



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Anvendelse af Sorbicell i vandløb Sammenlignet med grab sample

Miljøprojekt nr. 2168

April 2021



Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Jette Kjøge Olsen, NIRAS A/S

Morten Olesen, NIRAS A/S

Peter Mortensen, Eurofins Miljø A/S

Hubert De Jonge, Eurofins Miljø A/S

Tryk:

Fotos:

Stig Kruchov Andersen-Bach, NIRAS A/S

Hubert de Jonge, Eurofins Miljø A/S

ISBN: 978-87-7038-301-1

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

Forord	5
Sammenfatning	7
Summary	10
1. Indledning	13
1.1 Baggrund	13
1.2 Formål	13
2. Myndighedskrav i forhold til overfladevand	14
2.1 Miljøkvalitetskrav	14
2.2 Regionernes indsats	14
3. Prøvetagningsmetoder i vandløb	16
3.1 Prøvetagning med grab samples	16
3.2 Langtidsmålinger med Sorbicell	16
3.3 Analysemetoder for Sorbicells og grab sample	18
4. Afprøvning af Sorbisense-teknologien	20
4.1 Afprøvning i laboratoriet	20
4.2 Afprøvning i felten	22
5. Sammenligningsgrundlag for prøvetagningsmetoder	25
6. Testlokaliteter	26
6.1 Hessellund Bæk, Karup	26
6.1.1 Konceptuel model	27
6.2 Kirke Å, Skjern	29
6.2.1 Konceptuel model	30
6.3 Grindsted Å, Grindsted	32
7. Resultater og diskussion	36
7.1 Hessellund Bæk, Karup	36
7.1.1 Vandføring og vandstand	36
7.1.2 Resultater af PFAS-analyser	37
7.1.3 Diskussion	43
7.2 Kirke Å, Skjern	44
7.2.1 Vandføring og vandstand	44
7.2.2 Resultater for måling af vinylchlorid – Kirke Å	47
7.2.3 Diskussion	48
7.3 Grindsted Å, Grindsted	49
7.3.1 Vandføring og vandstand	49
7.3.2 Resultater for måling af vinylchlorid og cis-DCE – Grindsted Å	50
7.3.3 Diskussion	51

8.	Sammenstilling af metoder og økonomi	52
9.	Udfordringer ved prøvetagning i vandløb	55
10.	Konklusion og perspektivering	57
10.1	Konklusion	57
10.2	Perspektivering	58
11.	Referencer	60
	Bilag 1.Sorbicell PFA trykflow test	61
	Bilag 2.Analyseresultater Sorbicell Hessellund Bæk	61
	Bilag 3.Analyseresultater grab sample Hessellund Bæk	61
	Bilag 4.Tidsplot Hessellund Bæk	61
	Bilag 5.Analyseresultater Sorbicell Kirke Å	61
	Bilag 6.Analyseresultater grab sample Kirke Å	61
	Bilag 7.Analyseresultater Sorbicell Grindsted Å	61
	Bilag 8.Analyseresultater grab sample Grindsted Å	61
	Bilag 9.Økonomiske beregninger	61

Forord

Denne rapport er resultat af et projekt under Miljøstyrelsens Teknologiudviklingsprogram for jord- og grundvandsforurening. NIRAS er kontraktholder og har gennemført projektet med følgende parter: DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet, Region Midtjylland, Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse, Eurofins Miljø A/S. De tre sidstnævnte har været medfinansierende af projektet. Projektet belyser Sorbisense-metoden til undersøgelse af forurening i vandløb. I projektet udføres en teknisk og økonomisk sammenligning af Sorbisense-metoden med traditionelle grab samples.

Regionerne har siden 2014, jf. ændring af Jordforureningsloven, haft ansvaret for at vurdere jordforureningers potentielle påvirkning af overfladevand – dvs. søer, vandløb, fjorde og kystområder. Regionerne har siden lovens vedtagelse foretaget en indledningsvis screening af lokaliteter, som potentielt kan udgøre risici for overfladevand. Af ca. 36.000 kortlagte lokaliteter blev det vurderet, at der på 1.228 kortlagte lokaliteter er behov for yderligere undersøgelser, før en endelig risikovurdering kan foretages.

Koncentrationen af forurening i overfladevand er påvirket af flere variable end tilsvarende forureninger i eksempelvis grundvand. Det udmønter sig ved, at man ofte kan se betydelige korttids- og langtidsvariationer i forureningskoncentrationen i overfladevand. Risikovurderingen af en forurening og dermed beslutningen om eventuelle tiltag vil for de fleste forurenings vedkommende bero på stoffernes langtidseffekt i miljøet snarere end på en akut korttidseffekt. Det afspejler sig også i de gældende miljøkrav, der er fastsat som både et årsgennemsnit og maksimumkrav (Miljøstyrelsen, 2017). Det er derfor afgørende at kunne opnå valide informationer om gennemsnitlige koncentrationsforhold i recipienten, hvilket vanskeliggøres af nævnte variationer i forureningskoncentrationer.

Passive prøvetagningsteknikker kan potentielt reducere antallet af målinger ved at muliggøre integrerende langtidsmålinger over perioder op til måneder. Disse teknikker kan derfor potentielt være både fagligt og økonomisk attraktive alternativer til traditionelle metoder (f.eks. grab samples).

Det overordnede formål med dette projekt har været at demonstrere og vurdere anvendeligheden af en passiv målemetode (Sorbisense) til brug for vurdering af den gennemsnitlige påvirkning af overfladevand. Delmålene for projektet har været 1) at vurdere Sorbisense-metodens anvendelighed til måling af forureninger i overfladevand, 2) at belyse, om gennemsnitsmålinger opnået med Sorbisense-målemetode giver et troværdigt estimat af koncentrationsforholdene i et vandløb sammenlignet med grab samples og 3) at foretage en sammenligning af de samlede økonomiske omkostninger ved brug af Sorbisense-metoden kontra grab samples.

Målgruppen er professionelle aktører, som skal udføre målinger i overfladevand for forurenende stoffer, dvs. regioner, rådgivende ingeniørfirmaer, kommuner m.fl.

Projektet er gennemført af en projektgruppe bestående af NIRAS A/S og Eurofins Miljø A/S og er blevet fulgt af en følgegruppe bestående af DTU miljø, Miljøstyrelsen, Region Midtjylland, samt Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse.

Projekt- og følgegruppe bestod af følgende personer:

Poul Løgstrup Bjerg, DTU Miljø
Helle Larson, Region Midtjylland
Maren Kann Hostrup, Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse
Anne Mette Lindof, Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse
Jesper Schiøtt Jensen, Miljøstyrelsen
Maiken Lundstad Nielsen, Miljøstyrelsen
Peter Mortensen, Eurofins Miljø A/S
Hubert De Jonge, Eurofins Miljø A/S
Jette Kjøge Olsen, NIRAS A/S

Sammenfatning

Målinger af forureningskoncentration i overfladevand udføres traditionelt ved hjælp af korttidsprøver (grab samples). Grab samples udtages momentant og repræsenterer derfor kun et øjebliksbillede. Ved sammenligning med det generelle miljøkvalitetskrav for overfladevand kan det derfor være nødvendigt med mange grab samples for at opnå et estimat af f.eks. et års-gennemsnit.

Nærværende projekt har haft til formål at demonstrere og vurdere anvendeligheden af en alternativ målemetode (Sorbisense) til brug for vurdering af den gennemsnitlige forurening i overfladevand.

Projektets har følgende tre hovedformål:

- At demonstrere og vurdere Sorbisense-teknikkens anvendelighed i forbindelse med gennemsnitsmålinger af forurening i overfladevand.
-
- At indsamle datamateriale til vurdering af korttidsvariationer målt med grab samples i forhold til gennemsnitsmålinger foretaget med Sorbicell.
-
- At foretage en sammenlignende økonomisk beregning af de samlede omkostninger ved brug af Sorbisense-metoden, sammenlignet med vandprøver udtaget som grab samples.

Ved Sorbisense-teknikken tilbageholdes forureningskomponenter fra vandet over et længere tidsrum under vandets passage gennem en målecelle (Sorbicell). Tilbageholdelsen sker på et adsorbent, som efterfølgende kan analyseres i laboratoriet. Strømningshastigheden gennem cellen og dermed prøvetagningshastigheden kan reguleres, så prøvetagningsperioder på op til 4 uger kan opnås.

Miljøstyrelsen har fastlagt miljøkvalitetskrav for en række stoffer, der potentielt kan udgøre en risiko for overfladevand. Miljøkvalitetskravene fremgår af Bekendtgørelse Nr. 1625 af 19/12/2017. I dette projekt er polyfluoroforbindelser (PFAS) og vinylchlorid valgt som teststoffer.

I projektet er der udført såvel laboratorietest som målinger i felten. Laboratorietestene dokumenterede den forventede proportionalitet mellem vandsøjlehøjde (tryk) og flow, samt at flowet er lineært som funktion af tiden inden for det testede funktionsområde.

Feltmålingerne er udført på tre forskellige testlokaliteter. Feltforsøgene omfattede vandprøvetagning med Sorbisense-metoden og grab samples. Vandprøverne og Sorbicell er alle udtaget ved samme målestation i områder med fuldstændig opblanding af forureningen med henblik på at minimere usikkerheden ved selve prøvetagningen. Med henblik på vurdering af metode-usikkerheden blev der ved alle prøvetagninger udtaget grab samples som duplikatprøver og opsat 3-4 Sorbicell. Sideløbende med prøvetagningen blev vandføring og/eller vandstand i nærheden af målestationerne på testlokaliteterne dokumenteret.

Hessellund Bæk ved Karup, et tilløb til Karup Å, (Region Midtjylland) blev valgt som testlokalitet for målinger for PFAS-forbindelser. Lokaliteten er påvirket af en grundvandsforurening med PFAS fra en brandstation og gl. brandøvelsesplads på en nærliggende flyvestation. Hessellund Bæk har hydraulisk kontakt til grundvandet og udviser kortvarige øgninger af vandføring som følge af nedbør.

Den kombinerede prøvetagnings- og analyseusikkerhed (RSD) for grab samples beregnet på baggrund replikaterne lå i denne undersøgelse på 0,5-13% (gennemsnit 5 %). Tilsvarende viste analyserne af Sorbicells (3-4 replikater), at den samlede usikkerhed (RSD) for prøvetagning og analyse ved brug af denne metode var på 5-20 % (gennemsnit 8,5 %).

Dag-til-dag variationen mellem grab samples indsamlet inden for en måned viste sig at være op til 64% (største koncentration kontra laveste koncentration) i måleperioden. Dette betyder,

at hvis der kun udtages én grab sample, der skal repræsentere forureningsindholdet i Hessellund Bæk, vil den påviste koncentration være op til +/- 64 %.

Den samlede usikkerhed ved estimering af månedskoncentrationer er i disse forsøg således væsentligt større ved udtagning af grab samples sammenlignet med tidsproportionale målinger udført med Sorbisense-metoden.

Når grab samples og Sorbicell prøver fra Hessellund Bæk afbildes som et korrelationsplot af middelværdier i måleperioden, er der for de 8 påviste PFAS forbindelser en lineær sammenhæng (hældning = 1,02, $R^2 = 0,943$) mellem resultaterne opnået med de to metoder. Dog er der undtagelser, idet PFBA og PFBS isomerer ikke kunne påvises i Sorbicell prøverne. Dette skal dog ses i lyset af, at det på nuværende tidspunkt kun er PFOS og derivater heraf, der er kriterium for i overfladevand, og denne har en tilfredsstillende genfindelse på Sorbicell.

Kirke Å (Region Midtjylland) og Grindsted Å (Region Syddanmark) blev anvendt som testlokaliteter for måling af vinylchlorid og cis-1,2-dichlorethen (cis-DCE). I Kirke Å viste grab samples et indhold af vinylchlorid under detektionsgrænse for vandprøver (0,02 µg/l) i ca. halvdelen af prøverne. I de resterende prøver blev der påvist indhold mellem 0,02- 0,03 µg/l. I alle analyserne for Sorbicell var resultatet under detektionsgrænsen (0,4-1 µg/l). Dette skal ses i lyset af, at det generelle kvalitetskrav er på 0,05 µg/l for vinylchlorid i overfladevand. På grund af Sorbisense-metodens højere detektionsgrænse og de lave koncentrationer har det ikke været muligt at lave en kvantitativ sammenligning mellem prøvetagning ved grab samples og Sorbicells.

Efter forbedring af analysemetoden med større målefølsomhed til følge blev der udført et reduceret testprogram i Grindsted Å. Vinylchlorid kunne efter denne forbedring påvises i både vandprøver udtaget som grab samples og ved Sorbicells. Resultaterne for prøver udtaget med Sorbisense-metoden viste dog lavere koncentrationsniveauer (0,1-0,28 µg/L) end tilsvarende fundet med grab samples (0,67-1,9 µg/L). Vinylchlorid er et meget lille molekyle, som erfaringsmæssigt har meget ringe adsorptionsevne til faste matricer (en velkendt problematik fra f.eks. luftområdet). Det vurderes derfor, at Sorbisense-metoden ikke på nuværende tidspunkt er velegnet til måling for vinylchlorid.

Miljøkvalitetskravene skal være opfyldt overalt i et vandløb, og forventeligt vil den højeste koncentration være lige ved forureningsfanens tilledning og ikke ved fuldstændig opblanding af forurening. Ved dette projekt er det dog valgt at teste Sorbicell i et område med fuldstændig opblanding af forurening, langt nedstrøms forureningsudledningen til vandløbet for at kunne opnå de bedst sammenlignelige resultater (stabile forureningskoncentrationer) for grab sample og Sorbicell. Ved en anden undersøgelse vil prøvetagningsstedet være det sted, hvor der forventelig er de højeste forureningskoncentrationer i vandløbet. Dette betyder ligeledes, at Sorbicell sandsynligvis ville være mere anvendelig tættere på forureningsudledningen, hvor der er påvist højere koncentrationer.

Dette projekt har bekræftet, at vandløb er et dynamisk miljø at udtage repræsentative vandprøver fra. Denne problematik forstærkes af, at forureninger i vandløb skal holdes op mod et kvalitetskrav, der typisk er relateret til et årsgennemsnit.

Ved brug af grab samples er der som vist en betydelig og uforudsigelig risiko for at foretage målinger på et tidspunkt, som ikke er repræsentativt for det pågældende vandløb. Dette betyder, at det er, kan være vanskeligt at relatere den enkelte grab sample til det generelle miljøkvalitetskravet for overfladevand, og at et større antal samples derfor kan være nødvendige. Resultater fra dette projekt viser, at Sorbisense-metoden er velegnet til måling af PFOS og en række PFAS-forbindelser. Resultater dokumenterer, at der med Sorbisense-metoden kan foretages en bestemmelse af den gennemsnitlige koncentration med mindre usikkerhed end ved anvendelse af grab samples. Resultater viser også, at Sorbisense-metoden på nuværende tidspunkt næppe er egnet til måling for vinylchlorid.

En økonomisk sammenligning af omkostningerne ved Sorbisense-metoden kontra grab samples viser, at de samlede økonomiske omkostninger forbundet med den anvendte Sorbisense-metode kan forventes at være lavere end omkostninger ved anvendelse af grab samples.

Summary

Measurements of contaminant concentrations in surface water are traditionally performed using grab (water-) samples. The grabs represent only a snapshot, hence, a series of repetitive grab samples are needed to obtain an estimate of monthly or annual average concentrations in compliance with environmental quality requirements.

The aim of the present project is to demonstrate and evaluate the applicability of an alternative passive sampling method – the Sorbisense method – for use in assessing the average pollution in surface water. The project has the following three main purposes:

- To demonstrate and evaluate the applicability of the Sorbisense technique to measure with measurement of average pollution concentrations in surface water.
-
- To collect comparative data material for assessment of short-term variations measured with grab samples in relation to time-weighted average pollutant concentration measurements measured with the Sorbisense method.
-
- To make a comparative economic calculation of the total costs using the Sorbisense method as compared to water samples taken as grab samples.

The Danish Environmental Protection Agency has established environmental quality requirements for several substances that pose a potential risk to surface water. In this project, we selected perfluorinated compounds (PFAS) and vinyl chloride as test substances.

The Sorbisense technique accumulates contaminant components from the surface water over a longer period, by advective flow through a cartridge, the Sorbicell. The method regulates the volumetric flow rate through the Sorbicell so that sampling periods of up to 4 weeks can be achieved, during which a total sample volume of 200-500 ml passes the cartridges. Inside the cartridge, contaminants are retained on an adsorbent, which is subsequently analyzed in the laboratory for the accumulated mass of contaminant. Sample volume is independently controlled by collected field volume, as well as a tracer salt contained in the cartridge. The accumulated mass and sample volume are then used to calculate solute concentrations.

Both laboratory tests and measurements in the field were performed for documentation of SorbiCell properties and performance. The laboratory tests showed the expected proportionality between water column height (water head pressure) and flow – which is typical for advective Darcy flow. Also, the test showed that the flow is constant as a function of time within the tested water head pressure range of 20-35 cm.

We performed the field measurements at three different test sites. At all locations, Sorbisense sampling as well as grab sampling were performed simultaneously. For each unique sampling round, we installed 3-4 replicates of Sorbicells during a period of 4 weeks. In the same period, we collected 4-6 grab samples, each in duplicate. The water samples and Sorbicell were taken at the same location in the stream. This location was at a distance downstream of the contaminant source to ensure complete mixing of the pollution in the stream. In parallel with the sampling, we measured water discharge / or water level near the measuring stations.

Hessellund Bæk, a tributary to Karup Å (Central Jutland Region) was selected as a test site for PFAS components. The stream is affected by a groundwater pollution with PFAS at a nearby airport firefighting facility. Hessellund Bæk has ample hydraulic contact to the contaminated groundwater with short-term peak response in water discharge after rainfall events.

We detected PFAS compounds in all samples in the range of 2.5-15 ng/L. The combined sampling and analytical uncertainty based on the grab samples – based on replicates - was 0.5-13% (average 5%). Likewise, the measured variation (RSD) of 3-4 replicate Sorbicells - measured over one month - was 5-20% (average 8.5%). Day-to-day variation of the contamination levels in grab samples was up to 64% measured as the highest variation between lowest and

highest value measured in a month. In consequence, using one single grab sample to represent the contamination level in a whole month, will lead to an uncertainty of +/- 64 % for the estimation of the monthly contamination levels.

Hence, the results do unambiguously show that total uncertainty with grab samples was substantially higher for grab samples compared to SorbiCells when estimating monthly concentrations.

A correlation plot of averaged results from grab samples and Sorbicells shows a linear relationship with slope = 1.02 and $R^2 = 0.93$ for 8 detected PFAS compounds, here among PFOS and PFOSA. The isomers PFBA and PFBS were exceptions, as these isomers were detected in grab samples, but not in the Sorbicells. However, this should be interpreted in relation to the regulations for PFOS and derivatives that are included in the legislative criteria, and for which we found a satisfactory performance of Sorbicell.

Kirke Å (Central Jutland Region) and Grindsted Å (The Region of Southern Denmark) were used as test sites for measuring vinyl chloride and cis-DCE. In Kirke Å, grab samples showed concentrations of vinyl chloride below the detection limit for grab samples ($<0.02 \mu\text{g/l}$) in about 50% of the samples. In the remaining samples, contents between $0.02\text{-}0.03 \mu\text{g/l}$ were detected. In all Sorbicells the analysis result was below the detection limit of $0.4\text{-}1 \mu\text{g/L}$. The results should be seen in perspective to the general quality requirement of $0.05 \mu\text{g/l}$ for vinyl chloride in surface water in Denmark. Due to the higher detection limit of the Sorbisense method and the low concentrations in Kirke Å, it was not possible to make a quantitative comparison between grab samples and Sorbicell results.

A reduced test program was then performed in Grindsted Å with slightly higher contaminant levels of vinyl chloride. Vinyl chloride was detected in Sorbicells, using an improved detection method. However, concentration levels measured with Sorbicell ($0.1\text{-}0.28 \mu\text{g/L}$) were lower than concentrations in grab samples ($0.67\text{-}1.9 \mu\text{g/L}$). Vinyl chloride is a very volatile compound with a subsequently reduced sorption capacity, as is documented e.g. in air sampling measurements. From this study we conclude that the Sorbicell method is currently less suitable for vinyl chloride measurements.

The environmental quality requires compliance everywhere in the watercourse. We expect higher concentrations to occur directly adjacent to the outlet of the pollution plume into the surface water. In this project however, we chose to sample areas further downstream from the plume source areas with complete mixing of contaminants. This was done to obtain the best comparable results for grab samples and Sorbicell. This also means that Sorbicell would probably be more useful close to the pollution discharge where higher concentrations are expected.

This project has confirmed that watercourses are a very dynamic environment, which complicates the task to do representative water sampling for the state of pollutants. This problem is the more exacerbated by the fact that pollutants in watercourses must be kept up to a quality requirement that, among other things, covers an annual average of the pollutant load.

This project has confirmed that surface waters are highly dynamic in nature. This should be considered when choosing a water sampling program. This is especially relevant because pollutant loads in surface water should comply with quality requirement that relates to annual average concentration of the pollutant.

When using grab samples, we have shown that there is a significant and unpredictable risk of sampling due to temporal day-to-day variations of the pollutant concentrations. Hence, it is difficult to relate the individual grab sample to the general environmental quality requirement, unless a large number of grab samples are used to calculate the average concentration.

Results from this project show that the Sorbisense method is well suited for measuring PFOS and a number of PFAS isomers in surface water. The documentation shows that the Sorbisense method can be used to determine the average PFAS concentrations with less uncertainty than by using grab samples. Results also show that the Sorbisense method is currently less suitable for measuring vinyl chloride.

An economic comparison of the cost of the Sorbisense method versus grab samples shows that the total economic costs associated with the Sorbisense method are lower than the corresponding cost of grab samples.

1. Indledning

1.1 Baggrund

Regionerne har siden 2014, jf. ændring af Jordforureningsloven, haft ansvar for vurdering af jordforureningers potentielle påvirkning af overfladevand, det vil sige søer, vandløb, fjorde og kystområder.

Regionerne har siden lovens vedtagelse foretaget en indledningsvis screening af lokaliteter, som potentielt kan udgøre risici for overfladevand. Af 36.000 kortlagte lokaliteter blev 4.000 i første omgang ved en screening vurderet til at kunne udgøre en potentiel risiko for overfladevand. Efter en yderligere bearbejdning er antallet af lokaliteter indsnævret til 1.228 lokaliteter, hvor der er behov for en yderligere undersøgelse, før en endelig risikovurdering kan foretages (Larson H., 2019), (Flyvbjerg J. et al, 2019). Dertil kommer de lokaliteter, som er forurenet med stoffer, der ikke er medtaget i regionernes screening, f.eks. PFAS-forbindelser.

Koncentrationen af forurening i overfladevand er påvirket af flere variable end tilsvarende forureninger i f.eks. grundvand. Forhold som nedbørsforhold (fortynding), baggrundspåvirkning fra opstrøms kilder, grundvandsbidrag, dræn, tilløb, omrøring i vandmasserne som følge af vejrlig, fordampning/nedbrydning af forureningskomponenterne etc. vil kunne påvirke den resulterende koncentration i overfladevandet (Miljøstyrelsen, 2014a / 2014b / 2018). Resultatet er, at man ofte vil se både signifikante korttids- og langtidsvariationer i forureningskoncentrationen i overfladevand.

I forbindelse med risikovurdering af en forurening i overfladevand sammenholdes de målte værdier med de gældende miljøkrav for forurenende stoffer. De gældende miljøkrav for overfladevand er fastsat som både et årsgennemsnit og maksimumkrav (Miljøstyrelsen, 2017). Det er derfor afgørende at kunne opnå valide informationer om gennemsnitlige koncentrationsforhold i recipienten, hvilket vanskeliggøres af nævnte variationer i forureningskoncentrationer. Koncentrationsmålinger af forureninger i overfladevand udføres traditionelt ved hjælp af enten korttids-vandprøver (grab samples) eller med automatiske prøvetagestationer med udtagning af vandprøver over tid. Begge dele har ulemper i forbindelse med vurdering af forureningsbelastning af overfladevand. Grab samples udtages momentant og repræsenterer derfor kun et øjebliksbillede, som bl.a. demonstreret af NIRAS (Lindof A.M. et al., 2019). Dette nødvendiggør store måleserier for at opnå valide gennemsnitsestimater. Automatiske målestationer er dyre i anskaffelse og vanskelige at anvende i praksis på grund af behov for service/tilsyn og tilgang til strøm. Endvidere kan holdbarheden (i felten) af indsamlede vandprøver specielt ved miljøfremmede stoffer være et problem ved automatiske målestationer.

Dette projekt skal demonstrere en passiv prøvetagningsmetode (Sorbisense), som tillader integrerende prøvetagning over længere tidsperioder.

1.2 Formål

Formålet med dette projekt er at demonstrere og vurdere anvendeligheden af en alternativ målemetode (Sorbisense) til brug for vurdering af den gennemsnitlige forurening i overfladevand.

Hovedformålene med dette projekt er:

1. At demonstrere og vurdere Sorbisense-teknikkens anvendelighed i forbindelse med gennemsnitsmålinger af forurening i overfladevand.
2. At indsamle datamateriale til vurdering af korttidsvariationer målt med grab samples i forhold til gennemsnitsmålinger foretaget med Sorbisense-teknikken.
3. At foretage en sammenlignende økonomisk beregning af de samlede omkostninger ved brug af Sorbisense-metoden sammenlignet med vandprøver udtaget som grab samples.

2. Myndighedskrav i forhold til overfladevand

2.1 Miljøkvalitetskrav

Miljøstyrelsen har fastlagt miljøkvalitetskrav for en række stoffer, der udledes til eller tilføres vandområder. Kravene fastlægges efter Bekendtgørelse om fastlæggelse af miljømål for vandløb, søer, overgangsvande, kystvande og grundvand (Bek. nr. 1625 af 19/12/2017) (Miljøstyrelsen, 2017).

De konkrete kravværdier fremgår af bilag 2, del B i bekendtgørelsen. Der er Miljøkvalitetskrav for indlandsvand, der omfatter vandløb og søer og dertil knyttede kunstige eller stærkt modificerede vandområder samt for andet overfladevand, der f.eks. gælder for kystvande og fjorde. I nedenstående tabel 2.1. fremgår det generelle kvalitetskrav og maksimumkoncentration for hhv. vinylchlorid og PFOS og derivater heraf.

TABEL 1.1. Miljøkvalitetskrav for Vinylchlorid og PFOS fra Bek. 1625 af 19/12/2017 (Miljøstyrelsen, 2017).

Stof	Indlandsvand (µg/l)		Andet overfladevand (µg/l)	
	Generelt kvalitetskrav (årgennemsnit)	Maksimumkoncentration	Generelt kvalitetskrav (årgennemsnit)	Maksimumkoncentration
Vinylchlorid	0,05	0,5	0,05	0,5
PFOS og derivater heraf	$6,5 \times 10^{-4}$	36	$1,3 \times 10^{-4}$	7,2

Vurdering af tilstanden i forhold til forekomst af miljøfarlige forurenende stoffer i vandløb sker på baggrund af resultater af overvågning gennemført i henhold til reglerne i overvågningsbekendtgørelsen (Bek nr 1001 af 19/06/2016) (Miljø- og Fødevareministeriet, 2016). Krav til overvågningsfrekvenser fremgår af bekendtgørelsens bilag 1, afsnit 3. Ifølge dette skal forurenede stoffer, der er på listen over prioriterede stoffer i Bek. 1625/2017, overvåges månedligt og andre forurenende stoffer hver 3 måned. På listen over prioriterede stoffer fremgår PFOS, og stoffet skal derfor overvåges månedligt (Miljøstyrelsen, 2017).

Miljøkvalitetskrav skal være overholdt både som generelt kvalitetskrav, som udtrykker årgennemsnit, og som maksimumkoncentration, som udtrykker højeste tilladte koncentration. Miljøkvalitetskravene skal være opfyldt overalt i vandløbet. Da man ikke kan måle overalt, må man finde et målepunkt, som er repræsentativt. Dette repræsentative målepunkt er svært at udpege, da der pt. kun er regler for blandingszoner ift. udledningspunkter i henhold til § 8 i bekendtgørelsen (Bek nr. 1433 af 21/11/2017) (Miljø- og Fødevareministeriet, 2017) om krav til udledning af visse forurenende stoffer. For udledninger, emissioner og tab, som ikke er punktudledninger, kan der ikke udpeges blandingszoner (Miljø- og Fødevareministeriet, 2020). Der er i forbindelse med udviklingen af screeningsværktøjet for jordforureninger, der truer overfladevand, blevet udarbejdet nogle beregningstekniske zoner, som kunne bruges til at beregne en koncentration i overfladevandet.

