

Porevandsprøver til vurdering af grundvandsrisiko på PFAS-forurenede lokaliteter

> Miljøprojekt nr. 2294 Februar 2025

Titel: Porevandsprøver til vurdering af grundvandsrisiko på PFAS-forurenede lokaliteter

Formål:

At optimere den eksisterende metode til porevandsmålinger, så den kan anven-des til PFAS-undersøgelser, samt at udvikle en ny prøvetagningsenhed til udtagning af porevandsprøver fra dybe aflejringer med henblik på at reducere fremtidige omkostninger til prøvetagning. Metoden skal herefter afprøves på konkrete lokaliteter til horisontal og vertikal afgrænsning af PFAS forurening.

Desuden undersøges sammenhængen mellem PFAS-koncentrationer målt i porevands- og jordprøver udtaget på testlokaliteterne, samt udpegning af hvilke stoffer, der dominerer i hhv. jord- og porevandsfasen.

Udarbejdet af: DMR A/S, Region Midtjylland & Region Nordjylland

Udarbejdet for: Miljøstyrelsen

Finansieret af: Teknologiprogram for jord- og grundvandsforurening (TUP)

Leveringsdato for rapport: 5. februar 2025

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion: Andreas Houlberg Kristensen, DMR Maria Fisker, DMR Poul Larsen, DMR Per Loll, DMR Thomas Ljungberg, Region Midtjylland Lotte Banke, Region Midtjylland Ann Steen Nikolajsen, Region Nordjylland Annette Dohm, Region Nordjylland

ISBN: 978-87-7038-714-9

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

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

Forord		5
Samme	enfatning	6
Summa	ary	7
1.	Indledning og formål	8
1.1	Den nye trussel mod grundvandet	8
1.2	Ikke som de andre	8
1.3	Udfordringer med gængse undersøgelsesmetoder	9
1.4	Udfordringer med udvaskningsforsøg i laboratoriet	10
1.5	Introduktion til porevandsmålinger	11
1.6	Tidligere erfaringer med porevandsmålinger	14
1.7	Barrierer for anvendelse af porevandsmålinger	14
1.8	Projektets formål	14
2.	Spredning og tilbageholdelse af PFAS i umættet zone	16
2.1	Fysisk-kemiske egenskaber	16
2.2	Afgrænsning af styrende processer	18
2.3	Advektion	19
2.4	Sorption	19
2.4.1	Elektrostatisk og hydrofob sorption	19
2.4.2	Sorption til grænsefladen mellem vand og luft	20
2.4.3	Matematisk beskrivelse af sorption	22
2.5	Matrixdiffusion	22
2.6	Makroporetransport	22
2.6.1	Sprækker og bioporer	22
2.6.2	Betydning af overfladespænding i makroporer	23
3.	Metodebeskrivelse	24
3.1	Terrænnære sugeceller (≤5 m u.t.)	24
3.2	Dybe sugeceller (>5 m u.t.)	25
3.3	Risiko for afsmitning	25
3.4	Risiko for sorption	26
4.	Lokalitet 1	29
4.1	Lokalitetsbeskrivelse	29
4.2	Udførte undersøgelser	29
4.3	Resultater	31
4.3.1	Horisontal udbredelse af jord- og porevandsforurening	31
4.3.2	Vertikal udbredelse	34
4.4	Lokalitetsspecifikke vurderinger	36
5.	Lokalitet 2	37
5.1	Lokalitetsbeskrivelse	37
5.2	Udførte undersøgelser	37

5.3	Resultater	39
5.3.1	Horisontal udbredelse af jord- og porevandsforurening	39
5.3.2	Vertikal udbredelse	41
5.4	Lokalitetsspecifikke vurderinger	43
6.	Sammenligning af resultater fra testlokaliteter	44
6.1	Generelle forhold på lokaliteterne	44
6.2	PFAS i jord	44
6.3	Sammenhæng mellem PFAS i jord og porevand	45
6.4	Betydning af koncentration for tilbageholdelsen	46
6.5	Horisontal udbredelse af porevandsforurening	47
6.6	Vertikal udbredelse af porevandsforurening	48
7.	Anbefalinger til porevandsprøvetagning på PFAS-forurenede lokaliteter	51
7.1	Betydning af umættet zone	51
7.2	Afsmitning og sorption i porevandsudstyret	51
7.3	Tidslig variation af porevandskoncentrationer	52
7.4	Rumlig variation af porevandskoncentrationer	53
7.5	Overordnede strategier for porevandsundersøgelser	54
7.6	Vertikal flux fra kildezoner	56
8.	Konklusioner	57

9. Referencer

58

Forord

Rapporten omhandler udtagning af porevandsprøver ved forureningsundersøgelser på PFASforurenede lokaliteter. Metoden kan anvendes til lokalisering, afgrænsning og karakterisering af kildezoner samt til monitering og kvantificering af nedsivningen til grundvandet. Projektet er gennemført fra efteråret 2022 til efteråret 2024 af Dansk Miljørådgivning A/S (DMR) i samarbejde med Region Midtjylland og Region Nordjylland.

Projektet har bl.a. omfattet udvikling og test af en ny prøvetagningsenhed (DualTube) til udtagning af dybe porevandsprøver (>5 m u.t.).

Der er udtaget porevandsprøver på to lokaliteter med tidligere galvanisering og kendt PFASforurening. Ud fra resultaterne er der foretaget en vurdering af hvordan PFAS spredes og tilbageholdes i den lagdelte geologi, der træffes på begge lokaliteter.

Ved undersøgelserne er der analyseret for de 22 PFAS, som indgår i Miljøstyrelsens kvalitetskriterier /Miljøstyrelsen, 2021a/. Spredning af andre PFAS, herunder et stort antal precursorer, behandles kun overfladisk, men er et område, der fortjener mere opmærksomhed.

Projektets fokus er desuden lagt på metodemæssige, teoretiske og konceptuelle problemstillinger vedrørende porevand og porevandsmålinger samt nedsivningen af PFAS til grundvandet. Projektet har ikke haft som formål at opstille modeller for PFAS-transport i umættet zone. Dette behandles bl.a. i igangværende projekter igangsat af Region Hovedstaden.

TABEL 1. Udvalgte forkortelser anvendt i rapporten.

Grænseflade mellem poreluft og porevand (Air-Water Interface).
Kildestyrkekoncentrationen i porevand umiddelbart under en kildezone i umættet zone.
Hydrofob kulstofkæde, hvor hydrogenatomerne er erstattet af flouratomer. PFAS med en CF-kæde på >6 kulstofatomer benævnes langkædede PFAS. PFAS med 6 eller færre kulstofatomer i kæden benævnes kortkædede PFAS
DualTube: Ny prøvetagningsenhed til udtagning af dybe porevandsprøver (>5 m u.t.)
Grundvandsspejl
Jord- og stofspecifik fordelingskoefficient mellem jord og porevand (L/kg).
Stofspecifik fordelingskoefficient mellem oktanol og vand (-). Angives ofte logaritmisk (log- K_{ow}). Udtryk for hydrofobicitet og evnen til at adsorbere til organisk stof.
Meter under terræn
<i>Non-Aqueous Phase Liquid</i> : fri fase af chlorerede kulbrinter (DNAPL) eller olie- og benzin- produkter (LNAPL).
Perfluoralkylsyrer
Per- og polyfuoralkylstoffer. Omfatter både dead end PFAS og precursorer.
Sum af 4 hhv. eller 22 PFAS, jf. Miljøstyrelsens kvalitetskriterier /Miljøstyrelsen, 2021a/.
Perfluorcarboxylsyrer
Specifik PFAS (her PFOS) med længden på CF-kæden angivet i parentes (her otte kul- stofatomer).
Perfluorsulfonsyrer
Styring Regulering Overvågning: Elektronisk system til styring og regulering af en meka- nisk proces.

Sammenfatning

Miljøpåvirkningen med per- og polyfluoralkylstoffer (PFAS) vurderes at udgøre en betydelig og stigende trussel mod det grundvand, som anvendes til drikkevand. Nyere forskning har vist, at jordens umættede zone er afgørende for kildestyrken og dermed for udvaskningen til grundvandet. Det skyldes bl.a., at mange PFAS kan sorbere til grænsefladen mellem poreluft og porevand. Netop denne proces betragtes som helt central for udvaskningen af PFOS og andre langkædede PFAS, mens de kortkædede PFAS tilbageholdes i mindre grad. I den sammenhæng vurderes jordens vandmætning at være en nøgleparameter.

Dette projekt har indledningsvist omfattet et litteraturstudie med fokus på spredning, tilbageholdelse og undersøgelse af PFAS-forurening i den umættede zone. Herved er det konkluderet, at traditionelle undersøgelsesmetoder typisk har udfordringer med at påvise den aktuelle nedsivning. Det gælder f.eks. analyse af jordprøver, hvor høje detektionsgrænser kan medføre, at væsentlig forurening med mobile PFAS overses. Det gælder også udvaskningsforsøg i laboratoriet, der ikke giver koncentrationer, der er repræsentative under *in situ* betingelser.

I projektet er der i stedet arbejdet med udtagning af porevandsprøver til afgræsning og karakterisering af PFAS-forurening. Der er anvendt en vakuum-baseret metode med sugeceller, som indledningsvist er testet for afsmitning og sorption af PFAS. Der blev ikke påvist afsmitning eller sorption af betydning for porevandsundersøgelser på forurenede lokaliteter.

Porevandsmetoden er desuden anvendt på to PFAS-forurenede lokaliteter (lokalitet 1 og 2) med kendte punktkilder. Resultaterne fra begge lokaliteter viser, at PFOS er den dominerende forureningskomponent i kildezonerne (>80% af PFAS22). Uden for kildezonerne kan mere mobile PFAS dominere. Der er generelt en korrelation mellem porevandskoncentrationen og den andel af PFAS22, som udgøres af PFOS, dvs. høje indhold af PFAS22 er sammenfaldende med en høj andel af PFOS.

