

# PROBLEMATISKE FLUORSTOFFER OVERALT

**Fluors industriskabte binding til carbon (C-F) er blandt de stærkest mulige.**

**Det gør fluor-organiske stoffer uhyre anvendelige og holdbare, men gør dem samtidigt til "evighedskemikalier" i miljøet uanset om de stammer fra kølegasser, regntøj, stegepander eller pesticider.**

**M**ediernes rapporter om forureningen med fluor-organiske stoffer som PFAS minder os om tidligere miljøforureninger med tungmetaller (for eksempel kviksølv) og klorerede kulbrinter (DDT og PCB), der florerede i 1960-1980'erne og som stadig den dag i dag trækker spor i udviklingslandene. Siden er mange flere miljøfremmede stoffer dukket op, så myndighedernes samlede analysepakke i dag dækker flere hundrede. Men, der er mange flere derude, som vi enten ikke måler på eller er ukendte for os.

Fokus er lige nu på fluor-organiske stoffer, som er forskellige kæder og ringformede carbonmolekyler, hvor bindinger til fluor er etableret på et eller flere steder. De mest velundersøgte stoffer indenfor

PFAS (perfluor- og polyfluoralkyler) er perfluoroktansulfonsyre (PFOS) og perfluoroktansyre (PFOA) med otte carbonatomer i kæden. Men der undersøges for flere navngivne PFAS-forbindelser med 2-12 carbonatomer i kæden, heriblandt trifluoreddikesyre (TFA) med blot to. Andre er fluorholdige kølegasser og pesticider, som over de seneste 20-30 år har afløst klorholdige kølegasser og pesticider (som DDT), fordi de som bekendt viste sig at være skadelige for miljøet. Men nu lader historien desværre til at gentage sig med fluor-organiske stoffer.

Jeg er ferskvandsøkolog, ikke miljøkemiker, men øgede opmærksomheden på fluor-organiske stoffer, da fund af høje PFOS-værdier i danske ferskvandsfisk førte til advarsler mod konsum flere steder. Da jeg søgte i litteraturen, fandt jeg mange

beskrivelser af forureningskilder til fluor-organiske stoffer og detailstudier i vores nabolande af toksiske effekter i miljøet og hos mennesker mange år tidligere. Derimod er tilsvarende vurderinger indtil for nylig krøbet uden om Danmark, hvor mediedækningen og forvirringen pludselig eksploderede. I denne artikel vil jeg sammenfatte, hvad den righoldige litteratur afslører om kilder til fluor-organiske stoffer og deres opførsel i miljøet.

## **Evighedskemikalier**

PFAS omfatter omkring 5.000 stoffer, der anvendes i industri og husholdninger til imprægnering, lak, lodning, maling, plastik, smøremidler, teflon og tekstiler. Endvidere markedsføres 430 fluorholdige pesticider.

Når der er grund til at holde et vågent øje på *alle* fluor-organiske

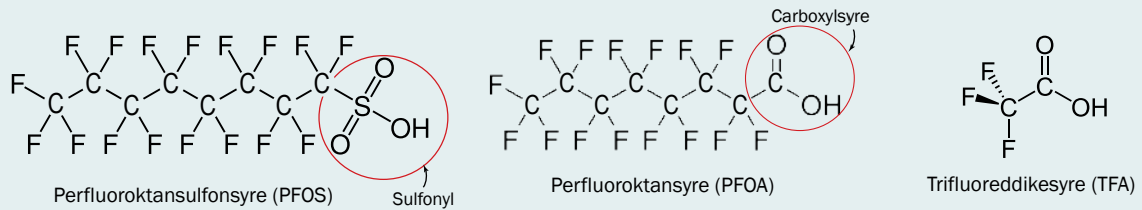
Tæt på Vesterhavet er der målt et højt indhold af PFAS i græs og jordvand. Det ser ud til, at havskum kan indeholde protein med store mængder af PFAS. Der sker en uheldig opkoncentrering. Foto: Jørgen Dahlgaard