2.2 Regionernes indsats

Regionerne skal ifølge jordforureningslovens § 6, stk. 2 fastlægge de arealer, hvor der er forurening, der kan have en skadelig virkning på overfladevand. Til brug for denne opgave har Miljøstyrelsen i samarbejde med regionerne udarbejdet et screeningsværktøj til brug for regionernes vurdering af, hvilke kortlagte lokaliteter der kan medføre risiko for forurening af overfladevand.

Regionerne afsluttede den systematiske screening af lokaliteter, der kan true overfladevandet i målsat overfladevand ved udgangen af 2018.

Det videre forløb frem til vandområdeplaner 2021-27 fastlægges i samarbejde med Miljøstyrelsen og Miljø- og Fødevareministeriet. Der er ved at blive udarbejdet nærmere vejledning til undersøgelse af overfladevand fra forurenende lokaliteter.

Der er efter den systematiske screening på landsplan 1.228 forurenede lokaliteter, der er vurderet til at kunne udgøre en risiko for overfladevand (søer, vandløb, fjorde og hav). Heraf forventer regionerne, at der bliver behov for en indsats i form af afværgetiltag på ca. 90 lokaliteter. (Larson H., 2019) PFAS-forbindelser indgår dog ikke i denne screening af forurenede lokaliteter.

3. Prøvetagningsmetoder i vandløb

Koncentrationsmålinger af forureninger i overfladevand udføres traditionelt ved hjælp af enten korttidsmålinger (grab samples) eller med automatiserede prøvetagestationer. Begge dele har ulemper i forbindelse med vurdering af forureningsbelastning af overfladevand.

Grab samples er vandprøver, der udtages som korttidsmålinger – ofte ved at en flaske neddykkes på målestedet eller ved hjælp af en slange/pumpe. Grab samples giver således et øjebliksbillede under givne forhold. Ved anvendelsen af grab samples kan det være nødvendigt at udtage flere prøver for at opnå en repræsentativ forureningskoncentration i forhold til gældende vandkvalitetskrav (årgennemsnit).

Automatiserede prøvetagere bruges til at udtage vandprøve med en forudbestemt frekvens og måleperiode. Prøven kan være en blandingsprøve sammensat af flere delprøver. I vandløb er der oftest tale om tidsproportional prøvetagning, hvor de enkelte delprøver er volumenmæssigt lige store og udtaget med et fast tidsinterval. Fordelen ved denne metode er, at prøvetagning er tidsmæssigt repræsentativ i forhold til enkeltstående grab samples. Prøverne analyseres efterfølgende med gængse laboriemetoder. Ulempen med automatiserede prøvetagere er, at udstyret er dyrt i anskaffelse, og at det kan være vanskeligt at anvende i praksis på grund af behov for service/tilsyn og tilgang til strøm. Endvidere kan holdbarheden (i felten) af indsamlede prøver være et problem ved denne type målestationer. Automatiserede prøvetagere er ikke en del af dette projekt og er derfor ikke nærmere belyst i de efterfølgende afsnit.

3.1 Prøvetagning med grab samples

Med henblik på at måle forureningsindholdet i et vandløb kan der udtages vandprøver som grab samples. I dette projekt er grab samples udtaget, hvor tidligere undersøgelser har vist, at der er opnået fuldstændig opblanding i nedstrøms retning. Ved fuldstændig opblanding antages, at forureningskoncentrationen er ligeligt fordelt på tværs af vandløbet, hvorved det ikke er afgørende, hvor i et tværprofil den enkelte vandprøve udtages.

Grab samples er i dette projekt udtaget ved flaskedyk (emballage anvist af laboratoriet) og på samme sted i alle prøvetagningsrunder. Vandet er opsamlet et stykke under vandoverfladen for at undgå organiske fragmenter i prøven og minimere evt. afdampning af flygtige forbindelser. Ved opsamlingen blev flasken placeret med åbning mod strømmen for at minimere risikoen fra kontamineringer fra handsker og hænder.

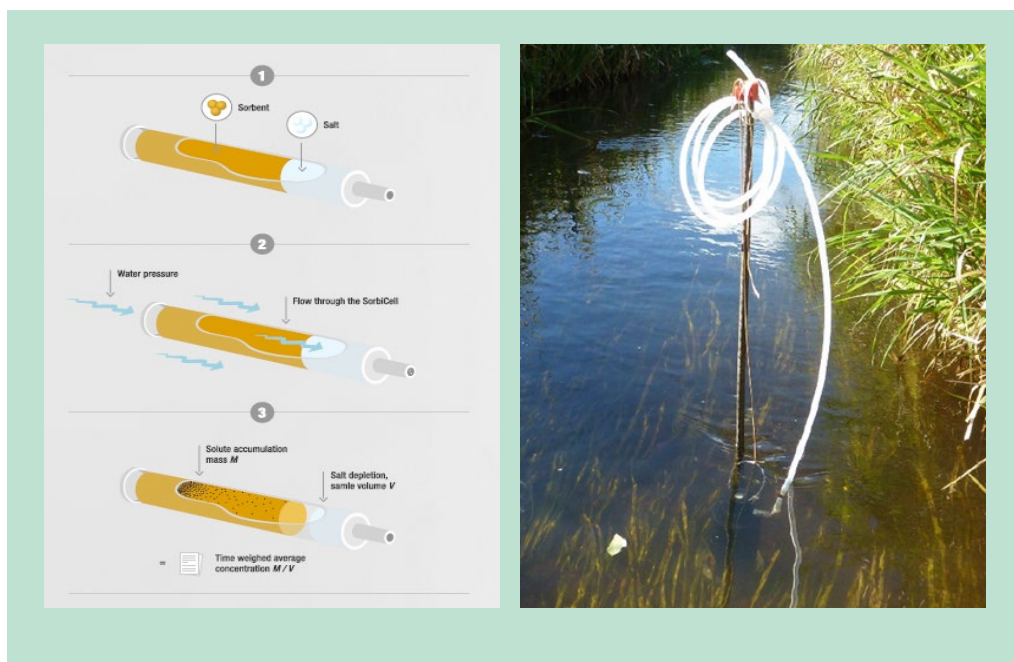
Ved større vandløb eller prøvetagning fra en bro kan prøvetagninger udtages i vandløbet, med f.eks. en pumpe eller forlængerstang.

3.2 Langtidsmålinger med Sorbicell

Sorbisense-teknikken er en patenteret prøvetagningsmetode, der muliggør tidsproportional prøvetagning i vandløb. Forureningskomponenter fra vandet tilbageholdes på et adsorbent over et længere tidsrum under vandets passage gennem en målecelle (Sorbicell). Adsorbenten kan efterfølgende analyseres i laboratoriet. Gennemstrømningshastighed reguleres ved at tilpasse den hydrauliske modstand i cellen i forhold til vandsøjletrykket på målestedet, så det er muligt at opnå længere måleperioder. Under måling er cellen placeret i en prøvetagningsenhed (montage). Der er udviklet en serie forskellige montager til brug for forskellige typer målesteder.

Vandmængden gennem cellen bestemmes via udvaskningen af et sporsalt (calciumcitrat), idet udvaskningen er proportional med den gennemstrømmede vandmængde. For en række mon-

tagetyper kan vandmængden (prøvevolumen) gennem prøvecellen desuden bestemmes uafhængigt af udvaskningen af sporsalt ved at måle den vandmængde, som opsamles i montagen under målingen. Figur 3.1 og 3.2 illustrerer teknikken og opstillingen i et vandløb.



FIGUR 3.1 Principskitse af Sorbisense-teknik- **FIGUR 3.2** Montagesystem WW50 i vandløb
Ken

Flowet igennem en SorbiCell er bestemt af henholdsvis vandsøjletrykket (vanddybden) over cellen og den hydrauliske modstand i cellen (Darcys's lov). Den hydrauliske modstand i cellen tilpasses, således at prøvetagningen udstrækkes over den ønskede periode, f.eks. 2-4 uger. Tilpasningen af den hydrauliske modstand sker ved at anvende forskellige kombinationer af fint silica-materiale i cellen og ved at ændre gennemstrømningsarealet i Sorbicellen.

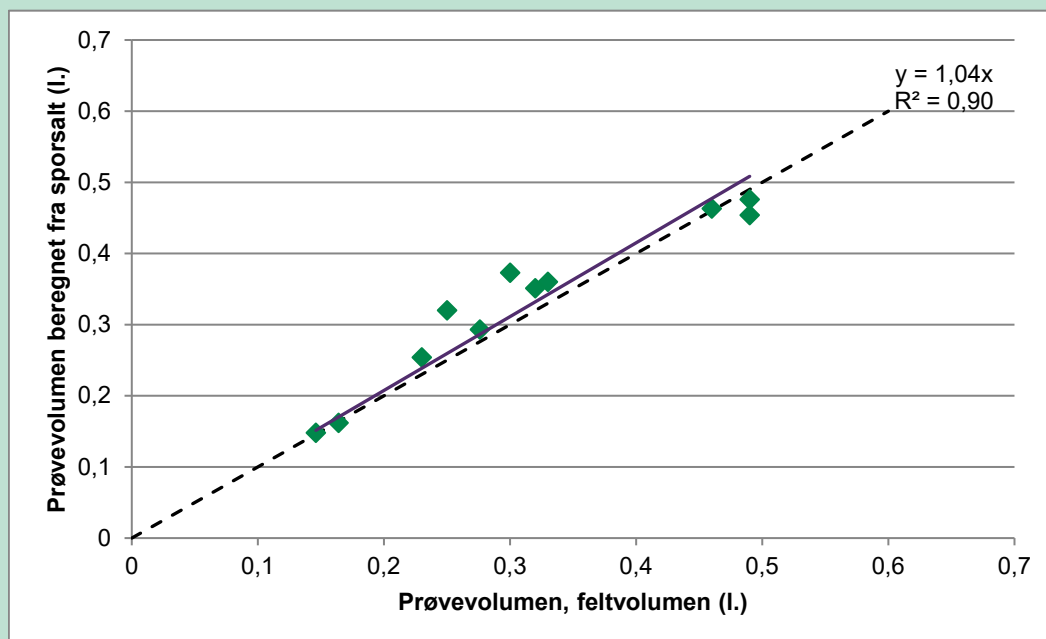
Bestemmelse af prøvevolumen på baggrund af sporsaltudvaskning

Den gennemsnitlige stofkoncentration i måleperioden bestemmes som tidligere beskrevet ud fra den ved analysen bestemte stofmængde på adsorbenten og det opsamlede prøvevolumen i montagen (feltvolumen). Feltvolumen bestemmes direkte i felten ved vejning eller omhældning til måleglas.

Udvaskningen af sporsalt kan som nævnt også anvendes til at beregne prøvevolumen. Gentagne forsøg har vist, at der i ferskvand er god korrelation mellem sporsaltudvaskning og prøvevolumen.

Figur 3.3 viser et antal plot af feltvolumen kontra prøvevolumen beregnet på baggrund af sporsaltudvaskning fra de aktuelle målinger i denne undersøgelse. Som det fremgår, bekræfter resultaterne sammenhængen mellem feltvolumen og sporsaltudvaskning. Denne sammenhæng kan bruges som kvalitetskontrol af det målte feltvolumen ved at bestemme mængden af sporsalt før og efter prøvetagning, beregne den tilsvarende vandmængde og sammenligne med målt feltvolumen. Sammenligningen gør det f.eks. muligt at verificere, at der ikke er kommet vand ind i montagen via utætheder.

Som udgangspunkt anvendes feltvolumen ved alle beregninger af koncentrationer.



FIGUR 3.3 prøvevolumen (sporsalt) som funktion af målt feltvolumen samt lineær korrelation (sort linje). Den stiplede linje viser en 1:1 linje. Målinger fra installationen i Hesselund Bæk, Karup.

Tidligere erfaringer med Sorbisense-teknologien

Sorbisense-teknikken blev opfundet i perioden 2004-2006 (de Jonge, H. & G. Rothenberg 2004, 2005 / de Jonge, H. 2007). Metoden er sidenhen udviklet til anvendelser i grundvandsboringer, i spildevand og i overfladevand.

Metoden kan både anvendes til måling i overfladevand (som i figur 3.2), hvor enten et hydrostatisk tryk eller vandets dynamiske tryk anvendes til at skabe et flow gennem målecellen, (Birch H. et al., 2013 / Audet J., et al., 2014) eller til måling af masseflux i grundvand (Dyrborg S. & Christensen A. G., 2016).

Førstnævnte metode, hvor et hydrostatisk tryk skaber gennemstrømning igennem målecellen, anbefales til langtidsmoniteringer, og metoden er tidligere demonstreret i forbindelse med bl.a. måling af vinylchlorid og chlorerede opløsningsmidler i grundvandsboringer (Peekel, A.F. et al., 2009 / Kern-Jespersen H. et al., 2009 / Region Hovedstaden et al., 2011 / United States Environmental Protection Agency, 2010), til måling af næringsstoffer i dræn- og overfladevand (de Jonge H. et al., 2018 / Rozemeijer J. et al., 2010), til måling af chlorerede opløsningsmidler i overfladevand (Demougeot-Renard H. et al., 2017).

Metoden har for nyligt også med succes været demonstreret i Danmark til måling af nitrat i overfladevand i forbindelse med et GUDP-projekt ("Emissionsbaseret kvælstof- og arealregulering") (de Jonge H. et al., 2018), hvor der, som i nærværende rapport, var fokus på at vurdere gennemsnitskoncentrationer i vandløb.

Metoden har ikke tidligere været demonstreret for vinylchlorid og PFAS-forbindelser i overfladevand.

3.3 Analysemetoder for Sorbicells og grab sample

Når Sorbicellen modtages i laboratoriet, bliver adsorbent og sporsalt adskilt og analyseret for indhold af stoffer, der er akkumuleret på sorbenten.

I nærværende projekt er indhold af PFAS og vinylchlorid ekstraheret fra adsorbenterne og efterfølgende bestemt ved analyse ved hhv. LC-MS (PFAS) og GC-MS (vinylchlorid). I de gennemførte forsøg er resultaterne for PFAS-forbindelser korrigeret for genfindning ved en ekstern standardserie med kendte tilførte mængder af PFAS på Sorbiceller og tilsætning af deutererede

standarder. Vinylchlorid-resultater er korrigeret for genfinding ved tilsætning af deuteret vinylchlorid.

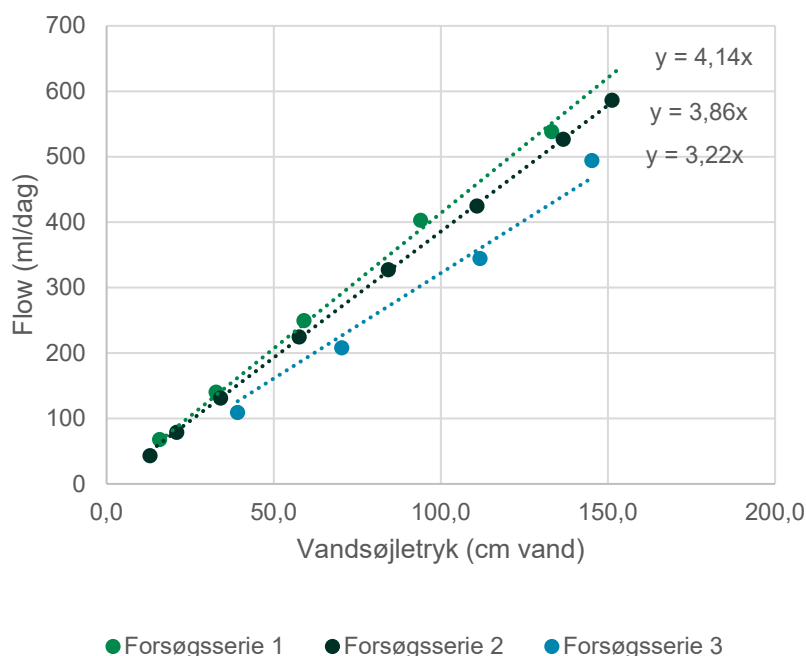
Restindhold af sporsalt er bestemt ved ICP-MS- analyse for calcium.

Vandprøver udtaget som grab samples er analyseret for PFAS og vinylchlorid ved henholdsvis LC-MS og GC-MS (purge&trap). Analyserne af grab samples og Sorbiceller er foretaget ved Eurofins laboratorier i Sverige og Danmark.

4. Afprøvning af Sorbisense-teknologien

4.1 Afprøvning i laboratoriet

Prøvetagningshastigheden (flow) gennem en Sorbicelle er som nævnt bestemt af henholdsvis vandsøjletrykket over cellen og den hydrauliske modstand i cellen. Det betyder, at prøvetagningshastigheden vil variere med dybden under vandspejlet. Nedenstående figur 4.1 viser resultaterne af en laboratorietest med Sorbicell type PFAS, hvor flow er bestemt som funktion af vandsøjletryk, udtrykt ved højden af vandsøjlen over Sorbicellen. I de tre forsøgsserier blev anvendt vandsøjlehøjde fra 10 til 150 cm. Forsøget er ligeledes beskrevet i bilag 1.



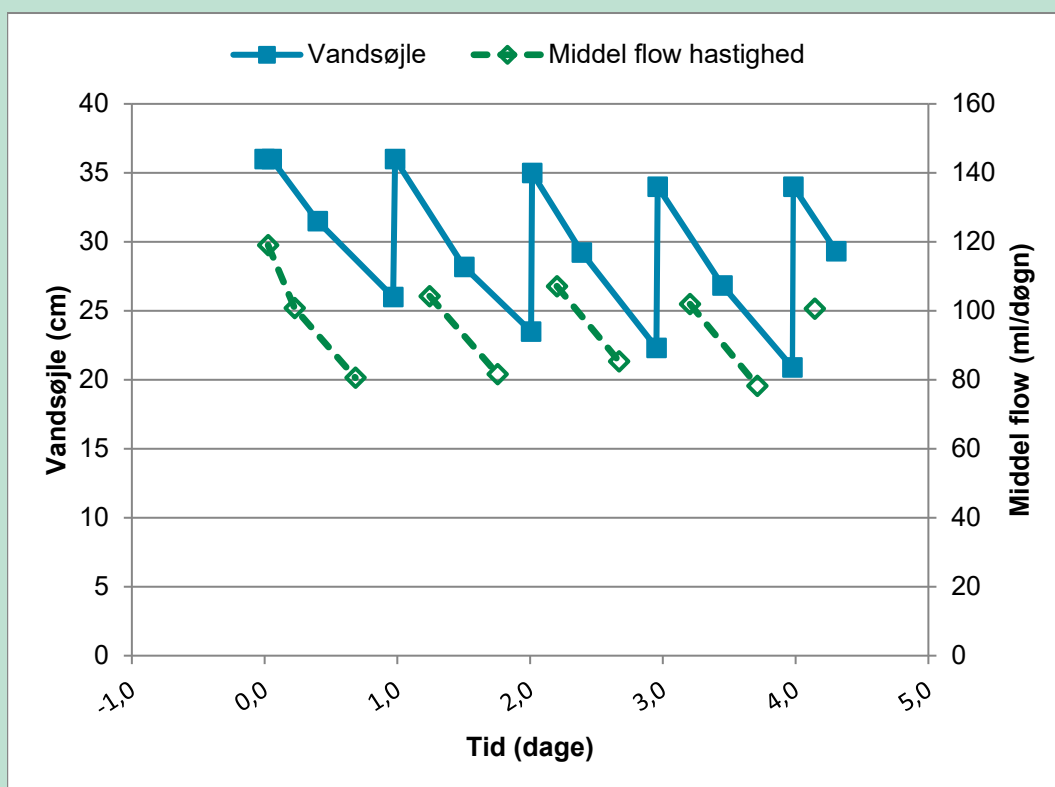
FIGUR 4.1. Flow som funktion af vandsøjlehøjde (tryk) inkl. lineær korrelation.

Det aktuelle forsøg viser linearitet mellem flow og vandsøjletryk inden for det enkelte forsøg. Fra den første til den sidste forsøgsserie ses en forskel i flow på ca. 22 %. Hældningen på kurven, som svarer til den hydrauliske permeabilitet k , falder således med ca. 22 % ved denne test.

For at efterligne situationen ved målinger i feltet, hvor vandstanden kan fluktuere flere gange over en måleperiode, blev der gennemført en flowtest, hvor Sorbiceller blev monteret under et rør, hvor vandsøjlehøjde blev varieret gentagne gange mellem 25 og 35 cm i forsøgsperioden (se bilag 1).

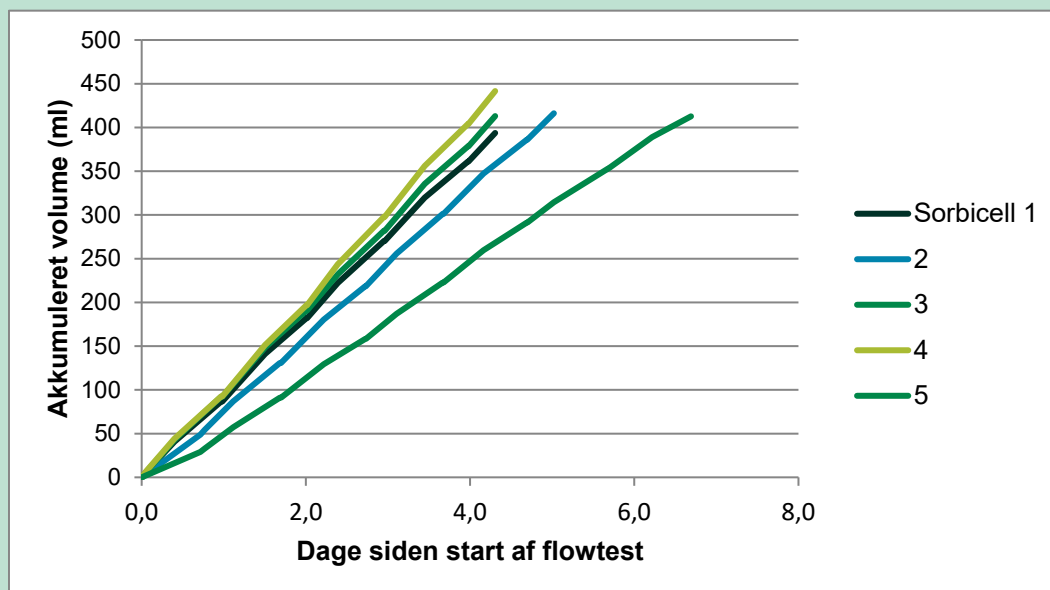
Figur 4.2 herunder viser resultaterne. Figuren viser den samme proportionalitet mellem vandsøjlehøjde og flowet, som blev iagttaget under det tidligere nævnte forsøg. Forsøget viser

desuden, at flowet over tid følger det samme mønster, når vandsøjletrykket øges eller reduceres.



FIGUR 4.2. Flow som funktion af vandsøjlehighøjde (tryk) ved gentagne ændringer af vandsøjletrykket. Forsøg er udført med Sorbicell type PFAS, som også er brugt i denne undersøgelse til måling af PFAS.

For at belyse variationen mellem Sorbiceller blev der foretaget en flowtest, hvor fem Sorbiceller af samme type blev eksponeret for en konstant vandsøjlehighøjde. Den gennemstrømmede vandmængde blev bestemt over en måleperiode på ca. 7 dage. Resultaterne fremgår af figur 4.3.



FIGUR 4.3. Akkumuleret volumen som funktion af tid for 5 forskellige celler af samme type (PFA)

Som det ses, bekræfter forsøget linearitet for den enkelte Sorbicell i forsøgsperioden. Forsøget viser også, at 4 af 5 Sorbiceller med små variationer har samme flow. En 5. Sorbicell udviser et noget lavere flow. Variationen må tilskrives variationer fra produktionen af cellerne. I praksis har variationen mindre betydning, idet vandmængden gennem den enkelte celle bestemmes i forbindelse med prøvetagningen.

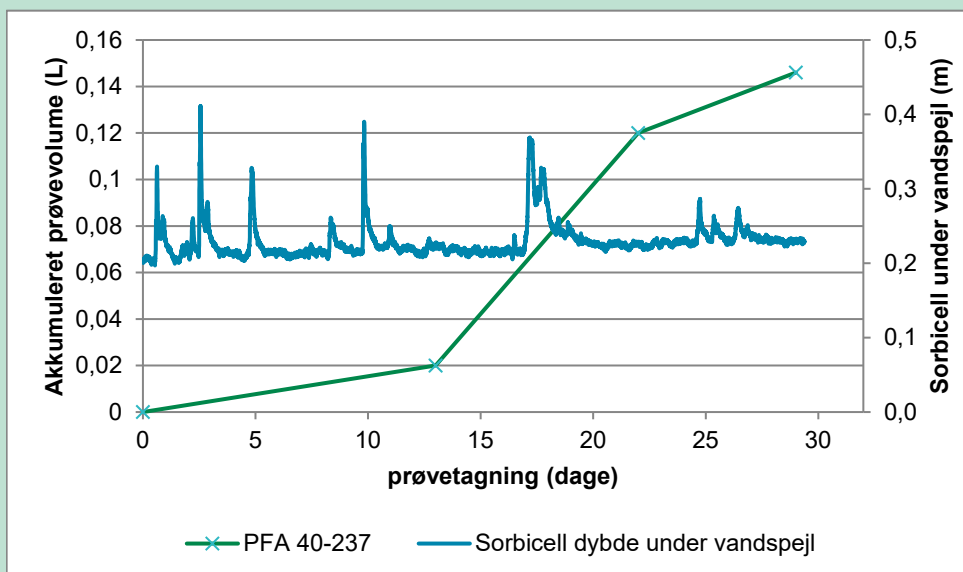
4.2 Afprøvning i felten

I felten er der ud over varierende vandspejl også andre faktorer, der kan påvirke prøvetagningshastigheden. Der er således risiko for, at materialer som okker, sediment, blade etc. kan lægge sig som et lag på toppen af Sorbicellen og derved øge den samlede hydrauliske modstand over cellen. For at teste det aktuelle flow under feltbetingelser blev vandindholdet i en montage derfor bestemt flere gange i prøvetagningsperioden. Den aktuelle Sorbicell inklusive montage blev placeret i Hessellund Bæk i samme måleperiode, som de øvrige målinger blev foretaget i. Montagen blev tømt 2 gange i perioden foruden ved forsøgets afslutning. Resultatet ses i figur 4.4, hvor akkumuleret volumen er vist sammen med en kurve over vandspejlet over Sorbicellen i samme periode.

Figuren viser, at det akkumulerede volumen i Sorbicellen ikke stiger lineært i måleperioden. Flowet gennem Sorbicellen ændrer sig derfor i måleperioden. Årsagen til denne variation kan ikke angives med sikkerhed, men mulige årsager er ændringer i vandsøjletrykket i løbet af måleperioden, periodevis begrænsninger af flow pga. blade, okker, forstyrrelse af Sorbicellens hydrauliske egenskaber ved gentagne gange at blive løftet ud af vandet etc.

Som figur 4.4 viser, er der en tendens til stigende vandstand i måleperioden. I perioden omkring dag 15-20 er der bl.a. en længere periode med høj vandstand. Hvorvidt dette er tilstrækkeligt til at forklare forøgelsen i prøvetagningsflow i den sidste halvdel af perioden, kan ikke afgøres med sikkerhed, men det synes at være en plausibel forklaring.

Af figur 4.4 ses, at der blev opsamlet i alt 0,146 liter i måleperioden. I de tre andre Sorbicell-montager, der var placeret umiddelbart ved siden af i samme periode, blev der opsamlet hhv. 0,164 liter, 0,230 liter og 0,276 liter. Dette spænd på 53 % i opsamlede volumener kan skyldes pakningen af den enkelte Sorbicell samt evt. blade, okker osv. De opsamlede vandvolumener fremgår af bilag 2.

