

Miljø- og Ligestillingsministeriet Miljøstyrelsen

Konceptuel model for transport og skæbne af PFAS ved forurenede grunde

Miljøprojekt nr. 2286 Januar 2025 Titel: Konceptuel model for transport og skæbne af PFAS ved forurenede grunde

Formål:

Denne rapport omhandler ét af syv vidensopbygningsprojekter igangsat i 2024 som opfølgning på Videnstaskforcen for PFAS (Baun et al., 2023). Projektet, "Konceptuel model for transport og skæbne af PFAS ved forurenede grunde", er beskrevet som projekt nr. 9 i taskforcens rapport. Formålet er at udvikle en fælles procesforståelse af PFAS' transport i jord og grundvand samt forbedre konceptuelle modeller til danske forhold. Rapporten samler viden fra danske og internationale studier og etablerer et solidt datagrundlag til brug for risikovurdering og prioritering af forurenede grunde.

Udarbejdet af: Laura Morsing, Katerina Tsitonaki, Søren Dyreborg, Klaus Mosthaf, Annika Sidelmann Fjordbøge, Rune Hjorth, Bolette Badsberg Jensen, Anders Baun og Poul L. Bjerg

Udarbejdet for: Miljøstyrelsen

Finansieret af: Miljøstyrelsen

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion: Laura Morsing Katerina Tsitonaki Søren Dyreborg Klaus Mosthaf Annika Sidelmann Fjordbøge Rune Hjorth Bolette Badsberg Jensen Anders Baun Poul L. Bjerg

Grafiker: Claus Rye Schierbeck

ISBN: 978-87-7038-699-9

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

1.	Forord	5
2.	Sammenfatning	7
3.	Summary	8
4.	Introduktion og formål	9
5.	PFAS som forureningsstoffer	11
5.1	Kilder til PFAS	11
5.2	PFAS som stofgruppe	12
5.2.1	Unikke egenskaber	14
6.	Erfaringer fra undersøgelser af PFAS forurenede grunde	16
6.1	Danske erfaringer	16
6.1.1	Brancher og aktiviteter	17
6.1.2	Tendenser for vertikal fordeling	19
6.2	Internationale erfaringer	20
6.2.1	Brandskum og AFFF	20
6.2.2	Forekomst i jord og grundvand ved AFFF punktkilder	21
6.3	Analysepakker og fund af PFAS	24
7.	Styrende processer for PFAS transport	26
7.1	Transport i den mættede og umættede zone	26
7.2	Vandmætningen i den umættede zone	27
7.3	Tilbageholdelse af PFAS i den umættede og mættede zone	28
7.3.1	Sorption til jord	29
7.3.2	Adsorption til luft-vand grænsefladen	30
7.3.3	Luft-vand grænsefladearealet	31
7.4	Oversigt over PFAS stoftransportmodeller	32
7.5	Brug af estimeringsmodeller til at bestemme fysisk-kemiske egenskaber for	
	PFAS	33
8.	Relevante parametre og parameterværdier	35
8.1	Vandindholdet i den umættede zone	35
8.1.1	Bestemmelse af vandindholdet	36
8.1.2	van Genuchten parameterværdier	36
8.2	Sorption til jord (K_d)	37
8.2.1	Bestemmelse af K_d værdier	37
8.2.2	K_d – værdier	39
8.3	Adsorptionskoefficienten til luft-vand grænsefladen (K_{ia})	42
8.3.1	Bestemmelse af <i>K_{ia}</i>	44
8.3.2	<i>K_{ia}</i> parameterværdier	46
8.4	Luft-vand grænsefladearealet (A _{ia})	48
8.4.1	Bestemmelse af A _{ia}	49
8.4.2	A _{ia} parameterværdier	50

9.	Modelkoncept for transport og skæbne af PFAS	51			
9.1	Udvalgte typologier relevante for transport mod grundvandet	51			
9.1.1	Typologi 1: Umættet zone af sand og frit vandspejl	52			
9.1.2	Typologi 2: Moræneler underlejret af mættet sand	52			
9.1.3	Typologi 3: Moræneler underlejret af umættet sand	52			
9.2	Fokusstoffer	52			
9.3	PFAS vand- og stoftransportmodellen	53			
9.4	Parametrenes betydning for vandindholdet	55			
9.4.1	van Genuchten parametrenes betydning for vandmætningen	55			
9.4.1.1	Infiltration og residualt vandindhold	57			
9.5	Parametrenes betydning for transporten af PFAS	59			
9.5.1	Vandmætningen – residualt vandindhold og infiltrationsrate	59			
9.5.2	Sorptionskoefficienten til jord (Kd)	61			
9.5.3	Adsorptionskoefficienten til luft-vand grænsefladen (Kia)	64			
9.5.4	Luft-vand grænsefladearealet (Aia)	66			
9.5.5	Geologiens betydning for vandmætningen og Aia	69			
9.5.6	Betydning af vandindhold og fluktuationer for PFAS transport	71			
9.5.7	Stofkromatografering af PFAS i den umættede zone	72			
10.	Generel konceptuel model for PFAS' transport og skæbne i jord,				
	umættet zone og grundvand	74			
10.1	Konceptuel visualisering af en PFAS forureningsfane	74			
10.2	Undersøgelser fra tre danske PFAS forurenede lokaliteter	78			
10.2.1	Typologi 1 (lokalitet 6)	79			
10.2.2	Typologi 2 (lokalitet 7)	80			
10.2.3	Typologi 3 (lokalitet 1)	81			
10.3	Sammenligning af feltmålinger med konceptuel forståelse	82			
11.	Videnshuller & anbefalinger	84			
12.	Konklusion	87			
13.	Referenceliste	89			
Bilag 1.Review af danske og internationale erfaringer med undersøgelser af					
	PFAS forurenede grunde	95			
Bilag 2.Overblik over transportmodeller og processer af relevans for forurenede grunde					
Bilag 3.Overblik over tilgængelige estimeringsmodeller, som kan bestemme					
0	relevante fysisk-kemiske parametre for stoffer som input i				
	transport-modeller	95			
Bilag 4.Parameterliste 9					
Bilag 5.Modelparametre					

1. Forord

Denne rapport afrapporterer ét ud af syv vidensopbygningsprojekter, som i 2024 blev i igangsat i umiddelbar forlængelse af Videnstaskforcen for PFAS' rapport "Begrænsning af menneskers og miljøets eksponering for PFAS i Danmark – Del 1: Identifikation af videnshuller" (Baun et al., 2023). I rapporten identificerede Videnstaskforcen eksisterende videns huller inden for PFAS området og foreslog tolv vidensopbygningsprojekter, som adresserer nogle af videnshullerne beskrevet. Det blev besluttet at igangsætte syv af disse projekter i 2024. En oversigt er vist neden for.

Oprindeligt projektnummer og projekttitel

Projekt 3: PFAS i restprodukter til landbrugsmæssig anvendelse
Projekt 4: Screening af forskellige typer af fødevarer og foder for indhold af PFAS
Projekt 5: Plan for biomonitorering for PFAS i den danske befolkning
Projekt 6: Vurdering af forskellige eksponeringsvejes bidrag til den samlede humane eksponering
Projekt 8: Videreudvikling af PFAS-analysemetoder til overvågningsformål (miljøprøver, fødevareprøver og humane prøver)
Projekt 9: Konceptuel model for transport og skæbne af PFAS ved forurenede grunde
Projekt 10: Diffus forurening og i forvejen forekommende koncentrationer af PFAS

Videnstaskforcen for PFAS blev nedsat i august 2023 med det formål at foretage en opsamling på den viden, som findes om PFAS både nationalt og internationalt. På baggrund af den tilgængelige viden, Videnstaskforcens ekspertvurderinger samt resultaterne fra ovenstående vidensopbygningsprojekter har Videnstaskforcen afslutningsvist udarbejdet en rapport med handlemuligheder, som skal danne grundlag for myndighedernes fremtidige fokus og indsats mod PFAS-forurening.

Videnstaskforcen er en uafhængig ekspertgruppe med Miljøstyrelsen som sekretariat. Videnstaskforcen har følgende sammensætning: Professor Anders Baun, Danmarks Tekniske Universitet (forperson); Cheflæge Ann Lyngberg, Arbejds- og Socialmedicinsk Afdeling, Holbæk Sygehus; Professor Anne Marie Vinggaard, Danmarks Tekniske Universitet; Lektor Bjarne W. Strobel, Københavns Universitet; Viceinstitutleder John Jensen, Aarhus Universitet; Professor Katrin Vorkamp, Aarhus Universitet; Professor Poul L. Bjerg, Danmarks Tekniske Universitet; Professor Tina Kold Jensen, Syddansk Universitet; Lektor Xenia Trier, Københavns Universitet.

Nærværende projekt "Konceptuel model for transport og skæbne af PFAS ved forurenede grunde" er beskrevet som projekt nr. 9 i Baun et al. (2023). Projektet er udført i perioden 1. maj 2024 – 20. december 2024.

Projektet er udført af DTU Sustain, Danmarks Tekniske Universitet i tæt samarbejde med to rådgivende konsulentfirmaer NIRAS og WSP.

Projektet er udført af en arbejdsgruppe, som bestod af:

- Laura Morsing, DTU Sustain
- Katerina Tsitonaki, WSP
- Søren Dyreborg, NIRAS
- Klaus Mosthaf, DTU Sustain
- Annika Sidelmann Fjordbøge, DTU Sustain
- Rune Hjorth, DTU Sustain
- Bolette Badsberg Jensen, WSP
- Anders Baun, DTU Sustain
- Poul L. Bjerg, DTU Sustain (projektleder)

Projektet har været fulgt af en følgegruppe bestående af:

- Maiken Lundstad Nielsen, Miljøstyrelsen (tovholder)
- Rasmus Dyrmose Nørregaard, Miljøstyrelsen
- Anne Guldbæk Arvidsen, Miljøstyrelsen
- Anna Marie Sørensen, Miljøstyrelsen
- Tine Ørbæk Nielsen, Styrelsen for grøn arealomlægning og vandmiljø
- Claus Kjøller, GEUS
- Anne Mette Lindof, Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse
- Nina Tuxen, Region Hovedstaden
- Anna Okkerlund Brahe, Danske Vandværker
- Nanette Levanius Schouw Christiansen, Region Sjælland

Efter aftale har Maiken Lundstad Nielsen, Tine Ørbæk Nielsen, Anne Mette Lindof og Nina Tuxen kommenteret på et udkast af rapporten.

Som et led i projektet blev der 18. juni 2024 afholdt en PFAS Workshop om PFAS forureninger i jord og grundvand. På workshoppen deltog to udenlandske eksperter på området:

- Charles Newell, GSI, USA, <u>https://www.gsienv.com/staff-st/charles-j-newell-phd-pe/</u>
- Bo Guo, University of Arizona, USA, <u>https://guolab.arizona.edu/pdfs/CV_Guo.pdf</u>

Formålet med workshoppen var at formidle og hjemtage viden om PFAS transport og spredning i jord og grundvand. De to PFAS eksperter præsenterede deres erfaringer for ca. 50 centrale aktører inden for fagområdet (inklusiv følgegruppen). Præsentationerne blev fulgt op af supplerende oplæg om igangværende danske initiativer og faglige diskussioner.

2. Sammenfatning

Perfluoralkyl- og polyfluoralkylstoffer (PFAS) er en gruppe af persistente syntetiske stoffer, der findes mange steder i miljøet, herunder i grundvandet. Projektet fokuserer på punktkilder (forurenede grunde) i Danmark, såsom brandøvelsespladser, industrigrunde og gamle lossepladser, hvor der har været anvendt, spildt eller deponeret PFAS.

For at kunne foretage en risikovurdering af forurenede grunde, er det nødvendigt at forstå transporten og spredningen af PFAS i jord og grundvand. En god procesforståelse indebærer også, at de parametre og faktorer, som kontrollerer transporten, kan beskrives og bestemmes. Formålet med rapporten er netop at udvikle en fælles procesforståelse og indsigt baseret på den viden og de erfaringer, som allerede er opnået i en dansk og international sammenhæng. Specifikt er formålet at udvikle og forbedre konceptuelle modeller for PFAS transport og skæbne under danske forhold.

Rapporten har gennemgået danske og udvalgte udenlandske undersøgelser af PFAS undersøgelser ved forurenede grunde. Der er etableret et godt datagrundlag for forekomsten af PFAS ved forurenede grunde i Danmark, der kan fungere som et fælles grundlag for branchen i forhold til fokusering, prioritering og risikovurdering af forurenede grunde.

Den umættede zone er traditionelt set ikke så velundersøgt i forbindelse med forureningsundersøgelser, men for PFAS er netop denne zone essentiel for at vurdere stoffernes transport. Tilbageholdelsen af PFAS i den umættede zone styres af to processer: Sorption til jord og adsorption til luft-vand grænsefladen. De betydende parametre for PFAS transport er sorptionskoefficienten til jord, adsorptionskoefficienten til luft-vand grænsefladen, luft-vand grænsefladearealet og vandindholdet/vandmætningen.

Rapporten belyser disse parametres størrelse, variation og bestemmelse ud fra litteraturen. Modelsimuleringer anvendes dernæst til at beskrive følsomheden af de betydende parametre for udvalgte PFAS og repræsentative danske hydrologiske og geologiske forhold. I den mættede zone styres tilbageholdelsen udelukkende af sorption til jord, og transporten af stofferne er generelt hurtig sammenlignet med i den umættede zone. Kortkædede PFAS er mobile både i den umættede zone og i grundvandet, mens de langkædede PFAS tilbageholdes betydeligt særligt i den umættede zone. Der er begrænset viden om mobiliteten af precursors og ikkeanioniske PFAS samt deres tilstedeværelse ved danske PFAS forurenede grunde.

Der er i rapporten opstillet en konceptuel model for PFAS transport ved forurenede grunde. Fordelingen af PFAS er i høj grad styret af ovennævnte processer i den umættede zone, der bevirker til en udbredt kromatografering af stofferne. Dette er ligeledes erfaret ved de danske forureningsundersøgelser. Eksisterende risikovurderingsmodeller indeholder typisk ikke de nødvendige processer til at kunne vurdere PFAS transport og tilbageholdelse. I litteraturen er der udviklet en række PFAS vand- og stoftransportmodeller, men de anvendes fortrinsvis i forskningsmiljøer, og der er et behov for at denne viden omsættes til praksis.

Bæredygtig håndtering af PFAS forurenede grunde i fremtiden kræver en fælles indsats fra myndigheder, rådgivende firmaer og forskningsinstitutioner med særlig opmærksomhed på vidensdeling i branchen. Der er et stort behov for at få den allerede eksisterende procesbeskrivelse, samt nye erfaringer og erkendelser, fra den meget hurtigt voksende litteratur indarbejdet i undersøgelsesprogrammer, risikovurdering og prioritering af PFAS ved forurenede grunde. Det anbefales at fokus i forsknings- og udviklingsprojekter bl.a. rettes mod de videnshuller, der er identificeret i rapporten.

3. Summary

Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are a group of persistent synthetic chemicals found many places in the environment including groundwater. The project focuses on point sources (contaminated sites) in Denmark, such as fire training areas, industrial sites, and old landfills, where PFAS has been used, spilled, or deposited.

To conduct a risk assessment at contaminated sites, it is necessary to understand the transport and spreading of PFAS in soil and groundwater. A good process understanding also involves describing and determining the parameters and factors controlling the transport. The purpose of this report is to develop a common process understanding and insight based on the knowledge and experiences already gained in a Danish and international context. Specifically, the aim is to develop and improve conceptual models for PFAS transport and fate under Danish conditions.

The report has reviewed Danish and selected international studies of PFAS investigations at contaminated sites. A dataset has been established for the occurrence of PFAS at contaminated sites in Denmark, which can serve as a common foundation for the industry in terms of focusing, prioritizing, and risk assessing PFAS contaminated sites.

The unsaturated zone has traditionally not been well-studied in relation to contaminant investigations. However, for PFAS, the unsaturated zone is crucial when assessing the transport of these compounds. The retention of PFAS in the unsaturated zone is controlled by two processes: Sorption to soil and adsorption to the air-water interface. The significant parameters for PFAS transport are the sorption coefficient to soil, the adsorption coefficient to the air-water interface, the air-water interfacial area, and the water content/water saturation. The report highlights the magnitude, variation, and determination of these parameters based on literature findings. Model simulations are then used to describe the sensitivity of the important parameters for selected PFAS and representative Danish hydrological and geological conditions. In the saturated zone, retention is solely controlled by sorption to soil and the transport of PFAS is generally fast compared to in the unsaturated zone. Short-chained PFAS are mobile both in the unsaturated zone and in the groundwater. However, the long-chained PFAS can be highly retained, especially in the unsaturated zone. There is limited knowledge about the mobility of precursors and non-anionic PFAS, and knowledge about their presence at Danish PFAS-contaminated sites is sparse.

In the report, a conceptual model for PFAS transport at contaminated sites has been established. The distribution of PFAS is largely controlled by the afore mentioned processes in the unsaturated zone, leading to chromatographic separation of the substances. This has also been observed in Danish pollution investigations. Existing risk assessment models typically do not include the necessary processes to assess PFAS transport and retention. In the literature, several PFAS models have been developed, but they are primarily used in research, and there is a need for this knowledge to be applied in practice.

Sustainable management of PFAS-contaminated sites in the future requires a joint effort from authorities, consulting companies, and research institutions, with particular attention to knowledge sharing within the industry. There is a great need to incorporate the already existing process understanding, new experiences, and insights from the rapidly growing literature into investigation programs, risk assessment, and prioritization of PFAS at contaminated sites. It is recommended that research and development projects focus on the knowledge gaps identified in the report.

4. Introduktion og formål

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, hvilket har medvirket til en bred anvendelse i samfundet. Det har resulteret i, at stofferne identificeres mange steder i miljøet, herunder i grundvandet som er essentielt for drikkevandsforsyningen i Danmark. PFAS er problematiske forureningsstoffer, fordi de enten er persistente eller deres forstadier (precursors) kan transformeres til persistente stoffer. I de senere år har der været et øget fokus på PFAS forurening af grundvandet og kvalitetskriterierne er blevet skærpet både i Danmark og i EU (Baun et al., 2023; Miljøstyrelsen, 2024). Grundet stoffernes overfladeaktive egenskaber, har PFAS særlige egenskaber i miljøet, og kan i modsætning til andre forureningsstoffer binde til grænsefladen mellem luft og vand. Tilbageholdelsen af stofferne i jord og grundvand, afhænger derfor både af sorption til luft-vand grænsefladen (ITRC, 2023).

For at kunne foretage en risikovurdering, er det nødvendigt at forstå stoffernes transportegenskaber. Grundet PFAS særlige egenskaber er der en manglende forståelse for spredningen og transporten af PFAS i jord og grundvand. En god procesforståelse indebærer også, at de parametre og faktorer, som kontrollerer transporten, kan beskrives og bestemmes. Den umættede zone er en særlig udfordring i forbindelse med PFAS forureninger, dels har den stor betydning for tilbageholdelsen af stofferne, og traditionelt set er den umættede zone ikke så velundersøgt ved forureningsundersøgelser. Udover procesforståelse er der et stærkt behov for at udvikle metoder og modeller til at simulere PFAS forbindelsernes opførsel, og især den vertikale transport og forureningsflux i den umættede zone ved brug af parametre og stofkonstanter, der er relevante for danske forhold.

Alle disse emner er ikke velundersøgte i en dansk kontekst, og det er netop dette, der er motivationen for denne rapport.

Formål

Formålet med rapporten er at opbygge en fælles forståelse af PFAS' opførsel ved forurenede grunde baseret på de erfaringer, som allerede er gjort både i en dansk og international sammenhæng. Herunder at forstå de betydende processer der kontrollerer transporten af PFAS med fokus på den umættede zone, samt at anvende en transportmodel til at undersøge de betydende parametre og deres betydning for transporten af PFAS. Ydermere, er formålet at udvikle og forbedre konceptuelle modeller for PFAS transport og skæbne under danske forhold. Med denne viden skabes et fælles vidensgrundlag, som et skridt i retningen mod at håndtere PFAS forureninger fra forurenede grunde bæredygtigt i fremtiden og prioritere indsatser på en hensigtsmæssig måde.

Målgruppen

Målgruppen for rapporten er både rådgivere og myndigheder, som arbejder med PFAS i jord og grundvand. Det drejer sig både om "almindelige" sagsbehandlere og specialister. Den "almindelige" sagsbehandler har måske størst glæde af kapitel 5, 6, 7, 10 og 11, mens "specialisten" måske især kan hente ny indsigt og inspiration i kapitel 8, 9, 10, og 11.

Rapportens disposition

Kapitel 5 giver et kort overblik over PFAS som forureningsstoffer. Hvis man er interesseret i mere dybtgående viden henvises til danske og udenlandske publikationer og hjemmesider.

Her kan især den danske PFAS håndbog anbefales (VMR, 2022). Kapitel 6 har fokus på danske og udenlandske erfaringer fra forureningsundersøgelser. Hvis dette emne har særlig interesse, anbefales det at studere Bilag 1, som indeholder en omfattende erfaringsopsamling.

Kapitel 7 giver en gennemgang af de styrende processer for PFAS transport baseret på videnskabelige artikler. Hertil bidrager Bilag 2, hvori de styrende processer til at beskrive transporten af PFAS med matematiske modeller beskrives. Der er særlig fokus på at anskueliggøre processerne, som et udgangspunkt for kapitel 8, hvor de betydende parametre gennemgås. Der er udvalgt parametre, som ikke har haft så meget fokus i forureningsundersøgelser, men har stor betydning for transport af PFAS. Størrelse og udvælgelse af parameterværdierne diskuteres, herunder mulige estimeringsmetoder. Bilag 3 er dedikeret til at beskrive estimeringsmodeller for fysisk-kemiske parametre og eventuelle faldgruber for PFAS.

For at vurdere effekterne af de udvalgte parametre fra kapitel 8 er der i kapitel 9 for tre geologiske situationer (typologier) simuleret effekten af deres variation på PFAS transport i umættet og mættet zone. Det giver et samlet billede af processerne og de styrende parametre, som i kapitel 10 danner udgangspunktet for en generel konceptuel forståelse af PFAS transport. Spredning og fordelingen af PFAS er relateret til erfaringsopsamlingen fra kapitel 6.

Afslutningsvis er videnshuller og forslag til fremtidig fokus beskrevet i kapitel 11, inden rapporten afsluttes med en kort konklusion i kapitel 12.

5. PFAS som forureningsstoffer

I dette afsnit præsenteres et kort overblik over problematikken med PFAS forurening i Danmark med fokus på forurenede grunde, herunder væsentlige kilder og spredningsveje relevante i en dansk sammenhæng. Desuden præsenteres stoffernes nomenklatur i overblik, samt deres specielle egenskaber, som betyder at PFAS opfører sig anderledes i miljøet sammenlignet med andre forureningsstoffer.

5.1 Kilder til PFAS

Der er identificeret op mod 12.000 forskellige PFAS (per- og polyfluorerede alkylstoffer), som bliver anvendt både industrielt og af forbrugere. Dette har medført en omfattende global spredning af stofferne i miljøet. Globalt stammer de største PFAS bidrag til forurening af miljøet fra direkte produktion af PFAS, hvilket dog aldrig har fundet sted i Danmark. I Lassen et al. (2024) analyseres massestrømmen af PFAS i Danmark. Her estimeres et samlet input på 370 tons pr. år for PFAA (perfluoralkylsyrer) og deres precursors (stofferne uddybes i afsnit 5.2), hvoraf det største bidrag kommer fra lædervarer og tekstiler mm. TFA (ultrakort PFAS) relaterede stoffer bidrager med yderligere 660 t/år, med det største bidrag fra PFAS gasser. Derudover bidrager PFAS polymerer med 1690 t/år, med det største bidrag fra beklædning og tekstiler.

Videnscenter for Miljø og Ressourcer (VMR) har opgjort, at mere end 15.000 lokaliteter i Danmark udgør en potentiel kilde til forurening med PFAS i jord, grundvand og overfladevand. Med udgangspunkt i de konkrete aktiviteter i Danmark, er potentielle punktkilder til PFAS forurening bl.a. brandøvelsespladser, lossepladser, flyvestationer, og forkromningsindustrier (VMR, 2022). Nogle af disse punktkilder i Danmark er illustreret i FIGUR 1. Figuren viser udover nogle typiske punktkilder diffus forurening med PFAS fra bl.a. marker, havet og forbrændingsanlæg, hvor PFAS bl.a. frigøres til atmosfæren og spredes med regnen. Påvirkning fra både punkt- og diffuse kilder kan komplicere undersøgelser og risikovurderinger af jord og grundvandsforurening, og det er derfor vigtigt at være opmærksom på begge kildetyper. De diffuse forureninger er dog ikke yderligere diskuteret i denne rapport, i stedet henvises til VTF projektet "Diffus forurening og i forvejen forekommende niveauer af PFAS i danske jorde" (Strobel et al., 2024).



FIGUR 1. Konceptuel figur der illustrerer potentielle PFAS kilder og spredningsveje i Danmark med angivelse af både punktkilder fra forurenede grunde samt diffuse kilder. Typen af punktkilderne omfatter bl.a. flyvepladser, brandøvelsespladser, rensningsanlæg, lækage fra forkromningskar og kloakker samt lossepladser. De diffuse kilder omfatter bl.a. PFAS fra landbrug, forbrændingsanlæg, hav og nedbør.

5.2 PFAS som stofgruppe

PFAS er en gruppe af flere tusinde fluorerede persistente stoffer, der har været bredt anvendt grundet deres unikke egenskaber såsom at være både vand- og smudsafvisende. Fælles for PFAS er, at de indeholder en fluoreret methyl (CF₃-) eller methylen (CF₂-) gruppe. Bindingen mellem kulstof og fluor er en af de stærkeste bindinger og kan modstå både biotisk og abiotisk nedbrydning (ITRC, 2023).

Overordnet kan stofferne inddeles i to grupper; polymerer og ikke-polymerer, hvoraf de PFAS der indgår i kvalitetskriterier og -krav for spildevandsslam, jord, grund- og drikkevand for summen af 22 PFAS alle er ikke-polymerer (ITRC, 2023). Undergrupperne er bl.a. PFAA, fluortelomerer (FT), fluorpolymerer og fluorholdige gasser (F-gasser). PFAA er den mest undersøgte undergruppe og indebærer bl.a. undergrupperne perfluorsulfonsyrer (PFSA) og perfluorcarboxylsyrer (PFCA). Til disse to undergrupper tilhører bl.a. PFOA og PFOS (Baun et al., 2023). Grupperingen af PFAS er vist i FIGUR 2 sammen med eksempler på PFAS inden for grupperne, med angivelse af de stoffer, der indgår i sumkriterierne.



FIGUR 2. Oversigt over PFAS grupper og eksempler på vigtige PFAS inden for hver gruppe. Den sorte ramme angiver de fire stoffer, som er inkluderet i sumkriteriet for 4 PFAS. Stofferne vist med sort skrifttype, angiver de 22 stoffer, som er inkluderet i sumkriteriet for 22 PFAS (Baun et al., 2023).

PFAS opdeles ydermere i per- og polyfluoralkylstoffer afhængigt af fluoreringsgraden. Perfluorerede stoffer er fuldt fluorerede bortset fra den funktionelle gruppe og er persistente PFAS. 20 ud af de 22 PFAS, der indgår i sum 22 kriteriet, er perfluorerede stoffer (undtagelsen er 6:2 FTS og PFOSA). Polyfluorerede PFAS indeholder minimum et kulstofatom i kulstofkæden, som ikke er fuldt fluoret, såsom 6:2 FTS. Polyfluorerede stoffer benævnes også "precursors" (moderstoffer eller forstadier) til PFAS, fordi de kan omdannes til perfluoralkylstoffer (Buck et al., 2011). Udover 6:2 FTS er PFOSA også en precursor. Modsat 6:2 FTS sker omdannelsen dog ved den funktionelle gruppe, hvorved PFOSA kan transformeres til PFOS (VMR, 2022).



FIGUR 3. Illustration af to forskellige PFAS; PFOS, som er en langkædet PFSA, og PFBA, som er en kortkædet PFCA. Grøn = fluor, sort = kulstof, rød = oxygen, gul = svovl, hvid = hydrogen.

Derudover opdeles PFAS i ultrakorte, kortkædede og langkædede stoffer. Definitionen styres af antallet af kulstofatomer i den fluorerede alkylkæde. For at stofferne defineres som en langkædet PFAS, kræver det mindst 6 fluorerede kulstofatomer. Den funktionelle gruppe kan både være en sulfonsyre (PFSA) og en carboxylsyre (PFCA), som illustreret i FIGUR 3 (Buck et al., 2011; ITRC, 2023). Bemærk at PFCA'er indeholder ét ekstra kulstofatom i den funktionelle gruppe, som vist i figuren, men da dette ikke er fluoreret, tælles dette ikke med i antallet af fluorerede kulstofatomer, se evt. TABEL 8. Ultrakorte PFAS indeholder tre eller færre fluorerede kulstofatom. Et eksempel på dette er TFA, som er en PFCA med kun ét fluoreret kulstofatom (Yeung et al., 2017).

5.2.1 Unikke egenskaber

PFAS' fysisk-kemiske egenskaber er vigtige for at vurdere deres opførsel i miljøet. De PFAS der indgår i kvalitetskriteriet, pånær PFOSA, har *pKa*-værdier (syredissociationskonstanten) som er meget lave og evt. negative, hvilket betyder at de er stærke syrer, og er derfor fuldt dissocieret (anioner) ved naturlige pH-værdier i grundvandet (5-9) (VMR, 2022). Det betyder også, at de typisk har en høj vandopløselighed (Buck et al., 2011). Udover de anioniske PFAS findes der zwitterioniske og kationiske PFAS, disse er beskrevet yderligere i afsnit 7.3.1.