## **Forfatteren**



Kaj Sand-Jensen er professor ved Ferskvandsbiologisk Sektion, Biologisk Institut, Københavns Universitet og forfatter til bøger om Danmarks natur og biodiversitet samt lærebøger om økologi. ksandjensen@bio.ku.dk

## PFAS



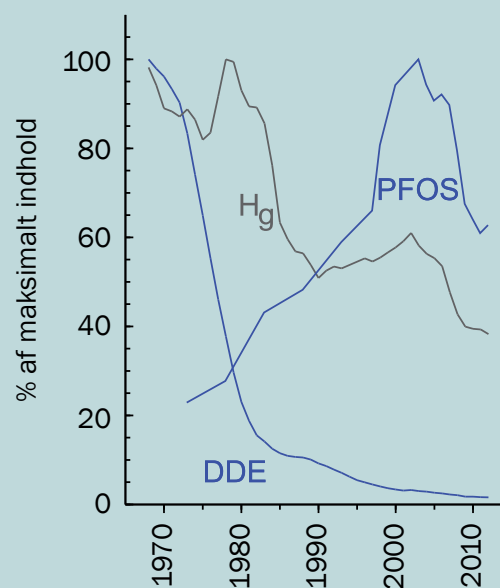
PFAS står for poly- og perfluoralkyl substanser. Især måles oktankæder med otte carbonatomer (for eksempel PFOS og PFOA), hvor hvert carbonatoms øvrige bindinger er til fluoratomer, mens kædens aktive slutning kan være en sulfonyl (PFOS), en carboxylsyre (PFOA) eller en alkohol (PFOH). Målinger kan også dække alle PFAS med 4-16 carbonatomer i kæden. Ved kontrol af grundvand og drikkevand måles TFA, som har to carbonatomer, hvor det ene bærer tre fluoratomer ( $\text{CF}_3$ ) og det andet er carboxylsyre ( $\text{COOH}$ ).

## Miljøfremmede stoffer i Sverige

Forureningen med miljøfarligt kviksølv og klorerede kulbrinter som DDT er velbeskrevet i Sverige. I 1960-1970'erne toppede anvendelsen af svampedræbende kviksølvmidler til bejdsning af korn og som tilsætning i papirfremstilling. Det medførte opbygning af kviksølv i fødekæder, der førte frem til rovfugle, fisk og mennesker. Svenskerne forbød kviksølvmidler og siden er indholdet i fugle og fisk faldet drastisk, mens metylkviksølv er ført videre til Østersøen.

DDT blev anvendt som et vidundermiddel mod insekter. DDT sætter sig i nervecellernes fedtmembraner og udløser spontane nerveimpulser og muskelkrampe, så dyrene dør. DDT og nedbrydningsproduktet DDE gav anledning til bioakkumulering i lomvie, havørn og vandrefalk i 1970'erne. Stofferne forstyrrer fuglenes formering og kalkdannelse i æggene, så de bliver tyndskallede og går i stykker. Bestandene af lomvie og havørn decimeredes voldsomt, mens bestandene af vandrefalk kollapsede. Efter forbud steg ynglesuccesen og bestandene både i Sverige og Danmark.

Da svenskerne fortsat indsamlede æg fra lomvie og havørn og frøs dem ned, kunne de efterfølgende analysere æggene for PFOS, som havde det højeste indhold i 2005, hvorefter det faldt efter begrænsninger i anvendelsen.



Procent af maksimalt indhold af kviksølv (Hg), DDE og PFOS i lomvie-æg fra Store Karlsø ved Gotland i Østersøen. Figur efter Bignert & Helander 2015.

forbindelser, skyldes det, at bindingen mellem fluor og carbon er den stærkeste kendte og næsten ubrydelig for bakterier og svampe i miljøet. De mangler både enzymer til at spalte bindingen og får i givet fald også for lidt energi ud af at gøre det. Det gør organiske fluorforbindelser og mange nedbrydningsprodukter til "evighedskemikalier". De spredes og ophobes i jord, ferskvand, grundvand, havet og indlandsis, og de kan skade vitale processer hos planter, dyr og mennesker.

