Transport af PFAS i umættet zone

Transport og spredning af PFAS fra forureningskilder er bl.a. styret af deres overfladeaktive egenskaber. Tilbageholdelsen af PFAS i den umættede zone har vist sig at være en særlig udfordring, da bindingsmekanismen til luft-vand grænsefladen er betydelig. Det er væsentligt at forstå disse processer for at tilrettelægge undersøgelser på forurenede grunde bedst muligt og vurdere behovet for afværge af PFAS-forureninger.

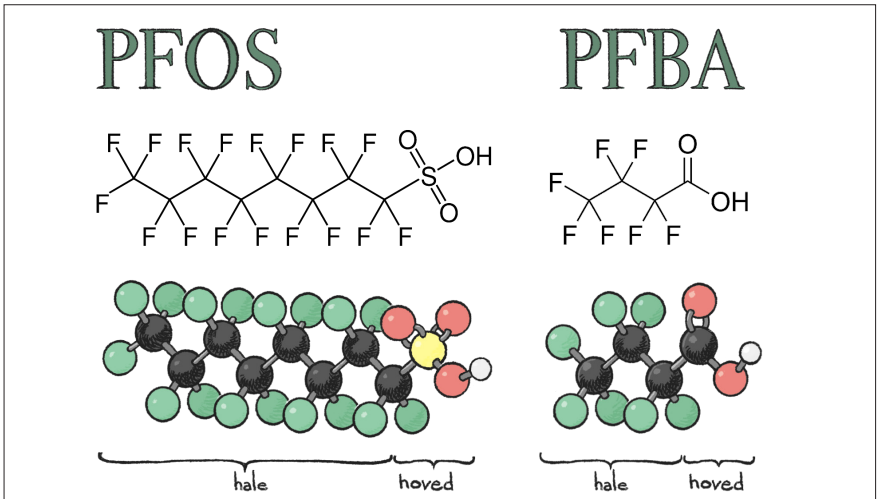
Poul L. Bjerg, Annika Fjordbøge, Laura Morsing, Klaus Mosthaf, Henning Wienkenjohann, Per Loll & Maria Hag

Introduktion

Perfluoralkyl- og polyfluoralkylstoffer (PFAS) er en gruppe af fluorerede, syntetiske stoffer, der har været anvendt globalt siden 1950'erne. Stofferne har unikke egenskaber, såsom at være både vand- og smudsafvisende. Det har medvirket til en bred anvendelse, og en spredning til mange steder i miljøet, bl.a. til grundvandet som er essentielt for drikkevandsforsyningen i Danmark. PFAS er problematiske forureningsstoffer, fordi de er unedbrydelige (persistente) og forbundet med alvorlige sundhedsmæssige effekter. Kvalitetskriterierne for PFAS er derfor blevet skærpet både i Danmark og i EU i de seneste år /1/.

PFAS er overfladeaktive og har den unikke egenskab, at de kan binde sig til grænsefladen mellem luft og vand. Dette har vist sig at have væsentlig betydning for transport og spredning af PFAS fra punktkilder (forurenede grunde), såsom brandøvelsespladser, industrigrunde og gamle lossepladser.

For at kunne foretage en risikovurdering af forurenede grunde, er det nødvendigt at forstå PFAS spredningen i jord og grundvand. En god forståelse indebærer, at de parametre og faktorer, som kontrollerer transporten, kan beskrives og bestemmes. Den umættede zone er en særlig udfordring i forbindelse med PFAS-forureninger, hvor deres overfladeaktive egenskaber kan have stor betydning for tilbageholdelsen af stofferne /2/. Dels er prøvetagningen mere krævende, og dels er den umættede zone typisk ikke så velundersøgt ved forureningsundersøgelser.



Figur 1. Illustration af to forskellige PFAS; PFOS, som er en langkædet PFAS, og PFBA, som er en kortkædet PFAS. Grøn = fluor, sort = kulstof, rød = oxygen, gul = svovl, hvid = hydrogen. Fra /2/.

