



PFAS i organisk gødning – hvilke risici, og for hvem?

Plantekongres 2024
64. Bidrager organiske gødninger til PFAS-forurening?
Herning, 11. januar 2024

Xenia Trier, Lektor i analytisk miljøkemi
Sektion for miljøkemi og fysik
Institut for plante- og miljøvidenskab (PLEN),
Københavns Universitet

UNIVERSITY OF COPENHAGEN

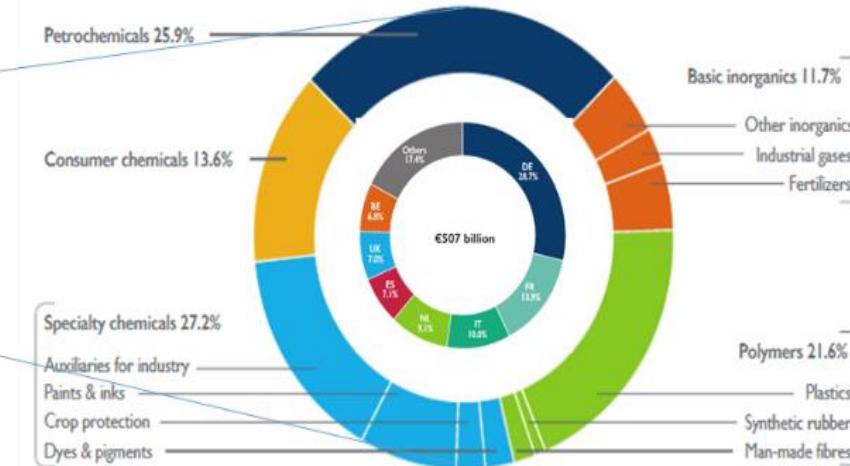


Udledningen af kemikalier stiger, til et miljø der allerede er forurenset

World chemical sales (3360 billion Euro in 2016)

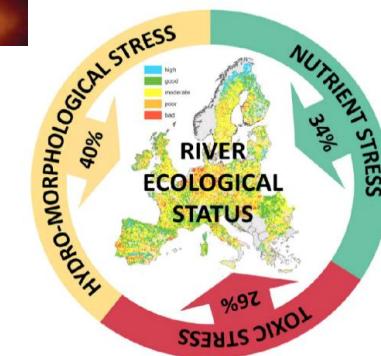


EU Chemical industry sales divided by sectors



Vi er omgivet af kemikalier – nogle naturlige andre syntetiske

- >100,000 syntetiske kemikalier brugt i større omfang¹
 - samt metaller og biotoksiner (fx. biopesticider!)
- Antallet og mængden af kemikalier stiger – forventet fordobling fra 2016 til 2030
- Samlede kemikalietryk afgørende - bioaktive kemikalier kan skade sundheden



¹ State and Outlook of the Environment (SOER), EEA, 2020 – chapter on chemical pollution

Per- og polyfluorede alkyl forbindelser (PFAS)

From the journal:
Environmental Science: Processes & Impacts

An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)[†]

Juliane Glüge,^{①, a} Martin Scheringer,^{②, b} Jan T. Cousins,^{③, b} Jamie C. DeWitt,^{④, c} Greta Goldenman,^{④, d} Dorte Herzke,^{⑤, e, f} Rainer Lohmann,^{⑥, g} Carla A. Ng,^{⑦, h} Xenia Trier^⑧ and Zhanyun Wang^⑨

^① Author affiliations

Abstract

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are of concern because of their high persistence (or that of their degradation products) and their impacts on human and environmental health that are known or can be deduced from some well-studied PFAS. Currently, many different PFAS (on the order of several thousands) are used in a wide range of applications, and there is no comprehensive source of information on the many individual substances and their applications. Here we provide a broad overview of many use categories where PFAS have been

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/em/d0em00291g#!divAbstract>

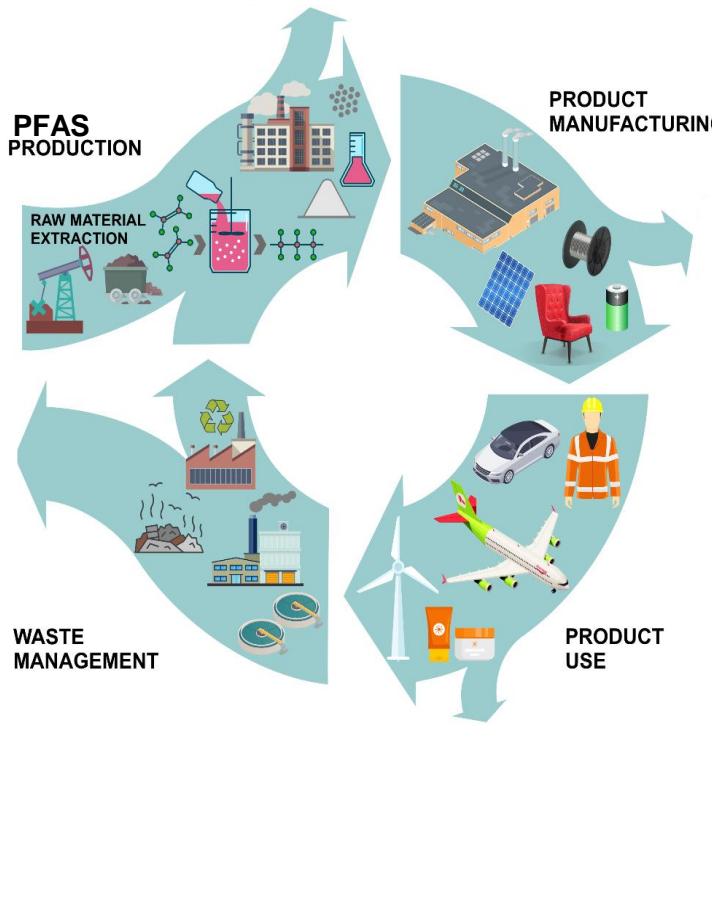
> 10.000 stoffer i >200 typer anvendelser



EEA-ETC report on '**Systemic view on fluorinated polymers in a circular, low carbon and non-toxic economy**' (2021)



PFAS kilder og spredningsveje



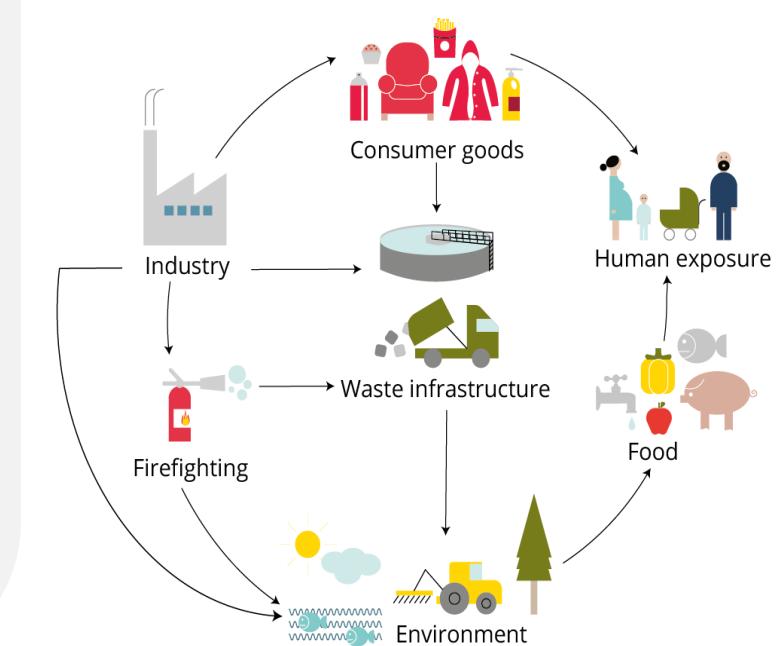
Primære kilder til PFAS i miljøet

- Brandskum: træning, lufthavne
- Metal belægninger fx forkromning
- Produktfremstilling - tekstiler/træ, coatings, maling, elektronik mm
- Kemikalie syntese (fx fluorpolymerer)
- Rensningsanlæg
- Lossepladser
- Genanvendt slam/organisk gødning

Spredt via luft/vand/støv/jord/produkter

Primære humane eksponeringsveje

- Fødevarer, drikkevand, arbejdsmiljø, samt via produkter, støv, mm..
- Nuværende PLUS tidligere brug, ophobet i miljø og produkter



