

Perfluorerede alkylsyreforbindelser (PFAS-forbindelser) incl. PFOA, PFOS og PFOSA

Drikkevandskvalitetskriterium:

Sum af PFBS, PFHxS, PFOS, PFOSA, 6:2 FTS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA og PFDA:
0,1 µg/L

Foreløbige drikkevandskvalitetskriterier: PFOS: 0,006 µg/L (6 ng/L), PFOA:): 0,003 µg/L (3 ng/L)

Jordkvalitetskriterium:

Sum af PFBS, PFHxS, PFOS, PFOSA, 6:2 FTS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA og PFDA:
0,4 mg/kg TS

Foreløbige jordkvalitetskriterier: PFOS: 0,03 mg/kg jord, PFOA: 0,01 mg/kg jord

PFAS er en forkortelse af perfluorerede alkylsyrer, hvoraf de mest kendte forbindelser er *PFOA*, *PFOS* og *PFOSA*.

PFOA (perfluorooctansyre)

CAS nr: 335-67-1

Bruttoformel: C₈HF₁₅O₂

PFOS (perfluorooctansulfonsyre)

CAS nr: 2795-39-3

Bruttoformel: C₈HF₁₇SO₃

PFOSA (perfluorooctansulfonamid)

CAS nr: 754-91-6

Bruttoformel: C₈H₂F₁₇NSO₂

Fysisk-kemiske egenskaber

PFOA:

Molvægt: 414,1 g/mol. Beskrivelse: hvidt, voksagtigt stof/pulver. Smeltepunkt: 45-50 °C. Kogepunkt: 189-192 °C. Damptryk: 0,1 kPa v. 20 °C.

Vandopløselighed: 3,4-9,5 g/L. Octanol / vandfordeling (logP): 2,06. pKa: 2-3.

PFOS:

Molvægt: 538 g/mol. Beskrivelse: hvidt pulver. Smeltepunkt: >400°C. Kogepunkt: - . Damptryk: 3,3 x 10⁻⁴ Pa v. 20 °C. Vandopløselighed: 0,5-0,7 g/L v. 20-25°C. Octanol/vandfordeling (logP): 2,57. pKa: -3,3.

PFOSA:

Molvægt: 499 g/mol. Damptryk: 0,31 mm Hg v. 25 °C. Vandopløselighed: 8 µg/L v. 25 °C. Octanol/vandfordeling (logP): 5,8.

Forekomst og anvendelse

Stofferne er industrielt fremstillede og forekommer ikke naturligt.

Anvendelse: PFAS-forbindelserne anvendes som smudsafvisende overfladebehandling af tøj, tæpper og andre tekstiler; som imprægnering af papir og pap, i forbindelse med forchromningsprocesser; i brandslukningsskum (PFOS er forbudt i brandslukningsskum).

PFOS er i dag omfattet af strenge restriktioner i EU (REACH Annex XVII) samt omfattet af Stockholmskonventionen som et POP-stof (Persistent Organic Pollutant).

Forekomst: PFAS-forbindelserne er fundet i miljøet som følge af deres udbredte anvendelse og persistens. I Nordnorge er PFOA og PFOS fundet i luften i niveauer på op til henholdsvis 1,5 pg/m³ og 3,3 pg/m³. I spildevandsudledninger i Danmark er der fundet niveauer af PFOS på op til 1 µg/L og ved afløb fra rensningsanlæg er der fundet niveauer på 16,4 ng/L og 21 ng/L for henholdsvis PFOA og PFOS. I spildevandsslam er der fundet et PFOS-indhold på 74 ng/g tørvægt.

I forbindelse med forurenede grunde er der i Danmark fundet en række PFAS-forbindelser i grundvandet under forurenede grunde. I en dansk lufthavn er fundet op til 121 µg/l PFAS-forbindelser i grundvandet under en brandøvelsesplads, og denne forurening håndteres ved afværge. Datagrundlaget for grundvand er dog begrænset. M.h.t. jord er der rapporteret PFOS niveauer på op til 0,96 mg/kg jord nær en lufthavn i Norge, hvor der havde været anvendt brandslukningsskum.

Hos mennesker er der i blodplasma hos danske mødre fundet PFOA og PFOS i niveauer på henholdsvis 3,4 ng/L og 16,2 ng/L (95-percentiler). Hos børnene fandt man tilsvarende niveauer på 5,2 ng/L og 16 ng/L for henholdsvis PFOA og PFOS (95-percentiler). Undersøgelser af modermælk tyder på niveauer der kun udgør få % af niveauet i serum, mens niveauer i

navlestrengsblod udgør ca. 30-66 % af niveauet i moderens serum.

Miljømæssige forhold

Stofferne er meget persistente i miljøet og for PFOA og PFOA er der angivet halveringstider i miljøet på 41 og 92 år. Data peger således på, at der ikke sker betydende miljømæssig nedbrydning.

