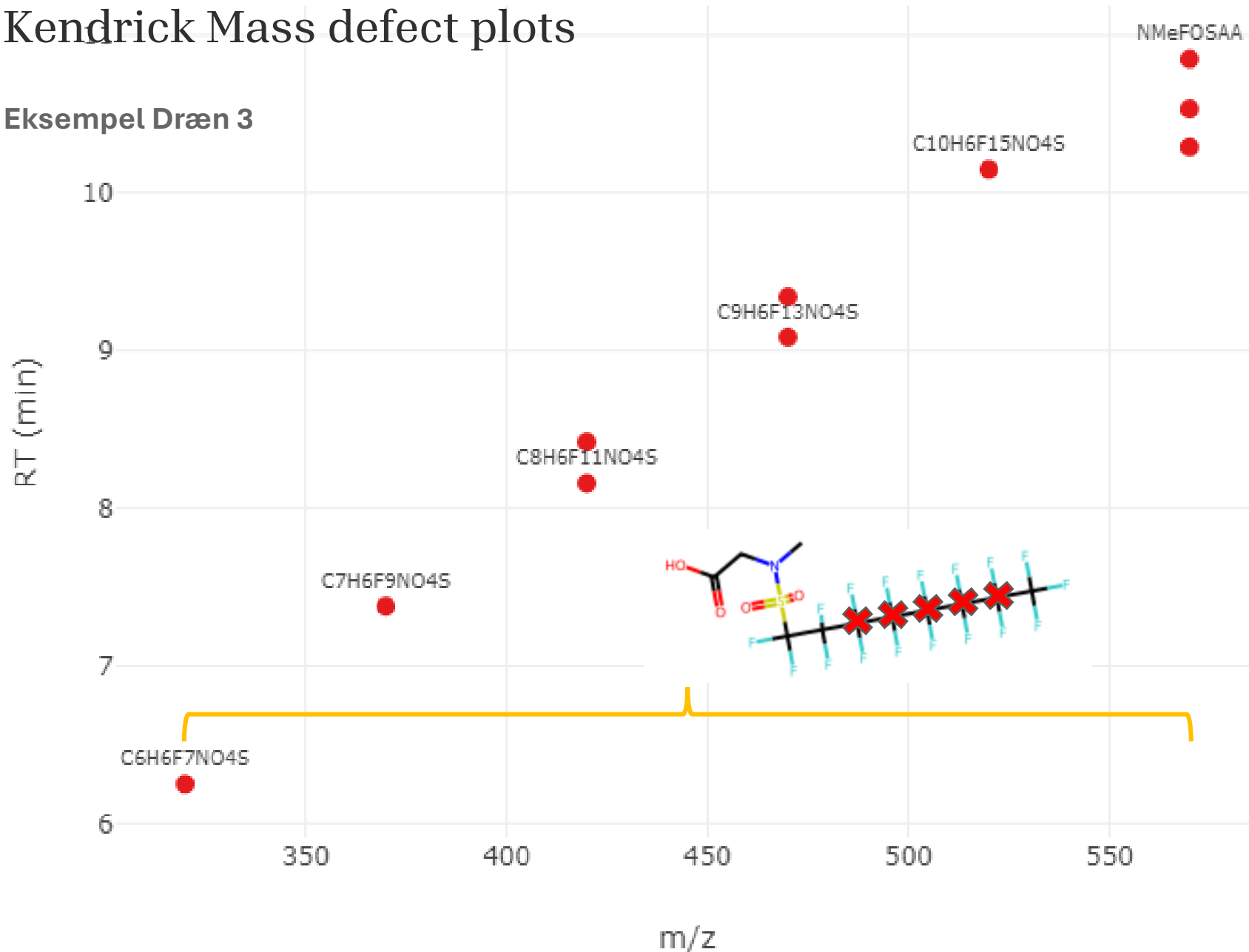


NeMFOSAA, bestemt ved target screening med høj sikkerhed.

-2 x CF₂

Kendrick Mass defect plots

Eksempel Dræn 3



NeMFOSAA, bestemt ved target screening med høj sikkerhed.