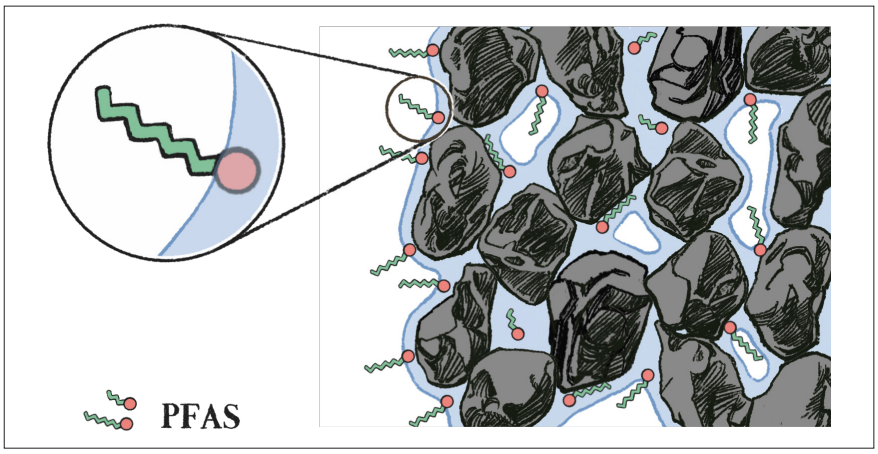
Formålet med artiklen er at belyse PFAS-transporten i den umættede zone, herunder (1) beskrive de styrende processer; (2) præsentere et værktøj til at beregne fasefordelingen af forskellige PFAS under forskellige betingelser; og (3) pege på behovet for yderligere viden i forhold til at forstå transporten i den umættede zone. Artiklen kan forhåbentlig bidrage til at forbedre forureningsundersøgelser og risikovurdering ved punktkilder.

Artiklen bygger på en række igangværende projekter om PFAS-opførsel i jord og grundvand, udført i samarbejde med Region Hovedstaden, danske og udenlandske rådgivere og forskere, og det nyligt afsluttede Miljøprojekt 2286 "Konceptuel model for transport og skæbne af PFAS ved forurenede grunde" /2/.

Typer og binding af PFAS

Bindingsmekanismerne varierer mellem de mange forskellige typer af PFAS, men groft forenklet afhænger stoffernes mobilitet af molekylets kædelængde (antal kulstofatomer), se to eksempler i figur 1. I denne artikel er der udelukkende fokus på PFAS22 – altså de 22 stoffer som er reguleret med grænseværdier i drikkevand i den danske miljølovgivning /3/.

PFAS er alifatiske forbindelser, der består af en fluoreret hydrofob (vandskyende) og lipo-



Figur 2. Fasefordeling af PFAS i den umættede zone. Figuren illustrerer, at PFAS kan adsorbere til luft-vand grænsefladen, sorbere til jorden og være opløst i vandfasen. Fra /2/.

fob (fedtskyende) kulstofkæde (hale), som er bundet til en ikke fluoreret hydrofil (vandelskende) funktionel gruppe (hoved), som illustreret i figur 1. Denne kemiske struktur betyder, at stoffets ender foretrækker at være i hhv. poreluften og porevandet, hvormed molekylet kan placere sig i grænsefladen imellem de to faser /4/, som illustreret i figur 2. Dertil vil nogle molekyler sorbere til jordpartiklerne, og noget vil være opløst i vandet, som det også er tilfældet for andre kemiske stoffer.

Sorption til luft-vand grænsefladen, er særlig for PFAS (især langkædede) sammenlignet med andre forureningsstoffer og betyder, at når transporten i den umættede zone skal vurderes, er det nødvendigt at tage højde for både sorption til jord og sorption til luft-vand grænsefladen.

Processer i den umættede zone

Vandindholdet i den umættede zone afhænger af infiltrationen (nettenedbøren) og dermed af årstiden (figur 3). Derudover afhænger jordens evne til at tilbageholde vand af de geologiske forhold /2/.

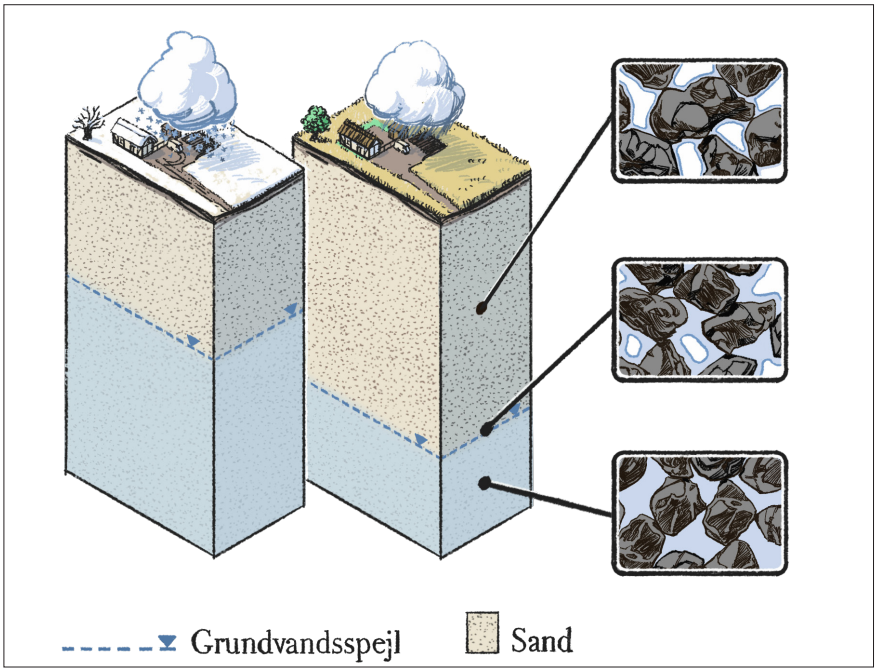
Kombinationen af PFAS' mange forskellige egenskaber og kompleksiteten af den umættede zone giver en betydelig udfordring for en korrekt beskrivelse af stoffernes transport igennem den umættede zone, mod grundvandet. Som vist i figur 2 kan PFAS binde til jorden, som kan beskrives med en fordelingskoefficient (K_d). Bindingen til grænsefladen mellem poreluft og porevand afhænger af stoffets egenskaber - sorptionskoefficienten til luft-vand grænsefladen (K_{ia}) – og grænsefladens størrelse – det specifikke luft-vand grænsefladeareal (A_{ia}).

Der er i litteraturen givet rimelige bud på K_{ia} for de mest almindelige PFAS under "normale" forhold, men værdierne varierer med koncentrationen (for høje koncentrationer) af PFAS og ionstyrken i porevandet. A_{ia} afhænger af vandmætningen i den umættede zone, og af de geologiske aflejringer. Værdifastsættelsen af A_{ia} er i dag den største udfordring. Sammenhængen mellem vandmætning, geologiske aflejringer og grænsefladearealets størrelse er bestemt ved empiriske sammenhænge i litteraturen. De mest benyttede relationer er udviklet for nogle få specifikke sandjorde i USA /5, 6/, mens der under danske forhold forekommer meget forskellige geologiske lag, fx moræneler, smeltevandssand og kalk. På forurenede grunde forekommer der desuden ofte fyldlag, som erstatter det oprindelige muldlag. De empiriske relationer vurderes derfor sandsynligvis ikke at være særligt velegnede til at estimere det specifikke luft-vand grænsefladeareal for relevante danske sedimenter.

De styrende parametre for tilbageholdelsen af PFAS i den umættede zone kan beskrives med ligning (1) i boks 1. Ud fra ligninger i /5/ kan fordelingen imellem vand, jord og luft-vand grænsefladen beregnes.

Ligning 1 kan sammenkobles med vandtransporten i den umættede zone og dermed kan tilbageholdelsen af PFAS i forhold til vandtransporten beskrives. Dette er gjort i en række transportmodeller i litteraturen /2/, og der er udviklet danske modeller baseret på den samme procesbeskrivelse.

Udfordringen er at finde værdier for K_d, A_{ia} og K_{ia} for danske jorde og sedimenter under relevante forhold. I et igangværende projekt har DTU Sustain udført en række laboratorieforsøg for at bestemme K_d-værdier for udvalgte jordprøver /7/. Værdierne er sammenholdt med udenlandske forsøg, og en erfaringsdatabase udvides løbende med nye K_d-forsøg. Generelt er de danske K_d-værdier lavere end de udenlandske, hvilket delvist kan forklares med lave indhold af organisk kulstof og ler. I /8/ er der rapporteret K_d-værdier for danske overjorde, hvor der er højere indhold af organisk kulstof.



Figur 3. Illustration af vandindholdet i den umættede zone og grundvandet. Øverst i jordsøjlen er vandindholdet lavt. Tættere mod grundvandsspejlet stiger vandindholdet, hvilket medfører at grænsefladearealet falder. Under grundvandsspejlet er forholdene fuldt mættede, og grænsefladearealet er nul. Figuren illustrerer ydermere, hvordan sæsonvariationer påvirker vandindholdet. Om vinteren (til venstre) ligger grundvandsspejlet typisk højere end om sommeren (til højre), hvor den umættede zone er dybere og vandindholdet lavere. Fra /2/.

Fasefordelingsværktøj

De beskrevne processer for PFAS i umættet zone giver en udfordring for undersøgelser ved PFAS-forurenede grunde, hvor der oftest bliver udtaget jordprøver og i nogle tilfælde porevandsprøver /9/. Rådgivere og myndigheder har et behov for at sammenligne PFAS-analyser i jord og porevand og vurdere jordanalyser i forhold til risikoen for bl.a. udvaskning til grundvandet.

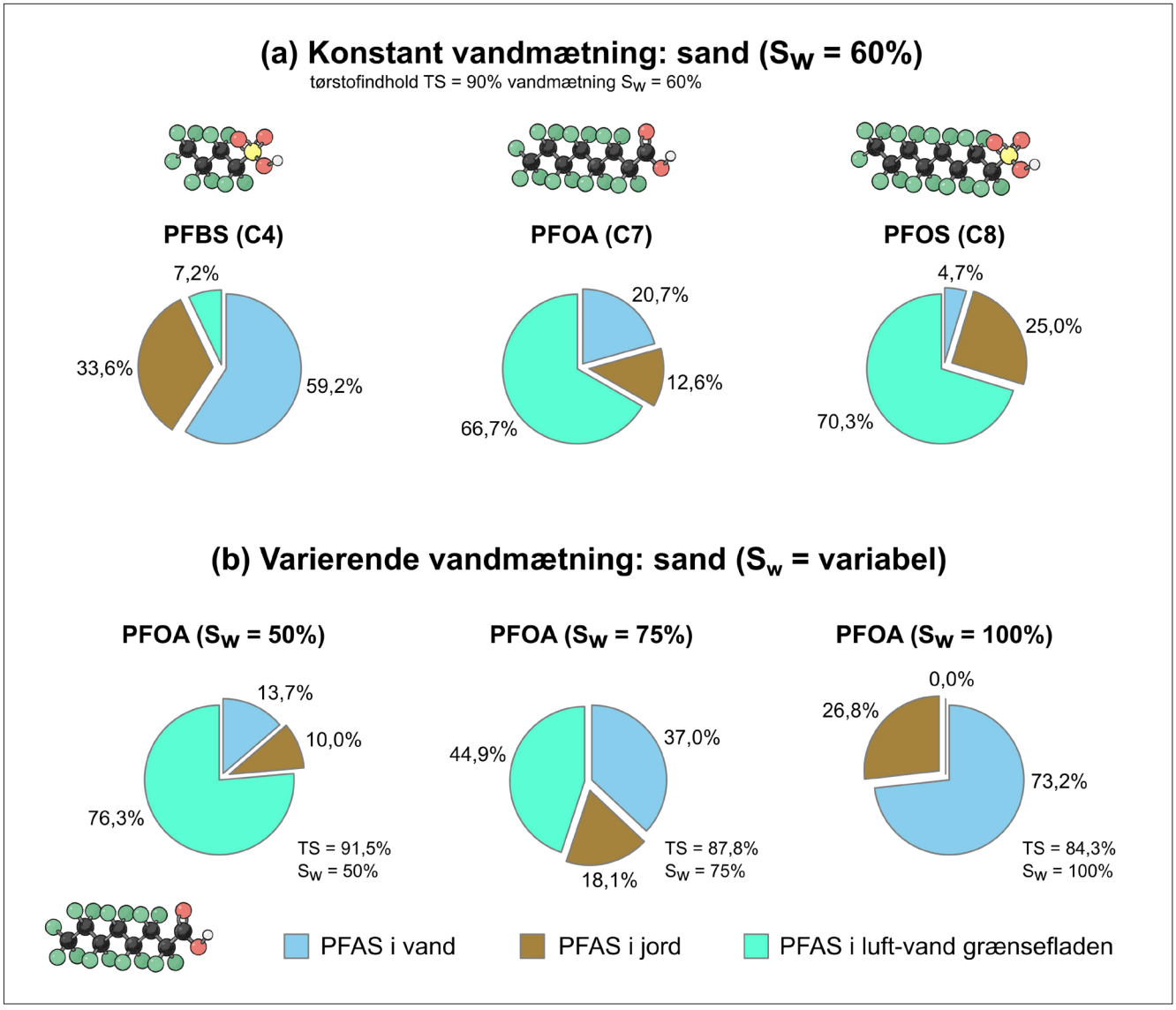
Sådanne vurderinger – fasefordelingsberegninger eller fugacitetsberegninger – udføres ofte i risikovurderingsværktøjet JAGG. JAGG indeholder desværre ikke bindingen til luft-vand grænsefladen, og standardværdierne for K_d er ikke revurderet for danske forhold, hvorfor JAGG ikke giver retvisende resultater for PFAS. DMR og DTU Sustain fik derfor som opgave fra Region Hovedstaden at udvikle et værktøj til beregning af fasefordelingen for de 22 PFAS, som der er danske grænseværdier for. Værktøjet fik navnet "PFASen" og er tilgængeligt for alle via følgende link: PFASen. (https://www.regionh.dk/til-fagfolk/klima- og miljoe/jordforurening/innovation-og-videndeling/sider/default.aspx)