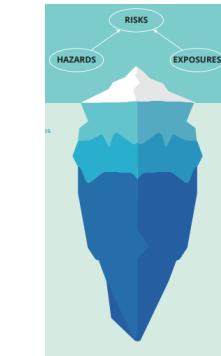
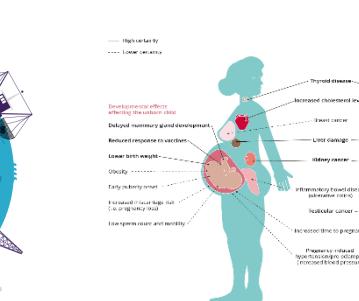
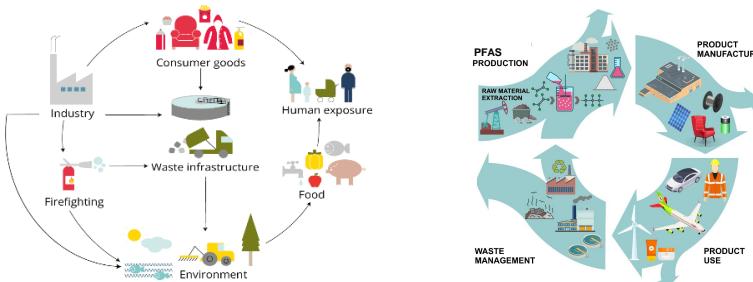
Glüge et al. (2020): An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/em/d0em00291g#!divAbstract>

ETC/WMGE report (2021): [Fluorinated polymers in a low carbon, circular and toxic-free economy](#)

EEA (2019): [Emerging risks in Europe – PFAS](#) and EEA (2019): State and Outlook of the Environment 2020



Hvad er bekymringerne: Forskellige beviser for PFAS' skadesvirkninger



- PFAS forurening findes overalt på kloden, i alle mennesker
- I praksis umuligt at analysere og karakterisere toksiciteten af flere tusinde PFAS^{1,2}
- Emissioner langs livscyklerne^{1,3,4}: produktionsfasen (fx. fluoropolymerer), brugsfasen (fx. PFOS i brandslukningsskum, fødevarekontaktmaterialer), affalds/genanvendelsesfasen (fx. F-gaser, tekstiler)
- PFAS og deres nedbrydningsprodukter er persistente => PFAS ophobes i mennesker og miljø¹
- Toksiske – forskellige effekter (fx. immunotox/kræft/kolesterol/hormonforstyrrende), cocktail effekter^{1,3}
- Forurening og skader fra PFAS er irreversibel
- Koster dyrt – sundhedseffekter, beskadigede økosystemer og services, rensning af vand/jord, hus priser^{1,3}

¹ Kwiatkowski et al.(2020): [Scientific basis for managing PFAS as a chemical class](#)

² Glüge et al. (2020): [An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances \(PFAS\)](#)

³ EEA (2019): [Emerging risks in Europe – PFAS.](#)

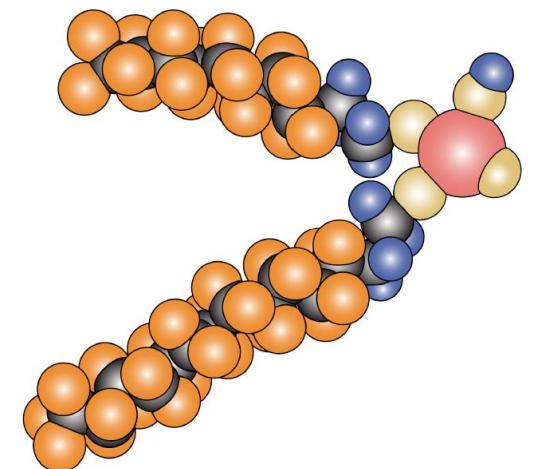
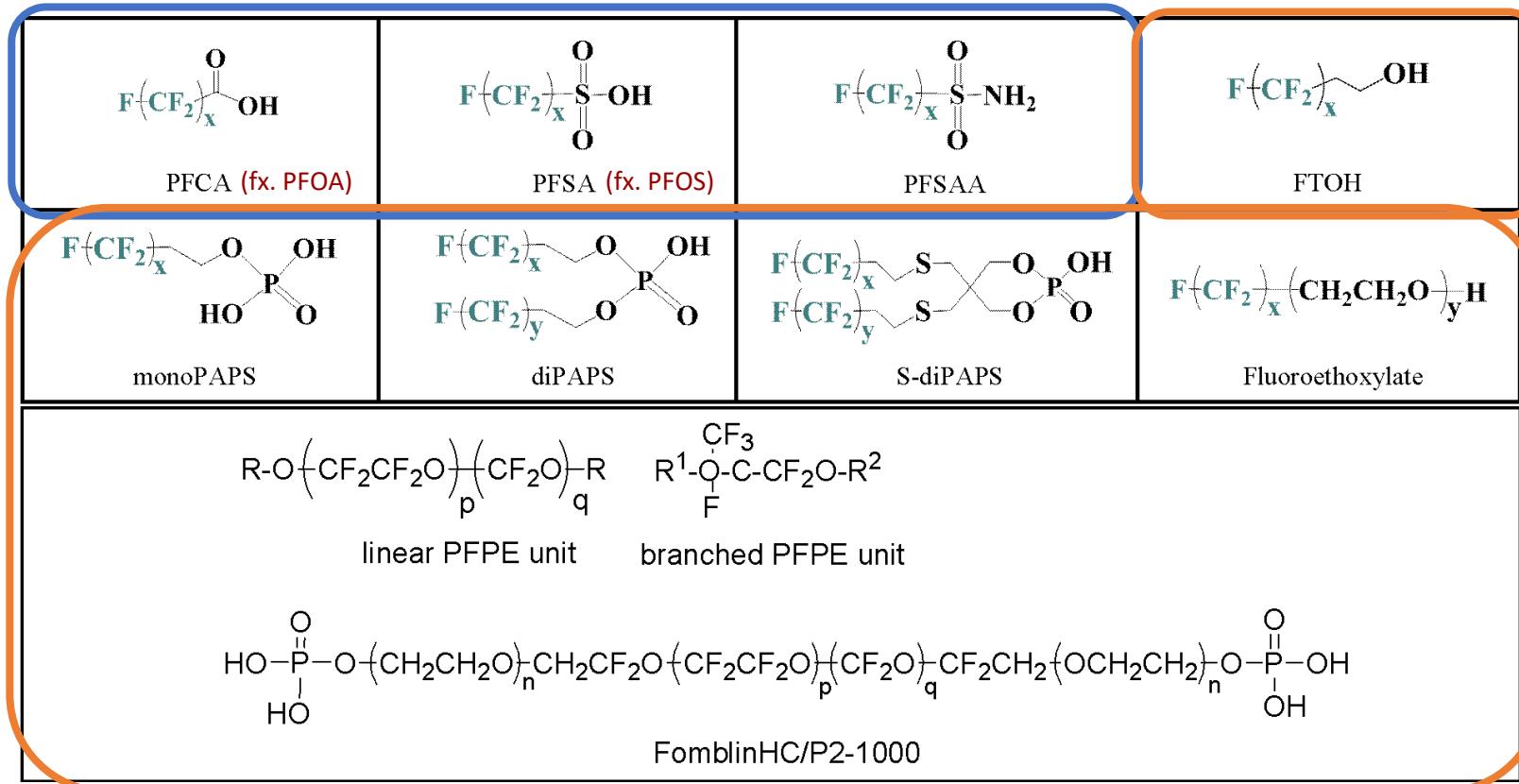
⁴ ETC/WMGE report (2021): [Fluorinated polymers in a low carbon, circular and toxic-free economy.](#)

⁵ 2019, Nordic Council of Ministers (2019).[The cost of inaction: A socioeconomic analysis of environmental and health impacts linked to exposure to PFAS](#)

⁶ MacLeod et al. (2014): [Identifying chemicals that are planetary boundary threats](#)

Poly og per-fluorerede alkyl forbindelser (PFAS)

- Polyfluorede -----> perfluorerede syrer
- Lange fluorkæder ($\geq C_F 6$): ophober sig i jord, mennesker og dyr
- Korte fluorkæder ($< C_F 6$): ophober sig i vand (og luft)



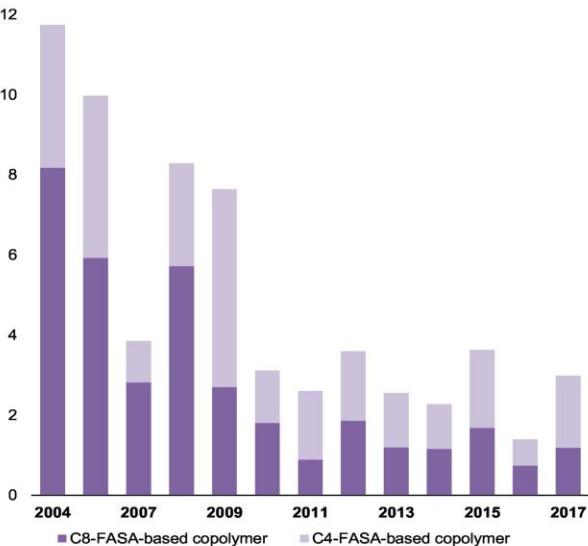
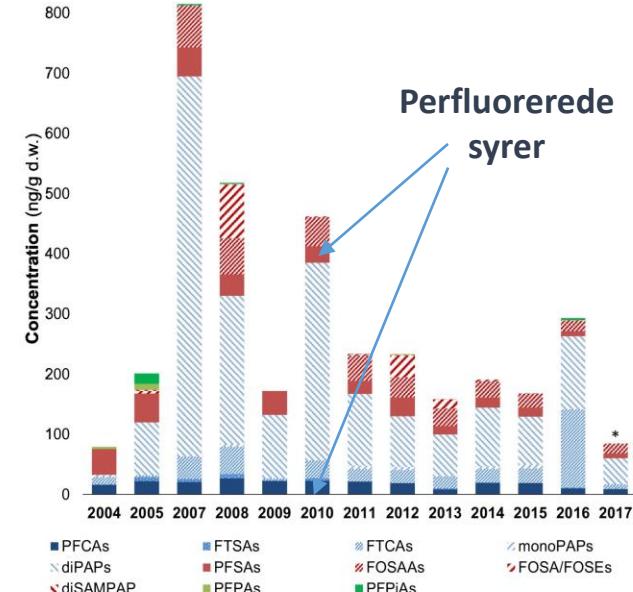
PFAS i slam - Sverige