På lokaliteten med de højeste forureningsniveauer (lokalitet 1), er PFOS også dominerende i den underliggende sandakvifer og i et lerlag truffet under akviferen (fra ca. 14,5 m u.t.). Indholdet af PFAS steg med dybden, og der var en svag tendens til, at andelen af PFOS var faldende. Resultaterne viser, at PFOS ved høje kildestyrkekoncentrationer kan spredes til dybtliggende formationer, selvom der sker væsentlig tilbageholdelse i jordens umættede zone.

På lokaliteten med lavere, men stadig høje, forureningsniveauer (lokalitet 2), falder andelen af PFOS drastisk med dybden, selvom totalindholdet af PFAS er stigende. Det viser hvordan mobile PFAS udvasker fra overjorden og udbreder sig vertikalt med en hastighed, der er højere end for PFOS. Flere af de påviste stoffer vurderes ikke at have opnået fuldt gennembrud til grundvandet, og grundvandskoncentrationerne af disse stoffer kan derfor stige i fremtiden.

Udvaskningen af PFAS på lokalitet 2 var særligt tydelig for 6:2 FTS, der er dominerende i grundvandet (op til 62.000 ng/l), mens stoffet generelt ikke er påvist i jordprøver. Hvis der ikke var analyseret porevandsprøver, ville man således have overset, at grundvandsforureningen med 6:2 FTS muligvis stammer fra den umættede zone, hvorfra det nu er stort set udvasket.

Projektet har illustreret hvordan porevandsundersøgelser kan supplere traditionelle undersøgelsesmetoder på PFAS-forurenede lokaliteter. På den baggrund anbefales det at inddrage porevandsprøvetagning på grundvandssager med en umættet zone på mere end 3-4 m, hvor der er risiko for spredning af PFAS.

Summary

The environmental impact of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) is considered a significant and growing threat to groundwater used for drinking water. Recent research has shown that the unsaturated zone is crucial for leaching into groundwater. This is partly because many PFAS can sorb to the interface between pore air and pore water. This process is considered central to the leaching of PFOS and other long-chain PFAS, while short-chain PFAS are sorbed to a lesser extent. In this context, soil water saturation is regarded as a key parameter.

This project initially involved a literature review on the migration, retention, and investigation of PFAS contamination in the unsaturated zone. It was concluded that traditional investigation methods typically face challenges in detecting the PFAS infiltration. Analysis of soil samples have detection limits too high to detect especially short-chain PFAS that could lead to ground-water risk. In addition, laboratory leaching tests do not provide results that are representative under in situ conditions.

Instead, the project was based on porewater sampling to assess and characterize PFAS contamination in the saturated zone. A vacuum-based method with steel suction cells (suction lysimeters) was used. The equipment was initially tested for leaching and sorption of PFAS during sampling. No significant effect was detected.

The porewater method was then applied at two PFAS-contaminated sites (site 1 and site 2) with known point sources. The results from both sites show that PFOS is the dominant contaminant component in the source zones (>80% of PFAS22). Outside the source zones, more mobile PFAS may dominate. There is generally a correlation between the porewater concentration and the proportion of PFAS22 represented by PFOS, meaning that high concentrations of PFAS22 correlate with a high proportion of PFOS.

At the site with the highest contamination levels (site 1), PFOS is also dominant in the underlying sand aquifer and in a clay layer found beneath the aquifer (at approximately 14.5 m below ground surface). The concentration of PFAS22 increased with depth, with a trend towards a decreasing proportion of PFOS. The results show that PFOS, at high source strength concentrations, can migrate to deep formations, even though significant retention occurs in the unsaturated zone.

At the site with lower contamination levels (site 2), the proportion of PFOS drastically decreases with depth, even though the total content of PFAS22 is increasing. This shows how mobile PFAS leach from the topsoil and spread vertically at a rate that exceeds that of PFOS. Several of the detected substances are believed not to have fully reached the groundwater, meaning groundwater concentrations for these substances could increase in the future.

PFAS leaching at site 2 is particularly evident for 6:2 FTS, which dominates in the groundwater (up to 62,000 ng/l), while it was generally not detected in soil samples. Without porewater samples, 6:2 FTS in the unsaturated zone could have been overlooked.

The project has demonstrated how porewater investigations can complement traditional investigation methods at PFAS sites. It is recommended to include pore water sampling in cases with an unsaturated zone of more than 3-4 meters.

1. Indledning og formål

1.1 Den nye trussel mod grundvandet

Per- og polyfluoralkylstoffer (PFAS) er en gruppe af menneskeskabte kemikalier, hvoraf flere er optaget på Stockholm Konventionens liste over persistente organiske miljøgifte (POP).

Miljøpåvirkningen med PFAS i Danmark blev første gang beskrevet i 2007 /DMU, 2007/. Her blev der rapporteret indhold af PFAS i spildevand, spildevandsslam, lossepladsperkolat, regnvand og overfladevand.

I 2015 fastsatte Miljøstyrelsen grænseværdier for PFAS i jord, grundvand og drikkevand. Nogenlunde samtidigt begyndte både regionerne og Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse at inddrage PFAS rutinemæssigt i deres analyseprogrammer /Miljøstyrelsen, 2016; VMR, 2022 og 2023; FES, 2024/. Ligeledes indledte vandværkerne analyser for PFAS i drikkevand. Resultater fra 2023 viser overskridelser af grundvandskvalitetskriteriet på 2 ng/l for fire stoffer (PFAS4) på 6,7% af de danske vandværker /ATV, 2023/.

De nævnte undersøgelser viser med al tydelighed, at PFAS kan påvises næsten overalt i miljøet, og dermed udgør en betydelig trussel mod det grundvand, som vi bruger som drikkevand. Her bemærkes det, at anvendelsen af PFAS startede senere end anvendelsen af pesticider, der er den gruppe af miljøfremmede stoffer, der hyppigst påvises i grundvandet. En generel påvirkning af vores drikkevandsressource med PFAS kan derfor være tidsforskudt og forventes at blive større i fremtiden.

1.2 Ikke som de andre

Det markante fokus på PFAS i grundvandet stiller krav til hvordan vi lokaliserer og risikovurderer punktkilder til PFAS i miljøet. Her er det en udfordring, at PFAS som stofgruppe omfatter flere tusinde stoffer med ret varierede fysisk-kemiske egenskaber /Brusseau og Guo, 2023/. Derudover er der flere særlige forhold ved PFAS, som gør, at forureningsundersøgelser og risikovurderinger bør foretages med en lidt anden tilgang end for andre forureningsstoffer.

BOKS 1: Særlige udfordringer ved PFAS-undersøgelser

- Der vurderes at være >12.000 forskellige PFAS med varierende mobilitet i miljøet.
- Sorptionsmekanismerne for PFAS er mange og komplekse. Sorptionen har typisk størst betydning i den umættede zone.
- PFAS kan påvirke overfladespændingen i vand og herved øge transporten af både vand og miljøfremmede stoffer i umættet zone.
- Grænseværdierne i vand er på ng/l-niveau. Detektionsgrænserne for analyse af jordprøver er generelt ikke lave nok til at kunne påvise alle potentielt grundvandstruende PFAS.
- PFAS findes som diffus forurening stort set overalt i miljøet.

PFAS har fysisk-kemiske egenskaber, der medfører en betydelig tilbageholdelse af nedsivende forurening i jordens umættede zone, hvor der kan akkumuleres høje koncentrationer af de mindst mobile stoffer. Model- og eksperimentelle studier har vist, at tilbageholdelsen i umættet zone af langkædede PFAS, som f.eks. PFOS, kan medføre en kraftigt reduceret udvaskning til grundvandet, der til gengæld kan foregå over årtier og dermed udgøre en vedvarende kilde til udvaskning /Guo et al., 2022; Wallis et al., 2022; Leeuwen, 2023/.

Efter gennembrud fra umættet til mættet zone, kan PFAS medføre forureningsfaner, der potentielt kan blive lige så lange, eller længere, end dem, man ser for chlorerede kulbrinter /Newell, 2024/. Den umættede zone fortjener derfor stort fokus ved både lokalisering og afgrænsning af PFAS-forureninger, men også når der skal iværksættes afværgeforanstaltninger til beskyttelse af grundvandsressourcen.

BOKS 2: Definition af jordens umættede zone

Betegner aflejringer over grundvandsspejlet, hvor der ikke strømmer grundvand til et evt. grundvandsfilter. Betegnelsen dækker også over den kapillære zone og eventuelle lerlag uden frit grundvand, selvom der her kan være vandmættede forhold. Se figur 1.



FIGUR 1. Konceptuel model af forureningsudbredelse i umættet og mættet zone.

1.3 Udfordringer med gængse undersøgelsesmetoder

De fysisk-kemiske egenskaber for PFAS har betydning for de felt- og analysemetoder, som kan anvendes ved forureningsundersøgelser. De mest almindelige PFAS er generelt ikke flygtige /VMR, 2022; ITRC, 2024/. Metoder baseret på målinger i luftfasen er derfor ikke egnet på PFAS-forurenede lokaliteter. Det gælder f.eks. inde- og poreluftmålinger samt PID-målinger. Desuden kan kemiske analyser for PFAS i jordprøver have begrænset anvendelighed som konsekvens af de analytiske detektionsgrænser for jordprøver, der generelt er høje set i forhold til Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterier på ng/l-niveau. Analyse af jordprøver er derfor bedst egnet i kildezonen og andre steder med høje koncentrationer. Hvis der udelukkende analyseres jordprøver, vil der være risiko for at undervurdere, eller helt overse, PFAS-forurening, der potentielt kan udgøre en risiko for dybereliggende grundvand. Dertil kommer, at de stoffer, der typisk påvises i jordprøver, ofte er de mindst mobile PFAS, og dermed ikke de samme som dem, der generelt forventes at kunne spredes til grundvand og overfladevand. Samme problemstilling er i øvrigt gældende for pesticidforureninger.

