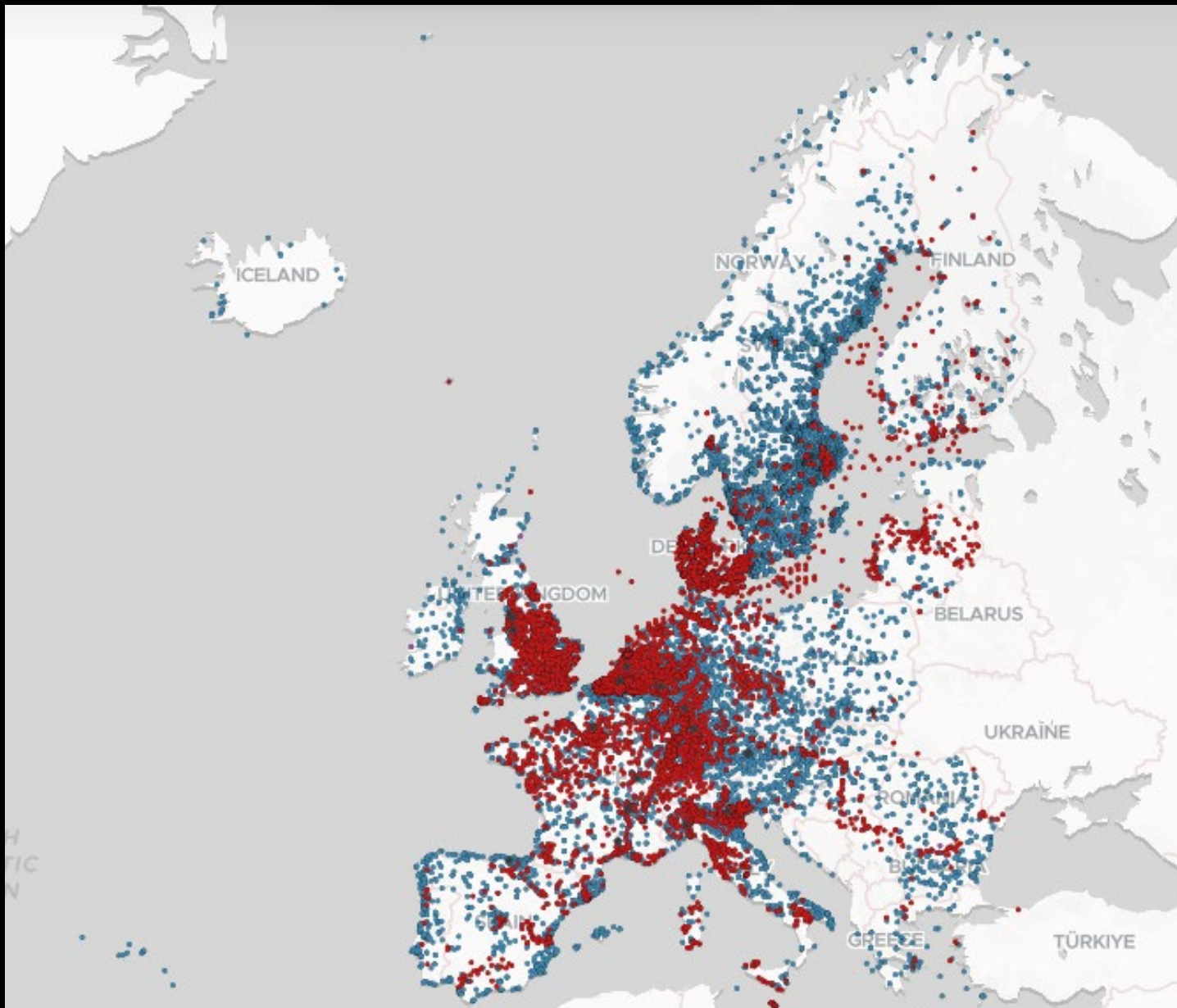


PFAS i tusentals, vilka ämnen ska vi mäta och med vilka analysmetoder?

Mio Pettersson och Ingrid Ericson Jogsten
Örebro universitet

Avfall i nytt fokus
Göteborg, 13 Mars 2023



● Known contamination ● Known PFAS User ● Presumptive contamination ◆ PFAS manufacturing facility

Source: Forever Pollution Project

850 000 ton PFAS används i Europa varje år

75 000 ton PFAS når miljön varje år

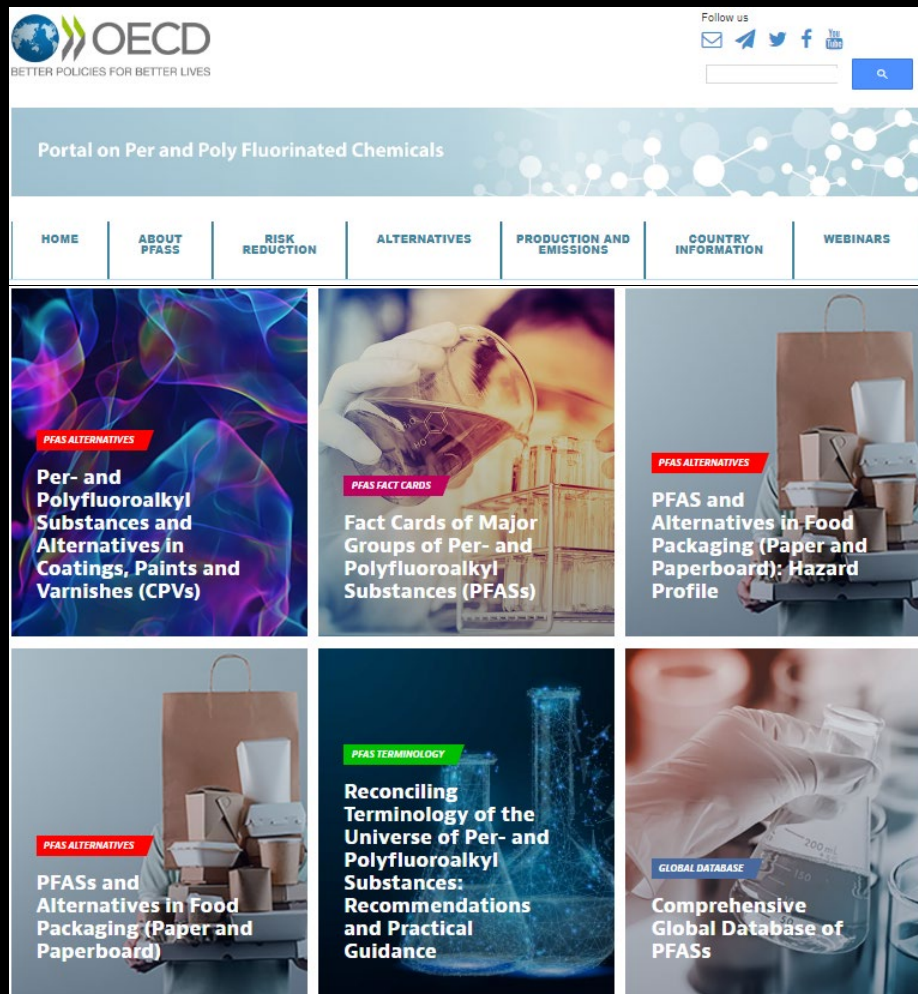
2100 hotspots >100 ng/L

['Forever pollution': Explore the map of Europe's PFAS contamination \(lemonde.fr\)](https://www.lemonde.fr)

Dagens presentation

- Ett universum av PFAS-ämnen
- Olika definitioner av PFAS
- PFAS som en ämnesklass
- Olika analysmetoder för att mäta PFAS i vatten
 - Riktad analys: Vilka ämnen ska inkluderas?
 - Analys av oxiderbara prekursorer (Total oxidizable precursor assay, TOP-A)
 - Förutsättningslös analys (Non-target och suspect screening)
 - Totalfluoranalys/Analys av extraherbart organiskt fluor/Massbalansanalys
 - Omfattande bedömning/analys av PFAS
- Vilka ämnen ska inkluderas vid PFAS-analys?

Ett universum av PFAS: Ämnen med liknande strukturella egenskaper



OECD
BETTER POLICIES FOR BETTER LIVES

Portal on Per and Poly Fluorinated Chemicals

HOME ABOUT PFAS RISK REDUCTION ALTERNATIVES PRODUCTION AND EMISSIONS COUNTRY INFORMATION WEBINARS

PFAS ALTERNATIVES
Per- and Polyfluoroalkyl Substances and Alternatives in Coatings, Paints and Varnishes (CPVs)

PFAS FACT CARDS
Fact Cards of Major Groups of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)

PFAS ALTERNATIVES
PFAS and Alternatives in Food Packaging (Paper and Paperboard): Hazard Profile

PFAS ALTERNATIVES
PFASs and Alternatives in Food Packaging (Paper and Paperboard)

PFAS TERMINOLOGY
Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance

GLOBAL DATABASE
Comprehensive Global Database of PFASs

OECD (2018) 4730 PFAS

Tox Cast 12 034 PFAS

US EPA CompTox

Chemicals Dashboard



GLOBAL DATABASE

Comprehensive Global Database of PFASs

The OECD releases a New Comprehensive Global Database of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) listing 4730 new PFASs, including several new groups of PFASs that fulfil the common definition of PFASs (i.e. they contain at least one perfluoroalkyl moiety) but have not yet been commonly regarded as PFASs.

©OECD

[DOWNLOAD THE GLOBAL DATABASE](#)



Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance

Series on Risk Management
No. 61

OECD
BETTER POLICIES FOR BETTER LIVES

Struktur och egenskaper hos PFAS

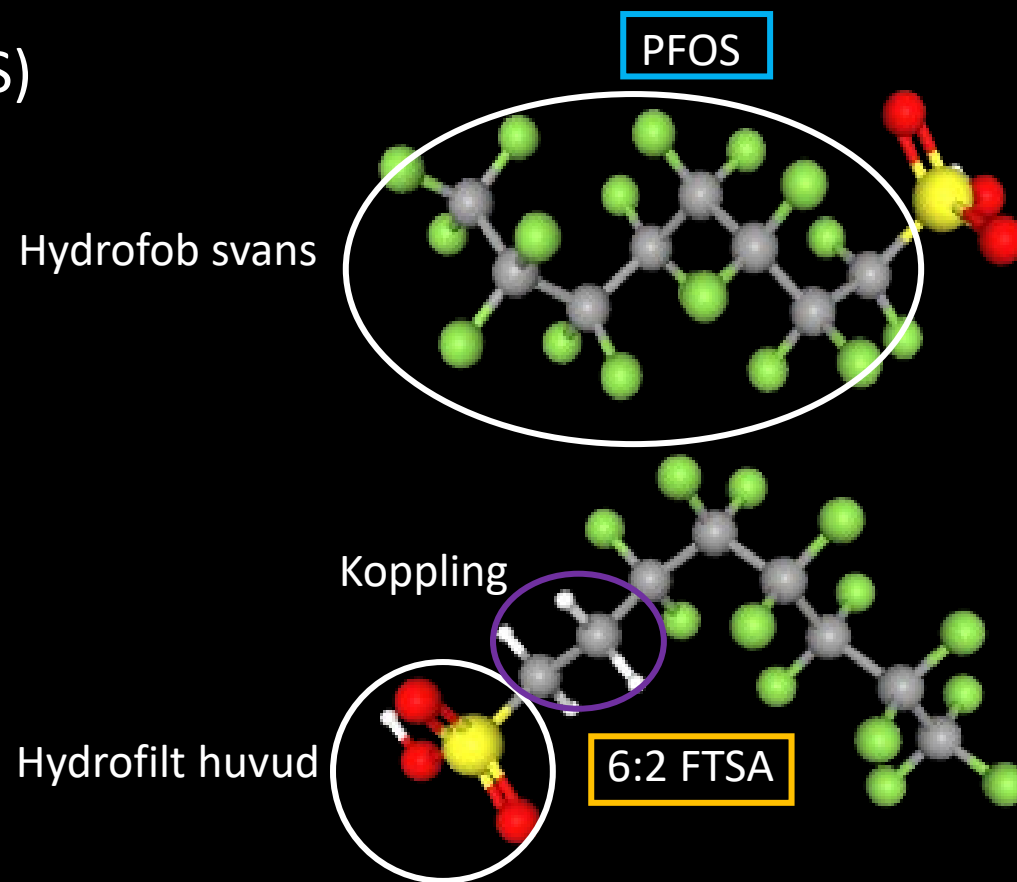
- **Per-** och **polyfluorerade** alkylsubstanser (PFAS)