Produkter med PFAS er øget voldsomt i antal og mængde siden starten i 1950'erne. Så myndighedernes målinger, risikovurderinger og reguleringer halter uhjælpeligt efter kemigiganternes udvikling og salg af nye stoffer.

Siden 2000 har man internationalt især været opmærksom på bioakkumulering af PFOS og PFOA-relaterede stoffer med otte eller flere carbonatomer i kæden, som anses i højere grad end PFAS med færre carbonatomer at udvise

stærkt stigende koncentrationer i fisk, fugle, pattedyr og mennesker placeret højt i fødekæden. Da PFOS og PFOA er vand- og fedtafvisende knytter de sig især til proteiner og indholdet er størst i cellemembraner, lever, milt og nyrer samt i blodplasma. EU regulerede anvendelsen af PFOS i 2006. I Stockholm-direktivet, et internationalt regelsæt, anbefales i 2019 helt stop for produktion og anvendelse af PFOS og PFOA. Men afløserne kan sagtens være lige så problematiske.





En forurening med PFOS-holdigt brandslukningsskum fra et tidligere øvelsesareal for Korsør Brandskole satte for alvor PFAS på dagsordenen i Danmark.

### PFAS i det danske miljø

I 2022 undersøgte Miljøstyrelsen indholdet af 12 PFAS i 278 grundvandsboringer ud over Danmark. 24 % indeholdt PFAS og heraf overskred 4 % grænsen på 100 nanogram/liter (ng/L) for summen af de 12.

I regionernes foreløbige undersøgelser af grundvand under grunde mistænkt for forurening lå 1161, hver syvende, over den nye lave grænseværdi på 2 ng/L for summen af de fire med otte carbonatomer (PFOS, PFOA og to øvrige). Men flere end 100 indeholdt over 100 ng/L. Flere steder er grundvandet på vej mod drikkevandsboringer.

Siden 2021 er drikkevandet blevet undersøgt for summen af PFAS med otte carbonatomer. En landsdækkende undersøgelse af 7000 indvindingsboringer havde få målinger (79 eller 1 %) over grænseværdien på 2 ng/L. Værst ramt var Skagen med 29 ud af 31 boringer, selv om alle ligger i et beskyttet naturområde. Blanding med PFAS-frit vand fra Tolne bragte drikkevandet i Skagen under grænseværdien.

I november 2022 indløb den seneste lovpligtige indberetninger summen af de fire PFAS i drikkevandet fra 1744 vandværker, mens 227 var forsinkede. Eksperters skrev for

nylig, at der flere steder (for eksempel på Fanø) er problemer med at overholde grænseværdien, og det ikke altid er muligt at blande med helt rent vand for at komme under grænseværdien, så man måske må ty til at rense drikkevandet.

Siden 2007 har det været kendt, at spildevand nogle steder har et højt PFAS-indhold. Høje værdier er også målt i spildevand fra kemikaliefabrikken Cheminova på Harbøre Tange mellem Lemvig og Thyborøn. Overfladevand, grundvand og nedlagt fuglevildt på tangen indeholdt også meget PFAS. Drikkevandet i Thyborøn pumpes derfor ind udefra, og der advares mod konsum af hjemmedyrkede grøntsager, mens al jagt på tangen er forbudt.

Andre steder tæt på Vesterhavet blev der i 2023 målt højt indhold af PFAS i græs og jordvand. En rapport foreslog, at forureningen kunne stamme fra havet, idet havskum er beriget med protein og tilknyttet PFAS. Men de oprindelige kilder til PFAS findes selvfølgelig på land eller måske i anvendelser som smøremiddel i olie- og gasboringer i Nordsøen, men denne anvendelse er ikke oplyst. PFAS dannes ikke naturligt, hverken i havet eller andre steder. Betydningen af havskum som PFAS-kilde er uafklaret.