Grundvandsprøver er selvsagt bedst egnede til undersøgelser i den mættede zone med frit grundvand. I visse situationer kan analyse af grundvandsprøver også give nyttig information om spredningen af PFAS i den umættede zone. Eksempelvis vil grundvandskoncentrationen af PFAS i terrænnært grundvand indikere forureningsniveauet i overliggende umættede aflejringer. Desuden kan grundvandskoncentrationen i terrænnært grundvand anvendes i risikoberegninger med f.eks. JAGG eller GrundRisk til vurdering af nedsivningen til dybere liggende magasiner. Ofte vil der dog være en permeabilitet i terrænnært grundvand, der kan gøre det vanskeligt at etablere et grundvandsfilter med god tilstrømning.

Ved grundvandsundersøgelser vil fokus typisk være på dybereliggende grundvandsmagasiner overdækket af flere forskellige aflejringer, der sammenlagt omfatter mere end 3-4 m umættet zone. Her har man generelt manglet metoder til afgrænsning og monitering af nedsivningen af opløst PFAS til grundvandet. Det har således hidtil været vanskeligt at vurdere den forurening, der er på vej mod dybereliggende grundvand. I mangel af bedre, vælger man her ofte at etablere dybe filtre i det primære magasin med henblik på monitering, men nedsivningen kan være årtier undervejs, hvilket er vist ved flere modelstudier /Leeuwen, 2023; Guo et al., 2020/. Det betyder, at uforurenede grundvandsprøver fra dybtliggende grundvand ikke er ensbetydende med, at der ikke kan ske en forurening af magasinet på et senere tidspunkt. Vurdering af risi-koen for gennembrud til dybtliggende grundvand forudsætter derfor direkte målinger af PFAS i det nedsivende porevand i den umættede zone, hvilket er fremhævet i flere udenlandske publikationer /Anderson et al., 2021; Schaefer et al., 2022; Newell et al., 2023/.

1.4 Udfordringer med udvaskningsforsøg i laboratoriet

Nogen analyselaboratorier tilbyder udvaskningsforsøg til vurdering af den potentielle udvaskning af PFAS fra jord. Der kan både være tale om udrystning ved batchtests og udvaskning fra søjleforsøg. Sådanne forsøg kan have kvalitativ værdi i forhold til at vurdere hvilke stoffer, der potentielt kan udvaskes /VMR, 2022; Schaefer et al., 2024/. Der er dog bred enighed om, at udvaskningsforsøg generelt ikke giver et retvisende billede af de porevandskoncentrationer, der nedsiver gennem umættet zone /Schaefer et al., 2022 og 2024; Anderson et al., 2022/. Det skyldes, at batch- og søjleforsøg typisk indebærer relativt små og stærkt forstyrrede jordprøver (<5 kg), der ikke repræsenterer den skala eller de jordfysiske forhold, der styrer spredning og tilbageholdelse under *in situ* forhold /Kristensen et al., 2010/. Desuden vil det anvendte volumen af vand tilsat ved forsøgene have betydning for de målte koncentrationer i den udvaskede væske (eluatet). Ved batchudvaskning er det typisk 2 L/kg. Endeligt vurderer Eurofins i Danmark, at udvaskningsforsøg potentielt kan indebære sorption af visse PFAS til laboratorieudstyr, hvilket i så fald kan medføre underestimering af resultaterne /Eurofins, 2024a/.

Figur 2 viser resultater fra udvaskningsforsøg med 10 prøver fra forskellige jordtyper. For de langkædede forbindelser, f.eks. PFOS, er der typisk en vis sammenhæng mellem koncentrationen i jord- og eluatprøver, men de målte eluatkoncentrationer kan som nævnt ikke forventes at repræsentere porevandskoncentrationen *in situ*, hvor spredningsveje og forholdet mellem væske og fast stof er anderledes. Ofte er der væsentlige indhold af PFAS i eluatet, selvom indholdet i jorden er under den analytiske detektionsgrænse, som det ses i figur 2.



FIGUR 2. Resultater fra batchudvaskning (DS EN ISO/IEC 17025 DANAK 168) /DMR, 2024/. Der er tale om 10 prøver fra forskellige jordtyper og lave PFAS-indhold i jorden.

1.5 Introduktion til porevandsmålinger

De seneste 10-15 år er udtagning af porevandsprøver fra den umættede zone i stigende grad anvendt ved forureningsundersøgelser, hvor fokus har været på nedsivningen fra umættet til mættet zone.

Porevandsmålinger er en *in situ* bestemmelse af forureningskoncentrationer i porevand på samme måde som poreluftmålinger er det i poreluften. Med direkte bestemmelse af kildestyrkekoncentrationen (C₀) i det nedsivende porevand behøver man ikke basere risikovurderingen på usikre og indirekte estimater fra udvaskningsforsøg eller fugacitetsberegninger fra jord- til porevandsfasen /Miljøstyrelsen, 2000 og 2021b; Anderson et al., 2022/.

Prøvetagningen kan foretages på flere forskellige måder, men som oftest anvendes en metode baseret på etablering af et vakuum /Miljøstyrelsen, 2000; Weihermüller et al., 2007/. I Danmark udtages porevandsprøver på forurenede lokaliteter typisk med stålsugeceller med en længde på 110 eller 200 mm. De kan etableres i boringer med en dybde mellem 0,4 og >20 m under terræn (m u.t.).



FIGUR 3. Stålsugeceller produceret af DMR. Længden af sugecellerne er hhv. 110 mm og 200 mm. Den ydre diameter for begge er 19 +/-0,5 mm. Sugecellerne har et porøst areal på hhv. ca. 40 og 90 cm² og en porestørrelse på 0,2-0,5 μm.

Porevandsprøverne udtages ved at etablere vakuum i en vakuumbeholder, der forplanter sig via en slange til sugecellen nede i jorden, hvor det ønskes at bestemme porevandskoncentrationen. Herefter suges porevand ud af jordmatricen og op gennem slangen til vakuumbeholderen, som illustreret i figur 4a /Miljøstyrelsen, 2021c/.

Det nødvendige minimumsvakuum for at kunne gennemføre prøvetagningen afhænger af jordens retentionsegenskaber og vandindhold, som illustreret i figur 4b og 4c /Weihermüller et al., 2007/. Derudover spiller løftehøjden en vigtig rolle, da den i sig selv kræver et vakuum, svarende til ca. 100 mbar pr. meter. Et vakuum ved terræn på 850 mbar og en dybde af sugecellen på 3,5 m medfører således et effektivt vakuum i jorden på ca. 500 mbar.



FIGUR 4. a) Overordnet princip i porevandsmålinger med etablering af vakuum i en vakuumbeholder, hvorefter jordens porevand suges ind i sugecellen og gennem en slange op til vakuumbeholderen. **b)** Typiske retentionskurver for sand og ler. Ψ er porevandspotentialet, der er et udtryk for den energi, som der skal til, for at suge porevand ud af jordmatricen. θ er det volumetriske vandindhold. θ_{fc} er vandindholdet ved markkapacitet, hvor der ikke længere foregår betydelig dræning (defineres typisk ved Ψ = ca. 100 mbar). θ_{wc} er visnegrænsen, hvor planter ikke kan udtrække vand fra jorden (defineres ofte ved Ψ = ca. 16.000 mbar). **c)** Retentionskurver for en situation, hvor der udtages porevand fra en sugecelle. ΔP er det effektive vakuum, som etableres i selve sugecellen (maks. ca. 1.000 mbar). θ_{res} er defineret som det residualvandindhold, der ikke kan udtrækkes af jordmatricen ved ΔP = 500 mbar. Det tilgængelige vandindhold (θ_{ava}), kan dermed defineres som $\theta_{ava} = \theta - \theta_{res}$. Til sammenligning kan det mobile vandindhold (θ_{mob}) defineres som θ_{mob} = $\theta - \theta_{fc}$. θ_{mob} vil svare til det vand, som drænes ved Ψ = ca. 100 mbar.

Prøvetagning med sugeceller kan med fordel udføres med en styreenhed (SRO), der automatisk måler vægten af opsuget porevand og styrer det vakuum, der suges med. Prøvetagningen kan moniteres og styres online i realtid /Miljøstyrelsen, 2021c/. Den automatiske styring er ofte nødvendig i grovkornede eller udtørrede jorde, hvor der ikke er mobilt porevand til stede /Weihermüller et al, 2007/. Det kan også være tilfældet i lossepladsfyld, hvor brokker og andet affald kan vanskeliggøre hydraulisk kontakt mellem sugecellen og omkringliggende porevand. Vakuumbaseret porevandsprøvetagning kan udføres med udgangspunkt i tre forskellige principper, jf. boks 3 /Weihermüller et al., 2007; Miljøstyrelsen, 2021c/. Alt efter valg af effektivt vakuum kan udtagningen af en porevandsprøve typisk gennemføres på 1-7 dage.

BOKS 3: Principper for valg af effektivt vakuum (ΔP)

- Prøvetagning med højest muligt △P (afhænger af løftehøjde og pumpen anvendt til etablering af vakuum). Er velegnet til "øjebliksmålinger", hvor man ønsker en hurtig prøvetagning uafhængigt af jordens retentionsegenskaber. Prøven vil typisk omfatte en blanding mobilt og immobilt porevand. Dette er den typiske fremgangsmåde og kræver ikke altid et SRO-anlæg, selvom det ofte er en fordel.
- Prøvetagning ved konstant ∆P (kræver SRO eller hyppigt vedligehold). Giver viden om mobiliteten af det udtagne porevand, hvis man kender vandindholdet. Herved kan det evt. undgås at udtage immobilt porevand fra jordens mikroporer.
- Prøvetagning med konstant eller maksimalt prøvetagningsflow (kræver SRO eller hyppigt vedligehold samt målinger af prøvetagningsflowet). Denne metode anvendes ved opsamling af porevandsprøver på SorbiCellVOC til undersøgelser for flygtige forureningsstoffer /Region Sjælland, 2012 og 2013/.