Takket være
NeMFOSAA ved vi,
hvem de 5
relaterede
molekyler er.

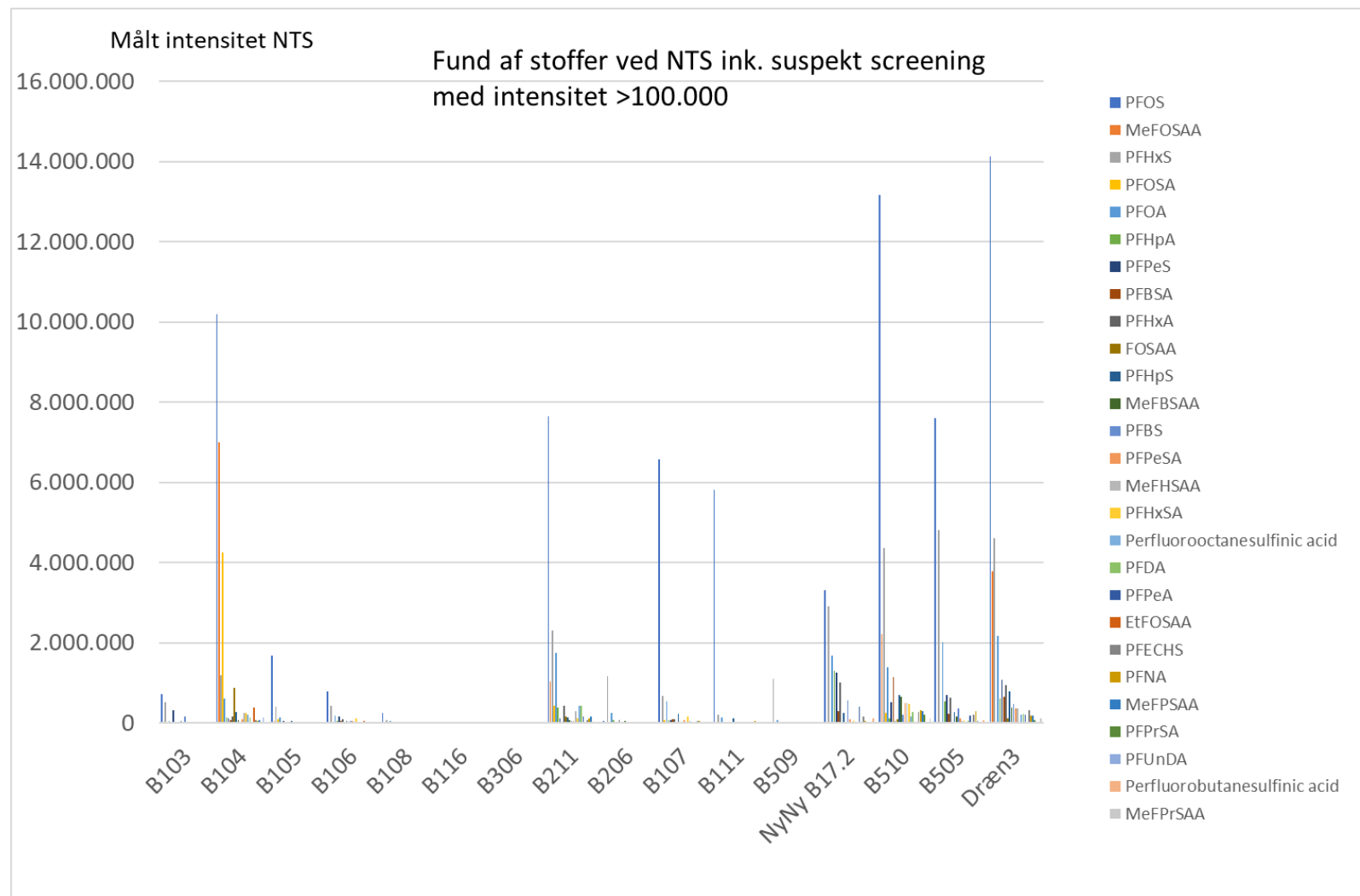
Vi ser og
linear/branched
hvilket betyder, at de
er produceret med
ECF.