Analysen af gammel indlandsis i Arktis indeholder ikke PFAS. 700 år gammelt grundvand fra Grønland og Danmark er også frit for PFAS. Til gengæld er PFAS til stede i ny is og nyt grundvand. Resultaterne understreger, at PFAS er menneskeskabt, og forureningen er øget. Derfor finder man PFAS, og især PFOS, i fisk, fugle og pattedyr overalt på Kloden.

### PFAS i organismer

På Grønland og i Østersøen har man i perioden 2000-2017 målt det samlede indhold af 36 PFAS (4-16 carbonatomer) i leveren fra isbjørn og sæler. Indholdet var højest i isbjørnen (cirka 4000 ng/gram), mens det var markant lavere i sæler og gennemgående lavere i grønlandske sæler (100 ng/g) end i Østersøens gråseal (300 ng/g) og ringsæl (1000 ng/g).

Isbjørne har generelt forhøjet indhold af miljøfremmede kulbrinter med brom, fluor og klor, og denne cocktail mistænkes for at have en negativ effekt på bjørnenes hormonregulering, fedtstofskifte og nervekemi. Stoffer, hvis udledning er reduceret i Nordamerika og Europa, viser faldende indhold i isbjørnene i de seneste år. I Østersøen har man også målt markant faldende indhold af PFOS over de seneste år i æg fra lomvie og fjer fra havørn efter nationale forbud mod anvendelse af PFOS. Det hjælper altså at begrænse udledninger, så eksponeringen falder, hvorefter fuglene over tid afgiftes.

Hos mennesker mistænkes langkædet PFAS for at forstyrre fedtstofskifte, hormonbalance, hæmme immunforsvaret, øge risikoen for fosterskader og cancer i skjoldbruskkirtlen, prostata- og testikler samt nedsætte fertiliteten. Andelen af europæiske teenagere med PFAS-eksponering over de vejledende sundhedsgrænser estimeres til mellem 1,3% i Spanien og 23% i Sverige. I Danmark er der målt højt indhold af PFOS og PFOA i blodet hos folk udsat for tidligere anvendelse af stofferne i brandskum.

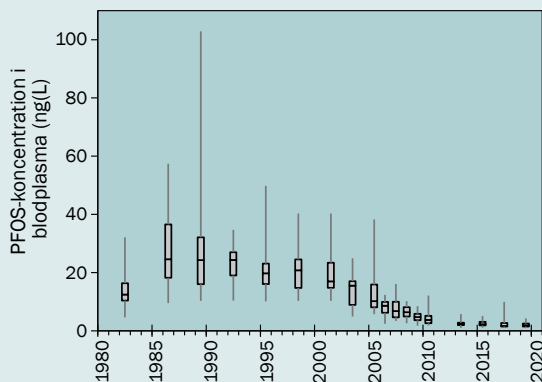
## PFAS i menneskers blod

Tyske sundhedsmyndigheder har undersøgt indholdet af PFOA og PFOS i blodplasma fra omkring 100 tyskere. Efter restriktioner i anvendelsen er indholdet af PFOA faldet fra i gennemsnit omkring 6 ng/milliliter (ml) i 1990 til 1,5 ng/ml i 2019, mens indholdet af PFOS i samme tidsrum faldt fra 25 til 2 ng/ml.