Optagelse, omdannelse og udskillelse

Den mest betydende eksponering med stofferne sker gennem føden, hvorfra stofferne optages. Fisk og andre fødevarer fra havet samt frugt udgør de største kilder til eksponeringen.

Den Europæiske Fødevarer sikkerhedsautoritet estimerede i 2012 øvre eksponeringsniveauer for PFOA hos spædbørn og voksne på henholdsvis 32 ng/kg kropsvægt/dag og 7,7 ng/kg kropsvægt/dag, mens de øvre eksponeringsniveauer for PFOS blev beregnet til 29 ng/kg kropsvægt/dag og 7,7 ng/kg kropsvægt/dag for henholdsvis spædbørn og voksne.

Dyreforsøg viser, at stofferne efter optagelse i organismen fordeles, så stofferne primært findes i leveren, nyrerne og blodbanen, mens kun en mindre del fordeles til øvrige organer, herunder centralnervesystemet. Stofferne omsættes ikke i organismen, men udskilles langsomt med afføring og urin. Mens halveringstiden i forsøgsdyr varierer fra ca. 12 dage i rotter (for PFOA) til op til 200 dage i aber (for PFOS) angives halveringstiden i mennesker at være op til 5,4 år (for PFOS).

Sundhedsmæssige effekter

Der foreligger et stort antal omfattende dyreeksperimentelle undersøgelser for PFOA og PFOS, mens der ikke foreligger tilsvarende data for PFOSA. Da PFOSA (amidderivatet af PFOS) kan omdannes til PFOS, anses det imidlertid for velbegrunder at vurdere PFOSA på baggrund af data for PFOS.

Der foreligger også omfattende data fra befolkningsundersøgelser, hvor PFAS niveauerne (herunder PFOA og PFOS) i befolkningen sammenholdes og analyseres i forhold til forekomsten af sundhedsskadelige effekter.

Samlet viser de dyreeksperimentelle og de humane data, at stofferne kan medføre en række sundhedsskadelige effekter bl.a.:

- Leverskader
- Nyreskader
- Kræftfremkaldende effekter

- Påvirkning af fosterudviklingen og fosterbeskadigende effekter
- Hormonforstyrrende effekter
- Påvirkning af immunsystemet
- Påvirkning af lipidomsætning og øget kolesterolniveau

Stofferne anses ikke for mutagene. Den kræftfremkaldende effekt af stofferne vurderes ikke at være stoffernes mest kritiske effekt, da der anses at være tærskelværdi for denne effekt og fordi andre effekter optræder ved lavere eksponeringsniveauer.

I forbindelse med dyreforsøgene ses et forholdsvist ensartet mønster på tværs at undersøgelserne med forskellige dyrearter, og at de leverbeskadigende effekter er de mest kritiske effekter, dvs. leverskader optræder ved de laveste niveauer. Fosterskadende effekter og skader på immunsystemet forekommer ved lidt højere eksponeringsniveauer. I enkeltstående undersøgelser i mus er effekter på immunsystemet dog set ved meget lave niveauer.

I dyreforsøg er der for PFOA fundet effekter på leveren ved 0,64 mg/kg kropsvægt/dag hos rotter ved 0,3 mg/kg kropsvægt/dag hos mus og ved 3 mg/kg kropsvægt/dag hos aber. Hos rotter og mus blev der fundet et ikke-effekt niveau for levereffekter (NOAEL) ved 0,06 mg/kg kropsvægt/dag, henholdsvis 0,1 mg/kg kropsvægt /dag.

For PFOS er der fundet effekter på leveren ved 0,072 mg/kg kropsvægt /dag hos rotter og ved 0,15 mg/kg kropsvægt /dag hos aber. Hos rotter og aber blev der fundet et ikke-effekt niveau (NOAEL) ved 0,018 mg/kg kropsvægt /dag, henholdsvis 0,03 mg/kg kropsvægt /dag.

I de humane data ses en række sammenhænge mellem forekomsten af PFAS-forbindelser i blodet og sundhedsskadelige påvirkninger. Data må imidlertid anses for at være for usikre til at foretage konkrete *kvantitative* vurderinger for stofferne, da der foreligger flere modstridende resultater. Yderligere er eksponeringen og forhold i forbindelse med årsagsvirkningssammenhænge i befolkningsundersøgelserne meget mere komplekse m.h.t. udredning og dokumentation end i dyreforsøgene, hvor effekterne alene er isoleret til den kontrollerede PFOA eller PFOS eksponering.