- Forskellige slags PFAS
 - PFAS_{22} udgør en mindre del
 - Størst andel af polyfluorerede PFAS, og derudover fluorpolymerer der kan nedbrydes til perfluorede syrer (PFCA/PFSA)
- Variation mellem byer
- Faldende koncentrationer over tid
 - Sum af PFAS_{2017} : 100-200 ng/g (ug/kg)

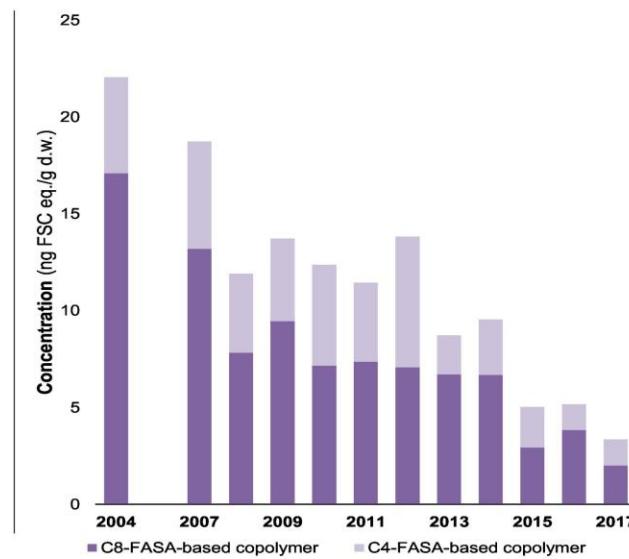
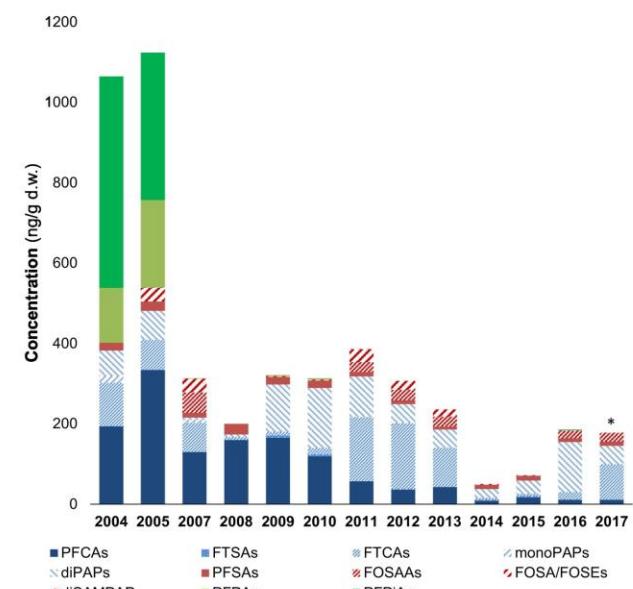
=> **PFAS₂₂ underestimerer PFAS mængden i slam, der kan ophobes i jord, planter, foder, biota og vand**

Fredriksson et al. (2022) Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in sludge from wastewater treatment plants in Sweden — First findings of novel fluorinated copolymers in Europe including temporal analysis: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896972045041>

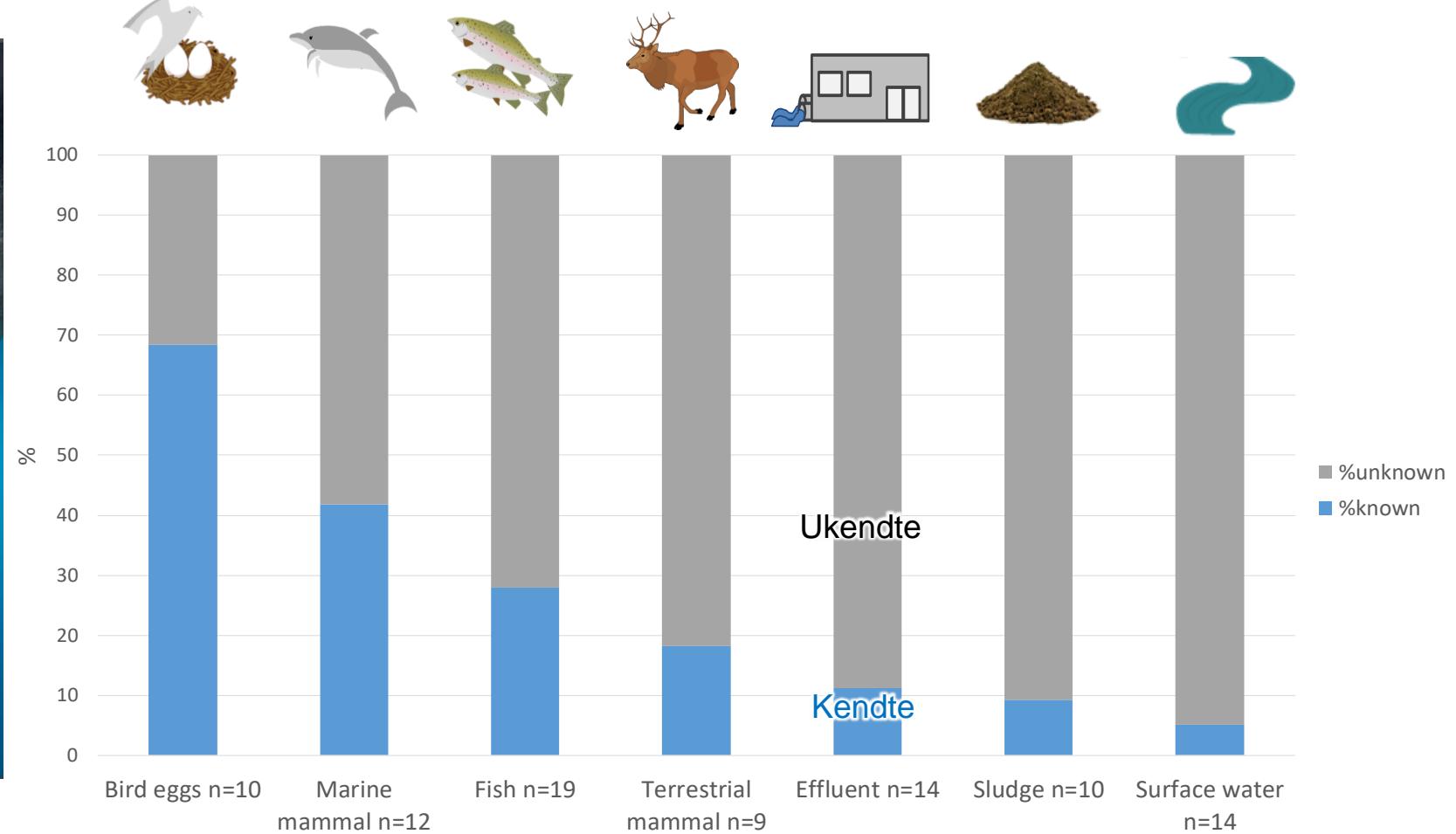
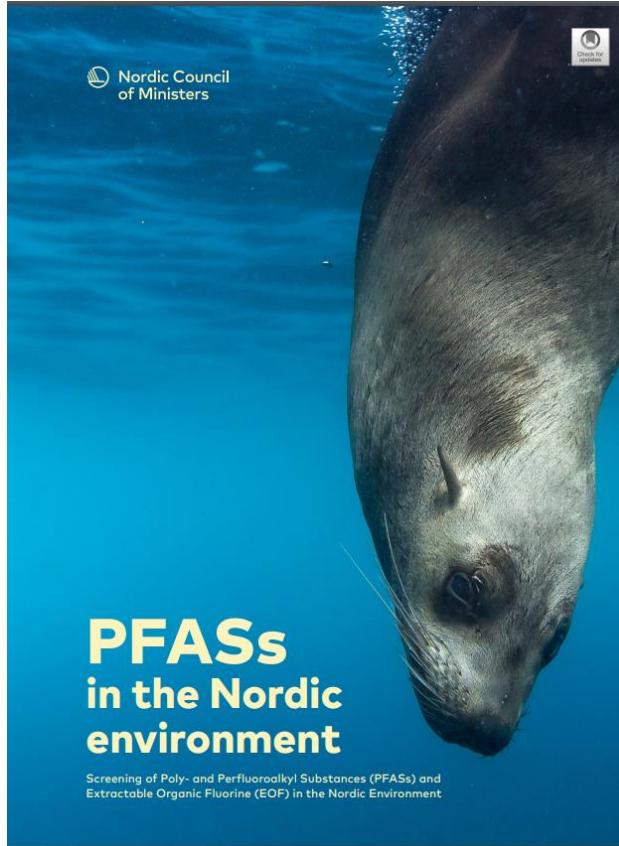
Stockholm