Porevandsprøver kan analyseres for ikke-flygtige forureningsstoffer ved de samme analysepakker, som bruges til grundvandsprøver. Ved undersøgelser for flygtige forureningsstoffer opsamles prøven på SorbiCellVOC for at undgå væsentlig afdampning under prøvetagningen. Sorbiceller kræver som tommelfingerregel et prøvetagningsflow på maksimalt 200-250 ml/dag for at undgå gennembrud. Dette kan sikres ved brug af princip 3, jf. boks 3.



FIGUR 5. Anbefalede prøvetyper i forskellige dele af jorden under typiske forureningsforhold.

Porevandsmålinger bør ikke stå alene, men kombineres med kemisk analyse af jord- og grundvandsprøver, jf. figur 5. Kombination af målinger i flere faser er et grundlæggende princip i den måde vi traditionelt foretager forureningsundersøgelser på i Danmark /Miljøstyrelsen, 1998/. Det medfører vurderinger, der er mindre følsomme over for tidslig og rumlig variabilitet /Weihermüller et al, 2007/.

1.6 Tidligere erfaringer med porevandsmålinger

Forskellige former for prøvetagning af porevand har været anvendt i mere end 70 år til undersøgelser af nitrat- og herbicidudvaskning fra landbrugsjord /Weihermüller et al., 2007/.

Porevandsmålinger med sugeceller på forurenede lokaliteter er tidligere anvendt i forbindelse med en række danske udviklingsprojekter med fokus på gasolie /Region Hovedstaden, 2017; Miljøstyrelsen, 2021b/, chlorerede kulbrinter /Region Sjælland 2012 og 2013/ og pesticider /Region Nordjylland, 2019; Region Sjælland, 2020; Miljøstyrelsen, 2023/. Disse projekter har dokumenteret anvendeligheden af porevandsmålinger til vurdering af nedsivningen ned mod grundvandet. Derudover har bl.a. kommuner, Oliebranchens Miljøpulje, danske forsyningsselskaber og alle fem regioner tidligere anvendt porevandsprøvetagning ved konkrete forureningsundersøgelser. Region Hovedstaden har netop iværksat udviklingsprojekter med udgangspunkt i den tidligere Flyvestation Værløse, hvor porevandsprøvetagning med sugeceller anvendes til karakterisering af nedsivningen med PFAS gennem den umættede zone.

1.7 Barrierer for anvendelse af porevandsmålinger

Porevandsmålinger anvendes stadig relativt sjældent set i forhold til det store potentiale, som metoden har. Det gælder i høj grad på PFAS-forurenede lokaliteter, hvor flere internationale publikationer har anbefalet porevandsmålinger ved undersøgelser i umættet zone /Anderson, 2021; Newell et al., 2023; Brusseau og Guo, 2021; Schaefer et al., 2022/.

Der vurderes at være flere barrierer for anvendelsen af porevandsundersøgelser:

- Ikke alle rådgivere har konceptuel og praktisk erfaring med porevandsmålinger. Desuden har kun få rådgivere erfaring med at vurdere hvilke aflejringer, der er egnede til porevandsundersøgelser. Denne problemstilling er helt analog til undersøgelser med poreluftmålinger og grundvandsfiltre, hvor aflejringerne ligeledes kan have en permeabilitet, der vanskeliggør prøvetagningen.
- Nogen mistænker porevandsmetoden for at kunne være følsom overfor afsmitning med PFAS fra de anvendte materialer (sugeceller, slanger mv.). Ligeledes mistænker nogen de samme materialer for at medføre sorption, der kan påvirke analyseresultaterne.
- Det har hidtil været omkostningstungt og omstændigt at udtage porevandsprøver dybere end 5 m u.t. Heller ikke internationalt er der kendskab til udstyr, der kan anvendes til udtagning af porevandsprøver i sådanne dybder. En undtagelse er en metode fra Sensoil anvendt på forskningsprojektet SCENARIOS. Metoden er anvendt på Korsør Brandskole til udtagning af porevandsprøver i dybder ned til 6 m u.t. over en periode på ca. 2 år /Klint et al., 2024/. Metoden fra Sensoil er dog relativt dyr og typisk ikke en mulighed på almindelige forureningsundersøgelser.

1.8 Projektets formål

Formålet med dette projekt har været at fjerne de mulige barrierer for at udnytte porevandsmålinger på PFAS-undersøgelser med en kildezone i umættet zone. Desuden har det været formålet at bruge porevandsmålinger på konkrete PFAS-lokaliteter til at forbedre den konceptuelle forståelse af spredning og tilbageholdelse af PFAS i den umættede zone. Projektet har haft følgende konkrete delmål:

- 1. Opsamling af viden fra danske og internationale publikationer om spredning og tilbageholdelse af PFAS i den umættede zone.
- 2. Optimering af den eksisterende metode til udtagning af terrænnære porevandsprøver (ned til 5 m u.t.), så den er egnet til PFAS-lokaliteter.
- Udvikling af en ny metode til udtagning af porevandsprøver fra dybder >5 m u t. (DualTube eller DT). Metoden udvikles til brug på PFAS-lokaliteter, men kan også anvendes til andre ikke-flygtige forureningsstoffer, herunder pesticider.
- 4. Dokumentation for, at udstyret anvendt ved terrænnære og dybe porevandsmålinger ikke medfører betydende afsmitning eller sorption af PFAS.
- 5. Anvendelse af metoderne på to lokaliteter med kendt grundvandsforurening med PFAS til undersøgelse af spredning og tilbageholdelse i den umættede zone.
- 6. Udvidelse af den konceptuelle forståelse for nedsivning af PFAS gennem lagdelte og heterogene umættede zoner, som dem vi ofte har i Danmark.
- 7. Anbefalinger til fremtidige PFAS-undersøgelser med inddragelse af porevandsmålinger.

2. Spredning og tilbageholdelse af PFAS i umættet zone

2.1 Fysisk-kemiske egenskaber

Stopgruppen PFAS vurderes at omfatte mere end 12.000 stoffer /DCE, 2022/. Den vigtigste gruppe rent miljømæssigt antages generelt at være perfluoralkylsyrerne (PFAA), der udgør 20 ud af 22 stoffer indeholdt i Miljøstyrelsens nuværende kvalitetskriterier for PFAS /Miljøstyrelsen, 2021a/. PFAA'erne kan igen opdeles i perfluorerede sulfonsyrer (PFSA) og perfluorerede carboxylsyrer (PFCA).

De sidste to stoffer inkluderet i kvalitetskriterierne tilhører polyfluorerede stoffer også kaldet precursorer (PFOSA og 6:2 FTS), der kan nedbrydes til perfluorerede stoffer (*dead end* PFAS). Der findes flere tusinde forskellige precursorer, der på brandøvelsespladser er vurderet at kunne udgøre over halvdelen af den samlede masse af PFAS og op til 70% af PFAS i porevandet /Adamson et al., 2020; Schaefer et al., 2024/.

De særlige egenskaber ved PFAS skyldes deres kemiske struktur med en kulstofkæde, hvor hydrogenatomer er helt eller delvist udskiftet med fluoratomer i stærke CF-bindinger, der udgør en hydrofob "hale". I den ene ende af kæden sidder der en funktionel gruppe, der udgør et hydrofilt "hoved". Koncentrationen af PFAS er yderst sjældent over den kritiske micellekoncentration (4.000 mg/l for PFOS), men strukturen gør stofferne overfladeaktive og kan medføre opkoncentrering ved grænsefladen mellem luft og vand (*air-water interface* eller AWI), som på overfladevand medfører et overflademikrolag (*surface micro layer*) med en tykkelse på ca. 50 µm /VMR, 2022; ITRC, 2024/. Det er årsagen til kraftig opkoncentrering af PFAS i aerosoler og skum dannet på overfladen af hav og større søer /DCE, 2022/. På den danske vestkyst er der således påvist indhold af PFAS4 i havskum på op til 120.000 ng/l afhængigt af vejrforholdene, mens koncentrationen i vandfasen samme sted var <7 ng/l /DCE, 2022/.



FIGUR 6. Eksempler på kemiske strukturer for udvalgte PFAS.

Da PFAS kan have varierende egenskaber, vil sammensætningen af en PFAS-forurening være helt afgørende for forureningens udbredelse i jord og grundvand /Sima og Jaffé, 2021/. Desuden vil forskellig mobilitet af enkeltstofferne i en forureningskilde føre til, at der, over tid, sker en større tilbageholdelse af mindre mobile enkeltstoffer i kildezonen, mens de mere mobile PFAS vil spredes til grundvandet under kildezonen /Kristensen et al., 2023/.

Figur 7 sammenfatter konservative tabelværdier for fysisk-kemiske egenskaber for udvalgte PFAS /VMR, 2022/. Værdierne stammer fra laboratorieforsøg eller modelberegninger, der er behæftet med stor usikkerhed.

		Antal C i C-F-	Vandopløselig- hed	Damptryk	K _{aw} (Henry)	Log Kow	pKa, Styrke-
		kæden	mg/l	Pa	Dimensionsløs		eksponent
	PFBA	3	560.000 ⁶	3.900	6,0e-4	2,82	0,85
	PFPeA	4	112.600	1.350	1,0e-3	3,43	0,81
	PFHxA	5	21.700	457	0,003	4,08	0,84
	PFHpA	6	4.200	158	0,006	4,67	0,82
DECAlor	PFOA	7	9.500	54	0,01	5,3	0,9
FFCA ei	PFNA	8	1.200	18,6	0,03	5,92	0,82
	PFDA	9	5.140	6,6	0,05	6,5	-0,17
	PFUnDA	10	93	2,2	0,12	7,15	-0,17
	PFDoDA	11	0,7	0,7	0,26	7,77	-0,17
	PFTrDA	12	0,2	0,3	0,42	8,25	-
	PFBS	4	30,000	631	0.002	3.9	-3.94
	PFPeS	5	1.720	11	-	3.38	-
	PFHxS	6	2.300	58.9	0.004	5.17	-3.45
	PFHnS	7	465	-	-	4 81	-
	PEOS	8	570	68	0.02	6.43	-3.41
PFSA'er	DENS	0	222	1.50	0,02	6 70	-5,41
	DEDS	10	100	0.71	- 0.07	0,78	-
	PEU-DS	10	190	0,71	0,07	7,00	-2,80
	PFDaDS	12	30	0,0014		0,49	-
	PFD0D5	12	24	0,0016		7,07	
	PFIIDS	13	22	0,003	0.01	7,44	6.24
Andre PFAS	AD ETC	8	4,2	0,25	0,01	5,02	0,24
Piecuisoiei	0:2 F15	0	1.500	0,11	2,00-5	4,44	1,51
FTOH'er	8-2 FTOH	8	01	3.98	2,51	5.58	13,5
Precursorer	10:2 FTOH	10	0.01	254	3 14	6.63	13.5
	14:2 FTOH	14	1.9e-7	144	>10.000	9.76	13.5
	4:2 FTS	4	27.900	0,33	2,0e-6	3,21	,.
FTS	8:2 FTS	8	60	0,01	3,0e-5	5,66	1,32
Precursorer	10:2 FTS	10	35	1,0e-3	1,0e-4	6,91	,
Sulfonamid/	N-MeFOSA	8	0,2	0,3	0,26	6,07	
Sulfonamid-	N-EtFOSA	8	0,06	0,12	0,43	6,71	-
ethanoler	N-MeFOSE	8	0,3	4,0e-4	0,005	6,00	-
Sulfonamid-	N-EtFOSE	8	0,1	0,002	0,008	6,52	-
eddikesyrer	N-MeFOSAA	8	2,2	2,4	-	-	-
Precursorer	N-EtFOSAA	8	2,2	1,7	1,0e-8	6,22	1,4
Nye PFAS	GenX (HFPO-DA)	3+2	7.000	300	0,008	4,24	0,06
(Erstatter	Adona	1+6	1.540	23	1,0e-3	4,97	0,51
de tidligere anvendt	F-53B (Hoveddel) 9C1-PF3ONS	6+2	3	1,9		7,41	-
Precursorer	F-53B (Minordel) 11-C1-PF3OUds	6+2	23	1,3	0,04	7,03	0,14
Andra	Benzen*	0	1.790	12.639	0,22	2,13	-
Anare typiske	TCE*	0	1.280	9.199	0,38	2,42	-
foruraninger	Phenol*	0	82.800	46	2,0e-5	1,46	-
Jorarenniger	Dichlorprop*	0	350	1,0e-5	2,7e-9	1,77	-

FIGUR 7. Litteraturværdier for udvalgte fysisk-kemiske egenskaber for PFAS. Værdierne er udvalgt, så de er konservative ved en risikovurdering /VMR, 2022/. *: Værdier fra JAGG2.1.

En vigtig observation i figur 7 er, at der er sammenhæng mellem længden af CF-kæden og flere af de angivne egenskaber. En stigende kædelængde indikerer typisk faldende vandopløselighed og damptryk samt en stigende logK_{ow}. Det underbygger en anerkendt betragtning om, at mobiliteten af PFAS generelt er omvendt proportional med længden af CF-kæden /Zeng et al., 2021; Nguyen et al., 2020/. Samme mekanisme er gældende for f.eks. oliekulbrinter. Generelt betragtes PFAS med en CF-kæde >6 C-atomer som langkædede, mens PFAS med en CF-kæde ≤6 C-atomer betragtes som kortkædede /VMR, 2022/.

Udover kædelængden vil mobiliteten af PFAS i jord og grundvand også afhænge af den kemiske struktur og typen af den funktionelle gruppe. For PFAS med samme antal kulstofatomer i CF-kæden, er forgrenede PFAS generelt mere mobile end uforgrenede forbindelser, ligesom carboxylsyrer (PFCA'er) er mere mobile end sulfonsyrer (PFSA'er) /VMR, 2022/. Eksempelvis er forgrenede isomerer af PFOS mere mobile end den lineære form, som de fleste kender (se figur 6) /Eurofins, 2024b/. Desuden er er carboxylsyren PFOA med en CF-kæde på syv kulstofatomer mere mobil end sulfonsyren PFOS med otte kulstofatomer i kæden. Endelig kan stoffets ladning spille en rolle for sorptionen (anionisk, kationisk, zwitterionisk eller neutral), hvilket gennemgås senere. For en detaljeret gennemgang af de forskellige fysisk-kemiske egenskaber kan der henvises til PFAS-håndbogen eller ITRC's PFAS-hjemmeside /VMR, 2022; ITRC, 2024/.

2.2 Afgrænsning af styrende processer

De processer, som er styrende for udbredelsen af PFAS til grundvandet, er grundlæggende de samme som dem der styrer udbredelsen af andre organiske forureningsstoffer: Advektion, dispersion, matrixdiffusion, gastransport, sorption, kolloidtransport, makroporetransport og nedbrydning /Sima og Jaffé, 2021, Newell et al., 2023/. For de fleste PFAS-forureninger vil flere af de nævnte processer dog typisk spille <u>en relativt lille</u> rolle:

- <u>Gastransport</u>. Ved neutral pH og typiske jordtemperaturer er afdampningen generelt meget lille når det kommer til de 22 PFAS, som der oftest analyseres for på forurenede lokaliteter /VMR, 2022/. Det skyldes et lavt damptryk og en lav Henry's konstant, jf. figur 7. Der er dog påvist andre PFAS i både ude- og indeluft, f.eks. FTOH'er, MeFOSA, og EtFOSA (precursorer) /VMR, 2022/. På forurenede lokaliteter er betydningen af gastransport til grundvandet ikke fuldt belyst, men foreløbige studier indikerer en potentiel rolle i nogen situationer /Brusseau og Guo, 2024/. Da gastransport ikke er væsentlig for PFAS22 omtales processen ikke yderligere i denne rapport.
- <u>Nedbrydning</u>. Precursorerne kan nedbrydes abiotisk eller biotisk til stabile PFAA'er. F.eks. kan PFOSA omdannes til PFOS og 6:2 FTS til PFPeA eller PFHxA. Nedbrydningen af precursorer er bl.a. forklaringen på, at indholdet af PFAS22 i udløbet af renseanlæg ofte er højere end i indløbet /Ingeniøren, 2022/. Generelt vurderes naturlig nedbrydning af PFAS dog kun at spille en lille rolle for risikovurderinger på forurenede lokaliteter /VMR, 2022/. I Adamson et al. (2020) blev nedbrydningshastigheden af precursorer på en brandøvelsesplads estimeret til <2% pr år. Potentialet for at danne *dead end* PFAS ud fra precursorer kan f.eks. vurderes ved en TOP-analyse (total oxiderbare precursorer) /VMR, 2022/.
- <u>Dispersion</u>. Angiver fordelingen af høje og lave koncentrationer indenfor en forureningsudbredelse. Er generelt af væsentligt mindre betydning i umættet zone end i mættet zone /Miljøstyrelsen, 1998/.
- <u>Spredning af bundet PFAS (kolloidtransport)</u>. Vurderes primært at have betydning i overfladevand, hvor PFAS adsorberet til partikler kan spredes frit /ITRC, 2024/.

Efter denne hurtige afgrænsning kan det udledes, at særligt <u>advektion</u>, <u>sorption</u>, <u>matrixdiffusion</u> og <u>makroporetransport</u> er vigtige processer for udbredelsen af PFAS i den umættede zone ned til grundvandet. Disse mekanismer behandles mere indgående i det følgende.

2.3 Advektion

Advektiv transport defineres ved en drivende kraft i form af en trykgradient. Advektion i porevandet er den væsentligste spredningsmekanisme for nedsivende opløst PFAS-forurening, der i modsætning til benzin og chlorerede opløsningsmidler typisk ikke spredes i poreluften. Advektionen afhænger af jordens hydrauliske ledningsevne, der i umættet zone kan betragtes som en funktion af den vandmættede porøsitet. Derudover afhænger den advektive transport af infiltrationen af nedbør gennem de forurenede jordlag.

Ved risikovurderinger i Danmark fastsættes infiltrationen typisk på baggrund af tabelværdier for nettoinfiltrationen i forskellige kommuner. I Miljøstyrelsens JAGG2.1-model varierer nettoinfiltrationen mellem 250 og 650 mm/år med en tendens til højere nettoinfiltration i det vestlige Danmark.

I realiteten er infiltrationen en stærkt lokalitetsspecifik størrelse, der udover nettonedbøren afhænger af lokale forhold, som f.eks. befæstelsesgrad og -type, terrænhældninger, overfladeafstrømning og kloakeringsforhold samt geologiske og hydrogeologiske forhold. Desuden betyder klimaforandringer flere kraftige nedbørshændelser, som forventes at medføre en større nedsivning af forureningsstoffer end hvis den samme nedbør var jævnt fordelt over året /Wallis et al., 2022/. Bestemmelse af lokalitetsspecifikke infiltrationer er et overset emne i forhold til hvor vigtigt det er for at kunne udarbejde retvisende risikovurderinger /Newell et al., 2023/.

Udover nedbørsmængden og den hydrauliske ledningsevne, vil hastigheden af infiltrationen i umættet zone afhænge af jordens tekstur, jordens vandindhold og jordens densitet (pakningsgrad), der alle har en intern korrelation.

2.4 Sorption

Sorption af PFAS i den umættede zone er den proces, der har størst betydning for udbredelsen af PFAS, men det er også den, der er mest kompleks. Det skyldes, at flere forskellige sorptionsmekanismer typisk spiller ind samtidigt, men med forskellig styrke afhængig af jordens og forureningens fysiske-kemiske egenskaber /Brusseau, 2018; Anderson et al., 2018; Newell et al., 2023; Adamson et al., 2022/.