Regulering/vurderinger (DK)

EU-Klassificering (harmoniseret):

PFOA and PFOS:

<i>Acute Tox. 4</i>	<i>H302</i>
<i>Acute Tox. 4</i>	<i>H332</i>
<i>Carc. 2</i>	<i>H351</i>
<i>Repr. 1B</i>	<i>H360D</i>
<i>Lact.</i>	<i>H362</i>
<i>STOT RE 1</i>	<i>H372</i>

PFOA har yderligere en harmoniseret klassificering med *Eye Dam. 1, H318*

PFOS har yderligere en harmoniseret klassificering med *STOT RE 1; H372 og Aquatic Chronic 2; H411*

Drikkevand: -

Jord: -

B-værdi: -

Arbejds miljø GV: -

Grundlag for kvalitetskriterier

Udgangspunkt for beregning af TDI

Inden for de seneste 8 år er der foretaget en række internationale og nationale ekspertvurderinger af PFOA og PFOS (fx fra det europæiske fødevareragentur, samt fra de amerikanske, engelske, tyske og svenske myndigheder). I alle vurderingerne har man konkluderet, at de dyreeksperimentelle data udgør det bedste fundament for en beregning af den tolerable humane eksponering (TDI) og dermed for beregning af grænseværdier i fx drikkevand.

De humane data anses for utilstrækkelige og for usikre til at kunne danne grundlag for beregningerne.

EFSA (2008) har beregnet TDI for PFOA og PFOS på henholdsvis 1,5 µg/kg kropsvægt/dag og 0,15 µg/kg kropsvægt /dag.

US EPA (2014) har netop udgivet meget omfattende rapporter som udkast til en offentlig høring, hvor de har beregnet TDI for PFOA og PFOS til henholdsvis 0,02 µg/kg kropsvægt /dag og 0,03 µg/kg kropsvægt /dag.

US EPAs TDI-værdier er beregnet ud fra toksikokinetiske modeller, der specifikt tager hensyn til de fysiologiske forskelle mellem dyr og mennesker, og som kan omregne doser og plasmaniveauer i dyr til ækvivalente plasmaniveauer og doser hos mennesker. Denne tilgang må anses for mere videnskabeligt baseret end vurderingen foretaget af EFSA (2008), der anvender den traditionelle brug af usikkerhedsfaktorer ved ekstrapolation fra dyr til mennesker. US EPA tager således i højere grad end EFSA hensyn til, at mennesker udskiller PFOA og PFOS meget langsommere end dyr.

Fastsættelse af TDI

På denne baggrund og med udgangspunkt i et BMDL10-niveauⁱ på 0,033 mg/kg kropsvægt /dag for levereffekter fra et kronisk rotteforsøg fastsættes *TDI-værdien for PFOS til 0,03 µg/kg kropsvægt/dag.*

Da den kemiske struktur af PFOSA er meget lig med PFOS, og da stoffet kan omdannes til PFOS, anvendes samme TDI-værdi for PFOSA.

For PFOA synes tilgangen af US EPA (2014) dog at være forholdsvis konservativ, da der som udgangspunkt for TDI-beregningen anvendes en NOAEL- værdi på 0,06 mg/kg kropsvægt/dag for levereffekter fra et 90 dages rotteforsøg. Der er således et stort dosisspring op til 0,64 mg/kg kropsvægt/dag som er LOAEL i forsøget. Anvendes i stedet en BMDL10-værdi, opnås et dosisniveau på 0,46 mg/kg/dag. Med dette som udgangspunkt fås en *TDI for PFOA på 0,1 µg/kg/dag.*

Drikkevandskvalitetskriterium:

PFOA: Ud fra en TDI-værdi på 0,1 µg/kg kropsvægt/dag for PFOA kan et sundhedsmæssigt baseret kvalitetskriterium i drikkevand beregnes til 0,3 µg/L, idet 10 % af TDI-værdien allokeres til bidrag fra drikkevandet, og at et barn (1-10 år) dagligt indtager gennemsnitligt 0,03 liter drikkevand per kg legemsvægt.

PFOS eller PFOSA: På tilsvarende måde kan et drikkevandskvalitets-kriterium for PFOS og PFOSA ud fra en TDI-værdi på 0,03 µg/kg/dag beregnes til 0,1 µg/L.

PFAS-forbindelser: Idet målinger i miljøet har vist, at flere forskellige PFAS-forbindelser kan optræde samtidig i en forurening, er det relevant med et sumkriterium for disse stoffer. Data for sundhedsrisikoen for flere af disse stoffer er mangelfulde. Der fastsættes et sumkriterium for 12 specifikke forbindelser på samme niveau som for PFOS som administrativt baseret drikkevandskrav for 12 specifikke *PFAS-forbindelser til 0,1 µg/L.*

De 12 specifikke stoffer er PFBS, PFHxS, PFOS, PFOSA, 6:2 FTS (6:2 fluorotelomersulfonsyre), PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA og PFDA.ⁱⁱ

For grundvand, der anvendes til drikkevand, anvendes tilsvarende kvalitetskriterier som for drikkevand.