- **Karaktärsdrag**

- Tensidegenskaper
- Fett- och vattenavstötande
- PBT
 - Persistenta (**P**ersistent)
 - Bioackumulerande (**B**ioaccumulating)
 - Toxiska (**T**oxic)

- I vilka typer av produkter kan PFAS finnas i

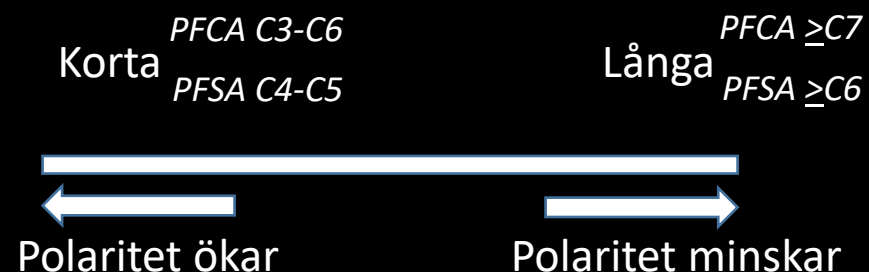
- Elektronik
- Non-stick produkter
-



Mobilitet och spridning i miljön

- Vilka strukturella enheter gör att PFAS sprids i miljön?

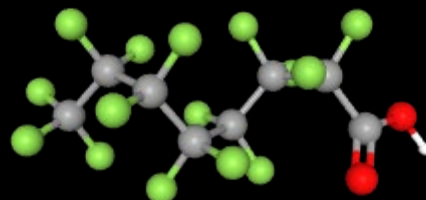
- Kedjelängden



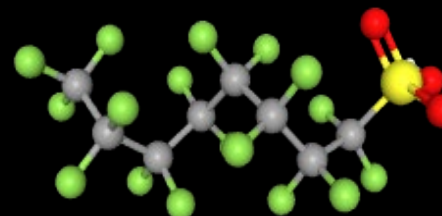
- Funktionella grupper

1. Karboxylsyror (PFCA)
2. Sulfonsyror (PFSA)
3. Sulfonamider (FASA)

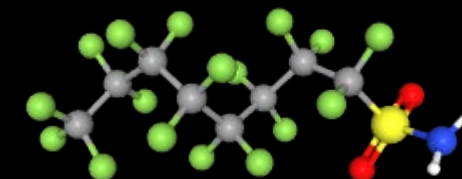
1. PFOA



2. PFOS



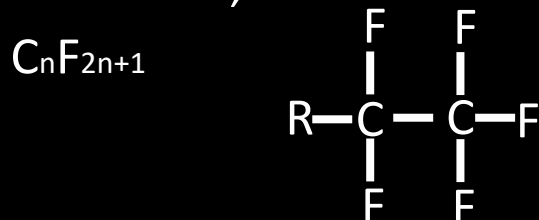
3. FOSA



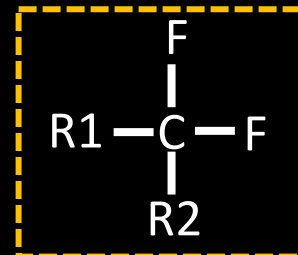
Lättflyktig

Vad är definitionen av PFAS?

- Buck et al., 2011



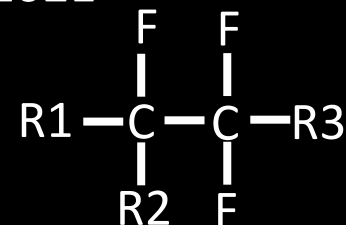
- OECD, 2021



- ECHA



- US EPA, 2021



- OECD, 2018



- The California Safer Consumer product program

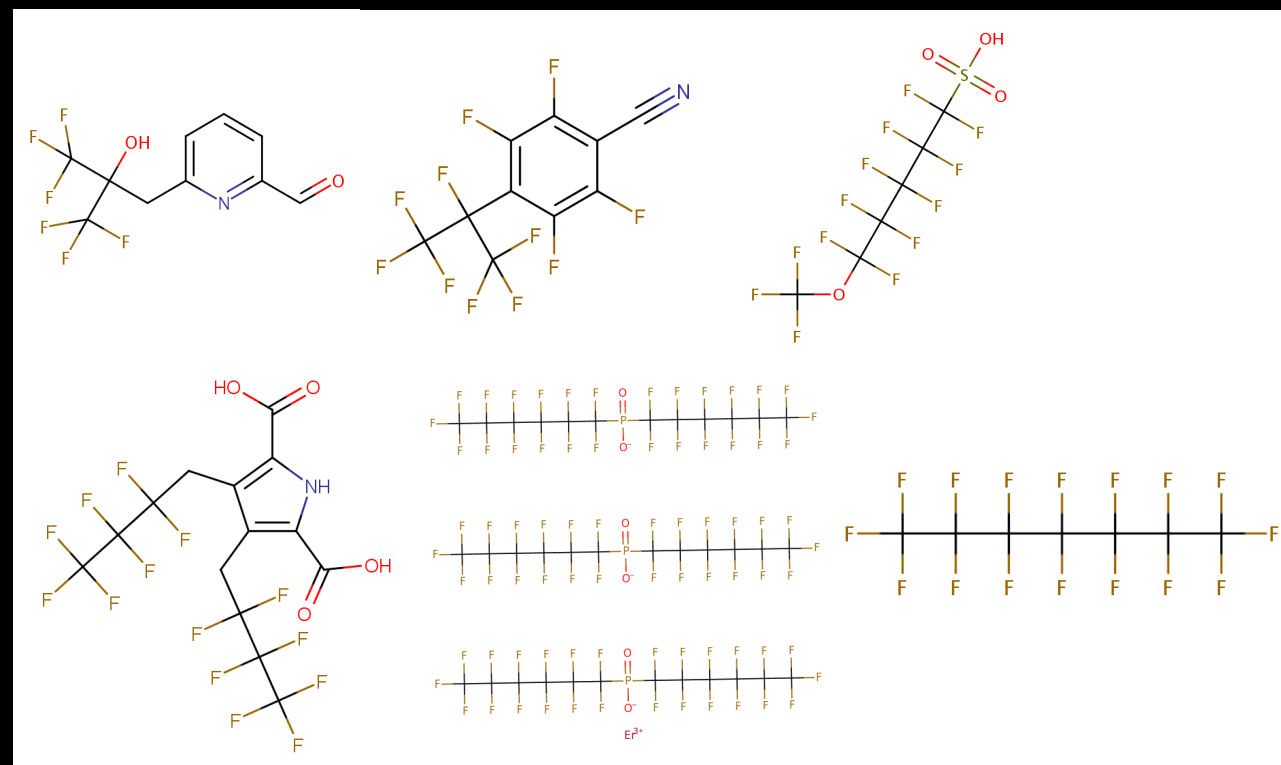
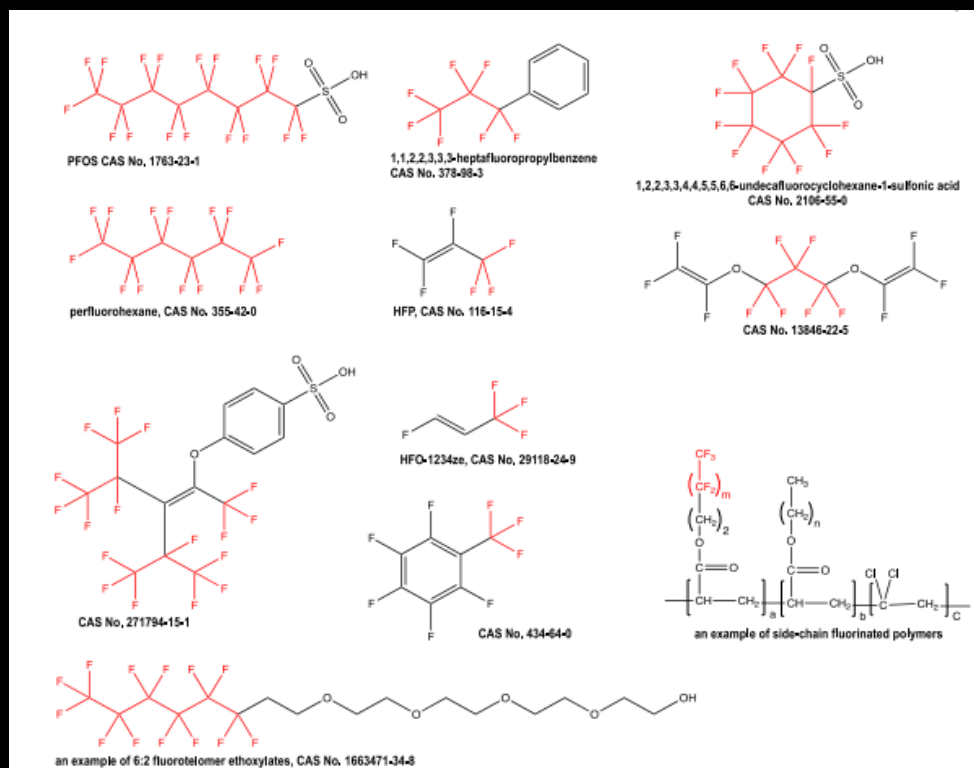


PFAS är mer än de som vanligtvis mäts

Reviderade OECD, 2021

US EPA CompTox Chemical Dashboard

12 034 ämnen



Vilka PFAS ska inkluderas?

Påverkan på reglering av PFAS

- Reglering av PFAS som en ämnesklass
 - Kwiatkowski *et al*, 2020: Scientific basis for managing PFAS as a chemical class
 - Cousins *et al*, 2020: The high persistence of PFAS is sufficient for their management as a chemical class
 - Bălan *et al*, 2021: Regulating PFAS as a chemical class under the California Safer Consumer products program
- Är persistens enbart tillräckligt för reglering?

Vilka PFAS ska inkluderas? Påverkan på reglering av PFAS

ECHA, PFAS restriction proposal, 7 feb 2023

The broadest restriction proposal in history

Roughly 10 000
PFASs



Nytt EU-förbud kan stoppa all tillverkning och försäljning av PFAS

2023-02-07

Årligen hamnar 75 000 ton av evighetskemikalierna PFAS i miljön i Europa och textilier, fluorgaser och medicinteknisk utrustning står för en stor del av utsläppen. I det lagförslag som offentliggörs idag föreslår Kemikalieinspektionen och myndigheter i fyra andra länder att all tillverkning och försäljning av PFAS förbjuds. Om PFAS inte begränsas så kommer de årliga utsläppen i stället att öka.

