



MÅLINGER AF PFAS I LUFT OG NEDBØR

Teknisk rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 313

2024



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

MÅLINGER AF PFAS I LUFT OG NEDBØR

Teknisk rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 313

2024

Rossana Bossi

Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Datablad

Serietitel og nummer: Teknisk rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 313

Kategori: Rådgivningsrapporter

Titel: Målinger af PFAS i luft og nedbør

Forfatter: Rossana Bossi
Institution: Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab

Udgiver: Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi ©
URL: <http://dce.au.dk>

Udgivelsesår: April 2024
Redaktion afsluttet: April 2024

Faglig kommentering: Pia Lassen, Henrik Skov
Kvalitetssikring, DCE: Iben Boutrup Kongsfelt
Ekstern kommentering: Ditte Holmegaard Kristensen.

Finansiel støtte: Miljøstyrelsen

Bedes citeret: Bossi, Rossana, 2024. Målinger af PFAS i luft og nedbør. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 23 s. - Teknisk rapport nr. 313.

Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse

Sammenfatning: I det nuværende projekt er neutrale og ioniserede PFAS blevet målt i atmosfæren og nedbør ved Risø (Roskilde), fra oktober 2023 til februar 2024. Fire neutrale PFAS, 6:2 FTOH, 8:2 FTOH, 10:2 FTOH og N-Me-FOSE blev fundet i atmosfæren med koncentrationer mellem 0,66 til 14,8 pg/m³. I nedbøren blev der fundet i alt 23 ioniske PFAS med en samlet gennemsnitlig koncentration på henholdsvis 3,01 ng/L og 3,33 ng/L for henholdsvis wet only og bulk opsamling. For både atmosfæriske og nedbørsmaterialeprøver er de målte koncentrationer ved Risø i den lave ende, og sammenlignelige med de koncentrationer fundet fra andre studier på landlige og fjertliggende områder.

Emneord: PFAS, luft, nedbør

Layout: Majbrit Ulrich

Foto forside: Rossana Bossi

ISBN: 978-87-7156-864-6
ISSN (elektronisk): 2244-9991

Sideantal: 23

Indhold

Indledning	5
Sammenfatning	6
Summary	7
1 Introduktion	8
2 Målinger af luftkoncentrationer og nedbør	11
2.1 Opsamling og analyse af luftprøver	11
2.2 Opsamling og analyse af nedbør	11
3 Resultater	13
3.1 Luft	13
3.2 Nedbør	14
4 Konklusioner	17
5 Perspektivering	18
6 Anvendte referencer	19

Indledning

I september 2023 er der indgået en aftale mellem MST og DCE/Institut for Miljøvidenskab om at udføre et pilotprojekt med målinger af PFAS i nedbør og luft. Formål med projektet er at etablere depositions- og luftkoncentrationsmålinger af PFAS på Risø Målestation samt at udføre målinger over en tremåneders periode. Resultater for målinger fremgår af denne rapport.

Sammenfatning

Per- og polyfluoroalkyl stoffer (PFAS) er en gruppe af tusindvis af kemiske forbindelser, der har været bredt anvendt globalt siden 1940'erne på grund af deres evne til at modstå både fedt og vand, og på grund af deres stabilitet over for kemisk, termisk, mekanisk og mikrobiologisk nedbrydning. PFAS udledes til atmosfæren fra mange kilder og via forskellige mekanismer afhængigt af deres fysiske og kemiske egenskaber. Når de er i atmosfæren, transporteres PFAS både i gasfasen og partikelfasen, hvilket resulterer i PFAS deposition i fjerne områder langt fra kilderne. Dette er blevet observeret i Arktis-regionerne de sidste 20 år.

PFAS findes i atmosfæren i deres neutrale form, som f.eks. fluorotelomeralkoholer (FTOH), og i deres ioniserede form (perfluorocarboxylsyre og perflurosulfonsyrer, PFCAs og PFSA's).

I det nuværende projekt er neutrale og ioniserede PFAS blevet målt i atmosfæren og nedbør ved Risø (Roskilde), fra oktober 2023 til februar 2024. Neutrale PFAS blev opsamlet i atmosfæren med en frekvens på to uger. Ioniske PFAS blev målt i nedbør med to forskellige opsamlingsmetoder, wet only og bulk, med en frekvens på to uger. Otte neutrale PFAS blev analyseret med gaschromatografi - massespektrometri (GC-MS-MS) i atmosfæriske prøver, og 35 ioniske PFAS blev analyseret i nedbør med væskechromatografi - massespektrometri (LC-MS-MS).

Fire neutrale PFAS, 6:2 FTOH, 8:2 FTOH, 10:2 FTOH og N-Me-FOSE blev fundet i atmosfæren med koncentrationer mellem 0,66 til 14,8 pg/m³, hvor de tre FTOH'er tilsammen udgjorde 93% af den samlede gennemsnitlige koncentration. I nedbøren blev der fundet i alt 23 ioniske PFAS med en samlet gennemsnitlig koncentration på henholdsvis 3,01 ng/L og 3,33 ng/L for henholdsvis wet only og bulk opsamling. For både atmosfæriske og nedbørsmaterialeprøver er de målte koncentrationer ved Risø i den lave ende, og sammenlignelige med de koncentrationer fundet fra andre studier på landlige og fjerntliggende områder.

Summary

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are a group of thousands of synthetic compounds that have been widely used worldwide since the 1940s due to their ability to repel both grease and water, and to their stability towards chemical, thermal, mechanic, and microbial degradation.

PFAS are introduced into the atmosphere from a large number of sources and via several mechanisms depending on their physical and chemical properties. Once in the atmosphere, PFAS undergo transport in both the gas phase and particle phase, resulting in PFAS deposition and contamination in remote regions far from the sources, as e.g. it has been observed in the Arctic regions for the past 20 years.

PFAS are present in the atmosphere in their neutral form as e.g. fluorotelomer alcohols (FTOH) and their ionized form (perfluorocarboxylic acids and perfluorosulfonic acids, PFCAs and PFSAAs).