For vurdering af grundvand ved forurenede grunde kan drikkevandskvalitetskriteriet ligeledes anvendes.

Jordkvalitetskriterium:

PFOA: For PFOA kan et sundhedsmæssigt baseret kvalitetskriterium i jord ud fra en TDI-værdi på 0,1 µg/kg/dag beregnes til 1,3 mg/kg TS, idet 10 % af TDI-værdien allokeres til bidrag fra jorden, og at et barn (1-3 år) dagligt indtager gennemsnitligt 0,1 g jord.

PFOS eller PFOSA: På tilsvarende måde beregnes et jordkvalitetskriterium for PFOS og PFOSA ud fra en TDI-værdi på 0,03 µg/kg kropsvægt /dag til 0,39 mg/kg TS.

PFAS-forbindelser: Idet målinger i miljøet har vist, at flere forskellige PFAS-forbindelser kan optræde samtidig i en forurening, er det relevant med et sumkriterium for disse stoffer. Data for sundhedsrisikoen for flere af disse stoffer er mangelfulde. Der fastsættes et sumkriterium for 12 specifikke forbindelser på samme niveau som for PFOS som et administrativt baseret jordkvalitetskriterium for PFAS-forbindelser til 0,4 mg/kg TS.

De 12 specifikke stoffer er PFBS, PFHxS, PFOS, PFOSA, 6:2 FTS (6:2 fluorotelomersulfonsyre), PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA og PFDA.

Reference

Larsen PB and Giovalle E (2015). Perfluoroalkylated substances: PFOA, PFOS and PFOSA. Evaluation of health hazards and proposal of a health based quality criterion for drinking water, soil and ground water. Baggrundsrapport udarbejdet for Miljøstyrelsen.

Administrative overvejelser og fastlæggelse af grænseværdier for perfluorforbindelser (PFAS-forbindelser), inkl. PFOA, PFOS og PFOSA i drikkevand, samt jord og grundvand til vurdering af forurenede grunde. Miljøstyrelsen, 2015.

Screeningsundersøgelse af udvalgte PFAS-forbindelser som jord- og grundvandsforurening i forbindelse med punktkilder. Tsitonaki et al. Miljøprojekt nr. 1600, Miljøstyrelsen, 2014.

April 2015 DHI/MST

Juli 2019:

EFSA har efterfølgende vurderet PFOA og PFOS igen. Da denne vurdering er behæftet med en række videnskabelige usikkerheder, har det medført, at EFSA har gjort deres vurdering foreløbig.

Ved anvendelse af EFSAs foreløbige TWI'er på 13 ng/kg legemsvægt/dag for PFOS og 6 ng/kg legemsvægt/dag for PFOA, kan følgende jord- og drikkevandskvalitetskriterier beregnes:

Jordkvalitetskriterier (foreløbige)

PFOA: 0,01 mg/kg jord

PFOS: 0,03 mg/kg jord

Drikkevandskvalitetskriterier (foreløbige)

Perfluorooctansyre (PFOA): 0,003 µg/L (3 ng/L)

Perfluorooctansulfonat (PFOS): 0,006 µg/L (6 ng/L)

Miljøstyrelsen henstiller til, at kommunerne i deres tilsyn med drikkevandet tager udgangspunkt i de nævnte foreløbige kvalitetskriterier for PFOS og PFOA.

Sum-grænseværdi på 0,1 µg/L hhv. 0,4 mg/kg TS kan ikke stå alene, da det også skal sikres at grænseværdierne for PFOS og PFOA er overholdt.

EFSA vil i tiden frem til december 2019 kvalificere sin vurdering af PFOS og PFOA. Når EFSA's vurdering af stofferne er kvalificeret, vil Miljøstyrelsen tage stilling til de foreløbige kvalitetskriterier for stofferne.

ⁱ BMDL10: Benchmarkdosis-værdi som beregnes ud fra hele dosis-responskurvens forløb i et forsøg og foretrakkes ofte frem for anvendelse af en NOEL-værdi, der er afhængig af de valgte doser i forsøget/forsøgene.

ⁱⁱ De 12 specifikke stoffer omfatter både de korte alkylkæder (butansyre (C4)) til og med de mere langkædede (decansyre (C10)) i PFAS-forbindelserne:

PFBS (perfluorbutansulfonsyre)

PFHxS (perfluorhexansulfonsyre)

PFOS (perfluorooctansulfonsyre)

PFOSA	(perfluoroctansulfonamid)
6:2 FTS	(6:2 fluorotelomersulfonsyre)
PFBA	(perfluorbutansyre)
PFPeA	(perfluorpentansyre)
PFHxA	(perfluorhexansyre)
PFHpA	(perfluorheptansyre)
PFOA	(perfluoroctansyre)
PFNA	(perfluornonansyre)
PFDA	(perfluordecansyre)