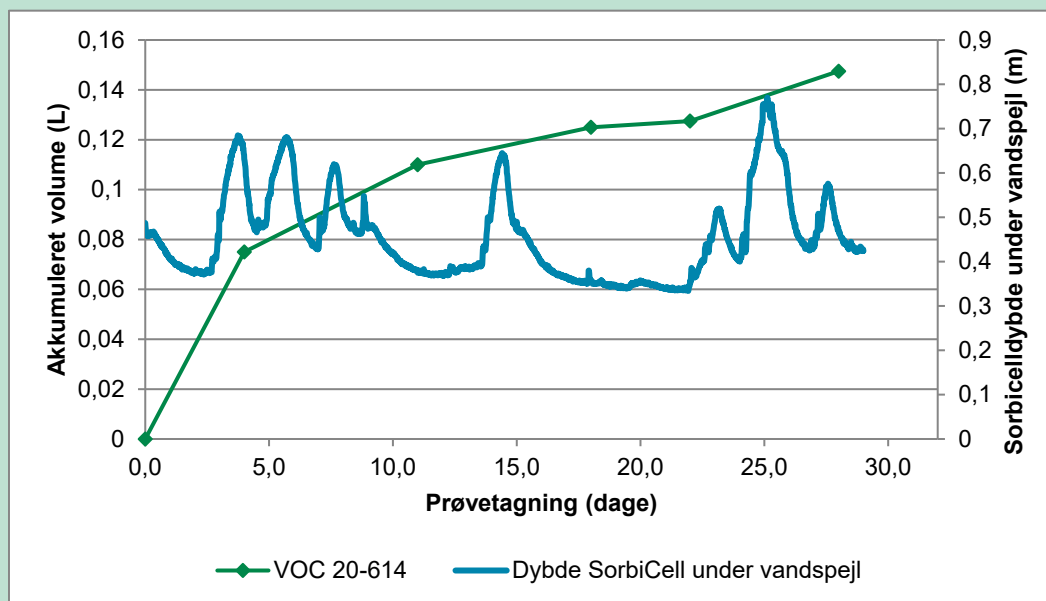


FIGUR 4.4. Akkumuleret prøvevolumen over måleperiodens længde på 30 dage i Hessellund Bæk samt kurve over vandstandshøjde over montagen. Montage med Sorbicell PFAS, blev tømt 2 ekstra gange i prøvetagningsperioden.

Tilsvarende resultater fra Kirke Å er vist i figur 4.5 herunder. Den aktuelle Sorbicell blev placeret i Kirke Å, og montagen blev tømt 4 gange ekstra i måleperioden. Figuren viser akkumuleret volumen og vanddybden over Sorbicellen i samme periode.

Som for Hessellund Bæk viser forsøget i Kirke Å, at det akkumulerede volumen i Sorbicellen ikke stiger lineært over tid. I Kirke Å er der længerevarende og større variationer i vanddybden i prøvetagningsperioden. De største vanddybder ses i starten og slutningen af prøvetagningsperioden, hvor også de største prøvetagningsflow observeres. Den faldende vanddybde fra dag 5 til dag 22 falder sammen med et lavere prøvetagningsflow i samme periode. Variationer i vanddybde vurderes, som det var tilfældet for Hessellund Bæk, at være en plausibel forklaring for variationer i prøvetagningsflow i prøvetagningsperioden.

Af figur 4.5 ses, at der blev opsamlet i alt 0,145 liter. To af de tre andre Sorbicell-montager, som var placeret umiddelbart ved siden af i perioden, viser for begges vedkommende et opsamlet volumen på 0,13 liter. Den tredje montage var på grund af oversvømmelse blevet fyldt med vand via luftslangen. Udvaskning af sporsaltet blev brugt og viste i dette tilfælde, at vandet var strømmet gennem cellen. Prøvevolumen blev beregnet til 0,17 liter.



FIGUR 4.5. Akkumuleret prøvevolumen over måleperiodens længde på 30 dage i Kirke Å. Beholder med Sorbicell VOC blev tømt 4 ekstra gange i prøvetagningsperioden.

Sammenfatning på laboratorie- og felttest

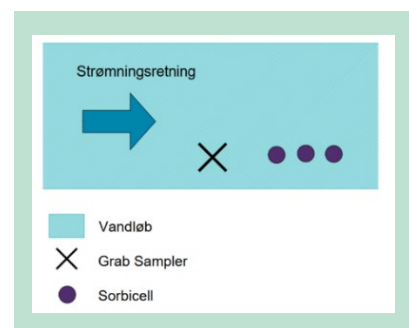
Samlet set viser resultaterne fra laboratorieforsøgene, at Sorbicellens prøvetagningsflow er lineært relateret til vandstanden og dermed trykket over cellen. Feltresultater viser, at gennemstrømningen gennem cellen forløber kontrolleret, dvs. at montagen fyldes langsomt over en periode på flere uger. Feltresultaterne synes at bekræfte laboratorieforsøgene, idet der i perioder med højere vandstand også måles højere gennemstrømning gennem cellen.

Man skal være opmærksom på, at perioder med f.eks. løvfald eller store mængder okker i vandløbet potentielt kan hindre passage af vand igennem Sorbicellen.

5. Sammenligningsgrundlag for prøvetagningsmetoder

Med henblik på at opnå bedst muligt sammenligningsgrundlag mellem de to prøvetagningsmetoder på de to testlokaliteter (beskrevet nærmere i afsnit 6) er der foretaget følgende tiltag:

- Udtagning af grab samples og placering af Sorbicell samme sted.
- Udtagning af grab samples og placering af Sorbicell i område med vurderet fuldstændig opblanding af forurening.
- Grab samples er udtaget inden for perioden, hvor Sorbicell har været opsat.
- Tidspunkterne for udtagning af grab samples blev valgt tilfældigt inden for perioden med opsat Sorbicell.
- Med henblik på vurdering af variation mellem prøver blev der opsat 3-4 Sorbiceller parallelt efter hinanden i strømningsretningen samt udtaget duplikatprøver af grab samples, se figur 5.1.
- Sorbiceller blev placeret i områder med mindst mulig risiko for blade og grøde, da tilstopning kan forhindre gennemstrømning. I Hessellund Bæk blev der desuden monteret bladfang (se foto i afsnit 9).
- Ved prøvetagning med grab samples blev monteringerne inspiceret og evt. blade/grøde omkring Sorbicell fjernet, dog uden optagning af Sorbicell.
- Vandføringsmålinger blev foretaget i forbindelse med udtagning af grab samples.
- Sorbiceller og grab samples er analyseret ved de samme laboratorier og efter de samme analysemetoder hhv. LC-MS for PFAS og GC-MS for vinylchlorid.



FIGUR 5.1. Principplanskitse for opstilling af Sorbicell og udtagning af grab sample.

6. Testlokaliteter

Dette projekt omfatter tre testlokaliteter, som beskrives herunder. Alle lokaliteterne er velkendte lokaliteter, der tidligere er undersøgt ved grab samples, vandføringsmålinger med videre. Ligeledes er der igangværende undersøgelser på lokaliteterne med henblik på afklaring af risikoen for den allerede påviste forurening i overfladevandet. Derudover er lokaliteterne udvalgt med henblik på at analysere for forskellige stofgrupper som PFAS-forbindelser og chlorerede opløsningsmidler (vinylchlorid). Oprindeligt var der kun udvalgt to testlokaliteter, men i løbet af projektperioden viste det sig, at data fra Kirke Å ikke var brugbart i forhold til dette projekt, da der i måleperioden blev påvist meget lave koncentrationer eller et indhold under detektionsgrænsen af vinylchlorid i Kirke Å. Derfor valgte styregruppen at tage en supplerende lokalitet med ind i projektet. Grindsted Å blev derfor udvalgt til nogle enkelte målinger, da tidligere undersøgelser af Grindsted Å har påvist indhold af chlorerede opløsningsmidler med høje koncentrationer (Miljøstyrelsen, 2018).

6.1 Hessellund Bæk, Karup

I forhold til grundvandsstrømningen er Hessellund Bæk beliggende nedstrøms en tidligere brandøvelsesplads (i drift ca. 1977-1990'erne) samt en idriftværende brandstation, hvor der har været anvendt PFAS-holdigt skumvæske til øvelser. Ved både brandøvelsespladsen og brandstationen er der konstateret forurening af jord og grundvand med olieprodukter og PFAS-forbindelser (Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse, 2015).

Hessellund Bæk er udvalgt til projektet fordi:

- Det er velkendte kildeområder med kendt forurening
- Der er påvist forurening med PFAS-forbindelser
- Der er udført flere forureningsundersøgelser i bækken
- Hessellund Bæk formodes at være et grundvandsfødt vandløb
- Type 2 vandløb i henhold til vandplanen (lille mellem vandløb)
- Vandføring mellem 26 og 58 l/s
-

Type 2 vandløb (mellem vandløb) karakteriseres bl.a. ved at have et oplandsareal 10-100 km², vandløbsbredde 2-10 m og en medianminiumsvandføring på 10-200 l/s (Miljøstyrelsen, 2004)

Beskrivelse af lokaliteten ved Hessellund Bæk

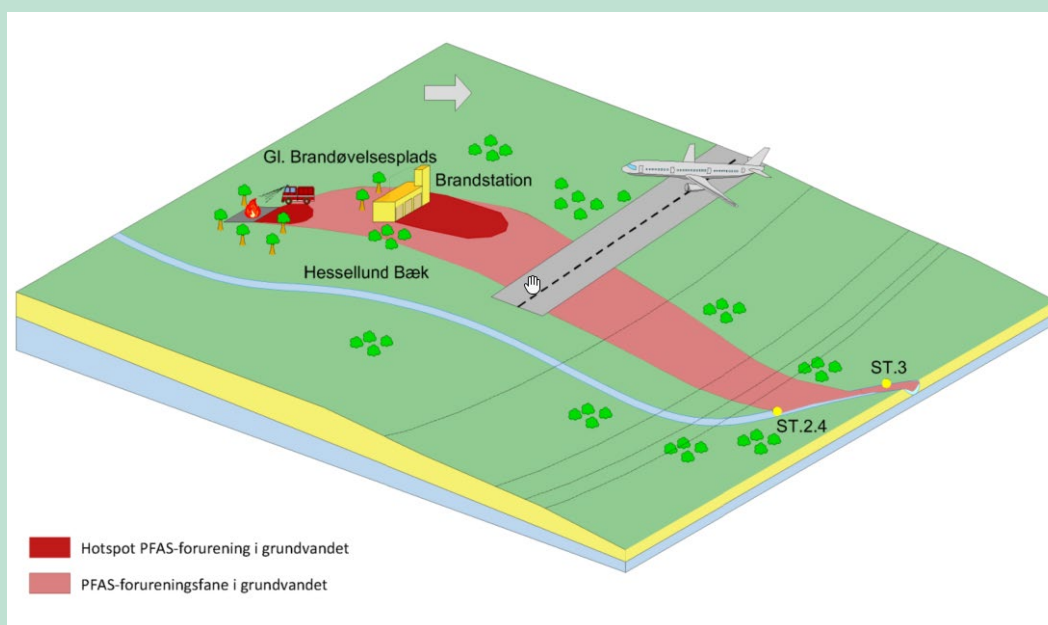
Kildeområderne (brandstation og tidligere brandøvelsesplads) er beliggende ca. 1,75 og 1,95 km opstrøms Hessellund Bæk, og grundvandsfanen strømmer mod nordøst mod Hessellund Bæk. Hessellund Bæk er 3,71 km lang, med et topografisk opland på ca. 10.760 km², og er oprindeligt anlagt som afvandingskanal. Hessellund Bæk er et tilløb til Karup Å. Jordbundsforholdene er primært grovsandet jord, hvorved en stor del af afstrømningen fra oplandet føres i jordmatricen. Afstrømningsmønsteret i Hessellund Bæk er desuden i høj grad styret af kildevæld, hvor der særligt på den nedre halvdel blev observeret mange væld, hvilket ligeledes stemmer overens med en stor vandføring i jordmatricen. Miljømålet for vandløbet er fastsat til God økologisk tilstand (Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse et al., 2018).

Bredden af Hessellund Bæk varierer mellem 0,5-1,5 m, mens vanddybden varierer mellem 0,2 - 0,45 m. Vandløbet er okkerbelastet, og der er på nuværende tidspunkt et projekt i gang til reduktion af okkerbelastningen, da der er tale om et Natura 2000-område. På vandløbsstrækningen findes der to spærringer, 12 rørbroer, to rørlagte strækninger og en bro. Bækken gennemløber ligeledes en lille sø. Opstrøms i vandløbet findes en branddam, der har tilløb til bækken (Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse et al., 2018). Der er langs vandløbet observeret flere udløb og tilløb. Disse er markeret på nedenstående figur 6.3.

I kildeområderne er der siden 2014 løbende udført undersøgelser af grundvandet for PFAS-forbindelser (Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse, 2015). Ved borearbejde i 2015 er der generelt fundet et terrænnært lag af sandfyld, der stedvist er muldet og stenet til mellem ca. 0,3-1,6 m u. t. og herefter fint, mellemkornet til groft smeltevandssand, der stedvist er gruset, til bunden af boringerne mellem 8,0-12,0 m u.t. (Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse, 2015). Forureningsspredningen i det frie grundvandsmagasin er rettet mod nordøst mod Hessellund Bæk og er undersøgt med Geoprobibesonderinger. Grundvandsforureningen er ikke afgrænset mod vandløbet, idet der er påvist PFAS/PFOS i Geoprobe-transekt (op til 2.900/1.500 ng/l) og piezometre nær vandløbet. Piezometre placeret ved Hessellund Bæk viser oprettet gradient til vandløbet, hvilket indikerer, at grundvandet har hydraulisk kontakt med Hessellund Bæk (Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse, 2019).

6.1.1 Konceptuel model

I figur 6.1 er skitseret en konceptuel model for lokaliteten, hvor forureningsspredningen i grundvandet fra kildeområdet til Hessellund Bæk er indtegnet. Lokalisering af forureningsfanen er vigtig for at kunne vurdere, hvor grundvandsforureningen strømmer ind i bækken og dermed, hvor der kan forventes fuldstændig opblanding af forureningen i bækken. Tilløb og evt. dræn er registreret for at kunne vurdere evt. direkte udledning af forurening til vandløbet.



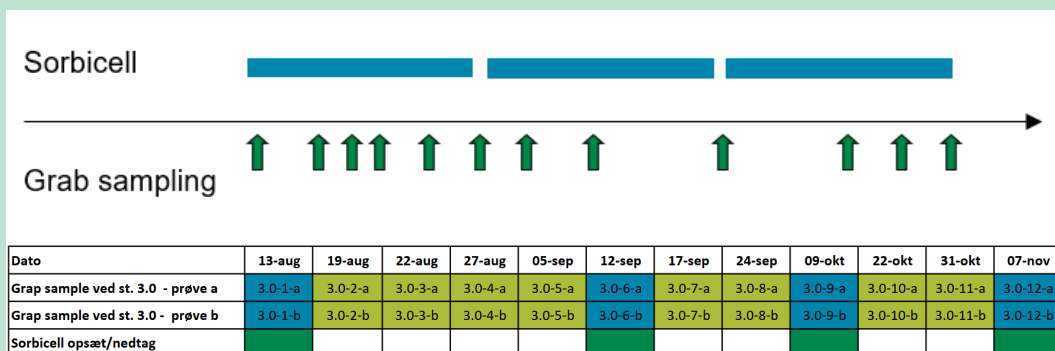
FIGUR 6.1. Konceptuel model for Hessellund Bæk.

Undersøgelser, Hessellund Bæk, Karup

På figur 6.3. ses oversigtsplan for lokaliteten, de 2 kildeområder med PFAS-forbindelser ved Brandstationen og Gl. brandøvelsesplads. Derudover ses udbredelsen af grundvandsforureningsfanen i retningen af Hessellund Bæk samt tilløb til bækken og placeringen af målestationen (ST.3) i bækken.

I nærværende projekt er der på baggrund af tidligere målinger foretaget i Hessellund Bæk valgt at placere vandprøvetagningen i vandløbet ved målestation ST. 3, ca. 400 nedstrøms ift. tilledning af grundvandsforureningen, da der vurderes fuldstændig opblanding i bækken ved målestation ST.3. Ved tidligere og nærværende undersøgelser er der opsat en grundvandslogger ved denne målestation.

Der er i en periode fra august – november 2019 udført tre prøvetagningsrunder af en måneds varighed. I løbet af hver prøvetagningsrunde er der udtaget 4-6 vandprøver (grab samples) i vandløbet som duplikater-prøver samt opsat Sorbicell (3-4 stk.), jf. nedenstående figur 6.2.



FIGUR 6.2. Prøvetagningsskema. August – november 2019

Første prøvetagningsrunde er opstartet 13. august 2019, og den sidste prøvetagningsrunde er afsluttet 7. november 2019. Der er således udført 3 prøvetagningsrunder af ca. en månedes varighed med Sorbicell, der kan sammenholdes med 12 vandprøvetagninger (grab samples).

Det er tilstræbt at udtage grab samples med tilfældig fordeling inden for de enkelte prøvetagningsrunder.

Ved opstart af første målerunde er der udtaget tre vandprøver (grab samples) i transekt på tværs af Hessellund Bæk ved målestation ST.3 for at bekræfte, at der er fuldstændig opblanding ved denne målestation.

Ved målestation ST.3 er der opsat vandstandsmåler, der måler vandstanden hvert 5. min. I forbindelse med opsætning/nedtagning af ny Sorbicell samt i forbindelse med 4 af de gange, der blev udtaget grab samples, er der udført vandføringsmålinger (i alt 8 gange) ved målestation ST.3, med henblik på at korrelere vandføringsmålingerne med data fra vandstandsmåleren. I Figur 6.3 ses placeringen af denne samt et billede af målestationen.



FIGUR 6.3. Situationsplan med Hessellund Bæk, forureningsudbredelse og målestation ST.3.

6.2 Kirke Å, Skjern

På Bredgade 1-9 i Skjern, lokalitets nr. 669-90035, har der tidligere været et renseri i perioden 1939-ca. 1970, og autoværksted med detailsalg af motorbrændstof i perioden 1945-1962. Der er konstateret forurening af jord og terrænnært grundvand med olieprodukter og chlorerede opløsningsmidler (primært PCE) og nedbrydningsprodukter heraf. Der er identificeret to kildeområder i forhold til de chlorerede opløsningsmidler på lokaliteten, hhv. hvor det tidligere renseri lå (kildeområde 1), og på den vestlige del af grunden, hvor der kan være bortskaffet renseriaffald (kildeområde 2) (Miljøstyrelsen, 2018).

Kirke Å er udvalgt til projektet, fordi:

- Velkendt kildelokalitet (lok. nr. 669-90035) med kendt forurening
- Der er påvist forurening med chlorerede opløsningsmidler
- Der tidligere er foretaget flere forureningsundersøgelser i åen
- Kirke Å formodes at være et grundvandsfødt vandløb
- Type 2 vandløb i henhold til vandplanen (stort mellem vandløb)
- Vandføring på 200-1.600 l/s
-

Type 2 vandløb (mellem vandløb) karakteriseres bl.a. ved at have et oplandsareal 10-100 km², vandløbsbredde 2-10 m og en medianminimsvandføring på 10-200 l/s (Miljøstyrelsen, 2004)

Beskrivelse af lokaliteten ved Kirke Å i Skjern

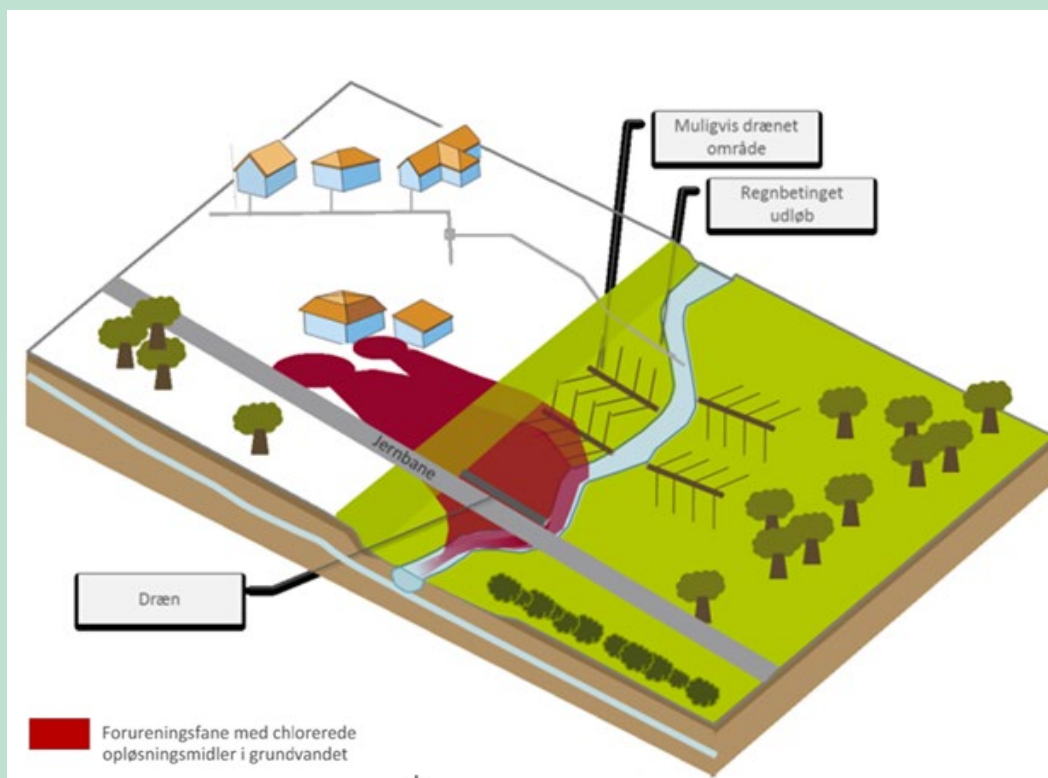
Lokaliteten grænser mod syd op til Kirke Å, som løber fra nord mod syd. Kirke Å er et type 2 vandløb i henhold til vandplanen. Vandløbets bredde varierer mellem 3,0-5,0 m (smallest før jernbanebroen), mens vanddybden varierer mellem 0,45 til 1,0 m (dybest ved VA1 og VA4). Der er langs vandløbet observeret flere regnbetingede udløb. Der er endvidere et dræn, som udløber til Kirke Å i formodet indsivningszone for grundvandsforureningen (Miljøstyrelsen, 2018). Disse er markeret på nedenstående figur 6.4. og 6.6.

Ved tidligere undersøgelser er der vist, at forureningsspredningen overvejende er rettet mod syd mod Kirke Å, som både det terrænnære og primære grundvand strømmer mod. Grundvandsforureningen er ikke afgrænset mod vandløbet, idet der blev påvist høje koncentrationer af de chlorerede nedbrydningsprodukter (cis-DCE og VC (vinylchlorid)) i en boring nær åen. Der er udført boringer syd for Kirke Å, hvor der ikke er påvist indhold af de chlorerede opløsningsmidler eller nedbrydningsprodukter, og hvor trykniveauet er højere end i boringerne, der er udført på lokaliteten. Det indikerer, at terrænnært grundvand, og dermed forurening, afdrænes til Kirke Å. (Region Midtjylland, 2012).

På baggrund af undersøgelser i 2016 er der en indikation på, at forureningsfanen i grundvandet udsiver til vandløbet. Til belysning af opblandingszonen blev der i (Miljøstyrelsen, 2016) udtaget vandprøver i et transekt på tværs tre steder i Kirke Å. Resultaterne fra vandprøverne viste, at den fuldstændige opblanding først var opnået 300 meter nedstrøms forventet indsivning af forureningen. I projektet blev der ydermere udtaget vandprøver fra piezometer 2 steder på tværs af vandløbet til verificering af en mulig udstrømning til vandløbet via det terrænnære grundvand. Vandprøver fra 2 piezometre viste høje indhold af primært vinylchlorid i vandløbsbunden, men der var ikke tegn på opadrettet gradient i piezometrene. I rapporten er det derfor konkluderet, at det er usikkert, hvorvidt der forekommer en diffus udsivning af den forurenede fane gennem brinken i Kirke Å, og at selve transporten i grundvandet sker under vandløbet (Miljøstyrelsen, 2016).

6.2.1 Konceptuel model

I figur 6.4 er skitseret en konceptuel model for lokaliteten, hvor forureningsspredningen fra lokaliteten er indtegnet. Lokalisering af forureningsfanen er vigtig for at kunne vurdere, hvor grundvandsforureningen strømmer ind i åen og dermed, hvor der kan forventes fuldstændig opblanding af forureningen i åen. Udløb og dræn er registreret for at kunne vurdere evt. direkte udledning af forurening til vandløbet.



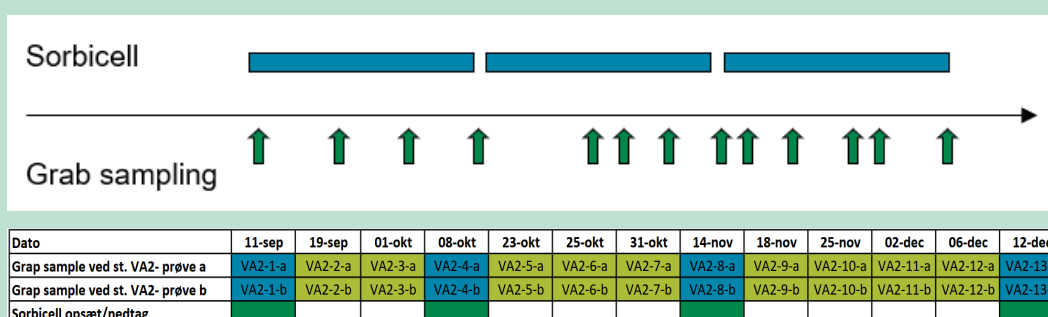
FIGUR 6.4. Konzeptuel model for lokalitet i Kirke Å (Miljøstyrelsen, 2018).

Undersøgelser, Kirke Å i Skjern

På figur 6.4 ses konceptuel model af lokaliteten, de 2 kildeområder med chlorerede opløsningsmidler, Kirke Å, jernbanebro samt dræn.

I nærværende projekt er der på baggrund af tidligere målinger foretaget i Kirke Å valgt at placere vandprøvetagningen i vandløbet ved målestation VA2, ca. 300 m nedstrøms tilstrømning af grundvandsforureningen, da der først her vurderes, at der er fuldstændig opblanding i vandløbet. Placeringen af målestation VA2 er vist i Figur 6.6. Sorbicell prøvetagningen er placeret ved en platform (se foto indsat på figur 6.6) i siden af åen.

Der er i en periode fra september – december 2019 udført tre prøvetagningsrunder af en måneds varighed. I løbet af hver prøvetagningsrunde er der udtaget 4-6 vandprøver (grab samples) i vandløbet som duplikater-prøver ved VA2 samt opsat Sorbicell (3-4 stk.), jf. nedenstående figur 6.5.

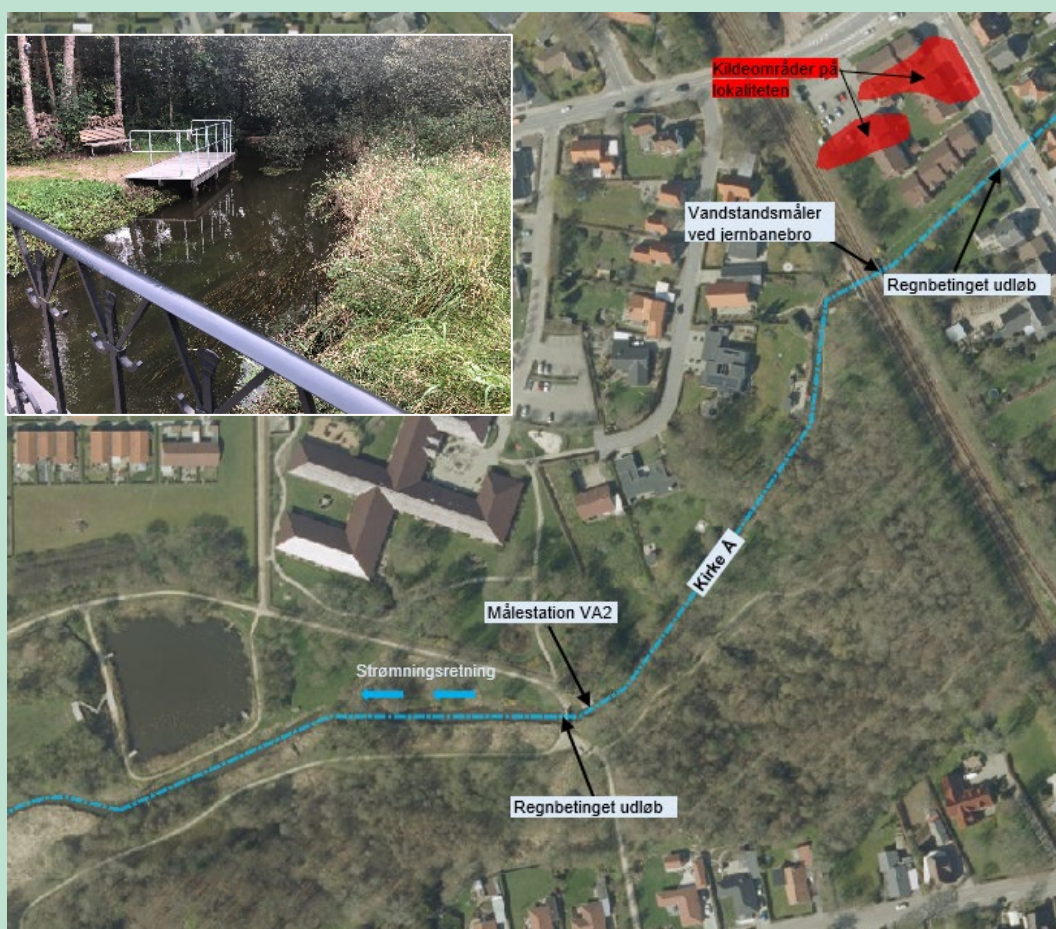


FIGUR 6.5. Prøvetagningsskema. September - december 2019.