Borås



PFAS screeninger i det nordiske miljø – kendte vs. ukendte PFAS



⁸ PFAS in the Nordic environment (2019): <https://norden.diva-portal.org/smash/get/diva2:1296387/FULLTEXT01.pdf>

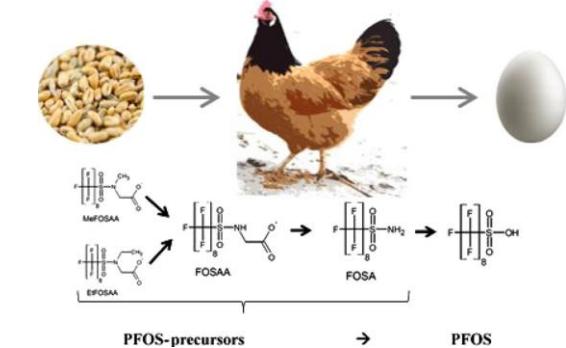
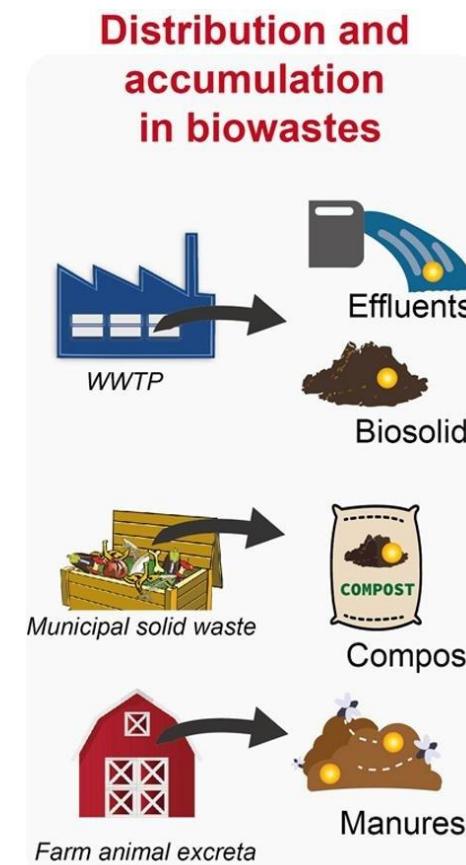
Optag af kemikalier fra jord til vand og foder

Hvor befinder kemikalierne sig i miljøet

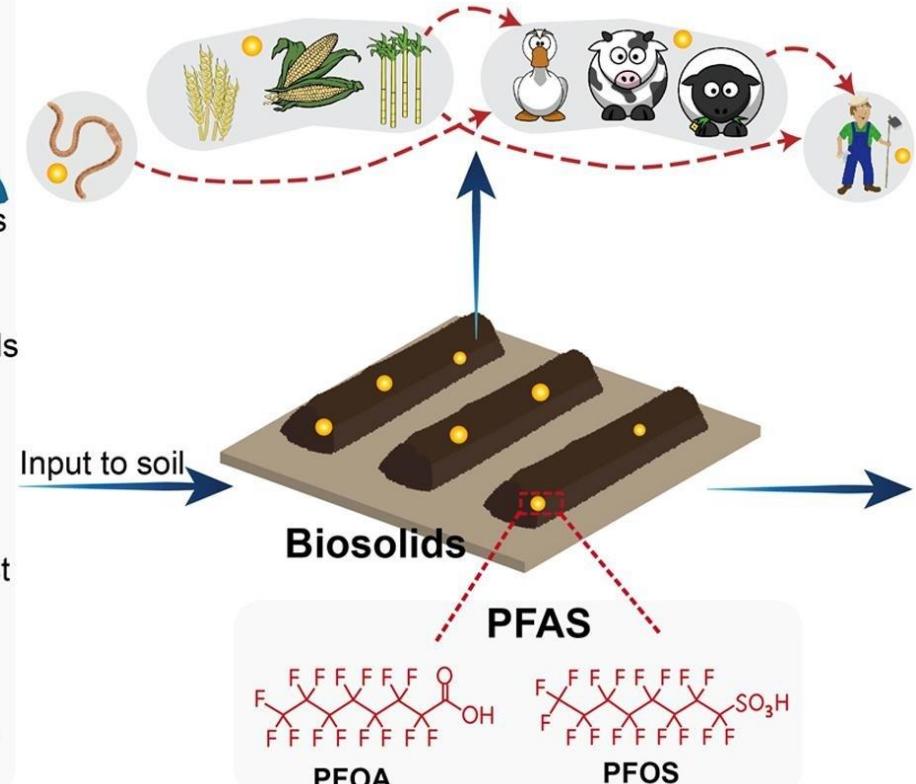
- Ikke vandopløselige på jord, i slam, på overflader, delvist optag i planter
- Vandopløselige (kortkædede) i overfladevand, grundvand, optag i planter

Optag via

- Foder, inkl. afgræsning af planter med kemikalier (fx PFAS) der sidder på overfladen
- Indtag af jord fra rodfrugter, på partikler i vand
- Indtag af vand – overfladevand og grundvand (mennesker)

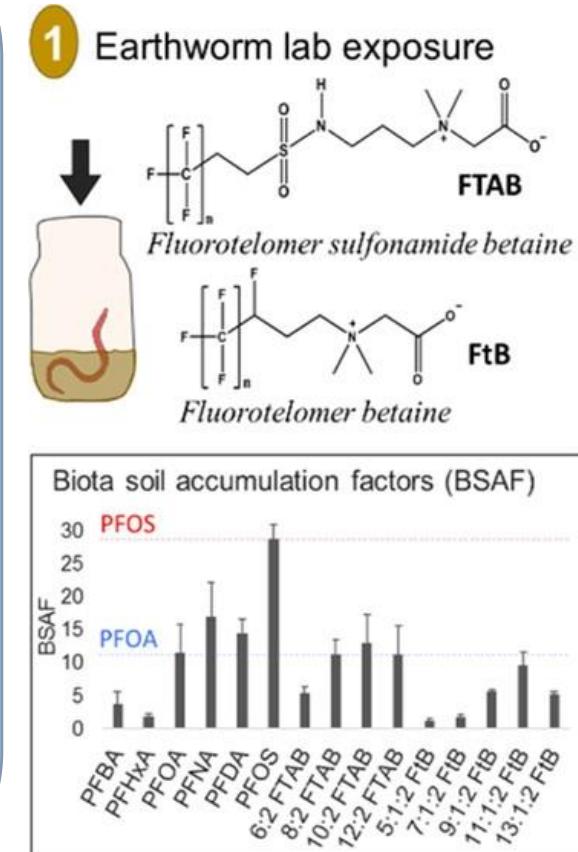


Bioavailability



Ophobning af PFAS og organohalogener i orme

- Orme optager og ophober PFAS og halogenerede flammehæmmere fra organisk gødning spredt på landbrugsjord (PFAS: 2.0 - 6.6 ug/kg i jord)
 - 49 organiske stoffer(20 PFAS/29 Halogenerede flammehæmmere, HFRs), analyseret i biosolids, biosolids-behandlede jorde og i orme eksponerede til Jorden
 - Biosolid applikationer bidrog til stigning af perfluorede syrer og HFS i jord, og deres bioakkumulering i orme
 - Summen af PFAS i orme fra biosolid-behandlede jorde: 9.9 til 100 ng/g d.w. (kontrol: 1.8)
 - Middelværdier forhold mellem biosolid-behandlede jorde/kontrol jorde:
Sum af PFSAs (6.6 ± 1.7) og PFCAs (1.9 ± 0.60) ng/g d.w
 - PFNA (14) >> PFOS (2.9) > PFOA (2.3) > PFDoA (2.3) > PFHxA (2.2) ng/g d.w
- Organismen fx. orme der ikke kan metabolisere polyfluorerede PFAS ophober de oprindelige PFAS; organismer der kan metabolisere ophober nedbrydnings-produkterne (perfluorerede syrer, PFCA og PFSA)