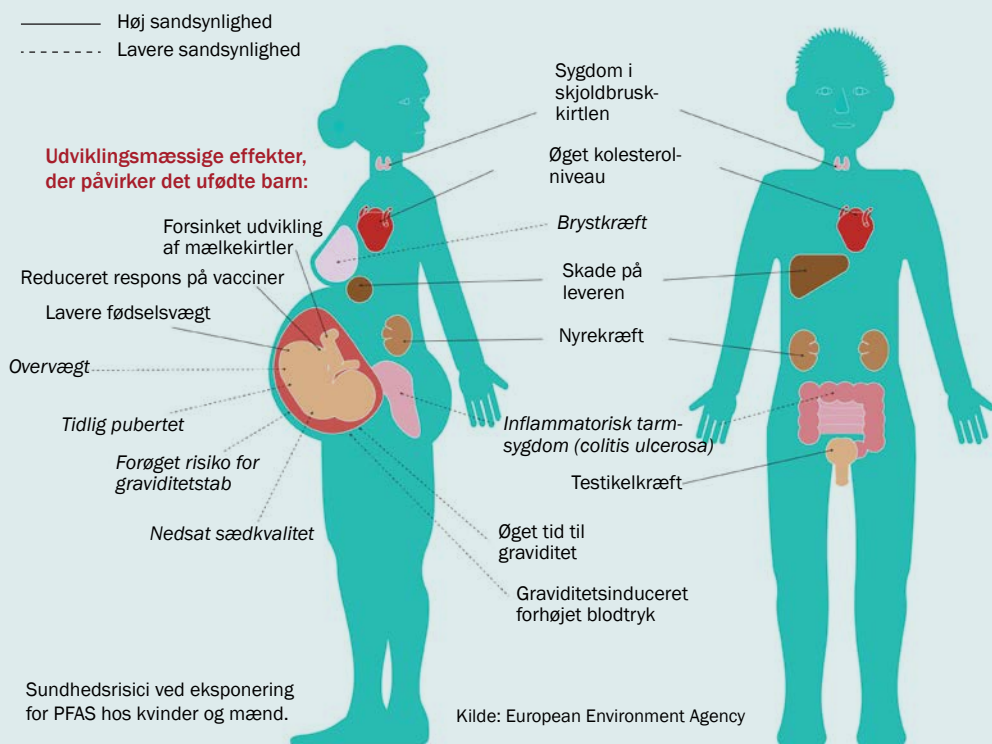
PFOS i blodplasma hos 30 år gamle borgere i Tromsø var højere end i den nævnte undersøgelse fra Tyskland. I Tromsø fordobles medianindholdet fra 1986 til et maksimum i 2001 på 28,1 i kvinder og 41,6 ng/ml i mænd. Efter nationale forbud mod PFOS-anvendelse faldt indholdet i 2007 til henholdsvis 10,6 og 20,1 ng/ml. Samme forløb har man fundet i et studie fra Uppsala, Sverige.

Til sammenligning viste danske målinger i 2021, at de 187 borgere, der havde spist kød fra køer, der afgræssede et areal, der havde været udsat for forurening med PFOS-holdigt brandslukningsskum fra et tidligere øvelsesareal for Korsør Brandskole, i gennemsnit havde 48 og maksimalt 600 ng/ml i blodet. Indholdet forventes at falde til det halve på fire-fem år. Brandskum med PFOS blev forbudt i 2011.

PFAS mistænkes for at kunne forstyrre fedtstofskifte, hormonbalance, hæmme immunforsvaret, øge kolesterolindholdet, øge risikoen for fosterskader og cancer i skjoldbruskkirtlen, prostata og testikler samt give lav sædkvalitet



Lineært PFOS i blodplasma hos udvalgte tyskere mellem 1982 og 2019. Boksene dækker intervallet mellem 25-75% af målingerne, mens stolperne strækker sig til minimum og maksimum. Plottet kaldes også for et boksplot.  
Efter Göckner et al. 2020.



hos mænd. De fleste PFAS betragtes som moderate til meget toksiske. Årlige helbredsudgifter ved PFAS i EU estimeres til omkring 500 milliarder kroner. Andelen

af europæiske teenagere med PFAS-eksponering over de vejledende sundhedsgrenser vurderes til mellem 1,3% i Spanien og 23% i Sverige.

I Tyskland har man fulgt personer over en årrække og påvist markant faldende værdier efter nationale forbud mod stofferne. Den samme tendens har man set i Uppsala og Tromsø.