In the present project neutral and ionic PFAS have been measured in the atmosphere and precipitation at Risø (Roskilde) starting in October 2023 and ending in February 2024. Neutral PFAS were sampled in the atmosphere with two weeks sampling frequency. Ionic PFAS were measured in the precipitation with two sampling devices, a wet only sampler and a bulk sampler with two weeks sampling frequency. Eight Neutral PFAS were analysed by gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS-MS) in atmospheric samples and 35 ionic PFAS were analysed in precipitation with liquid chromatography – mass spectrometry (LC-MS-MS).

Four neutral PFAS, 6:2 FTOH, 8:2 FTOH, 10:2 FTOH, og N-Me-FOSE were found in the atmosphere at concentrations between 0.66 to 14.8 pg/m³, with the three FTOHs accounting for the 93% of the total average concentration. 23 ionic PFAS were found in precipitation with a total average concentration of 3.01 ng/L and 3.33 ng/L for wet only and bulk sampling, respectively.

For both atmospheric and precipitation samples the concentrations measured at Risø are in the low range, and comparable to those concentrations found from other studies at rural and remote sites.

1 Introduktion

Per- og polyfluoroalkyl stoffer (PFAS) er en gruppe af tusindvis af kemiske forbindelser, der har været bredt anvendt globalt siden 1940'erne på grund af deres evne til at modstå både fedt og vand, og på grund af deres stabilitet over for kemisk, termisk, mekanisk og mikrobiologisk nedbrydning (Glüge et al., 2022). Den sidste egenskab, som skyldes den stærke C-F binding, har også haft den konsekvens, at nogle PFAS ikke kan nedbrydes i miljøet.

PFAS-kemigruppen indeholder en lang række kemiske forbindelser som perfluoroalkyl carboxylater (PFCAs), perfluoroalkyl sulfonater (PFSAs), fluortelomer alkoholer (FTOHs), perfluoroktansulfonamider (FOSAs) og perfluoroktansulfonamidoethanoler (FOSEs). Disse PFAS grupper har været genstand for undersøgelser de sidste 20 år. I henhold til deres funktionelle grupper defineres PFAS som ioniske og neutrale. Ioniske PFAS findes typisk i deres anioniske form i miljøet. PFCAs og PFSAs hører til denne gruppe. Neutrale PFAS indeholder for eksempel hydroxyl- og sulfonamidgrupper, såsom FTOHs, FOSAs og FOSEs.

Efter forbuddet og/eller begrænsningen i anvendelse og produktion af flere PFAS (f.eks. PFOS og andre langkædede PFAS), er produktionen af PFAS skiftet til forbindelser med færre fluorerede kulstofatomer, og perfluoroether-baserede stoffer, som f.eks. Gen-X (Thomas et al., 2023). Selvom disse nye PFAS betragtes som mindre bioakkumulerbare end f.eks. PFOS og PFOA, kan de stadigvæk findes i miljøet, især i abiotiske matricer, som f.eks. vand og nedbør (Kjølholt et al., 2015).

Indtil videre er der identificeret 4730 forskellige PFAS forbindelser (Glüge et al., 2022) som fremgår af OECD databasen, og de kendte PFAS repræsenterer kun en lille del (2-44%) af den samlede total kulstof-bundet fluorid (TOF) (Yeung et al., 2013).

PFAS udledes til atmosfæren fra mange kilder og via forskellige mekanismer afhængigt af deres fysiske og kemiske egenskaber. De kan udledes fra produktionsanlæg, lossepladser, spildevandsbehandlingsanlæg, brug af brandslukningsskum, industrielle anvendelser, samt PFAS-behandlede husholdnings- og personlig plejeprodukter. Når de er i atmosfæren, transporteres PFAS både i gasfasen og partikelfasen, hvilket resulterer i PFAS deposition i fjerne områder langt fra kilderne. Dette er blevet observeret i Arktis-regionerne de sidste 20 år (Muir et al., 2019; Wong et al., 2021).

Neutrale PFAS som FTOHs, FOSA og FOSE er flygtige og findes hovedsageligt i gasfasen. Når de er i atmosfæren, bliver de oxideret, hvilket resulterer i dannelsen af mere polære ioniske forbindelser (PFCAs og PFSAs). Den atmosfæriske halveringstid i forhold til reaktion med OH radikaler for FTOH er mellem 50 og 70 dage i forhold til omdannelse ved fotooxidation til den tilsvarende ioniserede PFAS (Ellis et al., 2004). Ioniske PFAS er mindre flygtige og har en højere vandopløselighed end de neutrale PFAS, og i atmosfæren er de primært bundet til partikelfasen. PFAS i atmosfæren deponeres i miljøet (vand og jord) via våd og tør deposition, med våd deposition som den dominerende proces.

Koncentrationerne af neutrale PFAS i atmosfæren er generelt meget højere end koncentrationer af de ioniske PFAS. Neutrale PFAS har forskellige damptryk og findes derfor opdelt mellem gasfasen og partikelfasen afhængigt af temperaturen. Blandt de neutrale PFAS er 8:2 FTOH den mest almindeligt fundne forbindelse i atmosfæren, efterfulgt af 6:2 FTOH og så FTOH 10:2. PFCAs og PFOS er de mest almindelige forbindelser fundet i partikelfasen (Faust, 2023). En nylig undersøgelse udført i Asien viste, at kortkædede ioniske PFAS dominerer i atmosfæren i Indien, Japan og Sydkorea (Lin et al., 2020), muligvis på grund af skift til brug af produkter indeholdende PFAS med korte kæder som følge af regulering i de overnævnte lande. Nye PFAS som HFPO-DA (Gen-X), der ofte erstatter PFOA, begynder nu at blive detekteret i betydelige koncentrationer, som f.eks. i Japan, hvor den nu udgør 27% af alle kvantificerede PFAS (Lin et al., 2020).