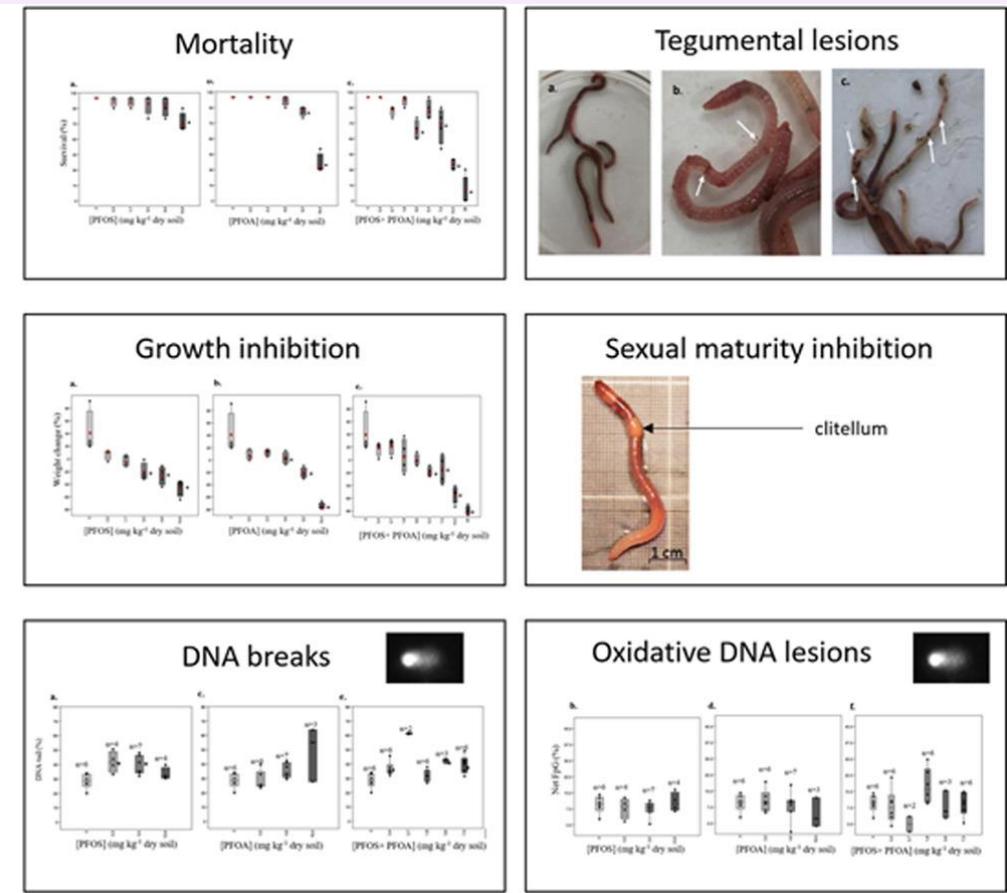
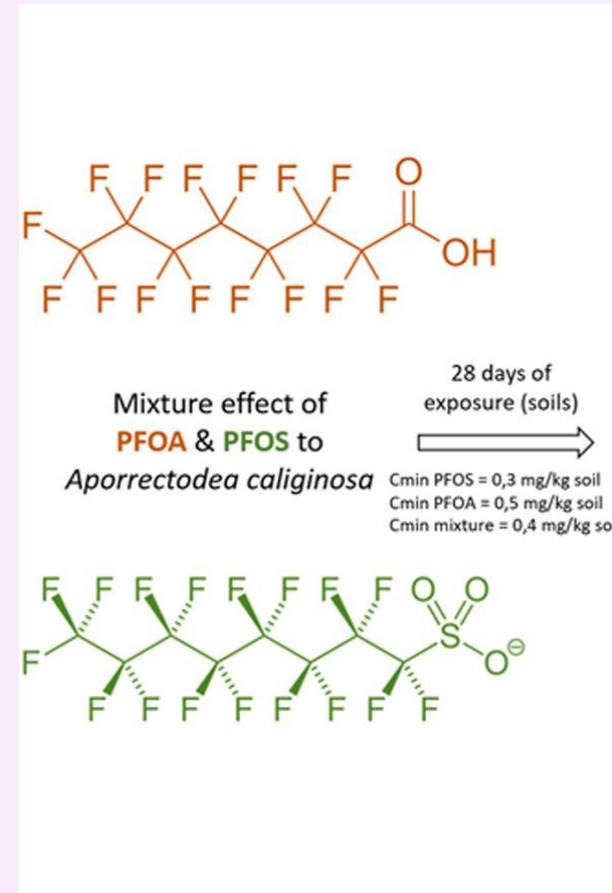


Navarro et al., 2016: Bioaccumulation of emerging organic compounds (perfluoroalkyl substances and halogenated flame retardants) by earthworm in biosolid amended soils":
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935116301670>

Effekter af PFOA og PFOS på orme

PFOA og PFOS skader
orme i jord (0.3-0.5 mg/kg),
og der ses cocktail effekter

- øget dødelighed
- reduceret vækst
- DNA skader
- hormonforstyrrende
- misdannelser



Delor et al., 2023, "Ecotoxicity of single and mixture of perfluoroalkyl substances (PFOS and PFOA) in soils to the earthworm *Aporrectodea caliginosa*": <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026974912301223X>

Økonomiske omkostninger ved PFAS

- Koster dyrt:**
For PFAS₄ : 2.8 – 4.6 mia euro/år i de nordiske lande,
52-84 mia EUR/år i Europa
(primært sundhedseffekter)
- Dyrt at rense drikkevand for persistente/mobile PFAS (fx TFA):**
ca 1 euro/m³ (ZeroPM)
- Dyrt/praktisk umuligt at rense jord for PFAS**
- Landmænd rammes ved ikke at kunne sælge forurenede fødevarer, fx æg, mælk, kød**
- Andre omkostninger for samfundet – sundhed, kontrol, tab af resourcer (drikkevand) mm**

A Partial Estimate of Maine's PFAS Costs

State commitments to date

	dollars (in millions)
Fund to address PFAS contamination (see article for details)	60.0
DEP for water sampling and private drinking water treatment systems--includes 17 new positions	22.2
DEP for contract laboratory capital investments	3.2
DACF for farm sampling, technical and financial support--includes 8 new positions	13.0
DHHS for state health and environmental testing laboratory equipment/positions/supplies	1.6
MDIFW for wildlife testing and one new position	0.6

State commitments using federal (American Rescue Plan) funds

DEP for wastewater infrastructure assistance (can include PFAS treatment)	22.0
DHHS for drinking water infrastructure assistance (can include PFAS treatment)	25.0
DEP for sampling and private drinking water treatment systems	5.0

Utility expenditures planned or completed

Public water system costs for first round of state-mandated testing (estimated)	0.3
Research pilot in PFAS wastewater treatment at Anson-Madison Sanitary District	0.8
Increased sludge disposal costs for six urban sewer districts (MEWEA)	2.2
PFAS utility filtration systems (estimated by the firm Bluefield Research for 2022-2030)	42.5

Federal expenditures to date

Department of Defense for PFAS cleanup in Maine	18.0
Federal CDC grant for increased toxicology staffing	0.4
	\$216.8

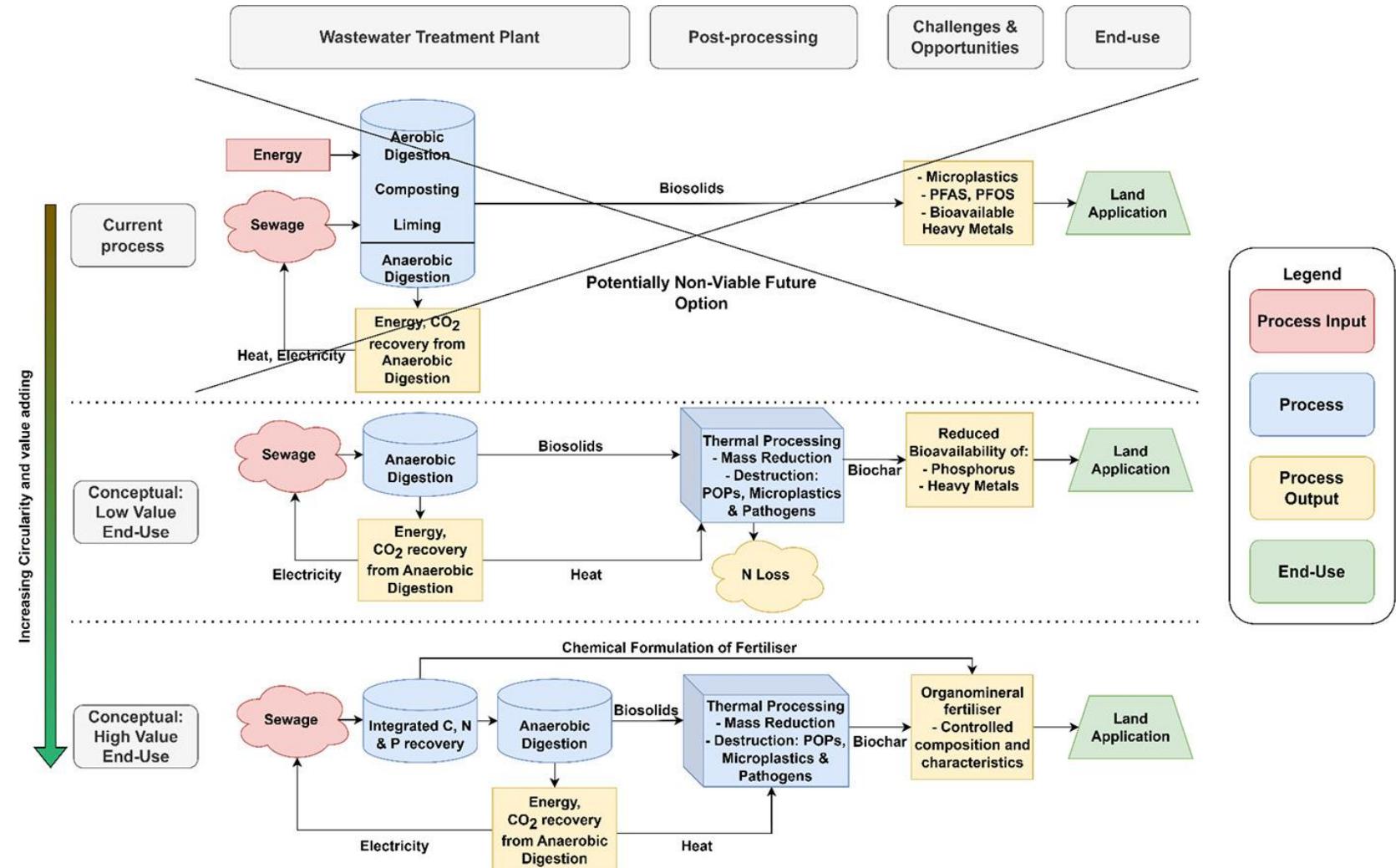
Sources: March 2022 summary provided by the Maine Department of Administrative and Financial Services; Department of Defense "PFAS Cleanup: Schedule, Status and Cost Estimate," July 2022; Maine Water Environment Association ("Biosolids Disposal Costs: Compiled Data from Selected Utilities"); Bluefield Research (interview); direct inquiries.