Første prøvetagningsrunde er opstartet 11. september 2019, og den sidste prøvetagningsrunde er afsluttet 13. december 2019. Der er således udført 3 prøvetagningsrunder af ca. en

månedes varighed med Sorbicell, der kan sammenholdes med 13 vandprøvetagninger (grab samples). Det er tilstræbt at udtage grab samples med tilfældig fordeling inden for de enkelte prøvetagningsrunder.

Ved opstart af første målerunde er der udtaget fem vandprøver i transekt på tværs af Kirke Å ved målestation VA2 for at bekræfte, at der er fuldstændig opblanding ved denne målestation. Der er i juli 2016 etableret en vandstandsmåler (St. 25.45), der logger vandstanden hver halve time. Vandstandsmåleren drives af Ringkøbing Skjern kommune, og data herfra er efter tilladelse anvendt i dette projekt. I Figur 6.6 ses placeringen af denne samt et billede af vandstandsmåleren. Vandstandsmåleren er placeret, hvor forureningsfanen indsviver til Kirke Å. I forbindelse med opsætning/hedtagning af Sorbicellerne er der udført vandføringsmålinger (i alt 4 gange) ved målestation VA2 med henblik på at korrelere vandføringsmålingerne med data fra vandstandsmåleren.

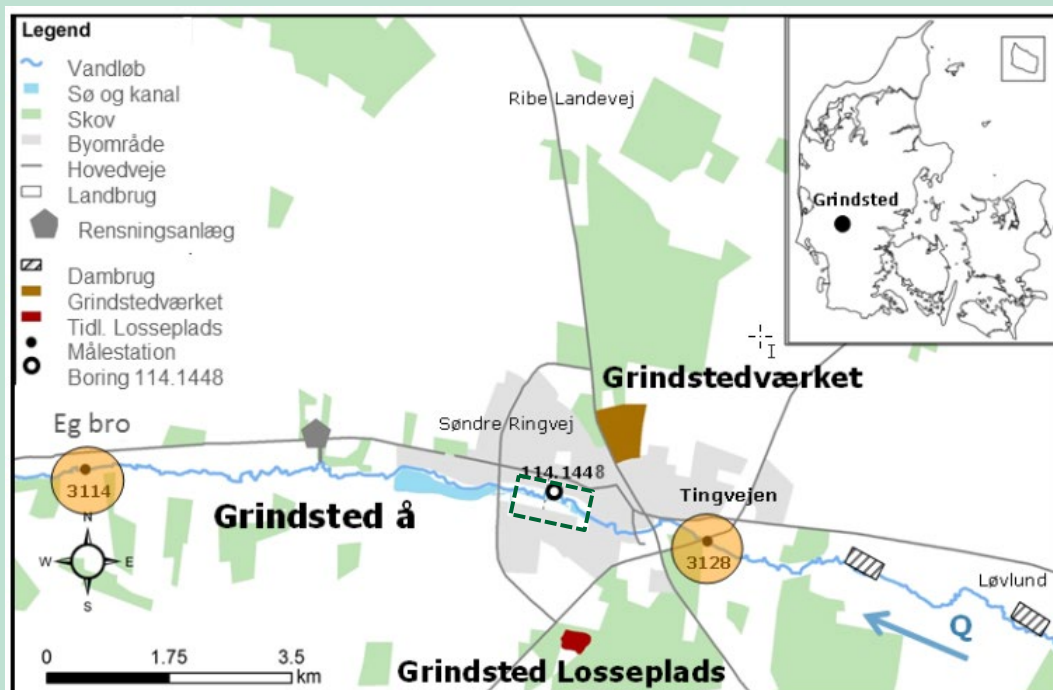


FIGUR 6.6. September - december 2019. Situationsplan med Kirke Å, kildeområder og vandstandsmåler. Foto indsat viser område for målestation VA2.

6.3 Grindsted Å, Grindsted

Grindsted Å er et typisk mellem til stort vandløb i den vestlige del af Danmark (Figur 6.7). Det er et grundvandsfødt vandløb, hvor både landbrugs- og bymæssige aktiviteter er repræsenteret i oplandet (Figur 6.7). Den 16 km lange strækning af åen, som er vist på figur 6.7, har et opland på ca. 200 km² (Miljøstyrelsen, 2018).

To stærkt forurenede områder er lokaliseret i området ved Grindsted. Grindstedværket, der ligger 1.5 km nord for åen, og Grindsted gammel losseplads, som ligger 2 km syd for åen (Figur 6.7). Begge punktkilder er karakteriseret ved at være forurenede af farmaceutiske stoffer (f.eks. sulfonamider, barbiturater) og benzinstoffer (benzen, toluen, ethylbenzen, m-/p- og o-xylen, naphthalen). Forureningsfanen under Grindstedværket er yderligere karakteriseret ved også at indeholde høje koncentrationer af chlorerede ethener (Miljøstyrelsen, 2018).



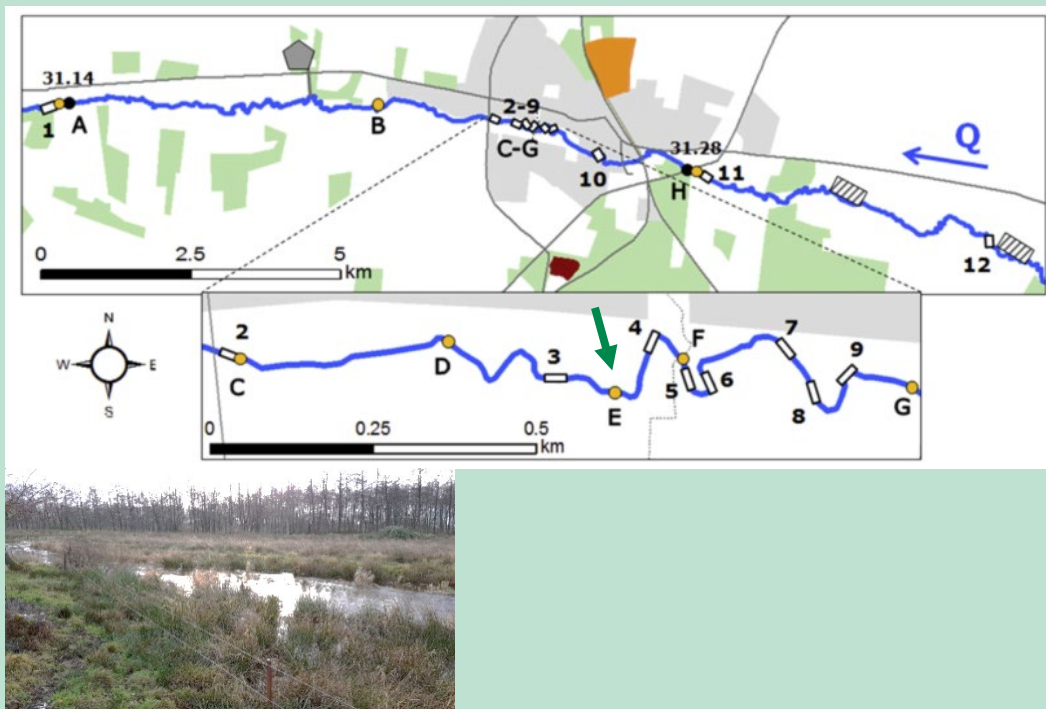
FIGUR 6.7. Situationsplan med Grindsted Å, målestation 31.28 (orange cirkel) (Miljøstyrelsen, 2018). Grøn stiplet firkant, syd for boring 114.1448, viser det udsnit, der ses på figur 4.8.

Grindsted Å er udvalgt til projektet, fordi:

- Det er en velkendt kildelokalitet med kendt forurening
- Der er påvist forurening med chlorerede opløsningsmidler i åen
- Der tidligere er foretaget flere undersøgelser i åen
- Grindsted Å er et grundvandsfødt vandløb
- Type 3 vandløb i henhold til vandplanen (stort vandløb)
- Vandføring er mellem 1.500-4.100 l/s (Miljøstyrelsen, 2018)

Ved målestation D er vandløbets bredde 8-12 m, mens vanddybden er ca. 0,5 m ved udtagningspunktet (Miljøstyrelsen, 2018). Fuldstændig opblanding var i (Miljøstyrelsen, 2018) opnået ved tværsnit E (grønne pil) ca. 150 m nedstrøms indsivningszonen (området mellem station F og station 4). Placeringen af de enkelte stationer ses på figur 6.8.

Type 3 vandløb (stort vandløb) karakteriseres bl.a. ved at have et oplandsareal > 100 km², vandløbsbredde > 10 m og en medianminiumsvandføring på 200-8.000 l/s (Miljøstyrelsen, 2004)

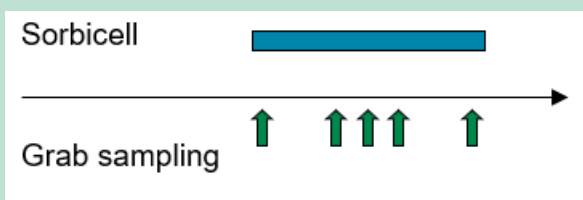


FIGUR 6.8. Situationsplan med Grindsted Å, målestation D. (modificeret fra Sonne et al., 2017). Foto viser området ved station D, hvor vandprøverne er udtaget. Den grønne pil viser, hvor der er fuldstændig opblanding jf. (Miljøstyrelsen, 2018).

Undersøgelser, Grindsted Å i Grindsted

Tidligere målinger har vist fuldstændig opblanding i vandløbet fra målestation E. I perioden for dette projekt var det ikke muligt på grund af oversvømmelse af arealet at komme til vandløbet ved målestation E. Vandprøverne, der derfor er udtaget længere nedstrøms ved målestation D. Placeringen af de enkelte målestationer ses på figur 6.8.

Der er i en periode fra 22. januar 2020 til 19. februar 2020 udført én prøvetagningsrunde af en måneds varighed. I løbet af denne prøvetagningsrunde er der udtaget 5 vandprøver (grab samples), to af runderne (2 og 5) som duplikatprøver i åen ved St. D samt opsat Sorbicell (4 stk.), jf. nedenstående figur 6.9



FIGUR 6.9. Prøvetagningsskema. Januar – februar 2020

Første vandprøvetagningsrunde er gennemført 22. januar 2020, og den sidste prøverunde er udført 19. februar 2020. Der er således udført 5 prøvetagninger med grab samples og én periode med Sorbicell.

Der findes en permanent målestation i Grindsted Å (St. 31.14), der måler vandstanden. På figur 6.7 ses placeringen af denne med den orange cirkel. Målestationen er placeret nedstrøms området, hvor forureningsfanen indsviver til Grindsted Å. Der er ikke udført vandføringsmålinger



ved St. D i forbindelse med udtagning af vandprøverne i forbindelse med dette projekt. I stedet er data for vandføring fra St. 31.14 anvendt.

Montage af Sorbicells i Grindsted Å blev udført ved at placere WW-50-montager i et metalbur (til højre). Luftslangen blev ledt til vandkanten sammen med befæstnings-/sikkerhedssnor. Installationen fungerede godt, og det viste sig, at buret skærmede montager fra grøde.



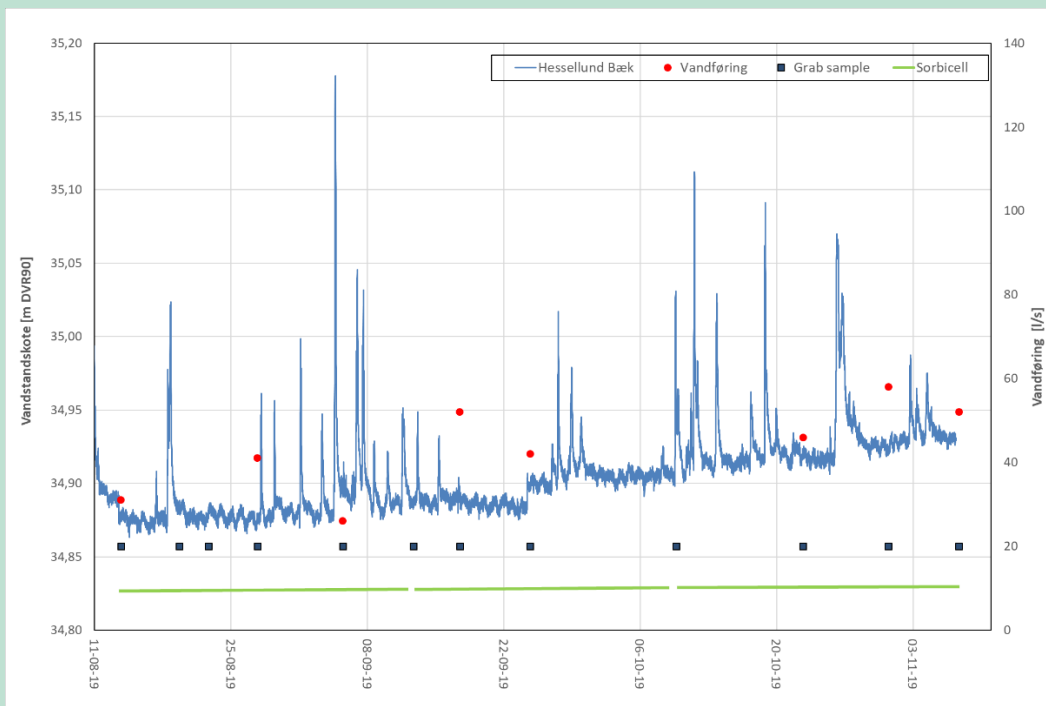
7. Resultater og diskussion

7.1 Hessellund Bæk, Karup

7.1.1 Vandføring og vandstand

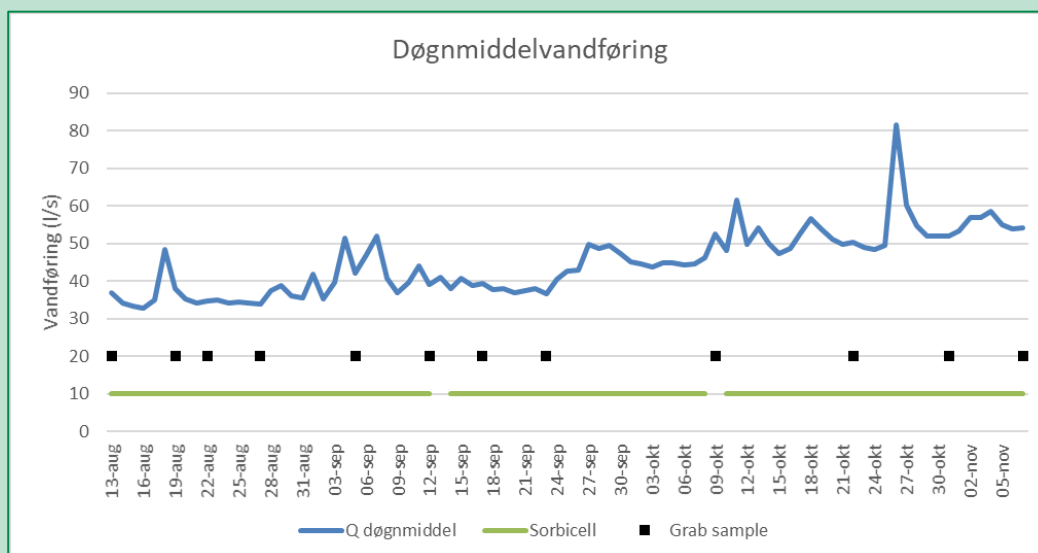
Der er udført 8 vandføringsmålinger i perioden fra august 2019 til november 2019. Vandføringsmålingerne (røde punkter) er udført samtidigt med prøvetagningerne med grab samples (sorte firkanter) i vandløbet (ved målestation ST.3) og er optegnet på figur 7.1 sammen med vandstandsmålinger (blå kurve). Der er på baggrund af vandføringsmålingerne udført med typen OTT MF pro beregnet en vandføring på mellem 26 og 58 l/s, med et gennemsnit på 42 l/s. Der findes ikke, ifølge vandløbssiden og Viborg kommunes hjemmeside, Q-H kurve (Vandføring-Højde-kurve) for Hessellund Bæk (Miljø- og Fødevareministeriet, 2017).

Af figur 7.1. ses, at vandstandsmålingerne viser markante, men kortvarige vandstandsstigninger ved nedbør i området. At vandstanden falder relativt hurtigt tilbage til samme niveau som før nedbør tyder på, at Hessellund Bæk har et lille opland i forhold til de andre testlokaliteter. Mellem perioderne med nedbør er vandstanden relativt stabil.



FIGUR 7.1. Vandstandslogning, vandføringsmålinger og grab sample i Hessellund Bæk.

På figur 7.2 er de estimerede døgnmiddelvandføringer (blå kurve) optegnet sammen med perioden for måling med Sorbicell (grønne streger) og tidspunkt for grab sample (sorte firkanter). Der er meget store variationer og dermed stor usikkerhed på bestemmelsen af døgnmiddelvandføringerne, da der er relativt dårlig sammenhæng mellem vandstand og vandføring i Hessellund Bæk. Det ses, at vandføringen stiger gennem måleperioderne for de tre runder.



FIGUR 7.2. Beregnede døgnmiddelvandføringer samt periode for Sorbicell og grab sample. Generelt er de fleste grab samples udtaget ved lave vandføringer og lav vandstand i bækken, undtagen grab sample d. 9. oktober, der er udtaget ved et af de højeste vandstandsmålinger på figur 7.1. Den høje vandføring betyder en lavere koncentration i vandløbet, hvilket også fremgår af analyseresultatet for den udtagne vandprøve (rød cirkel på figur 7.3). Det betyder, at resultaterne fra grab samples på denne lokalitet gennemsnitligt kan forventes at vise højere koncentrationer end Sorbicell-resultaterne, idet Sorbicell-resultaterne også repræsenterer perioder med højere vandføring i bækken og dermed lavere koncentrationer som følge af større fortynding i vandløbet (forudsat uændret kildestyrke).

7.1.2 Resultater af PFAS-analyser

Detaljerede analyseresultater fra Hessellund Bæk findes i henholdsvis bilag 2 (analyseresultater Sorbicell) og bilag 3 (analyseresultater grab samples).

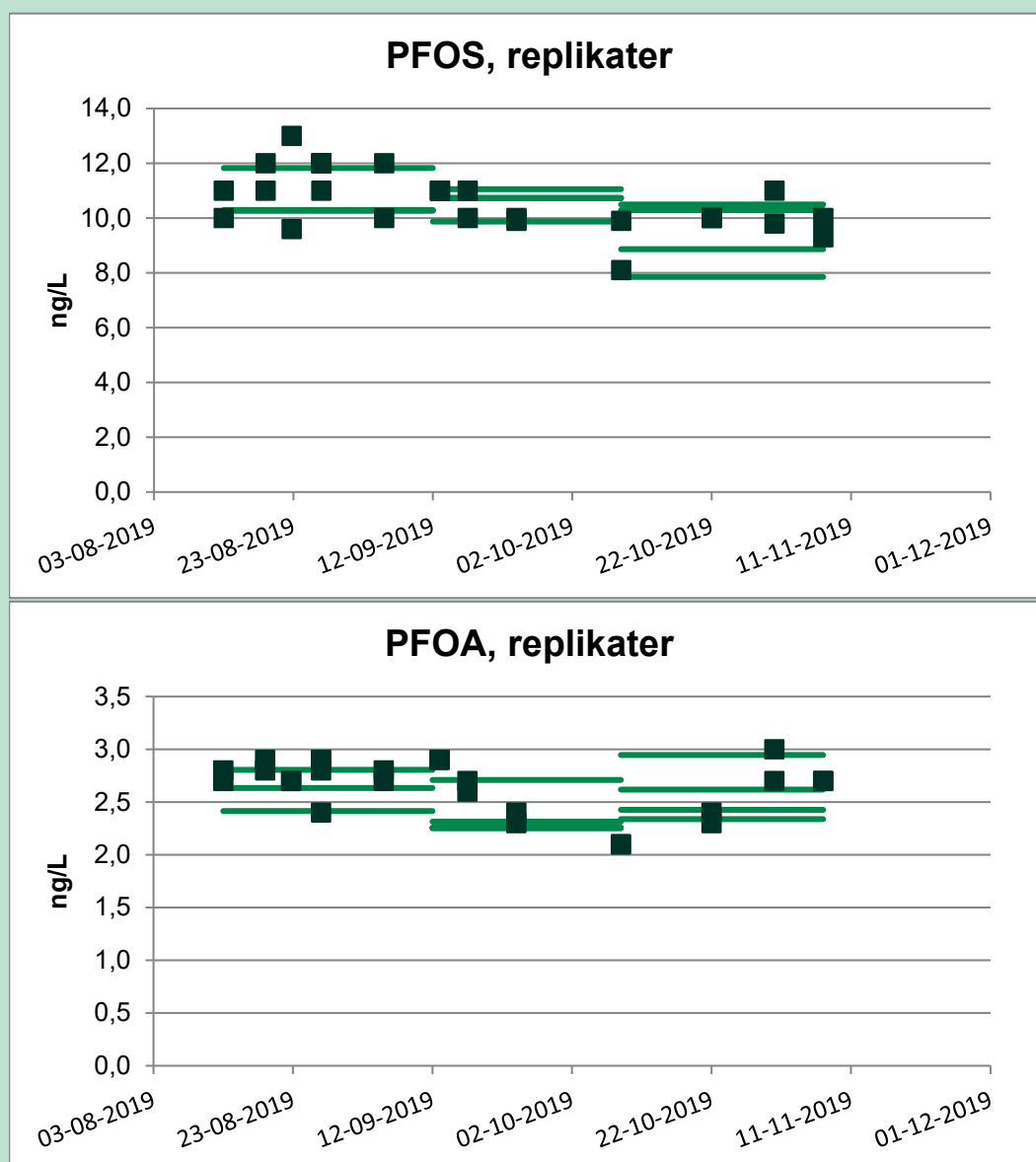
Indledningsvis kan det konstateres, at der blandt de 12 undersøgte PFAS-forbindelser er fund af 9 forbindelser i grab samples, og 7 af disse er også fundet i Sorbiceller. Der er således ikke påvist PFDA, PFNA, og PFOSA, hvorfor disse forbindelser ikke kommenteres yderligere.

For Sorbicell er der foruden ovennævnte forbindelser ikke påvist fund af PFBA og PFBS ved analyserne.

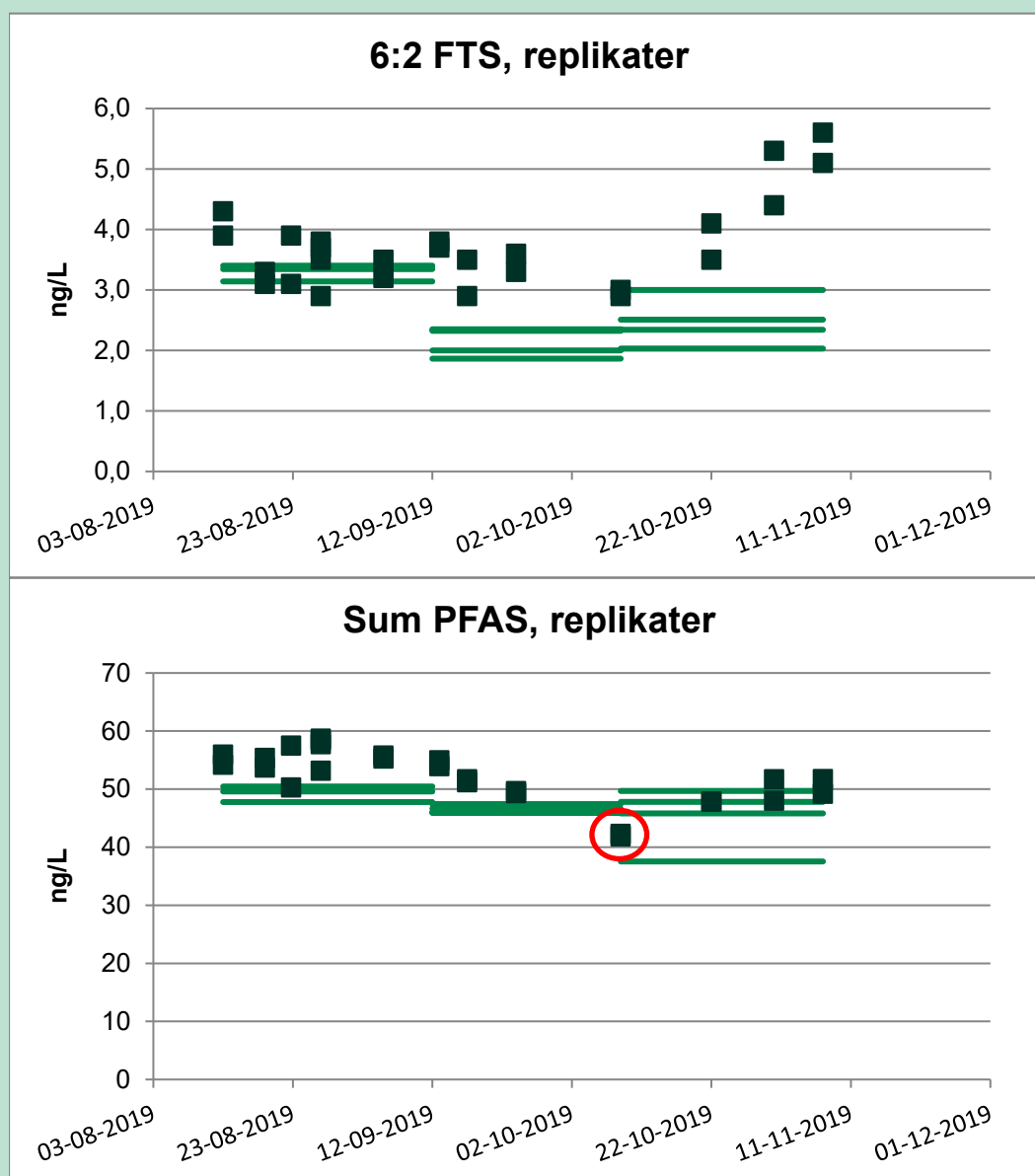
Detektionsgrænsen for hhv. grab sample og Sorbicell er på 0,0003 µg/l og 0,008-0,0006 µg/l.

Indholdet af PFBA og PFBS, der blev påvist i grab sample, var lavt, svarende til 2-5 gange detektionsgrænsen for Sorbisense-metoden.

I 7.3 er resultater for PFAS-forbindelser med fund i vandprøverne afbildet. Figurerne viser alle grab samples og samtlige 4 Sorbiceller (4 replikater). Sorbicell resultater er vist som en fuldoptrukken grøn streg over den aktuelle måleperiode. Grab samples er vist som punkter (sorte firkanter).



FIGUR 7.3. Plot af enkeltresultater for grab samples (sorte firkanter) og Sorbiceller (grøn linje).