-5 x CF₂

NTS - Non Target Screening

Målte *intensiteter* for forskellige PFAS

- Påvist i alt 65 PFAS-forbindelser
 - 33 PFAS med stor sikkerhed på identitet
 - 27 PFAS hvor identiteten er usikker
 - 5 PFAS-forbindelser, hvor identiteten ikke kan fastslås
- Af de 65 PFAS-forbindelser er 28 stoffer påvist ved target analyserne

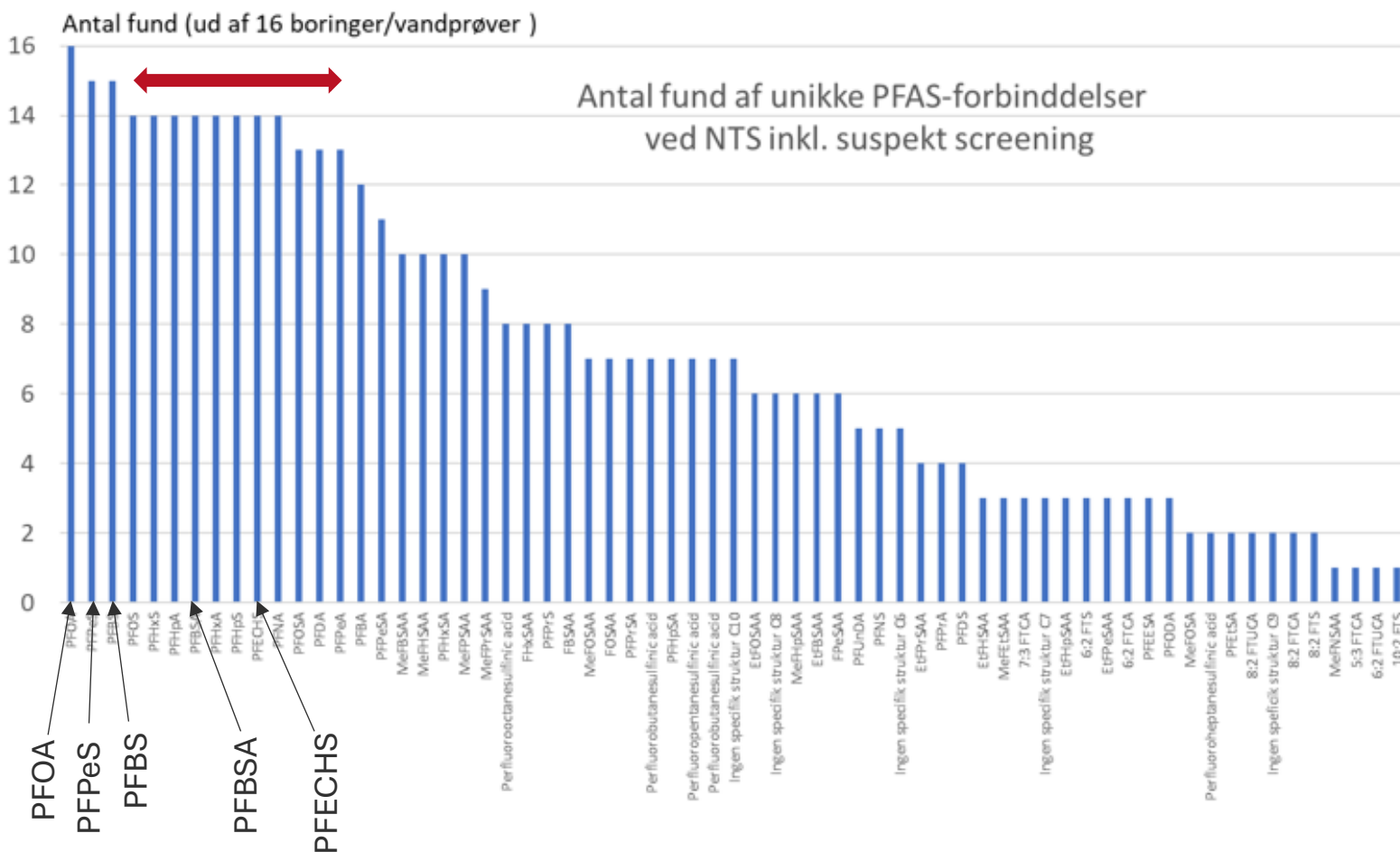
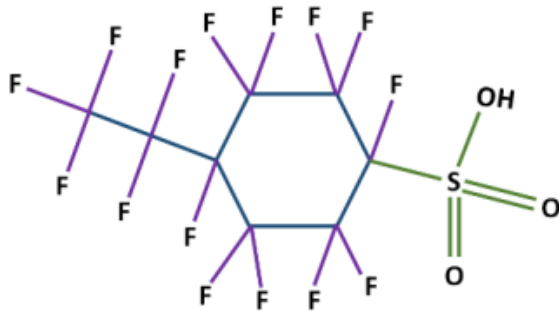