Acronyms: DEP (Maine Department of Environmental Protection); DACF (Maine Department of Agriculture, Conservation and Forestry); DHHS (Maine Department of Health and Human Services); MDIFW (Maine Department of Inland Fisheries and Wildlife).

<https://themainemonitor.org/the-price-of-pfas-forever-chemicals-generate-boundless-costs/>

Hvordan kan vi undgå at sprede problematiske kemikalier via organisk gødning?

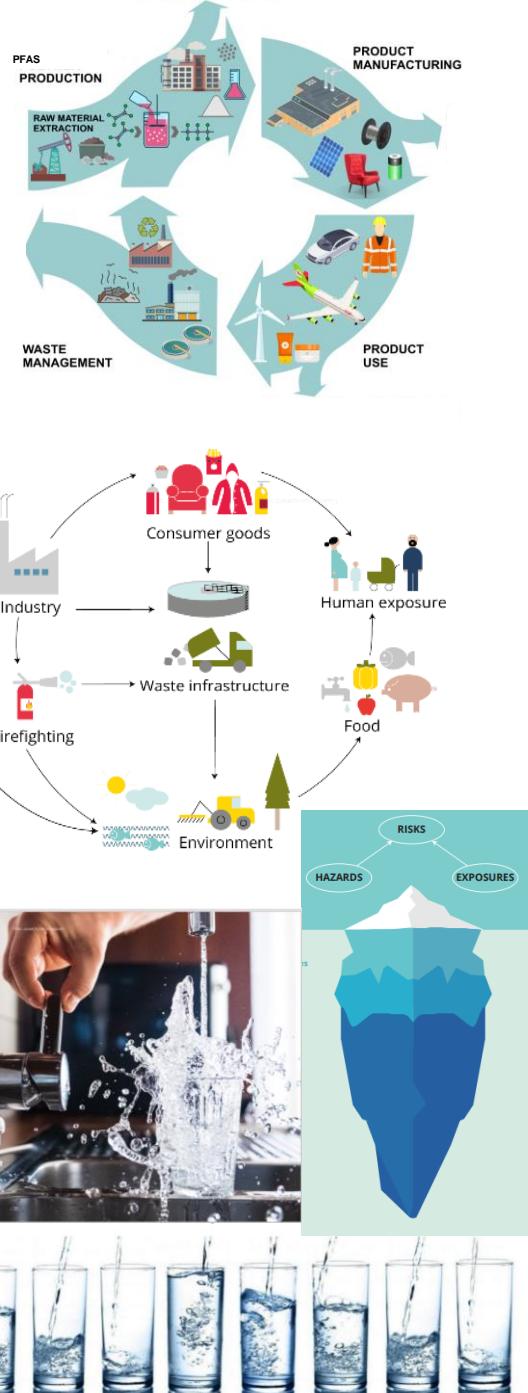
- Undlad direkte brug af organisk gødning forurennet med kemikalier
- Udvinde næringssalte - og energi – til biochar
- .. eller undlad brug af persistente og bioaktive kemikalier => lettere at håndtere genanvendte produkter



Marchuk et al. (2023) Biosolids-derived fertilisers: A review of challenges and opportunities":
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969723011713>

Konklusioner og outlook

- Tusindvis syntetiske/naturlige kemikalier er i slam/organisk gødning
 - i høje (ug til mg/kg) sum koncentrationer
 - PFAS₂₂ underestimerer PFAS total i slam
- Ja - spredning af kemikalier på landbrugsjord bidrager til forurening af fødevarer, mennesker og natur og vand; afhænger af typen af PFAS
- Kemikalier, fx. PFAS, i organisk gødning overføres/ophobes i foder og vand
- Skadelige effekter af enkelte/cocktails af PFAS på orme og andre dyr
- Omkostningerne ved PFAS er høje for samfundet og for landmanden
- Forurening kan undgås ved
 - ikke at sprede kemikalieholdigt slam på marker/arealer
 - Udvinde/genanvende næringsstoffer i organisk gødning
 - **fjerne kilderne => EU restriktion og/eller dansk forbud mod PFAS?**



Tak for opmærksomheden!



UNIVERSITY OF
COPENHAGEN

Xenia Trier

Associate Professor

Project coordinator of ARAGORN / EU Horizon Soil Mission Project 2023-2027

[Aragorn Horizon \(aragorn-horizon.eu\)](http://Aragorn Horizon (aragorn-horizon.eu))

University of Copenhagen

Department of Plant and Environmental Sciences
Section for Environmental Chemistry and Physics
Thorvaldsensvej 40
Frederiksberg C

DIR +45 35 33 51 63

xt@plen.ku.dk



aragorn

ACHIEVING REMEDIATION AND
GOVERNING RESTORATION OF
CONTAMINATED SOILS NOW



Bidrager organiske gødninger til PFAS-forurening?

hvor meget vil vi 'betale' for forsigtighed?

Jakob Magid

UNIVERSITY OF COPENHAGEN



CRUCIAL - Closing the Rural-Urban Nutrient Cycle - Investigations through Agronomic Long-term experiments

Siden 2003 har vi hvert år anvendt forskellige affaldsmaterialer, i nogle behandlinger i både høje og urealistisk høje mængder for at teste jordens modstandsdygtighed og kunne vurdere cocktaileffekter af uønskede komponenter, som f.eks.

tungmetaller, medicinrester, mikroplastik, xenobiotika, udvikling af antibiotikaresistens

Trods bevidst overskridelse af lovmaessige grænsen for udbringning (>200 år på 20 år), har vi hidtil ikke været i stand til at identificere stressreaktioner i jorden

Vi har observeret, at tilsætning af komposteret husholdningsaffald og spildevandsslam har resulteret i en række positive effekter

I dag forstår vi bedre hvor meget jorden hjælper os

Vi mener at vi bliver nødt til at basere os på jordens/økosystemets hjælp i en cirkulær økonomi..

Vi må finde en balance mellem risikominimering og bæredygtighed. OG overveje hvor høj en pris vi vil betale for forsigtighed..

Hvor store mængder PFAS taler vi om i organiske gødninger?

Koncentrationsmålinger

Fra 215 analyser af PFAS₂₂ i DK spildevandsslam er 50% percentilen 22,9 µg/kg tørstof

I et igangværende EU projekt (LEX4BIO) er der bestemt ≤50 - <450 µg/kg tørstof ekstraherbart OrganoFluorine (EOF) i husdyrgødninger (høje værdier fundet i hønsemøg), men der er ingen viden om danske forhold

For DK spildevandsslam kan vi estimere mængden af udbragt PFAS₂₂:

Gennemsnitskoncentrationen sættes (konservativt) til 25 µg/kg tørstof

Ifølge affalds databasen (LBST) blev der i 2020 udbragt noget mindre end 350000 tons til landbrugsjord i DK, indeholdende ca. 20% tørstof - svarende til 70.000 tons tørstof.