2.4.1 Elektrostatisk og hydrofob sorption

Kemisk sorption til partikler (også kaldet elektrostatisk sorption) påvirkes af bl.a. jordens pH, indholdet af organisk stof og jordens *cation exchange capacity* (CEC) samt af forureningsstoffernes ladning, der bestemmes af de funktionelle grupper. Høj ionstyrke eller højt saltindhold vil typisk øge den elektrostatiske sorption /Yin et al, 2022/.

Anioniske funktionelle grupper (f.eks. carboxyl- og sulfonsyrer) med negativ ladning kan kunne binde sig til overflader med positiv ladning /Brusseau, 2018; ITRC, 2024/, hvilket dog vurderes at være mindre udbredt. Sorptionen vil være mindre når pH er høj /ITRC, 2024/.

Kationiske funktionelle grupper (f.eks. aminer) har en positiv ladning og vil ofte kunne adsorbere til overfladen af partikler og organisk stof, der har en negativ ladning /Nguyen et al., 2020; ITRC, 2024/. Sorptionen af kationiske PFAS øges med indholdet af organisk stof og er vist at være reversibel /Xiao et al., 2019/.

Zwitterioniske PFAS omfatter flere forskellige funktionelle grupper og vil ligeledes kunne sorbere til negative overflader /Nguyen et al., 2020/, men her er processen vist at være påvirket af koncentrationsafhængig hysterese ved lave indhold af organisk stof (dvs. forskel på forløbet af sorption og desorption) /Xiao et al., 2019/. Der findes desuden non-ioniske PFAS (f.eks. alkoholer). Fysisk sorption til partikler (også kaldet hydrofob eller non-ionisk sorption) påvirkes af f.eks. jordens indhold af organisk stof og længden af CF-kæden (dvs. stoffets hydrofobicitet) /Yin et al., 2022; Nguyen, 2020/. Denne proces har også betydning for adsorption til (og absorption i) fri fase (NAPL) fra andre forureninger, der er til stede sammen med PFAS-forureningen. Tilste-deværelsen af f.eks. olieforurening kan således øge tilbageholdelsen af PFAS /Brusseau, 2018; Liu et al., 2024/.

Sorption af PFAS relateret til kemisk eller fysisk sorption vil typisk være styrende i grundvandszonen og andre aflejringer, hvor jorden er fuldstændig vandmættet. De forskellige sorptionsmekanismer i mættet zone er vist i figur 8.



FIGUR 8. Mekanismer med betydning for sorption af PFAS til partikler og organisk stof /efter Brusseau, 2018 og Li et al., 2018/. OM: *Organic matter.*

Laboratorieforsøg har vist, at kortkædede PFAS sorberer mindre end langkædede PFAS /Nguyen et al, 2020; Jin et al. 2022/. Det er også vist ved feltstudier /f.eks. Anderson et al., 2018/ og modelstudier /f.eks. Zeng og Guo, 2023/. De kortkæde PFAS vurderes derfor at være mere mobile end de langkædede, hvor hydrofobiciteten i CF-kæden spiller en større rolle. Generelt er fordelingskoefficienten K_d for de fleste PFAS lav når pH er høj /Nguyen et al., 2020; Jin et al., 2022/, hvilket tilskrives en reduktion af den kemiske sorption ved høj pH /ITRC, 2024/. Her får de anioniske PFCA'er en negativ ladning, der frastødes af overvejende negative ladninger på partiklernes overflader. Således kan den elektrostatiske sorptionen af f.eks. PFOS og PFOA forventes at være lavere ved høj pH end ved lav pH. Høj pH kan f.eks. forekomme ved højt kalkindhold.

2.4.2 Sorption til grænsefladen mellem vand og luft

Sorption til grænsefladen mellem poreluft og porevand (*air-water interface* eller AWI) kan spille en meget stor rolle for f.eks. PFOS og PFOA i umættet zone, hvilket er vist ved flere studier /Brusseau, 2018; Zeng et al., 2021; Guo et al. 2020 og 2022; Brusseau og Guo, 2022; Klint et al., 2024; Morsing og Petersen, 2024/. Betydningen af sorption til AWI er vist at korrelere med vandmætningen og den luftfyldte porøsitet /Brusseau og Guo, 2022; Klint et al., 2024; Morsing og Petersen, 2024/. Tilbageholdelsen af PFAS i AWI vil betyde mindre når den luftfyldte porøsitet er lav og vandmætningen høj, som det f.eks. er tilfældet efter kraftige nedbørshændelser /Wallis et al., 2022; Silva et al., 2020; Brusseau og Guo, 2022/. Det gælder også leraflejringer, der normalt vil have høj vandmætning, hvormed AWI-sorptionen ikke vil have stor betydning /Guo et al., 2020/,



FIGUR 9. Betydning af den kemiske struktur af PFAS for fordelingen i umættet jord sammensat af partikler og organisk stof omgivet af porevand og poreluft /Guo et al., 2020/.

Figur 10 viser et beregnet eksempel, hvor >98 af massen af PFOS i umættet zone er bundet til AWI, mens ca. 1% er bundet til partikler og ca. 0,1% findes opløst i porevandet. Det illustrerer tydeligt den potentielle betydning af AWI-sorption for de langkædede PFAS, mens betydningen for kortkædede PFAS vil være mindre.



FIGUR 10. Modelsimulering af fordelingen af PFOS i en PFAS-forurenet umættet zone /Guo et al., 2020; Guo, 2024/.

2.4.3 Matematisk beskrivelse af sorption

Betydningen af sorption for tilbageholdelse af forureningsstoffer beskrives ofte som en retardationsfaktor, R, som beskriver hvor mange gange langsommere spredningen af forureningsstoffer foregår end hvis der var tale om rent vand. For umættet zone er R for PFAS defineret matematisk i f.eks. Brusseau og Guo (2022).

$$R = 1 + K_d \frac{\rho_b}{\theta_w} + K_{aw} \frac{A_w}{\theta_w}$$

hvor K_d er fordelingskoefficienten mellem partikler og vandfase (cm³/g), ρ_b er densiteten (g TS/ cm³), θ_w er det volumetriske vandindhold (cm³/cm³), K_{aw} er fordelingskoefficienten mellem AWI og vandfasen (cm³/cm²) og A_w er det specifikke overfladeareal af grænsefladen mellem poreluft og porevand (cm²/cm³).

Formlen udgøres af to led, hvoraf det første med K_d beskriver sorptionen til partikler og organisk stof, mens det andet led med K_{aw} beskriver sorptionen til AWI under umættede forhold. Formlen viser tydeligt, at tilbageholdelsen af PFAS under transporten øges, når den vandfyldte porøsitet (og dermed vandmætningen) falder og overfladearealet A_w stiger. Særligt A_w er fremhævet som en nøgleparameter for AWI-sorptionen, og den afhænger af vandmætningen /Silva et al., 2022; Morsing og Petersen, 2024/.

2.5 Matrixdiffusion

Matrixdiffusion er betegnelsen for diffusionsstyret transport i lavpermeable mikroporer, der findes på de fleste danske lokaliteter som følge af geologisk heterogenitet. I forbindelse med afværgeforanstaltninger kan matrixdiffusion være den begrænsende faktor for oprensningen, ligesom den kan medføre tilbage-diffusion efter oprensning i de mere permeable dele af jorden (makroporer og sand-/gruslinser). Modelsimuleringer af PFAS-forurening i mættet zone viser, at matrixdiffusion kan reducere forureningsudbredelsen over en periode på 100 år med over 80% sammenlignet med en situation helt uden matrixdiffusion /Farhat et al., 2022/. En undersøgelse af tidligere brandøvelsespladser viste desuden, at ca. 82% af massen af PFAS var bundet i lavpermeable zoner, hvor yderligere udbredelse er begrænset af matrixdiffusion og desorption /Adamson et al., 2022/. Resultaterne understreger den store betydning af geologisk heterogenitet og permeabiliteten ved både prøvetagning og risikovurderinger.

2.6 Makroporetransport

2.6.1 Sprækker og bioporer

Med makroporetransport menes her spredning i sprækker, bioporer og andre porer med en diameter >30 µm. I lerlag kan linser af sand og grus have en lignende effekt som præferentiel spredningsvej, om end disse typisk er orienteret mere horisontalt end det er gældende for sprækker og bioporer. Makroporetransport er kendt for at kunne øge nedsivningen af f.eks. chlorerede opløsningsmidler og pesticider i opsprækket ler ganske betydeligt /VMR, 2008/, og vurderes at kunne have samme betydning for PFAS /Guo, 2024; Klint et al., 2024/.

Opsprækning af ler er mest udpræget over redoxgrænsen, der normalt træffes i dybder mellem 2 og 5 m u.t. Under redoxgrænsen kan der forekomme skrå deformationssprækker, hvilket kan ses som røde okkerudfældninger i ellers grå moræneler. Desuden kan der dannes lodrette tørkesprækker, hvis der er permeable lag af sand eller kalk inden i eller under lerlaget. Det skyldes af disse lag kan dræne og udtørre leren /VMR, 2008/.

Bioporer fra rødder og ormehuller ses i de allerøverste jordlag. Forhistorisk og nutidig træbevoksning kan dog have skabt bioporer ned til 5-6 m u.t., og lokalt helt ned til 8-10 m u.t. /Miljøstyrelsen, 2017/. Bioporer vurderes at kunne spille en meget stor rolle for nedsivningen af både vand og forureningsstoffer, herunder for PFAS /Klint et al., 2024/. Som tommelfingerregel vil præferentiel transport af forureningsstoffer i sprækker og bioporer hovedsageligt have betydning over redoxgrænsen. Med dæklagstykkelser >14 m vil sprækkerne typisk ikke gå dybere end 6 m ned, og dæklaget vil derfor som udgangspunkt udgøre en impermeabel barriere /Miljøstyrelsen, 2021b/.