Figuren medtager for overskuelighedens skyld alene PFAS-forbindelser med intensitet > 100.000

NTS - Non Target Screening

Antal fund af PFAS i de 16 vandprøver

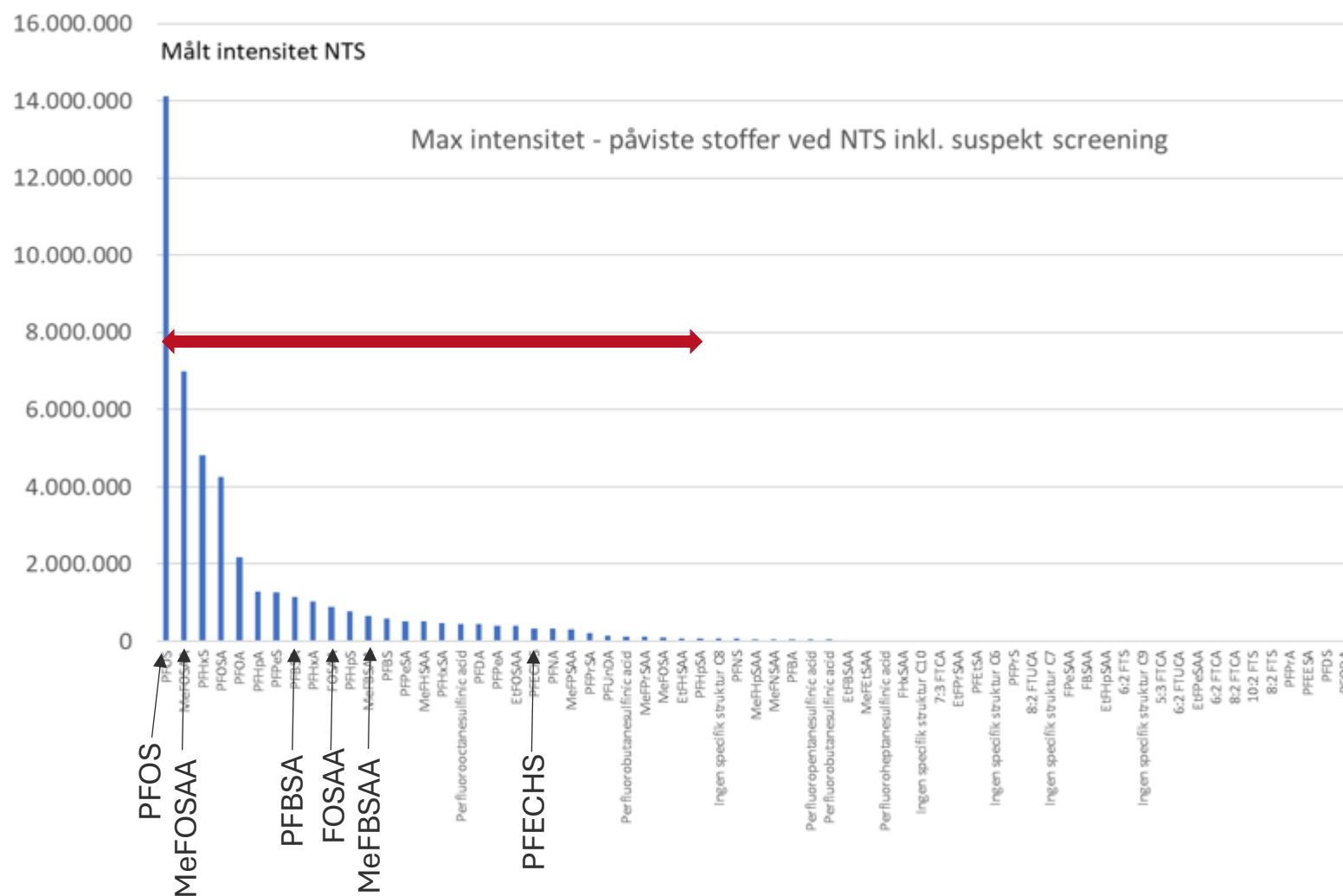
- PFOA påvist i 16 ud af 16 vandprøver (100%)
- PFPeS og PFBS påvist i 15 ud af 16 vandprøver
- 11 PFAS-forbindelser påvist i 13-14 ud af 16 vandprøver - stoffer, som også er omfattet af analysepakke for PFAS 22 – bortset fra:
 - PFBSA (ikke omfattet af target analyse)
 - PFECCHS (omfattet af target analyse: 0,07-0,22 ng/l)