Estimeret udbringning af PFAS₂₂ til landbrugsjord i 2020 i 70.000 tons tørstof = **1.75 kg PFAS22**

I MST's kortlægning af brancher der anvender PFAS blev det for 2016 estimeret at der (ekskl. teflon) blev importeret / produceret **20-40 tons** PFAS

Undersøgelse af PFAS udvaskning til grundvand i CRUCIAL forsøget - Helene Draborg, Katerina Tsitonaki –WSP - 2023

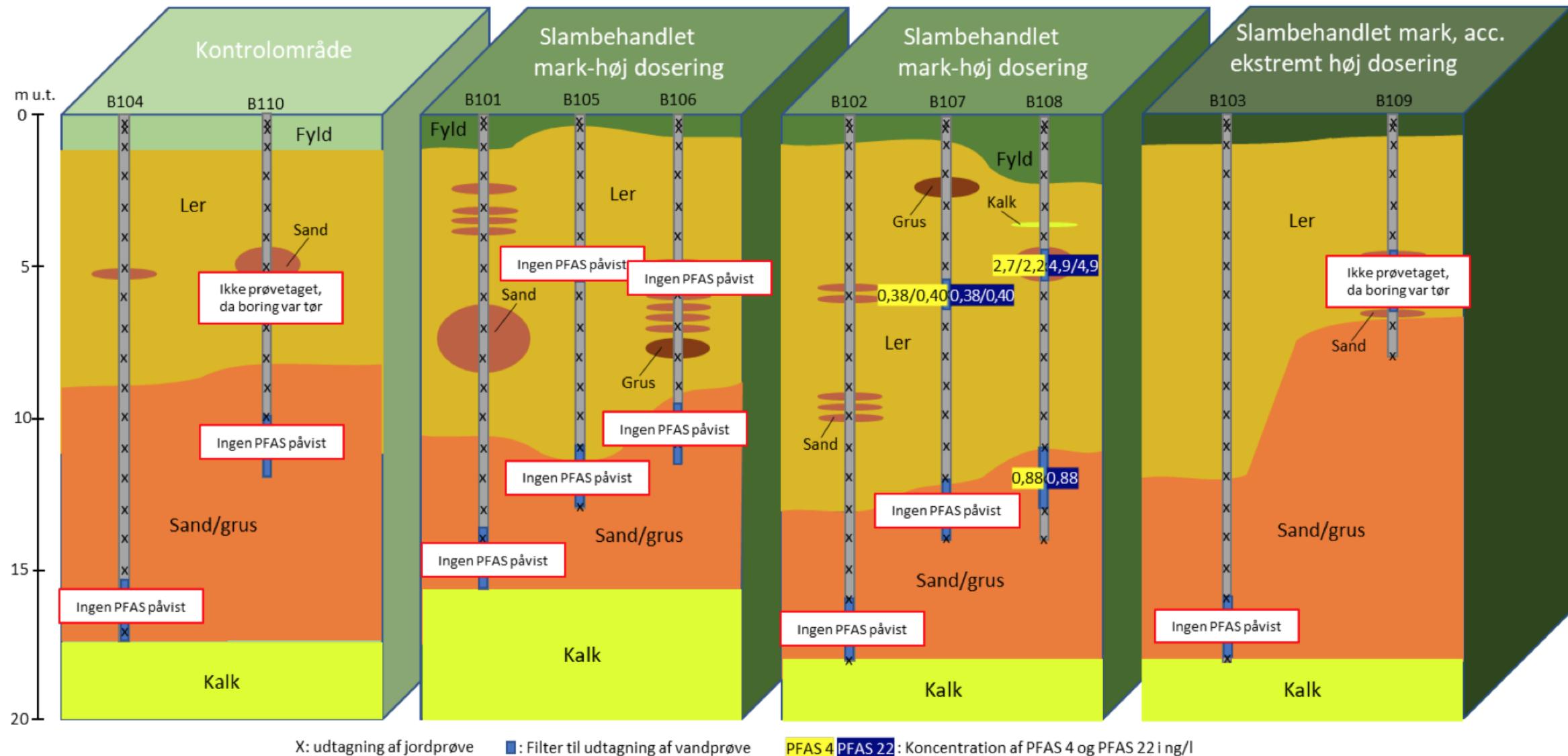
- Måling af PFAS i jord og vand fra forsøgsmarker
- Måling af PFAS i slamprøver fra CRUCIAL arkivet



GRUNDVANDS PRØVER

----- ca. 75 års lovlig tilførsel -----

ca. 200 års lovlig tilførsel



Figur 6.2: Konceptuel model for summen af 4 PFAS (gul) og 22 PFAS (blå) påvist af ALS/Eurofins i vandprøver fra B101-B110, som er placeret i de fire mark-plots. Bemærk at x-aksen ikke er målfast.



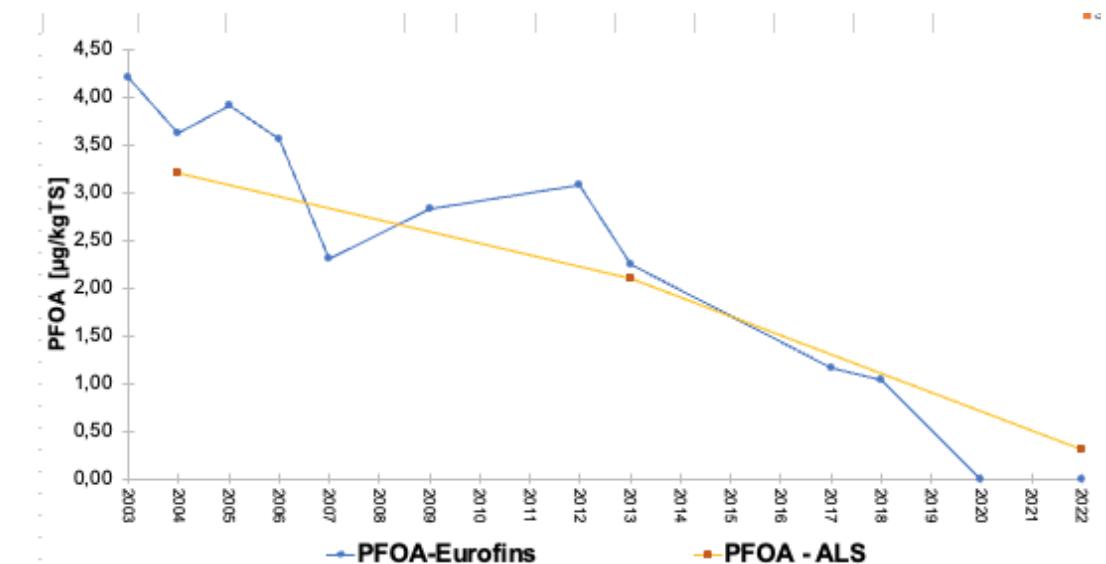
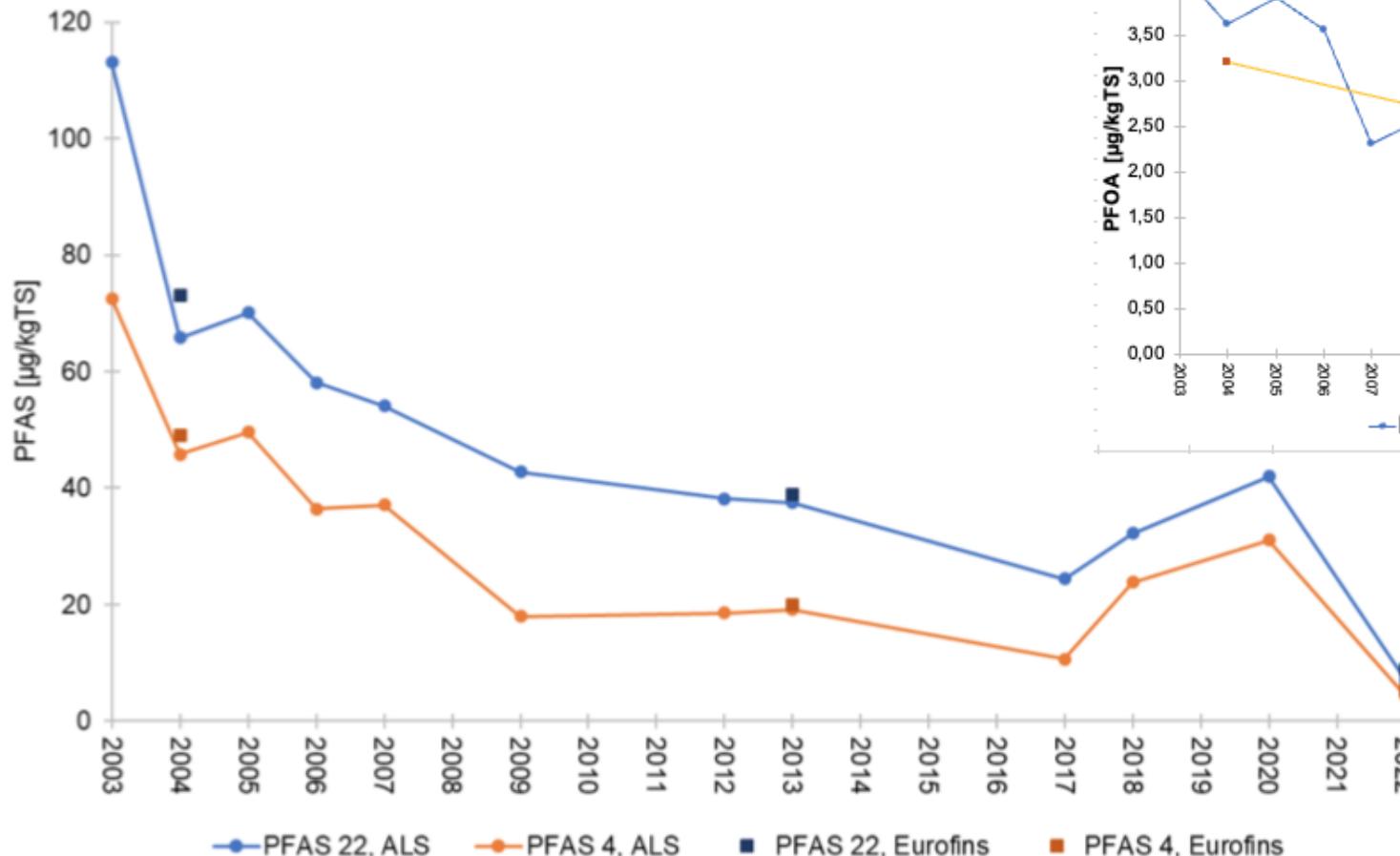
Det blev vurderet at nedsivningen var ca. 525-1650 gange lavere end de forventede værdier der kan beregnes på baggrund af de målte jordkoncentrationer.



Det skyldes utvivlsomt at der forekommer en meget større binding i jord og det underliggende sediment end forventet.

Denne binding – som vi også kalder aldring – har vi brug for at forstå langt bedre hvis vi skal kunne vurdere risikoen i DK

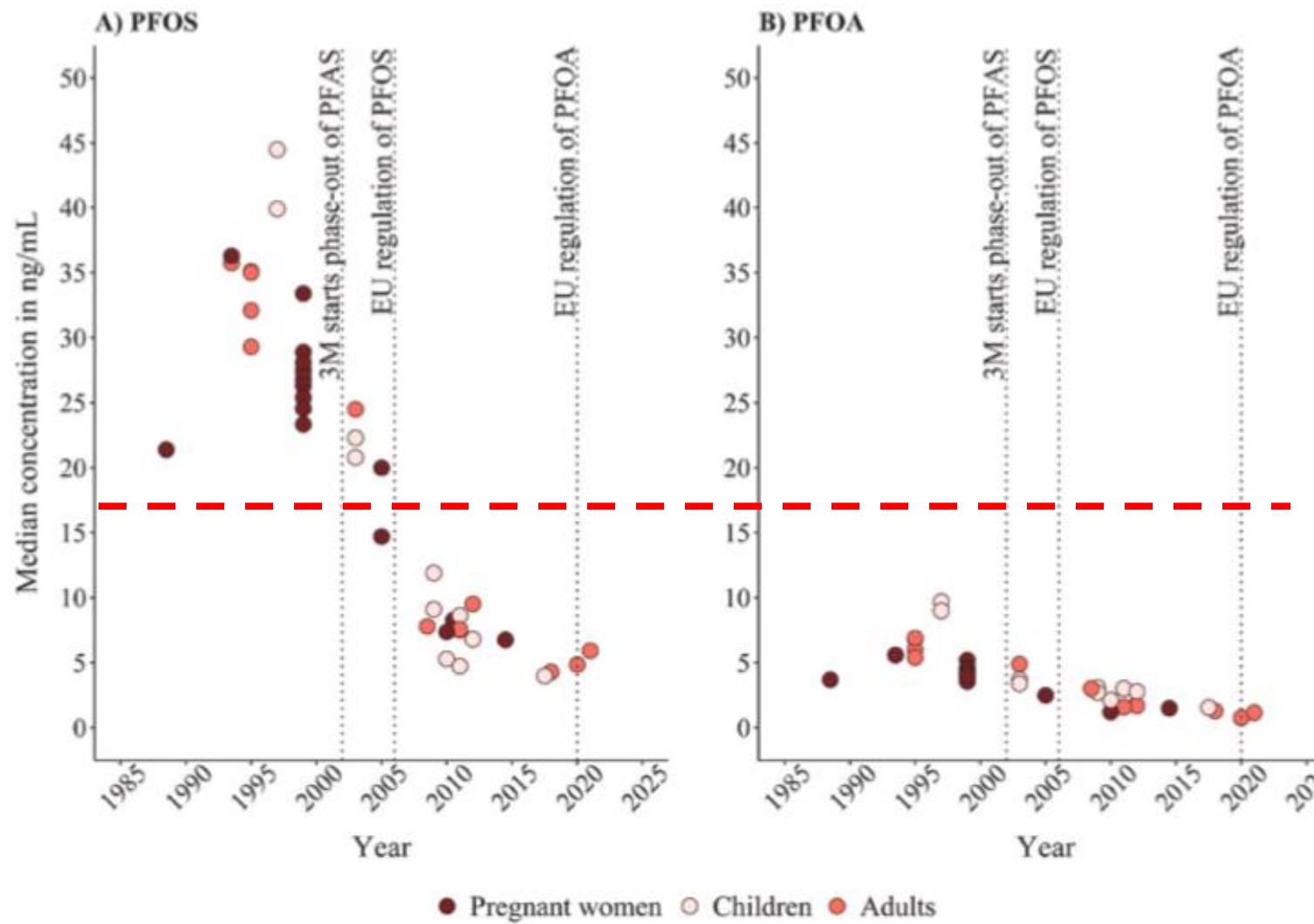
Spildevandsslamprøver fra Avedøre (350.000 PE) taget fra CRUCIAL-arkivet



Der ses tydelig effekt af restriktioner for brug af PFOS og relaterede stoffer i 2004

Figur 7.7.1: Summen af 22 og 4 PFAS i spildevandsslam udbragt på CRUCIAL markerne i perioden 2003-2022.

Sammenfatning af danske studier med over 18.000 voksne (inkl. gravide) og børn



EFSA's estimerede
blodværdier for at undgå
PFAS' helbredseffekter

Hull SD et al (2023)
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117036>



Derivation of cut-off values for PFAS in sewage sludge Revised edition

Environmental Project
no. 2232
March 2023

15 µg PFAS4/kg vil som input i FOCUS modelberegninger resultere i grundvandskoncentrationer, som ligger minimum 1000 gange under grænseværdien på 2 ng PFAS4 /L efter en 20 årig simuleringsperiode.

Det er desuden minimum en faktor 10 under de øvrige kriterier der er vurderet

MST fastholder indtil videre en grænseværdi på **10 µg** PFAS4/kg

Dette vil betyde at ca. 100-120.000 tons slam som i dag anvendes skal bortskaffes/behandles

Estimerede direkte ekstraomkostninger til dette vil beløbe sig til 50-120 mio kr årligt

Behandlede produkter..

Gennem potteforsøg har vi undersøgt den umiddelbare P-virkning fra behandlede slam produkter, mens den langsigtede (foreløbigt 4 års virkning) er undersøgt gennem rammegeforsøg

Ved opvarmning af spildevandsslam flokkuleret med Fe/Al (og indeholdende Ca) fremmes dannelse af mere eller mindre vel-krystallinske P mineraler med lav opløselighed og lav plantetilgængelighed



Mens spildevandsslam fra forskellige anlæg viser en effekt op til 100% af TSP over længere tid, ses at

- Aske leverer ca. 25-30% af P sammenlignet med TSP
- Biochar af kemisk fældet spildevandsslam har ringe (0-10%) effekt

Risiko vs Bæredygtighed

En konservativ miljømæssig
risikovurdering

ovenpå en konservativ Human Helbreds
Risikovurdering (acceptabel
koncentration 2 ng/l i drikkevand)

som resulterer i en acceptabel
koncentration i ressourcerne på ca. ≤ 0

Forbud mod udbringning af større dele af slamressourcen – og
hvad så med husdyrgødning og andre ressourcer?

Behandling (til aske eller biochar) medfører tab af gødningsværdi
(P og N), emissioner (GHG og partikelforening både lokalt og
globalt) og betydelige direkte omkostninger (50-100 mio kr årligt)

Står omkostningerne ved risikoreduktion mål med omkostninger
vi i øvrigt er villige til at betale for at undgå risiko ?



Både udledning af PFAS og tab af bæredygtighed har helbredsmæssige implikationer og
kan give anledning til tab af 'quality adjusted life years' (QALY)

Hvad er 'prisen' for forsigtighed?

Vi har brug for at balancere risici mod tab af bæredygtighed --> et tværfagligt forskningsområde..

Beslutningstagere vil (forståeligt nok) ofte tendere mod at være forsigtige, fremfor at vælge at recirkulere

Derfor er det vigtigt at estimere omkostninger ved at undgå risici og sammenligne med hvad befolkning, politikere og myndigheder ellers er villige til at acceptere for lignende situationer

Min bedste vurdering..

Ved udfasning/begrænsning af brug af spildevandsslam vil effekten på PFAS i miljøet vil være meget begrænset, og næppe kunne måles

Der vil være betydelige direkte og indirekte omkostninger ved at begrænse recirkulering til landbrugsjord

Tak for opmærksomheden