2.6.2 Betydning af overfladespænding i makroporer

En særlig egenskab ved PFAS er evnen til at reducere overfladespændingen i jordens vandfyldte porøsitet, hvilket øger den hydrauliske konduktivitet og igen øger nedsivningen af vand og opløste forureningsstoffer, herunder NAPL /Brusseau, 2018/.



FIGUR 11. Betydning af PFAS-forurening for overfladespændingen og kontaktvinklen (Y) for nedsivende porevand /Guo, 2024/.

Den reducerede overfladespænding har særligt stor betydning i makroporer, hvor den effektive dræning kan fjerne grænsefladerne mellem poreluft og porevand. Herved reduceres betydningen af AWI-sorption ganske betragteligt /Guo, 2024/. Generelt kan geologisk heterogenitet have samme effekt, og udvaskningen af især langkædede PFAS, som f.eks. PFOS, er således vurderet at være større i en heterogen umættet zone end i en homogen umættet zone /Zeng og Guo, 2023/.

Under danske forhold forventes som udgangspunkt heterogene og lagdelte forhold, der gør det vanskeligt at modellere og forudsige spredningen af forureningsstoffer til grundvandet. Her vurderes porevandsmålinger at give en større sikkerhed end usikre modelberegninger.

3. Metodebeskrivelse

3.1 Terrænnære sugeceller (≤5 m u.t.)

Terrænnære sugeceller defineres i denne rapport som sugeceller etableret maksimalt 5 m u.t. Metoden er skitseret i figur 4a. Sugecellerne installeres i håndboringer eller korte maskinboringer (rotationsboringer eller Geoprobe®). Det er vigtigt på forhånd at kende geologien, så sugecellen installeres i aflejringer, hvor der forventes mobilt porevand.

Vakuumbeholderen, som også opsamler porevandsprøven, placeres typisk over terræn, som vist i figur 12. Beholderen er forbundet med stålsugecellen via en PE-slange. Selve sugecellen er installeret i kvartsmel, som er opslæmmet i demineraliseret vand, for at sikre hydraulisk kontakt. Der anvendes typisk 1 del kvartsmel til 0,6-3 dele vand, alt efter hvad der vurderes at være mest hensigtsmæssigt på den konkrete sag. Oftest kan kvartsmelet med fordel tilføres gennem et rør, så det sikres, at det lægger sig omkring sugecellen. Det er vigtigt, at sugecellen er helt dækket og så vidt muligt er centreret i hullet, da det er kvartsmelet, der sikrer, at der er hydraulisk kontakt mellem sugecellen og den umættede zone.

Efterfølgende etableres et vakuum i vakuumbeholderen (typisk omkring 500-900 mbar). Ved formationer, der består af grovkornede eller udtørrede aflejringer, skal vakuum muligvis vedligeholdes for løbende at opnå det ønskede prøvevolumen.



FIGUR 12. Foto af opsamlings-/vakuumflasker over terræn ved terrænnære porevandsprøver. På den konkrete sag, er der installeret sugeceller i tre forskellige dybder (0,5; 1,0 og 1,5 m u.t.).

3.2 Dybe sugeceller (>5 m u.t.)

Installation af dybe sugeceller >5 m u.t. kan udføres enten ved brug af almindelig borerig med 4" sneglebor og foring eller via Direct Push med Geoprobe®. I forbindelse med dette projekt er der udviklet en ny metode baseret på en dobbeltslange (deraf navnet DualTube) forbundet til sugecellen i jorden. Der påføres vakuum i den indre slange, der løfter porevandet ca. 5 m, hvorefter et tryk påført på den ydre slange trykker porevandet resten af vejen op til prøveflasken, som er placeret over terræn. Denne metode er udviklet af DMR i forbindelse med nærværende projekt og benævnes DualTube-metoden.

Sugecellen, forbundet med den specialdesignede dobbeltslange, etableres i den ønskede dybde. Slangen forbindes derefter til et T-stykke, hvorfra en slange løber til opsamlingsflasken placeret over terræn. En slange løber til den automatiserede styringsenhed, hvorefter prøvetagningen igangsættes. Prøvetagningen kan følges online via en Cloudplatform, hvor også de styrende faktorer for prøvetagningen kan reguleres (f.eks. trykfrekvens og vakuum). Via Cloudplatformen kan den opsamlede mængde porevand i opsamlingsflasken følges, og afhentning af porevandsprøven til kemisk analyse kan tilrettelægges optimalt. Fotos af sugecelle, installation og af den automatiserede styringsenhed ses af figur 13.



FIGUR 13. Til venstre: DualTube-sugecelle med dobbeltslange. Midt for: Kvartsmel tilsættes omkring sugecellen via et rør (her 16 m u.t.). Til højre: Dobbeltslangen forbindes til den automatiserede prøvetagningsenhed (SRO) med opsamlingsflaske og vægt.

3.3 Risiko for afsmitning

Mange materialer kan potentielt indeholde PFAS, der evt. kan afsmitte ved direkte kontakt med porevandet og potentielt give falsk positive resultater. På den baggrund er der udført laboratorieundersøgelser af den mulige afsmitning med PFAS (22 stoffer) fra porevandsudstyret. Det tidligere anvendte porevandsudstyr omfattede enkelte dele af teflon, som indeholder PFAS. Disse blev substitueret med ikke-PFAS-holdige materialer. Det undersøgte udstyr omfattede:

- PRENART SUPER STEEL (316SSL) soil water sampler stålsugecelle (110 mm) med POM-pakning til terrænnære installationer. Til dybe installationer (>5 m u.t.) anvendes en lidt længere stålsugecelle (200 mm), der er optimeret til DualTubemetoden. Denne sugecelle indeholder desuden en kontraventil.
- Polyethylen (PE)-slange (diameter 3,2/1,8 mm)
- 1 L opsamlingsflaske i polypropylen inkl. skruelåg med fittings mv.

	Hanevand	PE-slange (enkelt)	PE-slange (dobbelt)	Sugecelle (200 mm)	Sugecelle (110 mm)	PP-flaske
PFBA	<0,60	<0,60	<0,60	<1,0	<0,60	<0,60
PFBS	<0,30	<0,30	<0,30	<1,0	<0,30	<0,30
PFPeA	<0,30	<0,30	<0,30	<1,0	<0,30	<0,30
PFPeS	<0,30	<0,30	<0,30	<1,0	<0,30	<0,30
PFHxA	<0,30	<0,30	<0,30	<1,0	<0,30	<0,30
PFHxS	<0,30	<0,30	<0,30	<1,0	<0,30	<0,30
PFHpA	<0,30	<0,30	<0,30	<1,0	<0,30	<0,30
PFHpS	<0,30	<0,30	<0,30	<1,0	<0,30	<0,30
PFOA	<0,30	<0,30	<0,30	<1,0	<0,30	<0,30
PFOS	<0,20	<0,20	<0,20	<1,0	<0,20	<0,20
6:2 FTS	<0,30	<0,30	<0,30	<1,0	<0,30	<0,30
PFOSA	<0,30	<0,30	<0,30	<1,0	<0,30	<0,30
PFNA	<0,30	<0,30	<0,30	<1,0	<0,30	<0,30
PFNS	<0,30	<0,30	<0,30	<1,0	<0,30	<0,30
PFDA	<0,30	<0,30	<0,30	<1,0	<0,30	<0,30
PFDS	<0,30	<0,30	<0,30	<1,0	<0,30	<0,30
PFUnDA	<0,30	<0,30	<0,30	<1,0	<0,30	<0,30
PFUnDS	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
PFDoDA	<0,30	<0,30	<0,30	<1,0	<0,30	<0,30
PFDoDS	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
PFTrDA	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
PFTrDS	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
PFAS4	i.p.	i.p.	i.p.	i.p.	i.p.	i.p.
PFAS22	i.p.	i.p.	i.p.	i.p.	i.p.	i.p.

TABEL 2. Indhold af PFAS i ng/l målt ved afsmitningsforsøg. Alle prøver er udtaget af hanevand, der evt. har været i kontakt med det testede udstyr i 6-24 timer. i.p.: Ikke påvist.

Der er ikke påvist afsmitning med PFAS fra det undersøgte udstyr over måleperioden på minimum 6 timer. Der vurderes derfor ikke at forekomme væsentlig afsmitning af PFAS fra det udstyr, som anvendes til prøvetagning af porevand på PFAS-sager. Resultaterne underbygger tidligere vurderinger af, at der generelt ikke sker målbar afsmitning med PFAS fra materialer anvendt ved prøvetagning, herunder PE-slange /Fisker et al., 2022/.

3.4 Risiko for sorption

PFAS kan potentielt sorbere til en række forskellige materialer, og dermed optages fra porevandet og potentielt give falsk negative resultater. Der er udført laboratorieundersøgelser af den mulige sorption af PFAS (22 stoffer) til porevandsudstyret. Det undersøgte udstyr omfatter:

- PRENART SUPER STEEL (316SSL) soil water sampler stålsugecelle (110 mm) med POM-pakning til terrænnære installationer. Til dybe installationer (>5 m u.t.) anvendes en lidt længere stålsugecelle (200 mm), der er optimeret til DualTubemetoden. Denne sugecelle indeholder desuden en kontraventil.
- Polyethylen (PE)-slange (diameter 3,2/1,8 mm). Der blev tilsat 13,9 g slange til 1 L vand.
- 1 L og 2 L opsamlingsflaske i polypropylen inkl. skruelåg med silikonepakning og fittings mv.

Betydningen af sorption er undersøgt ved tre forskellige forsøg. Indledningsvist blev der udført en test med en basisopløsning (ca. 14.000 ng PFAS22/L) lavet ved opslemning af 100 g PFAS forurenet jord (primært PFOS) i 2 L hanevand. Denne basisopløsning blev anvendt til test af PP-flasker og PE-slange (forsøg 1). Efterfølgende blev samme test udført med PFAS-forurenet porevand (ca. 1.100 ng PFAS22/L) udtaget fra en forurenet lokalitet med en mere varieret sammensætning af PFAS-forurening (forsøg 2). På den måde blev der anvendt forskellige forureningsniveauer og sammensætninger af PFAS-forurening. Slutteligt blev der udført en test af selve stålsugecellen (PRENART SUPER STEEL), hvor der blev anvendt en grundvandsprøve (ca. 3.000 ng PFAS22/L) fra en forurenet lokalitet med en varieret sammensætning af PFAS (forsøg 3). Resultater fra de tre forsøg fremgår af figurerne nedenfor.