Neutrale og ioniske PFAS forbindelser måles sjældent samtidigt i atmosfæren, da det er svært at indsamle hele spektret af PFAS, fra små polare og meget flygtige PFAS til partikelbundne PFAS. En anden udfordring er de store koncentrationsforskelle mellem de to grupper, hvor neutrale forbindelser har meget højere koncentrationer end ioniske forbindelser. Desuden, kræver neutrale og ioniske PFAS to forskellige analysemetoder, GC (gaskromatografi) for neutrale forbindelser og LC (væskekromatografi) for polare forbindelser. De fleste studier for PFAS i atmosfæren fokuserer på målinger af neutrale PFAS i kombineret gas- og partikelfase og/eller opsamling af ioniske PFAS kun i partikelfasen, typisk på glasfiberfiltre. Dog er opsamling af de mest flygtige ioniske PFAS ($C < 4$) forbundet med et betydeligt tab specielt ved høje opsamlingshastigheder gennem filtrene .

Ioniske PFAS er blevet detekteret i nedbør fra urbane, landlige og fjerne områder over hele verden. De fleste studier har fokuseret på "legacy PFAS", dvs. PFOS og PFOA, samt forbindelser med en kulstofkæde lig med eller større end otte. Med udfasningen og/eller begrænsningen af PFOS- og PFOA-baseret produktion er fokus skiftet til PFAS med kortere kæder og andre typer af funktionelle grupper som HFPO-DA.

Regional og langtransport forventes at være den primære kilde til PFAS i atmosfæren i Danmark, da der ingen produktion af perfluorokemikalier er, som kan repræsentere en betydelig emissionskilde. Dog er der flere industrielle aktiviteter, der kan bidrage til atmosfærisk emission af PFAS (diffuse lokale kilder), som rapporteret af Nicolajsen og Tsitonaki (2016).

Diffuse lokale kilder kan repræsenteres af spildevandsrensningsanlæg (SP) og lossepladser. Emissioner fra lossepladser er sandsynligvis forbundet med affald, der indeholder fluoropolymere med små procenter af ubundne resterende FTOHs, FOSAs og FOSEs (Ahrens et al., 2009).

Forbrænding af affald kan være en potentiel kilde til atmosfærisk PFAS. Flere studier udført under kontrollerede forhold har vist, at temperaturer på 1000°C og højere ikke frigiver de mest studerede PFAS som PFOA eller PFOS (Stoiber et al., 2020). Det er dog endnu ikke klart, hvordan de forskellige klasser af PFAS (herunder prækursorer) nedbrydes under forskellige termiske betingelser (Liu et al., 2021).

I det nuværende projekt er neutrale og ioniserede PFAS blevet målt i atmosfæren og nedbør på Risø ved Roskilde, fra oktober 2023 til februar 2024. For de neutrale forbindelser er der valgt en metode som inkluderer de otte PFAS

tilhørende gruppe flurotelomer alkoholer (FTOH), perfluorosulfonamider (C8) og perfluorosulfonamidoethanoler og som er de mest undersøgte neutrale PFAS i atmosfæren. Listen med ioniserede PFAS målt i nedbør inkluderer 35 stoffer tilhørende følgende grupper: perfluorocarboxylater (C4-C14), perfluorosulfonsyre (C4-C13), nedbrydningsprodukter af FTOH (FTCA og FTUCA), perfluoralkylether carboxylsyre (HPFO-DA, ADONA), perfluortelomersulfonsyre (FTSA), cykliske PFAS (PFECHS), og F53-B komponenter (9-Cl-PF3ONS og 11-Cl-PF3OUdS). De sidste tre grupper, samt dem med de kort-kædede PFAS (C<6) har delvis erstattet PFAS forbindelser med længere kæder (f. eks PFOA og PFOS), hvis produktion og forbrug er reguleret i de forskellige nationale og internationale lovgivninger.

2 Målinger af luftkoncentrationer og nedbør

2.1 Opsamling og analyse af luftprøver

Opsamling af neutrale PFAS i luften blev påbegyndt d. 16. oktober 2023 og afsluttet d. 19. februar 2024, med en total af ni prøver. Partikel- og gasfase blev opsamlet på kvartzfiberfiltre + polyurethaneskum/XAD/polyurethaneskum med et flow på 2,5 m³/time med en opsamlingsfrekvens på to uger. Der blev opsamlet i gennemsnit 800 m³ luft. Opsamlingsudstyret er placeret ved AU's bygning på Risø (Figur 2.1). Der er opsamlet og analyseret ni prøver i alt.



Figur 2.1. Opsamlingsudstyr til luftprøver.

Efter eksponering, blev prøvemateriale opbevaret på frost indtil analyse. Prøverne blev analyseret ifølge en metode anvendt til luftprøver fra Grønland (Bossi et al., 2016). Lige før ekstraktion blev deuterium-mærkede standarder tilsat prøverne. Prøverne blev ekstraheret med acetone/methyl-tert-butyl ether og ekstrakten oprenset efterfølgende på fastfase kolonner. Analyse af prøverne foregik med gaskromatografi-massespektrometri (GC-MS-MS). Listen med de stoffer der analyseret i luftprøverne fremgår af bilag 1.

2.2 Opsamling og analyse af nedbør

Opsamling af nedbør er foretaget med både wet-only- og bulkopsamling. Wet-only-nedbørsopsamlere er lukket, når det ikke regner, mens bulkopsamler (Figur 2.2) altid er åben, og det betyder, at der også opsamles tørdeposition. Opsamlingsudstyret er placeret ved AU's bygning på Risø ved siden af de nedbørsopsamlere, der anvendes til måling af våddeposition af PAH og pesticider. Begge opsamlere er udstyret med plastiktragt og plastik opsamlingsflaske. Alt materiale, der bruges til opsamling, skylles med metanol før brug.