NTS - Non Target Screening

Målte intensiteter

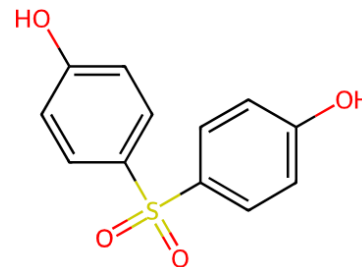
- PFOS er påvist i højest intensitet efterfulgt af MeFOSAA (target)
- Blandt de 30 stoffer med højest maksimal intensitet er der:
 - 17 PFAS indgår ikke i de 22 PFAS
 - 9 PFAS er ikke omfattet af target analysen
- NTS kan identificere *en del* af det underskud af den ukendte pulje af PFAS-forbindelser, der blev konstateret ved TOP og AOF



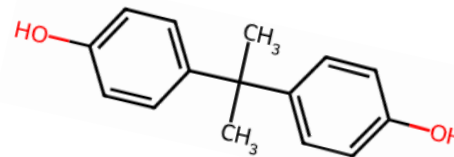
NTS - Bisphenol S

- NTS viser toppe svarende til molvægt for bisphenol S på to lokaliteter
- Efterfølgende analyse for bisphenol S bekræftede indhold: 2,2 µg/l - 7,5 µg/l.
- **Bisphenol S:**
 - Tidligere tilsat bade med garvesæbe for blødgøring af skindene.
 - Ingen kriterier
 - Hormonforstyrrende effekter som dets beslægtede stof bisphenol A

Fund af bisphenol S



- Bisphenol A (til sammenligning):
 - Blødgører i plast
 - Drikkevandskvalitetskrav : 2,5 µg/l
 - Den Europæiske Fødevarerikkerhedsautoritet (EFSA)'s nye vurderinger for tolerabel daglig indtagelse (TDI) forventes at medføre, at kriteriet bliver nedsættes markant - til nanogram-størrelsesorden