### TFA i miljøet

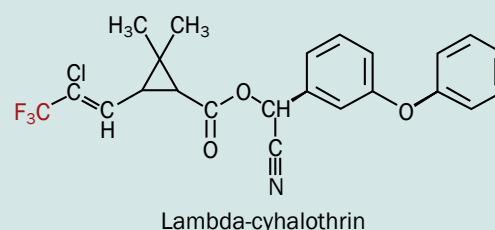
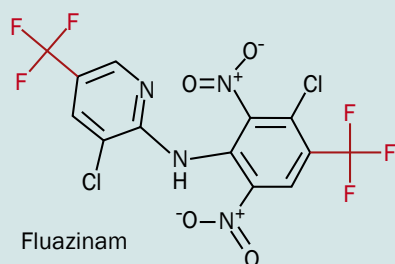
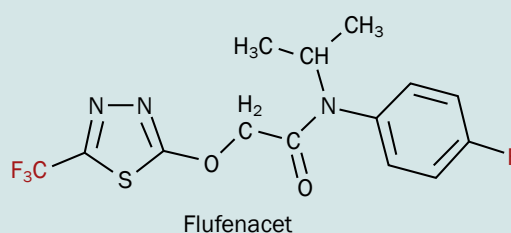
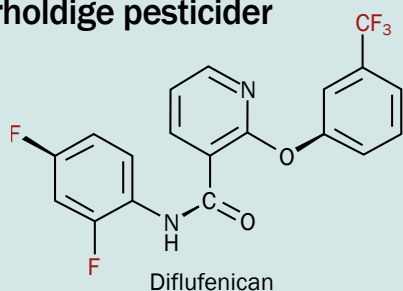
Mens opløseligheden af PFAS med mange carbonatomer er lav i vand, er TFA med blot to carbonatomer

vandopløseligt og kan dermed bevæge sig gennem jorden og videre til grundvandet og havet. Til gengæld ophobes TFA næppe i fødekæderne. TFA er udbredt overalt i miljøet både herhjemme og i udlandet.

Miljøstyrelsens undersøgelse i 2021 påviste TFA i 219 ud af 249 grundvandsindtag. I 212 tilfælde

var indholdet over 0,1 mikrogram/liter ( $\mu\text{g/L}$ ), som er grænseværdien, hvis TFA stammer fra pesticider. Tyske udredninger angiver pesticider som en potentielt vigtig kilde og nedbrydning af kølegasser fra køleskabe og "air condition"-anlæg som endnu vigtigere kilder. I Danmark er "air condition" anlæg få, og bidraget fra pesticider sandsynligvis vigtigere.

## Fluorholdige pesticider



Fire hyppigt anvendte fluorholdige pesticider med fluorgrupper og enkelte fluoratomer mærket med rødt indsat på især ringformede organiske forbindelser. Ukrudtsmidlerne, diflufenican og flufenacet og svampemidlerne, fluazinam og lambda-cyhalothrin. Ifølge middeldatabasen anvendes 13 fluorpesticider i Danmark. Carbon, C, optræder i nøglepunkterne, hvor linjer støder sammen.

Herhjemme er TFA-indholdet i drikkevand højt visse steder. Tyskland har en grænseværdi på 10 µg/L. Styrelsen for Patientsikkerhed har sikkert skelet til Tyskland, da man fastsatte en foreløbig administrativ grænseværdi på 9 µg/L. Forklaringen på den 90 gange højere TFA-grænseværdi for drikkevand af hensyn til patientsikkerheden sammenlignet med grænseværdien ved pesticidpåvirkning, kender jeg ikke.

Tyskland har omfattende målinger af TFA i blade fra bøg og poppel tilbage i tiden. De viser uden undtagelse kraftigt stigende værdier over de sidste 30 år svarende til typisk 4-7 gange højere værdier i bladene i 2020 end i 1990. Da bladene tabes efter et år modsvarer det en tilsvarende stigning i TFA-tilførslen med nedbøren. Den beregnede potentielle frigørelse af TFA fra pesticider, når de fordampes eller spaltes af UV-lys, mens de stadig sidder på sprøjtede afgrøder, udviser præcis samme markante stigningstakt. Desværre har vi ingen opgørelser i Danmark, der vurderer pesticidernes bidrag til tilførslen af TFA fra luf-

ten og nedbøren. Tab af pesticider til luften ved sprøjtning er store og medfører TFA nedfald over et større område på samme måde som TFA fra nedbrydning af kølegasser i atmosfæren, så TFA's jævne fordeling overalt i det terrænnære grundvand fortæller ikke noget om kildernes relative betydning.