Opsamling af nedbør blev påbegyndt d. 30. oktober 2023 og afsluttet d. 19 februar 2024 med en frekvens på to uger, med undtagelsen i perioden mellem d. 14. december og d. 15. januar, hvor opsamlingsperioden var på fire uger. Der er opsamlet og analyseret 12 prøver i alt, henholdsvis seks fra wet only og seks fra bulk opsamling.



Figur 2.2. Opsamlingsudstyr for deposition. Wet-only-opsamler (venstre) og bulkopsamler (højre).

Prøverne blev opbevaret på køl og analyseret få dage efter opsamling. 500 ml volumen blev ekstraheret med fastfase ekstraktion ifølge metoden beskrevet i Pfothenauer et al. (2022). Lige før ekstraktion blev ^{13}C -mærkede PFAS tilsat prøverne, og ekstrakterne blev analyseret med væskkromatografi-masse spektrometri (LC-MS-MS). Alt materiale anvendt i laboratoriet skylles med metanol før brug og blev undersøgt for eventuelle blindværdier. Måleprogrammet for stoffer i deposition er yderligere udvidet med to stoffer (6:2 FTUCA og 8:2 FTUCA), som er nedbrydningsprodukter af 6:2 FTOH og 8:2 FTOH, der findes i luften i gasform. Listen med stoffer målt i nedbør fremgår af bilag 2.

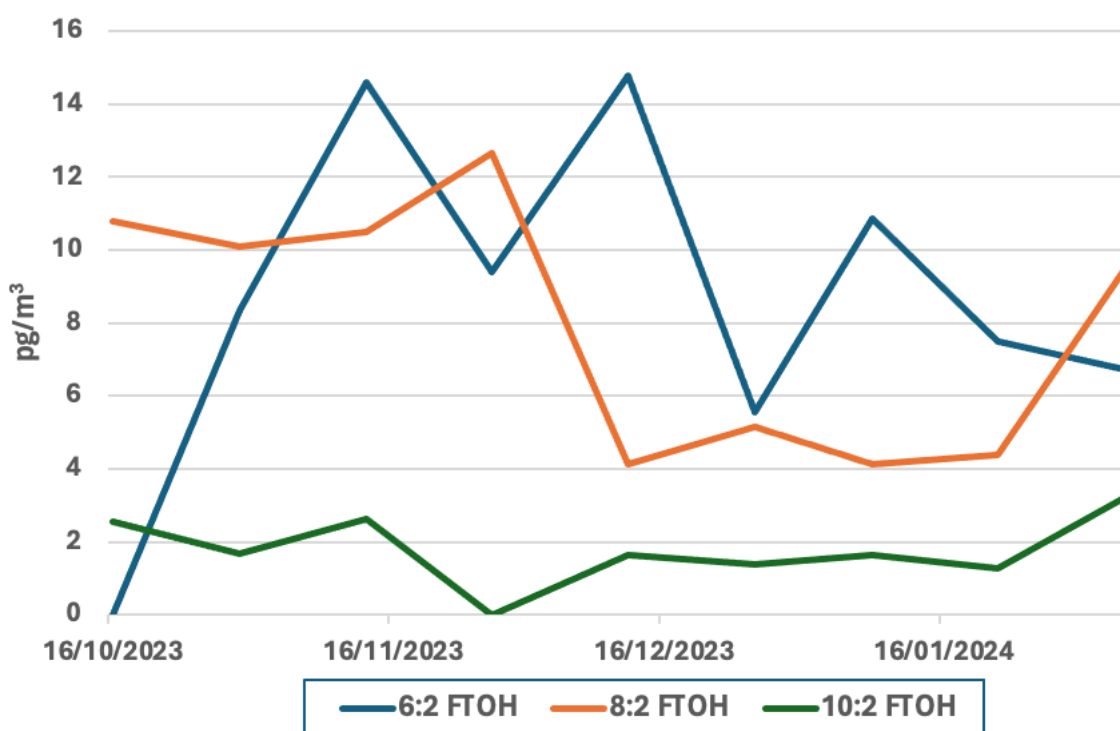
3 Resultater

3.1 Luft

Af de otte stoffer, som indgår i måleprogram for luft, er tre fundet i 100% af prøverne (6:2 FTOH, 8:2 FTOH, og N-Me-FOSE). 10:2 FTOH er fundet i 89% af prøverne og N-Et-FOSA er fundet i 44% af prøverne og kun i starten af måleperioden (oktober-november). Koncentrationer af de fundne stoffer i måleperioden fremgår af tabel 3.1. Koncentrationerne er en sum af gas- og partikelfasen, da filter, PUF og XAD ekstraheres samlet. Variation over tiden for de fem stoffer er vist i figur 3.1. Gennemsnit er beregnet kun for prøver over detektionsgrænse.

Tabel 3.1. Koncentrationer af neutrale PFASs (pg m^{-3}) i perioden oktober 2023- februar 2024. Opsamlingsfrekvens er på to uger.

Start dato	6:2 FTOH pg/m^3	8:2 FTOH pg/m^3	10:2 FTOH pg/m^3	N-Et-FOSA pg/m^3	N-Me-FOSE pg/m^3
16/10/23	8,34	10,8	2,57	1,74	2,54
30/10/23	14,6	10,1	1,69	1,73	1,97
13/11/23	9,41	10,5	2,62	1,56	1,43
27/11/23	14,8	12,6	n.d.	1,39	0,73
12/12/23	5,56	4,12	1,63	n.d.	1,42
26/12/23	10,9	5,17	1,38	n.d.	1,80
8/1/24	7,49	4,12	1,65	n.d.	1,88
22/1/24	6,73	4,38	1,28	n.d.	0,66
5/2/24	11,3	9,46	3,20	n.d.	1,80
Gennemsnit	9,89	7,92	1,78	1,61	1,58



Figur 3.1. Variation af koncentrationer for tre af de fem fundne stoffer i måleperioden.