Fasefordelingsværktøjet baserer sig på den nyeste danske og udenlandske viden om processer i den umættede zone og især fordelingen af PFAS mellem porevand, sorberet til jord og til luft-vand grænsefladen (jf. figur 2). I figur 4a er der vist et eksempel for tre forskellige PFAS (PFBS, PFOA, PFOS) ved en vandmætning (S_w) på 60% for en sandjord. Figuren viser tydeligt, at de to langkædede PFAS har en langt større tendens til at bindes til luft-vand grænsefladen sammenlignet med PFBS. I figur 4b er vandmætningen varieret fra 50%, 75% til 100% for PFOA. Det fremgår, hvordan fordelingen af PFOA forskydes mod jordfasen i takt med den højere vandmætning (100%

Boks 1: Retardationsfaktor, R i umættet zone.
Relationen mellem R og sorptionen til jord og grænsefladearealet mellem luft og vand er baseret på ligninger i /2/ og /5/.

1) $$R = 1 + \frac{K_d \cdot \rho_b}{\theta_w} + \frac{K_{ia} \cdot A_{ia}}{\theta_w}$$

K_d Fordelingskoefficient mellem vand og jord (L/kg)
θ_w Vandindhold (-)
ρ_b Rumvægt - bulk density (kg/L)
K_{ia} Sorptionskoefficient til luft-vand grænsefladen (cm)
A_{ia} Det specifikke luft-vand grænsefladeareal (cm-1)



Figur 4. Fasefordeling for udvalgte PFAS i umættet og mættet zone. a) Fasefordeling i procent ved vandmætning på 60% for PFBS, PFOA og PFOS. b) Fordeling af PFOA ved vandmætning på 50%, 75% og 100% (mættede forhold). Beregningerne er udført med fasefordelingsværktøjet med anvendelse af smeltevandssand som jordtype.

repræsenterer mættede forhold). Resultaterne i værktøjet kan beregnes som absolutte koncentrationer i vand- og jordfasen eller som en procentvis fordeling. Dette giver mulighed for at sammenligne resultater fra jordanalyser med porevandsanalyser og omvendt, samt at vurdere jordanalyser i forhold til fx grundvandskvalitetskriteriet.

Hvad betyder det?

Den stærke binding for langkædede PFAS til luft-vand grænsefladearealet i kombination med, at de også har en højere K_d-værdi betyder, at de tilbageholdes meget i de øverste jordlag og i den umættede zone. Den såkaldte retardationsfaktor (se boks 1) udtrykker den relative tilbageholdelse af PFAS i forhold til vandtransporten.

Den stærkere tilbageholdelse af langkædede PFAS som fx PFOA i øvre jordlag er bekræftet i mange forureningsundersøgelser. Der kan dog også findes langkædede PFAS i grundvandet, hvilket der kan være flere forklaringer på, bl.a.:

- I vinterhalvåret vil nogle jorde være mættede, så sorptionen til luft-vand grænsefladen minimeres og tilbageholdelsen bliver meget mindre end i tørre sommerperioder.
- Ved større regnhændelser kan jorden blive mættet, så luft-vand grænsefladen kollapser, og PFAS bliver mobiliseret.
- Makroporer og sprækker i fx moræneler kan virke som præferentielle strømnings- og transportveje.

Disse faktorer betyder, at det kan være kritisk, hvornår der udføres undersøgelser og under hvilke vejrmæssige forhold.

Konklusion

Artiklen har beskrevet hvordan PFAS kan bindes til grænsefladen mellem luft og vand. Dette har stor betydning for transporten af PFAS fra de øvre jordlag, gennem den umættede zone til grundvandet på forurenede grunde.

- Tilbageholdelsen af PFAS i jord og grundvand er størst for de langkædede PFAS, fx PFOA og PFOS, mens kortkædede PFAS, fx PFBS og PFBA, stort set bevæger sig med vandets hastighed.
- Tilbageholdelsen af PFAS i den umættede zone styres af sorption til jord og luft-vand grænsefladen.
- De betydende parametre for PFAS-transport er sorptionskoefficienter til jord og luft-vand grænsefladen, det specifikke luft-vand grænsefladeareal og vandindholdet/vandmætningen.
- Der kan være betydelige variationer i tilbageholdelsen af PFAS under forskellige forhold, da vandindholdet i den umættede zone varierer med geologien, nedbørsforhold og årstiden.
- Der er udviklet et værktøj som kan beregne fasefordelingen af PFAS for umættede og mættede forhold i jord og grundvand, baseret på den nuværende forståelse af processer og parametre for PFAS under danske forhold.
- Der er et stærkt behov for at forbedre datagrundlaget for de styrende processer under danske geologiske forhold.

En bedre forståelse af de konkrete forhold i den umættede zone er væsentlig for at kunne foretage en robust risikovurdering og vurdere behovet for afværgeforanstaltninger ved PFAS forurenede grunde i fremtiden.

Tak

Miljøstyrelsen, PFAS Forsknings- og leverancecenter (https://pfascenter.dk/) og Region Hovedstaden takkes for finansiering af forsknings- og udviklingsprojekter, som danner baggrund for denne artikel. Claus Rye Schierbeck, Pinligt Selskab har forestået tegningerne i artiklen undtagen figur 4.

Referencer

/1/ Baun, A., Bjerg, P. L., Jensen, J., Kold Jensen, T., Lyngberg, A., Strobel, B. W., Vinggaard, A. M., Vorkamp, K., & Trier, X. (2025). Begrænsning af menneskers og miljøets eksponering for PFAS i Danmark: Del 2: Forslag til handlemuligheder for vidensopbygning og håndtering. Videnstaskforce for PFAS-forurening.

/2/ Morsing, L.; Tsitonaki, K.; Dyreborg, S.; Mosthaf, K.; Fjordbøge, A. S.; Hjorth, R.; Jensen, B.; Baun, A.; Bjerg, P. L. (2025): Konceptuel model for transport og skæbne af PFAS ved forurenede grunde, Projektrapport for Videnstaskforcen for PFAS- forurening. Miljøstyrelsen, Odense, Danmark. Miljøprojekt 2286.

/3/ Miljøstyrelsen (2024). Grænseværdier for PFAS i miljøet. https://mst.dk/media/x14n2bsd/graensevaerdier-ved-miljoestyrelsen_05-11-2024.pdf

/4/ VMR. (2022). Håndbog om undersøgelse og afværge af forurening med PFAS-forbindelser. Teknik og Administration. Nr 1 2022. Regionernes Videncenter for Miljø og Ressourcer.

/5/ Brusseau, M. L., & Guo, B. (2022). PFAS concentrations in soil versus soil porewater: Mass distributions and the impact of adsorption at air-water interfaces. Chemosphere.2022.134938.

/6/ Brusseau, M. L. (2023). Determining air-water interfacial areas for the retention and transport of PFAS and other interfacially active solutes in unsaturated porous media. Science of the Total Environment, 884.

/7/ Fjordbøge, A. S. (2024). Upublicerede data fra Delprojekt 5: Modellering af vertikal transport og bestemmelse af Kd, Region Hovedstadens udviklingsprojekt om risikovurdering af PFAS i jord og grundvand.

/8/ Strobel, B. W., Jakobsen, C., Trier, X., Abrahamsen, P., Holbak, M., & Jensen, J. (2024). Diffus forurening og i forvejen forekommende niveauer af PFAS i danske jorde. Projektrapport for Videnstaskforcen for PFAS-forurening. Miljøstyrelsen. Miljøprojekt 2292.

/9/ Miljøstyrelsen (2025). Porevandsprøver til vurdering af grundvandsrisiko på PFAS-forurenede lokaliteter. Miljøprojekt nr. 2294.

Poul L. Bjerg, DTU Sustain, Danmarks Tekniske Universitet, plbj@dtu.dk.

Annika Fjordbøge, DTU Sustain, Danmarks Tekniske Universitet, asfj@dtudk.

Laura Morsing, DTU Sustain, Danmarks Tekniske Universitet, laumo@dtu.dk.

Klaus Mosthaf, DTU Sustain, Danmarks Tekniske Universitet, klmos@dtu.dk.

Henning Wienkenjohann, DTU Sustain, Danmarks Tekniske Universitet, henwie@dtu.dk

Per Loll. DMR A/S, pl@dmr.dk.

Maria Hag, Region Hovedstaden, maria.hag@regionh.dk