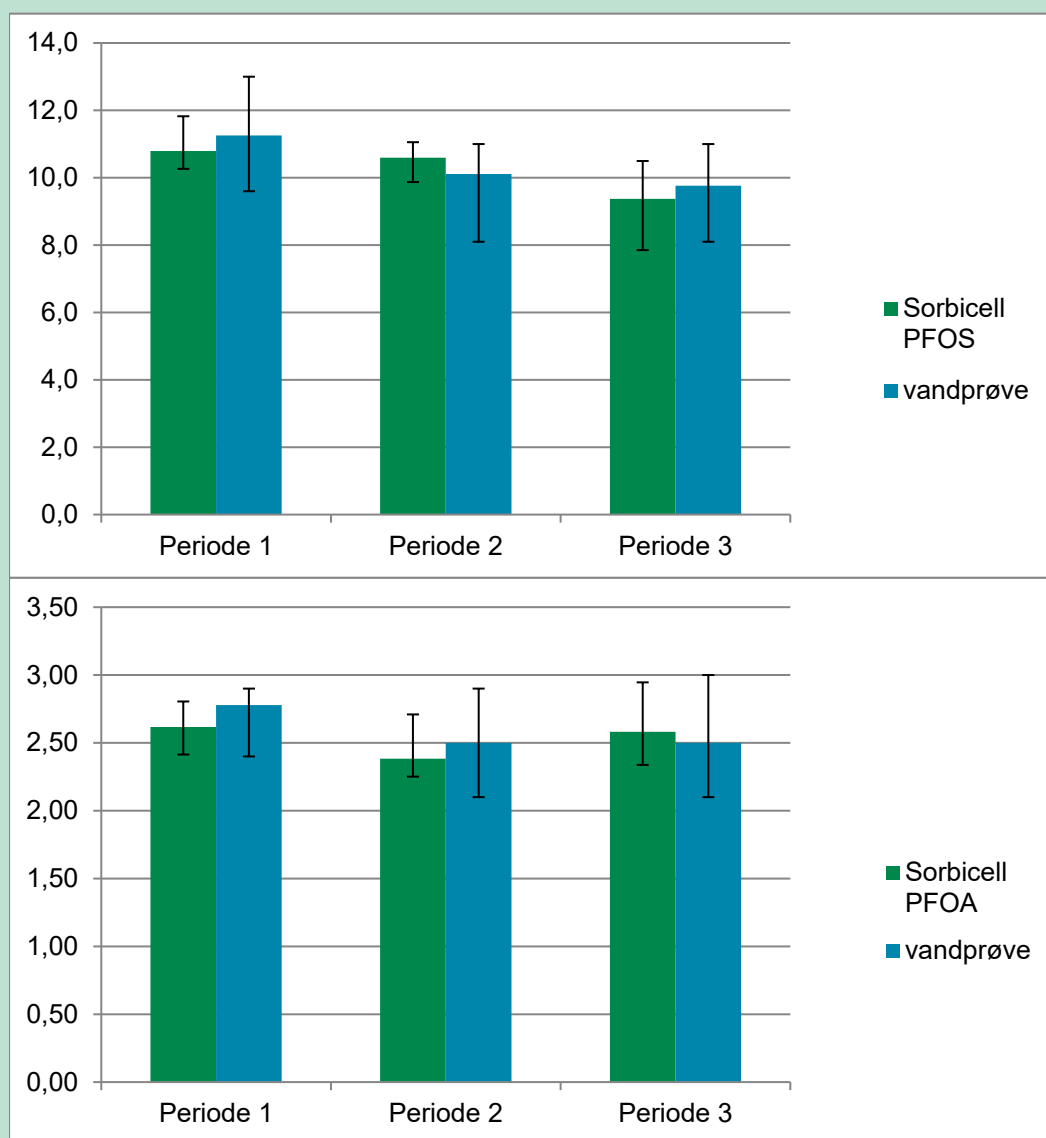


FIGUR 7.3. (fortsat) Plot af enkeltresultater for grab samples (sorte firkanter) og Sorbiceller (grøn linje). Den røde cirkel afspejler den laveste konc. ved den højeste vandføring i perioden. Resultater fra grab samples viser både spredning mellem replikater, som i dette tilfælde udtrykker en kombination af prøvetagnings- og analyseusikkerhed og tidsvariationer mellem de forskellige prøvetagningsdage, som foruden overstående også indeholder variationen i koncentration mellem de givne tidspunkter. Prøvetagningsusikkerhed omfatter i denne sammenhæng også de forskelle i koncentrationer, som de enkelte replikater kan have været udsat for, selvom de har været placeret med meget lille afstand i vandløbet. Den kombinerede prøvetagnings- og analyseusikkerhed (RSD) for grab samples kan på baggrund af replikaterne beregnes til 0,5-13% (gennemsnit 5 %). Sorbicell resultater viser på samme måde en kombineret prøvetagnings- og analyseusikkerhed (RSD, spredning mellem replikater) på 5-20% (gennemsnit 8,5%). Dag-til-dag variationen mellem grab samples indsamlet inden for en måned viste sig at være fra 15% til 64% (største koncentration kontra laveste koncentration) med det gennemsnit på 30% i måleperioden.

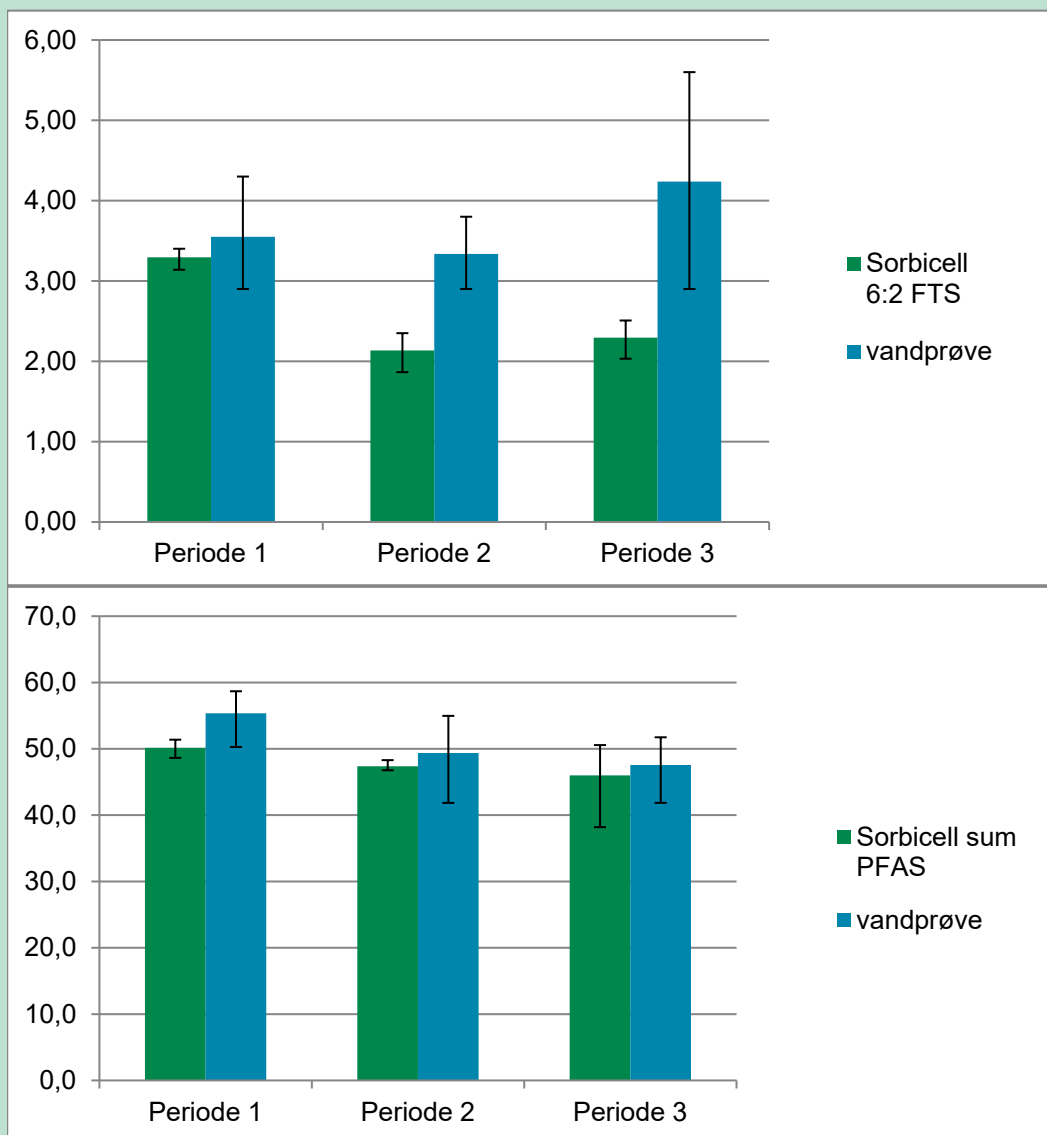
I figur 7.4 er gennemsnittet for grab samples og Sorbicell resultater sammenlignet i form af barplots. Minimum- og maksimumværdier er vist som lodrette streger for det enkelte resultatsæt.

Der ses for de tre perioder et betydeligt lavere indhold af 6:2 FTS i Sorbiceller, sammenlignet med grab sample. Det er ikke muligt entydigt at afgøre årsagen hertil. NIRAS har dog i en række opbevaringsforsøg (NIRAS, 2016) demonstreret, at der kan ske et fald i det samlede indhold af PFAS-forbindelser (21 stoffer) ved henstand i vandprøver over perioder længere end 14 dage. Det lavere fund i Sorbiceller af 6:2 FTS kan hænge sammen med, at 6:2 FTS er en precursor, der i modsætning til "dead end" PFAS-forbindelser kan omdannes. For de 12 PFAS-forbindelser, der er analyseret, er der to precursorer, 6:2 FTS og PFOSA, mens de øvrige 10 forbindelser er "dead end" stoffer, der ikke kan omdannes (VMR, 2018. Regionernes Videnscenter for Miljø og Ressourcer).

For PFHxS ses et generelt højere indhold i Sorbiceller, sammenlignet med grab samples, hvilket kan forklares, hvis der findes ukendte precursorer i vandet, der i løbet af måleperioden og dermed opholdet på adsorbenten kan omdannes til "dead end" stoffet PFHxS. Grafer med tidsplot for alle PFAS-forbindelser findes i bilag 3.



FIGUR 7.4. Plot af resultater for grab samples (vandprøver) og Sorbicell. Figurer viser middelværdi og målte min.- maks.-spredning for henholdsvis Sorbicell og grab samples (ng/l).

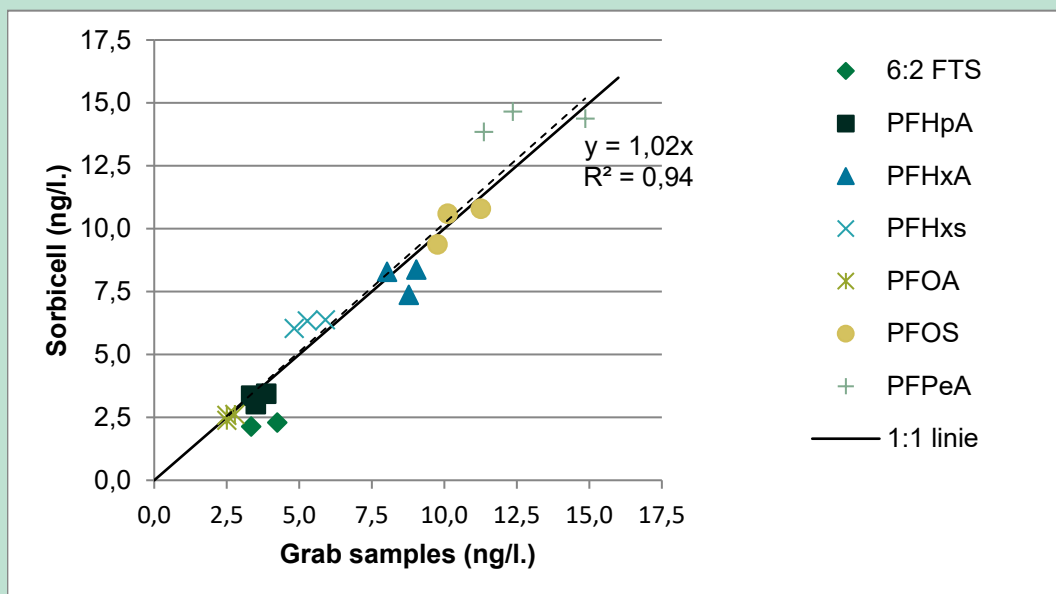


FIGUR 7.4. (fortsat) Plot af resultater for grab samples (vandprøver) og Sorbicell. Figurer viser middelværdi og målte min.- maks.-spredning for henholdsvis Sorbicell og grab samples (ng/l).

Det ses en tendens til, at Sorbisense-metoden viser en lavere gennemsnitlig koncentration af de enkelte PFAS-forbindelser. Tendensen er at finde i alle tre måleperioder og bekræfter forventningen, jf. afsnit 5.1.1., hvor det er illustreret, at de enkelte grab samples tilfældigvis er udtaget ved lav vandføring/vandstand i bækken.

Den 9. oktober 2019 adskiller sig dog fra dette, fordi den ene grab sample er udtaget ved høj vandstand og vandføring i bækken, hvilket hænger fint sammen med figur 7.3, hvor det ses, at indholdet af PFAS (12 MST) som den eneste er under indholdet i Sorbicell (se rød cirkel på figur 7.3.).

I figur 7.5 er middelværdier for grab samples og Sorbicell-prøver afbildet som et korrelationsplot af middelværdier i måleperioden.



FIGUR 7.5. Sammenhængende værdier af PFAS-koncentrationer i grab samples og målt med Sorbiceller. Resultater for forbindelser, som er påvist i begge typer prøver.

Figuren viser, at der for de 8 påviste forbindelser er en særdeles god overensstemmelse (hældning = 1,02, $R^2 = 0,93$) mellem resultaterne opnået med de to metoder.

7.1.3 Diskussion

De fleste af de undersøgte PFAS-forbindelser er påvist i alle prøver (Sorbicell og grab samples) i relativt lave og konstante koncentrationer. Med udtagelse af PFBA og PFBS ses resultater for gennemsnitsværdier for grab samples og Sorbicell at udvise en tydelig sammenhæng (fig. 7.5).

Variationen i forureningsindholdet mellem de forskellige prøvetagningstidspunkter for grab samples inden for en periode på én måned var op til 64 % med en gennemsnitlig forskel på 30 %.

Til sammenligning er den kombinerede prøvetagning og analyse usikker (RSD, spredning mellem replikater) for grab samples på 0,5-13 % og for Sorbicell på 5-20 %.

Forsøgene bekræfter antagelsen om betydelig variation i koncentrationer i overfladevand, og at usikkerheden forbundet med grab samples primært er knyttet til det tidspunkt, hvor prøven udtages. Forsøgene viser, at hvis der kun udtages én grab sample, der skal repræsentere forureningsindholdet i Hessellund Bæk, vil resultatet kunne variere med 64 % eller mere, afhængigt af tidspunktet. Endnu større variationer kan forventes, hvis der prøvetages i zoner uden fuldstændig opblanding eller i situationer med svingende kildestyrke.

Detektionsgrænsen for grab sample og Sorbicell er hhv. 0,0003 µg/l og 0,008-0,0006 µg/l. Årsagen til, at PFBA og PFBS ikke påvises i Sorbicell, kan ikke afgøres i de foreliggende forsøg, men en mulig årsag kan være den lave koncentration, der blev påvist i grab samples, svarende til 2-5 gange detektionsgrænsen på Sorbicell-metoden. En anden mulighed er, at disse PFAS-forbindelser er de mest kortkædede og mest vandopløselige af de undersøgte stoffer. Det kan eventuelt påvirke affiniteten til adsorbenten (VMR, 2018). Som nævnt har NIRAS tidligere påvist, at visse PFAS-forbindelser kan omdannes ved henstand i vandige matrixer. Dette er selvsagt også en mulighed for PFBA og PFBS, der ved forsøget havde den største procentvise ændring efter 14 dages opbevaring. De øvrige 10 PFAS forbindelser var ændringen efter hhv. 14 dage og op til 3 måneder inden for analyseusikkerheden på 30 % (NIRAS, 2016). For PFOS og derivater heraf, som på nuværende tidspunkt er de eneste med et kriterium for overfladevand, er der en tilfredsstillende genfindelse på Sorbiceller, jf. figur. 7.4. og 7.5.

Måleresultaterne tyder på, at Hessellund Bæk primært er grundvandsfødt med korte "spikes" som følge af nedbør. Det er i tidligere forsøg med piezometer vist, at bækken har grundvandskontakt (Lindof A.M. et al., 2019). For Hessellund Bæk er der en stigende vandføring igennem de tre måleperioder. Såfremt kildestyrken er konstant, vil det medføre en faldende koncentration gennem perioden, hvilket stemmer overens med, at summen af PFAS ses at falde fra måleperiode 1 til måleperiode 3. Samme tendens ses for PFOS, mens indholdet af PFOA og 6:2 FTS ikke har samme tendens, hvilket kan hænge sammen med omdannelse af precursorer i Sorbicellen som tidligere anført.

Resultater viser, at måling med Sorbiceller kan være et brugbart alternativ til grab samples, idet undersøgelsen dog også har vist, at der for enkelte PFAS-forbindelser kan være måletekniske udfordringer. Det anbefales derfor, at der forud for brug af Sorbisense-teknologien foretages en test for bl.a. genfindning af de aktuelle stoffer, såfremt det ikke tidligere er dokumenteret. På nuværende tidspunkt er det kun PFOS og derivater heraf, der er kriterium for i overfladevand, og PFOS har som nævnt tilfredsstillende resultater på Sorbicell.

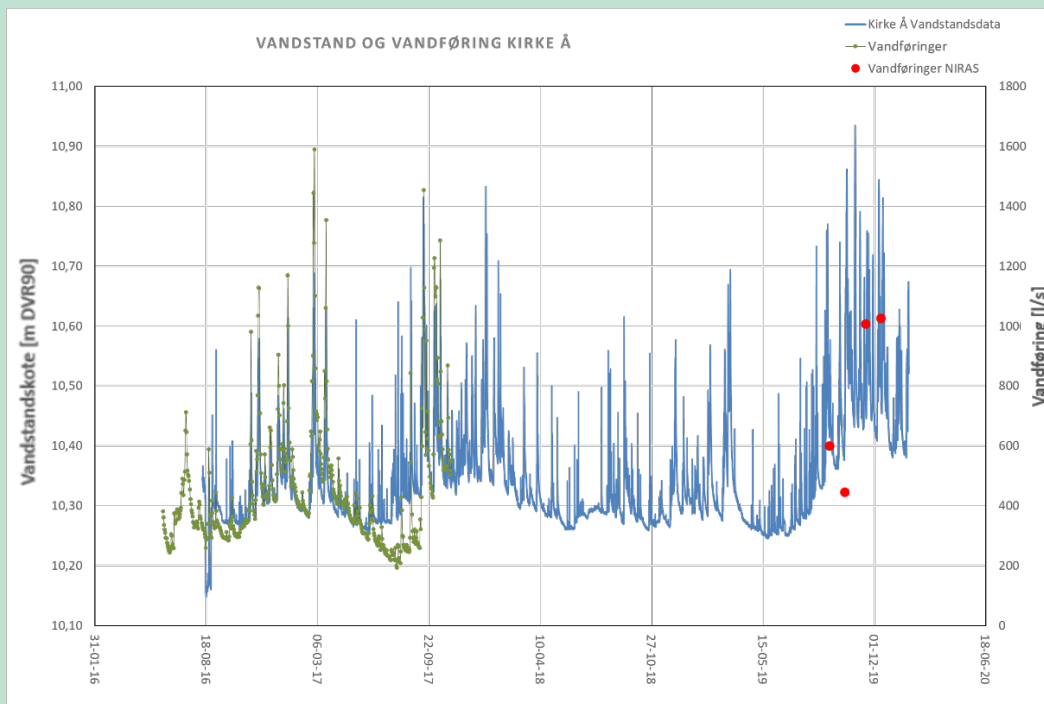
Installation af Sorbicellerne i Hessellund Bæk var problemfrit. Forløbet viste dog, at man skal være opmærksom på specielt store mængder af okker og blade ved løvfald. Dette kan dels afhjælpes ved at sætte et bladfang op opstrøms samleren eller ved at dække montagen med en filterstrømpe, eller ved at placere monteringen i metalbur, som f.eks. blev brugt ved Grindsted Å, se fotos i afsnit 6.3 og 9. Okker kan nødvendiggøre regelmæssigt tilsyn.

7.2 Kirke Å, Skjern

7.2.1 Vandføring og vandstand

Der er udført fire vandføringsmålinger i undersøgelsesperioden fra september til december 2019. Vandføringsmålingerne er udført samtidig med prøvetagningerne i vandløbet ved VA2. Der er på baggrund af vandføringsmålinger udført med typen OTT MF pro beregnet en vandføring på mellem 446 og 1.026 l/s med et gennemsnit på 770 l/s. Dette stemmer fint overens med tidligere målinger fra nærliggende målestation 25.45, der svinger mellem 200 og 1.600 l/s for Kirke Å ifølge data fra Ringkøbing-Skjern Kommune. Vandføringsmålinger (grøn kurve) og vandstandsmålinger (blå kurve) fra St. 25.45 (Vandløbssiden, 2020) er indtegnet på nedenstående figur 7.6. Vandføringsmålinger udført i forbindelse med dette projekt er ligeledes indtegnet med røde punkter på nedenstående figur 7.6.

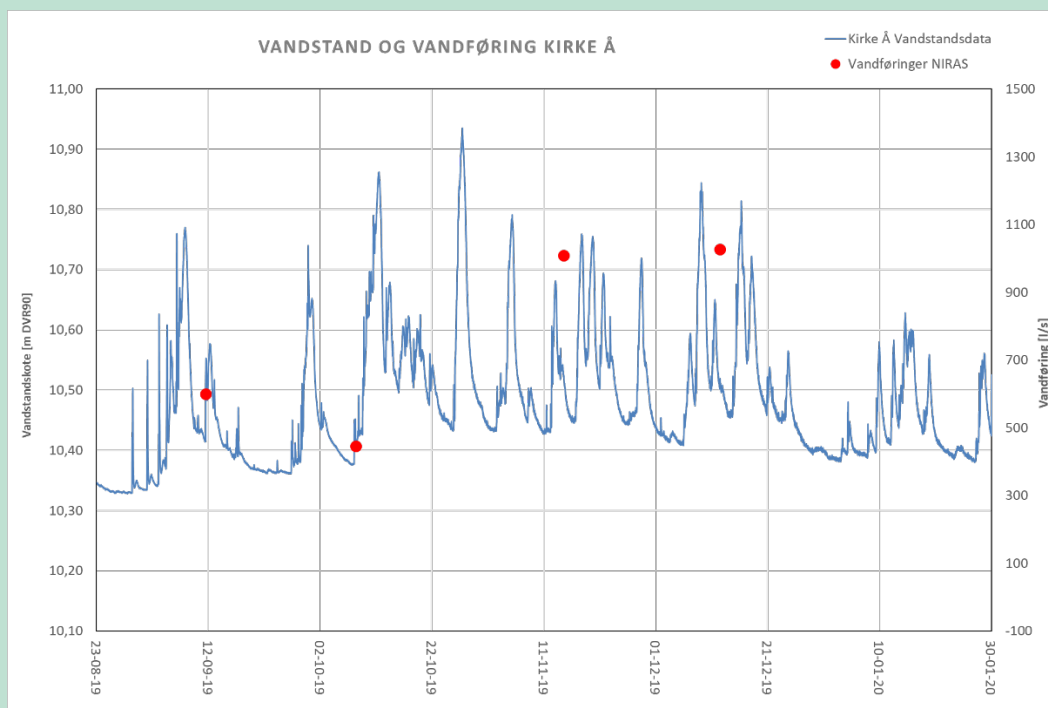
Det ses af nedenstående figur, at der er tendens til, at der i sommerperioderne er lavere vandstand, og ved lavere vandføring i vinterhalvåret med mere nedbør stiger vandstanden og vandføringen. Dette er særligt tydeligt i perioden for dette projekt, hvor der i den sidste halvdel (de sidste to målerunder) var betydeligt mere nedbør. I den forbindelse blev området omkring Kirke Å og den nærliggende bro oversvømmet. Det ses ligeledes, at den høje vandstand ikke er set i så lang en periode siden 2016.



FIGUR 7.6. Vandstandslogning og vandføringsmålinger i Kirke Å fra januar 2016 til juni 2020.

I måleperioden fra september til december 2019 var der således i forhold til de tidligere år en meget høj vandstand og vandføring i Kirke Å, jf. figur 7.6.

På figur 7.7 ses vandstanden (blå kurve) og de målte vandføringer (røde punkter) i Kirke å i måleperioden. Kirke Å er modsat Hessellund Bæk ikke så dynamisk, og en regnhændelse har en længere indvirkning på vandstanden og dermed også vandføringen.



FIGUR 7.7. Vandstandslogning og vandføringsmålinger i Kirke Å i undersøgelsesperioden.

7.2.2 Resultater for måling af vinylchlorid – Kirke Å

Tidligere målinger for vinylchlorid i Kirke Å har vist koncentrationer fra ca. 0,02- 0,051 µg/l (Miljøstyrelsen, 2018).

Ved de gennemførte målinger i dette projekt blev der foretaget 3 måleserier over tre måneder nedstrøms udstrømningsområdet til åen, jf. afsnit 6.2. Der er udtaget og analyseret i alt 13 grab samples som triplikater og 6 Sorbicell som duplikater i dette projekt. Resultatet af de gennemførte målinger og analyser er anført i nedenstående tabeller 7.1 og 7.2 for henholdsvis grab samples og Sorbicell-prøver.

Detaljerede analyseresultater fra Kirke Å findes i henholdsvis bilag 5 (analyseresultater Sorbicell) og bilag 6 (analyseresultater grab samples).

TABEL 7.1. Resultat for analyse for vinylchlorid i grab samples. Kirke Å. Til sammenligning er miljøkvalitetskravet for vinylchlorid 0,05 µg/l (Miljøstyrelsen, 2017).

Udtagningsdato	Prøvemærke	Vinylchlorid ug/l
11-09-2019	VA2-1-a	0,023
	VA2-1-b	0,026
	VA2-1-c	0,025
	VA2-1-d	0,024
	VA2-1-e	0,025
	VA2-1-f	0,022
19-09-2019	VA2-2-a	0,030
	VA2-2-b	0,028
01-10-2019	VA2-3-a	-
	VA2-3-b	-
22-10-2019	VA2-5-a	-
	VA2-5-b	-
25-10-2019	VA2-6-a	0,021
	VA2-6-b	-
31-10-2019	VA2-7-a	-
	VA2-7-b	-
18-11-2019	VA2-9-a	-
	VA2-9-b	-
25-11-2019	VA2-10-a	-
	VA2-10-b	0,024
02-12-2019	VA2-11-a	0,023
	VA2-11-b	0,022
06-12-2019	VA2-12-A	-
	VA2-12-B	-
12-12-2019	VA2-13-a	-
	VA2-13-b	-

- : Ikke påvist, dvs. mindre end detektionsgrænsen på 0,02 ug/L

TABEL 7.2. Resultat for analyse for vinylchlorid for Sorbicell. Kirke Å. Til sammenligning er kvalitetskriteriet for vinylchlorid 0,05 µg/l (Miljøstyrelsen, 2017).

Prøvetagning, start	Prøvetagning, slut	Vandmængde (beregnet) liter	Vandmængde (feltvolumen) liter	Vinylchlorid µg/rør	Vinylchlorid µg/l
11-09-2019	08-10-2019	0,197	0,170	< 0,1	< 0,5
11-09-2019	08-10-2019	0,152	0,170	< 0,1	< 0,7
11-09-2019	08-10-2019	0,155	0,145	< 0,1	< 0,6
08-10-2019	14-11-2019	0,258	0,190	< 0,1	< 0,4
08-10-2019	14-11-2019	0,273	0,200	< 0,1	< 0,4
08-10-2019	14-11-2019	0,241	0,200	< 0,1	< 0,4
08-10-2019	14-11-2019	0,274	0,244	< 0,1	< 0,4
14-11-2019	12-12-2019	0,199	0,128	< 0,1	< 0,5
14-11-2019	12-12-2019	0,205	0,13	< 0,1	< 0,5
14-11-2019	12-12-2019	0,173	-	< 0,1	< 0,6
14-11-2019	12-12-2019	0,0846	0,13	< 0,1	< 1

Koncentrationen af vinylchlorid i såvel grab samples som Sorbiceller har overvejende ligget på niveau eller under detektionsgrænsen for begge metoder. Det er af samme grund valgt at undlade en grafisk præsentation af data i denne rapport. Gennemsnitskoncentrationer af vinylchlorid målt med Sorbicell var i alle prøver under metodens detektionsgrænse på 0,4 -1 µg/L. Det betyder, at det samlede resultat af prøvetagning med Sorbicell og analyse for vinylchlorid ikke er følsomt nok til at kunne påvise stoffet i dette koncentrationsområde.

For grab samples er analysemetodens detektionsgrænse på 0,02 µg/L for vinylchlorid. Som det fremgår af tabel 7.1, er der påvist vinylchlorid i 5 ud af de 11 gange, der blev udtaget grab samples i Kirke Å med maksimumkoncentrationer op til 0,030 µg/L. I de resterende grab samples er indholdet af vinylchlorid under analysemetodens detektionsgrænse.

7.2.3 Diskussion

På grund af lave koncentrationer og en højere detektionsgrænse for Sorbisense-metoden er det ikke muligt at lave en egentlig kvantitativ sammenligning mellem de to prøvetagningsmetoder. Sorbiceller kunne ikke detektere vinylchlorid på noget tidspunkt.

Analyseresultaterne for grab samles dokumenterer, at analysemetoden kan håndtere koncentrationer under kvalitetskriteriet for vinylchlorid. Målinger med udtagning som grab samples i Kirke Å har dokumenteret, at prøver udtaget på 11 forskellige tidspunkter i perioden fra den 11. september til den 12. december 2019 ikke har udvist koncentrationer af vinylchlorid, som overskrider vandkvalitetskriteriet. Koncentrationerne ved grab samples udviser god reproducerbarhed ved dobbeltbestemmelse.

Det kan konstateres, at indhold af vinylchlorid i Kirke Å var lidt lavere end forventet fra tidligere undersøgelser. Tidligere målinger for vinylchlorid i Kirke Å har således vist koncentrationer fra ca. 0,02- 0,051 µg/l, (Miljøstyrelsen, 2018). Dette kan skyldes en varierende kildestyrke og/eller den ekstremt høje vandføring i åen i måleperioden.