Den samlede gennemsnit koncentration af de påviste værdier for alle neutrale PFAS er 22,8 pg/m³, hvor FTOH udgør 93% af den samlede koncentration. Koncentrationer af FTOH ligger mellem 1,28 og 14,8 pg/m³, hvor 6:2 FTOH har den højeste gennemsnit koncentration og 10:2 FTOH den laveste. Med den forholdsvis korte opsamlingsperiode, som kun afspejler vinterkoncentrationer, kan man ikke udtale sig om, der er en trend af koncentrationer over tiden og heller ikke relatere koncentrationer til meteorologiske parametre.

Stoffet 8:2 FTOH måles stadigvæk på trods af, at dets forbrug og produktion nu er forbudt ifølge Stockholm Konvention, da stoffet nedbrydes til PFOA. Årsagen til at det stadig findes er, at 8:2 FTOH stadigvæk er til stede i forbrugerprodukter og andre materialer anvendt i industrien. Det forventes dog at koncentrationen af 8:2 FTOH vil falde i fremtiden.

Generelt vil koncentrationer af neutrale PFAS varierer med temperaturen og derfor med årstiden. Højere temperaturer om sommeren medfører en højere fordampning af de neutrale og flygtige PFAS fra diffuse kilder som f.eks. deponi, lossepladser og rensningsanlæg. De koncentrationer, der er målt i den nuværende undersøgelse, vil forventes at ligge i den lave ende af et årsgennemsnit og med forholdsvis lidt højere koncentrationer i sommerperioden. De målte koncentrationer er sammenlignelige med koncentrationer målt i tyndbefolkede områder, som f.eks. i Wang et. al (2014), hvor målinger af PFAS ved den nordlige tyske kyst (Büsum) viste koncentrationer af FTOH mellem 0,5 og 85 pg/m³. Koncentrationer af FTOH målt ved Station Nord, Grønland, ligger i det samme niveau med et årligt gennemsnit mellem 0,1 og 22,4 pg/m³ (Skov, 2017).

Koncentrationer af neutrale PFAS fra andre udvalgte studier udført i landlige/fjerne områder er opsummeret i tabel 3.2. I alle studier består prøverne af både gas og partikel fasen.

Tabel 3.2. Koncentrationer af neutrale PFAS i luft fra andre studier udført i landlige/fjerne områder

Område	Antal PFAS analyseret	Total PFAS min-max konc. in pg/m ³	Opsamlings-periode	Reference
Station Nord, Grønland-fjernområde	8	0,5-85	Hele året (2008-2017)	Skov (2017)
Üetliberg, Schweiz-land	9	1,0-120	August 2010	Müller (2012)
Waldorf, Tyskland-land	8	2,6-75	Mai-Juni 2005	Jahnke (2007)
Büsum, Tyskland-land	12	8,6-155	August 2011- October 2012	Wang (2014)
Tyskland og Østrig-Alper	8	3,6-109	2007-2010	Xu (2017)
Hazelrigg, UK-land	9	0,4-102	Februar-Marts 2005	Barber (2007)
Mace Head, Irland-fjernområde	16	1,4-11,3	Marts 2006	Barber (2007)

3.2 Nedbør

Af de 35 stoffer, der er målt i nedbør, er der fundet 23 over detektionsgrænsen. Total PFAS gennemsnit koncentrationer for hele perioden er 3,01 ng/L for wet only og 3,33 ng/L for bulk opsamling. Der er generelt god overensstemmelse for koncentrationerne ved de to opsamlingsmetoder. De fleste målinger af PFAS i nedbør publiceret i litteraturen, er foretaget med wet only og meget få med bulk (tabel 3.4). De koncentrationer, som er fundet i dette studie med to opsamlingsmetoder, viser, at begge metoder er egnet til nedbørsopsamling for PFAS. Bulkopsamling er væsentligt billigere og nemmere at installere og er derfor egnet til anvendelse i fjerne områder.

PFBA er det stof med den højeste gennemsnitskoncentration (0,58 og 0,73 ng/L for henholdsvis wet only og bulk). Gennemsnit, minimums- og maksimums koncentrationer af de stoffer fundet med de to opsamlingsmetoder i nedbør fremgår af tabel 3.3.

Tabel 3.3. Gennemsnit koncentrationer (min-max) af PFASs (ng/L) målt i nedbør i perioden november 2023- februar 2024.

Stof	Wet only opsamling	Bulk opsamling
PFBA	0,58 (n.d.-0,87)	0,73 (0,37-1,66)
PFPeA	0,10 (n.d.-0,13)	0,20 (n.d.-0,39)
PFHxA	0,16 (n.d.-0,19)	0,29 (n.d.-0,45)
PFHpA	0,13 (0,09-0,22)	0,22 (0,12-0,31)
PFOA	0,22 (0,14-0,29)	0,25 (0,17-0,31)
PFNA	0,10 (0,07-0,13)	0,12 (0,07-0,18)
PFDA	0,07 (0,04-0,10)	0,07 (0,04-0,11)
PFUnA	0,07 (0,03-0,11)	0,06 (0,04-0,09)
PFDoA	0,06 (0,03-0,12)	0,05 (0,03-0,11)
PFTrA	0,12 (n.d.-0,39)	0,06 (0,03-0,08)
PFTeA	0,06 (n.d.-0,09)	0,07 (n.d.-0,11)
PFBS	0,09 (0,08-0,12)	0,10 (0,07-0,12)
PFHxS	0,06 (n.d.-0,07)	0,07 (n.d.-0,08)
PFHpS	0,05 (n.d.-0,05)	0,05 (n.d.-0,05)
PFOS	0,25 (0,13-0,43)	0,30 (0,17-0,68)
6:2 FTUCA	0,03 (n.d.-0,04)	0,02 (n.d.-0,03)
8:2 FTUCA	0,04 (n.d.-0,04)	0,04 (n.d.-0,04)
HFPO-DA	0,08 (n.d.-0,09)	0,10 (n.d.- 0,13)
ADONA	0,04 (n.d.-0,08)	0,04 (n.d.-0,08)
PFOSA	0,30 (0,05-1,13)	0,10 (0,03-0,14)
PFECHS	0,04 (0,03-0,06)	0,05 (0,04-0,06)
6:2 FTSA	0,34 (0,11-1,17)	0,34 (0,14-1,29)
8:3 FTSA	0,01 (n.d.-0,02)	0,01 (n.d.-0,02)
Sum PFAS (n=23)	3,01	3,33