PFAS er alifatiske forbindelser, der består af en fluoreret hydrofob (vandskyende) og lipofob (fedtskyende) kulstofkæde, som er bundet til en ikke fluoreret hydrofil (vandelskende) funktionel gruppe. Denne kemiske struktur betyder, at stoffets ene ende skyr vand og fedt, mens den anden ende fordeler sig i vandet (Buck et al., 2011; ITRC, 2023), som illustreret i FIGUR 4. Dette giver PFAS overfladeaktive egenskaber, som medfører at stofferne akkumulerer og fordeler sig i grænsefladerne mellem bl.a. jord-vand og luft-vand (Brusseau, 2018). Dette er særligt for PFAS sammenlignet med andre forureningsstoffer og betyder, at når transporttiden i den umættede zone skal vurderes, er det nødvendigt at tage højde for både sorption til jord og adsorption til luft-vand grænsefladen. Generelt stiger hydrofobiciteten med kædelængden og fluoreringsgraden. Det betyder også, at stoffernes tilbøjelighed for disse grænseflader stiger med kædelængden, og derfor er særlig vigtig for de langkædede PFAS (Nguyen et al., 2020). Fordelingen ved disse grænseflader er illustreret i FIGUR 4.



FIGUR 4. Illustration af de grænseflader som PFAS kan fordeles ved i den umættede zone. Figuren illustrerer, at PFAS kan sorbere til jorden, adsorbere til luft-vand grænsefladen og være opløst i vandfasen. Modificeret fra Guo et al. (2020).

PFAS unikke egenskaber og kvalitetskriterier

- PFAS har særlige overfladeaktive egenskaber, hvilket betyder, at udover at binde sig til jord, bindes PFAS også til grænsefladen mellem luft og vand i den umættede zone.
- Hvis du vil vide mere om stofferne henvises der til Baun et al. (2023), ITRC (2023), VMR (2022).
- De gældende kvalitetskriterier for PFAS i jord, grundvand og drikkevand i Danmark er tilgængelige i Miljøstyrelsen (2024).

6. Erfaringer fra undersøgelser af PFAS forurenede grunde

Dette afsnit indeholder en opsummering af de nuværende danske og internationale erfaringer vedrørende PFAS forureninger baseret på viden indsamlet i Bilag 1: "Review af danske og internationale erfaringer med undersøgelser af PFAS forurenede grunde". Dette omfatter de dominerende brancher, hvor der er observeret høje PFAS koncentrationer, stofsammensætning af PFAS ved disse lokaliteter samt kromatografering af PFAS. Derudover præsenteres analysepakker, og der gives et bud på hvilke PFAS, der muligvis bliver overset med de nuværende danske analyseprogrammer.

6.1 Danske erfaringer

Siden 2014 har de fem regioner i Danmark undersøgt for PFAS som led i forureningsundersøgelserne. Disse data er samlet i ét stort datasæt, der indeholder målinger fra forureningsundersøgelserne fra 2014 til 2023. Datasættet indeholder 1500 lokaliteter fordelt over hele landet (Bilag 1). Der foreligger et efterhånden meget omfattende datasæt for grundvandsprøver (10.935 kemiske analyser) på forurenede grunde for PFAS 22, mens der er et mere begrænset omfang af analyser for jordprøver (1841 kemiske analyser). FIGUR 5 viser et overblik over de 1500 lokaliteter grupperet afhængig af antallet af jord- og grundvandsprøver for de enkelte lokaliteter. Figuren viser, at der for langt de fleste lokaliteter er 2-5 prøver i hhv. jorden og grundvandet, samt at der er langt færre jordanalyser end grundvandsanalyser. Desuden er der kun for relativt få lokaliteter prøvetaget mere end 20 prøver i grundvandet. Baseret på dette datasæt er det muligt at udpege de brancher, der indeholder de højeste koncentrationer for summen af 22 PFAS samt for enkeltstoffer fordelt på brancherne.



FIGUR 5. Overblik over antallet af lokaliteter grupperet efter antallet af jord- og grundvandsprøver for de specifikke forurenede lokaliteter i det samlede datasæt fra regionernes arbejde som præsenteret i Bilag 1.

6.1.1 Brancher og aktiviteter

FIGUR 6 illustrerer maksimale koncentrationer af PFAS målt i grundvandet fordelt på 32 undersøgte brancher. De mørke farver indikerer koncentrationsniveauet. For summen af 22 PFAS observeres de højeste koncentrationer for brancherne; Brandvæsen og redningskorps, lufthavne, lossepladser, overfladebehandling af metal, forsvar, elektronikfremstilling samt møbelindustri. Alle disse brancher har fund på over 60.000 ng/l i grundvandet for summen af 22 PFAS og er samtidig de brancher, hvor de højeste koncentrationer er fundet for enkeltstofferne. På tværs af disse brancher er det de 10 stoffer PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFDA, PFBS, PFHxS, PFOS og 6:2 FTS, der dominerer sammensætningen i grundvandet. Figuren viser yderligere at nogle af de PFAS, der indgår i sumkriteriet for 22 PFAS, stort set aldrig detekteres ved flere af brancherne (herunder PFDoDA, PFDoDS, PFDS, PFNS, PFTrDS, PFUnDA, PFUnDS). TABEL 1 viser en oversigt over de brancher, hvor de højeste koncentrationer af PFAS er detekteret med angivelse af de dominerende stoffer for hver branche.



FIGUR 6. Maksimumkoncentrationen (ng/l) i grundvandet for enkeltforbindelser i sum af 22 PFAS fordelt per branche (32 brancher). Den maksimale koncentration af sum af 22 PFAS er ligeledes vist for hver branche. Grå felter indikerer, at der er analyseret for stoffet, men ikke påvist over detektionsgrænsen (i.p.). Vandprøver fra alle dybder er medtaget. Antallet af analyserede lokaliteter per branche ses nederst under heatmappet.

FIGUR 7 illustrerer de maksimale koncentrationer af PFAS målt i jord fordelt på de forskellige brancher. Særligt er høje koncentrationer målt ved brancherne; losseplads, overfladebehandling af metal, brandvæsen og redningskorps, elektronikfremstilling samt møbelindustri. For disse brancher er der påvist koncentrationer over kvalitetskriteriet for jord på 100 µg/kg TS. På tværs af brancherne er sammensætningen i jorden generelt domineret af PFOS. For lossepladser er der desuden påvist høje koncentrationer af PFOA og PFDA over kvalitetskriteriet for jord.



FIGUR 7. Maksimumkoncentrationen (μ g/kg TS) i jordprøver for de enkelte PFAS i sum af 22 PFAS fordelt per branche (udpluk af 23 brancher). Den maksimale sum af 22 PFAS er ligeledes vist for hver branche. Grå felter indikerer at der er analyseret for stoffet, men ikke påvist over detektionsgrænsen (i.p.). Skraverede felter indikerer, at der ikke er analyseret for stoffet (i.a.). Jordprøver fra alle tilgængelige dybder er medtaget.

TABEL 1 viser en opsummering af de brancher, hvor der på baggrund af de viste heatmaps, er fundet høje koncentrationer af PFAS, samt med angivelse af de dominerende PFAS i hhv. jorden og grundvandet. Overordnet er der god overensstemmelse mellem brancherne, hvor der påvises høje koncentrationer i både jord og grundvand, samt forventningerne til hvilke brancher kan forårsage kraftig PFAS forurening. I jorden er det kun de langkædede PFAS der træffes i meget høje koncentrationer, og særligt PFOS, mens sammensætningen i grundvandet både består af kortkædede og langkædede PFAS. Enkelte PFAS som PFDoDS, PFUnDS og PFTrDS træffes næsten aldrig i jordprøver og yderst sjældent i vandprøverne. Derimod er der påvist PFTeDA, 4:2 FTS, og FOSAA i ca. 4 % af de få prøver, der har været undersøgt for disse PFAS. Derudover skal det bemærkes, at 6:2 FTS er dominerende i grundvand ved mange kildeområder, hvor der detekteres koncentrationer på flere tusinde ng/l. 6:2 FTS kan transformeres til persistente PFCA'er, som potentielt kan dannes nedstrøms for kildeområderne.

Det skal dog bemærkes, at der ligger en bias i datasættet, idet de brancher, som blev identificeret som potentielle PFAS kilder i Nicolajsen & Tsitsonaki (2016) også er nogle af de brancher, der er undersøgt mest. **TABEL 1.** Opsummering af de brancher i Danmark hvor der er fundet de højeste koncentrationer af PFAS, samt med angivelse af de dominerende PFAS i grundvand og jord for hver branche.

Branche	Grundvand >10.000 ng/l	Jord >100 µg/kg TS	
Brandvæsen og rednings- korps	PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFBS, PFHxS, PFOS, 6:2 FTS	PFOS	
Lufthavne	PFPeA, PFHxA, PFHxS, PFOS, 6:2 FTS		
Lossepladser	PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFDA, PFHxS, PFOS, 6:2 FTS	PFOA, PFDA, PFOS	
Overfladebehandling af metal	PFOS, 6:2 FTS	PFOS	
Forsvar	PFBA, PFPeA, PFHxA, 6:2 FTS		
Elektronikfremstilling	6:2 FTS	PFOS	
Møbelindustri	6:2 FTS	PFOS	

6.1.2 Tendenser for vertikal fordeling

Baseret på prøvetagningsdybderne for de enkelte jord- og grundvandsprøver er den vertikale fordeling på tværs af alle regioner undersøgt. FIGUR 8 illustrerer den vertikale fordeling i grundvandsprøver og jordprøver for fire ofte forekommende PFAS med forskellige egenskaber, herunder de to kortkædede: PFBA og PFHxA, samt den langkædede: PFOS, og precursoren: 6:2 FTS. Det generelle billede viser, at størstedelen af PFAS massen findes i de øverste 10 meter, og typisk inden for de øverste 2-3 meter.

PFOS og 6:2 FTS træffes hyppigere i de øverste ca. 10 meter, mens de kortkædede PFAS generelt træffes i større dybder. Det skal dog bemærkes, at der i langt højere grad er prøvetaget i den øvre del af profilerne. Desuden er det væsentligt at tage højde for, om filteret placeres i vandspejlet eller dybere i grundvandet, da det kan have betydning for koncentrationen og sammensætningen af PFAS. Særligt de langkædede PFAS akkumulerer i luft-vand overgangen, hvilket bl.a. er erfaret på nogle af lokaliteterne præsenteret i detaljer i Bilag 1. Ved nogle af lokaliteterne præsenteret i Bilag 1, ses der desuden ofte lange forureningsfaner med PFAS på mellem 200 meter og potentielt op til flere kilometer fra forureningskilden.



FIGUR 8. Indhold af fire udvalgte PFAS; PFBA, PFHxA, PFOS og 6:2 FTS i forskellige grundvandsog jordprøver over dybden for alle regioner. Bemærk at dybdeskalaen er forskellig på de to figurer.

6.2 Internationale erfaringer

I Danmark produceres PFAS ikke industrielt, men mange forskellige brancher anvender PFAS, hvorigennem der er en risiko for forurening af grundvandet. Erfaringer fra internationale studier kan anvendes til belyse sammensætningen af forskellige PFAS i produkter, som ikke produceres i Danmark, men i vid udstrækning anvendes. En af de brancher, hvor der både nationalt og internationalt er fundet massive PFAS forureninger, er ved brandøvelsespladser og lokaliteter, hvor der har været anvendt brandskum også benævnt Aqueous Film Forming Foam (AFFF). Da der generelt er størst erfaring med PFAS forureninger fra brandøvelsespladser fokuseres der på denne branche. Der tages forbehold for, at sammensætning af PFAS ved forureninger fra andre brancher kan være forskellig, og derfor skal dette ikke ses som en omfattende gennemgang af alle de mulige PFAS, som potentielt kan findes på forurenede lokaliteter. Formålet er derimod at opsamle nogle vigtige internationale erfaringer, som forventes at kunne overføres til danske forureninger, for at belyse om der er nogle PFAS i det danske sumkriterie, der måske overses, og som potentielt bør medtages i analysepakken for at få det fulde billede af forureningen.

6.2.1 Brandskum og AFFF

Et amerikansk studie af Yan et al. (2024) har undersøgt sammensætningen af PFAS i forskelligt brandskum baseret på produktionsmetoden, perioden og producenten. Generelt er der forskel på PFAS sammensætningen afhængig af hvilken produktionsmetode, der er anvendt, herunder telomerisering baseret på fluortelomerer (FT) og elektrokemisk fluorering (ECF). Yan et al. (2024) finder, at primære precursorer¹ udgør op til 53 % af PFAS massen i ECF baseret brandskum, mens de for en FT baseret skum udgør 99,5 %. Desuden er der forskel i sammensætningen afhængig af producenten og produktionstidspunktet. Generelt er der en høj andel af precursors i brandskum, og det menes, at der siden årtusindeskiftet har været anvendt 100% precursors i brandskum. Sammensætningen er dog meget forskellig fra, hvad der måles

¹ Precursors tilstede i AFFF skum (definition i Yan et al.(2024)).

i grundvandet ved AFFF-forurenede lokaliteter. De primære precursors udgør kun 0,7% af PFAS massen i grundvandet ved AFFF-forurenede lokaliteter, hvorimod de sekundære precursors² udgør helt op til 28% af PFAS massen i grundvandet, ved de undersøgte lokaliteter. Denne forskel skyldes sandsynligvis omdannelse af stofferne i jorden. Hvorvidt sammensætningen af PFAS i brandskum anvendt i Danmark er sammenlignelig med, hvad der findes ved udenlandske undersøgelser er endnu uvist. De udenlandske erfaringer anvendes derfor udelukkende til at give et indblik i de mulige PFAS, der kan forekomme ved AFFF-forurenede lokaliteter, og hvorvidt disse er dækket af analysepakkerne i Danmark.

6.2.2 Forekomst i jord og grundvand ved AFFF punktkilder

Samme studie af Yan et al. (2024) har undersøgt forekomsten af PFAS ved AFFF-forurenede lokaliteter i jorden og grundvandet baseret på hhv. 169 jordprøver og 383 vandprøver fordelt over 6 lande og ca. 60 lokaliteter. Datasættet dækker over AFFF-lokaliteter, hvor der har været anvendt forskellige typer af brandslukningssum, og dermed forskellig kemisk sammensætning. Det skal bemærkes at flere af lokaliteterne, generelt har meget høje koncentrationer sammenlignet med forureningerne i Danmark.

I topjorden konkluderes det, at der på tværs af de undersøgte lokaliteter er detekteret følgende stoffer i over 75% af prøverne: PFOA (75%), PFOS (91%), PFNS (90%), 6:2 FTS (81%) og 7:3 FTCA (100%). Stofferne med de højeste koncentrationer i topjorden er 6:2 FTAB, PFOS, PFHxS, TAmPr-FHxSA, AmPr-FHsSA og PFOA, som alle er påvist i koncentrationer over 10.000 μg/kg TS. Af disse stoffer er det kun PFOA, PFHxS, PFOS, PFNS og 6:2 FTS, der indgår i den danske standardanalyse for 22 PFAS (se evt. FIGUR 2).

Dybere i jorden er mediankoncentrationen generelt lavere. Her er det hyppigt PFPeS (96%), FHxSA (86%) og PFHxS (83%) der detekteres, som illustreret i FIGUR 9. I jorden er 6:2 FTAB desuden det eneste stof, hvor koncentrationer over 10.000 µg/kg er fundet.

I grundvandet findes der meget høje koncentrationer på over 1.000.000 ng/l (1 mg/l) af nogle PFAS, herunder PFOA, PFHxS, PFOS, 6:2 FTS og FHxSA. Størstedelen af de analyserede PFAS detekteres i over 10.000 ng/l i nogle af prøverne. De stoffer, der hyppigt detekteres, er PFPeS (93%), PFPrS (87%), PFHxS (81%) og PFOS (81%), som illustreret i FIGUR 10.

FIGUR 9 og FIGUR 10 illustrerer målingerne rapporteret i Yan et al. (2024) med detektionsfrekvensen på y-aksen i forhold til gennemsnitskoncentrationen på x-aksen i hhv. jord (FIGUR 9) og grundvand (FIGUR 10). For de to figurer er de danske kvalitetskriterier for summen af 4 og 22 PFAS i hhv. jord og grundvand tilføjet som lodrette linjer. Her ses det at de PFAS, der hyppigt detekteres, samt med gennemsnitskoncentrationer over kvalitetskriteriet for summen af 4 og 22 PFAS, generelt svarer godt til de PFAS, der hyppigt påvises i høje koncentrationer i Danmark ved de udpegede brancher (TABEL 1). Figuren illustrerer ydermere følgende stoffer, der ikke indgår i standardanalysen, som både hyppigt detekteres samt detekteres i høje koncentrationer (over kvalitetskriteriet for summen af 22 PFAS i hhv. jord og grundvand): PFPrS, PFEtS, PFPrA, PFPrS, 4:2 FTS, 8:2 FTS, FHxSA, 6:2 FTAB, TAmPr-FHxSA og AmPr-FHxSA.

Det skal bemærkes at de koncentrationer og enkeltstoffer, der præsenteres i FIGUR 9 og FI-GUR 10 angiver gennemsnitskoncentrationer fra AFFF-forurenede lokaliteter i udlandet. Sammensætningen af PFAS ved forureninger fra andre brancher kan være forskellig fra dette.

² Precursors omdannet fra primære precursors (definition i Yan et al. (2024)).



FIGUR 9. Scatterplot af detektionsfrekvensen (antal påvist/antal prøver) af PFAS enkeltstoffer sammenlignet med gennemsnitskoncentrationen målt i jorden fra Yan et al. (2024) (også præsenteret i Bilag 1, TABEL18) ved AFFF forurenede lokaliteter. I figuren er der skelnet mellem stofferne, der indgår i PFAS 22 analysepakken og øvrige PFAS. Den horisontale linje indikerer en detektionsfrekvens på 25% - stofferne placeret over denne linje er detekteret i mere end 25% af prøverne. De to lodrette linjer angiver kvalitetskriteriet for summen af 4 og 22 PFAS i jord på hhv. 10 og 400 μg/kg TS. Stofferne til højre herfor er i gennemsnit detekteret over disse kvalitetskriterier. Bemærk at x-aksen er logaritmisk.



FIGUR 10. Scatterplot af detektionsfrekvensen (antal påvist/antal prøver) af PFAS enkeltstoffer sammenlignet med gennemsnitskoncentrationen målt i grundvandet fra Yan et al. (2024) (også præsenteret i Bilag 1, TABEL 19) ved AFFF forurenede lokaliteter. I figuren er der skelnet mellem stofferne, der indgår i PFAS 22 analysepakken og øvrige PFAS. Den horisontale linje indikerer en detektionsfrekvens på 25% - stofferne placeret over denne linje er detekteret i mere end 25% af prøverne. De lodrette linjer angiver kvalitetskriteriet for summen af 4 og 22 PFAS i grundvandet på hhv. 2 og 100 ng/l. Stofferne til højre herfor er i gennemsnit detekteret over disse kvalitetskriterier. Bemærk at x-aksen er logaritmisk.

Et andet nyligt amerikansk studie af Bigler et al. (2024) har undersøgt den vertikale udbredelse af PFAS ved en AFFF-forurenet lokalitet i Arizona, som er illustreret i FIGUR 11. I overensstemmelse med danske studier findes langt størstedelen af PFAS massen i de øverste 3 meter af jorden. Ydermere ses en tydelig kromatografering, hvor de langkædede PFAS tilbageholdes i den øvre del af jorden, mens de kortkædede PFAS spredes til dybere lag. Dette er i overensstemmelse med fund fra danske PFAS forurenede lokaliteter som beskrevet i afsnit 6.1.2.

FIGUR 11. Koncentrationsprofiler af PFDoS, PFNS og PFPeS i den umættede zone ved en AFFFforurenet lokalitet i Arizona (Bigler et al., 2024).

6.3 Analysepakker og fund af PFAS

Den danske analysepakke, som er blevet mest anvendt, indeholder som udgangspunkt 22 forskellige PFAS (en oversigt over stofferne kan ses i FIGUR 2, se Bilag 1 for detaljer). Efter at de nye kvalitetskriterier for 24 PFAS for overfladevand, baseret på PFOA-ækvivalenter, er blevet introduceret forventes det, at denne analysepakke også vil finde anvendelse i forureningsundersøgelser (Miljøstyrelsen, 2024; Trier & Gotil, 2024). Da der findes mere end 1000 forskellige PFAS, kan det ikke forventes, at de to analysepakker dækker alle de PFAS, der findes ved forurenede grunde. Baseret på opsummeringen af de danske erfaringer, træffes specifikke PFAS, som PFDoDS, PFUnDS og PFTrDS næsten aldrig i jordprøver og yderst sjældent i vandprøverne. Derudover, har man i regionernes undersøgelser kun analyseret for andre PFAS i nogle få prøver. Her var det PFTeDA, 4:2 FTS, og FOSAA som hyppigst blev påvist, dog kun i 4% af prøverne.

Der findes hyppigt meget høje koncentrationer af 6:2 FTS ved kildeområder i grundvandet. 6:2 FTS er ikke inkluderet i analysepakken for 24 PFAS (PFOA-ækvivalente), hvilken forventes at blive anvendt oftere i fremtiden bl.a. i forbindelse med undersøgelser af overfladevand. Dette kan føre til oversete forureninger, hvis 6:2 FTS udvaskes til overfladevandet.

De ultrakorte PFAS, såsom TFA, påvises ofte i grundvandet som bl.a. vist i Albers & Sültenfuss (2024) og Arp et al. (2024). Der er et behov for at se nærmere på dette ved forurenede grunde, da TFA på nuværende tidspunkt ikke indgår i standardanalyserne. Der bør etableres et bedre vidensgrundlag for at vurdere, hvorvidt ultrakorte PFAS overses i den normale risikovurdering og bør medtages.

Baseret på det amerikanske studie af Yan et al. (2024) er der en rimelig sammenhæng mellem hvad der analyseres for i den danske analysepakke, og hvad der hyppigst detekteres ved AFFF-forurenede lokaliteter. Dog er der nogle PFAS, som vi måske overser i de danske undersøgelser. Udvidelsen af analysepakken kan omfatte 4:2 FTS, 5:3 FTCA, 7:3 FTCA, FHxSA, 6:2 FTAB, PFTeDA, 8:2 FTSA og FOSAA, der både er påvist i Danmark og i udlandet. Derudover er følgende stoffer detekteret i mere end 25% af prøverne (FIGUR 9 og FIGUR 10) og med en gennemsnits- eller mediankoncentration over kvalitetskriterierne for summen af 4 og 22 PFAS i enten jord eller grundvand ved AFFF-forurenede lokaliteter (Yan et al., 2024): PFEtS, PFPrS, PFPrA, 8:2 FTS, AmPr-FHxSA og TAmPr-FHxSA. Det skal dog bemærkes at sammensætningen af PFAS forurening fra andre brancher kan være forskellig fra dette, og det derfor bør undersøges, hvorvidt der er andre væsentlige PFAS, som bør medtages.

Udover standardanalysepakken på 22 forskellige PFAS kan der anvendes TOP (Total Oxidizable Precursors), AOF (Adsorbable Organic Fluorine), EOF (Extractable Organic Fluorine) og TOF (Total Organic Fluorine) analyser til at indikere tilstedeværelsen af andre PFAS i en prøve, der ikke indgår i standardanalysen for 22 forskellige PFAS. TOP analysen kan afsløre, om der er uidentificerede precursors, dog angiver analysen ikke de specifikke precursors. Denne analyse har i forskellige danske projekter vist sig velegnet til at påvise forekomsten af ukendte PFAS i vandprøver, erfaringsgrundlaget er dog stadig spinkelt. AOF/EOF kan anvendes til at bestemme det totale adsorberbare/ekstraherbare fluoridindhold i en prøve (Eurofins, 2024). Metoderne undervurderer dog generelt den totale mængde PFAS, da målemetoderne har begrænsninger. Eksempelvis er det problematisk at analysere bl.a. de ultrakorte PFAS med AOF og TOP analyserne, da stoffernes sorption generelt er meget lav, og analysen derfor risikerer at underestimere den totale mængde PFAS med disse metoder (Olsen et al., 2024).

TOF analysen præsenteres bl.a. i Vorkamp et al. (2024) og kan anvendes til at bestemme det totale fluorid indhold i en prøve. Disse forskellige analysemetoder kan bruges til at identificere, hvorvidt der er en væsentlig pulje af precursorer og PFAS, som ikke indgår i standardanalysen. Baseret på både danske og internationale erfaringer, kan der sandsynligvis findes precursorer ved kildeområdet i den øvre del af jorden, der kan omdannes til perfluorerede PFAS i grundvandet. Der er derfor en risiko for, at de nuværende standardanalyser (sum 4 og sum 22 PFAS) undervurderer den totale mængde PFAS. Generelt er der mangel på viden om, hvilke precursorer der forekommer i Danmark, hverken de anioniske, kationiske og zwitterioniske, da datagrundlaget er meget spinkelt.

Oversigt over anvendte samleparametre for PFAS

- Samleparametre kan afsløre om de almindelige analysepakker med specifikke PFAS analyser overser en betydelig mængde af F-holdige stoffer.
- AOF (Adsorbable Organic Fluorine) angiver det totale organiske adsorberbare fluorindhold.
- EOF (Extractable Organic Fluorine) angiver det totale organiske ekstraherbare fluorindhold.
- TOP (Total Oxidizable Precursors) kan indikere uidentificerede precursors.
- TOF (Total Organic Fluorine) måler den totale mængde organisk fluor i en prøve.

Der kan ikke på baggrund af de præsenterede erfaringer opstilles forslag til konkrete udvidelser af analyseprogrammer, da der stort set i Danmark udelukkende er anvendt PFAS 22 analysepakken. Baseret på de internationale erfaringer fra AFFF-forurenede lokaliteter præsenteret, er det dog sandsynligt, at analysepakken svarende til sumkriteriet for 22 PFAS med fordel kan udvides til at indeholde flere PFAS. Især ved brandøvelsespladser eller lokaliteter hvor der har været anvendt brandslukningsskum vurderes inklusion af precursorer at være relevant. Det vil være hensigtsmæssigt at opstille et analyseprogram, der er målrettet specifikke aktiviteter og brancher, men der er ikke et klart mønster på baggrund af de danske undersøgelser. Fremadrettet bør det overvejes, om det er mest hensigtsmæssigt med en bredere analysepakke, der anvendes til alle forurenede grunde eller mere målrettede analyser til specifikke aktiviteter og brancher. Derudover kan analysen suppleres med udvidede analysepakker til at afsløre uidentificerede PFAS og precursors, der ikke indgår i standardanalysen.

7. Styrende processer for PFAS transport

Dette kapitel giver et overblik over de styrende processer, der beskriver transporten af PFAS i den umættede zone og i grundvandet. Der er særlig vægt på at beskrive de styrende processer, som adskiller PFAS fra andre typiske forureningsstoffer ved punktkilder. Afsnittet etablerer et grundlag for at vurdere hvilke processer og parametre, der bør indgå i den konceptuelle forståelse og i matematiske modeller til at forudsige stoffernes transport. Desuden gives et overblik over eksisterende modeller, der i litteraturen anvendes til at simulere transporten af PFAS. Afslutningsvist diskuteres brugen af (Q)SAR modeller til at estimere fysisk-kemiske egenskaber for PFAS, og anvendeligheden af estimaterne som input i matematiske modeller.

7.1 Transport i den mættede og umættede zone

Transport af PFAS sker i vandfasen, da stofferne er vandopløselige. Desuden er de 22 PFAS, der indgår i det danske sumkriterium ikke flygtige, da de alle har K_{aw} (luft-vand fordelingskoefficient) værdier som er ubetydelige. Derimod er fluortelomerer alkoholer flygtige PFAS, hvis K_{aw} kan estimeres med (Q)SAR modeller, som uddybes i afsnit 7.5. Problematikken vedrørende flygtige PFAS undersøges i Fauser et al. (2024) og berøres ikke nærmere i denne rapport.

Transporten af PFAS i den umættede zone og i grundvandet er påvirket af forskellige processer, som inkluderer advektion (transport med vandstrømningen), diffusion/dispersion, retention/sorption og nedbrydning. Den advektive transport er den primære mekanisme, der driver transporten i både i den umættede og mættede zone.

I den umættede zone foregår transporten af PFAS primært vertikalt gennem nedsivning med infiltrerende porevand. Advektiv transport i den umættede zone afhænger af infiltrationsraten, porøsiteten, den hydrauliske konduktivitet, den effektive vandmætning samt det geologiske medie, f.eks. lavpermeable lag eller forekomsten af sprækker (Appelo & Postma, 2005; Hillel, 2003; Nazaroff & Alvarez-Cohen, 2000). Strømning i den umættede zone kan være meget dy-namisk grundet varierende infiltration af regnvand bl.a. pga. sæsonvariationer. Desuden kan anvendelsen af store mængder vand, f.eks. i forbindelse med brandslukning, også påvirke strømningen i den umættede zone. Den væsentligste forskel på advektiv transport i den umættede zone er størrelsen af den hydrauliske konduktivitet (*K*). I den umættede zone er porerummene kun delvist fyldt med vand, hvilket medfører en lavere hydraulisk konduktivitet, sammenlignet med den hydrauliske konduktivitet i den mættede zone (Hillel, 2003).