Montage af Sorbicellerne i Kirke Å blev udført ved en bro. Installationen fungerede generelt godt, men løb ved en enkelt lejlighed ind i problemer, idet luftslangen blev oversvømmet, som følge af stærkt stigende vandstand. Blokering af luftslangen medfører, at prøvetagningen stopper.

7.3 Grindsted Å, Grindsted

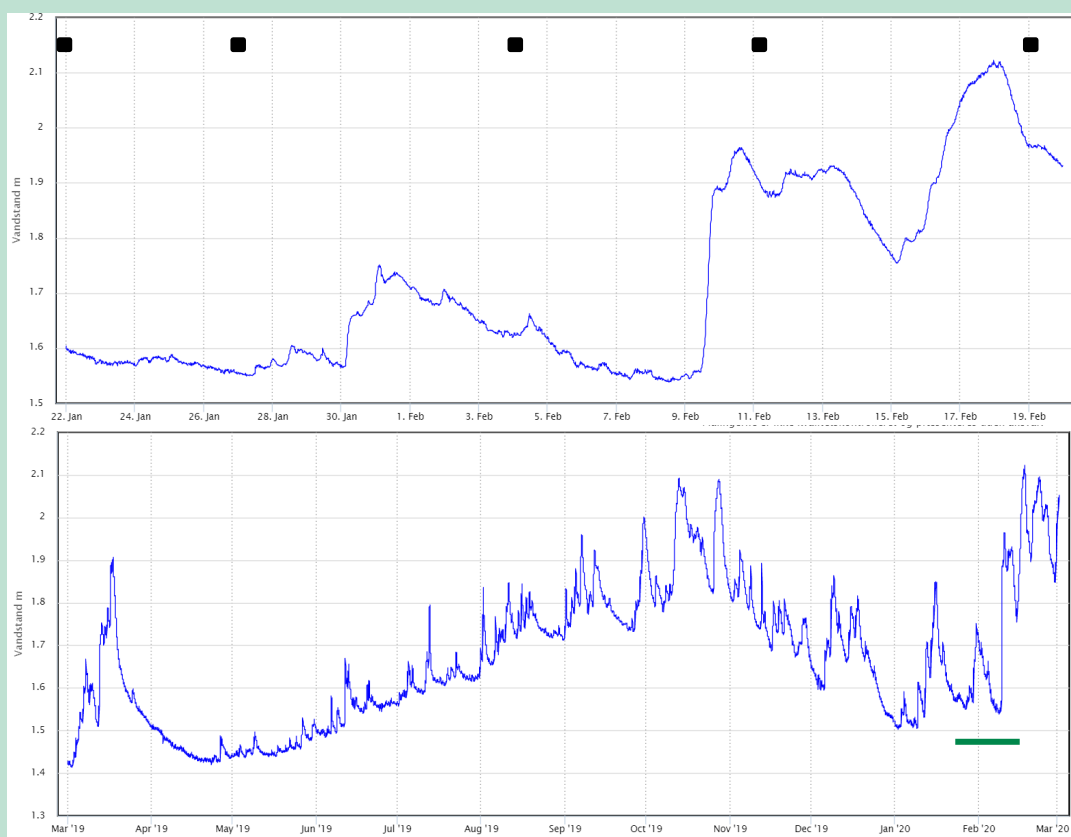
Affødt af resultaterne fra Kirke Å blev der i januar/februar 2020 gennemført en enkelt måleperiode i Grindsted Å. Baggrunden var et ønske om at foretage målinger på en lokalitet med forventet højere koncentrationer af vinylchlorid.

Mellem målingerne i Kirke Å og i Grindsted Å havde et udviklingsarbejde desuden muliggjort den måletekniske detektionsgrænse for Sorbisense-metoden.

7.3.1 Vandføring og vandstand

Der er ikke udført vandføringsmålinger i Grindsted Å i forbindelse med prøvetagningerne. Fra 2012 til 2015 har vandføringen varieret mellem 1.500-4.100 l/s ved målestation 31.28 (Miljøstyrelsen, 2018).

Nedenfor ses figur 7.8. med vandstandsmålinger ved station 31.14 i måleperioden (Vandløbs-siden, 2020), da station 31.28 nærmest målestation VA2 ved måleperioden var nedlagt.



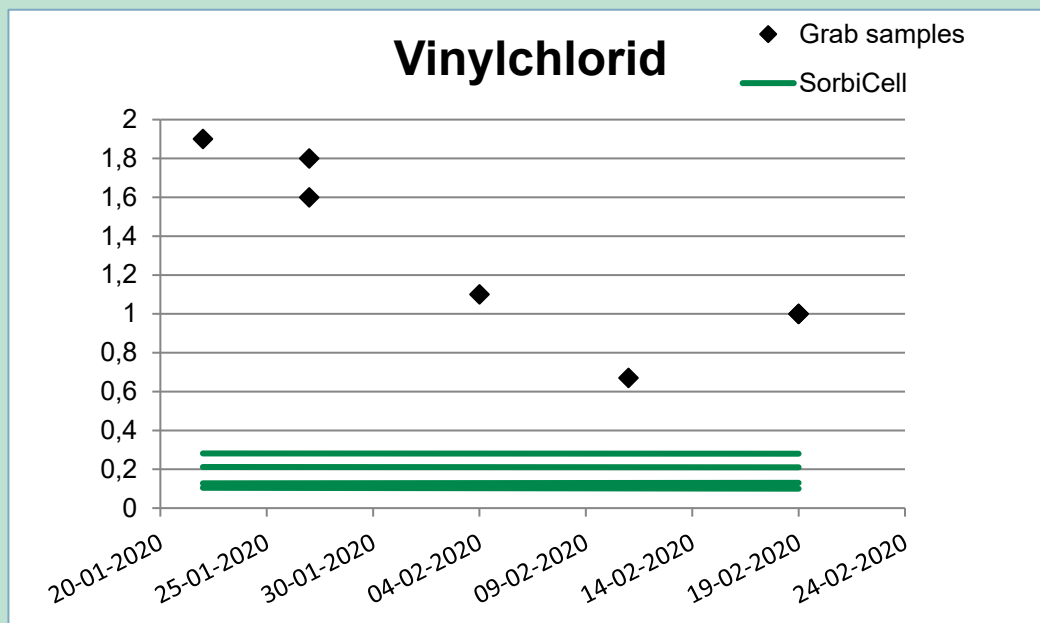
FIGUR 7.8. Grindsted Å. Vandstandslogning (St. 31.14) øverst i måleperioden februar/marts 2020 med tidspunkter for grab sample (sorte firkanter). Nederst ses hele perioden fra marts 2019 - marts 2020. Måleperiode på prøvetagning er på den nederste figur markeret med grøn streg.

På figur 7.8 er vandstanden (blå kurve) optegnet sammen med perioden for Sorbicell (grøn streg) og tidspunkt for grab sample (sorte firkanter). Det ses, at de 3 første grab samples alle er udtaget ved lave vandstande modsat prøver fra den 11. feb. og 19. feb., hvor der er højere vandstand. Det afspejles også i analyseresultaterne, hvor der påvises de laveste koncentrationer i perioder med høj vandstand.

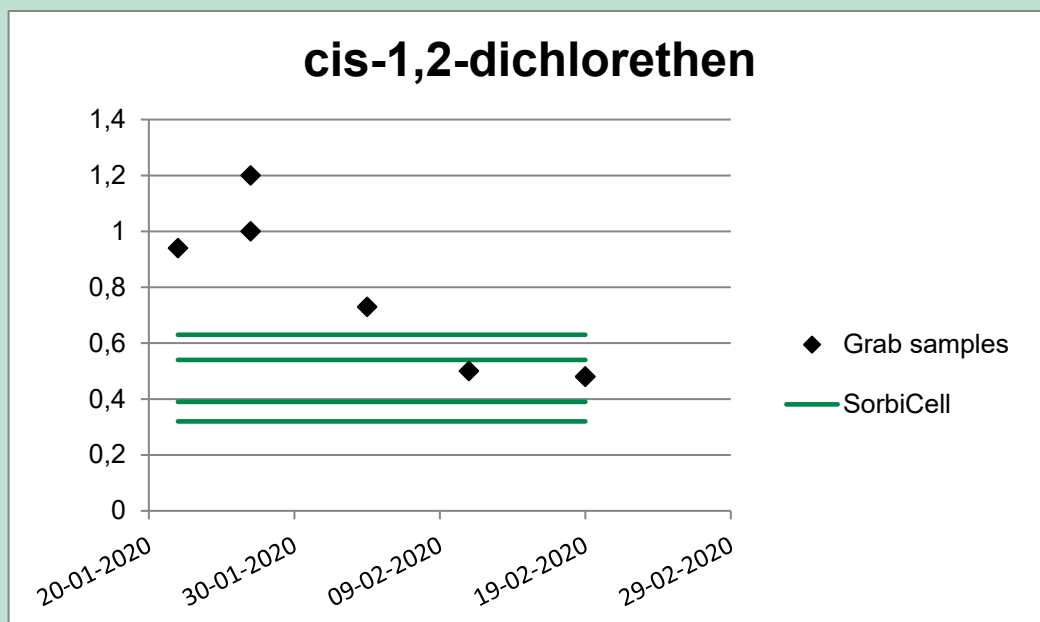
Hvis man sammenligner måleperioden (øverste graf) med hele perioden fra marts 2019 til marts 2020 (nederste graf) synes måleperioden at være repræsentativ for vandløbet med både lav og høj vandstand.

7.3.2 Resultater for måling af vinylchlorid og cis-DCE – Grindsted Å

Analyseresultater fra henholdsvis Sorbicell og grab samples er vist i bilag 7 og 8. Målingerne viser, at der er påvist et indhold af vinylchlorid i grab samples på 0,6 – 2,0 ug/l, mens cis-1,2-dichlorethen er påvist med et indhold af 0,4 – 1,2 ug/l.



FIGUR 7.9. Koncentrationer af vinylchlorid for hhv. grab samples og langtidsmålinger med Sorbiceller.



FIGUR 7.10. Koncentrationer af cis-DCE for hhv. grab samples (vandprøver) og langtidsmålinger med Sorbicell.

Gennemsnitsmålingerne med Sorbicell viser tilsvarende en koncentration af vinylchlorid på 0,1 – 0,3 ug/l for de fire replikater med en middelværdi på 0,18 ug/l. Indhold af cis-DCE målt med Sorbicell er målt til 0,3 – 0,6 ug/l for de fire replikater med en middelværdi på 0,5 ug/l.

Den 11. feb. 2020 og 19. feb. 2020, hvor der er de højeste vandstande i forhold til de øvrige prøvetagningsdage, jf. figur 7.8, er der forventeligt også påvist nogle af de laveste koncentration af vinylchlorid og cis-DCE.

Dag-til-dag variationen i forureningsindholdet for vinylchlorid mellem grab samples indsamlet inden for en måned viste sig at være op til 95 % (største koncentration kontra laveste koncentration) med et gennemsnit på 36 %.

7.3.3 Diskussion

Der ses store tidlige variationer på koncentration af vinylchlorid i grab samples, og der observeres et fald af koncentrationer over tid. Dette skyldes sandsynligvis den stigende vandstand i måleperioden, jf. figur 7.8. Koncentrationsvariationer over tid er større end i Hessellund Bæk, hvor forureningstilstrømning tilsyneladende er mere homogen og variationerne mere kortvarige.

Variationen i forureningsindholdet for vinylchlorid mellem de forskellige prøvetagningspunkter for grab samples inden for måleperioden på ca. én måned var op til 95 % med et gennemsnitligt RSD på 36 %. Dette bekræfter således antagelsen om betydelige variationer i koncentrationer i overfladevand, og at usikkerheden forbundet med grab samples primært er knyttet til det tidspunkt, hvor prøven udtages.

Vinylchlorid og cis-DCE blev påvist i Grindsted Å med Sorbicell, dog i lavere koncentrationsniveauer end fundet ved grab samples. Det vurderes, at Sorbicell underestimerer koncentrationen af cis-DCE og især vinylchlorid. Årsagen hertil skal sandsynligvis søges i ringere affinitet af vinylchlorid til den polymer, som udgør adsorbenten i Sorbicell. United States Environmental Protection Agency (ref. 2010) påviste således lavere genfinding for vinylchlorid (65 %) efter applikation og ekstraktion på adsorbenter, sammenlignet med andre chlorerede forbindelser (79-115 %).

Andre undersøgelser har vist, at Sorbicell giver troværdige resultater for vinylchlorid ved måling i grundvand i højere koncentrationsintervaller på 10 - 100 ug/l, men undervurdering tæt på detektionsgrænsen (Peekel, A.F. et al., 2009). Endelig har erfaringer fra andre undersøgelser i overfladevand vist, at Sorbiceller og grab samples giver sammenlignelige resultater for di-, tri- og tetrachlorethener, også over længere prøvetagningsperioder (uger til måneder) (Demougeot-Renard H. et al., 2017).

Samlet set viser resultaterne fra Kirke Å og Grindsted Å, at Sorbisense-metoden på nuværende tidspunkt næppe er velegnet til måling af vinylchlorid i vandløb. Det har ikke været muligt at finde egnede testlokaliteter for andre chlorerede forbindelser som f.eks. tri- og tetrachlorethen.

Anvendelse af Sorbisense-metoden til også at omfatte vinylchlorid vil kræve videreudvikling af Sorbisense-metoden.

8. Sammenstilling af metoder og økonomi

I dette kapitel er der opstillet en økonomisk sammenligning af Sorbisense-metoden og grab samples.

De økonomiske beregninger inkluderer omkostninger til udstyr, transport, mandskabstimer (honorar) samt analyser.

Fordele og ulemper ved de to prøvetagningsmetoder anvendt til repræsentativ vandprøvetagning i vandløb er sammenfattet herunder i tabel 8.1

TABEL 8.1. Fordele og ulemper ved de to forskellige prøvetagningsmetoder

Metode	Fordele	Ulemper
Grab samples	• Enkel prøvetagningsmetode. • Lille tidsforbrug i felten. • Begrænsede krav til udstyr • Hurtig oplæring af prøvetager. •	• Korttidsmåling (øjebliksbillede), der kan være vanskelig at sammenligne med det årgennemsnitlige kvalitetskrav. • Kan kræve et større antal prøver for at opnå tilstrækkelig viden om gennemsnit.
Sorbicell	• Enkel opsætning af prøveudtagningsudstyr. • Tidsproportional prøvetagning. • Mulighed for måleperioder op til en måned.	• Ikke indskrevet i nuværende metodestandarder på miljøområdet. • Ikke velegnet ved alle stoffer (herunder flygtige stoffer). • Volumenafhængige detektionsgrænser, der kan medføre forhøjelse af detektionsgrænsen. • Uafklarede forhold omkring evt. omdannelse af stoffer i opsamlingsperioden. • Risiko for, at vandprøver ikke repræsenterer hele måleperioden (f.eks. ved tilstopning). • Flowet gennem Sorbiceller afhænger af vandtryk over denne, dvs. flow er styret af vanddybden.

De økonomiske sammenligninger er gennemført for tre scenarier, der spænder fra prøvetagningen i tre perioder på hhv. 1 måned, 3 måneder og 12 måneder. Dette skal ses i lyset af, at de generelle miljøkrav for forurenende stoffer i overfladevand typisk er årgennemsnit, jf. afsnit 2.1. Sammenligningen anvender som model et undersøgelsesprogram med én grab sample hver uge og én Sorbicell pr. måned.

Grunden til, at der medtages scenarier på 1 måned og 3 måneder, som vil betyde, at der ikke indsamles prøver over hele året, er, at hvis de hydrologiske forhold taler for det, kan der argumenteres for, at den højeste forureningskoncentration i det pågældende vandløb kan forventes ved laveste vandstand/vandføring i sommermånederne. Dette vil betyde en worst case vurdering af forureningspåvirkningen.

Beregningerne inkluderer ikke honorarer og udstyr til opsætning/måling af vandstand eller vandføring. Disse målinger kan det dog anbefales især til vurdering af tidspunktet for udtagning af grab sample.

Der er anvendt en række forudsætninger ved beregningerne:

- Afstanden til prøvestedet er sat til 35 km hver vej, svarende til i alt 1,5 times transporttid pr. prøvetagning inkl. pakning og tømning af bil samt håndtering af prøveemballage og analysebestilling. Omkostning til transport pr. prøvetagning er således sat til 3,5 kr./km x 70 km = 245 kr.
- Honoraromkostningen pr. time i forbindelse med prøvetagningen er sat til 650 kr./time.
- Analyseomkostninger er forskellige for de to analysemetoder. I beregningerne er der anvendt pris for analyse for PFAS (MST 12 stk.) med lav detektionsgrænse på PFOS (af hensyn til miljøkravet) samt pris for chlorerede opløsningsmidler med tilhørende nedbrydningsprodukter. De anvendte analysepriser er gennemsnitspriser på større rammeaftaler i Danmark.
- Omkostninger til udstyr for grab samples er sat til 0 kr. Ved nogle prøvetagninger kan der dog kræves udstyr til at udtage prøven midt i vandløbet, f.eks. en pumpe eller forlængerstang.
- Omkostninger til indkøb af montager til Sorbicell er sat til 1.290 kr. Da montagen kan genbruges gentagne gange, er omkostning pr. prøvetagning inkl. slanger og udstyr til fastgørelse af montagen sat til 300 kr. pr. prøvetagning.
- Pris for Sorbiceller afhænger af, hvilken type der skal bruges til den enkelte analyse. Denne omkostning er sat til gennemsnitlig 450 kr.

Der tages forbehold for, at anvendte priser kan variere og ikke direkte vil kunne anvendes ved fremtidige projekter. Der bør indhentes priser forud for den enkelte opgave.

En mere detaljeret gennemgang af de enkelte beregninger samt forudsætninger er vedlagt i bilag 9.

TABEL 8.2. Sammenligning af omkostninger ved prøvetagning med grab samples og med Sorbicell i hhv. 1 mdr., 3 mdr. og 12 mdr. Grab samples udtages én gang pr. uge, mens Sorbicell udtages én gang pr. mdr. (2020 priser).

Prøvetagningen omfatter følgende prøver (2025 priser):				
Metode	Antal feltdage	Antal prøver/ analyser	Samlede omkostninger (kr. ekskl. moms)	
			Chlorerede opl. og nedbryd- ningsprodukter	PFAS
Prøvetagningsperiode - 1 måneder:				

Grab samples	4	4	7.700	11.260
Sorbicell	2	1	5.555	6.555
Prisforskel			25 %	41 %
Prøvetagningsperiode - 3 måneder:				
Grab samples	12	12	23.100	33.780
Sorbicell	4	3	13.185	16.185
Prisforskel			39 %	51 %
Prøvetagningsperiode - 12 måneder:				
Grab samples	48	48	92.400	135.120
Sorbicell	13	12	43.395	55.395
Prisforskel			50 %	58 %

I tabel 8.2 er der for hvert scenarie opgjort en prisforskel i procent. Beregningerne viser en forskel på 25-58 %, hvor Sorbisense-metoden er det billigste alternativ ved alle scenarier.

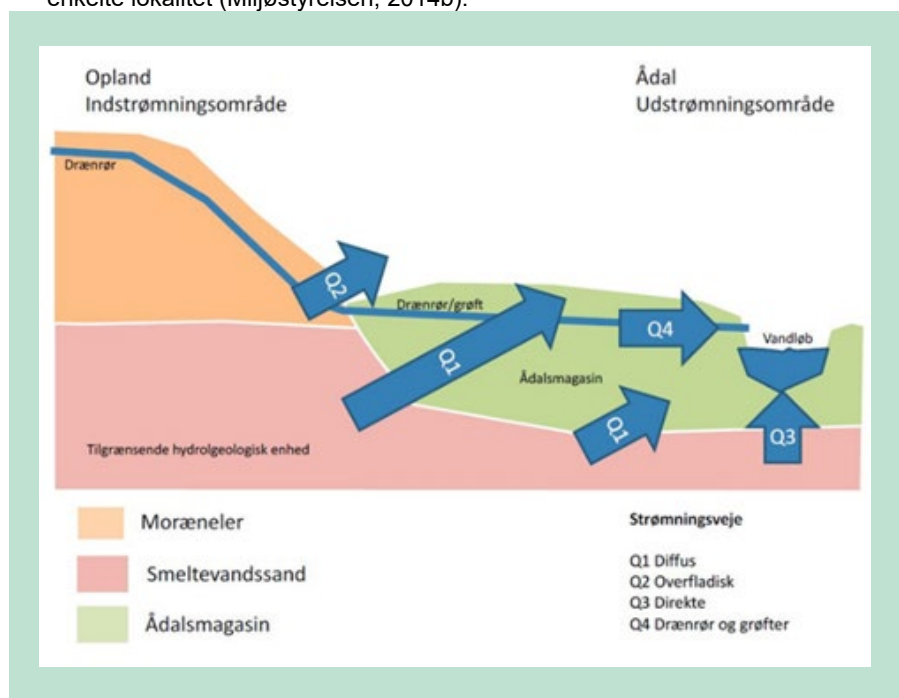
Årsagen til besparelsen ved anvendelse af Sorbisense-metoden skal findes i det mindre antal feltdage og analyser, der er ved brug af denne teknologi. Forskellen i den procentuelle besparelse mellem chlorerede opløsningsmidler og PFAS skyldes alene, at prisen for PFAS-analysen er større end prisen for analysen for chlorerede opløsningsmidler, hvorved antallet af analyser og dermed analyseomkostningerne ved anvendelse af grab samples øger den økonomiske difference imellem de to metoder.

Ovenstående beregninger skal tages som vejledende, da det er den konceptuelle forståelse, der danner grundlaget for den rigtige undersøgelsesstrategi. Men umiddelbart taler beregningerne for, at det ikke skal være økonomiske omkostninger, der er begrundelse for at anvende grab samples frem for Sorbiceller.

I denne sammenligning er der ikke set på hele livscyklussen fra anvendelsen af ressourcer til bortskaffelse af produkterne. Ved en bæredygtighedsbetragtning skal der ses på produktion af Sorbiceller og montager, anvendelse af emballage til prøvetagning, kemikalier til analyse, transport til lokaliteten mv. Det kræver en større livcyklusvurdering, som ikke er medtaget i dette projekt, men som vil være relevant i en samlet vurdering af metoderne i forhold til den samlede miljøbelastning.

9. Udfordringer ved prøvetagning i vandløb

Forureningskoncentrationen i overfladevand er karakteriseret ved at være påvirket af flere variable end tilsvarende forureninger i jord og grundvand. Vandføringen og den samlede forureningsbelastning af et vandløb udgøres af flere bidrag (jf. nedenstående figur 9.1). Disse inkluderer nedbør, der afstrømmer fra overflade (Q2), nedbør, som afstrømmer via grøfter og dræn (Q4) samt tilstrømning fra tilgrænsende grundvandsmagasiner (Q1, Q3). Indstrømningen af forurenede vand vil kunne ske via samme strømningsveje, afhængig af de aktuelle forhold på den enkelte lokalitet (Miljøstyrelsen, 2014b).



FIGUR 9.1. Konceptuel model over strømningsveje til vandløb (Miljøstyrelsen, 2014b).

Forhold, som forureningens omfang og dynamik, nedbørsforhold (fortynding), baggrundspåvirkning fra opstrøms kilder, grundvandsbidrag, dræn, tilløb og overfladekilder, rummelig variation, omrøring i vandmasserne som følge af vejrlig og strømforhold, atmosfærisk nedfald, fordampning/nedbrydning af forureningskomponenterne etc. vil påvirke den resulterende koncentration i overfladevandet (Miljøstyrelsen, 2014a / 2014b / 2018). Resultatet er, at man ofte vil komme ud for både signifikante korttids- og langtidsvariationer i forureningskoncentrationen i overfladevand. Det er således altafgørende, at den konceptuelle forståelse af samspillet imellem forurening og vandløb er afklaret forud for fastsættelse af undersøgelsesstrategien.

Ved feltundersøgelser i dette projekt viste vandprøvetagningen i eksempelvis Kirke Å, at der fra måleperiode til måleperiode er stor forskel på vandstand og tilhørende vandføring, hvilket er et meget konkret eksempel på, hvor dynamisk et vandløb kan være. Under opsætning af prøvetagningsudstyret steg vandstanden væsentligt over kort tid i forbindelse med et kraftigt regnskyl. Da miljøkvalitetskravene afspejler et årsgennemsnit og en max koncentration, skal datagrundlaget således både afspejle perioderne med lav og høj vandstand/vandføring. Når forundersøgelser har sandsynliggjort, hvor en given forurening strømmer ud i eksempelvis et vandløb, kan et årsgennemsnit så repræsenteres af én grab sample, 12 grab samples eller 52 grab samples, eller måske én langtidsmåling eller 12 langtidsmålinger med Sorbicell?

På lokaliteter med en konstant forureningstilførsel vil de hydrologiske forhold tale for prøvetagning i sommerperioden med laveste vandstand og vandføring, idet det sandsynligvis vil udmønte sig i højest mulig forureningskoncentration i det givne vandløb. I en sådan situation vil et repræsentativt antal prøver, der ikke overskrider miljøkvalitetskravet, kunne sandsynliggøre, at forureningen som årsgennemsnit ikke overskrider kravværdien.

Ved andre vandløb, hvor eksempelvis høj vandstand eller kraftig nedbør kan mobilisere en forøget forureningstilstrømning til vandløbet, er det umiddelbart vanskeligt at indskrænke prøvetagningerne til en bestemt periode, da kraftig nedbør kan forekomme året rundt.

I dette projekt er prøverne udtaget på positioner med fuldstændig opblanding af forureningen med henblik på at minimere usikkerheden ved selve prøvetagningen. Erfaringerne fra Kirke Å har vist, at koncentrationen af vinylchlorid ved fuldstændig opblanding er meget lav og tæt på eller under analysemetodens detektionsgrænse for Sorbicell. Isoleret set var den lave koncentration en udfordring i forhold til dette TUP-projekt, men virkeligheden er nok, at der ved fuldstændig opblanding findes lave forureningskoncentrationer i mange vandløb. Det er vigtigt, at den valgte prøvetagningsmetode muliggør en detektionsgrænse, som afspejler miljøkvalitetskravene, eksempelvis det generelle miljøkvalitetskrav for vinylchlorid på 0,05 µg/l og PFOS på 0,00065/0,00013 µg/l. Miljøkvalitetskravene skal være opfyldt overalt i et vandløb, og det må forventes, at der i forbindelse med målinger tættere på kildeområdet i vandløbet vil være højere forureningskoncentrationer.

På baggrund af de lave koncentrationer havde projektgruppen overvejelser om, hvorvidt den valgte målestation i Kirke Å skulle flyttes tættere på kildeområderne, hvor der dog ikke var fuldstændig opblanding af forureningen. Det blev besluttet ikke at gøre dette, fordi der derved var en betydelig risiko for stærkt varierende koncentrationer ved de enkelte Sorbisense monteringer. Hvis det var tilfældet, ville resultatet være mere afhængigt af den rumlige variation, dvs. hvor vandprøven udtages og ikke om selve metoden.

Erfaring fra dette projekt ved Hessellund Bæk har vist, at løvfald kan resultere i, at blade fanges på toppen af Sorbicellen og udgøre en risiko for, at gennemstrømningen igennem Sorbicellen reduceres. I Hessellund Bæk blev der derfor i løbet af måleperioden opstrøms Sorbicellen opsat trådnæt på tværs som bladfang for at reducere mængden af blade på toppen af Sorbicellen. Derudover viser erfaringen fra prøvetagningen i Grindsted Å, at adgangsforholdene ikke altid muliggør den optimale placering pga. af f.eks. oversvømmelser i området.

Projektet har også vist, at der på toppen af Sorbicellen kan samles sediment og udfældes okker, der ligeledes vurderes til at kunne reducere gennemstrømningen igennem cellen.

Montagen WW50, som er anvendt i disse forsøg, kan opsamle op til 0,5 L vand. Projektet har dokumenteret, at der opsamles vand i alle de opsatte Sorbiceller. Projektet har ligeledes dokumenteret, at der sker en opsamling gennem hele måleperioden, dog med variationer i flow, som kan forklares med forskel i vandsøjletryk.

Der var udfordringer med en enkelt Sorbicell ved feltforsøgene, hvor der på grund af oversvømmelse trængte vand ind i montagen uden om Sorbicell. Den fejlbehæftede prøvetagning lod sig identificere ved udvaskning af sporsaltet, så måleresultatet stadig kunne anvendes.

Det er vigtigt, at Sorbicellen monteres korrekt, og at man sørger for, at der ikke er utætheder ved f.eks. prop eller udluftningsslange eller risiko for indtrængning af regnvand via udluftningsslangen.