Alle PFCA med en kulstofkæde fra 4 til 14, og PFSA med kulstofkæde fra 4 til 8 (bortset for C5) er fundet i nedbør. PFOS er fundet med de højeste koncentrationer inden for PFSA gruppen. To perfluorotelomersulfonater (6:2 FTSA og 8:2 FTSA) er fundet i nedbør, hvor 6:2 FTSA har de højeste koncentrationer. FTSA er forbundet med specifikke kilder, såsom brugen af visse typer brandslukningsskum, og industrielle processer som krombelægning (Pfortenhauer et al., 2022). HFPO-DA og ADONA, de "nye" PFAS, er også blevet detekteret i nedbør.

Risø målestationen kan betragtes som et regionalt baggrundsområde i Danmark. PFAS koncentrationer i nedbør målt her er sammenlignelige med andre lokaliteter i landlige/fjerne områder i andre lande (se tabel 3.4). Også de mere flygtige ioniske PFAS i nedbør forventes at have højere koncentrationer i sommerperioden.

Data for PFAS i nedbør i Danmark er tilgængelige fra Strand et al. (2007) for målinger udført i 2004. De prøver, der blev analyseret, blev opsamlet på otte baggrundsstationer for Nationalt Overvågningsprogram for det akvatiske og terrestriske miljø (en del af NOVANA). Af de syv analyserede PFAS var fire (PFHxS, PFOS, PFDA og PFUnA) fundet med koncentrationer over detekti-

onsgrænsen med Σ PFAS i intervallet 1,6-38,3 ng/L. De totale PFAS koncentrationer målt i dette projekt er væsentlige lavere, til trods for, at den totale koncentration er en sum af 23 stoffer, hvor der i undersøgelsen fra 2004 kun indgik syv og detektionsgrænser for PFAS var ca. en faktor 100 højere end det nuværende projekt. Prøverne fra 2004 var kun en del af en større screeningsprojekt, der skulle bevise tilstedeværelse af PFAS i det danske miljø. Opsamling af nedbør i det nuværende projekt følger en protokol, hvor man i højere grad forsøger at undgå forurening af udstyr med PFAS, i modsætning til screeningsprojekt fra 2004, hvor prøverne var opsamlet til andre formål. Det er derfor muligt, at de tidligere målte koncentrationer skyldes forurening af prøverne under prøveudtagning og transport end reelle koncentrationer i nedbør.

Tabel 3.4. PFAS koncentrationer i nedbør fra andre studier udført i landlige/fjerne områder

Område	Opsamlingsmetode	Antal PFAS analyseret (antal stoffer fundet)	Total PFAS min-max konc. in ng/L	Opsamlingsperiode	Reference
Wisconsin, USA (8) - land	Wet only	34 (22)	0,7-6,1	April-November 2020	Pfotenhauer (2022)
Great Lakes, Canada (3)- by/land/fjernområde	Wet only	12 (10)	0,26-.14,0	2006-2018	Gewurtz (2019)
Råö, Sverige (1)- fjernområde	Bulk	16 (8)	2,18-5,88	2015	Johansson (2018)
Krycklan, Sverige (1)- fjernområde	Bulk	10 (9)	0,90-3,62	Mai-November 2011	Filipovic (2015)
Danmark (8)- land	Bulk	7 (4)	1,6-38,3	October 2004	Strand (2007)

4 Konklusioner

Luftmålinger af neutrale PFAS og ioniske PFAS i nedbør udført på Risø (Roskilde) i perioden november 2023 – februar 2024 viser, at baggrunds PFAS koncentrationer i Danmark generelt er lave og sammenlignelige med de koncentrationer fundet i fjerne områder. Lidt højere koncentrationer kan forventes over et helt års målinger på grund af højere koncentrationer i sommerperioden.

De lave koncentrationer af neutrale PFAS i atmosfæren kræver en opsamlingsvolumen på minimum 500 m³ for at have stof nok for at få prøver over analysemetodens detektionsgrænser. Ved opsamling af luft med forholdsvis høj opsamlingshastighed og over længere tid (f.eks. 1-2 uger) vil de meget flygtige neutrale PFAS (C<4) ikke kunne opsamles og derfor vil koncentrationerne af dem underestimeres.

Både bulk og wet only opsamling for nedbør er egnet til målinger af PFAS, og bulk opsamling er at foretrække i forhold til wet only, for eksempel hvis man vil etablere nedbørsmålinger på flere stationer.

PFAS koncentrationer målt i atmosfæren ved Risø er sandsynligvis repræsentative for baggrundkoncentrationer i Danmark. Målinger foretaget midt i en stor by vil sandsynligvis resultere i højere koncentrationer, da der vil være flere diffuse kilder som f.eks. direkte emissioner af neutrale PFAS fra tekstiler og forbrugerprodukter.

5 Perspektivering

Som konsekvens af international regulering af PFAS forbindelser med C-F kæder >8 , der tidligere er fundet i høje koncentrationer i miljøet, er produktion og forbrug af disse PFAS skiftet til andre forbindelser med kortere kæder ($C < 6$). PFAS med kortere kæder er mere mobile og kan nemmere transporteres over lange afstande i både atmosfæren og i havene. Derved kan de nå fjernliggende områder. Stoffer som trifluoreddikesyre (TFA, C2) og perfluoropropansyre (PFPrA, C3) er fundet i miljøet. Især er TFA fundet i høje koncentrationer i nedbør (mellem 10 og 1000 gange højere end de andre PFAS) (Pike et al., 2021; Gewurtz et al., 2019). Det er derfor vigtigt at måle disse stoffer for at kunne forstå transport og skæbne af de kortkædet PFAS i miljøet.