850 000 ton PFAS används i Europa varje år

75 000 ton PFAS når miljön varje år

Vilka PFAS ska inkluderas?

Analysmetoder för PFAS

- Riktad analys: Vilka ämnen ska inkluderas?
- Analys av oxiderbara prekursorer (Total oxidizable precursor assay, TOP-A)
- Förutsättningslös analys (Non-target och suspect screening)
- Totalfluoranalys/Analys av extraherbart organiskt fluor/Massbalansanalys
- Omfattande bedömning/analys av PFAS

Riktad analys: 75 PFAS totalt

Perfluoroalkylsulfonic acids (PFSA) (*n*=8)

PFBS (C4), PFPeS (C5), PFHxS (C6), PFHpS (C7), PFOS (C8), PFNS (C9), PFDS (C10), PFDoDS (C12)

Precursors of PFSA (*n*=5)

FOSA, FOSAA, MeFOSAA, EtFOSAA, diSAmPAP

Perfluorinated phosphonic acids (PFPA) (*n*=3)

PFHxPA (C6), PFOPA (C8), PFDPA (C10)

Perfluorinated phosphinic acids (PFPI) (*n*=3)

6:6, 6:8, 8:8 PFPIA



Perfluoroalkyl carboxylates (PFC) (*n*=13)

PFBA (C4), PFPeA (C5), PFHxA (C6), PFHpA (C7), PFOA (C8), PFNA (C9), PFDA (C10), PFUnDA (C11), PFDODA (C12), PFTrDA (C13), PFTDA (C14), PFHxDA (C16), PFOcDA (C18)

Precursors of PFC (*n*=32)

FTSAs (*n*=3), FTCAs (*n*=2), FTUCAs (*n*=3), PAPs (*n*=24)

Novel PFAS (*n*=6)

ADONA, HFPO-DA, HFPO-TA, F-53B, PFECHS

Scotchguard side-chain co-polymers

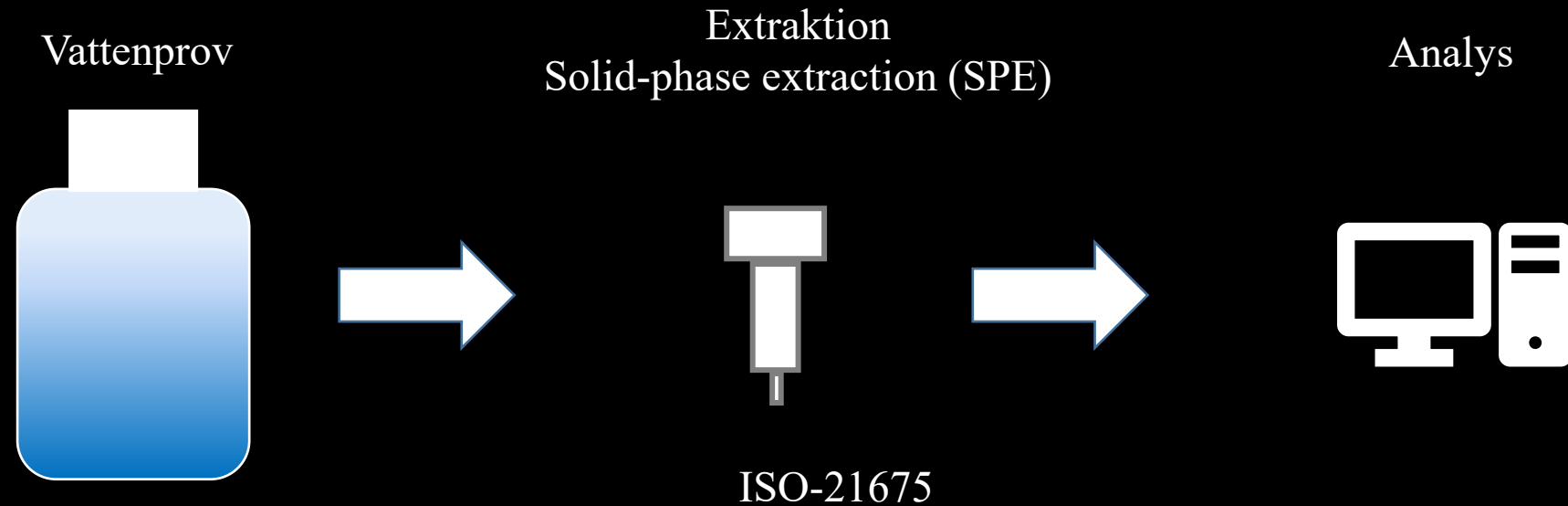
Perfluoroalkylsulfonic acids (PFSA)

PFMeS (C1), PFEtS (C2), PFPrS (C3)

Perfluoroalkyl carboxylates (PFC)

TFA (C2), PFPrA (C3)

Extraktion av vatten och analys



Bestämning av PFAS i vatten – med SPE-WAX, vätskekromatografi och masspektrometri

Ofiltrerat vatten

SPE-WAX
(weak anion exchange)

Analys
LC-MS/MS

Analyter
PFCA
PFSA
FASA
FTSA



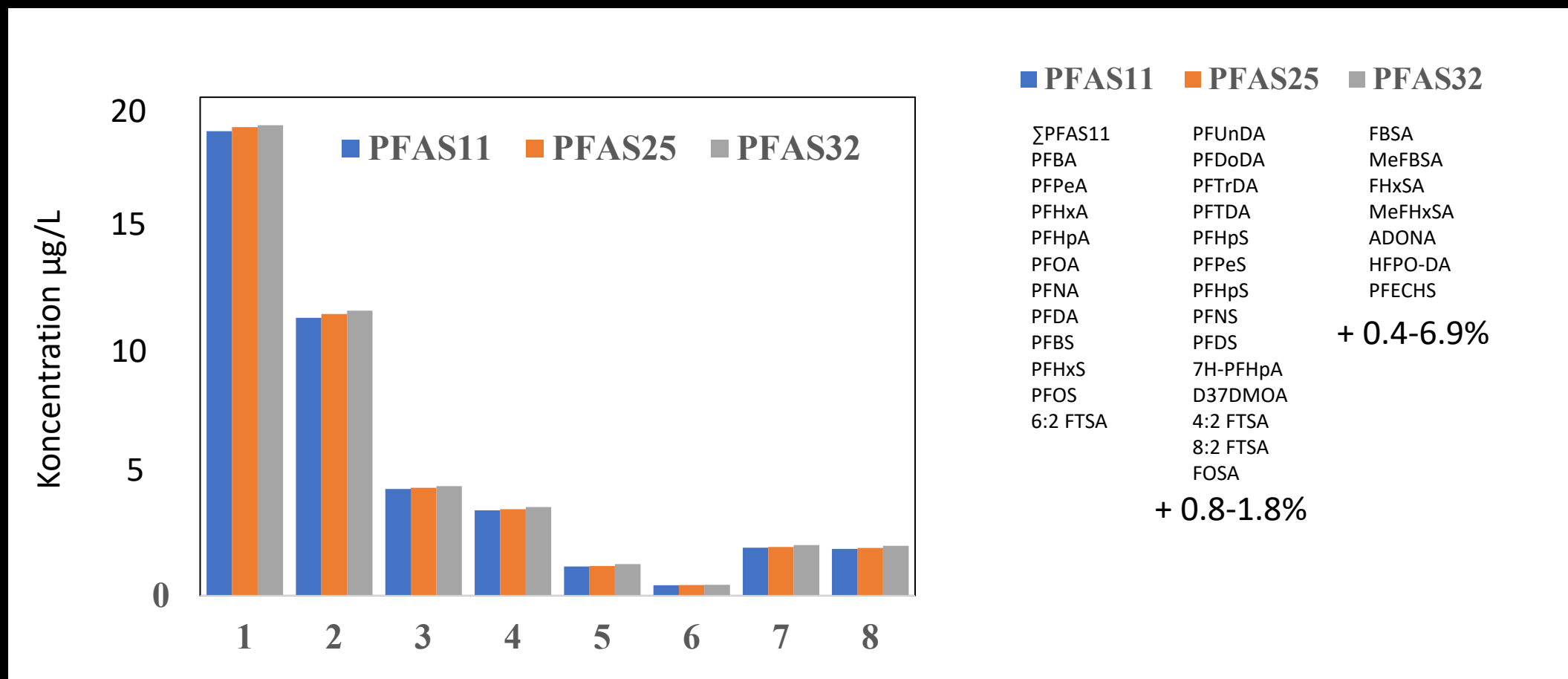
....

Extraktion av vatten och analys



Riktad analys: Hur många PFAS ska mätas?

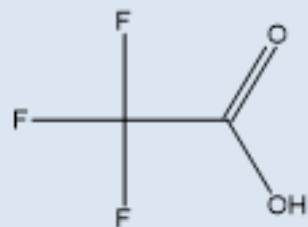
Fallstudie: Lakvatten från en avfallsanläggning



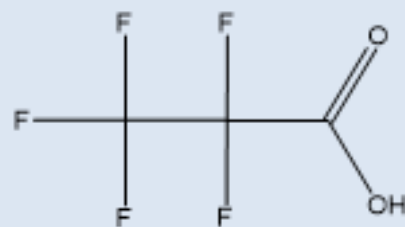
Riktad analys: Utökad analys av PFAS

Ultrakorta PFAS

PFCAs

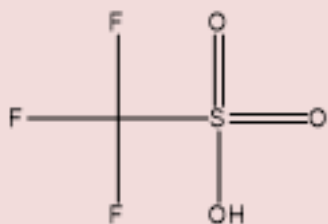


Trifluoroacetic acid
(TFA)

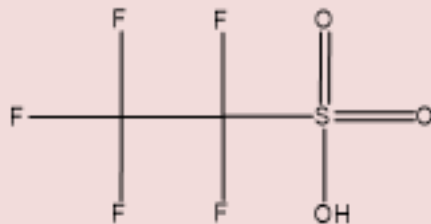


Perfluoropropanoic acid
(PFPrA)

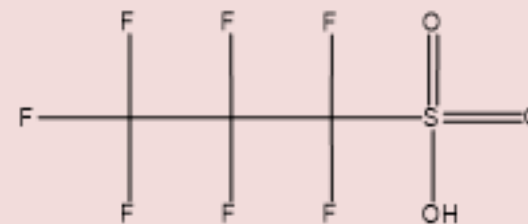
PFSAAs



Trifluoromethane sulfonic acid
(TFMS)



Perfluoroethane sulfonic acid
(PFETS)

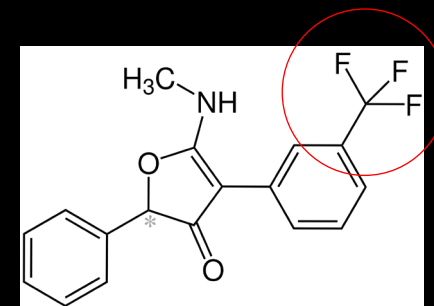
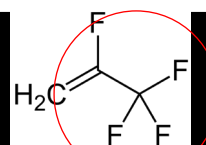


Perfluoropropane sulfonic acid
(PFPrS)

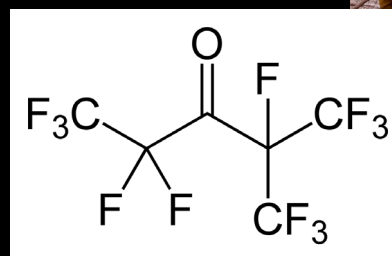
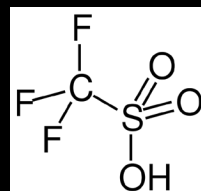
Källor till ultrakorta PFAS i miljön?