### Fluorholdige pesticider

Der har eksisteret fluorholdige pesticider siden slut-1940'erne. Det første var fluor-DDT, som er DDT med en CF<sub>3</sub>-gruppe. Fluor-DDT og DDT blev forbudt i de fleste lande efter 1960'ernes massive forurening med DDT, hvor fugle døde, og rovfuglebestande kollapsede.

Efter 2000 er fluorholdige pesticider blevet stadig mere populære, og de udgør i dag mere end 70% af nye midler mod ukrudt, svampesygdom og insekter. Industrien kan nu producere billigere, mere potente, specifikke og længerevirkende fluorprodukter. Samtidigt er nye fluorprodukter i modsætning til gamle pesticider ikke omfattet af patenter, eventuelle forbud og udviklet resistens hos målrettede organismer.

Ofte indsættes fluorenheder (CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CHF<sub>2</sub>O eller (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>FC) eller enkelte fluoratomer i ringformede organiske enheder, enten alene eller suppleret med kloratomer. Flere pesticider efterligner planters naturlige organiske kampstoffer mod insekter, eller de forfiner tidligere udviklede pesticider; for eksempel udskiftedes klor i det forbudte chlorodane med fluor i et nyt persistent pesticid med tilsvarende virkning, men forventet mindre bioakkumulering.

Giftigheden hviler på forskellige principper. Ofte ligner pesticidet et naturligt nøglestof såsom det centrale væksthormon auxin hos planter, et nøgleenzym eller en generel syntesevej såsom dannelse af fedtstoffer. Men disse effekter kan så række videre til organismer, man ikke vil ramme. Mange insektgifte i afgrøder fortsætter deres giftvirkning på insekter i nabolaget og på smådyr og fisk efter udvaskning til vandløb og søer.

Behandlingshyppighed kan reduceres takket være fluorstofferne stabilitet og C-F bindingens "ubryde-





lighed". Omvendt udgør persistens et miljøproblem, når de oprindelige moderstoffer eller delvis nedbrudte stoffer ophobes i miljøet og påvirker ikke-målede organismer. Nogle pesticider har halveringstider på ét år, så halvdelen er stadig i miljøet året efter oven i den nye mængde, der tilføres hver år.

### Pesticidernes miljøpåvirkninger

Nogle pesticider og nedbrydningsprodukter er vandopløselige og kan derfor føres til vandløb og søer eller nedrive til grundvandet. Andre er mere fedtopløselige eller proteintilknyttede og kan derfor akkumulere i fødekæderne eller knyttes tæt til organisk stof i jorden. Få danske feltstudier undersøger fluorholdige pesticiders mængder og opførsel i dyrket jord og organismer, mens der forskes mere i spildevand og grønlandske dyr. Da der anvendes store pesticidmængder hvert år på halvdelen af Danmarks areal, og da pesticiderne, efterfølgende bindes i jorden eller spredes til luft, grundvand og overfladevand, burde denne viden eksistere som grundlag for en risikovurdering på samme måde som for langkædet PFAS.

En illustrativ undtagelse udgør danske miljøkemikers undersøgelser af det populære ukrudtsmiddel diflufenicans opførsel i eksperimenter med en sandet dyrkningsjord og en grusjord. Diflufenican og dens svagt nedbrudte stoffer

binder sig hårdere i sandjorden, der indeholder organisk stof, end i grus. I begge tilfælde kan stofferne udvaskes. Opsigtsvækkende nedbrydes diflufenican næsten ikke over 150 dage i både gruset (1,4 %) og sandjorden (cirka 10 %), så generelle nedbrydningstider, der angives for dette og andre pesticider, kan være endnu længere i den konkrete jord. Diflufenican hæmmer planters dannelse af karotenoider og aminosyrer og dermed også deres fotosyntese og vækst. Stoffet kan endvidere bioakkumuleres.

Ifølge et nyt spansk feltstudie reducerer ukrudtsmidlerne flufenacet, diflufenican og chlorotyloron mikroorganismernes aktivitet i jord, mens tilsætning af organisk grøngødning binder stofferne, modvirker ændringerne og begrænser udvaskningen, dog uden helt at forhindre det. Ukrudtsmidlet terbutryn hæmmer bakterie- og svampevækst i jorden med 25-75% endog stadig 40 dage efter behandlingen. Begge studier peger altså på længerevarende og ofte ukendte effekter af pesticiderne på dyrkningsjordens mikroorganismer.

Endelig viser studier i Italien meget høje indhold af en lang række fluorholdige pesticider i honningbier og stor dødelighed i bistaderne, som lægges oven i vidt udbredte dødelige nerveeffekter af andre pesticider (for eksempel pyrethroider).

### Videnskab og myndigheder kommer til kort

Overordnet er jeg efterladt med det indtryk, at videnskab og miljømyndigheder er kommet til kort over for de 20.000 nye stoffer, som kemiindustrien producerer hver eneste år til industri, husholdninger og landbrug. Fluorstofferne accepteres alligevel vel vidende, at de aldrig forsvinder fra miljøet, mens deres påvirkning af miljøet og os er usikre. Flere eksempler illustrerer, at nye stoffer er lige så problematiske, som de gamle stoffer, de afløser.

I diskussionen holder landbruget sig ansvarsfri for pesticidanvendelse med henvisning til, at stofferne er godkendte. Men erfaringsmæssigt bliver der til stadighed udviklet nye pesticider, som anvendes nogle år, hvorefter de dukker op i grundvandet eller i organismer med generelle skadevirkninger og derefter forbydes, for at blive erstattet af andre med ukendte langtidsvirkninger. Tilsvarende kan København Lufthavn holdes ansvarsfri for tidligere brandøvelser med dengang tilladt PFAS-skum, som i dag har lukket drikkevandsboringerne i Dragør, så beboerne må betale for drikkevand fra København.

Fluorforureningen er kun et af mange uløste miljøproblemer, der farver den grønne omstilling ildrød. Men i betragtning af, at det drejer sig om "evighedskemikalier", burde alarmklokkerne nok høres tydeligere hos politikere og myndigheder. ■

Fluorholdige pesticider udgør mere end 70% af nye midler mod ukrudt, svampesygdom og insekter. Foto: Shutterstock

### Anbefalet litteratur

Alexandrino DAM et al. 2022. Revisiting pesticide pollution: the case of fluorinated pesticides. *Environmental Pollution Research* 29: 118315.

Berg V. et al. 2021. Time trends of perfluoroalkyl substances in 30-year old Norwegian men and women in the period 1986-2007. *Environmental Science Pollution Research* 26: 43891-43907.

Bignert A & Helander B 2015. Monitoring of contaminants and their effects on the common Guillemot and the White-tailed sea eagle. *Journal of Ornithology*. Doi: 10.1007/s 10336-015-1240-3,

[eea.europa.eu/publications/zeo-pollution/cross-cutting-stories/pfas](http://eea.europa.eu/publications/zeo-pollution/cross-cutting-stories/pfas)

Göckner B et al. 2020. Human biomonitoring of per- og polyfluoroalkyl substances in German blood plasma samples from 1982 to 2019. *Environmental International* 145: 106123

Spaan KM et al. 2020. Fluorine mass balance and suspects screening in marine mammals from the Northern hemisphere. *Environmental Science Technology* 54: 4046-4058.

Svensen SB et al. 2020. A comparison of the fate of diflufenican in agricultural sandy soils and gravel in urban areas. *Science of the Total Environment* 715: 136803.