I den mættede zone foregår transporten primært horisontalt med grundvandsstrømningen. Den advektive transport i grundvandet beskriver grundvandsstrømningen baseret på den hydrauliske gradient og den mættede hydrauliske konduktivitet udtrykt ved Darcys Iov. Forureningsstoffer spredes og fortyndes bl.a. i grundvandet pga. dispersion. Dispersionen skyldes variationer i grundvandshastigheden grundet variationer i den hydrauliske konduktivitet og poreskala processer i det porøse medie (Appelo & Postma, 2005).

Udover dispersion, bidrager diffusion også til spredning og fortynding af forureningsstoffer i jord og grundvand. Diffusion styres af koncentrationsforskelle, der særligt i lavpermeable linser/lag kan bidrage til at PFAS tilbageholdes. Efterfølgende kan der ske tilbagediffusion, som giver haledannelse på gennembrudskurver (Parker et al., 2008). Diffusion er i samspil med hurtig stoftransport i opsprækkede geologiske formationer, som moræneler og kalk, en betydelig tilbageholdelsesproces for PFAS (se afsnit 10.1).

7.2 Vandmætningen i den umættede zone

Transporten i den umættede zone adskiller sig ved, at den foregår primært vertikalt under delvist vandmættede forhold. Modsat i grundvandet, hvor hulrummene mellem kornene er vandmættede, består hulrummene i den umættede zone både af vand og luft. Strømning i umættede porøse medier kan beskrives med Richards ligning i 3 dimensioner (Hillel, 2003):

$$\frac{\partial \theta_w}{\partial t} - \nabla \cdot (K(\theta_w) \cdot \nabla h) = W$$
1

Ligningen beskriver vandstrømningen som funktion af den hydrauliske konduktivitet (K), vandindholdet (θ_w) og den hydrauliske gradient (∇h). W angiver sources and sinks. Yderligere information kan findes i Bilag 2.

Til at beskrive vandindholdet, som er en vigtig parameter til at vurdere transporten af PFAS i den umættede zone, kan van Genuchten ligningen anvendes:

$$\theta_w = \theta_r + \frac{\theta_t - \theta_r}{(1 + (\alpha \cdot P_c)^n)^{1 - 1/n}}$$

Dette er en ligning, der beskriver sammenhængen mellem vandindholdet (den vandmættede porøsitet på volumen basis) (θ_w) og kapillartrykket (P_c) af det porøse medie. I ligningen indgår de to empiriske parametre α og n, samt porøsiteten (θ_t) og det residuale vandindhold (θ_r). Disse parametre afhænger af jordteksturen, og kan bestemmes ud fra vandretentionskurver (Carsel & Parrish, 1988).

Afhængig af jordteksturen bindes porevandet med forskellig kraft til porerummene og jordpartiklernes overflade. Størst er tiltrækningskraften mellem jorden og porevandet, når porerummene er små og vandmætningen er lav. FIGUR 12 illustrerer tre vandretentionskurver for tre forskellige jorde. Finkornede jordarter, såsom ler har et højt kapillartryk, sammenlignet med sand, der har et lavere kapillartryk samt en fladere retentionskurve. Det betyder at mere finkornede sedimenter, såsom ler, kan holde på mere vand, og dermed også generelt har en højere vandmætning (S_w), sammenlignet med f.eks. sand.

FIGUR 12. Illustration af typiske vandretentionskurver for sand, lermuld (loam) og ler (clay). *P*_c er kapillartrykket, θ_r er det residuale vandindholdet, θ_w er vandindholdet, θ_t er er den totale porøsitet, *S*_e = *S*_w er vandmætningen. Modificeret fra van Genuchten (1980) og (Novák & Hlaváčiková, 2019).

7.3 Tilbageholdelse af PFAS i den umættede og mættede zone

Tilbageholdelsen af PFAS i den umættede zone styres både af sorption til jord og adsorption til luft-vand grænsefladen. Den samlede tilbageholdelse i den umættede zone kan beskrives med retardationsligningen (ligning 3), der tager højde for tilbageholdelsen grundet disse to sorptionsmekanismer.

$$R = 1 + \frac{K_d \cdot \rho_b}{\theta_w} + \frac{K_{ia} \cdot A_{ia}}{\theta_w}$$
 3

Det første udtryk i ligningen $\left(\frac{K_d \cdot \rho_b}{\theta_w}\right)$ beskriver sorption til jord bestående af fordelingskoefficienten (K_d), bulk densiteten (ρ_b) og vandindholdet (θ_w). Det andet udtryk i ligningen $\left(\frac{K_{ia} \cdot A_{ia}}{\theta_w}\right)$ beskriver adsorption til luft-vand grænsefladen. Dette udtryk indeholder adsorptionskoefficienten til luft-vand grænsefladen (K_{ia}) samt det specifikke luft-vand grænsefladeareal (A_{ia}).

Det skal bemærkes, at det i litteraturen ikke er konsistent, hvilken parameterbetegnelse der anvendes for de to parametre K_{ia} og A_{ia} . I nogle tidligere studier anvendes K_{ai} og A_{ai} (Lyu et al., 2018), hvor 'a' henviser til luft (air) og 'i' henviser til en anden fase såsom vand eller NAPL. I nogle studier er der desuden brugt K_{aw} og A_{aw} (Brusseau, Yan, et al., 2019). Denne betegnelse er problematisk da K_{aw} også er betegnelsen for luft-vand fordelingskoefficienten baseret på Henrys lov. Derudover bruges der K_i og A_{aw} i en række artikler (Brusseau, 2019; Brusseau & Van Glubt, 2019, 2021). I et nyere studie anvendes K_{ia} og A_{ia} (Lyu et al., 2022). Her står 'ia' for "interfacial adsorption". Det er i denne rapport valgt at anvende betegnelsen 'ia' både for luft-vand adsorptionskoefficienten (K_{ia}) og luft-vand grænsefladearealet (A_{ia}), der tilsammen beskriver tilbageholdelsen grundet interaktionen med luft-vand grænsefladen.

Overordnet stiger affiniteten for disse grænseflader med kædelængden af PFAS. Det betyder at særligt de langkædede PFAS tilbageholdes i den umættede zone, hvor de både påvirkes af luft-vand grænsefladen og sorptionen til jorden. Derudover er tilbageholdelsen generelt størst for PFSA'er sammenlignet med PFCA'er. I hvilken grad hver enkelt PFAS tilbageholdes, afhænger af molekylestrukturen samt de stedspecifikke betingelser. Dette resulterer i en kromatografering af stofferne i transportretningen, hvor særligt de langkædede PFAS tilbageholdes i den umættede zone, hvorimod de kortere kædede stoffer hurtigere udvaskes til grundvandet. Denne tilbageholdelse reducerer koncentrationen af forureningen i grundvandet, men kan samtidig resultere i et langvarigt bidrag fra den umættede zone til grundvandsmagasinet (Brusseau, 2019; Kulkarni et al., 2022).

I grundvandet, hvor forholdene er vandmættede, kan adsorption til luft-vand grænsefladen negligeres. Det betyder, at tilbageholdelsen af PFAS i grundvandsmagasinet udelukkende styres af stoffernes tilbageholdelse grundet sorption til jorden. Denne sorption er velkendt fra andre forureningsstoffer, og giver ikke anledning til de samme udfordringer som tilbageholdelsen i den umættede zone.

Essentielle parametre for PFAS transport

- De betydende parametre for PFAS transport og tilbageholdelse i jord og grundvand er:
 - K_d Sorptionskoefficienten til jord (l/kg)
 - *K_{ia}* Adsorptionskoefficienten til luft-vand grænsefladen (cm)
 - A_{ia} Luft-vand grænsefladearealet (cm⁻¹)
 - \circ θ_w Vandindholdet (I/I)
 - Sw Vandmætningen (-)

7.3.1 Sorption til jord

Sorption til jord er en af de styrende processer for tilbageholdelsen af PFAS i den umættede og mættede zone. Grundet stoffernes kemiske struktur og ladning kan sorption til jord både ske gennem hydrofob sorption til organisk stof og ved elektrostatiske interaktioner mellem den ladede PFAS og ladede mineraler og jordpartikler.

21 ud af de 22 PFAS der indgår i PFAS 22 sumkriteriet, tilhører gruppen af PFAS med en anionisk funktionel gruppe. De fleste er fuldt dissocieret ved naturlig pH (pKa <4), mens PFOSA har den højeste pKa værdi (6,5) og dermed er den eneste, der delvist er på neutral form ved naturlig pH (VMR, 2022). Den negative ladning betyder, at stofferne frastødes af jordpartikler, som oftest også er negativt ladede. De langkædede PFAS kan dog overvinde denne frastødning grundet deres lange hydrofobe kulstofkæde (Lei et al., 2023).

Langkædede PFAS har en større hydrofobicitet sammenlignet med kortkædede PFAS, hvilket betyder, at deres sorptionsaffinitet til jord primært er styret af det organiske indhold i jorden (Brusseau, 2023b). De kortkædede PFAS derimod, har en lav hydrofobicitet, og sorptionen er i højere grad styret af interaktioner mellem den funktionelle gruppe og jordoverfladen, herunder bl.a. elektrostatisk frastødning og tiltrækning mellem PFAS og de ladede jordpartikler eller uorganiske komponenter i jorden (Brusseau, 2024), som illustreret i FIGUR 13. Flere studier har vist, at de elektrostatiske interaktioner bidrager til øget sorption af særligt de kortkædede PFAS, sammenlignet med hvad der kan estimeres ud fra stoffernes hydrofobicitet alene (Lyu et al., 2023). Et studie af Brusseau (2024) konkluderer, at denne tendens også observeres baseret på feltmålinger. Det betyder at elektrostatiske interaktioner, kan være væsentlige til at beskrive sorptionen af de kortkædede PFAS, samt i grundvandsmagasiner hvor det organiske indhold typisk er lavt (Lyu et al., 2023). Overordnet har de kortkædede PFAS dog generelt lave K_d værdier, og anses som at være meget mobile i jord.

Udover anioner kan PFAS også være kationer eller zwitterioner. Kationiske PFAS (f.eks. PFOSA) har i stedet for en negativt ladet funktionel gruppe en positivt ladet funktionel gruppe. Zwitterioniske PFAS indeholder udover den negativt ladede funktionelle gruppe, også en positivt ladet gruppe såsom ammonium, hvilket giver stoffet to modsatrettede ladninger. Dette giver stofferne mulighed for at interagere med både positivt og negativt ladede molekyler og overflader på jorden (Kabiri et al., 2023).

Udover frastødning, kan den positivt ladede gruppe på kat- og zwitterioniske PFAS tiltrækkes af negativt ladede jordpartikler og mineraler, som bidrager til øget sorption af disse PFAS. En anden måde hvorpå elektrostatiske interaktioner kan påvirke sorptionen, er gennem interaktion med divalente kationer (f.eks. Ca²⁺), der kan danne en bro mellem de negativt ladede overflader på jordpartiklerne og den negativt ladede funktionelle gruppe, såkaldte divalentebroeffekter, som illustreret i FIGUR 13 (Lei et al., 2023).

Generelt er der i litteraturen mange bud på hvilke mekanismer, der kan påvirke sorptionen af PFAS, og det er vigtigt at have for øje, hvilke processer der er væsentlige for at beskrive stoffernes tilbageholdelse under danske forhold.

FIGUR 13. Illustration af nogle forskellige bindingsmekanismer for PFAS; A – elektrostatisk frøstødning, B – elektrostatisk tiltrækning, C – divalent-bro effekter, D – hydrofobisk interaktion. Kationen kan f.eks. være Ca²⁺. Modificeret fra Lei et al. (2023).

7.3.2 Adsorption til luft-vand grænsefladen

Udover sorption til jord, bindes PFAS til grænsefladen mellem luft og vand, som illustreret i FI-GUR 14. Ved denne grænseflade placeres den hydrofile funktionelle gruppe (hovedet) i vandet, mens den hydrofile/lipofile fluorerede kulstofkæde (halen) placeres i luften. Tilbageholdelsen grundet interaktion ved luft-vand grænsefladen, beskrives bl.a. med adsorptionskoefficienten *K*_{*ia*} (cm). *K*_{*ia*} er en stofspecifik parameter, som afhænger af den specifikke PFAS, koncentrationen og de miljømæssige forhold (Brusseau, 2019). Både internationale studier og et dansk studie har vist, at adsorptionen til luft-vand grænsefladen kan udgøre en meget betydelig del af tilbageholdelsen for de langkædede PFAS (Brusseau, 2019; Brusseau et al., 2022; Morsing & Petersen, 2024). Derudover stiger værdien af *K*_{*ia*} med kædelængden, hvilket betyder, at de langkædede PFAS i højere grad tilbageholdes i den umættede zone sammenlignet med de kortkædede PFAS. Desuden er det observeret, at *K*_{*ia*} generelt er større for PFSA'er sammenlignet med PFCA'er (Brusseau, 2019).

Denne bindingsmekanisme er altså essentiel for, at kunne beskrive tilbageholdelsen af PFAS i den umættede zone, særligt for de langkædede PFAS (Brusseau, 2019).

FIGUR 14. Adsorption af PFAS til luft-vand grænsefladen i den umættede zone. Ved denne grænseflade placeres det hydrofile (vandelskende) hoved i vandet og den hydrofobe/lipofobe (vand- og fedtskyende) hale placeres i luften.

7.3.3 Luft-vand grænsefladearealet

Til at beskrive tilbageholdelsen af PFAS grundet adsorption til luft-vand grænsefladen, indgår der udover adsorptionskoefficienten K_{ia} også parameteren A_{ia} i retardationsligningen (ligning 3). A_{ia} er en parameter, der beskriver det specifikke luft-vand grænsefladeareal (cm⁻¹), som er størrelsen af overfladearealet (cm²) mellem luft og vand i forhold til volumenet af det porøse medie (cm³). Det er netop dette grænsefladeareal, som PFAS kan binde til i den umættede zone (Brusseau, 2023a).

A_{ia} er således en parameter, der afhænger af det porøse medie, herunder kornstørrelsesfordelingen og vandmætningen. De største luft-vand grænsefladearealer findes, når vandmætningen er lav, hvorved der dannes en tynd vandfilm omkring kornene i jorden som illustreret i FI-GUR 15, eksempelvis i den øvre del af den umættede zone. Den lave vandmætning resulterer i et større grænsefladeareal, sammenlignet med når vandmætningen er høj, såsom tæt ved grundvandsspejlet som illustreret i figuren. Derudover bidrager mange små korn i det porøse medie også til et stort grænsefladeareal, såsom lerede/siltede jorde sammenlignet med sandede/grusede jorde (Brusseau, 2023a; Lyu et al., 2018). Dette betyder også at grænsefladearealet påvirkes af sæsonvariationer og kraftige regnhændelser. Sæsonvariationer medvirker til, at vandmætningen varierer i den umættede zone. Typisk er vandmætningen højere om vinteren sammenlignet med om sommeren, som bl.a. observeret i Klint et al. (2024).

For mobiliteten af PFAS betyder grænsefladearealet, at der generelt ved lave vandmætninger er en større tilbageholdelse af stofferne i den umættede zone grundet et større grænsefladeareal mellem luft og vand (Guo et al., 2022). I relation til sæsonvariationer betyder dette, at stofferne potentielt hurtigere udvaskes om vinteren, hvor vandmætningen er højere, sammenlignet med om sommeren. Derudover varierer dybden af den umættede zone også grundet variationer i infiltrationen. Om vinteren stiger grundvandsspejlet typisk grundet en generelt højere nedbørsmængde, hvorimod det om sommeren typisk falder. Denne zone som grundvandet fluktuerer inden for, benævnes grundvandsfluktuationszonen. Grundvandsfluktuationer kan påvirke transporten af PFAS idet luft-vand grænseflader hhv. ødelægges og dannes (Divine et al., 2024; Zeng et al., 2024). Udover sæsonvariationers indvirkning på vandmætningen anvendes der typisk også store mængder vand bl.a. i forbindelse med brandslukning. Dette kan også bidrage til variationer i vandmætningen og dermed potentielt også udvaskningen af PFAS i den umættede zone ved forurenede lokaliteter. Effekten af dette er dog ikke studeret nærmere.

FIGUR 15. Illustration af vandindholdet i den umættede zone og grundvandet. Øverst i jordsøjlen er vandindholdet lavt. Når vandindholdet er lavt, dannes en tynd vandfilm omkring kornene, som illustreret øverst i den umættede zone. Tættere mod grundvandsspejlet stiger vandindholdet, hvilket medfører at grænsefladearealet falder. I grundvandet er forholdene fuldt mættede, og grænsefladearealet er nul. Denne ændring i vandindholdet har direkte betydning for, hvor stort luft-vand grænsefladearealet (*A_{ia}*) er. Figuren illustrer ydermere, hvordan sæsonvariationer påvirker vandindholdet. Om sommeren er den umættede zone potentielt dybere og vandindholdet lavere, sammenlignet med om vinteren, hvor vandindholdet i den umættede zone og grundvandsspejlet typisk er højere.

7.4 Oversigt over PFAS stoftransportmodeller

En række forskellige modeller bliver i litteraturen anvendt til simulering af PFAS transport i jord og grundvand. Dette inkluderer både open-source værktøjer samt kommercielle modelleringsværktøjer. TABEL 2 viser en oversigt over nogle modeller, som i litteraturen bliver brugt til modellering af PFAS transport i jord, umættet zone og grundvand. Det er dog ikke alle modeller, der indeholder muligheden for at simulere adsorption til luft-vand grænsefladen. Modeller som hyppigt anvendes til, at modellere PFAS transport i jord og grundvand i litteraturen er HY-DRUS og MODFLOW (Raschke et al., 2022). Disse modeller indeholder muligheden for at simulere transporten af PFAS i den umættede zone, hvor der tages højde for tilbageholdelsen grundet luft-vand grænsefladen. Flere af de andre modeller listet i tabellen skal manuelt tilpasses, således at der tages højde for tilbageholdelsen grundet luft-vand grænsefladen i den umættede zone. Det skal nævnes, at den danske risikovurderingsmodel GrundRisk på nuværende tidspunkt ikke er udviklet til at simulere PFAS transport i den umættede zone. I den mættede zone kan GrundRisk simulere PFAS transport, hvis der anvendes K_d værdier for de relevante PFAS (se næste afsnit, samt kapitel 8). For en mere detaljeret beskrivelse af modellerne henvises til Bilag 2.

TABEL 2. Oversigt over en række modeller som bliver brugt til modellering af PFAS stoftransport i jord, umættet zone og i grundvand.

Værktøj/software	Gratis/ open source?	Sorption til luft- vand grænse- flade?	Dimen- sion
HYDRUS 1D	Ja	Nej	1D
HYDRUS 2D/3D med PFAS	Nej	Ja	2D/3D
MODFLOW/MT3D(MS)	Ja	Muligt	1D-3D
MODFLOW-USG - Transport-PFAS	Ja	Ja	1D-3D
MODFLOW + RT3D	Nej	Ukendt	1D-3D
REMChlorMD (GSI) – bliver tilpasset for PFAS	Ja	Muligt	1D
GeoStudio (CTRAN & SEEP)	Nej	Muligt	2D/3D
LEACHM, Leaching, Estimation and Chemistry model	Ja	Nej	1D
PRZM (US-EPA)	Ja	Nej	1D
PELMO (Europæiske kommission) 1D (bucket) model, op- rindelig for pesticider; skal tilpasses for PFAS	Ja	Nej	1D
iPHREEQC (geokemiske & elektrostatiske interaktioner) – kan kombineres med andre værktøj som COMSOL eller HYDRUS	Ja	Nej	0D/1D
MACROpore flow (MACRO), strømning igennem makro- porer	Nej	Nej	1D
OpenFOAM	Ja	Muligt	1D-3D
HydroGeoSphere	Nej	Muligt	1D-3D
Daisy	Ja	Nej	1D
COMSOL Multiphysics	Nej	Muligt	1D-3D
OpenGeoSys	Ja	Muligt	1D-3D
FEFlow (DHI)	Nej	Muligt	1D-3D

7.5 Brug af estimeringsmodeller til at bestemme fysiskkemiske egenskaber for PFAS

PFAS er en meget stor gruppe af forskellige stoffer med generelt meget få eksperimentelle data for deres fysisk-kemiske egenskaber (VMR, 2022, Bilag 3). Estimeringsmodeller, såsom (Q)SAR (Quantitative Structure Activity Relationships), kan anvendes til at forudsige fysisk-kemiske stofegenskaber ud fra empiriske estimater baseret på stoffernes kemiske struktur. Sådanne estimater kan give et kvantitativt bud på nogle fysisk-kemiske egenskaber for PFAS, som kan indgå i transportmodeller til at forudsige stoffernes opførsel i miljøet (Endo et al., 2023; VMR, 2022a). Dette afsnit diskuterer generelt anvendelsen af (Q)SAR modeller, mens specifikt brug af parametrene er diskuteret i kapitel 8 og 9.

Estimeringsmodellerne anvendes primært til at estimere K_{oc} og K_{aw} (fordelingen mellem luft og vand) værdier (Brusseau, 2019). K_{oc} værdierne er særligt kritiske, da PFAS bindingen som beskrevet ikke alene er styret af det organiske indhold i jorden. En direkte estimering ud fra K_{oc} vurderes derfor ikke at være retvisende.

Estimeringsmodellerne har haft en begrænset anvendelse, da PFAS generelt er dårligt repræsenteret i det underliggende data, der har været brugt til at træne og validere modellerne, og estimaterne er derfor ofte utroværdige. EpiSuite modellerne er blandt de mest anvendte til at estimere fysisk-kemiske egenskaber, men disse giver mindre gode estimater for PFAS. Dette er problematisk, da forudsigelserne fra EpiSuite modellerne bl.a. anvendes i PFAS-håndbogen (VMR, 2022) og muligvis også i JAGG (MST modellen: Jord, Afdampning, Gas, Grundvand) til at estimere fysisk-kemiske egenskaber for PFAS (se evt. mere i Bilag 3).

Det kommercielle og teoretiske program COSMOtherm fremhæves ofte i litteraturen som den bedste model til at estimere PFAS parametre, delvist da den ikke er begrænset af et træningssæt. Det kan dog være svært at vurdere troværdigheden af forudsigelserne. De senere år er der kommet flere empiriske modeller udviklet specifikt for PFAS, men de har sjældent tydelige anvendelsesområder, og de kunne også være valideret bedre. Mange publikationer i den videnskabelige litteratur konkluderer, at (Q)SAR modeller (endnu) ikke er gode nok til at blive brugt som input i modeller til at bestemme PFAS transport og skæbne, og at man bør benytte troværdige eksperimentelle data i stedet.

Manglen på gode modeller for *K*_{oc} til at estimere PFAS sorption til jord, er dog vejet op af, at der findes en del eksperimentelle sorptionsdata for de mest gængse PFAS. Da der løbende kommer ny viden, bør man i dokumenter og programmer som PFAS-håndbogen og JAGG, hvor der anvendes estimater for PFAS-egenskaber, undersøge om der i dag er bedre eksperimentelle data, og hvis ikke, om de bedste estimater benytters. For mere dybdegående viden vedrørende (Q)SAR modeller og deres anvendelse henvises der til Bilag 3.

8. Relevante parametre og parameterværdier

I dette afsnit gives et overblik over relevante parametre for PFAS transport, samt hvordan parametrene bestemmes. Der gives også nogle forventelige realistiske parameterværdier for danske forhold, som i kapitel 9 anvendes som baggrund for simuleringer af PFAS transporten med særlig fokus på den umættede zone. I det omfang det er muligt, er der fokus på de PFAS, som er identificeret ved erfaringsopsamlingen ved forurenede grunde i Danmark.

Der er i kapitel 7 og Bilag 2 identificeret de væsentligste processer og parametre til at beskrive transporten af PFAS i jord og grundvand. Baseret på denne viden giver TABEL 3 et overblik over de mest betydende parametre for transporten af PFAS. I det følgende gennemgås disse udvalgte parametre, herunder hvordan de bestemmes og nogle typiske parameterværdier.

TABEL 3. Oversigt over udvalgte betydende parametre til at beskrive transporten af PFAS i den umættede zone. I bilag 2 findes en mere omfattende liste over hovedparten af de relevante parametre.

Parameter	Symbol	Enhed	Kommentar
Infiltrationsraten	1	mm/år	Stedsspecifik, variationer over året
Vandindholdet	θ_w	1/1	Dybdefordeling og variationer over året
$\theta_w = \theta_t \cdot S_w$			
Porøsitet	θ_t	1/1	Dybdefordeling, nødvendig for at bestemme vandmætningen
Vandmætning	Sw	-	Dybdefordeling og variationer over året
van Genuchten parametre	α, n	cm, -	Til at bestemme vandindholdet i den umæt- tede zone
Jord-vand fordelingskoefficient	K _d	l/kg	For repræsentative jordtyper og relevante PFAS (antagelse om lineær sorption ved lave koncentrationer)
Adsorptionskoefficient til luft-vand grænsefladen	K _{ia}	cm	For relevante PFAS
Specifikt luft-vand grænseflade- areal	A _{ia}	cm ⁻¹	Stedsspecifik, for relevante PFAS

8.1 Vandindholdet i den umættede zone

Viden om vandindholdet og vandets transport igennem den umættede zone er grundlæggende for forståelsen af PFAS transport til grundvandet, da særligt de langkædede PFAS tilbageholdes ved tilstedeværelsen af luft. Vandindholdet i den umættede zone påvirkes af infiltrationen, der også driver advektionen af stofferne, som beskrevet i afsnit 7.1. Derudover er vandindholdet en parameter, der direkte indgår til retardationsligningen (ligning 3), og også en parameter, der indgår i de empiriske korrelationer for luft-vand grænsefladearealet (uddybes i afsnit 8.4, ligning 7 og 8). I de empiriske korrelationer for luft-vand grænsefladearelaet skal vandindholdet omsættes til vandmætningen (S_w), hvilket kræver at den totale porøsitet er kendt (θ_t). Derfor er porøsiteten i den umættede zone en parameter, som er nødvendig at kende for at kunne estimere tilbageholdelsen af PFAS. Som led i forureningsundersøgelser, er det meget atypisk, at vandindholdet måles og monitoreres, men for PFAS er netop sådanne målinger nødvendige for at estimere stoffernes transporttid. Derfor er der på nuværende tidspunkt kun ganske få målinger af vandindholdet i den umættede zone ved forurenede lokaliteter i Danmark. Modsat er vandindholdet en velundersøgt parameter i forbindelse med undersøgelser af landbrugsjorde. Her er der dog typisk fokus på de øverste to meter, hvilket ikke nødvendigvis repræsenterer forholdene i de dybere lag af den umættede zone. Derfor kan denne viden om vandindholdet i de øverste meter, ikke nødvendigvis anvendes generelt for dybe umættede zoner.

8.1.1 Bestemmelse af vandindholdet

Der findes flere metoder til at estimere vandindholdet i den umættede zone. Nogle metoder baseres på modelleringsværktøjer og andre baseres på direkte målinger enten i laboratoriet eller felten.

Daisy modellen er et eksempel på en numerisk vandbalancemodel, der baseret på parametre, såsom nedbørsdata, kan estimere vandindholdet i den umættede zone. Denne model er bl.a. anvendt i Strobel et al. (2024) til at simulere PFAS udvaskning fra diffuse kilder.

Derudover kan vandindholdet beskrives med van Genuchten parametrene *a* og *n*, som beskrevet i afsnit 7.2. Disse parametre kan bestemmes ud fra vandretentionskurver, som illustreret i FIGUR 12. Vandretentionskurver kan udføres i laboratoriet eksempelvis ved brug af "HYPROP" systemet (Hydraulic Property Analyzer). HYPROP virker ved at en våd jordprøve placeres i en prøvebeholder, hvori der er to tensiometre. Tensiometrene måler vandpotentialet ved forskellige vandmætninger i takt med at prøven tørrer. Resultatet af dette er en vandretentionskurve for jordprøven (METER group, 2024). van Genuchten parametrene kalibreres dernæst baseret på vandretentionskurven, således at den målte vandretentionskurve beskrives analytisk med van Genuchten ligningen (ligning 2). Denne ligning kan efterfølgende anvendes som input til matematiske modeller (Novák V. & Hlaváciková H., 2019).

Udover bestemmelse i laboratoriet, kan vandindholdet måles med prober direkte i felten. Det drejer sig f.eks. om TDR og NMR sensorer. TDR er en forkortelse for "Time Domain Reflectometry". TDR sensorer måler vha. elektroder vandindholdet direkte i jorden (Topp et al., 1980). Udover TDR, kan NMR sensorer også anvendes til at estimere vandindholdet. NMR er en forkortelse for "Nuclear Magnetic Resonance". Denne metode kan vha. magnetisk resonans måle vandindholdet, porøsiteten (når sedimentet er fuldt mættet) og permeabiliteten af sedimentet (Kendrick et al., 2021; Lyu et al., 2024). TDR og NMR sensorer kan installeres i en boring, eller eksempelvis anvendes i laboratoriet til at måle vandindholdet i en jordkerne. Fordelen ved at installere sådanne sensorer i felten, er at de måler vandindholdet direkte og kontinuerligt. Metoderne giver dog kun vandindholdet, og bestemmelse af den totale porøsitet vha. andre metoder er derfor nødvendig for, at kunne omsætte vandindhold til vandmætning (Lyu et al., 2024).