- Olika köldmedier (HFCs, HFOs och HCFCs)³⁻⁴
- Pesticider och läkemedel⁵
- Brändsläckningsvätskor⁶
- Li-jonbatterier⁷
- Fluortelomerer⁸
-etc
- Naturligt bildad TFA?⁹

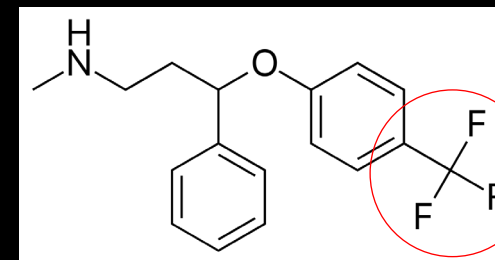
HFO-1234yf



Flurtamon (herbicide)

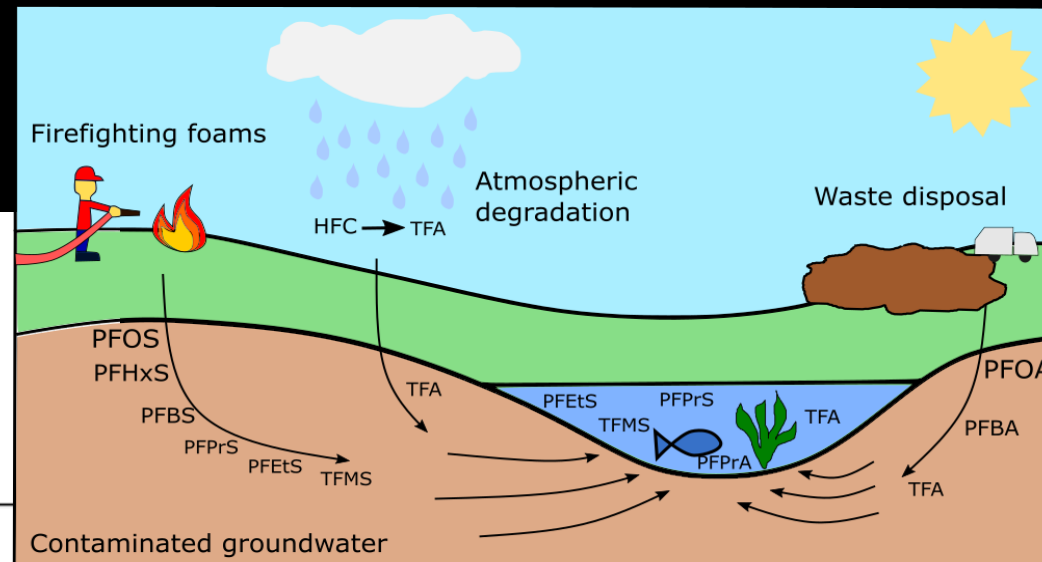
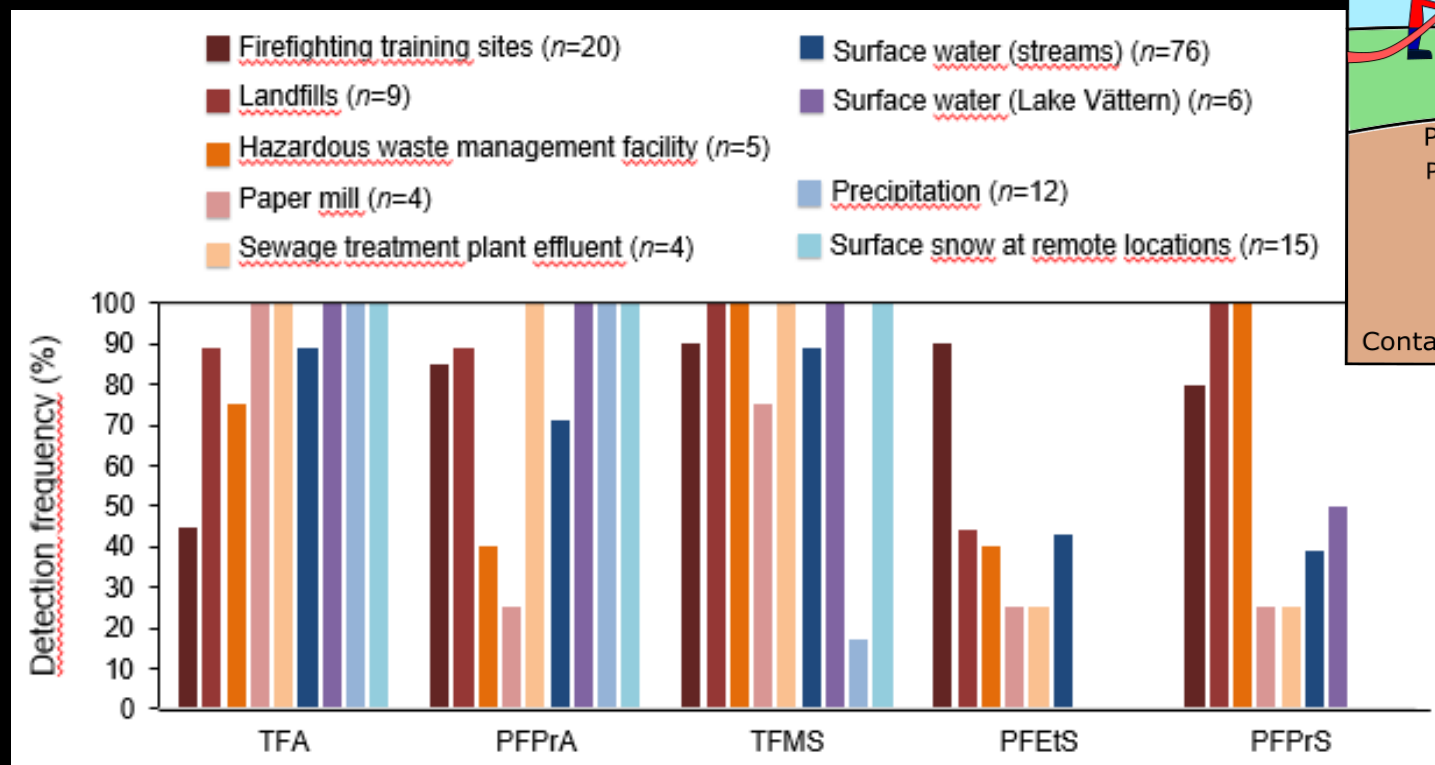


Fluoxetine (anti-depressant)



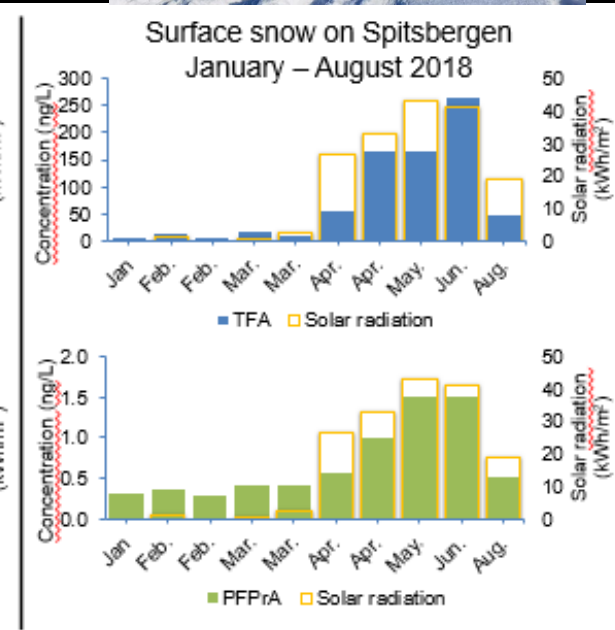
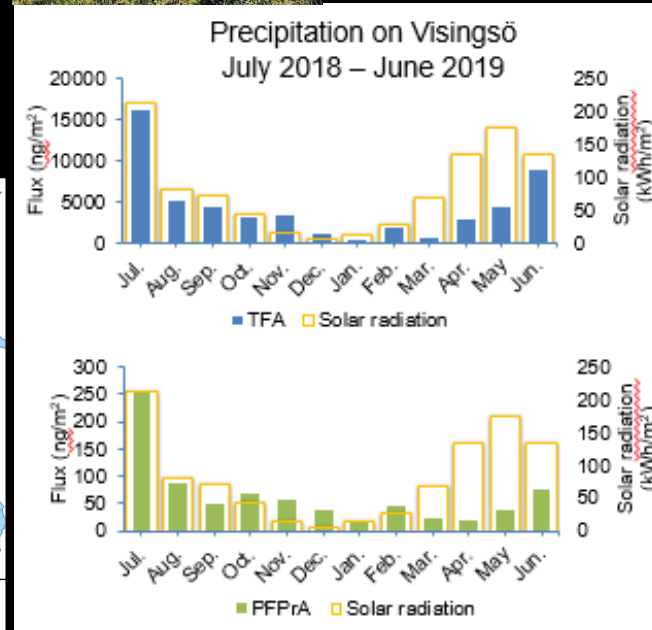
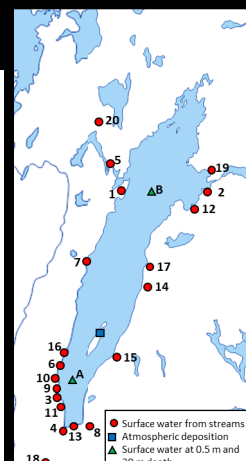
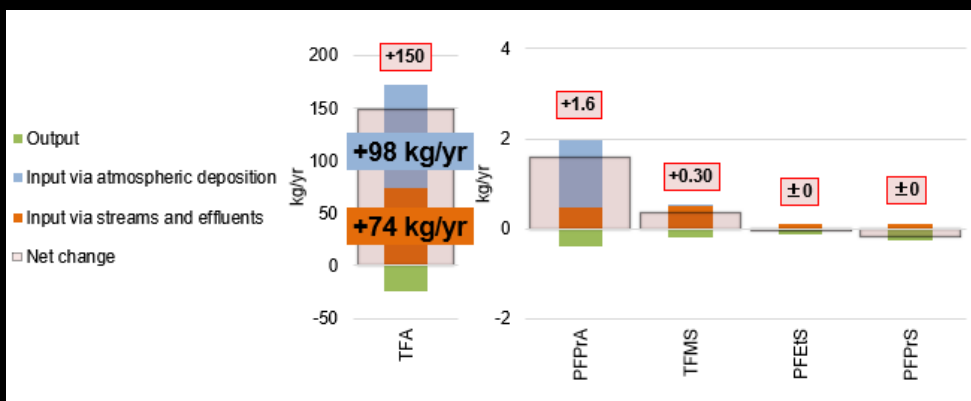
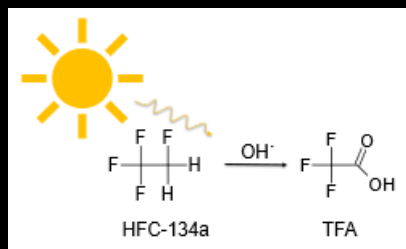
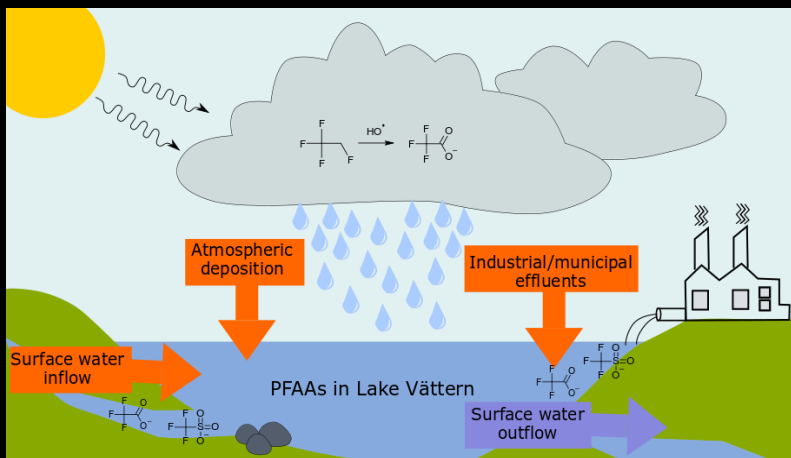
Källor till ultrakorta PFAS i miljön?