**~~Bisphenol A i
emballage med
fødevarekontakt~~**



Konklusion og anbefalinger

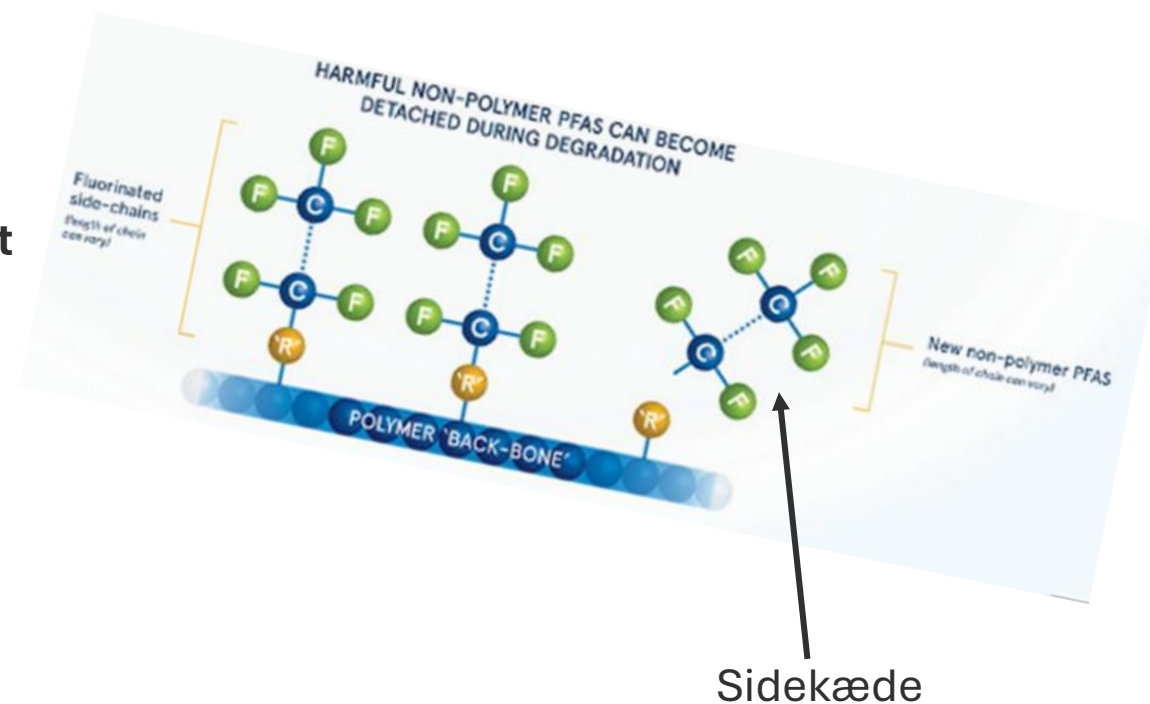
- ***Biocider ser ikke ud til at være relevant i forbindelse med undersøgelser af garverier***
- ***Af stoffer, som ikke er indeholdt i de 22 PFAS er følgende relevante at overveje:***
 - MeFOSAA - påvist ofte og i højeste indhold (op til 980 ng/l)
 - PFPrA, PFPrS, PFBSA og PFHxSA - påvist ofte og med højeste indhold (66 ng/l - 230 ng/l)
 - NTS: Blandt de 30 stoffer med højest maksimal intensitet er der:
 - 17 PFAS , som ikke indgår i de 22 PFAS, bl.a. MeFOSAA, PFBSA, FOSAA, og MeFBSAA
- ***Bisphenol S***
 - Fund af Bisphenol S - bør overvejes ved undersøgelser af garverier!
- **Special-analyser som udvidet target, TOP, NTS, AOF** bør primært bruges på udvalgte boringer i kildeområder til karakteristik mhp. kildestyrke, varighed af kilde, design af evt. afværge



Er vi i mål ? – ikke helt...

- Af litteraturstudiet fremgår PFAS-forbindelser i gruppen ”side-chain fluorerede polymerer”, som ikke er påvist analyserne.
- Lang kulbrintekæde med PFAS som sidegrupper -> **meget tunge forbindelser, som bindes til jorden og har lav opløselighed** -> dermed ses de ikke i vandprøver
- Kan over tid **nedbrydes** og frigive sidekæderne og være kilde til PFAS dead ends som f.eks. PFOS og PFOA -> betydelig kilde til fremtidig forurening.
- Påvisning kræver special-analyser af jordprøver

Side-chain fluoreret polymer:



Tak for opmærksomheden

Spørgsmål ?