8.1.2 van Genuchten værdier

Som nævnt er der i Danmark udført flest undersøgelser af vandretentionskurver for de øverste par meter af jorden. TABEL 4 viser en oversigt over nogle udvalgte van Genuchten parametre for 4 sedimenter, herunder 3 forskellige sand og 1 moræneler. Udover van Genuchten parametrene er porøsitet, residualt vandindhold, hydraulisk konduktivitet og prøvetagningsdybden for sedimenterne angivet. Tre af sedimenterne stammer fra danske lokaliteter (Christensen et al., 2004; Svane & Styczen, 2024), mens den ene sand stammer fra USA (Carsel & Parrish, 1988). Det ses at der selv for sandet er nogen variation i van Genuchten parametrene, samt i det residuale vandindhold. Disse parameterværdier anvendes bl.a. i kapitel 9 afsnit 9.4.1 til at simulere vandindholdet i den umættede zone med forskellige van Genuchten pa1rametre.
TABEL 4. Oversigt over udvalgte van Genuchten parametre (α og n), total porøsitet (θ_t), residualt vandindhold (θ_r), mættet hydraulisk konduktivitet (K) og prøvetagningsdybden.

Nr.	Medie	α [cm ⁻¹]	n [-]	θ _t [-]	θ, [-]	K [m/s]	Prøvetagnings- dybde [m u.t.]	Reference
1	Sand	0,145	2,68	0,43	0,045	8,25e-5	-	Carsel & Parrish, 1988
2	Fint smelte- vandssand	0,012	2,8	0,426	0,044	8,93e-5	10-12	Christensen et al. (2004)
3	Fint smelte- vandssand	0,008	2,2	0,427	0,14	1,63e-5	17-18	Christensen et al. (2004)
4	Moræneler	0,00377	1,224	0,303	-	-	1,3	Svane og Styczen (2024)

8.2 Sorption til jord (*K*_d)

Sorption til jord beskrives ofte med fordelingskoefficient K_d (l/kg). Denne parameter kan beskrives med den lineære sorptionsmodel præsenteret i ligning 4, hvor K_{oc} er fordelingskoefficienten mellem organisk stof og vand, og f_{oc} er fraktionen af organisk stof. For mange organiske stoffer anvendes K_{ow} (fordelingskoefficienten mellem oktanol og vand) til at beregne K_{oc} , men pga. PFAS overfladeaktive egenskaber er det ikke muligt at måle K_{ow} (VMR, 2022).

Denne empiriske formel anses som at være en god approximation for langkædede PFAS, hvis sorption primært er styret af stoffernes hydrofobicitet og dermed fraktionen af organisk stof i jorden (Brusseau, 2023b, 2024). Derudover stiger sorptionen af langkædede PFAS med kædelængden, grundet en stærkere hydrofob interaktion mellem det organiske stof og den fluorerede kulstofkæde. Generelt er der dog mangel på gode modeller, der kan bruges til at forudsige K_{oc} værdier baseret på stoffernes molekylestruktur, som diskuteret i afsnit 7.5. Dette er dog opvejet af, at der findes en del eksperimentelle sorptionsdata for de mest gængse PFAS, hvor den lineære sorptionsisoterm anvendes til at beskrive forholdet mellem opløst (C_w) og adsorberet stof (C_s):

$$C_s = K_d \cdot C_w$$

Ved kildeområder, hvor der generelt er høje koncentrationer af PFAS og typisk også en blanding af flere forskellige PFAS, kan der være risiko for konkurrerende sorption til jorden. Et studie af Umeh et al. (2024) har undersøgt dette, og konkluderer, at ved koncentrationer større end 20 µg/l af enkeltstofferne i en blanding observeres kompetitiv sorption for en jord med et organisk indhold på 1,1%. Dette reducerer særligt sorptionen af de kortere kædede PFAS i blandingen, hvilket medfører en øget mobilitet af disse. Kompetitiv sorption, grundet en høj PFAS koncentration, bør vurderes ved den pågældende forurening og særligt ved lokaliteter med jorde, hvor det organiske indhold er lavt. Ved sådanne jorde kan sorptionskapaciteten være begrænset, og hvis koncentrationen af PFAS samtidig er høj, kan det betyde, at stofferne er mere mobile end hvad der umiddelbart forventes.

8.2.1 Bestemmelse af K_d værdier

Traditionelt bestemmes K_d værdier i laboratoriet ud fra batchforsøg (flaskeforsøg). Dette er en statisk ligevægtstest, der bruges til at bestemme fordelingen af stof sorberet til jord og opløst i vand ved ligevægt. Indledningsvist laves en fortynding af en PFAS stamopløsning. Hver enkelt

fortynding tilføjes til en specifik mængde ren jord. Prøven blandes, således at sedimentet bliver opslemmet i vandet, indtil der er opnået ligevægt. Ved ligevægt måles den tilbageværende koncentration i vandfasen, som illustreret i FIGUR 16. Ud fra målingerne kan der fremstilles en regression mellem sorberet og opløst stof, hvorved K_d værdien kan bestemmes. Fordelen ved denne metode er, at der relativt hurtigt kan bestemmes fordelingskoefficienter for flere forskellige jorde (Van Glubt et al., 2021). Denne metode er dog sensitiv over for baggrundsforurening i jorden, særligt når der udføres undersøgelser af sorptionen ved lave koncentrationer, repræsentative for relevante niveauer i miljøet. Desuden kan det være problematisk at bestemme K_d værdier for stoffer med en meget lille sorption med denne metode.



FIGUR 16. Illustration af hvordan K_d værdier kan bestemmes ud fra laboratorie batchforsøg. Flasken til venstre illustrerer, at opløsningen blandes, indtil der er opnået ligevægt. Flaskerne til højre illustrerer forskellige jord-vand fordelingsforhold, som anvendes til at bestemme K_d værdier for forskellige PFAS.

En anden metode til eksperimentelt at bestemme K_d værdier, er ved kolonneforsøg, som illustreret i FIGUR 17. Ved kolonneforsøg undersøges stoffernes tilbageholdelse i et givent medie sammenlignet med en konservativ tracer. På den måde kan sorptionen til jord for hvert enkelt PFAS bestemmes, når kolonnen er vandmættet. Denne metode menes at være mere repræsentativ i forhold til transport af stofferne sammenlignet med batch forsøg. Derudover muliggør kolonneforsøget bestemmelse af K_d værdier for stoffer med meget lav sorption, hvilket kan være problematisk med batchforsøgene. For stoffer med en stor sorptionskapacitet, kan kolonneforsøgene dog være udfordrende grundet lange forsøgstider (Van Glubt et al., 2021).

En effekt der også kan påvirke resultaterne fra kolonneforsøg er, hvis porevandshastigheden er høj i forhold til sorptionsraten. Det vil betyde, at PFAS tilbageholdes i mindre grad, så sorptionen af PFAS undervurderes. Dette er ikke et ualmindeligt fænomen ved kolonneforsøg, da forsøgene ofte forceres, ved at benytte høje porevandshastigheder, for at undgå lange forsøgstider. Effekten af fænomenet er f.eks. belyst i Garza-Rubalcava et al. (2025), som bruger en kinetisk model for sorptionsprocessen. De observerer en haleeffekt for gennembrudskurver i deres kolonneforsøg og diskuterer, at hvis der er immobilt vand i en kolonne, sker der udveksling mellem det immobile vand og den mobile vandfase styret af diffusion. Det giver anledning til en haleeffekt på gennembrudskurver for både konservative stoffer og PFAS. Det belyses desuden, at der i umættede systemer er en større andel af immobilt vand (18%) sammenlignet med i mættede systemer (4%). Matematisk kan processen beskrives ved at opdele porøsiteten i to kamre (two compartment model) og beskrive udvekslingen mellem det immobile og det mobile vand. Betydningen af immobilt vand i den umættede zone under feltforhold er så vidt vides ikke belyst. Udover immobilt vand, kan en haleeffekt på gennembrudskurver også

skyldes forskelle i desorptions- og sorptionsmekanismer for stofferne, som bl.a. observeret i Brusseau et al. (2019).



FIGUR 17. Illustration af et mættet kolonneforsøg, hvor K_d værdien kan bestemmes ud fra gennembrudskurven af PFAS sammenlignet med en konservativ tracer.

Sorptionsforsøg har ofte den grundlæggende antagelse, at sorption- og desorptionsprocessen er identisk. I praksis for en forurenet jord er dette ofte ikke tilfældet, og der tales om en hysterese effekt. Desorptionen er ofte langsommere og måske ikke fuldstændig. I praksis betyder det, at sorptionsforsøg som beskrevet ovenover kan undervurdere desorptionen. Det kan tale for at vurdere udvaskningen af PFAS fra forurenede jorde ved andre metoder f.eks. udvaskningstest (Rayner et al., 2022).

Ved udvaskningstest belyses tilgængeligheden af de kemiske stoffer i jorden. Dette gøres ved at simulere frigivelsen af PFAS fra forurenet jord i laboratoriet ved forskellige behandlinger, som typisk simulerer en forceret infiltration/udvaskning med regnvand. Der er både metoder som bruger laboratorie batchudvaskningstest og kolonneforsøg (Rayner et al., 2022). Den konkrete metode kan varieres med hensyn til jord-vand forholdet, forskellige typer af behand-ling af jorden og forsøgenes varighed. Udvaskning i kolonneforsøg opfattes ofte som den bed-ste repræsentation af forholdene i felten. Udvaskningstest har især fundet udbredelse ved udvaskning fra affald og jord forurenet med f.eks. polyaromatiske hydrokarboner og tungmetaller. I forhold til PFAS er erfaringerne ikke så omfattende, se f.eks. Rayner et al. (2022) for yderligere information.

8.2.2 K_d værdier

I litteraturen er der rapporteret en række K_d værdier for forskellige PFAS. K_d værdierne afhænger af den specifikke PFAS samt jordegenskaberne herunder kornstørrelsen, indholdet af organisk stof, lermineraler og f.eks. jernhydroxider. Generelt stiger K_d værdien med faldende kornstørrelse og dermed stigende SSA ("Specific Surface Area"). Dette skyldes bl.a., at betydningen af lermineraler øges med faldende kornstørrelse (Hubert et al., 2023). Derudover stiger K_d værdien med stigende organisk indhold i jorden, som beskrevet i afsnit 7.3.1.

TABEL 5 viser en oversigt over nogle K_d intervaller for sand og ler rapporteret i forskellige artikler i litteraturen. Tabellen angiver yderligere antallet af K_d værdier, der er bestemt for danske jorde. K_d værdierne i tabellen er bestemt for nogle jorde i forskellige dybder, både mere terrænnære og dybe, og har dermed også forskelligt organisk indhold. I tabellen er der ikke skelnet mellem det organiske indhold, men overordnet er tendensen at K_d værdierne stiger med indholdet af organisk stof. Tabellen skal ikke ses som en fuldt dækkende oversigt over K_d værdier, men blot en oversigt der giver en indsigt i variationen af K_d værdier for nogle udvalgte PFAS og jorde.

TABEL 5. Overblik over udvalgte K_d intervaller for hhv. sand og ler med angivelse af antal rapporteringer (N) og forsøg med danske jorde samt forsøgstype hhv. Batch (B) og Kolonneforsøg (K). K_d værdierne i tabellen er bestemt for nogle jorde i forskellige dybder, både mere terrænnære og dybe, og har dermed også forskelligt organisk indhold. K_d værdierne er rapporteret i Fjordbøge (2024); Enevoldsen & Juhler (2010); Li et al. (2021); Lyu et al. (2018), (2023); Nguyen et al. (2020).

PFAS	Antal fluorerede C atomer	Jord	K _d interval [l/kg]	Ν	Danske jorde	Forsøgstype
PFBA	3	Sand	<0,6	3	3	В
	3	Ler	<0,2	8	8	В
PFPeA	4	Sand	0,04-0,15	6	3	B/K
	4	Ler	<0,15	8	8	В
PFHxA	5	Sand	0,05-0,08	5	3	B/K
	5	Ler	<0,1	8	8	В
PFHpA	6	Sand	0,63-0,75	4	3	В
	6	Ler	<0,2-0,63	9	9	В
PFOA	7	Sand	0,013-1,5	12	5	B/K
	7	Ler	<0,1-0,5	9	9	В
PFNA	8	Sand	2,47-5,2	5	4	В
	8	Ler	0,21-7,7	9	9	В
PFDA	9	Sand	22-30	2	1	В
	9	Ler	33	1	1	В
PFUnDA	10	Sand	138	1	0	В
	10	Ler	-	0	0	-
PFBS	4	Sand	0,05-0,41	5	3	В
	4	Ler	0,07- <0,25	9	9	В
PFPeS	5	Sand	0,35	1	0	В
	5	Ler	-	0	0	-
PFHxS	6	Sand	0,27-0,91	5	3	В
	6	Ler	<0,15-1,1	8	8	В
PFHpS	7	Sand	1,08	1	0	В
	7	Ler	-	0	0	-
PFOS	8	Sand	0,06-15	10	4	B/K
	8	Ler	0,72-17	9	9	В

PFAS	Antal fluorerede C atomer	Jord	<i>K</i> _d interval [l/kg]	Ν	Danske jorde	Forsøgstype
PFNS	9	Sand	31,14	1	0	В
	9	Ler	-	0	0	-
PFDS	10	Sand	104	1	0	В
	10	Ler	-	0	0	-
6:2 FTS	6	Sand	0,68-2,7	3	3	В
	6	Ler	<0,3-2,4	8	8	В
PFOSA	8	Sand	1,5-2,7	3	3	В
	8	Ler	0,65-21,4	8	8	В

 K_d værdierne, hvor intervallet er angivet i TABEL 5, er illustreret i FIGUR 18. Her er stofferne inddelt afhængig af antallet af fluorerede kulstofatomer, PFAS gruppen (PFCA og PFSA), samt forsøgstypen herunder batch- og kolonneforsøg. Som det ses i figuren, stiger K_d værdien med antallet af fluorerede kulstofatomer som forventet. Det bemærkes desuden, at der er en relativ stor variation i K_d værdierne særligt for de stoffer, hvor der er mange målinger. Der er desuden en tendens til at K_d værdier bestemt ud fra kolonneforsøg (krydser på figuren) er svagt lavere, sammenlignet med når K_d bestemmes fra batchforsøg. Der er dog overlap af værdier bestemt ud fra batch- og kolonneforsøg.



FIGUR 18. Eksperimentelle log K_d værdier fra litteraturen (TABEL 5) for sand for forskellige PFAS baseret på antal fluorerede kulstofatomer opdelt i PFSA, PFCA og precursors, samt forsøgsmetoden hhv. batchforsøg og kolonneforsøg.

Sorption til jord (*K*_d)

- Stofspecifik parameter der bl.a. afhænger af jordens organiske indhold og fraktionen af finkornet materiale.
- K_d værdierne stiger med kædelængden og er generelt større for PFSA'er sammenlignet med PFCA'er.
- Kortkædede PFAS er mobile i jord grundet deres lave K_d værdier.
- Nødvendigt at anvende K_d værdier bestemt for sammenlignelige jorde for at undgå fejlestimering særligt for de langkædede PFAS

8.3 Adsorptionskoefficienten til luft-vand grænsefladen (Kia)

Adsorptionskoefficienten til luft-vand grænsefladen forventes, at kunne blive beskrevet med Langmuir sorptionsisothermen. Denne sorptionsisotherm beskriver, hvordan størrelsen af K_{ia} stiger med faldende koncentration, og ved lave koncentrationer opnår en konstant maksimal værdi. Koncentrationen hvormed K_{ia} bliver konstant, kaldes den kritiske reference koncentration (CRC – "Critical Reference Concentration") (Brusseau, 2019). Ved koncentrationer under dette niveau kan værdien af K_{ia} forventes at være konstant, hvilket betydeligt simplificerer estimeringen af adsorptionen til luft-vand grænsefladen. For de forskellige PFAS, falder koncentrationen, hvormed K_{ia} kan antages at være konstant, med stigende kædelængde.

Det betyder, at en konstant K_{ia} værdi for de langkædede PFAS kun kan antages ved generelt lavere koncentrationer sammenlignet med kortkædede PFAS, som har konstant K_{ia} værdi for et bredere spænd af koncentrationer (Brusseau, 2019). Dette er illustreret i FIGUR 19, der viser at den kritiske reference koncentration falder med stigende kædelængde (linjer i figuren).

Et studie af Brusseau (2019) har undersøgt den kritiske reference koncentration for en række PFCA'er med (C2-C11). Her konkluderes det at for koncentrationer under 0,1 mg/l af enkeltstoffer er K_{ia} uændret for langt de fleste testede PFAS, og for mange er den kritiske reference koncentration højere end 1 mg/l.



FIGUR 19. Langmuir sorptionsisotherm for K_{ia} afhængig af koncentrationen for PFCA'er varierende fra C2-C11 for enkeltstoffer og for PFAS blandinger. Det bemærkes, at kurverne opnår et plateau under stoffernes individuelle kritiske reference koncentration, og at denne er faldende med tiltagende kædelængde (Silva et al., 2021).

 K_{ia} bestemmes ofte eksperimentelt, enten ud fra målinger af overfladespændingen ("surface tension") eller kolonneforsøg. Udover at være afhængig af koncentrationen, er K_{ia} afhængig af de forhold som parameteren bestemmes under, herunder ionstyrken og tilstedeværelsen af andre PFAS (Silva et al., 2021).

Som for den almindelige sorption til jord kan der også være kompetitiv adsorption til luft-vand grænsefladen. Processen er beskrevet i Garza-Rubalcava et al. (2025), der bl.a. har udført umættede kolonneforsøg. I studiet belyses det, at der er begrænsede bindingssteder for PFAS ved luft-vand grænsefladen, og at særligt PFOS fortrænger de kortere kædede PFAS ved denne grænseflade. De kortere kædede PFAS, såsom PFOA, transporteres med det mobile vand indtil grænsefladerne dybere i den umættede zone igen er tilgængelige. De konkluderer desuden, at processen ikke kun er styret af diffusion mellem det mobile vand og luften, samt at der er behov for en mere kompleks beskrivelse af adsorption til luft-vand grænsefladen i frem-tidige studier.

Effekten af kompetitiv adsorption er illustreret i FIGUR 19. Ved høje koncentrationer og ved tilstedeværelsen af langkædede PFAS såsom PFOS, kan adsorptionen af de kortere kædede PFAS i blandingen reduceres, hvilket giver dem en øget mobilitet. I figuren illustreres dette ved, at K_{ia} reduceres ved lavere koncentrationer, sammenlignet med når stofferne er til stede enkeltvis. Dette er mest udpræget for de kortkædede PFAS når de optræder i blandinger med langkædede PFAS. Afhængig af PFAS sammensætningen, illustreres det i Silva et al. (2021), at det kan være et problem med kompetitiv adsorption til luft-vand grænsefladen, når den totale koncentration af PFAS overstiger 0,1 mg/l (100 µg/l). Denne koncentration er bestemt ved blandinger bestående af 8 PFCA'er. Koncentrationer over 0,1 mg/l kan forekomme i kildeområder ved f.eks. brandøvelsespladser, hvor forureningssammensætningen også ofte er bestående af både PFCA'er og PFSA'er. Ofte er koncentrationen under 0,1 mg/l i forureningsfaner (Bilag 1, afsnit 2.3), og her kan det med det nuværende vidensniveau antages, at en maksimal værdi for K_{ia} kan udnyttes til at vurdere transporttiden i den umættede zone for en lang række PFAS (Brusseau & van Glubt, 2021).

Derudover har studier vist, at værdien af K_{ia} stiger med ionstyrken og særligt ved tilstedeværelsen af divalente ioner sammenlignet med monovalente ioner (Li et al., 2021). Det er dog også påvist, at ionstyrken har minimal påvirkning af K_{ia} inden for miljørelevante intervaller i grundvandet (Brusseau & van Glubt, 2021). Dette uddybes i det følgende afsnit 8.3.1. Ved udvælgelsen af repræsentative K_{ia} værdier for enkeltstofferne, bør der derfor vælges en værdi, der er bestemt ved ionstyrker sammenlignelige med danske forhold i grundvandet. Dette er for at undgå fejlagtige estimater baseret på urealistiske ionstyrker for jord og grundvand – såsom saltvand.

8.3.1 Bestemmelse af K_{ia}

Der er flere måder, hvorpå K_{ia} kan bestemmes eksperimentelt og vha. empiriske korrelationer. I det følgende gennemgås de metoder, der vurderes at give det mest repræsentative estimat af parameteren.

 K_{ia} kan bestemmes eksperimentelt ud fra AQITT kolonneforsøg ("Aqueous Interfacial Tracer Tests"), som illustreret i FIGUR 20. Ved sådanne forsøg sammenlignes retardationen af de enkelte PFAS med en konservativ tracer. Dette gøres i to trin; først udføres et mættet kolonneforsøg, for at bestemme tilbageholdelsen grundet sorption til jord. Ved at sammenligne gennembrudstiden for en konservativ tracer med gennembruddet af PFAS, samt anvende retardationsligningen (ligning 3, uden udtrykket for adsorption til luft-vand grænsefladen) kan K_d værdien bestemmes. Dernæst udføres et umættet kolonneforsøg for at bestemme tilbageholdelsen, når der er luft til stede. Igen anvendes retardationsligningen (ligning 3) til nu at bestemme K_{ia} . Denne metode er bl.a. udført i følgende internationale studier Lyu et al. (2018), (2022) samt et dansk studie af Morsing & Petersen, (2024). Metoden kræver dog, at de øvrige parametre i ligningen er kendte, herunder vandindholdet (θ_w) og luft-vand grænsefladearealet (A_{ia}). Særligt A_{ia} kan være problematisk at bestemme (uddybes i afsnit 8.4).



FIGUR 20. Illustration af både mættede og umættede kolonneforsøg samt gennembrudskurver. Fra det mættede kolonneforsøg bestemmes K_d værdien. Fra det umættede kolonneforsøg kan én af de to parametre K_{ia} eller A_{ia} bestemmes når K_d værdien er kendt.

Derudover kan K_{ia} som nævnt bestemmes ud fra målinger af overfladespænding ("surface tension"). Ved denne metode måles overfladespændingen for de enkelte PFAS ved specifikke koncentrationer, som kan anvendes til at bestemme K_{ia} . Denne metode har dog vist at være problematisk ved lave koncentrationer under den kritiske reference koncentration. Ofte anvendes kolonneforsøg i stedet ved lave koncentrationer til at bestemme K_{ia} (Lyu et al., 2022).

Som et alternativ til eksperimentel bestemmelse, kan (Q)SPR modeller (Quantitative-Structure/Property-Relationship) baseret på empiriske formler anvendes til at forudsige stoffernes egenskaber ud fra molekylestrukturen. Fordelen ved dette er, at parameterværdierne hurtigt kan estimeres for en lang række stoffer, hvor eksperimentel bestemmelse er tidskrævende (Brusseau, 2019).

(Q)SPR modellen til at estimere K_{ia} værdier er oprindeligt udviklet af Brusseau (2019), og er senere udvidet til at repræsentere over 60 forskellige PFAS med forskellige kædelængder, funktionelle grupper og ladninger. Modellen kunne dog være bedre valideret, som uddybet i Bilag 3. Resultaterne fra (Q)SPR modellen er sammenlignet med målinger af overfladespænding, og vurderes at være repræsentativ for en lang række PFAS med en korrelationskoefficient (r^2) på 0,965 (Brusseau & Van Glubt, 2021). Langt de fleste målinger af overfladespændingen er dog foretaget i deioniseret vand. Et studie af Brusseau & Van Glubt (2021), har testet (Q)SPR modellen udviklet af Brusseau (2019) med målinger af overfladespænding for forskellige ionistyrker (0,01 M NaCl, 0,006 M og 0,01 M syntetisk grundvand) og opnår en korrelationskoefficient (r^2) på 0,946. Det konkluderes, at K_{ia} forudsiges en faktor 8 højere ved disse ionstyrker sammenlignet med målinger i deioniseret vand. Til trods for dette er der ikke statistisk forskel på de estimerede K_{ia} værdier, og det konkluderes, at ændringer i ionstyrken indenfor miljørelevante niveauer for grundvand har minimal påvirkning af K_{ia} . Begge korrelationskoefficienter kan derfor bruges til at forudsige K_{ia} for en lang række PFAS.

Ligning 6 angiver den empiriske (Q)SPR-regression baseret på det molære volumen (V_m) (cm³/mol) af PFAS og for repræsentative porevandsionstyrker for grundvand præsenteret i (Brusseau & Van Glubt, 2021).

$$log K_{ia} = 0.019 (\pm 0.002) \cdot V_m - 7.1 (\pm 0.45), \quad r^2 = 0.946$$

Denne model vurderes at repræsentere mange forskellige PFAS, herunder alle PFAS i summen af 22 PFAS på nær de to precursors PFOSA og 6:2 FTS, som umiddelbart ikke er vurderet i modellerne. Modellen er baseret på maksimale *K*_{*ia*} værdier, og er derfor anvendelig for koncentrationer under den kritiske reference koncentration. Modellen tager ikke højde for effekten af kompetitiv adsorption grundet tilstedeværelsen af flere forskellige PFAS i en blanding.

I litteraturen præsenteres flere empiriske korrelationer til at estimere K_{ia} . Det vurderes dog at korrelationerne, der baseres på det molære volumen, resulterer i det bedste estimat, sammenlignet med korrelationer, der baseres på antallet af fluorerede kulstofatomer. Desuden er nogle af de empiriske korrelationer bestemt ved høje koncentrationer, over den kritiske reference koncentration, hvilket kan resultere i, at K_{ia} underestimeres særligt for de langkædede PFAS (Lyu et al., 2022).

8.3.2 Kia værdier

Baseret på en gennemgang af publiceret litteratur giver TABEL 6 et overblik over nogle K_{ia} værdier for udvalgte PFAS. Tabellen indeholder K_{ia} værdier bestemt både ud fra målinger af overfladespænding og kolonneforsøg. Der er lagt vægt på, at værdierne i tabellen er bestemt ud fra forhold, der er sammenlignelige med forholdene i grundvandet, herunder ionstyrken. For alle stofferne er der dog ikke fundet værdier i litteraturen, der opfylder denne betingelse. Nogle af værdierne i tabellen er derfor bestemt ud fra deioniseret vand. Det forventes ydermere, at koncentrationen, hvorved parameteren er bestemt ved, resulterer i en maksimal K_{ia} værdi. Grundet en begrænset mængde litteratur, er der ikke fundet K_{ia} værdier for samtlige 22 PFAS i sumkriteriet. Det anbefales derfor at estimere K_{ia} værdier for disse stoffer vha. ligning 6 baseret på det nuværende vidensniveau.

TABEL 6. Udvalgte K_{ia} værdier for PFAS bestemt eksperimentelt enten vha. målinger af overfladespænding eller kolonneforsøg. Tabellen viser ydermere koncentrationen af PFAS og ionstyrken af opløsningen som parameteren er bestemt ved. SGV = Syntetisk grundvand. DI = Deioniseret vand.

Stof	K _{ia} [cm]	Metode	PFAS konc. [mg/l]	lonstyrke - ion [M]	Reference
PFBA	1,72e-6	Overfladespænding	0,1	DI	(Brusseau, 2019)
PFPeA	eA 1,1e-4 Kolonneforsøg		1	0,01 - NaCl	(Lyu et al., 2022)
	5,84e-6	Overfladespænding	0,1	DI	(Brusseau, 2019)
PFHxA	3,2e-4	Kolonneforsøg	1	0,01 - NaCl	(Lyu et al., 2022)
	2,2e-5	Overfladespænding	0,1	DI	(Brusseau, 2019)
PFHpA	5,76e-5	Overfladespænding	0,1	DI	(Brusseau, 2019)
PFOA	2,3e-4	Overfladespænding	0,1	DI	(Brusseau, 2019)
	6,6e-3	Kolonneforsøg	0,007	0,01 – CaCl ₂	(Li et al., 2021)
	2,85e-3	Kolonneforsøg	1	0,01 – NaCl	(Lyu et al., 2022)
PFNA	9,34e-4	Overfladespænding	0,1	DI	(Brusseau, 2019)
PFDA	3,72e-3	Overfladespænding	0,1	DI	(Brusseau, 2019)
PFBS	7e-5	Overfladespænding	<10	0,023 - SGV	(Silva et al., 2021)
	1,78e-5	Overfladespænding	0,1	DI	(Brusseau, 2019)
PFHxS	1e-3	Overfladespænding		0,023 – SGV	(Silva et al., 2021)
PFHpS	5,14e-4	Overfladespænding	0,1	DI	(Brusseau, 2019)
PFOS	3,3e-2	Overfladespænding	0,1	0,01 – NaCl	(Brusseau & Van Glubt, 2021)
	2,3e-3	Overfladespænding	0,1	DI	(Brusseau, 2019)
	1,2e-4	Kolonneforsøg	1	0,01 - NaCl	(Abraham et al., 2022)
	1,7e-4	Overfladespænding	1	0,01 - NaCl	(Abraham et al., 2022)
PFNS	3,7e-2	Overfladespænding	0,1	DI	(Brusseau, 2019)
6:2 FTS	7,7e-5 til 2e-4	Overfladespænding	0,1-1	0,01 - NaCl	(Abraham et al., 2022)
	3,5e-5 til 9e-5	Kolonneforsøg	0,1-1	0,01 - NaCl	(Abraham et al., 2022)

Værdierne i TABEL 6 forventes at være det bedste bud på K_{ia} værdier for de udvalgte PFAS. Generelt skal det bemærkes, at K_{ia} værdierne for de kortkædede stoffer er lave, og de er derfor er meget mobile i den umættede zone. For de langkædede PFAS derimod resulterer de rapporterede adsorptionskoefficienter i en tydelig tilbageholdelse af stofferne i den umættede zone. Dette er vist i flere studier herunder bl.a. Lyu et al. (2018) og Morsing & Petersen (2024), som illustreres i afsnit 9.5.2 FIGUR 31.

Værdierne fra TABEL 6 er illustreret i FIGUR 21, der viser udvalgte målinger af *K*_{ia} rapporteret i litteraturen fra kolonneforsøg og målinger af overfladespænding. Disse målinger er sammenlignet med de to empiriske formler angivet i Brusseau & Van Glubt (2021) for hhv. målinger med ionstyrke repræsentativ for porevand (ligning 6) samt deioniseret vand. Figuren viser at målinger af *K*_{ia} i deioniseret vand underestimeres i forhold til, når *K*_{ia} bestemmes i vand med ionstyrke repræsentativ for porevand, angivet ved de to regressioner. Som konkluderet i (Brusseau & van Glubt, 2021) er der god overensstemmelse mellem målte værdier for K_{ia} og de empiriske korrelationer for hhv. deioniseret vand og porevand.



FIGUR 21. Sammenligning af *K_{ia}* rapporteret i litteraturen fra hhv. kolonneforsøg og målinger af overfladespænding opdelt i ionstyrken (DI = Deioniseret vand, Ion = vand m. ionstyrke mellem 0,01-0,023 M), data fra Brusseau (2019), Silva et al. (2021), Lyu et al. (2018) (2022), Huang et al. (2022), Brusseau & Van Glubt (2021). Figuren viser, også beregnede *K_{ia}* værdier baseret på de to empiriske korrelationer angivet i Brusseau & Van Glubt (2021) med syntetisk grundvand og DI vand.

Adsorptionskoefficienten til luft-vand grænsefladen

- Koncentrationsafhængig og stofspecifik parameter der har betydning for tilbageholdelsen af især de langkædede PFAS i den umættede zone.
- K_{ia} kan antages konstant ved koncentrationer <0,1 mg/l af PFAS.
- QSPR-modellen kan anvendes til at forudsige K_{la} værdier for de fleste PFAS, som er indeholdt i PFAS sum 22 kriteriet.
- Ved sumkoncentrationer af PFAS >0,1 mg/l reduceres K_{ia} potentielt for de mindre overfladeaktive stoffer i blandingen grundet kompetitiv adsorption ved grænsefladen.

8.4 Luft-vand grænsefladearealet (Aia)

Den anden parameter, der indgår i retardationsligningen relateret til tilbageholdelsen grundet luft-vand grænsefladen, er luft-vand grænsefladearealet (A_{ia}). Denne parameter kan være problematisk at bestemme, og er endnu ikke velundersøgt for danske jorde, hvor der ofte er mange heterogeniteter. En enkelt jordprøve er derfor kun repræsentativ i et begrænset omfang. Et studie af Brusseau & Guo (2021) undersøgte vha. matematisk modellering udvaskningen af PFOA i den umættede zone baseret på forskellige målte og estimerede værdier for A_{ia} . Resultaterne viste, at ved udelukkende at variere A_{ia} varierede udvaskningstiden af PFOA mellem 3 og 20 år i modelsimuleringerne. Dette understreger, at et godt estimat af luft-vand grænsefladearealet er nødvendigt for at forudsige transporttiden af PFAS i den umættede zone.

8.4.1 Bestemmelse af A_{ia}

Der findes en række metoder til eksperimentelt at bestemme A_{ia} , og forskellige metoder kan resultere i forskellige estimater for det samme medie. Et studie af Brusseau (2023a) konkluderer, at det mest præcise estimat opnås med kolonneforsøg (benævnt AQITT "Aqueous Interfacial Tracer Tests"). Med denne metode sammenlignes retardationen mellem en konservativ tracer og det overfladeaktive stof, og med en kendt luft-vand adsorptionskoefficient K_{ia} kan det specifikke grænsefladeareal bestemmes, som beskrevet i afsnit 8.3.1. Fordelen ved denne metode er, at A_{ia} bestemmes under forhold, der er sammenlignelige med transporten i den umættede zone.

Denne metode kræver dog en avanceret laboratorieopsætning, og derfor er der udviklet andre empiriske korrelationsmetoder, bl.a. baseret på NBSSA (Nitrogen-Brunauer-Emmett-Teller (NBET) Solid Surface Area), vandmætningen og korndiameteren af sedimentet, til at estimere grænsefladearealet. Disse metoder sammenlignes i en artikel af Brusseau (2023a) og Guo et al. (2022) med resultater fra kolonneforsøg, og det konkluderes, at de mere simple estime-ringsmetoder giver resultater sammenlignelige med kolonneforsøg for de testede sedimenter.

Forholdet mellem grænsefladearealet og vandmætningen af det porøse medie er ikke-lineært. Estimeringsmodeller der anvender en lineær sammenhæng mellem A_{ia} og S_w resulterer derfor i fejlagtige estimater, særligt ved lave vandmætninger. De empiriske korrelationer, der gennemgås i det følgende, forventes at være de bedst repræsenterede empiriske formler på nuværende tidspunkt. Dog er de baseret på tre forskellige typer relativt homogent sand, og er derfor ikke nødvendigvis repræsentative for andre typer af jorde.

En af disse metoder er baseret på NBSSA målinger (Brusseau, 2023a). Denne metode forventes at give et repræsentativt estimat, da der tages højde for ruheden ("surface roughness") af kornenes overflade:

$$A_{ia} = [0,83(1 - S_w)^2 + 0,16(1 - S_w)] \cdot [761 \cdot logNBSSA - 2025]$$
7

Hvis NBSSA målinger ikke er tilgængelige, præsenterer Brusseau (2023a) en alternativ metode til at bestemme A_{ia} baseret på mediankornstørrelsen (d_{50}) i cm og vandmætningen:

$$A_{ia} = [-2,85 \cdot S_w + 3,6] \cdot [(1 - S_w) \cdot 3,9 \cdot d_{50}^{-1,2}]$$
8

Udover disse metoder der estimerer *A_{ia}*, kan parameteren også bestemmes ud fra den termodynamiske metode. Denne metode bygger på vandretentionskurver også benævnt SWRC ("Soil-Water Retention Curve"), som omtalt i afsnit 7.2. Den termodynamisk baserede metode antager, at det mekaniske arbejde udført ved en væske–væske-forskydning fuldt ud omdannes til overfladeenergi (dvs. skaber luft–vand grænseflader). Retentionskurver kan bruges til at beskrive jordens evne til at holde på porevandet, dvs. luft-vand grænsefladearealet ved forskellige vandmætninger. Afhængig af jordteksturen bindes porevandet med forskellig kraft til porerummene og jordpartiklernes overflade. Størst er tiltrækningskraften mellem jorden og porevandet, når porerummene er små, og vandmætningen er lav. Det betyder, at grænsefladearealet kan estimeres ved at beregne arealet under vandretentionskurven. Metoden underestimerer dog generelt luft-vand grænsefladearealet, og derfor er det nødvendigt at skalere resultatet (Guo et al., 2022). Brusseau (2023a) præsenterer følgende formel til at beregne skaleringsfaktoren (SF) baseret på resultater for sand og sandede jorde:

$$SF = [-0.65 \cdot S_w + 1.33] \cdot [-0.45 \cdot d_{50} + 5]$$

Miljøstyrelsen / Konceptuel model for transport og skæbne af PFAS ved forurenede grunde 49

9

8.4.2 A_{ia} parameterværdier

Baseret på de gennemgåede metoder til at bestemme *A_{ia}* giver TABEL 7 et overblik over nogle værdier for parameteren baseret på estimater af de to empiriske formler, der anvender hhv. mediankornstørrelsen og vandmætning (ligning 8), samt NBET målinger (ligning 7). Overordnet ses det af tabellen at der generelt er et større overfladeareal for jorde med en lavere kornstørrelse f.eks. silt/ler sammenlignet med grus. Desuden ses det, at der særligt ved de ringe sorterede sandjorde, er stor forskel på estimatet afhængig af, hvilken empirisk formel der anvendes. Da den empiriske formel, der anvender d₅₀, antager at det porøse medie er homogent, bør det undersøges, hvorvidt denne korrelation resulterer i fejlbehæftede estimater for heterogene sedimenter, og hvorvidt NBET målinger er mere repræsentative.

TABEL 7. Overblik over estimater af A_{ia} baseret på forskellige metoder for en række sedimenter. NBET målinger er omsat til NBSSA vha. partikel densiteten (2,65 g/cm³). De øverste 4 sedimenter er sand prøvetaget i Danmark fra hhv. Værløse (Morsing & Petersen, 2024) og Grindsted (Fiandaca et al., 2018). De sidste 3 er sedimenter fra en AFFF forurenet grund ved Oslo lufthavn. U = uensformighedstallet (d₆₀/d₁₀), U < 2,5 er velsorteret, U > 2,5 < 5 er moderat sorteret, U > 5 er ringe sorteret.

Sedimenttype	d₅₀ [cm]	U [-]	NBET [m²/g]	S _w [-]	<i>A_{ia}</i> (d₅₀) [cm⁻¹]	A _{ia} (NBSSA) [cm ⁻¹]	Reference
Velsorteret fint sand	0,02	1,9	0,847	0,7	194	157	*Fiandaca et al. (2018)
Moderat sorteret fint sand	0,02	3,1	-	0,7	209	-	Morsing & Petersen, (2024)
Moderat sorteret fint sand	0,01	2,9	1,3	0,7	435	175	*Fiandaca et al. (2018)
Ringe sorteret fint sand	0,01	5,3	11,77	0,7	379	264	*Fiandaca et al. (2018)
Sand	-	-	2,67	-	-	204	Hubert et al. (2023)
Grus	-	-	1,47	-	-	180	Hubert et al. (2023)
Silt-ler	-	-	4,58	-	-	226	Hubert et al. (2023)

* = data fra.

Luft-vand grænsefladearealet

- Stedsspecifik parameter der afhænger af det porøse medie og vandmætningen.
- A_{ia} kan bestemmes ud fra empiriske korrelationer baseret på NBET målinger, mediankornstørrelsen, vandmætningen eller vandretentionskurver.
- Der er meget begrænsede erfaringer med at estimere A_{ia} for danske sandjorde og ingen erfaringer for moræneler.

9. Modelkoncept for transport og skæbne af PFAS

I det følgende afsnit præsenteres grundlaget for et modelkoncept til at beskrive transporten og skæbnen af PFAS med fokus på den umættede zone. Først præsenteres tre typologier baseret på de overordnede danske geologier. Dernæst foretages en følsomhedsanalyse, for nogle udvalgte PFAS fokusstoffer, af de betydende parametre. Dette gøres ved hjælp af PFAS vandog stoftransportmodellen, der anvendes til at simulere, hvordan transporten af PFAS påvirkes, når de betydende parametre varieres inden for formodede realistiske intervaller.

9.1 Udvalgte typologier relevante for transport mod grundvandet

Danmarks geologi er kompleks med både kvartære og prækvartære aflejringer. Israndslinjen markerer en meget vigtig skillelinje for de geologiske forhold i Danmark, med moræneler øst for og smeltevandssand vest for israndslinjen (Jensen & Larsen, 2015). De øvre lag har især betydning for nedsivning og spredning af PFAS til grundvand og overfladevand. De dybere og typiske mere permeable lag har stor betydning som grundvandsmagasiner. I denne rapport er der lagt vægt på betydningen af den umættede zone og transporten mod primære magasiner.

Transporten af PFAS i den umættede zone, påvirkes af tilbageholdelsen grundet luft-vand grænsefladen. Denne tilbageholdelse skyldes bl.a. de stedsspecifikke faktorer, der påvirker luft-vand grænsefladearealet. De stedsspecifikke faktorer er bl.a. geologi herunder kornstørrelsesfordeling, infiltrationsrate og vandmætning. Grundet store geologiske forskelle mellem regionerne i Danmark, forventes det at PFAS transporteres forskelligt afhængig af, hvor forureningen er placeret i landet. Til at belyse geologiens betydning for transport- og spredningsmekanismerne, opdeles Danmarks geologi i tre meget forsimplede overordnede typologier. Typologierne er inspireret af (Nielsen et al., 2023) og illustreret i FIGUR 22.



FIGUR 22. Oversigt over de tre simplificerede typologier, baseret på de overordnede geologier. Typologierne anvendes til at illustrere hvordan PFAS transporteres i den umættede zone.

9.1.1 Typologi 1: Umættet zone af sand og frit vandspejl

Den første typologi repræsenterer et scenarie med en relativ dyb umættet zone bestående af sand med et frit vandspejl. Formålet med denne typologi er at undersøge, hvordan PFAS transporteres igennem en sandet umættet zone. Typologien anvendes også til at vurdere følsomheden af de betydende parametres påvirkning af PFAS transport, da der for sand er det største vidensgrundlag. Denne typologi er typisk for områder vest for israndslinjen f.eks. i Vestjylland og Midtjylland. Der kan dog også andre steder i landet være områder uden moræneler øverst bl.a. i Region Hovedstaden.

9.1.2 Typologi 2: Moræneler underlejret af mættet sand

Typologi 2 beskrives ved at være bestående af et øvre dække af terrænnært moræneler underlejret af et mættet sandlag. Formålet med denne typologi er, at undersøge hvordan vandmætningen og luft-vand grænsefladearealet påvirkes, når moræneler er den dominerende geologi i den umættede zone. Denne typologi forekommer ofte på Sjælland, Fyn og i Østjylland, hvor der er et højtliggende veldrænet terrænnært lerlag underlejret af sand.

9.1.3 Typologi 3: Moræneler underlejret af umættet sand

Typologi 3 beskrives ved at være bestående af et lag terrænært moræneler underlejret af umættet sand med grundvandsspejl i sandet. Formålet med denne typologi er at sammenkoble typologi 1 og 2, og derved undersøge, hvordan vandmætningen og grænsefladearealet påvirkes af varierende geologiske lag i den umættede zone. Denne typologi kan f.eks. forekomme i Østjylland, på Fyn og Sjælland.

9.2 Fokusstoffer

Baseret på den foregående gennemgang udvælges der i denne rapport 6 forskellige PFAS, der vil være fokus på, når transporten af stofferne modelleres. Begrundelsen for udvælgelsen af netop disse 6 PFAS er, at de hyppigt findes på forurenede grunde (se evt. kapitel 6), ofte detekteres i grundvandsboringer i Danmark (Thorling et al., 2024) og i udenlandske undersø-gelser (Yan et al., 2024), samt forventes at repræsentere forskellige kemiske egenskaber for de forskellige PFAS. De 6 PFAS dækker et spænd af kædelængde, både langkædede og kort-kædede, og forskellige funktionelle grupper herunder PFCA'er, PFSA'er og en precursor. TA-BEL 8 viser de 6 fokusstoffer, deres tilhørende gruppe, antallet af fluorerede kulstofatomer og molekylestrukturen.

Stof	Gruppe	Antal fluorerede C atomer	Molekylestruktur
PFBA	PFCA	3	
PFHxA	PFCA	5	
PFOA	PFCA	7	
PFHxS	PFSA	6	

TABEL 8. Overblik over de 6 udvalgte PFAS fokusstoffer, deres tilhørende gruppe, antal fluorerede kulstofatomer og molekylestrukturen.

PFOS	PFSA	8	
6:2 FTS	PFCA precursor	6	

9.3 PFAS vand- og stoftransportmodellen

PFAS vand- og stoftransportmodellen, der anvendes i denne rapport, til at simulere vandstrømning og transport af PFAS, er baseret på Guo et al. (2020), og udviklet i COMSOL Multiphysics version 6.2. Modellen består af to dele: En strømningsmodel og en transportmodel. Strømningsmodellen bruger Richards ligning til at modellere vertikal strømning og vandindhold i den umættede zone baseret på van Genuchten parametrene, den hydrauliske konduktivitet og infiltrationsraten. Modellen regner kun den vertikale transport i én dimension (1 D).

Modellens domæne er 15 meter højt med et vandspejl 7 m u.t. I den første del af følsomhedsanalysen er geologien bestående af homogent sand, repræsentativ for typologi 1. I afsnit 9.5.5 ændres modellen til at repræsentere hhv. typologi 2 og 3. Dette gøres ved at tilføje et lavpermeabelt lag i den umættede zone. For en oversigt over modelparametrene, henvises til Bilag 5.

Modellen anvendes kun til at simulere vertikalt transport, og derfor er der anvendt no-flow randbetingelser på siderne, som illustreret i FIGUR 23FIGUR 25. Strømningsmodellen beregner, indtil der er ligevægt, dvs. konstant vandmætning og hydraulisk konduktivitet. Den sidste beregning anvendes som input i transportmodellen.

Til at modellere transporten af PFAS anvendes de to typer af retentionsprocesser; Sorption til jord og adsorption til luft-vand grænsefladen. Derudover inkluderer modellen dispersion og diffusion. Dette modelleres vha. transportligningen (Brusseau et al., 2019; Guo et al., 2020):

$$\frac{\partial(\theta C_w)}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial C_s}{\partial t} + \frac{\partial C_{ia}}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\theta C v_p\right) + \nabla \cdot \left(\theta D \nabla C_w\right)$$

Hvor C_w er koncentrationen af PFAS i vand, C_s er koncentrationen sorberet til fast stof, C_{ia} er koncentrationen sorberet til luft-vand grænsefladen v_p er porevandshastigheden, D er disperionstensoren og ρ_b er bulk densiteten.

I toppen af domænet anvendes en Dirichlet randbetingelse, der benyttes til at simulere et spild af PFAS fokusstofferne (afsnit 9.2) med en defineret koncentration i et specifikt tidsrum. I de følgende simuleringer er inputkoncentrationen af hver enkelt PFAS valgt til 100 µg/l over 1 dag. Gennembrudskurverne af hver enkelt PFAS analyseres 3 m u.t., som illustreret i FIGUR 23 (ved punkt A).



FIGUR 23. Illustration af model setuppet med angivelse af randbetingelser for både flowmodellen og transportmodellen. 'A' indikerer linjen hvor stofferne i den umættede zone trækkes ud af modelsimuleringerne.

Denne model er blevet anvendt i Morsing & Petersen (2024) til at simulere transport af PFAS baseret på målinger fra både umættede og mættede kolonneforsøg. Et af resultaterne er vist i FIGUR 24, hvor det ses at der er god overensstemmelse mellem de målte PFAS gennembrud (cirkler på figuren) og de simulerede gennembrud med modellen (linjer på figuren).



FIGUR 24. Resultater fra et umættet kolonneforsøg, hvor modellen har været anvendt til at simulere transporten af nogle målte PFAS gennembrud. Cirkler viser målte værdier og linjer viser resultater fra modelsimuleringer. Modificeret fra Morsing & Petersen (2024).

Yderligere specifikationer vedrørende modellen kan findes i Bilag 2, Morsing & Petersen, (2024) og Mønsted & Haugsted (2024). I det følgende anvendes denne model til at analysere følsomheden af de betydende parametres indflydelse på transporten af PFAS.

9.4 Parametrenes betydning for vandindholdet

Hvordan PFAS transporteres i den umættede zone, og hvilke faktorer, der medvirker til en hurtigere eller langsommere transport af stofferne, er endnu ikke velundersøgt i en dansk kontekst. Det er dog i flere studier belyst at vandmætningen spiller en afgørende rolle for transporten af PFAS i den umættede zone (Brusseau & Guo, 2022). Ydermere er parametrene gennemgået i kapitel 8, i flere studier i litteraturen undersøgt, men ofte bestemt under forhold som er geologisk meget forskellige fra danske forhold.

Motivationen for dette afsnit er derfor, at undersøge de parametre der påvirker vandmætningen i den umættede zone baseret på nogle realistiske estimater for danske forhold. Dette indebærer van Genuchten parametrene, infiltrationsraten og det residuale vandindhold. Der tages afsæt i typologi 1, da der i litteraturen er det største vidensgrundlag for sand. Først undersøges van Genuchten parametrene α og n (ligning 2). Her sammenlignes simulerede vandmætninger baseret på forskellige sæt af van Genuchten parametre for sand med målte vandmætninger fra tre danske lokaliteter med en umættet zone også bestående af sand. I afsnit 9.5 simuleres transporten af PFAS, og det undersøges bl.a. hvordan ændringer i infiltrationsraten og det residuale vandindhold påvirker tilbageholdelsen af PFAS i den umættede zone.

En oversigt over de parametre der er anvendt til de enkelte simuleringer, kan findes i Bilag 5.

9.4.1 van Genuchten parametrenes betydning for vandmætningen

van Genuchten parametrene, α og *n*, beskriver vandmætningen i den umættede zone. TABEL 4 lister tre sæt af van Genuchten parametre for sand, der resulterer i tre meget forskellige van Genuchten kurver. I FIGUR 25 er disse tre sæt af van Genuchten parametre simuleret med modellen, og vist sammen med målinger af vandmætningen fra tre danske lokaliteter rapporteret i hhv. Christensen et al. (2004), Grathwohl & Halm (2003) og Klint et al. (2024). van Genuchten kurverne er simuleret med en infiltrationsrate på 200 mm/år, hvilket forventes at være inden for en realistisk ramme for typologier bestående af en umættet zone af sand.



FIGUR 25. Simulering af vandmætning for typologi 1 baseret på tre sæt af van Genuchten parametre (linjer) (TABEL 4) samt målt vandmætning i en sandet umættet zone af Christensen et al. (2004), Grathwohl & Halm (2003), Klint et al. (2024). Målinger fra Klint et al. (2024) er fra hhv. september og december måned. Bemærk at målingerne fra Christensen (2004) er afbildet på en sekundær y-akse, som er tilpasset vandspejlet for de øvrige målinger og simuleringer. Modelparametrene kan ses i Bilag 5.

Målingerne fra Christensen et al. (2004) stammer fra en dansk lokalitet i Virum, Nordsjælland. Ved lokaliteten er der et umættet sandmagasin bestående af smeltevandssand overlejret af et ca. 5 meter tykt lavpermeabelt dæklag af moræneler. Vandspejlet på denne lokalitet er beliggende ca. 21 m under terræn, hvilket betyder at der er 16 meter umættet zone bestående af smeltevandssand. Målingerne af vandmætningen, er ved denne lokalitet udelukkende rapporteret for smeltevandssandet. Som det kan ses i figuren, er målingerne af vandmætningen ved denne lokalitet lave sammenlignet med de simulerede van Genuchten kurver. Dette kan skyldes en lav infiltrationsrate ved denne lokalitet grundet det lavpermable dæklag, som overlejrer sandet. Den rapporterede porøsitet i den umættede zone, ved denne lokalitet, er i gennemsnit 0,46 for sandet. Dette er højere end typiske værdier for sand, hvilket derfor kan medføre, at vandmætningen bliver fejlagtig lav, når den omregnes fra vandindholdet. Det vurderes dog, at formen på vandmætningskurven med dybden, nogenlunde svarer til kurven for smeltevandssandet (nr. 2).

Målingerne fra Grathwohl & Halm (2003) stammer fra endnu en dansk lokalitet i Værløse, Nordsjælland, hvor geologien er domineret af smeltevandssand med et terrænnært grundvandsmagasin ca. 3,5 m under terræn. Ved denne lokalitet er gennemsnitsporøsiteten 0,34 for sandet (Christophersen et al., 2005). Vandmætningen ved denne lokalitet er generelt høj, hvilket kan skyldes måletidspunktet. Grundet de relativt få målinger er det desuden ikke entydigt, hvilket sæt af van Genuchten parametre, der bedst beskriver vandmætningen med dybden ved denne lokalitet.

Figuren viser også målinger fra Klint et al. (2024) fra en lokalitet i Korsør, Vestsjælland. Ved denne lokalitet er geologien domineret af smeltevandssand med varierende kornstørrelse.

Vandindholdet er målt kontinuerligt, og på figuren er der vist målinger efter en våd periode (december) og efter en tør periode (september). Vandindholdet er omsat til vandmætning baseret på nogle antagede porøsiteter, der i gennemsnit er 0,33 for sandet. Disse målinger passer relativt godt til vandmætningskurven for smeltevandssand 2.

Der er en overvejende god sammenhæng mellem målingerne fra Klint et al. (2024) og vandmætningskurven, der anvender van Genuchten parametrene for smeltevandssandet (nr. 2). Derudover er der god overensstemmelse mellem målingerne fra Christensen et al. (2004) og formen på vandmætningskurven for smeltevandssand 2. Det vurderes derfor, dog baseret på det meget smalle datagrundlag, at denne type sand er den mest relevante til at undersøge transporten af PFAS for et dansk scenarie, hvor den umættede zone overvejende består af smeltevandssand.

9.4.2 Infiltration og residualt vandindhold

For at undersøge hvorvidt en højere sammenlignelighed mellem målt og simuleret vandmætning kan opnås, varieres infiltrationsraten og residualvandindholdet mens van Genuchten parametrene for smeltevandssand 2 fastholdes.

I FIGUR 26 er infiltrationsraten varieret med hhv. 1, 100, 200 og 500 mm/år. Infiltrationsraten på 1 mm/år repræsenterer et scenarie med minimal infiltration, mens en infiltrationsrate på 500 mm/år repræsenterer et vådt scenarie.

Figuren viser at infiltrationsraten påvirker vandmætning i den umættede zone, særligt er der forskel i vandmætningen mellem det tørre og våde scenarie. Forskellen i vandmætningen mellem disse to modellerede scenarier er dog lavere end forskellen målt i Klint et al. (2024). Vandtransportmodellen, der er anvendt, er en stationær model, som antager ligevægt baseret på fastholdte randbetingelser. Dette betyder også at vandspejlet i modellen fastholdes. I realiteten stiger og falder vandspejlet pga. variationer i infiltrationsraten, samtidig med at vandindholdet i den umættede zone varierer. For bedre at belyse betydningen af variationer i infiltrationsraten, bør der i stedet anvendes en tidsafhængig modelopsætning, der både varierer vandindholdet og grundvandsspejlet afhængig af infiltrationsraten. Dette er dog uden for rammerne af dette projekt.

Den stationære modelsimulering viser, at vandmætningen i den umættede zone påvirkes af store variationer i infiltrationsraten, eksempelvis efter en meget tør eller våd periode. Derimod har små variationer i infiltrationsraten kun lille betydning for vandmætningen. Det betyder dog ikke at små variationer i infiltrationsraten ikke er vigtige for stoffernes gennembrudstid, da infiltrationen driver den advektive transport i den umættede zone som beskrevet i afsnit 7.1.

Modellen, der er anvendt til at simulere vandmætningen, antager desuden at sandet er homogent. Målingerne fra lokaliteterne i figuren er bestående af mere heterogent sand med indslag af både finere og grovere kornet materiale. Sådanne heterogeniteter resulterer i varierende vandmætninger med dybden, som også illustreret i målingerne fra lokaliteterne. Denne heterogenitet er ikke inkorporeret i modellen, og derfor må det forventes, at der er forskel på simuleringerne og de faktiske målinger.



FIGUR 26. Vandmætningskurve med varierende infiltrationsrate på hhv. 1, 100, 200 og 500 mm/år for smeltevandssand 2. Modelparametrene kan ses i Bilag 5.

FIGUR 27 viser simuleringer af vandmætningen med varierende residualt vandindhold inden for realistiske værdier for sand hhv. 0,02, 0,04, 0,06 og 0,08. Særligt de høje residuale vandindhold resulterer i en overordnet god sammenhæng mellem målingerne fra Klint et al. (2024) og simuleringerne. Målingerne fra Christensen et al. (2004), er generelt lave og hverken ændringer i infiltrationsraten eller det residuale vandindhold resulterer i en bedre sammenhæng mellem disse målinger og simuleringerne.



FIGUR 27. Vandmætningskurve med varierende residualt vandindhold (0,01 til 0,06) for smeltevandssand 2. Infiltrationsraten = 200 mm/år.

van Genuchten parametre

- van Genuchten parametre for smeltevandssand 2 repræsenterer nogenlunde målte vandmætninger for smeltevandssandet.
- Store variationer i infiltrationsraten, eksempelvis mellem et tørt og vådt scenarie, har betydning for vandindholdet i den umættede zone. Små variationer i infiltrationsraten har minimal påvirkning på vandindholdet ved anvendelse af en stationær model.
- Variationer i residualvandindholdet for sandet har stor betydning for vandmætningen i den umættede zone.

9.5 Parametrenes betydning for transporten af PFAS

I dette afsnit, anvendes modellen til at simulere og forudsige PFAS opførsel i den umættede zone, baseret på nogle forventelige realistiske estimater af de mest betydende parametre. Først undersøges vandmætningens betydning for transporten af PFAS som følge af variationer i infiltrationsraten og residualvandindholdet. Dernæst undersøges følsomheden af K_d , K_{ia} og A_{ia} for transporten af PFAS ved at variere parameterværdierne inden for forventede realistiske spænd.

9.5.1 Vandmætningen – residualt vandindhold og infiltrationsrate

I dette afsnit undersøges det, hvordan transporten af PFAS påvirkes, når vandmætningen i den umættede zone varierer grundet ændringer i residualvandindholdet og infiltrationsraten.

I FIGUR 28 er transporten af en konservativ tracer (bromid) og to af fokusstofferne simuleret med varierende residualt vandindhold. Det ses, at påvirkningen er høj for de mobile stoffer, hvilket skyldes at deres transport udelukkende styres af de fysiske transportparametre, såsom

vandindholdet, som er den eneste parameter der varierer i dette tilfælde. For de mere sorberende stoffer såsom PFOA, er påvirkningen af det residuale vandindhold mindre, hvilket skyldes at øvrige processer, såsom adsorption til luft-vand grænsefladen, har større betydning for transporten. Det betyder at det residuale vandindhold er en jordspecifik parameter, hvor estimatet har betydning særligt for transporten af de lavt sorberende stoffer.