- Punktkällor till ultrakorta PFAS

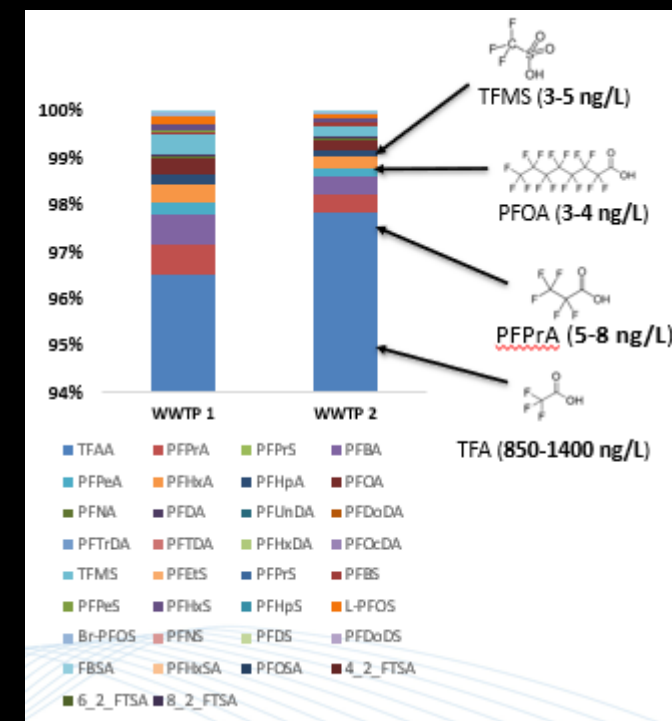
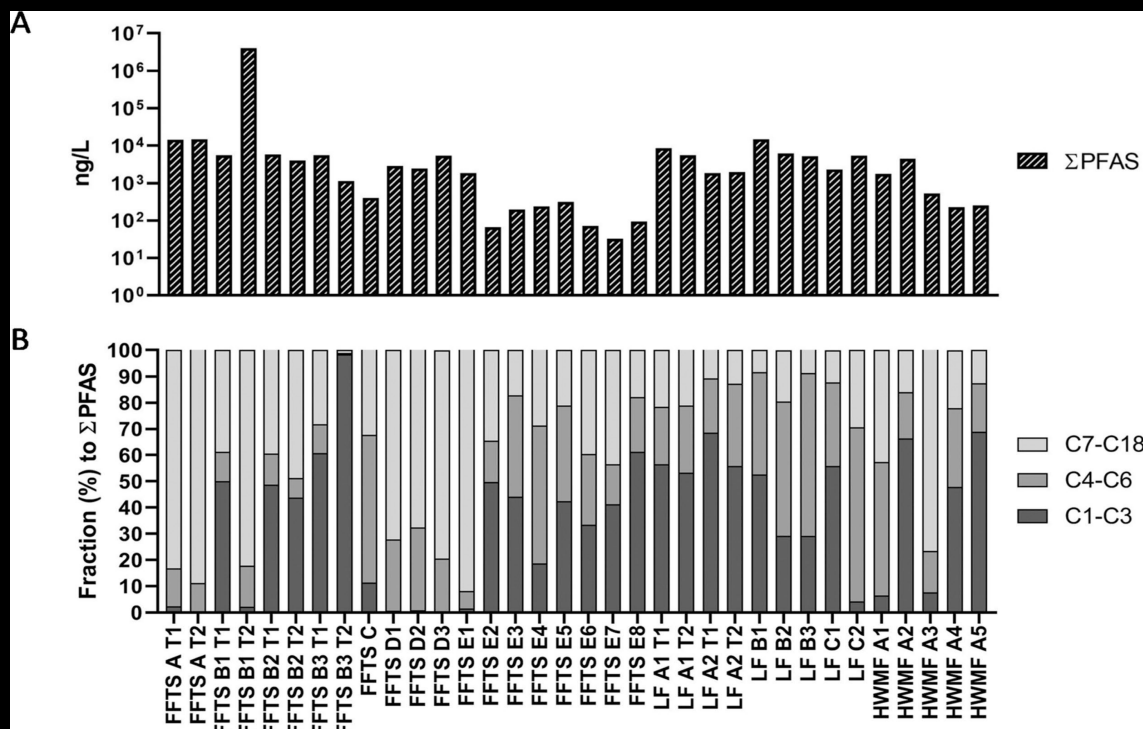


Källor till ultrakorta PFAS i miljön?

- Spridning i atmosfären



Ultrakorta PFAS i vattenprover



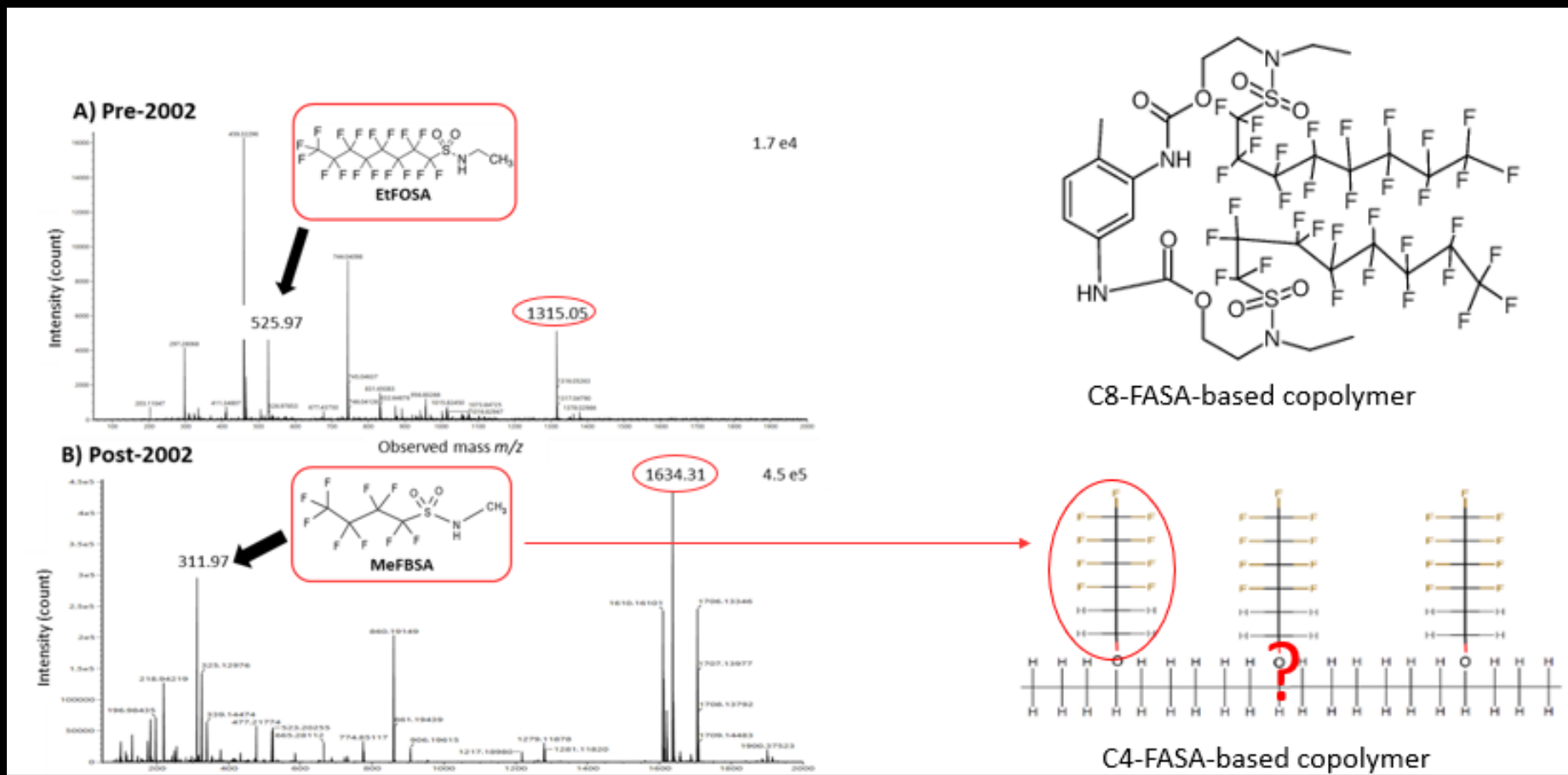
A. Koncentration (ng/L) 29 PFASs (A)

B. Andel (%) C1–C3 (mörkgrå), C4–C6 (mellangrå) och C7–C18 (ljusgrå) PFAS
Vattenprover från brandövningsplatser, deponier, och kring avfallshantering

34 PFAS från vattenreningsanläggning
(Gotland, 2021)

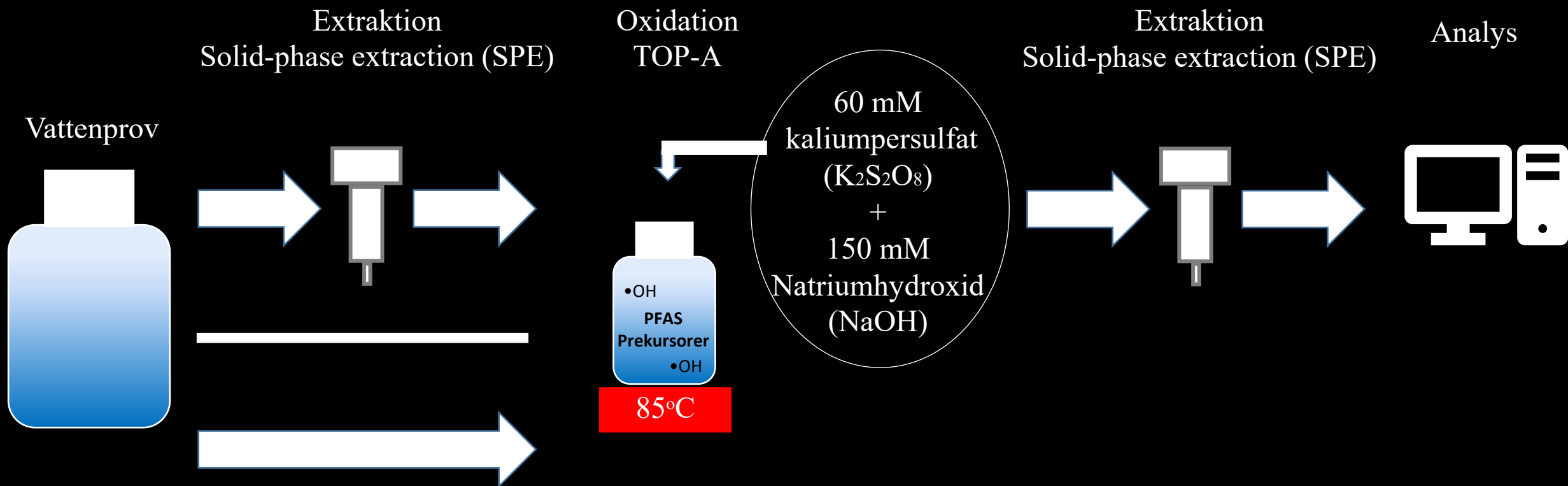
Riktad analys: Utökad analys

Sidokedjedefluorerade polymerer (side-chain fluorinated polymers)