Foto: NIRAS
Bladfang i Hessellund Bæk

10. Konklusion og perspektivering

10.1 Konklusion

Dette projekt har bekræftet, at vandløb er et dynamisk miljø at udtage repræsentative vandprøver fra. Denne problematik forstærkes af, at forureninger i vandløb skal holdes op mod et miljøkvalitetskrav, der blandt andet dækker over et årsgennemsnit.

Miljøkvalitetskravene skal være opfyldt overalt i et vandløb, og forventeligt vil den højeste koncentration være lige ved forureningsfanens tilledning og ikke ved fuldstændig opblanding af forurening. Ved dette projekt er det dog valgt at teste Sorbicell i et område med fuldstændig opblanding af forurening, langs nedstrøms forureningsudledningen til vandløbet for at kunne opnå de bedst sammenlignelige resultater (stabile forureningskoncentrationer) for grab sample og Sorbicell. Ved en anden undersøgelse vil prøvetagningsstedet være det sted, hvor der forventeligt er de højeste forureningskoncentrationer i vandløbet.

De undersøgte lokaliteter favner både et lille/mellem vandløb med et lille opland og stabil tilførsel af grundvandsforurening og et større vandløb, hvor nedbør i et stort opland påvirker forholdene i vandløbet markant. Netop derfor er det vigtigt, at den konceptuelle forståelse for det enkelte vandløb er på plads så tidligt som muligt. Det er den konceptuelle forståelse, der danner grundlaget for den rigtige undersøgelsesstrategi.

Som en del af undersøgelsesstrategien kan Sorbicell anvendes som undersøgelsesmetode. I dette projekt viser analyseresultater for PFOS fra Hessellund Bæk, at Sorbicell kan give resultater, som er sammenlignelige med resultater opnået med grab samples.

Variationen af forureningskoncentrationen mellem de forskellige prøvetagningstidspunkter for grab samples var i Hessellund Bæk gennemsnitligt 30% og op til 64% inden for en periode på én måned. Dette bekræfter antagelsen om betydelig variation i koncentrationer i overfladevand, og at variationen forbundet med grab samples primært er knyttet til det tidspunkt, hvor prøven udtages. Det betyder, at hvis der kun udtages én grab sample, der skal repræsentere forureningsindholdet i Hessellund Bæk, vil resultatet kunne variere med 64 % eller mere, afhængigt af tidspunktet på trods af, at der i dette tilfælde er foretaget måling på et sted med fuld opblanding af forurening.

Til sammenligning viste replikatprøver udtaget i Hessellund Bæk, at den kombinerede prøvetagnings- og analyseusikkerhed (RSD, spredning mellem replikater) lå på 0,5-13 % og 5-20 % for hhv. grab samples og Sorbiceller.

Med grab samples er der en betydelig risiko for at måle et forureningsindhold, der varierer meget, afhængigt af situationen på måledagen, eksempelvis forekomst af nedbør. Den ene dag påvises et indhold under detektionsgrænsen, og den næste dag et indhold over miljøkvalitetskravet.

Tilsvarende viser analysen af vinylchlorid i de seks grab samples, udtaget i Grindsted Å, koncentrationer på mellem 0,7 – 1,9 µg/l (med RSD 36% og maksimal variation på 95%), svarende til en overskridelse af kvalitetskravet for vinylchlorid på 12 – 40 gange.

Det understreger, at det er vigtigt for vurdering af en målt koncentration at have målt en samhörørende vandføring/vandstand for at kunne sammenholde forureningsniveauerne ved de enkelte øjebliksmålinger.

Laboratorietest samt feltmåling har dokumenteret, at den opsamlede vandprøve med Sorbiceller repræsenterer hele måleperioden. Felt- og laboratoriemålingerne viser også, at flowet gennem cellen afhænger af vandtrykket over cellen.

Observationer i forbindelse med de gennemførte målinger har vist, at lokalitetsspecifikke forhold som okker, sediment og løvfald kan påvirke flowet gennem Sorbicellen. Tilstedeværelsen

og effekten af disse forhold skal derfor iagttages, før en måling startes. Der kan i den forbindelse evt. opsættes f.eks. bladfang, der nærmere er forklaret i afsnit 9.

Ved Sorbisense-metoden skal man som for andre metoder være opmærksom på, hvilke stoffer metoden er valideret for og detektionsgrænserne for disse.

Målingerne viste, at Sorbisense-metoden havde udfordringer med måling af vinylchlorid. Årsagen hertil skal sandsynligvis søges i ringere affinitet af vinylchlorid til den polymer, som udgør adsorbenten i Sorbicell. Det vurderes, at Sorbicell-metoden på nuværende tidspunkt næppe er velegnet til målinger af dette stof.

Forsøgene viste også, at Sorbisense-metoden kan have måletekniske udfordringer ved enkelte PFAS-forbindelser (PFBA, PFBS, PFOA og 6:2 FTS). Det anbefales derfor, at der forud for brug af Sorbisense-teknologien foretages en test for bl.a. genfindning af de aktuelle stoffer, såfremt det ikke tidligere er dokumenteret. Det skal bemærkes, at der på nuværende tidspunkt kun er kriterier for PFOS og derivater heraf. Dette stof har vist tilfredsstillende genfindelse på Sorbicellerne.

En økonomisk sammenligning af omkostningerne ved Sorbisense-metoden kontra grab samples viser, at de samlede økonomiske omkostninger forbundet med Sorbisense-metode kan forventes at være lavere end omkostninger ved anvendelse af grab samples.

Sorbisense-metoden giver således mulighed for at kunne udarbejde en robust risikovurdering til fordel for vandmiljøet uden at belaste økonomien i undersøgelserne negativt.

10.2 Perspektivering

Ved dette projekt er Sorbiceller anvendt til prøvetagning i vandløb. Det vurderes, at teknologien også vil kunne anvendes i søer, fjorde og i havet, der alle også er meget dynamiske systemer.

Metoden har tidligere vist sig velegnet til prøvetagning i f.eks. grundvand, afstrømmende overfladevand m.fl. Ligeledes vurderes Sorbiceller også at kunne anvendes ved spildevandsudledninger til at bestemme gennemsnitskoncentrationer ved udledning til recipienter.

For en række PFAS-forbindelser og herunder PFOS er det vist med dette projekt, at Sorbiceller kan give pålidelige måleresultater, der næsten (0,6-2,1 ng/l) afspejler det lave vandkvalitetskrav til PFOS på 0,65 ng/l. PFAS-forbindelser findes i utallige produkter og vil derfor skulle undersøges ved mange typer forureningskilder.

Sorbicell kan analyseres ved den såkaldte TOP-metode (Total Oxiderbar Precursor). Det giver en mulighed for at vurdere den samlede mængde PFAS-forbindelser inklusiv precursors.

Ved vinylchlorid har Sorbiceller udfordringer. For at Sorbicell kan anvendes til måling af vinylchlorid i overfladevand, kræver det sandsynligvis, at metoden forbedres.

Projektet har også vist, at der på toppen af Sorbicellen kan samles sediment og udfældes okker, der ligeledes vurderes at kunne reducere gennemstrømningen igennem Sorbicellen. En løsning på dette kunne være et nyt design af selve Sorbicell-montagen, hvor der ikke på samme vis kan afsættes partikler.

Montagen WW50, som er anvendt i disse forsøg, kan opsamle op til 0,5 L vand. Projektet har dokumenteret, at der sker en opsamling gennem hele måleperioden, dog med variationer i flow, som kan forklares med forskel i vandsøjletryk. En løsning for at fastholde et ensartet flow gennem Sorbicell i hele perioden kunne være at montere Sorbicellen i en bestemt dybde, f.eks. 10 cm under vandoverfladen med f.eks. en bøjle (se foto). Dette vil betyde, at udstyret altid vil være 10 cm under vandspejlet, og dermed vil der i teorien være det samme vandtryk og dermed et konstant flow i hele måleperioden. Derved vil der ikke være perioder og dermed forureningssituationer, der bliver over- eller underrepræsenteret.

Passiv vandprøvetagning udgør en række potentielle fordele, specielt i dynamiske systemer. Sorbisense-teknologien er et eksempel på en passiv metode, som med fordel kan testes til måling af flere stoffer og eventuelt anvendes til måling i perioder på op til måneder. Passive prøvetagningsmetoder udgør et potentielt meget anvendeligt alternativ til at screene for forureningskomponenter i vores overfladevand i henhold til f.eks. kommende vandplaner.

Med det øgede fokus, der er på undersøgelse af overfladevand ved de 1.228 forurenede lokaliteter, der er vurderet at kunne udgøre en risiko for overfladevand (søer, vandløb, fjorde og



Foto: NIRAS
Sorbicell med hvid bøjle

hav), vurderes Sorbicell-metoden at have sin berettigelse. Der kan med fordel udføres flere test af Sorbisense-teknologien med andre stoffer, der kan udgøre en udfordring for overfladevand, f.eks. metaller og PAH-forbindelser.

I den økonomiske sammenligning er der ikke set på hele livscyklussen fra anvendelsen af ressourcer til bortskaffelse af produkterne. Det kan ikke afgøres på det nuværende grundlag, hvilken metode der belaster miljøet mindst. Der kan med fordel udføres livcyklusvurdering for metoderne, herunder med et fremtidigt fokus på genanvendelse og anvendelse af færre ressourcer.

11. Referencer

- Audet J., et al., 2014: Martinsen L., Hasler B., de Jonge H., Karydi E., Ovesen N.B, Kronvang B. Comparison of sampling methodologies for nutrient monitoring in streams: uncertainties, costs, and implications for mitigation. *Hydrology & Earth Systems*, 11(7).
- Birch H. et al., 2013: Sharma A.A., Vezzaro L., Holten Lützhøft H.-C., Mikkelsen, P.S. Velocity dependent passive sampling for monitoring of micropollutants in dynamic stormwater discharges. *Environ. Sci. Technol.* 47 (22) 12958–12965.
- Demougeot-Renard H. et al., 2017: Bapst A., Trunz C., Fischer L., Renard P. Integrative Passive Samplers to Detect Chlorinated Hydrocarbon Contamination in Karst. In: Renard P., Bertrand C. (eds.) *EuroKarst 2016*, Neuchâtel. *Advances in Karst Science*. Springer, Cham.
- de Jonge H. et al., 2018: Van't Veen S.G.W., Kronvang B., Mortensen P. Enkel metode til måling af nitrat i vandløb. *Vand & Jord* nr. 4, pp. 178-182.
- de Jonge, H. & G. Rothenberg, 2005. New device and method for flux-proportional sampling of mobile solutes in soil and groundwater. *Env. Sci. Tech.* 39: 274-282 /18/.
- de Jonge, H. & G. Rothenberg. 2004. Sampling device for measuring fluid flow and solute mass transport in flow systems, comprises casing containing fluid permeable insoluble adsorbent matrix and tracer materials.
- de Jonge, H, 2007. Determining chemical or biological properties of liquid in e.g. lake involves situating sampling device having fluid-filled cavity at subsurface position of upper surface of liquid and the use of hydrostatic pressure for sampling liquid /19/.
- Dyreborg S. & Christensen A. G., 2016. Fluxmåling i grundvand. Sammenligning af metoder til bestemmelse af flux ved grundvandsforureninger Styrelsen for Vand- og Naturforvaltning.
- Flyvbjerg J. et al, 2019. Jordforurening og overfladevand. *Miljø og Ressourcer* nr. 1.
- Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse, 2015. 721 Flyvestation Karup. Afgrænsning af olieforureningsfane og screening af PFAS-forbindelser ved Ny Brandøvelsesplads, nov. 2015.
- Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse et al., 2018. Hydrologianalyse for Pilhus Bæk og Hesselund Bæk.
- Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse, 2019. 721 Flyvestation Karup. Undersøgelse af PFAS i overfladevand 2019.
- Kern-Jespersen H. et al., 2009: Steffen Damgaard Nielsen, Jesper Albinus. Afprøvning af SorbiCell metoden, en passiv vandprøvetager. Undersøgelser frem for afværge – State of the art. ATV MØDE, Radisson SAS, Odense.
- Larson H., 2019. Jordforureninger og overfladevand: Resultater af screeningsarbejdet 2014-2018. Oplæg på Vintermøde
- Lindof A.M. et al., 2019: Olsen J.K. PFAS i overfladevand. Undersøgelse og risikovurdering. Oplæg på Vintermøde, 2019.
- Miljø- og Fødevareministeriet, 2016. Bekendtgørelse om overvågning af overfladevandets, grundvandets og beskyttede områders tilstand og om naturovervågning af internationale naturbeskyttelsesområder. Bek. Nr. 1001 af 19/06/2016.
- Miljø- og Fødevareministeriet, 2017. Bekendtgørelse om krav til udledning af visse forurenende stoffer til vandløb, søer, overgangsvande, kystvande og havområder. Bek. Nr. 1433 af 21/11/2017.
- Miljø- og Fødevareministeriet, 2020. Miljøstyrelsen. Mail af den 18. september 2020.
- Miljøstyrelsen, 2004. Basisanalyse del 1 – Karakterisering af vandforekomster og opgørelse af påvirkninger, vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 2.

- Miljøstyrelsen, 2014a. Jordforureningers påvirkning af overfladevand, delprojekt 3. Relation mellem stoffer, koncentrationer og fluxe. Miljøprojekt nr. 1574, 2014 /4/.
- Miljøstyrelsen, 2014b. Jordforureningers påvirkning af overfladevand, delprojekt 4. Vurdering af fortynding i vandløb ved påvirkning fra forurenede grunde. Miljøprojekt nr. 1572.
- Miljøstyrelsen, 2016. Jordforureningers påvirkning af overfladevand – test af screeningsværktøjet for overfladevand, Miljøprojekt 1846, 2016.
- Miljøstyrelsen, 2017. Bekendtgørelse om fastlæggelse af miljømål for vandløb, søer, overgangsvande, kystvande og grundvand (bek. Nr. 1625 af 19/12/2017).
- Miljøstyrelsen, 2018. Vandløb påvirket af jordforurening. Tidslig variation i koncentration og vandføring. Miljøprojekt 2050.
- NIRAS, 2016. PFAS-forsøg med opbevaring af vandprøver i samarbejde med ALS Denmark.
- Peekel, A.F. et al., 2009: de Jonge H., Broer, W.: Toepassing van SorbiCell bij groundwater monitoring (Application of SorbiCell for groundwater monitoring).
- Region Hovedstaden et al., 2011: Naturstyrelsen, 2011. Grontmij | Carl Bro A/S, Sorbisense A/S. MultiLevel Sampler til 3D måling af grundvandsforurening.
- Region Midtjylland, 2012. Region Midtjylland. Supplerende forureningsundersøgelse Bredgade 1-9, 6900 Skjern. Lokaltetsnr. 669-90035. August 2012 /31/.
- Sonne et al., 2017: Sonne, A.T.; McKnight, U.S.; Rønde, V.; Bjerg, P.L. (2017). Assessing the chemical contamination dynamics in a mixed land use stream system. Water Research, 125, 141-151.
- VMR, 2018. Regionernes Videnscenter for Miljø og Ressourcer (VMR). Håndbog om undersøgelse og afværge af forurening med PFAS-forbindelser. Nr. 2, https://miljoeogressourcer.dk/filer/lix/4956/PFAS-haandbogen_2018.pdf.
- Rozemeijer J. et al., 2010. Application and evaluation of a new passive sampler for measuring average solute concentrations in a catchment scale water quality monitoring study. Environ. Sci. Technol. 44, 1353–1359.
- Vandløbssiden, 2020. <http://www.hydrometri.dk/hyd/>.
- Viborg Kommune, 2019: <http://kommune.viborg.dk/Borger/Natur,-miljoe-og-affald/Soer-og-vandloeb/Vandloeb/Hvad-er-vandstanden-i-vandloebene/Karup-Aa>.
- United States Environmental Protection Agency, 2010. ETV Joint Verification Statement and Test report: Sorbisense groundwater sampling system with samplers for volatile organic compounds and including sample analysis; available through <https://archive.epa.gov>

Bilag 1. Sorbicell PFA trykflow test

Bilag 1. SorbiCell PFA-101, tryk-flow test

5 stk. SorbiCell PFA-101 blev monteret under HDPE rør (Ø 40 mm) med vandtætte fittings. De 5 rør blev efterfølgende fyldt med hanevand til en vandniveau på 35 cm over toppen af SorbiCell.

Flow igennem Sorbiceller blev målt med regelmæssige mellemrum ved at måle vandniveau i rør samt ved vejning af det akkumulerede effluent. Når vandsøjlen var faldet til ca. 20-25 cm, blev rørene fyldt igen til et niveau af 35 cm vandsøjletryk. Denne cyklus blev gentaget i alt 5 gange. Det samlede vandmængde gennem Sorbicellerne varierede i forsøget mellem 380 og 440 ml.



Billeder af tryk-flow test med

Sorbicell PFA-101.

Bilag 2. Analyseresultater Sorbicell Hessellund Bæk

	Batch		
	Sagsnavn		
	Sagsnummer/lokalitetsnr		
	Udtagningsdato (start)		
	Udtagningsdato (slut)		
	Prøvenummer		
	Prøve mærke		
Komponent	Urel *	Enhed	
Opsamlingsmedie			
Beregnet vandmængde		l	
Vandmængde		l	
PFBA (Perfluorbutan syre)		µg/l	
PFBS (Perfluorbutansulfon syre)		µg/l	
PFPeA (Perfluorpentan syre)		µg/l	
PFHxA (Perfluorhexan syre)		µg/l	
PFHxS (Perfluorhexansulfon syre)		µg/l	
PFHpA (Perfluorheptan syre)		µg/l	
PFOA (Perfluoroktan syre)		µg/l	
PFOS (Perfluoroktanesulfon syre)		µg/l	
6:2 FTS (Fluorotelomer sulfonat)		µg/l	
PFOSA (Perfluoroktanesulfonamid)		µg/l	
PFNA (Perfluorononan syre)		µg/l	
PFDA (Perfluordecen syre)		µg/l	
Sum 12 PFA		µg/l	
PFBA (Perfluorbutansyre)	25%	µg/rør	
PFBS (Perfluorbutansulfonsyre)	25%	µg/rør	
PFPeA (Perfluorpentansyre)	25%	µg/rør	
PFHxA (Perfluorhexansyre)	25%	µg/rør	
PFHxS (Perfluorhexansulfonsyre)	25%	µg/rør	
PFHpA (Perfluorheptansyre)	25%	µg/rør	
PFOA (Perfluoroktansyre)	25%	µg/rør	
PFOS (Perfluoroktanesulfonsyre)	25%	µg/rør	
6:2 FTS (Fluorotelomer sulfonat)	25%	µg/rør	
PFOSA (Perfluoroktanesulfonamid)	25%	µg/rør	
PFNA (Perfluorononansyre)	25%	µg/rør	
PFDA (Perfluordekansyre)	25%	µg/rør	
Sum 12 PFA	25%	µg/rør	

* ekspanderet måleusikkerhed

873554	
TUP MST	
Hesselbæk	
13-08-2019	
12-09-2019	
87355401	
PFA 40-217	
Detektions- grænse	Resultat
Sorbiceller	
0,05	0,463
0,05	0,46
0,0009	<0,0009
0,0007	<0,0007
0,0009	0,0149
0,0007	0,0082
0,0009	0,0065
0,0007	0,0036
0,0007	0,0028
0,0007	0,0103
0,0009	0,0033
0,005	< 0,005
0,002	< 0,002
0,0007	< 0,0007
-	0,0496
0,0004	<0,0004
0,0003	<0,0003
0,0004	0,0068
0,0003	0,0038
0,0004	0,0030
0,0003	0,0016
0,0003	0,0013
0,0003	0,0047
0,0004	0,0015
0,002	<0,002
0,0005	<0,0005
0,0003	<0,0003
-	0,0228

873554	
TUP MST	
Hesselbæk	
13-08-2019	
12-09-2019	
87355402	
PFA 40-216	
Detektions- grænse	Resultat
Sorbiceller	
0,05	0,454
0,05	0,49
0,0009	<0,0009
0,0007	<0,0007
0,0008	0,0140
0,0006	0,0089
0,0008	0,0063
0,0006	0,0034
0,0006	0,0026
0,0006	0,0118
0,0008	0,0034
0,005	< 0,005
0,001	< 0,001
0,0007	< 0,0007
-	0,0505
0,0004	<0,0004
0,0003	<0,0003
0,0004	0,0068
0,0003	0,0044
0,0004	0,0031
0,0003	0,0016
0,0003	0,0013
0,0003	0,0058
0,0004	0,0017
0,002	<0,002
0,0005	<0,0005
0,0003	<0,0003
-	0,0247

873554	
TUP MST	
Hesselbæk	
13-08-2019	
12-09-2019	
87355403	
PFA 40-215	
Detektions- grænse	Resultat
Sorbiceller	
0,05	0,476
0,05	0,49
0,0009	<0,0009
0,0007	<0,0007
0,0008	0,0143
0,0006	0,0080
0,0008	0,0063
0,0006	0,0034
0,0006	0,0024
0,0006	0,0103
0,0008	0,0031
0,005	< 0,005
0,001	< 0,001
0,0007	< 0,0007
-	0,0478
0,0004	<0,0004
0,0003	<0,0003
0,0004	0,0070
0,0003	0,0039
0,0004	0,0031
0,0003	0,0016
0,0003	0,0012
0,0003	0,0050
0,0004	0,0015
0,002	<0,002
0,0005	<0,0005
0,0003	<0,0003
-	0,0234

883126	
TUP MST	
Hesselbæk	
12-09-2019	
09-10-2019	
88312601	
PFA 40-219	
Detektions- grænse	Resultat
Sorbiceller	
0,05	0,36
0,05	0,33
0,002	<0,002
0,0009	<0,0009
0,001	0,0141
0,0009	0,0080
0,001	0,0061
0,0009	0,0031
0,0009	0,0023
0,0009	0,0111
0,001	0,0019
0,006	< 0,006
0,002	< 0,002
0,0009	< 0,0009
-	0,0466
0,0004	<0,0004
0,0003	<0,0003
0,0004	0,0047
0,0003	0,0026
0,0004	0,0020
0,0003	0,0010
0,0003	0,0008
0,0003	0,0036
0,0004	0,0006
0,002	<0,002
0,0005	<0,0005
0,0003	<0,0003
-	0,0154

	Batch			883126	883126	883126	883126	894975	
	Sagsnavn			TUP MST	TUP MST	TUP MST	TUP MST	TUP MST	
	Sagsnummer/lokalitetsnr			Hesselbæk	Hesselbæk	Hesselbæk	Hesselbæk	Hesselbæk	
	Udtagningsdato (start)			12-09-2019	12-09-2019	12-09-2019	12-09-2019	09-10-2019	
	Udtagningsdato (slut)			09-10-2019	09-10-2019	09-10-2019	07-11-2019	07-11-2019	
	Prøvenummer			88312602	88312603	88312604	88312604	89497501	
	Prøve mærke			PFA 40-220	PFA 40-221	PFA 40-222	PFA 40-222	PFA 40-240	
Komponent	Urel *		Enhed	Detektions- grænse	Resultat	Detektions- grænse	Resultat	Detektions- grænse	Resultat
Opsamlingsmedie				Sorbiceller		Sorbiceller		Sorbiceller	
Beregnet vandmængde			l	0,05	0,373	0,05	0,351	0,05	0,293
Vandmængde			l	0,05	0,3	0,05	0,32	0,05	0,276
PFBA (Perfluorbutan syre)			µg/l	0,002	<0,002	0,002	<0,002	0,002	<0,002
PFBS (Perfluorbutansulfon syre)			µg/l	0,001	<0,001	0,001	<0,001	0,002	<0,002
PFPeA (Perfluoropentan syre)			µg/l	0,0013	0,0146	0,0013	0,0146	0,0016	0,0149
PFHxA (Perfluorhexan syre)			µg/l	0,0010	0,0073	0,0009	0,0068	0,0012	0,0083
PFHxS (Perfluorhexansulfon syre)			µg/l	0,0013	0,0059	0,0013	0,0063	0,0016	0,0059
PFHpA (Perfluorheptan syre)			µg/l	0,0010	0,0030	0,0009	0,0029	0,0012	0,0034
PFOA (Perfluoroktan syre)			µg/l	0,0010	0,0023	0,0009	0,0023	0,0012	0,0023
PFOS (Perfluoroktanesulfon syre)			µg/l	0,0010	0,0107	0,0009	0,0107	0,0012	0,0105
6:2 FTS (Fluorotelomer sulfonat)			µg/l	0,0013	0,0024	0,0013	0,0023	0,0016	0,0025
PFOSA (Perfluoroktanesulfonamid)			µg/l	0,007	< 0,007	0,007	< 0,007	0,008	< 0,008
PFNA (Perfluomonan syre)			µg/l	0,002	< 0,002	0,002	< 0,002	0,002	< 0,002
PFDA (Perfluordecan syre)			µg/l	0,001	< 0,001	0,001	< 0,001	0,002	< 0,002
Sum 12 PFA			µg/l	-	0,0460	-	0,0459	-	0,0478
PFBA (Perfluorbutansyre)	25%		µg/rør	0,0004	<0,0004	0,0004	<0,0004	0,0004	<0,0004
PFBS (Perfluorbutansulfonsyre)	25%		µg/rør	0,0003	<0,0003	0,0003	<0,0003	0,0003	<0,0003
PFPeA (Perfluorpentansyre)	25%		µg/rør	0,0004	0,0044	0,0004	0,0047	0,0004	0,0041
PFHxA (Perfluorhexansyre)	25%		µg/rør	0,0003	0,0022	0,0003	0,0022	0,0003	0,0023
PFHxS (Perfluorhexansulfonsyre)	25%		µg/rør	0,0004	0,0018	0,0004	0,0020	0,0004	0,0016
PFHpA (Perfluorheptansyre)	25%		µg/rør	0,0003	0,0009	0,0003	0,0009	0,0003	0,0009
PFOA (Perfluoroktansyre)	25%		µg/rør	0,0003	0,0007	0,0003	0,0007	0,0003	0,0006
PFOS (Perfluoroktanesulfonsyre)	25%		µg/rør	0,0003	0,0032	0,0003	0,0034	0,0003	0,0029
6:2 FTS (Fluorotelomer sulfonat)	25%		µg/rør	0,0004	0,0007	0,0004	0,0007	0,0004	0,0007
PFOSA (Perfluoroktanesulfonamid)	25%		µg/rør	0,002	<0,002	0,002	<0,002	0,002	<0,002
PFNA (Perfluomonansyre)	25%		µg/rør	0,0005	<0,0005	0,0005	<0,0005	0,0005	<0,0005
PFDA (Perfluordekansyre)	25%		µg/rør	0,0003	<0,0003	0,0003	<0,0003	0,0003	<0,0003
Sum 12 PFA	25%		µg/rør	-	0,0138	-	0,0147	-	0,0132

* ekspanderet måleusikkerhed

	Batch		
	Sagsnavn		
	Sagsnummer/lokalitetsnr		
	Udtagningsdato (start)		
	Udtagningsdato (slut)		
	Prøvenummer		
	Prøve mærke		
Komponent	Urel *		Enhed
Opsamlingsmedie			
Beregnet vandmængde			l
Vandmængde			l
PFBA (Perfluorbutan syre)			µg/l
PFBS (Perfluorbutansulfon syre)			µg/l
PFPeA (Perfluorpentan syre)			µg/l
PFHxA (Perfluorhexan syre)			µg/l
PFHxS (Perfluorhexansulfon syre)			µg/l
PFHpA (Perfluorheptan syre)			µg/l
PFOA (Perfluoroktan syre)			µg/l
PFOS (Perfluoroktanesulfon syre)			µg/l
6:2 FTS (Fluorotelomer sulfonat)			µg/l
PFOSA (Perfluoroktanesulfonamid)			µg/l
PFNA (Perfluornonan syre)			µg/l
PFDA (Perfluordecen syre)			µg/l
Sum 12 PFA			µg/l
PFBA (Perfluorbutansyre)	25%		µg/rør
PFBS (Perfluorbutansulfonsyre)	25%		µg/rør
PFPeA (Perfluorpentansyre)	25%		µg/rør
PFHxA (Perfluorhexansyre)	25%		µg/rør
PFHxS (Perfluorhexansulfonsyre)	25%		µg/rør
PFHpA (Perfluorheptansyre)	25%		µg/rør
PFOA (Perfluoroktansyre)	25%		µg/rør
PFOS (Perfluoroktanesulfonsyre)	25%		µg/rør
6:2 FTS (Fluorotelomer sulfonat)	25%		µg/rør
PFOSA (Perfluoroktanesulfonamid)	25%		µg/rør
PFNA (Perfluornonansyre)	25%		µg/rør
PFDA (Perfluordekansyre)	25%		µg/rør
Sum 12 PFA	25%		µg/rør