FIGUR 28. Gennembrudskurve for Br (konservativ tracer), PFBA og PFOA med varierende residualt vandindhold θ_r = 0,04, 0,06, 0,08. De øvrige parametre der er fastholdt, kan findes i Bilag 5.

Figur 29 viser transporten af Br, PFBA og PFOA når infiltrationsraten varierer mellem 100 og 200 mm/år. Her ses det, at selvom små ændringer i infiltrationsraten for smeltevandssand 2 ikke havde stor betydning for vandmætningen (FIGUR 26), så har det stor betydning for gennembrudstiden af de tre stoffer, da infiltrationsraten driver den advektive stoftransport.



FIGUR 29. Gennembrudskurver af Br, PFBA og PFOA med varierende infiltrationsrate på hhv. 100 og 200 mm/år.

Vandmætningen

- Værdien af residualvandindholdet inden for realistiske spænd påvirker primært tilbageholdelsen af de mindre sorberende stoffer for sandet.
- Små variationer i infiltrationsraten har stor betydning for transporttiden af stofferne i den umættede zone, men kun minimal betydning for vandmætningen.

9.5.2 Sorptionskoefficienten til jord (K_d)

Baseret på van Genuchten parametrene for smeltevandssand 2, varieres K_d værdierne for fokusstofferne inden for realistiske spænd i transportmodellen. TABEL 9 viser et spænd af K_d værdier bestemt for nogle danske sandjorde, som består både af sand fra grundvandsmagasiner og mere terrænnært sand, samt K_d værdier rapporteret i litteraturen for nogle sandjorde baseret på de listede værdier i TABEL 5. Baseret på disse K_d værdier, er der opstillet et interval af K_d værdier, som anvendes i modellen til at undersøge effekten af stoffernes tilbageholdelse, når K_d varierer.

Som det fremgår af TABEL 9 er K_d værdierne for PFBA og PFHxA generelt lave og spændet, som er rapporteret i litteraturen, er smalt. For PFHxS er spændet i K_d værdier ligeledes smalt, men størrelsesordenen minder en del om K_d værdierne for PFOA. PFOS har derimod et meget stort spænd i K_d værdier i litteraturen. **TABEL 9.** Overblik over K_d værdier for fokusstofferne for dansk sand og værdier rapporteret i internationale (int.) studier for sand baseret på listede værdier i TABEL 5. Baseret på disse værdier er der opstillet et interval over K_d værdierne for hvert fokusstof til følsomhedsanalysen.

Stof	<i>K_d</i> sand (DK) [l/kg]	<i>K_d</i> sand (int.) [I/kg]	<i>K_d</i> interval model [l/kg]
PFBA	< 0,6	-	0,01 - 0,1
PFHxA	<0,2	0,05 - 0,08	0,01 - 0,1
PFOA	<0,2-0,26	0,013 – 1,5	0,01 - 0,1 - 1
PFHxS	0,27 – 0,33	0,28 - 0,91	0,1 – 1
PFOS	1,2 – 4,5	0,06 – 15	0,1 - 1 - 10
6:2 FTS	0,68 - 2,7	-	0,1 – 1

FIGUR 30 viser resultatet af modelsimuleringerne for hver enkelt PFAS og en konservativ tracer ($K_d = 0 \text{ l/kg}$). Figuren viser, at når K_d værdien er mindre end 0,1 l/kg, transporteres stofferne hurtigt og gennembruddet sker inden for 5 porevolumener. Når K_d værdien er mere end 1 l/kg er gennembruddet meget forsinket sammenlignet med den konservative tracer. For PFOA og PFHxS sker gennembruddet omkring 20 porevolumener med en K_d værdi på 1 l/kg. K_d værdier på 10 l/kg er yderligere forsinket og er ikke vist i figuren. Her sker gennembruddet efter ca. 40 porevolumener. Dette tydeliggør, at variationer i K_d værdier har stor betydning for stoffernes tilbageholdelse, særligt for de langkædede PFAS, hvor der i litteraturen er rapporteret store spænd i K_d værdierne. Dette understreger nødvendigheden af at bruge K_d værdier fra jorde med sammenligneligt organisk og uorganisk indhold, da der ellers er en risiko for at K_d og dermed tilbageholdelsen enten under- eller overestimeres markant.



FIGUR 30. Simulering af PFAS transport i den umættede zone med varierende K_d værdier (I/kg) for fokusstofferne samt en konservativ tracer (Bromid, $K_d = 0$ I/kg). X-aksen er vist som porevolumen og y-aksen er vist som C/C₀. Bemærk at x-aksen er forskellig for PFBA og PFHxA sammenlignet med de to øverste stoffer i figuren. De øvrige parameter der er fastholdt, kan findes i Bilag 5.

Under mættede forhold i grundvandet er sorption til jord den eneste proces, der påvirker stoffernes tilbageholdelse. Her kan bidraget fra adsorption til luft-vand grænsefladen negligeres, da der ikke er en luftfase til stede i grundvandet. Tilbageholdelsen er derfor overordnet mindre sammenlignet med tilbageholdelsen i den umættede zone. Retardationen i grundvandet kan direkte beregnes med retardationsligningen (ligning 3) ved at negligere udtrykket for adsorption til luft-vand grænsefladen. Dette blev bl.a. undersøgt i et dansk studie af Morsing & Petersen (2024), hvor det blev observeret, at tilbageholdelsen grundet adsorption til luft-vand grænsefladen udgjorde op til 90% af den samlede tilbageholdelse for en dansk smeltevandssand. Dette er illustreret i FIGUR 31, hvor tilbageholdelsen under umættede og mættede forhold er illustreret. Her ses det, at når forholdene er mættede er tilbageholdelsen markant reduceret, sammenlignet med tilbageholdelsen i den umættede zone.



FIGUR 31. Gennembrudskurver for Br, PFHxS og PFOA modificeret fra Morsing & Petersen (2024) baseret på kolonneforsøg med smeltevandssand fra en dansk lokalitet. Cirkler viser målinger fra et umættet kolonneforsøg og linjer viser modelsimuleringer. Stiplede kurver viser gennembrudskurver fra modelsimuleringer af stoffernes tilbageholdelse i et mættet kolonneforsøg. For simplificering er målingerne fra det mættede kolonneforsøg ikke illustreret i figuren, men der blev observeret en god overensstemmelse mellem målinger og simuleringer.

Sorption til jord

- Kortkædede PFAS har en begrænset tilbageholdelse grundet sorption til jord.
- I grundvandet er transporten af de langkædede PFAS markant hurtigere sammenlignet med i den umættede zone.
- Der er begrænset viden om mobiliteten af precursors og ikke-anioniske PFAS.

9.5.3 Adsorptionskoefficienten til luft-vand grænsefladen (Kia)

Udover sorption til jord, påvirkes PFAS af tilbageholdelsen grundet adsorption til luft-vand grænsefladen. For at undersøge betydningen af adsorption til luft-vand grænsefladen for tilbageholdelsen af fokusstofferne, varieres K_{ia} baseret på rapporterede værdier i litteraturen. TA-BEL 10 giver et overblik over nogle K_{ia} værdier for udvalgte PFAS. Tabellen indeholder K_{ia} værdier bestemt både ud fra målinger af overfladespænding og kolonneforsøg, som beskrevet i afsnit 8.3.1, samt baseret på anvendelsen af (Q)SPR regressionen (ligning 6). Der er lagt vægt på, at værdierne i tabellen er bestemt ud fra forhold der er repræsentative for forholdene i grundvandet, dvs. at ionstyrken er sammenlignelig med ionstyrken i grundvandet. For alle stofferne er der dog ikke fundet eksperimentelt bestemte værdier i litteraturen, der opfylder denne betingelse, hvorved (Q)SPR regressionen er anvendt. Det forventes ydermere, at koncentrationen, hvorved parameteren er bestemt ved, resulterer i en maksimal K_{ia} værdi. Grundet en begrænset mængde litteratur udgivet, er der ikke fundet K_{ia} værdier for samtlige 22 PFAS i standardanalysen. Det anbefales derfor at estimere K_{ia} værdier for disse stoffer vha. ligning 6. **TABEL 10.** Overblik over K_{ia} værdier for de 6 fokusstoffer, baseret på (Q)SPR modellen, der tager højde for ionstyrken (Brusseau & Van Glubt, 2021) og værdier rapporteret i litteraturen. De listede værdier giver et interval, hvori K_{ia} kan forventes for disse stoffer for koncentrationer under den kritiske reference koncentration.

Stof	K _{ia} [cm]
PFBA	1e-6, 1e-5, 1e-4
PFHxA	1e-5, 1e-4, 1e-3
PFOA	1e-4, 1e-3, 1e-2
PFHxS	1e-4, 1e-3, 1e-2
PFOS	1e-2, 1e-1
6:2 FTS	1e-5, 1e-4

FIGUR 32 viser gennembrudskurver af stofferne baseret på de listede K_{ia} værdier. Gennembrudskurven for den konservative tracer (bromid) er vist på alle delfigurer, sammen med en simulering hvor K_{ia} =0 cm, for at illustrere effekten af K_d . Bilag 5 indeholder en oversigt over de parametre, der er fastholdte i modellen. Figuren viser at K_{ia} har minimal betydning for de kortkædede stoffer (PFBA, PFHxA, 6:2 FTS), samt at variationer inden for disse stoffers forventelige K_{ia} værdier ikke har betydning for tilbageholdelsen. For PFOA, PFHxS og PFOS, har K_{ia} ligeledes ikke betydning når værdien er mindre end 1·10⁻³ cm. Først når K_{ia} er større end 1·10⁻³ cm har det tydelig betydning for tilbageholdelsen af stofferne.



FIGUR 32. Model simuleringer for fokusstofferne med variationer af K_{ia} baseret på TABEL 10, samt en konservativ tracer (bromid). Gennembrudskurverne er vist som funktion af porevolumen og C/C₀.

Adsorption til luft-vand grænsefladen

- Kia er den styrende stofparameter for adsorption af PFAS til luft-vand grænsefladen.
- K_{ia} har minimal betydning for de kortkædede PFAS.
- Modelsimuleringer indikerer et væsentligt bidrag når K_{ia} > 1·10⁻³ cm.

9.5.4 Luft-vand grænsefladearealet (A_{ia})

Grænsefladearealet er direkte styrende for PFAS mulighed for at binde til luft-vand grænsefladen. Stoftransportmodellen anvender som udgangspunkt den empiriske korrelation med mediankornstørrelsen og vandmætningen som input til at beregne grænsefladearealet (ligning 8). Grundet usikkerheder ved anvendelsen af denne empiriske korrelation, er der i litteraturen fundet nogle eksempler på NBET målinger af forskellige sedimenter, som kan anvendes til at estimere *A_{ia}* baseret på ligning 7. I det følgende undersøges det, hvorvidt der er forskel i estimaterne af *A_{ia}* afhængig af, hvilken af de to empiriske korrelationer, der anvendes. TABEL 11 viser et udpluk af 8 forskellige sedimenter, hvor der både er målt mediankornstørrelse og NBET. For den første velsorterede sand (sand 1), er der rimelig overensstemmelse mellem estimatet af A_{ia} fra d_{50} og fra NBSSA. Dette er dog ikke tilfældet for nr. 2 velsorterede sand, hvor der er stor forskel mellem estimatet af A_{ia} fra d_{50} og fra NBSSA, selvom mediankornstørrelsen og uensformighedstallet af de to velsorterede sand er ens. For den moderat sorterede sand (sand 3) er der rimelig overensstemmelse mellem estimatet af A_{ia} fra d_{50} og fra NBSSA. Denne sand har også en sammenlignelig mediankornstørrelse som de to velsorterede sand. Modsat er der ringe overensstemmelse mellem de to estimater for sand 4 og sand 5, der hhv. er moderat og ringe sorteret. Begge disse sand har en mindre korndiameter sammenlignet med sand 1, 2 og 3. Estimatet af A_{ia} , der baseres på d_{50} , er en faktor 10 højere end estimatet baseret på NBSSA for sand 4. Dette kan skyldes den lille korndiameter, der potentielt resulterer i en overestimering af grænsefladearealet, når den empiriske formel med d_{50} anvendes. Tabellen viser yderligere tre forskellige sedimenter; grus, sand og silt-ler, hvor NBET er målt. Her ses det, at A_{ia} overordnet stiger med faldende kornstørrelse. Desuden er målingerne indenfor intervallet af målingerne fra Fiandaca et al. (2018).

TABEL 11. Overblik over 8 forskellige sedimenter, deres sorteringsgrad, mediankornstørrelse, uensformighedstallet (U= d_{60}/d_{10}), NBET-målinger, NBET omregnet til logaritmen af NBSSA (som indgår i den empiriske formel, ligning 5) vha. partikel densiteten, A_{ia} beregnet fra d_{50} (ligning 6) og A_{ia} beregnet NBSSA (ligning 5). Beregninger af grænsefladearealet er baseret på en vandmætning på 0,3.

Nr.	Sediment	<i>d₅</i> ₀ [cm]	U [-]	NBET [m²/g]	log(NBSSA) [cm ⁻¹]	A _{ia} d ₅₀ [cm ⁻¹]	A _{ia} NBSSA [cm ⁻¹]	Reference
1	Velsorteret fint sand	0,021	1,9	0,85	4,4	773	667	Fiandaca et al. (2018)
2	Velsorteret fint sand	0,021	1,9	0,11	3,5	782	319	Fiandaca et al. (2018)
3	Moderat sorteret fint sand	0,022	2,8	4,50	5,1	747	953	Fiandaca et al. (2018)
4	Moderat sorteret fint sand	0,011	2,9	1,30	4,5	1736	740	Fiandaca et al. (2018)
5	Ringe sorteret fint sand	0,012	5,3	11,77	5,5	1513	1118	Fiandaca et al. (2018)
6	Grus	-	-	1,47	4,6	-	762	Hubert et al. (2023)
7	Sand	-	-	2,88	4,9	-	877	Hubert et al. (2023)
8	Silt-ler	-	-	4,58	5,1	-	956	Hubert et al. (2023)

I transportmodellen undersøges følsomheden af grænsefladearealet ved at anvende de to empiriske formler for *A_{ia}*. Dette er gjort i FIGUR 33, hvor figuren til venstre viser *A_{ia}* som funktion af dybden, når den empiriske korrelation med *d₅₀* anvendes, og i midten når den empiriske korrelation med NBSSA anvendes. Til højre ses vandmætningen som funktion af dybden. Overordnet ses det, at grænsefladearealet er størst i toppen, hvor vandmætningen er tilsvarende lavest, hvilket også betyder at tilbageholdelsen af stofferne er størst her. Grænsefladearealet falder med dybden i takt med at vandmætningen stiger. I grundvandet er grænsefladearealet nul, svarende til fuldt mættede forhold.



FIGUR 33. Grænsefladearealet (A_{ia}) som funktion af dybden. Til venstre er den empiriske formel der baseret på d₅₀ anvendt til at estimere A_{ia} (ligning 8). Her er d₅₀ varieret inden for realistiske spænd, baseret på TABEL 11. I midten er den empiriske formel baseret på NBSSA anvendt (ligning 7). Her er NBSSA anvendt baseret målingerne vist i TABEL 11. Til højre er vandmætningen vist som funktion af dybden.

Som det ses af figuren, er grænsefladearealet større ved en lille korndiameter og højt NBSSA. Værdierne for NBSSA, svarer til målingerne af korndiameteren vist i figuren til venstre. For *A_{ia}* estimeret med d₅₀, opnås *A_{ia}* i toppen af søjlen mellem hhv. ca. 950 og 2000 cm⁻¹ baseret på de to korndiametre. For den empiriske formel, der anvender NBSSA, er *A_{ia}* mellem ca. 430 og 1450 cm⁻¹ i toppen. Det antyder altså, at *A_{ia}* estimeret fra NBET målinger resulterer i et mindre spænd og overordnet lavere værdier sammenlignet med, når *A_{ia}* estimeres fra *d*₅₀ for de samme sedimenter. Dette tyder på, at den empiriske formel, der anvender NBSSA resulterer i mere pålidelige resultater sammenlignet med den empiriske formel, der anvender mediankornstørrelsen, særligt for ikke velsorterede sedimenter. Dette er dog baseret på ganske få målinger og kræver flere NBET målinger for forskellige danske jorde for at få en større forståelse for disse sammenhænge.

Luft-vand grænsefladearealet

- Aia stiger med faldende kornstørrelse og vandmætning
- Risiko for at A_{ia} overestimeres, hvis d_{50} anvendes for finkornede og heterogene sedimenter
- A_{ia} estimeret fra NBSSA resulterer i et mindre spænd, sammenlignet med A_{ia} estimeret fra d₅₀ for de samme sedimenter

9.5.5 Geologiens betydning for vandmætningen og A_{ia}

Ovenstående gennemgang af de betydende parametres påvirkning på transporten af PFAS er undersøgt baseret på en simpel geologi bestående af værdier repræsentative for en smeltevandsand (typologi 1). Geologien har betydning for stoffernes tilbageholdelse, idet vandmætningen bl.a. afhænger af geologien. Derudover ændres K_d også baseret på geologien, særligt er K_d værdierne højere for jorde med et højere organisk indhold, såsom lerede jorde (TABEL 5). Som beskrevet er vandmætningen en parameter, der direkte styrer luft-vand grænsefladearealet, og derfor er det nødvendigt at forstå, hvordan de geologiske forhold påvirker tilbageholdelsen af PFAS i den umættede zone.

I afsnit 9.1 blev de tre typologier beskrevet baseret på en forsimplet overordnet geologi i Danmark. Grundet de tre typologiers forskellige geologi, er van Genuchten parametrene, der beskriver vandmætningen også forskellig. Baseret på van Genuchten parametrene listet i TABEL 4 for hhv. smeltevandssand 2 og moræneler er vandmætningen som funktion af geologien vist i FIGUR 34 for de tre forskellige typologier.



FIGUR 34. Illustration af vandmætning baseret på to sæt af van Genuchten parametre for de tre typologier hhv. én homogen sand (smeltevandssand 2) og én moræneler (TABEL 4). Modelparametrene kan ses i Bilag 5.

Som det kan ses af figuren, er vandmætningen i moræneleret markant højere, sammenlignet med sandet i den umættede zone. I toppen af typologi 2 og 3 er vandmætningen næsten 90%

for moræneleret. I moræneler er mediankornstørrelsen tilsvarende lavere. I Morsing & Petersen (2024) er der fundet en mediankornstørrelse for moræneler på 0,015-0,05 mm. Baseret på dette er grænsefladearealet simuleret for typologi 2 og 3 i hhv. FIGUR 35 og FIGUR 36. Her er der anvendt de to forskellige empiriske korrelationer (ligning 7 og 8) til at beregne *A_{ia}* for at undersøge, hvordan grænsefladearealet varierer som følge af geologien og den anvendte empiriske formel. Figurerne viser samme tendens som tidligere observeret; et spænd i d₅₀ baseret på kornstørrelsesfordelinger for samme type sediment har meget stor betydning for det grænsefladeareal der estimeres. Derudover opnås der et meget lavere estimat af grænsefladearealet, når den empiriske korrelation for NBSSA anvendes. Her skal det dog bemærkes at *A_{ia}* baseret på NBSSA kun er baseret på en enkelt måling af NBET i silt/ler (TABEL 11) målinger kun er baseret på én enkelt måling.



FIGUR 35. Grænsefladearealet (*A_{ia}*) som funktion af dybden for typologi 2. Til venstre er grænsefladearealet beregnet baseret på mediankornstørrelsen for moræneler rapporteret i Morsing & Petersen (2024), på hhv. 0,0015 og 0,005 cm for moræneleret og 0,0194 cm for sandet. I midten er grænsefladearealet baseret på NBSSA (NBET målinger) for silt-ler rapporteret i Hubert et al. (2023) og for smeltevandssand 2 listet i TABEL 11. Til højre er vandmætningen vist som funktion af dybden.

I FIGUR 36 er grænsefladearealet simuleret for typologi 3. Her ses det ydermere, at grænsefladearealet i det umættede ler er lavere sammenlignet med i det umættede sand, når *A_{ia}* estimeres ud fra NBET målinger. Dette er selvom korndiameteren er lavere i leret. Dette illustrerer at den høje vandmætning i leret, potentielt resulterer i et lavt grænsefladeareal, selvom korndiameteren også er lav. Dette er i overensstemmelse med fund rapporteret i Gnesda et al. (2022). Hvis estimeringen af grænsefladearealet baseret på NBET er pålidelig, betyder det at tilbageholdelsen af PFAS risikerer at bliver overestimeret. Det betyder desuden, at tilbageholdelsen tilnærmelsesvist kan beregnes udelukkende baseret på sorptionen til jord.



FIGUR 36. Grænsefladearealet (*A_{ia}*) som funktion af dybden for typologi 3. Til venstre er grænsefladearealet beregnet baseret på mediankornstørrelsen for moræneler rapporteret i Morsing & Petersen (2024), på hhv. 0,0015 og 0,005 cm for moræneleret og 0,0194 cm for sandet. I midten er grænsefladearealet baseret på NBSSA (NBET målinger) for silt-ler rapporteret i Hubert et al. (2023) og for smeltevandssand 2 listet i TABEL 11. Til højre er vandmætningen vist som funktion af dybden.

Det er ikke entydigt, hvilken empiriske korrelation for A_{ia} , der resulterer i de mest pålidelige resultater. Når grænsefladearealet estimeres fra mediankornstørrelsen, er der en risiko for at tilbageholdelsen overestimeres for finkornede sedimenter, sammenlignet med når A_{ia} estimeres fra NBET data. For grovere kornede sedimenter, er der derimod en risiko for at A_{ia} underestimeres, hvis formlen baseret på mediankornstørrelsen anvendes. Disse effekter har størst betydning for A_{ia} ved lave vandmætninger, som bl.a. vist i Brusseau et al. (2024).

Geologien er styrende for grænsefladearealet

- Modelsimuleringer viser, at forsimplede empiriske korrelationer potentielt kan medføre, at grænsefladearealet overestimeres for ikke-velsorterede/finkornede sedimenter f.eks. moræneler, silt eller meget fint sand.
- Overestimering af grænsefladearealet betyder, at tilbageholdelsen af PFAS ligeledes overestimeres.
- Det forventes, at NBSSA og den termodynamiske metode giver mere pålidelige estimater af A_{ia} for ikke-velsorterede sedimenter. Det er dog nødvendigt med mere indsigt baseret på eksperimenter med danske jorde.

9.5.6 Betydning af vandindhold og fluktuationer for PFAS transport

De foregående afsnit har vist, hvor betydende variationer i vandindholdet i den umættede zone er for transporten af PFAS. Der er udført simuleringer af vandindholdets afhængighed af van Genuchten parametrene og *K*-værdier under homogene forhold. Under feltforhold er variationen og dynamikken i vandindholdet mere kompliceret, og der er stadig en række ubesvarede spørgsmål i sammenhængen mellem adsorption til luft-vand grænsefladen og vandindholdet.

Divine et al. (2024) diskuterer disse forhold og fokuserer på "grundvandsfluktuationszonen", som beskrevet i afsnit 7.3.3. Det er foreslået, at der i denne zone er en dynamisk oplagring og frigivelse af PFAS relateret til destruktion og dannelse af luft-vand grænseflader. Det kan føre til komplekse tidslige variationer i grundvandskoncentrationer og flux af PFAS. Der er på nuværende tidspunkt meget få feltobservationer, men artiklen præsenterer to felteksempler, der understøtter teorien. Et nyligt modelstudium af Zeng et al. (2024) diskuterer det samme spørgsmål og foretager en systematisk variation af en række parametre bl.a. dybden af den umættede zone, vandspejlsvariationen og heterogeniteten af aflejringen. Effekten er størst ved terrænnære vandspejl, hvor der er store fluktuationer. Heterogeniteter i den umættede zone virker dæmpende på effekten af flere årsager bl.a. præferentiel strømning. De foreslår, at der også kan dannes en sekundær kilde nedstrøms, hvis der sker en horisontal transport af PFAS over vandspejlet, som det er påvist med modelsimuleringer. Igen er effekten mindre udpræget under mere heterogene forhold. Tilstedeværelse af en sekundær kilde nedstrøms skaber et behov for yderligere målinger nedstrøms den primære forureningskilde.

En anden konsekvens af ændringer i vandindholdet er ændringer i porevandskoncentrationer i den umættede zone (Brusseau & Guo, 2022; Schaefer et al., 2024). Dette har implikationer for både jordprøvetagning og porevandsprøver for PFAS. I Brusseau & Guo (2022) er der anvendt en fasefordelingsmodel (massebalance), som viser en tydelig omfordeling af massen i porevand og luft-vand fasen i forhold til vandindholdet. Denne variation i koncentrationen af PFAS grundet varierende vandindhold, har betydning for estimeringen af den vertikale flux fra den umættede zone. Dette diskuteres i Newell et al. (2023) hvor det konkluderes, at der ved nogle forurenede grunde, kan være et behov for mere diskretiseret tidsmæssig information f.eks. ved brug af sensorer (se evt. afsnit 8.1.1), til at kvantificere udvaskningen af PFAS fra den umættede zone.

Begge de beskrevne variationer i koncentrationer (porevand, grundvand påvirket af grundvandsfluktuationszonen) er mest udpræget for langkædede PFAS. I litteratureksemplerne er effekten meget tydelig for PFOS og delvist for PFOA. Der rejses i artiklerne en række spørgsmål og forslag til yderligere undersøgelser om effekten af de beskrevne fluktuationer, som ligger uden for denne rapport at diskutere.

Det anbefales, at vandmætningen overvejes i forbindelse med forureningsundersøgelser, når både jordprøver og porevandsprøver skal fortolkes. I Danmark er målinger af porevand blevet meget populært. De har givet en mulighed for at vurdere PFAS koncentrationer i den umættede zone, hvor jordkoncentrationer ofte ikke kan bruges, da detektionsgrænserne på jordanalyser i mange tilfælde har været for høje til at detektere PFAS. Der er dog flere studier, der viser at det tidslige aspekt angående prøvetagningen i den umættede zone ikke er uvæsentlig.

Afslutningsvist skal det bemærkes, at ingen af de publicerede artikler beskæftiger sig med sedimenter, der er sammenlignelige med danske morænelersaflejringer. Det er derfor vigtigt at undersøge disse aspekter nærmere under danske forhold.

9.5.7 Stofkromatografering af PFAS i den umættede zone

Betydningen af den samlede tilbageholdelse af PFAS i den umættede zone, når bidraget fra sorption til jorden og adsorptionen til luft-vand grænsefladen medtages, blev undersøgt i et dansk studie af Morsing & Petersen (2024). FIGUR 37 viser resultatet af modelsimuleringerne i dette studie (samme vand- og stoftransportmodel, som anvendes i denne rapport), hvor parametre for K_d og K_{ia} blev bestemt og anvendt for nogle udvalgte PFAS. Parameterværdierne blev bestemt på baggrund af kolonneforsøg med sand fra en dansk lokalitet, hvor det blev konkluderet, at disse værdier er i overensstemmelse med værdier rapporteret i litteraturen. Det ses her tydeligt hvordan de kortkædede PFAS hurtigt udvaskes fra den umættede zone, alle-rede 2 år efter et potentielt spild. De langkædede PFAS derimod, såsom PFOA og PFOS tilba-
geholdes kraftigt i den umættede zone og er stadig tilbageholdt i den umættede zone 50 år efter et spild. Dette illustrerer tydeligt stofkromatograferingen af PFAS, grundet deres forskellige egenskaber.



FIGUR 37. Vertikale profiler fra modelsimuleringer af 6 forskellige PFAS (PFBS, PFPeA, PFHxA, PFHxS, PFOA og PFOS) i en 3 meter dybt umættet zone bestående af sand efter hhv. 2, 15, 30 og 50 år efter et spild. Modificeret fra (Morsing & Petersen, 2024).

Det skal dog bemærkes, at der ved flere feltundersøgelser præsenteret i Bilag 1 detekteres bl.a. PFOS i grundvandet, hvilket indikerer, at der er andre transportmekanismer, der medvirker til, at stofferne kan blive transporteret til grundvandet hurtigere end, hvad der tages højde for i modellen. Dette kan potentielt bl.a. skyldes de nævnte effekter af et varierende grundvandsspejl og præferentielle strømningsveje.

10. Konceptuelle modeller for PFAS' transport og skæbne i jord, umættet zone og grundvand

I dette afsnit præsenteres nogle generelle konceptuelle modeller for PFAS transport, baseret på de gennemgåede processer i den umættede og mættede zone, baseret på to forskellige typologier. Dernæst tages der udgangspunkt i tre lokaliteter fra regionernes arbejde, som anvendes til at sammenligne forureningsudbredelsen med den konceptuelle forståelse af, hvordan stofferne transporteres og spredes igennem jorden og grundvandet.

10.1 Visualisering af en PFAS forureningsfane

Baseret på de gennemgåede processer, der påvirker transporten og spredningen af PFAS i den umættede og mættede zone, opstilles i dette afsnit tre forskellige konceptuelle figurer af hvordan en PFAS forureningsfane kan se ud.

Der tages udgangspunkt i typologi 1 bestående af en umættet og mættet zone bestående af sand, som illustreret i FIGUR 38. Ved denne typologi transporteres PFAS forureningen vertikalt gennem den umættede zone, hvor særligt de langkædede PFAS tilbageholdes, mens de kortkædede PFAS transporteres med det infiltrerende porevand til grundvandet, som illustreret ved scenarie A i figuren. Tilbageholdelsen af de langkædede PFAS i den umættede zone domineres af adsorption til luft-vand grænsefladen, grundet et typisk stort grænsefladeareal pga. en lav vandmætning. Ydermere er sorptionen af PFAS til jord generelt lav i sand, grundet et lavt organisk indhold. Når de kortkædede PFAS rammer grundvandszonen transporteres de i grundvandsstrømningsretningen. De langkædede stoffers affinitet for luft-vand grænsefladen medvirker til, at den umættede zone kan virke som et PFAS reservoir, der over lang tid langsomt frigiver PFAS til grundvandet, som diskuteret i Gnesda et al. (2022).

Figuren illustrerer yderligere effekten af et varierende grundvandsspejl, som kan være betydelig for forureningsfaner i sand, som allerede diskuteret i afsnit 9.5.6. Effekten af et fluktuerende grundvandsspejl demonstreres bl.a. i Zeng et al. (2024), baseret på modelsimuleringer i en homogen sandaflejring og en mere heterogen aflejring. Resultaterne viser, at udvaskningen af langkædede PFAS øges når grundvandsspejlet fluktuerer, hvorimod de kortkædede PFAS stort set er upåvirkede i en sandaflejring. Det konkluderes, at følgende tre faktorer øger udvaskningen af de langkædede PFAS: Grovere porøst medie, tørt klima og større variation af grundvandsfluktuationerne.

Når grundvandsspejlet stiger, ødelægges luft-vand grænsefladerne, hvilket bevirker at de langkædede PFAS frigives til porevandet og dermed mobiliseres. Tilbageholdelsen af de langkædede PFAS under mættede forhold er lavere, hvilket resulterer i, at stofferne transporteres med grundvandsretningen, som illustreret i Figur 38 B. De kortkædede PFAS følger grundvandsretningen, og noget af massen spredes potentielt opad i takt med at grundvandsspejlet stiger, mens resten fortsætter i grundvandsretningen.

Når grundvandsspejlet igen falder, opstår der nye luft-vand grænseflader, som medfører, at de langkædede PFAS igen tilbageholdes i den umættede zone. De kortkædede PFAS transporteres med grundvandet, og potentielt kan der opstå to usammenhængende forureningsfaner – én i den umættede zone bestående af langkædede PFAS og én i grundvandet bestående af kortkædede PFAS, som illustreret i Figur 38 C.

Denne fluktuation i grundvandsspejlet kan over tid medvirke til en dynamisk frigivelse af langkædede PFAS til grundvandet. Dette kan potentielt medføre store tidslige koncentrationsvariationer i grundvandet, som diskuteret i Divine et al. (2024). I Zeng et al. (2024) demonstreres det ved hjælp af en transportmodel, at de langkædede PFAS spredes horisontalt i grundvandsfluktueringszonen (zonen mellem højt og lavt grundvandsspejl). Det bevirker at langkædede PFAS kan findes i den umættede zone nedstrøms for det primære kildeområde. I relation til prøvetagning og karakterisering af forureningsfaner, antyder dette under normale omstændigheder tilstedeværelsen af flere kilder, men i relation til PFAS, kan det også skyldes effekten af et fluktuerende grundvandsspejl, og som følge deraf en lateral transport i grundvandsfluktuationszonen. Et fluktuerende grundvandsspejl kan yderligere medvirke til, at langkædede PFAS kan transporteres længere afstande end forventet. Det er dog uvist, hvor hurtigt stofferne mobiliseres og remobiliseres, og derfor er der mange ukendte faktorer vedrørende påvirkningen af et fluktuerende grundvandsspejl.



FIGUR 38. Konceptuel illustration af en PFAS forureningsfane i et sandmagasin (typologi 1). "A" viser en typisk forureningsfane med et stationært grundvandsspejl, hvor de langkædede PFAS tilbageholdes i den umættede zone, og de kortkædede PFAS udvaskes til grundvandet. "B" viser et scenarie hvor grundvandsspejlet stiger, hvilket resulterer i mobilisering af de langkædede PFAS, som udvaskes til grundvandet. "C" viser et scenarie, hvor grundvandsspejlet falder, hvilket resulterer i at de langkædede PFAS igen tilbageholdes i den umættede zone, mens de kortkædede PFAS forsat transporteres med grundvandet. Disse faktorer har størst betydning for en umættet zone bestående af sand, da tilstedeværelsen af heterogeniteter, såsom moræneler i den umættede zone, reducerer grundvandsfluktuationerne (Zeng et al., 2024).

FIGUR 39 viser en konceptuel figur af en PFAS forureningsfane med et dæklag af moræneler, sammenlignelig med typologi 3. Tilstedeværelsen af moræneler har betydning for stoffernes tilbageholdelse, idet luft-vand grænsefladearealet og sorptionen til jord er forskellig fra scenariet med sand. Et studie af Gnesda et al. (2022) har undersøgt forskellige sedimenters påvirkning af luft-vand grænsefladearealet. Her demonstreres det, at sedimenter med et lavt residualt vandindhold, såsom grusede og sandede sedimenter, typisk har et højt luft-vand grænsefladeareal. Lerede og siltede sedimenter, har derimod typisk et højt residualt vandindhold, og dermed et lavere luft-vand grænsefladeareal, hvilket er i overensstemmelse med modelsimule-ringerne af *A_{ia}* vist i FIGUR 36. I Gnesda et al. (2022) demonstreres det, at retardationen af PFAS generelt er større i sandede sedimenter sammenlignet med lerede sedimenter, grundet forskelle i luft-vand grænsefladearealet til trods for at sorptionen til jord typisk er højere i lerede og siltede sedimenter. Hvorvidt dette også kan bekræftes for danske sedimenter er endnu uvist.

For PFAS forureningsfanen betyder dette at de langkædede PFAS tilbageholdes i den umættede zone, både grundet adsorption til luft-vand grænsefladen og sorption til jord. De kortkædede PFAS udvaskes hurtigere til grundvandet og dominerer sammensætningen i fronten af forureningsfanen, som illustreret i FIGUR 39.



FIGUR 39. Overordnet konceptuel figur der viser, hvordan en PFAS forureningsfane udbredes baseret på den præsenterede viden om stoffernes transport i den umættede og mættede zone, svarende til typologi 3. Det illustreres særligt hvordan de langkædede PFAS tilbageholdes i den umættede zone, og at de kortkædede og mere mobile stoffer, dominerer i fronten af forureningsfanen.

Udover varierende kornstørrelser og vandmætning i de forskellige geologiske lag har forekomsten af makroporer/sprækker i moræneler og kalk også potentielt en væsentlig betydning for transporten af PFAS under danske forhold.

Et studie af Zeng & Guo (2021) undersøgte makroporers påvirkning på transporten af PFAS vha. en stoftransportmodel og konkluderer at grundet en reduktion i luft-vand grænsefladearealet i makroporer accelereres transporten af PFAS, hvilket kan føre til, at stofferne hurtigt transporteres mod grundvandet. Udover præferentiel strømning, kan matrixdiffusion i lavpermeable lag også påvirke transporten af PFAS. Dette blev undersøgt i et studie af Kulkarni et al. (2022). Her konkluderes det, at diffusion er en relevant proces, der sænker hastigheden af PFAS forureningsfaner over tid. Udover at forsinke forureningsfaner, kan matrixdiffusion dog også medvirke til langvarig frigivelse af PFAS fra disse lavpermeable lag. Processen er sammenlignelig med, hvad der også observeres for pesticider i opsprækket moræneler (Frederiksen et al., 2023). Disse to mekanismer er illustreret i FIGUR 40.



FIGUR 40. Illustration af en PFAS forureningsfane med opsprækket moræneler i den umættede zone, som medvirker til en hurtig transport af stofferne mod grundvandet. Desuden illustreres diffusion ind i lermatricen, som medvirker til en tilbageholdelse af stofferne.

Karakteristika ved en PFAS forurening

- Langkædede PFAS dominerer i den umættede zone.
- Tydelig stofkromatografering i transportretningen og ofte lange forureningsfaner.
- Kortkædede PFAS dominerer i fronten af forureningsfanen.
- Fluktueringer i grundvandsspejlet kan føre til lateral transport af langkædede PFAS i grundvandsfluktuationszonen særligt for umættede zoner bestående af sand.

10.2 Undersøgelser fra tre danske PFAS forurenede lokaliteter

I det følgende anvendes tre forskellige danske lokaliteter fra regionernes arbejde (Bilag 1) til at sammenligne forureningssammensætningen på hver lokalitet med den konceptuelle forståelse.

Ud fra de tre typologier (afsnit 9.1), er der udvalgt tre lokaliteter fra regionernes arbejde, hvis geologi er repræsenteret ved hver af disse typologier. Lokaliteterne er fordelt ud på tre af de

fem regioner i Danmark og repræsenterer tre forskellige brancher; en losseplads, en brandøvelsesplads og overfladebehandling af metal. TABEL 12 giver et overblik over disse tre udvalgte lokaliteter, herunder branchen, den maksimale koncentration i grundvandet og sammensætningen af de dominerende stoffer.

TABEL 12. Oversigt over udvalgte lokaliteter for de tre typologier, herunder regionen, branchen og makskoncentrationen for summen af 22 PFAS. RM = Region Midt, RN = Region Nord, RH = Region Hovedstaden.

Typologi	Lokalitet	Region	Branche	C _{max} i grundvand Σ22 PFAS [ng/l]	Dominerende stoffer
1	6	RM	Losseplads	42.400	PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA og 6:2 FTS
2	7	RN	Overfladebehandling af metal, Møbelindustri, Elektronik, fremstilling	63.000	6:2 FTS
3	1	RH	Brandvæsen og rednings- korps	3.600	PFHxS, PFOS, PFPeA, PFHxA, PFHpA

10.2.1 Typologi 1 (lokalitet 6)

Lokaliteten har i en længere årrække fungeret som losseplads, fyldplads og specialdepot for aske og slagge. Lokaliteten er beliggende i en begravet dal i et morænelandskab præget af dødishuller. Geologien er domineret af smeltevandssand, der er i hydraulisk kontakt med sandet/gruset i den begravede dal. Den umættede zone på denne lokalitet er ca. 6 meter dyb.

Prøver af det deponerede materiale har vist at forureningen svagt overskrider jordkvalitetskriterierne for summen af 22 og 4 PFAS (10 μ g/kg TS for PFAS sum 4 og 400 μ g/kg TS for PFAS sum 22 kriteriet). Sammensætningen i det deponerede materiale er domineret af de langkædede PFAS herunder PFOA, PFDA og PFUnDA, som illustreret i FIGUR 41. Fra den opborede jord blev der udtaget en enkelt blandprøve, hvor der ikke blev påvist indhold over jordkvalitetskriterierne.

Både det sekundære grundvand og det primære grundvand er kraftigt forurenet med PFAS. I det sekundære grundvand overskrides kvalitetskriteriet for summen af 4 PFAS 4.800 gange og 420 gange for summen af 22 PFAS (kvalitetskriterie = 2 ng/l for PFAS sum 4, og 100 ng/l for PFAS sum 22). I det sekundære grundvand domineres sammensætningen af PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA og 6:2 FTS, som illustreret i FIGUR 41. I det primære grundvand overskrides kvalitetskriteriet op til 70 gange for summen af 4 PFAS, og 34 gange for summen af 22 PFAS. I det primære grundvand domineres sammensætningen af PFBA, PFPeA og PFHxA, som illustreret i FIGUR 41.

Ved et af kildeområderne ses et højere indhold af 6:2 FTS, og nedstrøms herfor træffes et øget indhold af PFPeA og PFHxA, hvilket tyder på nedbrydning af precursoren 6:2 FTS. Overordnet er forureningssammensætningen ensartet, hvilket indikerer at der sandsynligvis kun er en type kilde til forureningen.

FIGUR 41 viser at forureningssammensætningen i det deponerede materiale, det sekundære og det primære grundvand er forskellig. I det deponerede materiale er det de langkædede PFAS, der dominerer. I det sekundære grundvand er koncentrationen af PFAS meget høj, og sammensætningen domineres overvejende af kortkædede PFAS, men der er også en betydelig andel PFOA. I det primære grundvand er koncentrationen lavere, og her er det de kortkædede PFAS, der dominerer.



FIGUR 41. Forureningssammensætning i deponeret materiale, sekundært grundvand og primært grundvand ved lokalitet 6 med angivelse af koncentrationen af sum af 22 PFAS. Data fra Bilag 1 TABEL 11.

10.2.2 Typologi 2 (lokalitet 7)

Denne lokalitet har i perioden 1973 til 1992 været benyttet til møbelproduktion og galvanisering, herunder forkromning af metaldele til møbler og lakering.

Geologien på lokaliteten består af vekslende lag af ler og sand til ca. 5 meters dybde. Herefter træffes fint til mellemkornet sand med et sammenhængende sekundært grundvandsmagasin 7 m u.t., som underlejres af smeltevandsler fra 20 m u.t. Det primære grundvandsmagasin træffes 35-50 meter under terræn (svarende til kote -10 til -25 m).

PFAS forureningen i jorden er påvist i 0,5 til 6,5 m u.t. I 6,5 m u.t. er der påvist forurening op til 150 µg/kg TS, hvor sammensætningen tydeligt er domineret af PFOS, som illustreret i FIGUR 42. Udover PFOS findes 6:2 FTS i jorden, dog i lave koncentrationer. I det sekundære grundvand træffes meget høje koncentrationer af 6:2 FTS på op til 62.000 ng/l (filtersat ved grundvandsspejlet), som illustreret i FIGUR 42. Nedstrøms herfor er der fundet koncentrationer af 6:2 FTS op til 3.000 ng/l. Udover 6:2 FTS træffes der høje koncentrationer af PFPeA, PFHxA, PFHxS, PFOA og PFOS i grundvandet. De høje koncentrationer af PFPeA og PFHxA kan stamme fra omdannelse af 6:2 FTS. Derudover er 5:3 FTCA også et nedbrydningsprodukt af 6:2 FTS, men denne er der ikke analyseret for. Selvom PFOS måles i meget høje koncentrationer i jorden ved kildeområdet, måles der "kun" 97 ng/l i grundvandet ca. 15 meter nedstrøms kildeområdet.



FIGUR 42. Forureningssammensætning i jord og sekundært grundvand ved lokalitet 7 med angivelse af koncentrationen af sum af 22 PFAS. Data fra Bilag 1 TABEL 12.

10.2.3 Typologi 3 (lokalitet 1)

Denne lokalitet har været brugt som brandøvelsesplads, hvor der bl.a. har været brugt forskellige former for brandøvelsesskum. På lokaliteten er der en betydelig umættet zone (ca. 13 meter) bestående af moræneaflejringer med indslag af sand, underlejret af kalk hvor grundvandsspejlet træffes.

I jorden overskrides kriterierne kun for summen af 4 PFAS i toppen af jorden (0,5 til 1 m u.t.), med PFOS som det dominerende stof, som illustreret i FIGUR 43. Kriteriet for summen af 22 PFAS overskrides ikke i jorden. I jorden er der en tydelig kromatografering af stofferne, hvor de langkædede PFAS dominerer i toppen herunder PFOS, PFNA, PFDA og 6:2 FTS og de kortere kædede i dybere jordlag herunder PFPeA, PFHpA og PFHxS.

I både det sekundære og primære grundvand overskrides kvalitetskriterierne markant. I det sekundære grundvand domineres sammensætningen af PFHxS og PFOS (FIGUR 43), der begge er detekteret over 1.000 ng/l. I det primære grundvand er det de kortere kædede PFAS, såsom PFPeA, PFHxA og PFHpA, der dominerer og de langkædede PFAS er kun til stede i lave koncentrationer, som illustreret i FIGUR 43.

Også ved denne lokalitet ses det, at de langkædede PFAS dominerer sammensætningen i jorden samt i det sekundære og mere terrænnære grundvand. I det primære grundvand er sammensætningen domineret af kortere kædede PFAS primært PFCA'er, som illustreret i FIGUR 43.

På lokaliteten er der foretaget udvidede analyser for 33 forskellige PFAS, og derudover AOF og TOP analyse, samt analyse af nogle ultrakorte PFAS. Der blev ikke fundet noget væsentligt indhold af precursorer (fra TOP). Der blev dog påvist indhold af de ultrakorte PFAS TFA, PFPrA og TFMS i koncentrationer op til 8,9-570 ng/l med de højeste koncentrationer af TFA.



FIGUR 43. Forureningssammensætning i jord, sekundært grundvand og primært grundvand ved lokalitet 1. Data fra Bilag 1 TABEL 7.

10.3 Sammenligning af feltmålinger med konceptuel forståelse

Der er blevet gennemgået en række velundersøgte lokaliteter fra Danmark i et forsøg på at uddrage generelle erfaringer vedrørende PFAS forureninger ved forskellige danske lokaliteter. I Bilag 1 er de 10 lokaliteter samlet, og i hovedrapporten er 3 ud fra de 10 lokaliteter præsenteret. De 10 lokaliteter viste sig at være meget forskellige i forhold til geologi, hydrogeologi samt forureningsspredning, og det er derfor muligt at komme med nogle betragtninger, der gælder mange PFAS forurenede grunde i Danmark.

I jord påvises der generelt lave koncentrationer af PFAS i forhold til jordkvalitetskriterierne, der kun i få tilfælde overskrides. De højeste koncentrationer påvises i den øvre del af jordlagene (0-2 m). Der ses en tydelig kromatografering i forureningssammensætningen, således at visse PFAS (f.eks. PFOS) tilbageholdes i en vis udstrækning i de øvre jordlag, mens andre PFAS er mere mobile, og derfor påvises i dybere lag.

I grundvandet påvises meget høje koncentrationer, som overskrider grundvandskvalitetskriterierne markant. Dette er især udbredt i det terrænnære grundvand, men der er også påvist PFAS i dybereliggende grundvandsmagasiner. På flere af lokaliteterne kan der ses lange grundvandsforureningsfaner med PFAS på mere end 200 meter, ligesom at forureningen kan spredes markant vertikalt, og spredes sammen med andre forureningsstoffer (blandingsforureninger). Ydermere er der observeret dykkende PFAS forureningsfaner, hvilket er vigtigt at være opmærksom på i forbindelse med forureningsundersøgelser. På de fleste lokaliteter ses der tydelige forskelle i forureningssammensætningen af det øvre og nedre grundvand, som følger hypotesen om at de langkædede forbindelser tilbageholdes, og at de kortkædede forbindelser træffes dybere og længere fra forureningskilden.

Der er ved flere af lokaliteterne truffet meget høje koncentrationer af precursors ved kildeområder, og nedstrøms herfor er der set tegn på omdannelse til persistente PFAS. Ydermere er der påvist nogle meget høje koncentrationer af PFAS i boringer, som er filtersat henover grundvandsspejlet. Det er ikke klarlagt, om disse høje koncentrationer skyldes PFAS forbindelsernes præference til at være i overgangen mellem vand og luft, eller om det skyldes kildestyrken af forureningen. Det kan derfor have betydning, hvor boringerne placeres, og hvor filteret placeres.

Overordnet passer de konceptuelle forudsigelser godt med fundene på lokaliteterne. Den forudsagte kromatografering af stofferne baseret på stoffernes kemiske egenskaber afspejles overordnet i forureningssammensætningen ved de 10 lokaliteter, hvor de langkædede PFAS ofte tilbageholdes i jorden og i de terrænnære grundvandsmagasiner, mens de kortkædede stoffer transporteres længere og hyppigere dominerer sammensætningen i de dybereliggende grundvandsmagasiner.

Der er dog visse undtagelser, hvor PFOS også findes dybt i grundvandet. Dette kan skyldes nogle af de gennemgåede faktorer såsom effekterne af grundvandsfluktuationer eller sprækketransport i moræneler. Der er dog ikke tilstrækkelig viden om, hvorfor dette er tilfældet, ligesom den generelle forståelse for spredningen og kromatograferingen af PFAS i den umættede zone er yderst sparsom især under danske forhold.

11. Videnshuller & anbefalinger

I dette afsnit gives et overblik over videnshuller og udfordringer vedrørende PFAS forureninger, herunder spredningsveje og transportmekanismer, som på nuværende tidspunkt er forbundet med en del uvished.

Omsætning af viden til praksis

Helt generelt er der et behov for at omsætte den forskningsbaserede viden fra litteraturen og erfaringen fra internationale forureningsundersøgelser til praksis i Danmark. Dette indebærer bl.a. at udpege de parametre, som skal indgå i undersøgelserne i forbindelse med risikovurderinger ved PFAS forurenede grunde. Dernæst hvordan denne viden anvendes og implementeres til at vurdere risikoen for, at forureningen vil påvirke nærliggende overfladevand, grundvand eller drikkevandsforsyning. Et tilbagevendende spørgsmål er varigheden af PFAS udvaskningen fra kildeområder og den langsigtede transport i grundvandsmagasiner. På sigt skal den nye viden også bygges ind i valg af afværgeløsninger og design af afværgeforanstaltninger, hvor der i dag stort set ikke er konkrete erfaringer for PFAS.

Brancher og analysepakker

Der er efterhånden en del viden om, hvilke brancher der kan være væsentlige punktkilder til forurening med PFAS af jord og grundvand i Danmark. Da PFAS findes overalt i miljøet, skal man være opmærksom på, om påvist PFAS (især i lave koncentrationer) stammer fra en punktkilde/forurenet grund eller skal tilskrives et diffus bidrag. Opsamlingen af forureningsundersøgelser i Danmark viser, at kraftige PFAS forureninger hyppigst forekommer i brancherne: brandvæsen og redningskorps, lufthavne, lossepladser, overfladebehandling af metal, forsvar, elektronikfremstilling samt møbelindustri. Der er en bias i opgørelser, da de fleste undersøgelser har været rettet mod de mistænkte brancher. Der kan derfor være en selvforstærkende effekt, som betyder, at man bør være opmærksom på, om der er andre brancher, som i takt med at der kommer flere data fra forureningsundersøgelser, viser forekomst af PFAS i betydelige koncentrationer.

Der er foretaget en vurdering af de PFAS, som er inkluderet i den danske standardanalysepakke i dag (PFAS 22, se Bilag 1). Dette er sammenlignet med andre analyser, såsom TOP og AOF, samt internationale studier fra brandslukningspladser, hvor der har været analyseret for flere forskellige PFAS. Overordnet er der en rimelig overensstemmelse mellem de PFAS, som der analyseres for i standardpakken i Danmark, samt de PFAS som påvises i forskellige medier både baseret på de danske og internationale erfaringer. Der er dog potentielt nogle PFAS, som vi overser, såsom precursors, som især udenlandske undersøgelser har vist er relevante ved brandslukningspladser. Der er derfor udpeget en række stoffer, som det kunne overvejes at medtage i et fremtidigt analyseprogram (se mere i afsnit 6.3 og Bilag 1). Dette er dog primært baseret på fund ved brandslukningspladser, og vidensniveauet vedrørende sammensætningen af PFAS ved andre brancher bør øges for at belyse, om der er andre stoffer, som vi overser. Der har bl.a. været peget på de ultrakorte PFAS.

PFAS procesforståelse i danske geologier

Der er over de seneste år opbygget en god forståelse for de relevante transportprocesser, der styrer tilbageholdelsen af PFAS i den umættede og mættede zone. Der er flere internationale studier, som belyser vigtigheden af den umættede zone og de styrende parametres indvirkning på transporten og tilbageholdelsen. Mange af disse studier kan dog ikke direkte overføres til danske forhold. Det skyldes bl.a. de varierende geologiske forhold i Danmark. Det drejer sig om, at kvartære aflejringer med moræneler forekommer i stor udstrækning, men også overfladenære kalkmagasiner. Der er derfor sparsom viden vedrørende de betydende processers indvirkning på tilbageholdelsen af PFAS, særligt i en heterogen umættet zone, samt transport i opsprækket moræneler og kalkmagasiner. Der er derfor et behov for at øge vidensniveauet vedrørende de betydende processers indvirkning under danske forhold.

Estimering af fysisk-kemiske parametre for PFAS

De fysisk-kemiske egenskaber for PFAS kan estimeres baseret på empiriske modeller såsom (Q)SAR. De klassiske empiriske modeller såsom EpiSuite fungerer generelt mindre godt for PFAS, da stofferne er ringe repræsenteret i det underliggende data. Dette er problematisk, da disse modeller hyppigt bruges til at estimere fysisk-kemiske egenskaber i en dansk kontekst. Det drejer sig bl.a. om PFAS-håndbogen og muligvis risikovurderingsværktøjet i JAGG (Jord, Afdampning, Gas, Grundvand) (Falkenberg, 2022; VMR, 2022). Det vil derfor være hensigtsmæssigt at genbesøge rapporterede fysisk-kemiske parametre som anvendes i JAGG modellen. Der er generelt et behov for øget viden og vejledning omkring brug af empiriske modeller til estimering af troværdige fysisk-kemiske parametre for PFAS, særligt PFAS som ikke er indeholdt i PFAS 22 analysepakken og precursors.

Transportprocesser og betydende parametre for PFAS

Der er en overordnet god forståelse af de betydende parametre for transporten af PFAS. Umættet strømning er velundersøgt i undersøgelser på landbrugsjorde, men ikke almindeligvis anvendt ved forureningsundersøgelser. Sorptionen til jord af PFAS er velundersøgt for de hyppigst forekomne PFAS, særligt PFOS og PFOA, hvor der er rapporteret en del K_d værdier i litteraturen. For mere sjældent forekommende PFAS er datamaterialet meget spinkelt, og for PFAS med specielle egenskaber, såsom zwitterioniske og kationiske PFAS, er der mangel på konkrete målinger (Barzen-Hanson et al., 2017; Kabiri et al., 2023).

Der er en god forståelse for, hvordan K_d værdier bestemmes eksperimentelt, men der er endnu kun et meget begrænset datagrundlag for danske jorde. Desuden er der et lavt vidensniveau vedrørende K_d værdier fra desorptionsforsøg og udvaskningstests, samt hvorvidt sådanne er mere repræsentative sammenlignet med klassiske batch forsøg (Brusseau, 2024).

Adsorptionskoefficienten til luft-vand grænsefladen (K_{ia}) er yderligere en parameter, som kan bestemmes eksperimentelt. I litteraturen præsenteres nogle empiriske korrelationer, der baseret på stoffernes molære volumen estimerer K_{ia} . For PFAS 22, er både de korte og lange PFCA'er og PFSA'er godt repræsenteret i disse modeller, men de to precursorer (PFOSA og 6:2 FTS) er umiddelbart ikke evalueret.

Grænsefladearealet mellem luft og vand (*Aia*) er en af de udpegede betydende parametre for transporten i den umættede zone. Denne parameter er i litteraturen ofte bestemt baseret på velsorterede sedimenter, hvilket afspejles i de empiriske korrelationer. Empiriske korrelationer, der antager at det porøse medie er velsorteret (ensartet kornstørrelse), skal anvendes med varsomhed, da det ofte ikke er repræsentativt for danske forhold, hvor geologien ofte er heterogen. Der findes også andre empiriske korrelationer til at estimere grænsefladearealet. En af metoderne indebærer bestemmelse af NBET. Denne metode forventes at give mere repræsentative estimater, men dette bør undersøges nærmere for danske jorde. Målinger af NBET kan foretages ved nogle danske universiteter, men er endnu ikke en standardanalyse kommercielt. Den tredje metode benævnes den termodynamiske metode. Denne metode anvender van Genuchten parametrene, til at bestemme grænsefladearealet baseret på vandretentionskurven. Generelt for alle tre metoder er, at estimatet kun er repræsentativt i et begrænset omfang grundet heterogeniteter. Der er derfor et stort behov for at vurdere den mest repræsentative/pålidelige estimeringsmetode for danske forhold og derigennem at udpege eventuelle målinger, der bør indgå som en del af forureningsundersøgelser i fremtiden.

Der er en forståelse for, at grænsefladearealet bl.a. afhænger af vandindholdet i den umættede zone, og at vandindholdet derfor er en styrende parameter for tilbageholdelsen af de langkædede PFAS. Men der er et behov for at undersøge, hvordan og ved hvilke vandindhold PFAS mobiliseres og demobiliseres i den umættede zone, samt om sæsonvariationer har betydning for udvaskningstiden på lang sigt. Desuden er der et behov for at undersøge infiltrationens betydning for porevandskoncentrationen og relationen til PFAS fluxen fra den umættede zone. Nogle af disse videnshuller er illustreret i Bilag 1, FIGUR 42.

Stoftransportmodeller for PFAS i jord og grundvand

Stoftransporten af PFAS kan beskrives med modeller, der tager højde for tilbageholdelsen grundet sorption til jord og adsorption til luft-vand grænsefladen. Disse to primære processer er essentielle for, at simulere transporten af PFAS i den umættede zone og er indeholdt i nogle modeller i litteraturen. Modellerne inkluderer dog ikke alle de relevante faktorer. Eksempelvis tages der ikke højde for kompetitiv PFAS sorption både til jord og til luft-vand grænsefladen. Dette kan have betydning ved kildeområder, hvor koncentrationen kan være høj.

Simulering af varierende infiltrationsrater og fluktuerende grundvandsspejl kræver anvendelse af en dynamisk vandtransportmodel. Hvorvidt disse faktorer bør medtages ved vurdering af PFAS transport i den umættede zone, eller hvorvidt en simpel stationær model resulterer i pålidelige resultater, er et vigtigt spørgsmål at få belyst. Ydermere, tages der ofte ikke højde for faktorer såsom kinetisk sorption/desorption, heterogeniteter og præferentielle strømningsveje i de anvendte modeller. Der er derfor et behov for at se nærmere på og sammenligne resultater fra modeller med forskellig grad af kompleksitet i forhold til anvendelse i praksis.

Forureningsundersøgelser, risikovurdering og implementering

Der er et påtrængende behov for at implementere denne eksisterende viden om PFAS i undersøgelsesstrategier, undersøgelsesmetoder og i risikovurdering ved PFAS forurenede grunde. En særlig udfordring er de mange PFAS med forskellige egenskaber. Metoder og risikovurdering skal tilpasses det forhold, at stoffernes transport og tilbageholdelse kan være meget forskellig for langkædede og kortkædede PFAS. Det betyder også, at der måske skal anvendes ret forskellige undersøgelsesmetoder for at få et fuldstændigt forureningsbillede for en kompleks PFAS forurening.

Dette er også nødvendigt at have for øje i forbindelse med fluxberegninger i grundvandet, men særligt også i forbindelse med estimering af den vertikale flux i den umættede zone. I den umættede zone, tilbageholdes de langkædede stoffer i de mere terrænnære lag, og dette bør evalueres i forbindelse med beregningen af den vertikale flux. Der er dog visse undtagelser, hvor PFOS også findes dybt i grundvandet. Der er ikke tilstrækkelig viden om, hvorfor dette er tilfældet, ligesom den generelle forståelse for transporten og kromatograferingen af PFAS i den umættede zone er yderst sparsom især under danske forhold.

For at kortlægge PFAS forureninger, er det nødvendigt at belyse forureningens omfang i den umættede zone. Der er dog nogen uvished om, hvornår og hvordan (jord vs. porevand) det er bedst at prøvetage for at få repræsentative målinger. Der er derfor et øget behov for at forstå variationen mellem prøvetagninger som følge af f.eks. varierende vandindhold.

I grundvandsmagasinet er der uvished omkring betydningen af filterets placering i forhold til grundvandsspejlet, og hvorvidt der træffes markant højere koncentrationer når filteret placeres i grundvandsspejlet sammenlignet med under grundvandsspejlet. Denne tendens er netop observeret for overfladevand, hvor der er truffet markant højere koncentrationer, når prøven er udtaget i vandoverfladen sammenlignet med et stykke under vandoverfladen (se evt. mere i Bilag 1).

12. Konklusion

Formålet med rapporten har været at skabe et fælles grundlag og forståelse for udfordringerne med PFAS forureninger ved forurenede grunde i Danmark. Det har været i fokus at forstå og undersøge de betydende processer og parametre, der kontrollerer transporten af PFAS med fokus på den umættede zone ved bl.a. at anvende en vand- og stoftransportmodel. Denne viden er anvendt til at udvikle og forbedre konceptuelle modeller for PFAS transport og skæbne under danske forhold. Rapporten har givet anledning til følgende konklusioner og har peget på behov for mere viden på en række områder:

- Der er etableret et godt datagrundlag for forekomsten af PFAS ved forskellige typer af forurenede grunde i Danmark. PFAS forekommer hyppigst og i de højeste koncentrationer på bl.a. brandøvelsespladser, lossepladser og ved lufthavne. Der findes dog hyppigt PFAS i forbindelse med forureningsundersøgelser relateret til mange forskellige aktiviteter og brancher. I rapporten er der også rapporteret en række veldokumenterede forureningsundersøgelser, som kan være inspiration ved fremtidige undersøgelser. Desuden bidrager disse til en konceptuel forståelse af PFAS transport og spredning.
- Det er ikke muligt at komme med konkrete anbefalinger i forhold til udvidelse af PFAS analysepakker, da der ikke i dag eksisterer et tilstrækkeligt datagrundlag. Der er i udenlandske undersøgelser peget på en række relevante PFAS, som der bør være fokus på, men der er behov for yderligere undersøgelser ved forurenede grunde i Danmark. Precursors forekomst og omdannelse er i meget ringe grad belyst særligt ved danske undersøgelser af forurenede grunde, hvilket bør været et opmærksomhedspunkt.
- De langkædede PFAS tilbageholdes i den umættede zone, hvilket styres af to processer: Sorption til jord og adsorption til luft-vand grænsefladen. Kortkædede PFAS er som regel mobile i jord – både i den umættede og mættede zone.
- De betydende parametre for PFAS transport er sorptionskoefficienten til jord (K_d), adsorptionskoefficienten til luft-vand grænsefladen (K_{ia}), luft-vand grænsefladearealet (A_{ia}) og vandindholdet (θ_w)/vandmætningen (S_w).
- Sorption til jord (K_d) styres bl.a. af stoffernes hydrofobicitet og jordens organiske indhold.
- Adsorptionskoefficienten til luft-vand grænsefladen (*K_{ia}*) kan antages at være konstant ved koncentrationer <0,1 mg/l af PFAS. I forureningsfaner er koncentrationen typisk under dette niveau, men ved kildeområder kan koncentrationen være meget høj, hvilket kan medføre en øget mobilitet af de mindre overfladeaktive PFAS.
- Luft-vand grænsefladearealet (A_{ia}) har betydning for transporten af de langkædede PFAS og afhænger af vandmætningen og kornstørrelsesfordelingen af det porøse medie. Anvendelsen af forsimplede empiriske korrelationer for luft-vand grænsefladearealet kan føre til, at A_{ia} overestimeres for ikke-velsorterede sedimenter.
- I rapporten er følsomheden af de betydende parametre undersøgt ved anvendelse af en PFAS stoftransportmodel, der tager højde for tilbageholdelsesprocesserne i den umættede zone. Resultaterne er et vigtigt skridt i retningen mod at målrette forureningsundersøgelser og peger på et behov for at opnå bedre kendskab til A_{ia} og θ_w for typiske danske jorde, samt et behov for repræsentative estimater af K_d og K_{ia} for de PFAS, der ind-

går i kvalitetskriterierne. Samspillet mellem vandtransport i den umættede zone, adsorption til luft-vand grænsefladen, størrelsen af luft-vand grænsefladearealet og vandindholdet er under feltforhold en stor udfordring, som kræver opmærksomhed ved forureningsundersøgelser.

- Der er på baggrund af rapportens gennemgang af forureningsundersøgelser, procesforståelsen og modelsimuleringer opstillet en konceptuel model for PFAS transport og spredning ved forurenede grunde. En PFAS forureningsfane er karakteriseret ved at have en stofkromatografering af PFAS i transportretningen grundet stoffernes forskellige egenskaber og bindingsmekanismer.
- Vand- og stoftransporten kan påvirkes af forskellige geologiske forhold og faktorer såsom opsprækket moræneler/kalk, diffusion ind i ler/kalkmatricer, fluktuerende grundvandsspejl og varierende vandindhold i den umættede zone grundet sæsonvariationer. Der er et væsentligt behov for at forstå disse forhold, faktorer og variationer bedre.
- PFAS stoftransportmodeller er udviklet, men anvendes i dag fortrinsvis blandt forskere. Eksisterende risikovurderingsmodeller indeholder typisk ikke transportprocesserne i den umættede zone, som er meget relevante for PFAS.

Der er i rapporten identificeret videnshuller, hvor der er behov for yderligere undersøgelser og forskning. Samtidig peger rapporten på et stort behov for at få den allerede eksisterende viden indarbejdet i undersøgelsesprogrammer og risikovurdering af PFAS ved forurenede grunde. Forståelsen af transportprocesser er også essentiel ved fremtidige afværgetiltag, så der bliver investeret i løsninger baseret på den nyeste forståelse af PFAS transport og spredning. Det er en fælles opgave for myndigheder, rådgivende firmaer og forskningsinstitutioner.

Referenceliste

- Abraham, J. E. F., Mumford, K. G., Patch, D. J., & Weber, K. P. (2022). Retention of PFOS and PFOA Mixtures by Trapped Gas Bubbles in Porous Media. *Environmental Science* and Technology, 56(22), 15489–15498. https://doi.org/10.1021/acs.est.2c00882
- Albers, C. N., & Sültenfuss, J. (2024). A 60-Year Increase in the Ultrashort-Chain PFAS Trifluoroacetate and Its Suitability as a Tracer for Groundwater Age. *Environmental Science and Technology Letters*. https://doi.org/10.1021/acs.estlett.4c00525
- Appelo, C., & Postma, D. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution* (2nd ed.). A.A. Balkema publisher.
- Arp, H. P. H., Gredelj, A., Glüge, J., Scheringer, M., & Cousins, I. T. (2024). Preprint: The global threat from the irreversible accumulation of trifluoroacetic acid (TFA). *ChemRxiv*. https://doi.org/10.1021/acs.est.4c06189
- Barzen-Hanson, K. A., Davis, S. E., Kleber, M., & Field, J. A. (2017). Sorption of Fluorotelomer Sulfonates, Fluorotelomer Sulfonamido Betaines, and a Fluorotelomer Sulfonamido Amine in National Foam Aqueous Film-Forming Foam to Soil. *Environmental Science* and Technology, 51(21), 12394–12404. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03452
- Baun, A., Bjerg, P. L., Jensen, J., Jensen, T. K., Lyngberg, A., Strobel, B. W., Vinggaard, A. M., Vorkamp, K., & Trier, X. (2023). Begrænsning af menneskers og miljøets eksponering for PFAS i Danmark – Del 1: Identifikation af videnshuller. Rapport fra Videnstaskforce for PFAS-forurening. 1–90.
- Bigler, M. C., Brusseau, M. L., Guo, B., Jones, S. L., Pritchard, J. C., Higgins, C. P., & Hatton, J. (2024). High-Resolution Depth-Discrete Analysis of PFAS Distribution and Leaching for a Vadose-Zone Source at an AFFF-Impacted Site. *Environmental Science and Technology*, 58(22), 9863–9874. https://doi.org/10.1021/acs.est.4c01615
- Brusseau, M. L. (2018). Assessing the potential contributions of additional retention processes to PFAS retardation in the subsurface. *Science of the Total Environment*, 613–614, 176–185. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.065
- Brusseau, M. L. (2019). The influence of molecular structure on the adsorption of PFAS to fluid-fluid interfaces: Using QSPR to predict interfacial adsorption coefficients. *Water Research*, *152*, 148–158. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.057
- Brusseau, M. L. (2023a). 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*. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163730
- Brusseau, M. L. (2023b). Differential Sorption of Short-Chain versus Long-Chain Anionic Perand Poly-Fluoroalkyl Substances by Soils. *Environments - MDPI*, *10*(10). https://doi.org/10.3390/environments10100175
- Brusseau, M. L. (2024). Field versus laboratory measurements of PFAS sorption by soils and sediments. *Journal of Hazardous Materials Advances*, *16*(October), 100508. https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100508
- Brusseau, M. L., Araujo, J. B., Narter, M., Marble, J. C., & Bigler, M. (2024). Microtomographic Measurements of Total Air-Water Interfacial Areas for Soils. *Water Resources Research*, 60(5). https://doi.org/10.1029/2023WR036039
- Brusseau, M. L., & Guo, B. (2021). Air-water interfacial areas relevant for transport of per and poly-fluoroalkyl substances. *Water Research*, 207(July), 117785. https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117785
- 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*, *302*(May), 134938. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134938

- Brusseau, M. L., Khan, N., Wang, Y., Yan, N., Van Glubt, S., & Carroll, K. C. (2019). Nonideal Transport and Extended Elution Tailing of PFOS in Soil. *Environmental Science and Technology*, 53(18), 10654–10664. https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02343
- Brusseau, M. L., & Van Glubt, S. (2019). The influence of surfactant and solution composition on PFAS adsorption at fluid-fluid interfaces. *Water Research*, *161*, 17–26. https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.095
- Brusseau, M. L., & Van Glubt, S. (2021). The influence of molecular structure on PFAS adsorption at air-water interfaces in electrolyte solutions. *Chemosphere*, 281. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130829
- Brusseau, M. L., Yan, N., Van Glubt, S., Wang, Y., Chen, W., Lyu, Y., Dungan, B., Carroll, K. C., & Holguin, F. O. (2019). Comprehensive retention model for PFAS transport in subsurface systems. *Water Research*, *148*, 41–50. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.035
- Buck, R. C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J. M., Cousins, I. T., Voogt, P. De, Jensen, A. A., Kannan, K., Mabury, S. A., & van Leeuwen, S. P. J. (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 7(4), 513–541. https://doi.org/10.1002/ieam.258
- Carsel, R. F., & Parrish, R. S. (1988). *Developing Joint Probability Distributions of Soil Water Retention Characteristics*. 24(5), 755–769.
- Christensen, A., Korsgaard, A., Riis, C., & Johansen, P. (2004). BETYDNINGEN AF UMAET-TET ZONE FOR FORSTÅELSE AF PCE-SPREDNING OG AFVAERGEMULIGHEDER PÅ EN RENSERIGRUND.
- Christophersen, M., Broholm, M. M., Mosbæk, H., Karapanagioti, H. K., Burganos, V. N., & Kjeldsen, P. (2005). Transport of hydrocarbons from an emplaced fuel source experiment in the vadose zone at Airbase Værløse, Denmark. *Journal of Contaminant Hydrology*, *81*(1–4), 1–33. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2005.06.011
- Divine, C., Hasbrouck, K., Guo, B., Brusseau, M., Zeng, J., Wright, J., Fortner, E., Chapman, S., Munn, J., Parker, B., & Packer, B. (2024). Dynamic Storage, Release, and Enrichment of some Per- and Polyfluoroalkyl Substances in the Groundwater Table Fluctuation Zone: Transport Processes Requiring Further Consideration. *Groundwater Monitoring and Remediation*. https://doi.org/10.1111/gwmr.12694
- Endo, S., Hammer, J., & Matsuzawa, S. (2023). Experimental Determination of Air/Water Partition Coefficients for 21 Per- and Polyfluoroalkyl Substances Reveals Variable Performance of Property Prediction Models. *Environmental Science and Technology*, 57(22), 8406–8413. https://doi.org/10.1021/acs.est.3c02545
- Enevoldsen, R., & Juhler, R. K. (2010). Perfluorinated compounds (PFCs) in groundwater and aqueous soil extracts: Using inline SPE-LC-MS/MS for screening and sorption characterisation of perfluorooctane sulphonate and related compounds. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *398*(3), 1161–1172. https://doi.org/10.1007/s00216-010-4066-0
- eurofins. (2024). *PFAS Total Organic Fluorine (TOF) testing*. https://sustainabilityservices.eurofins.com/services/pfas-total-organic-fluorine-testing/
- Falkenberg, J. A. (2022). Notat om anvendelse af JAGG ved vurdering af PFAS- forbindelser -Instruks. *Miljøstyrelsen. Miljøprojekt Nr. 2215*, 2215.
- Fauser, P., Zhu, L., Bossi, R., & Vorkamp, K. (2024). Contribution of different exposure pathways to the total human exposure to PFAS.
- Fiandaca, G., Maurya, P. K., Balbarini, N., Hördt, A., Christiansen, A. V., Foged, N., Bjerg, P. L., & Auken, E. (2018). Permeability Estimation Directly From Logging-While-Drilling Induced Polarization Data. *Water Resources Research*, *54*(4), 2851–2870. https://doi.org/10.1002/2017WR022411
- Fjordbøge, A. S. (2024). Upubliseret data fra Delprojekt 5: Modellering af vertikal transport og bestemmelse af Kd, Region Hovedstadens udviklingsprojekt om risikovurdering af PFAS i jord og grundvand.

- Frederiksen, M., Mosthaf, K., Bøllingtoft, A. B., Albers, C. N., Christensen, B. S. B., Christophersen, M., Tuxen, N., Tüchsen, P., Clausen, L., Janniche, G. A. S., & Bjerg, P. L. (2023). Predicting the impact and duration of persistent and mobile organic compounds in groundwater systems using a contaminant mass discharge approach. *Journal of Environmental Management*, *348*(October). https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119199
- Garza-Rubalcava, U., Klevan, C., Pennell, K. D., & Abriola, L. M. (2025). Transport and competitive interfacial adsorption of PFOA and PFOS in unsaturated porous media: Experiments and modeling. *Water Research*, 268(PB), 122728. https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.122728
- Gnesda, W. R., Draxler, E. F., Tinjum, J., & Zahasky, C. (2022). Adsorption of PFAAs in the Vadose Zone and Implications for Long-Term Groundwater Contamination. *Environmental Science and Technology*, *56*(23), 16748–16758. https://doi.org/10.1021/acs.est.2c03962
- Grathwohl, P., & Halm, D. (2003). Groundwater risk assessment at contaminated sites (GRA-COS). *New Approaches Characterizing Groundwater Flow*, 503–505.
- Guo, B., Zeng, J., & Brusseau, M. L. (2020). A Mathematical Model for the Release, Transport, and Retention of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in the Vadose Zone. *Water Resources Research*, 56(2), 1–21. https://doi.org/10.1029/2019WR026667
- Guo, B., Zeng, J., Brusseau, M. L., & Zhang, Y. (2022). A screening model for quantifying PFAS leaching in the vadose zone and mass discharge to groundwater. *Advances in Water Resources*, *160*. https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2021.104102
- Hillel, D. (2003). Introduction to Environmental Soil Physics. *Principles of Soil Physics*, 369–391. https://doi.org/10.4324/9780203021231-18
- Hubert, M., Arp, H. P. H., Hansen, M. C., Castro, G., Meyn, T., Asimakopoulos, A. G., & Hale, S. E. (2023). Influence of grain size, organic carbon and organic matter residue content on the sorption of per- and polyfluoroalkyl substances in aqueous film forming foam contaminated soils Implications for remediation using soil washing. *Science of the Total Environment*, *875*(December 2022), 162668. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162668
- ITRC. (2023). Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)
- Jensen, K. sand, & Larsen, G. (2015). *Naturen i Danmark Geologien*. Gyldendal. https://naturenidanmark.lex.dk/Velkommen_til_%22Naturen_i_Danmark%22_-_Bind_2_Geologien
- Kabiri, S., Monaghan, C. L., Navarro, D., & McLaughlin, M. J. (2023). Hydrophobic interaction is the dominant mechanism of zwitterionic PFAS adsorption to carbon-based sorptive materials in water and soil. *Environmental Science: Water Research and Technology*. https://doi.org/10.1039/d3ew00550j
- Kendrick, A. K., Knight, R., Johnson, C. D., Liu, G., Knobbe, S., Hunt, R. J., & Butler, J. J. (2021). Assessment of NMR Logging for Estimating Hydraulic Conductivity in Glacial Aquifers. *Groundwater*, 59(1), 31–48. https://doi.org/10.1111/gwat.13014
- Klint, K. E., Bastrup, J., Kolade, S., Dahan, O., Bali, N., & Tsakiroglou, C. (2024). *Monitering og modellering af PFAS skæbne i umættet zone SCENARIOS*. 101037509.
- Kulkarni, P. R., Adamson, D. T., Popovic, J., & Newell, C. J. (2022). Modeling a well-characterized perfluorooctane sulfonate (PFOS) source and plume using the REMChlor-MD model to account for matrix diffusion. *Journal of Contaminant Hydrology*, 247(March), 103986. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2022.103986
- Lassen, C., Maag, J., Krag, A., & Dau, M. S. (2024). Substance flow analysis of PFASs in Denmark, Final report.
- Lei, X., Lian, Q., Zhang, X., Karsili, T. K., Holmes, W., Chen, Y., Zappi, M. E., & Gang, D. D. (2023). A review of PFAS adsorption from aqueous solutions: Current approaches, engineering applications, challenges, and opportunities. *Environmental Pollution*, 321(January). https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121138
- Li, Z., Lyu, X., Gao, B., Xu, H., Wu, J., & Sun, Y. (2021). Effects of ionic strength and cation type on the transport of perfluorooctanoic acid (PFOA) in unsaturated sand porous media. *Journal of Hazardous Materials*, 403. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123688

- Lyu, H., Fan, L., Gu, J., Huang, J., Chen, G., & Shi, Z. (2024). Transportation Geotechnics Characterization of pore water distribution in unsaturated soils during drying process with NMR and soil-water characteristic curves. *Transportation Geotechnics*, 49(October), 101440. https://doi.org/10.1016/j.trgeo.2024.101440
- Lyu, Y., Brusseau, M. L., Chen, W., Yan, N., Fu, X., & Lin, X. (2018). Adsorption of PFOA at the Air-Water Interface during Transport in Unsaturated Porous Media. *Environmental Science and Technology*, 52(14), 7745–7753. https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02348
- Lyu, Y., Wang, B., & Brusseau, M. L. (2023). The influence of chain length on the sorption of C4-C10 perfluorocarboxylic acids during transport in a sand. *Journal of Hazardous Materials Letters*, 4. https://doi.org/10.1016/j.hazl.2023.100084
- Lyu, Y., Wang, B., Du, X., Guo, B., & Brusseau, M. L. (2022). Air-water interfacial adsorption of C4-C10 perfluorocarboxylic acids during transport in unsaturated porous media. *Science of the Total Environment*, *831*. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154905
- METER group. (2024). HYPROP 2 Soil Moisture Release Curves. https://metergroup.com/products/hyprop-2/
- Miljøstyrelsen. (2024). Graensevaerdier for PFAS i miljøet. november, 1-10. www.mst.dk
- Mønsted, E., & Haugsted, T. (2024). *Modelbased investigations of vertical transport and distribution of PFAS in soils. January.* www.sustain.dtu.dk
- Morsing, L., & Petersen, T. E. L. (2024). ASSESSMENT OF PARAMETERS FOR TRANSPORT AND DISTRIBUTION OF PFAS IN THE UNSATURATED AND SATU-RATED ZONE OF A SANDY AQUIFER MASTER THESIS.
- Nazaroff, W. W., & Alvarez-Cohen, L. (2000). *Environmental Engineering Science*. John Wiley and Sons Inc.
- Newell, C. J., Stockwell, E. B., Alanis, J., Adamson, D. T., Walker, K. L., & Anderson, R. H. (2023). Determining groundwater recharge for quantifying PFAS mass discharge from unsaturated source zones. *Vadose Zone Journal*, 22(4), 1–28. https://doi.org/10.1002/vzj2.20262
- Nguyen, T. M. H., Bräunig, J., Thompson, K., Thompson, J., Kabiri, S., Navarro, D. A., Kookana, R. S., Grimison, C., Barnes, C. M., Higgins, C. P., Mclaughlin, M. J., & Mueller, J. F. (2020). Influences of Chemical Properties, Soil Properties, and Solution pH on Soil-Water Partitioning Coefficients of Per- And Polyfluoroalkyl Substances (PFASs). *Environmental Science and Technology*, *54*(24), 15883–15892. https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05705
- Nicolajsen, E. S., & Tsitsonaki, K. (2016). Kortlægning af brancher der anvender PFAS. In *Miljøstyrelsen, Miljøprojekt nr. 1905* (Issue 1905). Miljøstyrelsen.
- Nielsen, A. K., Mosthaf, K., Tsitonaki, K., Fjordbøge, A., Roost, S., & Bjerg, P. L. (2023). Udvikling af en bedre konceptuel forståelse af pesticidernes transport under kildeområder -Erfaringer fra pesticidpunktkildeundersøgelser.
- Novák, V., & Hlaváčiková, H. (2019). Soil-water retention curve. In *Theory and Applications of Transport in Porous Media* (Vol. 32, pp. 77–96). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-01806-1 7
- Olsen, J. K., Mortensen, P., & Olesen, M. R. (2024). Udredningsprojekt vedr . analysemetoder til undersøgelse for PFAS-forbindelser i jord , grundvand og overfladevand (Issue 2266). Miljøstyrelsen.
- Raschke, A., Nejadhashemi, A. P., & Rafiei, V. (2022). Overview of Modeling, Applications, and Knowledge Gaps for Integrated Large-Scale PFAS Modeling. *Journal of Environmental Engineering*, 148(9). https://doi.org/10.1061/(asce)ee.1943-7870.0002033
- Rayner, J. L., Slee, D., Falvey, S., Kookana, R., Bekele, E., Stevenson, G., Lee, A., & Davis, G. B. (2022). Laboratory batch representation of PFAS leaching from aged field soils: Intercomparison across new and standard approaches. *Science of the Total Environment*, 838(December 2021), 156562. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156562

- Schaefer, C. E., Nguyen, D., Fang, Y., Gonda, N., Zhang, C., Shea, S., & Higgins, C. P. (2024). PFAS Porewater concentrations in unsaturated soil: Field and laboratory comparisons inform on PFAS accumulation at air-water interfaces. *Journal of Contaminant Hydrology*, 264(April), 104359. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2024.104359
- Silva, J. A. K., Martin, W. A., & McCray, J. E. (2021). Air-water interfacial adsorption coefficients for PFAS when present as a multi-component mixture. *Journal of Contaminant Hydrology*, 236. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103731
- 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.
- Svane, S. F., & Styczen, M. E. (2024). Environmental characterization of the 6P3 breeder locations. March.
- Thorling, L., Albers, C. N., Ditlefsen, D., Hansen, B., Johnsen, A. R., Kazmierczak, J., Mortensen, M. H., & Troldborg, L. (2024). *Grundvandsovervågning* 1989–2022. www.geus.dk
- Topp, G. C., Davis, J. L., & Annan, A. P. (1980). Electromagnetic determination of soil water content: Measurements in coaxial transmission lines. *Water Resources Research*, 16(3), 574–582. https://doi.org/10.1029/WR016i003p00574
- Trier, X., & Gotil, M. K. (2024). Sources of PFAS and their exchange between sediment and surface water in the lakes Furesø, Bagsværd sø, Lyngby sø and the river Mølleåen. Miljøstyrelsen.
- Umeh, A. C., Naidu, R., Olisa, E., Liu, Y., Qi, F., & Bekele, D. (2024). A systematic investigation of single solute, binary and ternary PFAS transport in water-saturated soil using batch and 1-dimensional column studies: Focus on mixture effects. *Journal of Hazardous Materials*, 461. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132688
- Van Glubt, S., Brusseau, M. L., Yan, N., Huang, D., Khan, N., & Carroll, K. C. (2021). Column versus batch methods for measuring PFOS and PFOA sorption to geomedia. *Environmental Pollution*, 268. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115917
- VMR. (2022). Håndbog om undersøgelse og afværge af forurening med PFAS-forbindelser. *1*, *1*, 7–154.
- Vorkamp, K., Guedes, P., Trier, X., & Bossi, R. (2024). Further development of analytical methods for the monitoring of PFAS – environmental, food and human samples PFAS. Projektrapport for videnstaskforcen for PFAS-forurening. Miljøstyrelsen.
- Yan, P. F., Dong, S., Pennell, K. D., & Cápiro, N. L. (2024). A review of the occurrence and microbial transformation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in aqueous filmforming foam (AFFF)-impacted environments. *Science of the Total Environment*, 927(March). https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171883
- Yeung, L. W. Y., Stadey, C., & Mabury, S. A. (2017). Simultaneous analysis of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances including ultrashort-chain C2 and C3 compounds in rain and river water samples by ultra performance convergence chromatography. *Journal of Chromatography A*, *1522*(May 2009), 78–85. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.09.049
- Zeng, J., Brusseau, M. L., & Guo, B. (2024). Modeling PFAS Subsurface Transport in the Presence of Groundwater Table Fluctuations: The Impact on Source-Zone Leaching and Exploration of Model Simplifications. *Water Resources Research*, 60(11). https://doi.org/10.1029/2024WR037707
- Zeng, J., & Guo, B. (2021). Multidimensional simulation of PFAS transport and leaching in the vadose zone: Impact of surfactant-induced flow and subsurface heterogeneities. *Advances in Water Resources*, *155*(August), 104015. https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2021.104015

Bilagsoversigt

Bilagene til denne rapport er samlet i en bilagsrapport, som der henvises til. Bilagsrapporten indeholder følgende bilag:

Bilag 1.	Review af danske og internationale erfaringer med undersøgelser af PFAS forurenede grunde
Bilag 2.	Overblik over transportmodeller og processer af relevans for forurenede grunde
Bilag 3.	Overblik over tilgængelige estimeringsmodeller, som kan bestemme relevante fysisk-kemiske parametre for stoffer som input i transport-modeller
Bilag 4.	Parameterliste
Bilag 5.	Modelparametre

Se bilagsrapporten her.

Konceptuel model for transport og skæbne af PFAS ved forurenede grunde

Denne rapport afrapporterer ét ud af syv vidensopbygningsprojekter, som i 2024 blev i igangsat i umiddelbar forlængelse af Videnstaskforcen for PFAS' rapport "Begrænsning af menneskers og miljøets eksponering for PFAS i Danmark – Del 1: Identifikation af videnshuller" (Baun et al., 2023). I rapporten identificerede Videnstaskforcen eksisterende videnshuller inden for PFAS området og foreslog tolv vidensopbygningsprojekter, som adresserer nogle af videnshullerne beskrevet. Det blev besluttet at igangsætte syv af disse projekter i 2024. Nærværende projekt "Konceptuel model for transport og skæbne af PFAS ved forurenede grunde" er beskrevet som projekt nr. 9 i Baun et al. (2023). Projektet er udført i perioden 1. maj 2024 – 20. december 2024.

For at kunne foretage en risikovurdering af forurenede grunde, er det nødvendigt at forstå transporten og spredningen af PFAS i jord og grundvand. En god procesforståelse indebærer også, at de parametre og faktorer, som kontrollerer transporten, kan beskrives og bestemmes. Formålet med rapporten er netop at udvikle en fælles procesforståelse og indsigt baseret på den viden og de erfaringer, som allerede er opnået i en dansk og international sammenhæng. Specifikt er formålet at udvikle og forbedre konceptuelle modeller for PFAS transport og skæbne under danske forhold. Rapporten har gennemgået danske og udvalgte udenlandske undersøgelser af PFAS undersøgelser ved forurenede grunde. Der er etableret et godt data-grundlag for forekomsten af PFAS ved forurenede grunde i Danmark, der kan fungere som et fælles grundlag for branchen i forhold til fokusering, prioritering og risikovurdering af forurenede grunde.



Miljøstyrelsen Tolderlundsvej 5 5000 Odense C

www.mst.dk