Analys av oxiderbara prekursorer (TOP-A)

Total oxidizable precursor assay



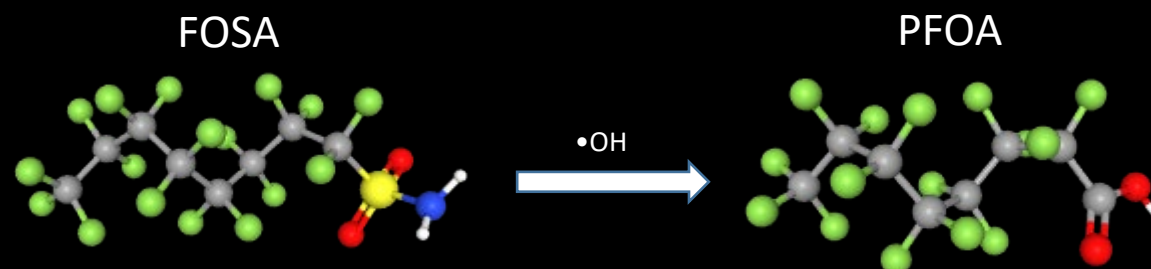
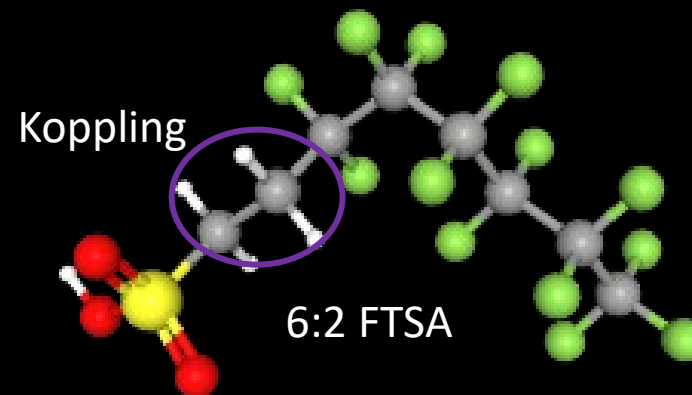
Analys av oxiderbara prekursorer (TOP-A)

Total oxidizable precursor assay

- Oxiderar kända och okända PFAS prekursorer till mätbara PFAS (PFCA + PFSA)
 - Exempelvis 6:2 FTSA oxiderar till en mix av C4-C6 PFCA

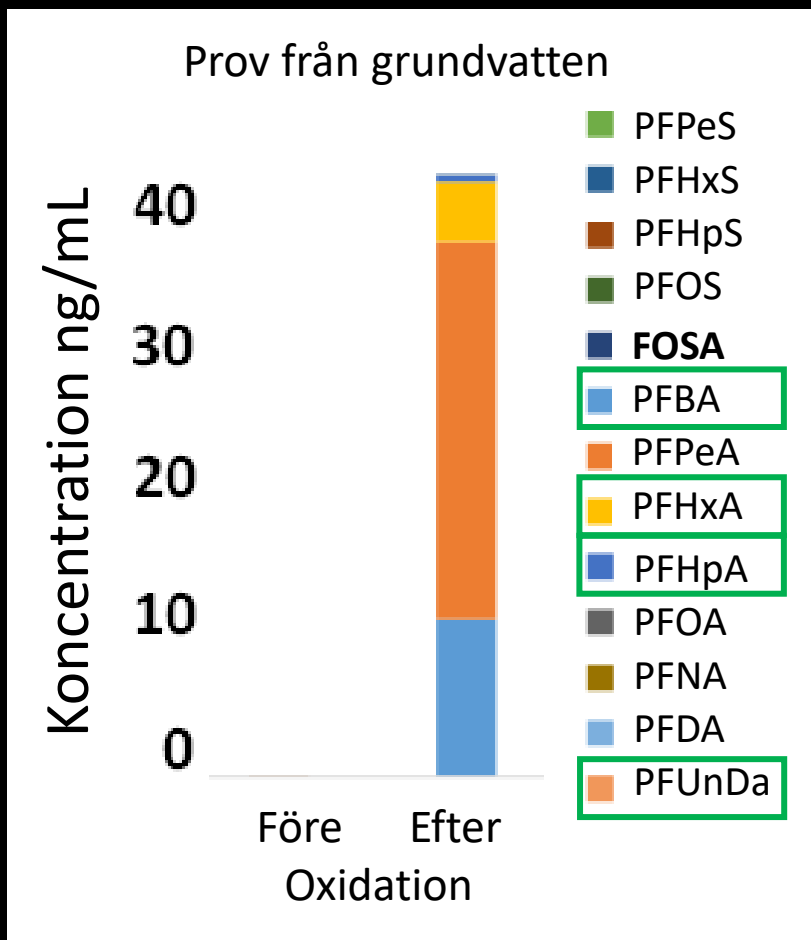
Houtz and Sedlak 2012. Environ. Sci. & Technol., 46. 9342.

- TOP-A är ett värdefullt verktyg för att förstå bakgrunden till föroreningar utav organiskt bundet fluor (massbalans)

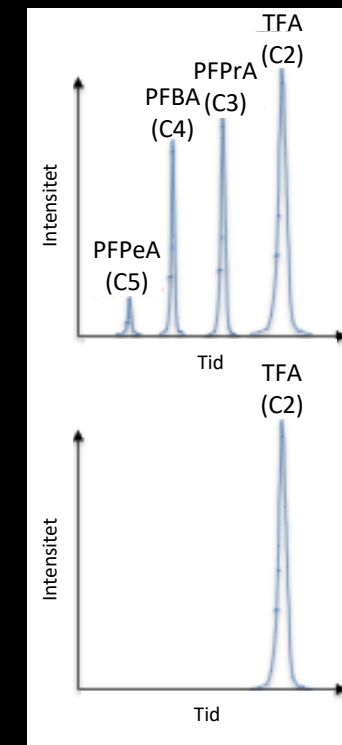
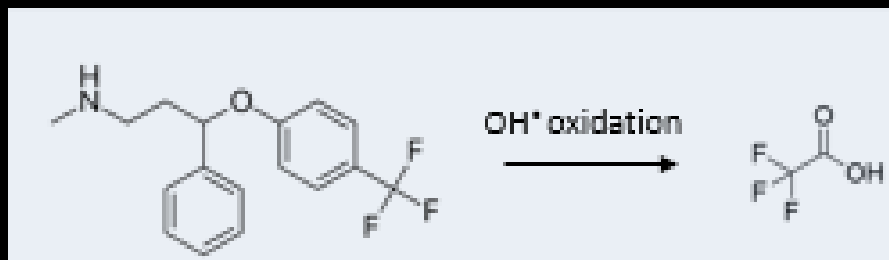
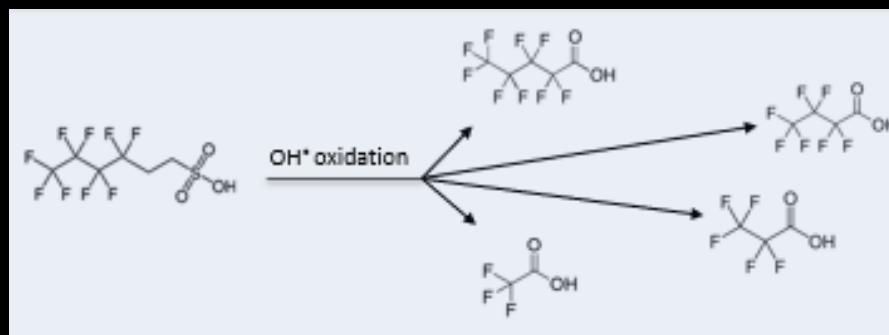


Analys av oxiderbara prekursorer (TOP-A)

Total oxidizable precursor assay

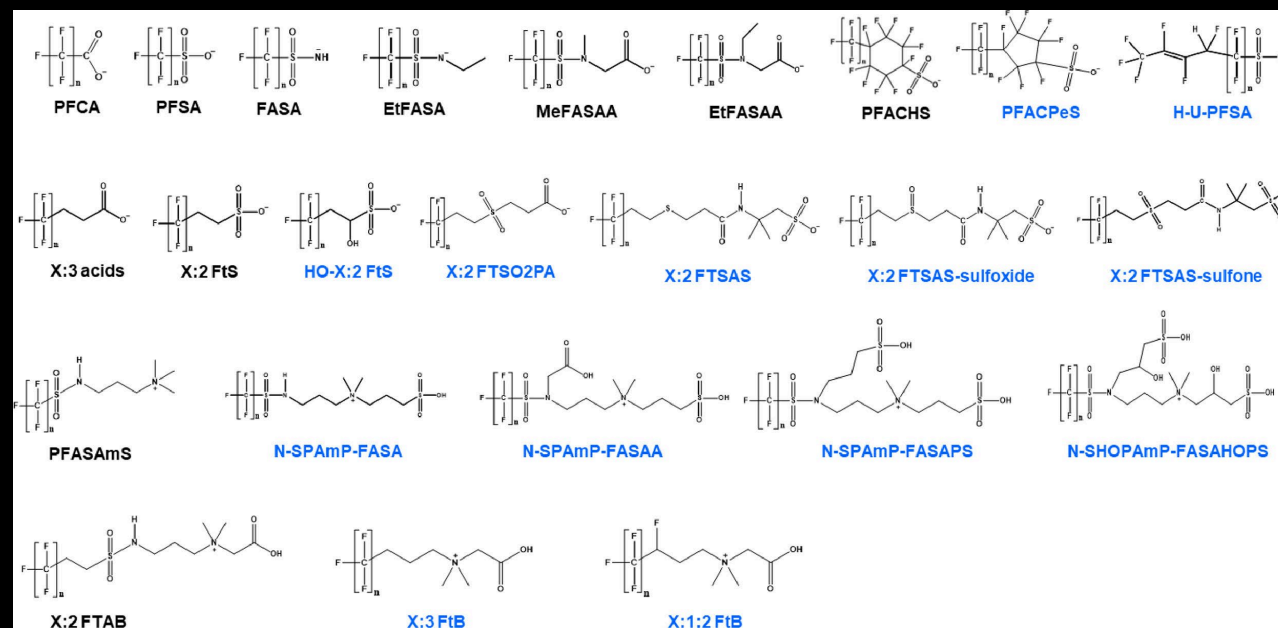


- Kombinera analys av ultrakorta PFAS (C1-C3) med TOP-A



Förutsättningslös analys av PFAS (Non-target och suspect screening)

- Mäta fler PFAS
- Upptäcka nya PFAS
- Förutsättningslös analys av PFAS (non-target)
 - Karaktäristiska fragment
 - Homologserier
 - Kendrick Mass Defect
- Analys av misstänkta PFAS (suspect screening)
 - NIST: Suspect List of Possible Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)
 - NORMAN
- Analys av negativa, positiva, neutrala och zwitterjon-PFAS
 - Extraktionsmetod, pH, lösningsmedel, förvaring,



Analys av total fluor/extraherbart organiskt fluor

Massbalans analys av organiska fluorämnen

F⁻

Vanligaste formen i miljön

Den mest förekommande av den lilla klassen av organofluorföreningar har identifierats i mer än 40 växtarter från alla kontinenter förutom Antarktis

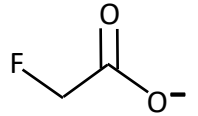
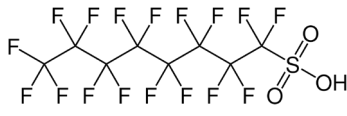

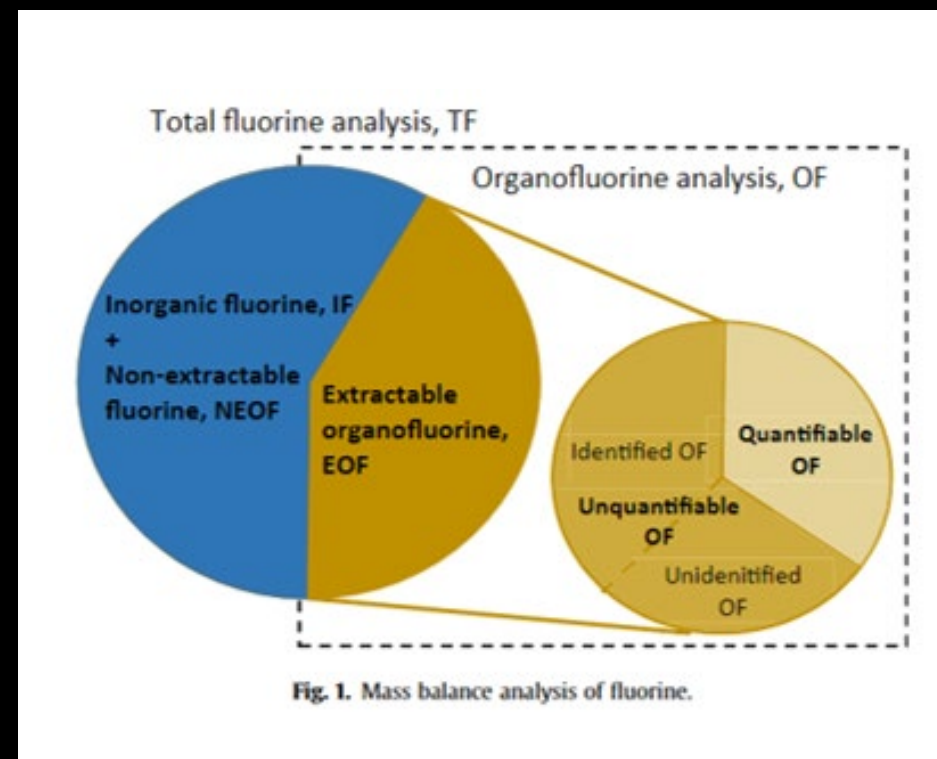
Hall, R. J. New phytol. 71, 855-871 (1972).

Exempel på naturligt förekommande organofluor

Antropogent organofluor

- Organoklorider: 2150
- Organobromider: 1850
- Organojodider: 95
- Organofluorider: 30

Gordon W. Gribble. Organofluorines pp 121-136

Analys av total fluor/extraherbart organiskt fluor

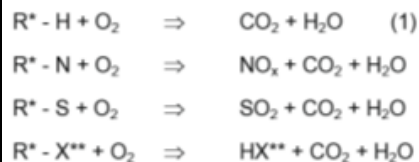
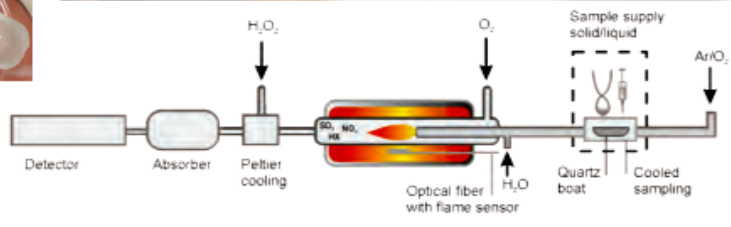
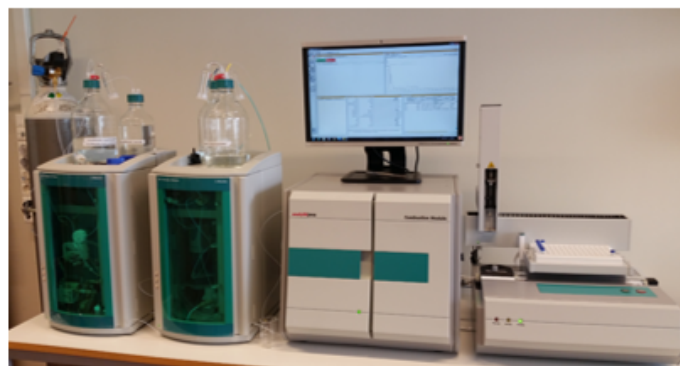
Massbalans analys av organiska fluorämnen

Massbalans av organiska fluorföreningar

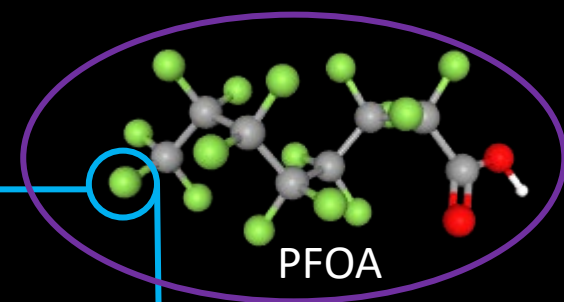
Total fluorine (TF)/EOF analysis

Combustion ion chromatography (CIC)

Hydropyrolysis (1000-1100 °C) and thermal oxidation followed by fluoride measurement by ion chromatography



* ... R = carbonic substance
 ** ... X = F, Cl, Br, I

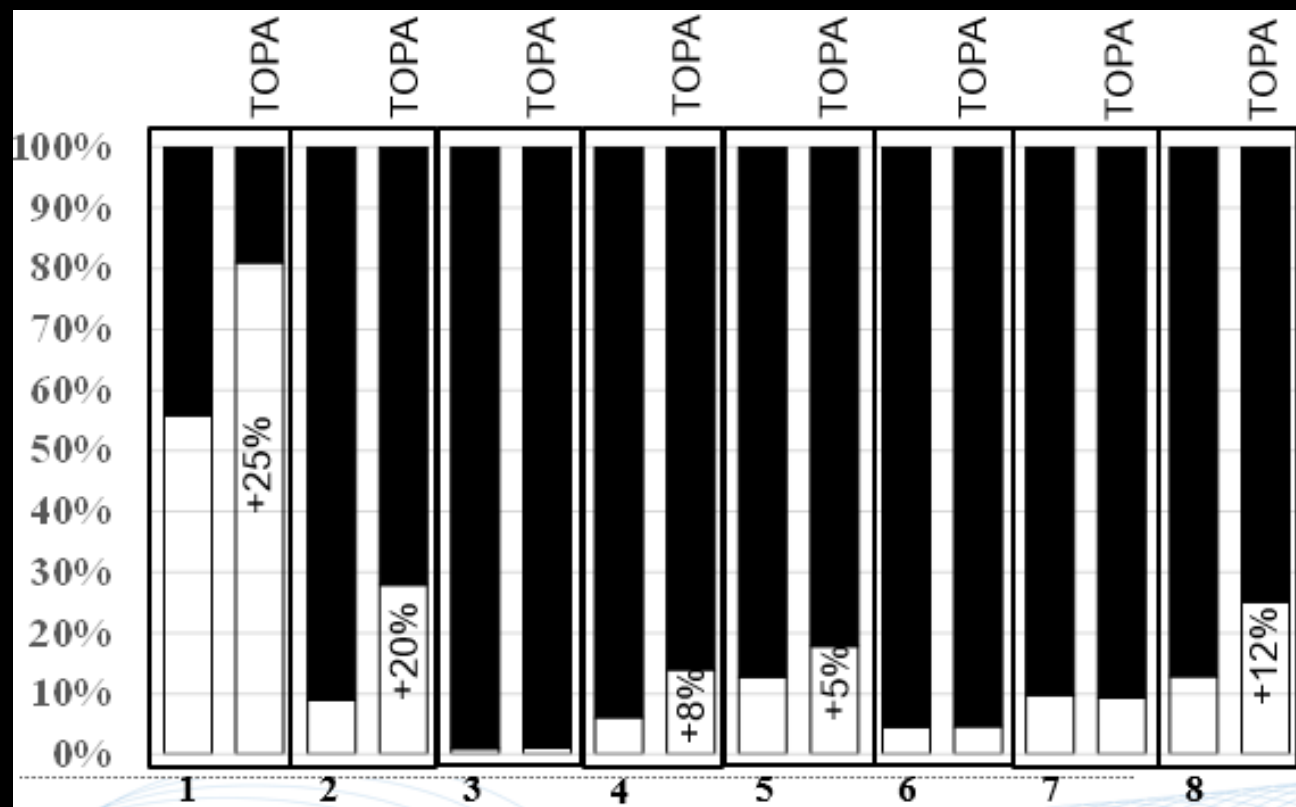
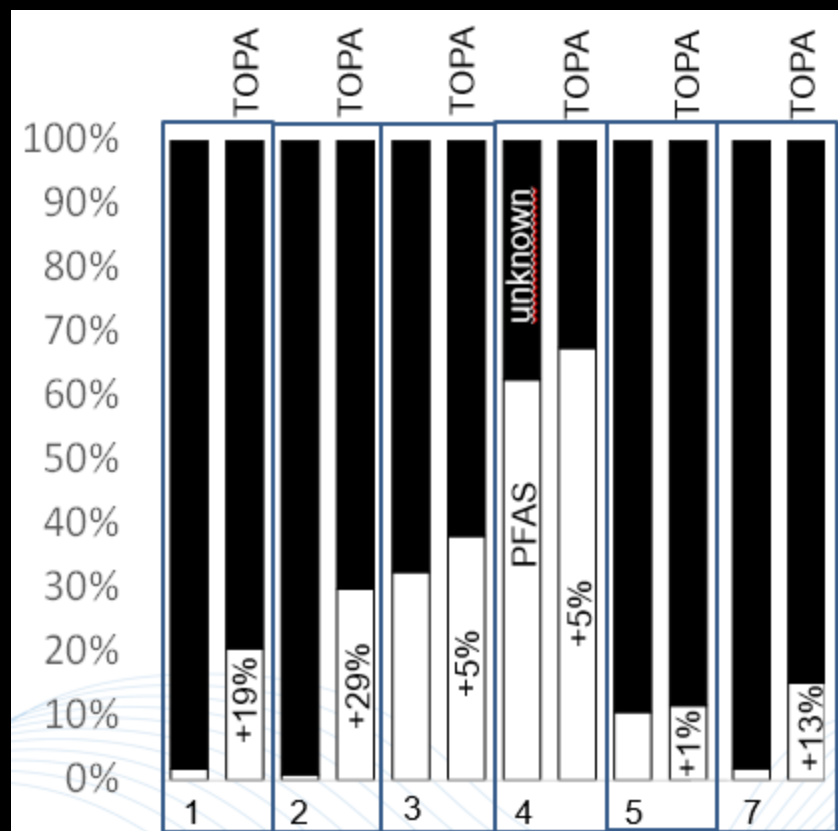


$$C_F = n_F \times \frac{MW_F}{MW_{PFAS}} \times C_{PFAS}$$

Conversion of PFAS concentration to fluoride-equivalent concentration

Massbalans av organiska fluorföreningar

Finns det oidentifierade organiska fluorföreningar?



Riktad analys: 75 PFAS totalt

Perfluoroalkylsulfonic acids (PFSA)s (n=8)

PFBS (C4), PFPeS (C6), PFHpS (C7), PFNS (C9), PFDS (C10), PFDoDS (C12)

Precursors of PFSA)s (n=5)

Perfluorinated phosphonic acids (PFPA)s (n=3)

Utmaningar kopplat till riktad analys

- Stor skillnad i fysikaliska/kemiska egenskaper
- Provförberedning
- Tillgång till kommersiella standarder

Perfluoroalkyl carboxylates (PFCA)s (n=13)

PFBA (C4), PFPeA (C5), PFHxA (C6), PFHpA (C7), PFOA (C8), PFNA (C9), PFDA (C10), PFUnDA (C11), PFDODA (C12), PFTrDA (C13), PFTDA (C14), PFHxDA (C16), PFOcDA (C18)

Precursors of PFCA)s (n=32)

FTSAs (n=3), FTCAs (n=2), FTUCAs (n=3), PAPs (n=24)

NOVEL PFASs (n=6)

ADONA, HFPO-DA, HFPO-TA, F-53B, PFECHS

Scotchguard side-chain co-polymers

Perfluoroalkyl sulfonates (PFSA)s

PFMeS (C1), PFEtS (C2), PFPrS (C3)

Perfluoroalkyl carboxylates (PFCA)s

TFA (C2), PFPrA (C3)



Analys av oxiderbara prekursorer (TOP-A)

Total oxidizable precursor assay

Extraktion

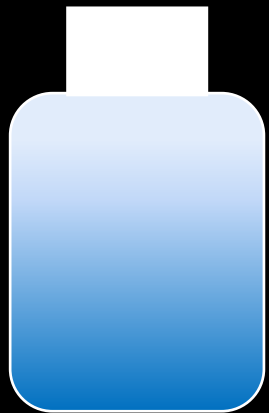
Oxidation

Extraktion

Extraktion (SPE)

Analys

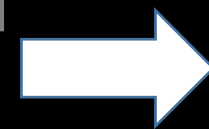
Vattenprov



Utmaningar kopplat till TOP-A

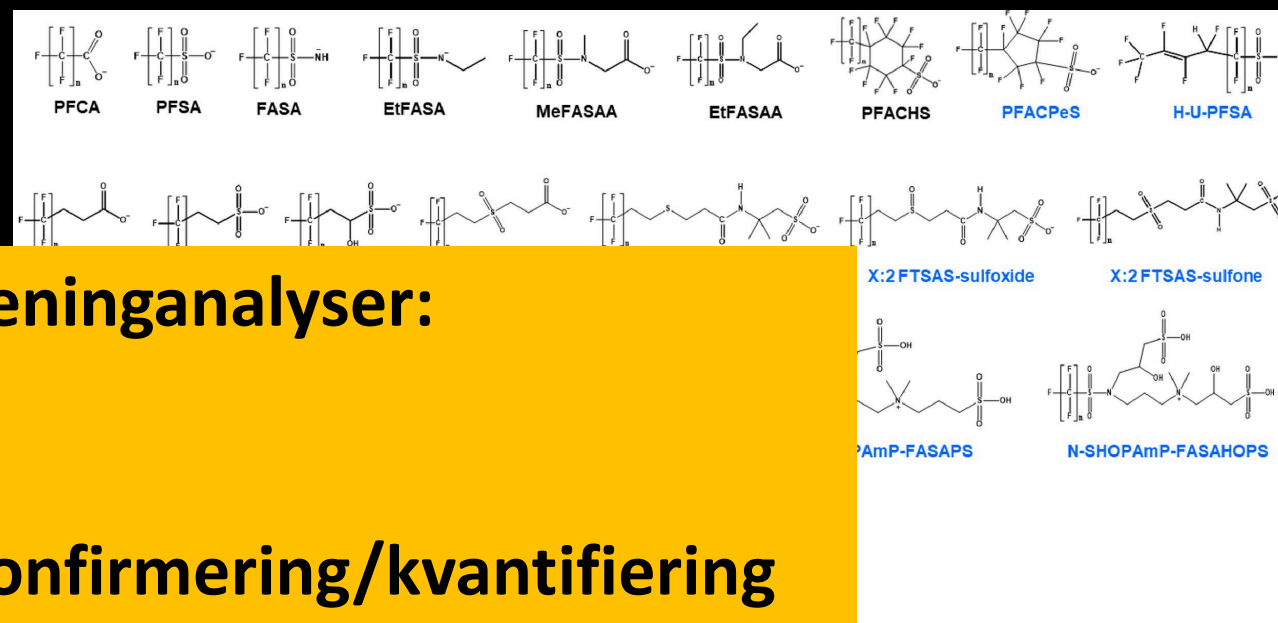
- Tolka resultaten
- Oxidera extrakt eller obearbetat prov?
- Har det skett ofullständig oxidation?
- Kan "nya/okända" ämnen oxidera?
- Påverkan av utbyte vid upprensning efter TOP-A

85°C



Förutsättningslös analys av PFAS (Non-target och suspect screening)

- Mäta fler PFAS
- Upptäcka nya PFAS
- Förutsättningslös analys av PFAS



Utmaningar kopplat till screeninganalyser:

- Extraktionsmetod
- Databearbetning
- Detektionsgräns/konfirmering/kvantifiering

- Analyser av negativa, positiva, neutrala och zwitterjon-PFAS (suspect screening)
 - NIST: Suspect List of Possible Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)
 - NORMAN
- Analys av negativa, positiva, neutrala och zwitterjon-PFAS
 - Extraktionsmetod, pH, lösningsmedel, förvaring,

Analys av total fluor/extraherbart organiskt fluor

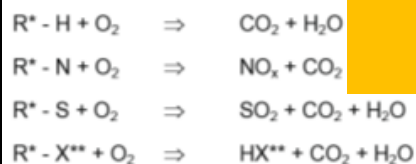
Massbalans analys av organiska fluorämnen

Fluormassbalans av organofluor föreningar

Total fluorine (TF)/EOF analysis

Combustion ion chromatography (CIC)

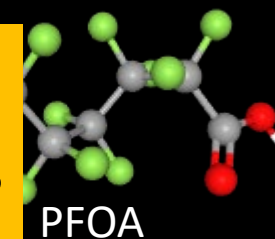
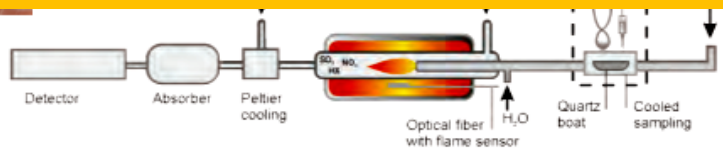
Hydropyrolysis (1000°C) thermal oxidation for measurement by ion chromatography



* ... R = carbonic substance
 ** ... X = F, Cl, Br, I

Utmaningar kopplat till EOF

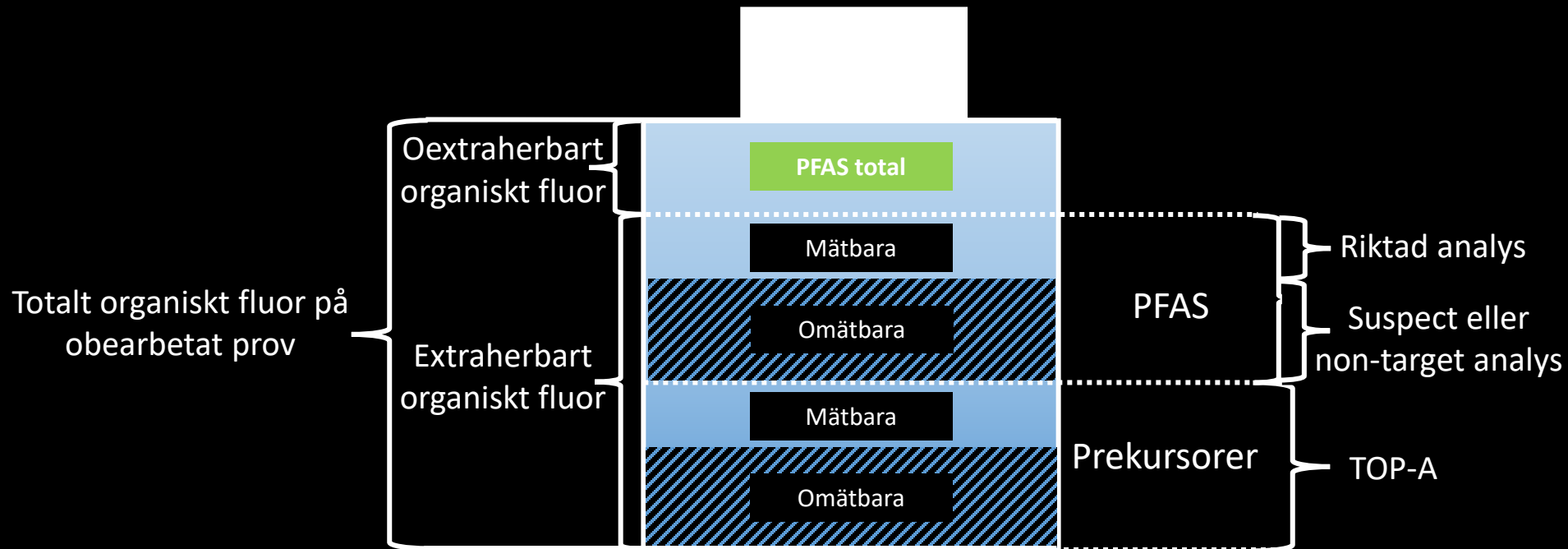
- Lägre känslighet jämfört med riktad analys
- Påverkan av oorganisk fluorid
- Hur kan resultaten valideras?
- Är den för inkluderande?



$$C_F = n_F \times \frac{MW_F}{MW_{PFAS}} \times C_{PFAS}$$

Conversion of PFAS concentration to fluoride-equivalent concentration

Omfattande utvärdering av PFAS



Vilka ämnen ska analyseras?

Reglering av PFAS

Wallington *et al*, 2021: The case for a more precise definition of regulated PFAS

- TFA och ämnen som bryts ned till TFA
- Exkludera ämnen med enskild $-\text{CF}_2-$, CF_3- eller $\text{CF}-$ grupp
- Agrokemikalier: 228 av >1200 innehåller åtminstone en CF_3- grupp
- Läkemedel: 20% fluorerade läkemedel
- Ersättningskemikalier till CFC-kemikalier (köldmedier)

**PFAS i tusentals, vilka ämnen ska vi mäta
och med vilka analysmetoder?**

Tack!



Leo Yeung



Maria Björnsdotter



Pontus Larsson



Felicia Fredriksson

FORMAS

ETT FORSKNINGSRÅD FÖR
HÅLLBAR UTVECKLING
A SWEDISH RESEARCH COUNCIL FOR
SUSTAINABLE DEVELOPMENT



NATUR
VÅRDS
VERKET



EnForce
Environmental Forensics



港城市大學
City University of Hong Kong

KK-stiftelsen