* ekspanderet måleusikkerhed

894975	
TUP MST	
Hesselbæk	
09-10-2019	
07-11-2019	
89497502	
PFA 40-239	
Detektions- grænse	Resultat
Sorbiceller	
0,05	0,254
0,05	0,23
0,002	<0,002
0,002	<0,002
0,0017	0,0137
0,0013	0,0085
0,0017	0,0065
0,0013	0,0033
0,0013	0,0026
0,0013	0,0089
0,0017	0,0023
0,009	< 0,009
0,003	< 0,003
0,002	< 0,002
-	0,0458
0,0004	<0,0004
0,0003	<0,0003
0,0004	0,0032
0,0003	0,0020
0,0004	0,0015
0,0003	0,0008
0,0003	0,0006
0,0003	0,0020
0,0004	0,0005
0,002	<0,002
0,0005	<0,0005
0,0003	<0,0003
-	0,0105

894975	
TUP MST	
Hesselbæk	
09-10-2019	
07-11-2019	
89497503	
PFA 40-238	
Detektions- grænse	Resultat
Sorbiceller	
0,05	0,162
0,05	0,164
0,003	<0,003
0,002	<0,002
0,0024	0,0109
0,0018	0,0069
0,0024	0,0047
0,0018	0,0028
0,0018	0,0024
0,0018	0,0079
0,0024	0,0020
0,02	< 0,02
0,003	< 0,003
0,002	< 0,002
-	0,0375
0,0004	<0,0004
0,0003	<0,0003
0,0004	0,0018
0,0003	0,0011
0,0004	0,0008
0,0003	0,0005
0,0003	0,0004
0,0003	0,0013
0,0004	0,0003
0,002	<0,002
0,0005	<0,0005
0,0003	<0,0003
-	0,0062

894975	
TUP MST	
Hesselbæk	
09-10-2019	
07-11-2019	
89497504	
PFA 40-237	
Detektions- grænse	Resultat
Sorbiceller	
0,05	0,148
0,05	0,146
0,003	<0,003
0,003	<0,003
0,0027	0,0160
0,0021	0,0094
0,0027	0,0071
0,0021	0,0039
0,0021	0,0029
0,0021	0,0103
0,0027	< 0,003
0,02	< 0,02
0,004	< 0,004
0,003	< 0,003
-	0,0497
0,0004	<0,0004
0,0003	<0,0003
0,0004	0,0023
0,0003	0,0014
0,0004	0,0010
0,0003	0,0006
0,0003	0,0004
0,0003	0,0015
0,0004	<0,0004
0,002	<0,002
0,0005	<0,0005
0,0003	<0,0003
-	0,0073

eurofins	Batch		873554	873554	873554	883126	883126	883126	894975	894975	894975	TUP MST	TUP MST	TUP MST
	Sagsnavn		TUP MST	TUP MST	TUP MST	TUP MST	TUP MST	TUP MST	TUP MST	TUP MST	TUP MST	Hesselbæk	Hesselbæk	Hesselbæk
	Sagsnummer/lokalitetsnr		Hesselbæk	Hesselbæk	Hesselbæk	Hesselbæk	Hesselbæk	Hesselbæk	Hesselbæk	Hesselbæk	Hesselbæk	13-08-2019	13-08-2019	13-08-2019
	Udtagningsdato (start)		13-08-2019	13-08-2019	13-08-2019	12-09-2019	12-09-2019	12-09-2019	09-10-2019	09-10-2019	09-10-2019	07-11-2019	07-11-2019	07-11-2019
	Udtagningsdato (slut)		12-09-2019	12-09-2019	12-09-2019	09-10-2019	09-10-2019	09-10-2019	07-11-2019	07-11-2019	07-11-2019	07-11-2019	07-11-2019	07-11-2019
	Prøvenummer		873554	873554	873554	883126	883126	883126	894975	894975	894975	middelev. 873554, 883126, 894975		
	Prøve mærke		Periode SC1			Periode SC2			Periode SC3			Periode SC1 - SC3		
			Middelværdi	stdafv	RSD	Middelværdi	stdafv	RSD	Middelværdi	stdafv	RSD	Middelværdi	stdafv	RSD
			ug/L	ug/L	%	ug/L	ug/L	%	ug/L	ug/L	%	ug/L	ug/L	%
Komponent	Enhed		Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
Opsamlingsmedie			Sorbiceller	Sorbiceller	Sorbiceller	Sorbiceller	Sorbiceller	Sorbiceller	Sorbiceller	Sorbiceller	Sorbiceller	Sorbiceller	Sorbiceller	Sorbiceller
Beregnet vandmængde	l		0,4643	0,01106	2,4%	0,3510	0,0226	6,4%	0,2143	0,07048	32,9%	0,3322	0,112	33,8%
Vandmængde	l		0,4800	0,01732	3,6%	0,3000	0,0356	12%	0,2040	0,06007	29%	0,3142	0,121	39%
PFBA (Perfluorbutan syre)	µg/l		<0,0009			<0,001			<0,002					
PFBS (Perfluorbutansulfon syre)	µg/l		<0,0005			<0,001			<0,002					
PFPeA (Perfluoropentan syre)	µg/l		0,0144	0,00047	3,2%	0,0147	0,0005	3,5%	0,0138	0,00220	15,9%	0,0143	0,001	9,1%
PFHxA (Perfluorhexan syre)	µg/l		0,0084	0,00048	5,8%	0,0074	0,0005	6,6%	0,0083	0,00107	12,9%	0,0080	0,001	10,4%
PFHxS (Perfluorhexansulfon syre)	µg/l		0,0064	0,00007	1,1%	0,0063	0,0005	7,9%	0,0060	0,00103	17,1%	0,0062	0,001	10,4%
PFHpA (Perfluorheptan syre)	µg/l		0,0034	0,00013	3,7%	0,0030	0,0001	4,0%	0,0034	0,00045	13,4%	0,0033	0,000	9,9%
PFOA (Perfluoroktan syre)	µg/l		0,0026	0,00020	7,5%	0,0024	0,0002	9,2%	0,0026	0,00027	10,4%	0,0025	0,000	9,4%
PFOS (Perfluoroktanesulfon syre)	µg/l		0,0108	0,00089	8,3%	0,0106	0,0005	4,8%	0,0094	0,00125	13,3%	0,0102	0,001	10,5%
6:2 FTS (Fluorotelomer sulfonat)	µg/l		0,0033	0,00014	4,2%	0,0021	0,0002	11,3%	0,0017	0,00024	14,0%	0,0023	0,001	24,6%
PFOSA (Perfluoroktanesulfonamid)	µg/l		<0,001			<0,002			<0,004					
PFNA (Perfluornonan syre)	µg/l		<0,001			<0,002			<0,004					
PFDA (Perfluordecan syre)	µg/l		<0,001			<0,002			<0,004					
Sum 12 PFA	ua/l		0,0493	0,00136	2,8%	0,0465	0,0007	1,5%	0,0452	0,00535	11,8%	0,0468	0,003	7,4%

Bilag 3. Analyseresultater grab sample Hessellund Bæk

Udtagningsdato (start)
Udtagningsdato (slut)
Modtaget på laboratoriet
Prøvenummer
Prøve mærke
Prøverunde:

13-08-2019 13-08-2019
13-08-2019 13-08-2019
13-08-2019 13-08-2019
80726458 80726459
3.0 - 1a 3.0 - 1b
V01 V01

19-08-2019 19-08-2019
19-08-2019 19-08-2019
20-08-2019 20-08-2019
86095101 86095102
3.0-2a 3.0-2b
V02 V02

22-08-2019 22-08-2019
22-08-2019 22-08-2019
23-08-2019 23-08-2019
80726554 80726555
3.0-3a 3.0-3b
V03 V03

27-08-2019 27-08-2019
27-08-2019 27-08-2019
28-08-2019 28-08-2019
80717251 80717252
3.0-4a 3.0-4b
V04 V04

Komponent	Enhed	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
6:2 FTS (Fluorotelomer sulfonat)	µg/l	0,0039	0,0043	0,0033	0,0031	0,0031	0,0039	0,0029	0,0035
PFBA (Perfluorbutan syre)	µg/l	0,0035	0,0037	0,0038	0,0037	0,0034	0,0036	0,0033	0,0038
PFBS (Perfluorbutansulfon syre)	µg/l	0,00044	0,00041	0,00042	0,00049	0,00038	0,00041	0,00038	0,00044
PFDA (Perfluordecen syre)	µg/l	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003
PFHpA (Perfluorheptan syre)	µg/l	0,0036	0,0036	0,0037	0,0039	0,0039	0,0039	0,0038	0,0042
PFHxA (Perfluorhexan syre)	µg/l	0,0093	0,0092	0,0093	0,0089	0,0078	0,0087	0,0084	0,009
PFHxS (Perfluorhexansulfon syre)	µg/l	0,0064	0,0053	0,0054	0,0054	0,0054	0,0063	0,006	0,0065
PFNA (Perfluornonan syre)	µg/l	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003
PFOA (Perfluoroktan syre)	µg/l	0,0028	0,0027	0,0028	0,0029	0,0027	0,0027	0,0024	0,0029
PFOS (Perfluoroktanesulfon syre)	µg/l	0,011	0,010	0,011	0,012	0,0096	0,013	0,011	0,012
PFOSA (Perfluoroktanesulfonamid)	µg/l	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003
PFPeA (Perfluorpentan syre)	µg/l	0,015	0,015	0,014	0,015	0,014	0,015	0,015	0,016
SUM 12 PFAS	µg/l	0,056	0,054	0,054	0,055	0,050	0,058	0,053	0,058

Udtagningsdato (start)
Udtagningsdato (slut)
Modtaget på laboratoriet
Prøvenummer
Prøve mærke
Prøverunde:

27-08-2019 27-08-2019
27-08-2019 27-08-2019
28-08-2019 28-08-2019
80717253 80717254
3.0-4c 3.0-4d
V04 V04

05-09-2019 05-09-2019
05-09-2019 05-09-2019
06-09-2019 06-09-2019
86826001 86826002
3.0-5a 3.0-5b
V05 V05

13-09-2019 13-09-2019
13-09-2019 13-09-2019
12-09-2019 12-09-2019
87101901 87101902
3.0-6a 3.0-6b
V06 V06

17-09-2019 17-09-2019
17-09-2019 17-09-2019
18-09-2019 18-09-2019
87284601 87284602
3.0-7a 3.0-7b
V07 V07

Komponent	Enhed	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
6:2 FTS (Fluorotelomer sulfonat)	µg/l	0,0037	0,0038	0,0032	0,0035	0,0037	0,0038	0,0035	0,0029
PFBA (Perfluorbutan syre)	µg/l	0,0039	0,0038	0,0043	0,0038	0,0035	0,0036	0,0035	0,0034
PFBS (Perfluorbutansulfon syre)	µg/l	0,00038	0,00043	0,00046	0,00038	0,00045	0,00047	0,00041	0,00039
PFDA (Perfluordecen syre)	µg/l	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003
PFHpA (Perfluorheptan syre)	µg/l	0,0038	0,004	0,0037	0,0041	0,0037	0,0041	0,0036	0,0039
PFHxA (Perfluorhexan syre)	µg/l	0,0093	0,0097	0,0088	0,009	0,0094	0,0097	0,0084	0,0085
PFHxS (Perfluorhexansulfon syre)	µg/l	0,0067	0,0062	0,006	0,0053	0,0053	0,0064	0,0056	0,0055
PFNA (Perfluornonan syre)	µg/l	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003
PFOA (Perfluoroktan syre)	µg/l	0,0029	0,0028	0,0028	0,0027	0,0029	0,0029	0,0027	0,0026
PFOS (Perfluoroktanesulfon syre)	µg/l	0,012	0,012	0,01	0,012	0,011	0,011	0,011	0,01
PFOSA (Perfluoroktanesulfonamid)	µg/l	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003
PFPeA (Perfluorpentan syre)	µg/l	0,016	0,015	0,016	0,015	0,014	0,013	0,013	0,014
SUM 12 PFAS	µg/l	0,059	0,058	0,055	0,056	0,054	0,055	0,052	0,051

eurofins							
Udtagningsdato (start)	24-09-2019	24-09-2019	09-10-2019	09-10-2019	22-10-2019	22-10-2019	31-10-2019
Udtagningsdato (slut)	24-09-2019	24-09-2019	09-10-2019	09-10-2019	22-10-2019	22-10-2019	31-10-2019
Modtaget på laboratoriet	25-09-2019	25-09-2019	10-10-2019	10-10-2019	23-10-2019	23-10-2019	31-10-2019
Prøvenummer	87567801	87567802	80765965	80765966	88734301	88734302	80780624
Prøve mærke	3.0- 8A	3.0- 8B	3,0-9a	3,0-9b	3.0-10a	3.0-10b	3.0-11a
Prøverunde:	V08	V08	V09	V09	V10	V10	V11

Komponent	Enhed	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
6:2 FTS (Fluorotelomer sulfonat)	µg/l	0,0033	0,0036	0,0029	0,003	0,0035	0,0041	0,0053	0,0044
PFBA (Perfluorbutan syre)	µg/l	0,0028	0,0028	0,0025	0,0027	0,0041	0,0034	0,003	0,0034
PFBS (Perfluorbutansulfon syre)	µg/l	0,00047	0,00042	0,0003	0,00035	0,00061	0,00078	<0,001	<0,001
PFDA (Perfluordecan syre)	µg/l	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,001	<0,001
PFHpA (Perfluorheptan syre)	µg/l	0,0034	0,0037	0,0029	0,0027	0,0031	0,0033	0,0037	0,0035
PFHxA (Perfluorhexan syre)	µg/l	0,01	0,0093	0,0076	0,0073	0,0074	0,0071	0,0085	0,0081
PFHxS (Perfluorhexansulfon syre)	µg/l	0,0055	0,0051	0,0042	0,0046	0,0048	0,0048	0,0052	0,0051
PFNA (Perfluornonan syre)	µg/l	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,001	<0,001
PFOA (Perfluoroktan syre)	µg/l	0,0023	0,0024	0,0021	0,0021	0,0023	0,0024	0,003	0,0027
PFOS (Perfluoroktanesulfon syre)	µg/l	0,0099	0,01	0,0099	0,0081	0,01	0,01	0,011	0,0098
PFOSA (Perfluoroktanesulfonamid)	µg/l	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,0003	<0,001	<0,001
PFPeA (Perfluorpentan syre)	µg/l	0,012	0,012	0,0099	0,011	0,012	0,012	0,012	0,011
SUM 12 PFAS	µg/l	0,050	0,049	0,042	0,042	0,048	0,048	0,052	0,048

Udtagningsdato (start)
 Udtagningsdato (slut)
 Modtaget på laboratoriet
 Prøvenummer
 Prøve mærke
 Prøverunde:

07-11-2019 07-11-2019
 07-11-2019 07-11-2019
 07-11-2019 07-11-2019
 89426501 89426502
 3-0 - 12a 3.0 - 12b
 V12 V12

Komponent	Enhed	Resultat	Resultat
6:2 FTS (Fluorotelomer sulfonat)	µg/l	0,0056	0,0051
PFBA (Perfluorbutan syre)	µg/l	0,003	0,0031
PFBS (Perfluorbutansulfon syre)	µg/l	0,00044	0,0004
PFDA (Perfluordecen syre)	µg/l	<0,0003	<0,0003
PFHpA (Perfluorheptan syre)	µg/l	0,0037	0,0038
PFHxA (Perfluorhexan syre)	µg/l	0,0092	0,009
PFHxS (Perfluorhexansulfon syre)	µg/l	0,0051	0,0048
PFNA (Perfluornonan syre)	µg/l	<0,0003	<0,0003
PFOA (Perfluoroktan syre)	µg/l	0,0027	0,0027
PFOS (Perfluoroktanesulfon syre)	µg/l	0,01	0,0093
PFOSA (Perfluoroktanesulfonamid)	µg/l	<0,0003	<0,0003
PFPeA (Perfluorpentan syre)	µg/l	0,012	0,011
SUM 12 PFAS	µg/l	0,052	0,049

Bilag 4. Tidsplot Hessellund Bæk



Bilag 5. Analyseresultater Sorbicell Kirke Å

	Batch §	EUDKVE-00883092			EUDKVE-00897303				EUDKVE-00908151			
	Sagsnavn	TUP projekt SorbiCell overfladevand			TUP projekt SorbiCell overfladevand				TUP projekt SorbiCell overfladevand			
	Sagsnummer/lokalitetsnr	Kirke A	Kirke A	Kirke A	Kirke A	Kirke A	Kirke A	Kirke A	Kirke A	Kirke A	Kirke A	Kirke A
	Dato prøvetagning, start	11.09.2019	11.09.2019	11.09.2019	08-10-2019	08-10-2019	08-10-2019	08-10-2019	14-11-2019	14-11-2019	14-11-2019	14-11-2019
	Dato prøvetagning, slut	08-10-2019	08-10-2019	08-10-2019	14-11-2019	14-11-2019	14-11-2019	14-11-2019	12-12-2019	12-12-2019	12-12-2019	12-12-2019
	Modtaget på laboratoriet	11-10-2019	11-10-2019	11-10-2019	15-11-2019	15-11-2019	15-11-2019	15-11-2019	16-12-2019	16-12-2019	16-12-2019	16-12-2019
	Rapport (seneste rapportrevision)	12-12-2019/AR-19-CA-00883092-01			12-12-2019/AR-19-CA-00897303-01				20-01-2020/AR-20-CA-00908151-01			
	Prøvenummer	88309201	88309202	88309203	89730301	89730302	89730303	89730304	90815101	90815102	90815103	90815104
	Prøve mærke	VOC 20-592	VOC 20-593	VOC 20-594	VOC 20-597	VOC 20-596	VOC 20-594	VOC 20-595	VOC 20-614	VOC 20-615	VOC 20-616	VOC 20-617

Komponent	Enhed	Urel (%)	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
Opsamlingsmedie			Sorbicell VOC	Sorbicell VOC	Sorbicell VOC	Sorbicell VOC	Sorbicell VOC	Sorbicell VOC	Sorbicell VOC	Sorbicell VOC	Sorbicell VOC	Sorbicell VOC	Sorbicell VOC
Beregnet vandmængde	l		0,197	0,152	0,155	0,258	0,273	0,241	0,274	0,199	0,205	0,173	0,0846
Vandmængde (feltvolumen)	l		0,170	0,170	0,145	0,190	0,200	0,200	0,244	0,148	0,13	- *	0,13
Vinylchlorid	µg/rør	60	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Vinylchlorid	µg/l		< 0,5	< 0,7	< 0,6	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,5	< 0,5	< 0,6	< 1

* prøvebeholder var utæt, feltvolumen anvendes ikke

§ ikke-akkrediterede måleresultater

Bilag 6. Analyseresultalter grab sample Kirke Å

eurofins	Batch	EUDKVE-00870513						EUDKVE-00873910		EUDKVE-00878705	
	Sagsnavn	TUP-projekt - Kirke A						TUP-projekt - Kirke Å		TUP-projekt - Kirke Å	
	Sagsnummer/lokalitetsnr	10405935-002						10405935-002		10405935-002	
	Udtagningsdato	11-09-2019						19-09-2019		01-10-2019	
	Modtaget på laboratoriet	11-09-2019						19-09-2019		02-10-2019	
	Rapportdato (seneste rapportrevision)	24-09-2019						07-10-2019		17-10-2019	
	Prøvenummer	87051301	87051302	87051303	87051304	87051305	87051306	80716522	80716523	87870501	87870502
	Prøve mærke	VA2-1-a	VA2-1-b	VA2-1-c	VA2-1-d	VA2-1-e	VA2-1-f	VA2-2-a	VA2-2-b	VA2-3-a	VA2-3-b

Komponent	Enhed	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
Chlorethan	µg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
1,1-dichlorethen	µg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
trans-1,2-dichlorethen	µg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
cis-1,2-dichlorethen	µg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,026	< 0,02	< 0,02
1,1-dichlorethan	µg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Vinylchlorid	µg/l	0,023	0,026	0,025	0,024	0,025	0,022	0,03	0,028	< 0,02	< 0,02

	Batch	EUDKVE-00887937		EUDKVE-00888882		EUDKVE-00891239		EUDKVE-00898147		EUDKVE-00900553	
	Sagsnavn	TUP-projekt - Kirke Å		TUP-projekt-Kirke Å		TUP-projekt - Kirke Å		TUP-projekt - Kirke Å		TU-projekt-Kirke Å	
	Sagsnummer/lokalitetsnr	10405935-002		10405935-002		10405935-002		10405935-002		10405935-002	
	Udtagningsdato	22-10-2019		25-10-2019		31-10-2019		18-11-2019		25-11-2019	
	Modtaget på laboratoriet	23-10-2019		25-10-2019		01-11-2019		18-11-2019		25-11-2019	
	Rapportdato (seneste rapportrevision)	20-11-2019		20-11-2019		20-11-2019/AR-19-CA-00891239-01		30-11-2019/AR-19-CA-00898147-01		18-12-2019	
	Prøvenummer	80773523	80773524	80766332	80766333	80780597	80780598	80780292	80780293	80781039	80781040
	Prøve mærke	VA2-5-a	VA2-5-b	VA2-6-a	VA2-6-b	VA2-7-a	VA2-7-b	VA2-9-a	VA2-9-b	VA2-10-a	VA2-10-b

Komponent	Enhed	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
Chlorethan	µg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
1,1-dichlorethen	µg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
trans-1,2-dichlorethen	µg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
cis-1,2-dichlorethen	µg/l	0,024	0,022	0,023	0,022	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,024
1,1-dichlorethan	µg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Vinylchlorid	µg/l	< 0,02	< 0,02	0,021	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,024

	Batch	EUDKVE-00903077		EUDKVE-00905184		EUDKVE-00907376	
	Sagsnavn	TUP-projekt - Kirke Å		TUP-projekt - Kirke Å		TUP - projekt Kirke Å	
	Sagsnummer/lokalitetsnr	10405935-002		10405935-002		10405935-002	
	Udtagningsdato	02-12-2019		06-12-2019		12-12-2019	
	Modtaget på laboratoriet	03-12-2019		09-12-2019		12-12-2019	
	Rapportdato (seneste rapportrevision)	18-12-2019		18-12-2019		07-01-2020	
	Prøvenummer	80796104	80796105	90518401	90518402	80798368	80798368
	Prøve mærke	VA2-11-a	VA2-11-b	VA2-12-A	VA2-12-B	VA2-13-a	VA2-13-b

Komponent	Enhed	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
Chlorethan	µg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
1,1-dichlorethen	µg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
trans-1,2-dichlorethen	µg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
cis-1,2-dichlorethen	µg/l	0,027	0,028	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
1,1-dichlorethan	µg/l	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Vinylchlorid	µg/l	0,023	0,022	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02

Bilag 7. Analyseresultater Sorbicell Grindsted Å

Batch EUDKVE-00927544
 Sagsnavn TUP Projekt SorbiCell
 Sagsnummer/lokalitetsnr Overfladevand Grindsted Å
 Dato prøvetagning, start 22-01-2020
 Dato prøvetagning, slut 19-02-2020
 Prøvenummer
 Prøve mærke

92754401
 VOC 20-624

92754402
 VOC 20-625

92754403
 VOC 20-626

92754404
 VOC 20-627

Komponent	Enhed	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
Opsamlingsmedie		Sorbiceller	Sorbiceller	Sorbiceller	Sorbiceller
Beregnet vandmængde	l	0,224	0,204	0,244	0,253
Vandmængde	l	0,18	0,22	0,34	0,27
cis-1,2-dichlorethen	µg/l	0,54	0,39	0,32	0,63
Vinylchlorid	µg/l	0,13	0,10	0,21	0,28
cis-1,2-dichlorethen	µg/rør	0,098	0,086	0,11	0,17
Vinylchlorid	µg/rør	0,023	0,023	0,072	0,076

Bilag 8. Analyseresultater grab sample Grindsted Å

eurofins	Batch	EUDKVE-00918444	EUDKVE-00919939	EUDKVE-00919939	EUDKVE-00922274	EUDKVE-00926002	EUDKVE-00927551	EUDKVE-00927551
	Sagsnavn	TUP-projekt Grindsted Å						
	Udtagningsdato	22-01-2020	27-01-2020	27-01-2020	04-02-2020	11-02-2020	19-02-2020	19-02-2020
	Prøvenummer	80798309	91993901	91993902	92227401	80729101	92755101	92755102
	Prøve mærke	GR-V1a	Gr-V2a	Gr-V2b	GR-V3a	GR-V4a	GR-V5a	GR-V5b
Komponent	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
cis-1,2-dichlorethen	0,94	1,2	1,0	0,73	0,50	0,48	0,48	
Vinylchlorid	1,9	1,8	1,6	1,1	0,67	1,0	1,0	

Bilag 9. Økonomiske beregninger

Bilag 9: Økonomiske beregninger

Metode	Antal feltdage	Antal prøver/analyser	Omkostninger til udstyr	Tid prøvetagning incl. transport	Honorar incl. transport	Analyseomkostninger		Samlet omkostninger		Antal ture og antal prøver pr. uge/mdr.
						Chlorerede opl.	PFAS	Chlorerede opl. og nedbrydningsprodukter	PFAS	
1 mdr.					650 kr. pr. time					
Grab samples	4	4	0	8	6.180	540	4.100	6.720	10.280	4 feltdage = 1 prøve pr. uge
Sorbicell	2	1	750	4,5	3.415	900	1.900	5.065	6.065	2 feltdage = 1 prøve pr. mdr.
Prisforskel %								25	41	
3 mdr.										
Grab samples	12	12	0	24	18.540	1.620	12.300	20.160	30.840	12 feltdage = 1 prøve pr. uge
Sorbicell	4	3	3.000	8,5	6.505	2.700	5.700	12.205	15.205	4 feltdage = 1 prøve pr. mdr.
Prisforskel %								39	51	
12 mdr.										
Grab samples	48	48	0	96	74.160	6.480	49.200	80.640	123.360	48 feltdage = 1 prøve pr. uge.
Sorbicell	13	12	9.000	26,5	20.410	10.800	22.800	40.210	52.210	13 feltdage = 1 prøve pr. mdr.
Prisforskel %								50	58	

Grab-analyser					Kr. pr. analyse
Chlorerede opl. og nedbrydningsprodukter:					135
PFAS (12 stk. MST) incl. lav detektionsgrænse på PFOS:					1.025
Sorbicell					
Chlorerede opl. og nedbrydningsprodukter:					900
PFAS (12 stk. MST) incl. lav detektionsgrænse på PFOS:					1.900

Transporttid incl. pakning og tømning af bil samt håndtering af prøveemballage og analysebestilling = 1,5 time pr. feltdag + kørselsomkostninger (3,5 kr./km x 70 km)

Grab samples: 0,5 time pr. prøvetagning

Sorbicell: 1,0 time til første opsætning. 0,5 time til udskiftning/nedtagning af Sorbicell

Anvendelse af Sorbicell i vandløb - Sammenlignet med grab sample

Projektet belyser Sorbisense-metoden til undersøgelse af forurening i vandløb. I projektet udføres en teknisk og økonomisk sammenligning af Sorbisense-metoden med traditionelle grab samples.

Koncentrationen af forurening i overfladevand er påvirket af flere variable end tilsvarende forureninger i eksempelvis grundvand. Det udmønter sig ved, at man ofte kan se betydelige korttids- og langtidsvariationer i forureningskoncentrationen i overfladevand. Risikovurderingen af en forurening og dermed beslutningen om eventuelle tiltag vil for de fleste forurenings vedkommende bero på stoffernes langtidseffekt i miljøet snarere end på en akut korttidseffekt. Det afspejler sig også i de gældende miljøkrav, der er fastsat som både et årsgennemsnit og maksimumkrav (Miljøstyrelsen, 2017). Det er derfor afgørende at kunne opnå valide informationer om gennemsnitlige koncentrationsforhold i recipienten, hvilket vanskeliggøres af nævnte variationer i forureningskoncentrationer.

Passive prøvetagningsteknikker kan potentielt reducere antallet af målinger ved at muliggøre integrerende langtidsmålinger over perioder op til måneder. Disse teknikker kan derfor potentielt være både fagligt og økonomisk attraktive alternativer til traditionelle metoder (f.eks. grab samples).

Det overordnede formål med dette projekt har været at demonstrere og vurdere anvendeligheden af en passiv målemetode (Sorbisense) til brug for vurdering af den gennemsnitlige påvirkning af overfladevand. Delmålene for projektet har været 1) at vurdere Sorbisense-metodens anvendelighed til måling af forureninger i overfladevand, 2) at belyse, om gennemsnitsmålinger opnået med Sorbisense-målemetode giver et troværdigt estimat af koncentrationsforholdene i et vandløb sammenlignet med grab samples og 3) at foretage en sammenligning af de samlede økonomiske omkostninger ved brug af Sorbisense-metoden kontra grab samples.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk