

Dianalund 16-01-2024

Højvangs svar angående miljøstyrelsens spørgsmål omkring PFAS isomeri (MST Id nr.:8988440)

Højvang er naturligvis bekendt med isomeri af PFAS-forbindelser, og ser også mindre mængder af forgrenede isomerer i enkelte af vores analysestandarder.

Men den nuværende viden om forgrenede PFAS-forbindelser er ringe, tilgængeligheden af forgrenede PFAS-analysestandarder er meget dårlig, og de findes slet ikke isotopmærkede. Ingen internationale standarder beskriver dette entydigt i forhold til analyse af forgrenede PFAS-forbindelser. Det er kun de lineære forbindelser der kan kalibreres, så kvantificeringen af forgrenede forbindelser vil på nuværende tidspunkt være af meget tvivlsom karakter.

DIN 38407-42 skriver følgende om isomeri: "In the case of a positive result for a calibrated substance (unbranched), further signals occurring in the MS-MS chromatogram of the mass trace of a product ion of this analyte are regarded as branched isomers of the analyte."

Det vil sige, kun i tilfælde af positive resultater for den lineære isomer, kan man gå ud fra at der også er forgrenede isomerer til stede i en prøve, og forgreningerne er i øvrigt ikke identificeret eller på nogen måde korrekt kvantificeret.

Den standard, som MST henviser til (CEN/TC 230 - FprEN 17892) angiver 4,4-dimethyl-PFHxS (PFOS-isomer) og 4,4-dimethyl-PFHxA (PFOA-isomer) som retentionstidsreferencer som skal angive hvor forgreningerne starter for disse to PFAS-forbindelser. Alt fra og med 4,4-isomeren og starten af den lineære antages at være forgreninger af denne. Forgoreningerne skal kvantificeres overfor massen $499 > 80$, med kalibreringskurven for den lineære isomer, altså igen en tilnærmelse og ikke en korrekt kvantificering.

Ingen af Højvangs leverandører af standarder har tilkendegivet at det er muligt at købe disse to stoffer hos dem. Med stort besvær har vi fundet Perfluoro-4,5-dimethylhexane sulfonate og Perfluoro-5,5-dimethylhexane sulfonate (hos Wellington Laboratories).

I de senere år er man også blevet opmærksom på galdesyrener: TCDA (cas nr. 516-35-8), TCDCA (cas nr. 516-50-7) og TUDCA (cas nr. 14605-22-2) som kendte interferens på analysen af forgrenet PFOS. De eluerer relativt tæt på PFOS og danner også ionspor $499 > 80$.

Vil der dukke andre interfererende stoffer op i de kommende år?

Vi er også nødt til at se på hvordan PFAS fremstilles. Concawe Soil and Groundwater Taskforce skriver i Juni 2016 i rapporten "Environmental fate and effects of poly and perfluorated substances (PFAS)" følgende om PFOS: "In reality, PFOS is a mixture of linear (70%) and branched (30%) isomers of PFOS, depending on the production process."

Det anføres at før år 2001 blev PFOS produceret med en metode (ECF) som også resulterede i en ikke nærmere defineret blanding af andre lineære isomerer samt forgrenede isomerer. Efter 2001 anvendes primært en metode (FT) som kun resulterer i den lineære isomer og med veldefineret kædelængde).

Det vil sige at forgrenede isomerer må antages at være et fortidigt problem, som så vidt vi ved primært vedrører PFOS og PFOA, som var de mest almindelige PFAS'er.

Da det er de lineære isomerer som har de eftertragtede tekniske egenskaber formoder Højvang, at producenterne, i det omfang det har været muligt med ECF-metoden, har forsøgt at maksimere indholdet af lineær isomer.

Det er Højvangs erfaring med analyse af miljøprøver indeholdende meget store mængder PFAS, at langt størstedelen af en prøves PFAS-indhold udgøres af 2-4 lineære isomerer. At inkludere forgrenede isomerer vil derfor i praksis ofte kun forøge indholdet med nogle få procent (i værste fald op til 30%, hvis man skal tage udgangspunkt i litteraturen omkring fremstilling af PFAS).

Højvang afrapporterer kun lineære forbindelser og kan koncentrationsbestemme dem med de LD, Uabs og Urel som er angivet i KVALBEK for de 22 PFAS forbindelser for drikkevand og grundvand.

Højvang anvender desuden to forskellige underleverandører til PFAS-analyser, hvoraf kun én af dem oplyser PFAS som enten lineær eller forgrenet. Dette laboratorium oplyser det på PFOS og PFOA (se nedenstående snip af resultaterne fra en badevandsprøve, hvor Højvang dog har fjernet laboratoriets navn/Akkrediteringsnummer).

Analyseparameter	Resultat	Min	Max	Udenfor	D.L.	Metode/Reference	+/-
Perfluorbutansulfonat (PFBS)	<1 ng/L	-	-		1	#DIN 38407-42 mod. Swedac	30%
Perfluorhexansulfonat (PFHxS)	<1 ng/L	-	-		1	#DIN 38407-42 mod. Swedac	30%
PFOS, lineær	<0.2 ng/L	-	-		0.2	#DIN 38407-42 mod. Swedac	30%
PFOS, forgrenet	0.25 ng/L	-	-		0.2	#DIN 38407-42 mod. Swedac	30%
Perfluoroktansulfonsyre (PFOS)	0.25 ng/L	-	-		0.2	#Beregning Swedac 1006	-
Perfluoropentansyre (PFPeA)	<5 ng/L	-	-		5	#DIN 38407-42 mod. Swedac	30%
Perfluorhexansyre (PFHxA)	<5 ng/L	-	-		5	#DIN 38407-42 mod. Swedac	30%
Perfluorheptansyre (PFHpA)	<1 ng/L	-	-		1	#DIN 38407-42 mod. Swedac	30%
PFOA, lineær	0.68 ng/L	-	-		0.3	#DIN 38407-42 mod. Swedac	30%
PFOA, forgrenet	<0.3 ng/L	-	-		0.3	#DIN 38407-42 mod. Swedac	30%
Perfluoroktansyre (PFOA)	0.68 ng/L	-	-		0.3	#Beregning Swedac 1006	-
6:2 fluorotelomersulfonsyre (6:2 FTS)	<1 ng/L	-	-		1	#DIN 38407-42 mod. Swedac	30%
Perfluorbutansyre (PFBA)	1.1 ng/L	-	-		1	#DIN 38407-42 mod. Swedac	30%
Perfluoromonansyre (PFNA)	<1 ng/L	-	-		1	#DIN 38407-42 mod. Swedac	30%
Perfluordecansyre (PFDA)	<1 ng/L	-	-		1	#DIN 38407-42 mod. Swedac	30%
Perfluoroktansulfonamid (PFOSA)	<1 ng/L	-	-		1	#DIN 38407-42 mod. Swedac	30%
PFAS Sum (11)	<5 ng/L	-	-		5	#Beregning	-
PFOA, PFOS, PFNA og PFHxS Sum (4)	0.93 µg/L	-	-		0.0002	#Beregning Swedac	-

I denne prøve finder man slet ikke lineær PFOS, men hele 0,25 ng/L forgrenet PFOS. Med vores viden om produktion af PFOS og DIN 38407-42 i baghovedet, tør man så tro på at det er muligt kun at finde forgrenet PFOS i en prøve, uden det mindste spor af lineær PFOS?

Det er således vores overbevisning at man med tilføjelse af forgrenede isomerer løser et i praksis meget lille problem, samtidigt med at det åbner op for en ladeport af ukendte fejlkilder, som vil medføre flere falske positive prøver.

En faglig korrekt analyse af forgrenede PFAS-forbindelser er på ingen måde en triviell opgave i dag. Ved at indføre analyse af forgrenet PFAS-isomere, vil det blive være en bekostelig affære som i sidste ende slet ikke står mål med værdien for kunderne.

Referenceliste:

1. EPA 1633 (4. version (draft)): Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueours, solid, biosolids and Tissue Samples by LC-MS/MS
2. DIN 38407-42: Determination of selected polyfluorinated compounds (PFC) in water – Method using high performance liquid chromatography and mass spectrometric detection (HPLC/MS-MS) after solid-liquid extraction.
3. Concawe Report no. 8/16:2016: Environmental fate and effect of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS).
4. Chandramouli, B. (2019, November 21). *Bile acids interferences in pfas analysis*. SGS AXYS.
<https://www.sgsaxys.com/2019/11/15/bile-acids-and-other-interferences-in-pfas-analysis/>