PFAS med ultrakorte C-længde og lave molekylvægte og høj polaritet giver unikke egenskaber blandt PFAS forbindelser. Opsamling af disse ultrakorte stoffer i nedbør kan være fælles med de andre PFAS, men de vil kræve en ny særskilt analysemetode. En yderligere udfordring med analysen af disse stoffer, især for TFA, er at det kan være svært at holde blindværdier i laboratoriet på et tilstrækkeligt lavt niveau og specielt renrum kan være nødvendig, da TFA findes alle vegne.

Luftmålinger for ultra-korte PFAS i både gas og partikel fase, vil kræve en speciel opstilling bestående af annular denuder efterfulgt af et filter. Denne metode anvendes typisk til opsamling af små syre forbindelser i atmosfæren.

6 Anvendte referencer

Ahrens, L., Shoeib, M., Harner, T., Lee, S.C., Guo, R., Reiner, E.J., 2009. Wastewater treatment plant and landfills as sources of Perfluoroalkyl compounds to the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 45, 8098-8105.

Barber, J.L., Berger, U., Chaemfa, C., Huber, S., Jahnke, A., Temme, C., Jones, K.C., 2007. Analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in air samples from Northwest Europe. *J. Environ. Monit.* 9, 530-541.

Bossi, R., Vorkamp, K., Skov, H., 2016. Concentrations of organochlorine pesticides, polybrominated diphenyl ethers and perfluorinated compounds in the atmosphere of North Greenland. *Environ. Poll.* 217, 4-10.

Ellis, D.A., Martin, J.W., De Silva, A.O., Mabury, S.A., Hurley, M.D., Sulbaek Andersen, M.P., et al. 2004. Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids. *Environ. Sci. Technol.* 38, 3316-3321.

Faust, J.A., 2023. PFAS on atmospheric aerosol particles: a review. *Environ. Sci. Proc. Impacts*, 25,0133-150.

Filipovic, M., Laudon, H., McLachlan, M.S., Berger, U., 2015. Mass balance of perfluorinated alkyl acids in a pristine boreal catchment. *Environ. Sci. Technol.*, 49, 12127-12435.

Gewurtz, S.B., Bradley, L.E., Backus, S., Dove, A., McGoldrick, D., Hung, H., Dryfhout-Clark, H., 2019. Perfluoroalkyl acids in Great Lakes precipitation and surface water (2006-2018) indicate response to phase-out, regulatory action, and variability in fate transport processes. *Environ. Sci. Technol.* 53, 8543-8552.

Glüge, J., Scheringer, M., Cousins, I.T., DeWitt, J.C., Goldenman, G., Herzke, D., Lohmann, R., Ng, C.A., Trier, X., Wangj, Z., 2022. An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Environ. Sci. Proc. Impacts*, 22, 2345.

Jahnke, A., Ahrens, L., Ebinghaus, R., Temm, C., 2007. Urban versus remote air concentrations of fluorotelomer alcohols and other perfluorinated alkyl substances in Germany. *Environ. Sci. Technol.* 41, 745-752.

Johansson, J.H., Shi, Y., Salter, M., Cousins, I.T., 2018. Spatial variation in the atmospheric deposition of perfluoroalkyl acids: source elucidation through analysis of isomer patterns. *Environ. Sci. Proc. Impacts*, 20, 997-1006.

Kjølholt, Jensen, A.A., Warming, M., 2015. Short-chain Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). Environmental project No. 1707, 2015. <https://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2015/05/978-87-93352-15-5.pdf>.

Lin, H., Taniyasu, S., Yamazaki, E., Wei, S., Wang, X., Gai, N., Kim, J.H., Eun, H., Lam, P.K.S., Yamashita, N., 2020. Per- and polyfluoroalkyl substances in the air particles of Asia: levels, seasonality, and size-dependent distribution. *Environ. Sci. Technol.* 54, 14182-14191.

Liu, S., Zhao, S., Liang, Z., Wang, F., Sun, F., Chen, D., 2021. Perfluoroalkyl substances (PFASs) in leachate, fly ash, and bottom ash from waste incineration plants: implications for the environmental release of PFAS. *Sci. Total Environ.* 795, 148468.

Muir, D.C.G., Bossi, R., Carlsson, P., Evans, M., De Silva, A., Halsall, C., Rauert, C., Herzke, D., Hung, H., Letcher, R., Rigét, F., Roos, A., 2019. Levels and trends of poly- and perfluorinated compounds in the Arctic Environment – an update. *Emerging Contaminants* 5, 240-271.

Müller, C.E., Gerecke, A.C., Bogdal, C., Wang, Z., Scheringer, M., Hungerbühler, K., 2012. Atmospheric fate of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs): I. Day-night patterns of air concentrations in summer in Zurich, Switzerland. *Environ. Poll.* 169, 196-203.

Nicolajsen, E.S. and Tsitonaki, K., 2016. Kortlægning af brancher der anvender PFAS. Miljøprojekt nr. 1905, November 2016. Miljøstyrelsen, <https://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/2016/12/978-87-93529-43-4.pdf>.

Pfotenhauer, D., Sellers, E., Olson, M., Praedel, K., Shafer, M., 2022. PFAS concentrations and deposition in precipitation: an intensive 5-month study at National Atmospheric Deposition Program – National trends sites (NADP-NTN) across Wisconsin, USA. *Atmos. Environ.* 291, 119368.

Pike, K.A., Edmiston, P.L., Morrison, J.J., Faust, J.A., 2021. Correlation analysis of perfluoroalkyl substances in regional U.S. precipitation events. *Water Res.* 190, 116685.

Skov, H., Andreas H. Massling, A.H., Nielsen, I.E., Nordstrøm, C., Bossi, R., Vorkamp, K., Christensen, J., Larsen, M.M., Hansen, K.M., Liisberg, J.B., Poulsen, M.B., 2017. AMAP Core – atmospheric part. Technical Report from DCE – Danish Centre for Environment and Energy, No. 101.

Stoiber, T., Evans, S., Naidenko, O.V., 2020. Disposal of products and materials containing ionizable per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): a cyclical problem. *Chemosphere* 260, 127659.

Strand, J., Bossi, R., Sortkjær, O., Landkildehus, F., Larsen, M.M. PFAS og organotin-forbindelser i punktkilder og det akvatiske miljø. Danmarks Miljøundersøgelser. - Faglig rapport fra DMU 608, 2007.

Thomas, T., Malek, A., Arokianathar, J., Haddad, E., Matthew, J., 2023. Global regulations around PFAS: the past, the present and the future. *Intern. Chem. Regul. Law Rev.* 6, 3-17.

Wang, Z., Xie, Z., Möller, A., Mi, W., Wolschke, H., Ebinghaus, R., 2014. Atmospheric concentrations and gas/particle partitioning of neutral poly- and perfluoroalkyl substances in northern German coast. *Atmos. Environ.* 95, 207-213.

Wong, F. Dryfhout-Clark, H. Hung, H. Aas, W Bohlin-Nizzetto, P. Brevik K. Nerentorp Mastromonaco, M. Brorström Lundén, E. Ólafsdóttir, K. Sigurðsson, A. Vorkamp, K. Bossi, R. Skov, H. Hakola, H. Barresi, E. Sverko, E. Fellin, P. Li, Vlasenko, A. Zapevalov, M. Samsonov, D. and Wilson, S., (2021). Time trends of legacy and emerging persistent organic pollutants (POPs) in arctic air from 25 years of monitoring. *Sci. Total Environ.* 775, 145109.

Yeung, L.W.Y., De Silva, A., Loi, E.I.H., Marvin, C.H., Taniyasu, S., Yamashita, N., Mabury, S.A., Muir, D.C.G., Lam, P.K.S., 2013. Perfluoroalkyl substances and extractable organic fluorine in surface sediments and cores from Lake Ontario. *Environ. Intern.* 59, 389-397.

Xu, Z., Li, L., Henkelmann, B., Schramm, K., 2017. Occurrence of fluorotelomer alcohols at two Alpine summits: sources, transport and temporal trends. *Environ. Chem.* 14, 215-223.

Bilag 1.

Liste med stoffer målt i luft

Forkortelse	Fuld navn
4:2 FTOH	4:2 Fluorotelomer alcohol
6:2 FTOH	6:2 Fluorotelomer alcohol
8:2 FTOH	8:2 Fluorotelomer alcohol
10:2 FTOH	10:2 Fluorotelomer alcohol
N-Me-FOSA	N-Methylperfluoro-1-octanesulfonamide
N-Et-FOSA	N-Ethylperfluorooctane-1-sulfonamide
N-Me-FOSE	N-Methylperfluorooctanesulfonamido-ethanol
N-Et-FOSE	N-Ethylperfluorooctanesulfonamidoethanol

Bilag 2.

Liste med stoffer målt i nedbør

Forkortelse	Fuld navn
PFBA	Perfluorobutanoic acid
PFPeA	Perfluoropentanoic acid
PFHxA	Perfluorohexanoic acid
PFHpA	Perfluoroheptanoic acid
PFOA	Perfluorooctanoic acid
PFNA	Perfluorononanoic acid
PFDA	Perfluorodecanoic acid
PFUnA	Perfluoroundecanoic acid
PFDoA	Perfluorododecanoic acid
PFTrA	Perfluorotriecanoic acid
PFTeDA	Perfluoroteradecanoic acid
PFBS	Perfluorobutane sulfonate
PFPeS	Perfluoropentane sulfonate
PFHxS	Perfluorohexane sulfonate
PFHpS	Perfluoroheptane sulfonate
PFOS	Perfluorooctane sulfonate
PFNS	Perfluorononane sulfonate
PFDS	Perfluorodecane sulfonate
PFUdS	Perfluoroundecane sulfonate
PFDoS	Perfluorododecane sulfonate
PFTrS	Perfluorotridecane sulfonate
6:2 FTCA	6:2 Fluorotelomer carboxylic acid
8:2 FTCA	8:2 Fluorotelomer carboxylic acid
10:2 FTCA	10:2 Fluorotelomer carboxylic acid
6:2 FTUCA	6:2 Unsaturated fluorotelomer carboxylic acid
8:3 FTUCA	8:2 Unsaturated fluorotelomer carboxylic acid
HFPO-DA (Gen-X)	Hexafluoropropylene oxide-dimer acid
ADONA	4,8-dioxa-3H-perfluorononanoic acid
PFOSA	Perfluorooctane sulfonamide
11-Cl-PF3OUdS	11-Chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonic acid
9-Cl-PF3ONS	9-chlorohexadecafluoro-3-oxanone-1-sulfonic acid
PFECHS	Perfluoroethylcyclohexane sulfonate
4:2 FTSA	4:2 Fluorotelomer sulfonic acid
6:2 FTSA	6:2 Fluorotelomer sulfonic acid
8:2 FTSA	8:2 Fluorotelomer sulfonic acid

MÅLINGER AF PFAS I LUFT OG NEDBØR

I det nuværende projekt er neutrale og ioniserede PFAS blevet målt i atmosfæren og nedbør ved Risø (Roskilde), fra oktober 2023 til februar 2024. Fire neutrale PFAS, 6:2 FTOH, 8:2 FTOH, 10:2 FTOH og N-Me-FOSE blev fundet i atmosfæren med koncentrationer mellem 0,66 til 14,8 pg/m³. I nedbøren blev der fundet i alt 23 ioniske PFAS med en samlet gennem-snitlig koncentration på henholdsvis 3,01 ng/L og 3,33 ng/L for henholdsvis wet only og bulk opsamling. For både atmosfæriske og nedbørsmaterialer er de målte koncentrationer ved Risø i den lave ende, og sammenlignelige med de koncentrationer fundet fra andre studier på landlige og fjerntliggende områder.