FIGUR 14. Koncentration af PFAS22 over tid ved sorptionsforsøg 1 og 2, der omfatter en PP-flaske med og uden PE-slange. Forsøg 1 anvendte en basisopløsning med en høj koncentration af PFAS (primært PFOS). Forsøg 2 anvendte en lavere koncentration af PFAS (varieret sammensætning).

Ved begge forsøg ses der ikke væsentlig fald i PFAS22 over tid i vandprøver fra en PP-flaske med stykker af PE-slange (i alt 13,9 g) og i vandprøver fra en PP-flaske alene, Den variation,



der ses over tid i begge forsøg, er inden for ±1-15% i forhold til indholdet i basisopløsningen. Det er indenfor usikkerheden på analysemetoden på 30%.

FIGUR 15. Koncentration af PFAS22 over tid ved sorptionsforsøg 3, hvor eventuel sorption af PFAS til PRENART SUPER STEEL er undersøgt. Der er udtaget prøve fra basisopløsningen på dag 0, dag 10 og dag 49 for at følge evt. variation i indhold af PFAS22 i denne.

Koncentrationen af PFAS22 varierer ved sorptionsforsøgene (efter 3, 7, 10 og 49 dage) inden for intervallet påvist ved tre analyser af basisopløsningen (3.000 ng PFAS22/L), svarende til ±1-15%. Dette er inden for laboratoriets analyseusikkerhed på analysemetoden (30%). For enkeltstoffer er variationen maksimalt 30%. Resultaterne indikerer således ikke en væsentlig sorption af PFAS til det anvendte udstyr.

Sorption til plastemballage er tidligere undersøgt af bl.a. ALS i Danmark. Ved tilførsel af væske med PFBA, PFBS, PFOA, PFOS og PFOSA til PET- og HDPE-emballage kunne der tilsvarende påvises en variation af koncentrationerne på ±1-15% over tre uger. Det blev vurderet at være uproblematisk og ikke at indikere væsentlig sorption.

4. Lokalitet 1

4.1 Lokalitetsbeskrivelse

Lokaliteten er en tidligere forchromningsanstalt i Region Midtjylland med drift fra 1970 til 2010. Den påviste PFAS-forurening udgøres stort set udelukkende af PFOS, der tidligere blev anvendt til reducering af overfladespændingen i kemikalier anvendt ved galvaniseringsprocesserne /Miljøstyrelsen, 2016/.

Det udvalgte testområde omfatter ca. 80 m² foran en port, hvor der vurderes at være sket ét eller flere overfladespild under håndtering af kemikalier i palletanke. Der er ikke konstateret væsentlig forurening med andre forureningsstoffer i dette område. I en tidligere undersøgelsesboring (B410) er der påvist indhold af PFAS22 i jorden på op til 2.000 µg/kg TS (99% PFOS) i dybden 1,2 m u.t. I førstkommende grundvand ca. 3,5 m u.t. er der påvist indhold af PFAS22 på op til 83.000 ng/l (99% PFOS). Testområdet ses af nedenstående figur.



FIGUR 16. Testområde på lokalitet 1. Tidligere er der udført en enkelt boring i området (B410).

Under flisebelægningen (kløversten) træffes blandede tørre fyldmaterialer til ca. 1 m u.t. Herunder er der moræneler til ca. 3,5 m u.t., hvorunder der er vandmættet sand. Rotationsboringer og MiHPT-sonderinger viser, at sandmagasinet er underlejret af moræneler, der træffes fra dybder mellem 10 og 15 m u.t., men der er ikke udført sonderinger i undersøgelsesområdet.

4.2 Udførte undersøgelser

Der blev udført porevandsundersøgelser i to faser. Først blev den terrænnære jord- og porevandsforurening i umættet zone undersøgt med 13 håndboringer til 1,5 m u.t. (PV1-PV13). I hver boring blev der analyseret en jordprøve fra 1,05-1,30 m u.t., svarende til toppen af det førstkommende lerlag. I samme dybde blev der installeret en stålsugecelle (110 mm) forbundet med en vakuumflaske ved terræn. Der blev tilsat en blanding af kvartsmel (100 g) og vand (60 ml) omkring sugecellen for at sikre hydraulisk kontakt med jordmatricen.

Der blev etableret et vakuum på ca. 850 mbar i hver vakuumflaske og foretaget forpumpning af ca. 200-300 ml porevand over en periode på seks dage i efteråret 2023. Efterfølgende blev der udtaget porevandsprøver to gange med syv dagens mellem. Efter yderligere 21 dage blev der udtaget endnu en porevandsprøve fra to udvalgte målepunkter (PV2 og PV9) med henblik på at undersøge variationen over længere tid. Under prøvetagningen blev vakuumflaskerne stillet i plastspande for beskyttelse.



FIGUR 17. Installation af sugeceller på lokalitet 1. Vakuumflaskerne opbevares i de hvide spande.

Ud fra resultater fra de terrænnære sugeceller blev der i februar 2024 etableret to sugeceller med Geoprobe® (DT1-3,4 m og DT2-16 m) ved den terrænnære sugecelle (PV13 - 1,0 m), som var placeret ved den tidligere boring B410 med kraftig PFAS-forurening.

Der blev udtaget porevandsprøver ad to omgange fra DT1 og DT2 på lokalitet 1 hhv. den 29. februar 2024 og den 8. marts 2024.



FIGUR 18. Etablering af DT2 med Geoprobe® 16 m u.t. På billedet ses Geoprobens lukkede forerør, der rammes ned til 20 cm over ønsket installationsdybde. Herefter kan sugecellen monteres på en specialdesignet dorn, der påsættes på Geoprobens arbejdsrør. Sugecellen rammes efterfølgende 20 cm dybere ned til ønsket installationsdybde.

4.3 Resultater

4.3.1 Horisontal udbredelse af jord- og porevandsforurening

Figur 19 viser den horisontale udbredelse af PFAS22 i jordprøver, udtaget i toppen af det førstkommende lerlag. Der er påvist PFAS i alle jordprøver, men indholdene udviser stor variation, selv for boringer udført tæt på hinanden. I 10 ud af 13 prøver er der påvist indhold over Miljøstyrelsens jordkvalitetskriterium for PFAS4 på 10 µg/kg TS, mens der i tre prøver også er påvist indhold over kriteriet for PFAS22 på 400 µg/kg TS /Miljøstyrelsen, 2021a/.

Det højeste indhold af PFAS22 i jordprøverne er påvist i PV9 (1.000 µg/kg TS). Andelen af PFOS i jordprøven er >99% af PFAS22. I de øvrige boringer udgør PFOS generelt >65% og PFAS 4 udgør >75%.

Det laveste indhold af PFAS i jorden er påvist i PV13, hvilket ikke er ikke i overensstemmelse med resultaterne fra den nærliggende boring B410, hvor der var påvist et indhold af PFAS22 på 2.000 µg/kg TS i en tilsvarende dybde med en andel af PFOS på >99%. Udover PV13 var indholdet af PFAS22 i jordprøverne generelt lavest i den sydvestlige del af undersøgelsesom-rådet.

Det lave indhold i PV13 kan muligvis være relateret til, at der i forbindelse med et andet udviklingsprojekt blev afgravet ca. 2 tons forurenet jord umiddelbart syd for B410, som vist på figur 19. Der blev gravet til ca. 1,5-2,0 m u.t., dvs. ned i toppen af lerlaget. Nye boringer og sugeceller er etableret udenfor graveområdet, men de rene tilkørte aflejringer lige ved siden af kan muligvis have forskudt ligevægten og dermed påvirket den lokale fasefordeling af forurening i området. Den rent diffusive spredning vurderes dog at være begrænset.



FIGUR 19. Horisontal udbredelse af jordforurening med PFAS22 i toppen af lerlaget (1,05-1,3 m u.t.).

Figur 20 viser den horisontale udbredelse af PFAS22 i porevandsprøver ligeledes udtaget i toppen af det førstkommende lerlag. De viste resultater er gennemsnittet af to målerunder. I alle 13 sugeceller er der påvist indhold af PFAS22 over 1.500 ng/l. Det højeste gennemsnitindhold af PFAS22 er påvist i PV2 (220.000 ng/l), der er placeret i den østlige del af undersøgelsesområdet, hvor fliserne ligger lidt lavere end oppe ved boligen. Indhold >100.000 ng/l er udelukkende påvist langs bygningen, mens de laveste indhold er påvist i den sydvestlige del, ligesom det var tilfældet med jordforureningen. Der er dog påvist en høj porevandskoncentration i PV13, selvom der blev påvist et lavt indhold i jorden. Det kan igen hænge sammen med, at ligevægtsforholdene er blevet forskudt ved den mindre afgravning syd for B410.



FIGUR 20. Horisontal udbredelse af porevandsforurening med PFAS22 i sugeceller installeret i toppen af lerlaget (1,05-1,30 m u.t.). Der er tale om gennemsnit af to målerunder.

Figur 21 viser andelen af PFOS (i % af PFAS22) i de 13 terrænnære porevandsprøver. Som gennemsnit af alle målepunkter udgør PFOS ca. 73% af PFAS22 i porevandet i de terrænnære sugeceller.

Ved høje indhold af PFAS22 i porevandet (>25.000 ng/l) udgør PFOS altid >90% på denne lokalitet. Udenfor hotspotområdet (dvs. i PV4-PV9) udgør PFOS stadig en væsentlig andel af PFAS22 (>8%) i porevandet. Der ses dog her indhold af flere andre forbindelser, der udgør en større andel end PFOS, herunder PFHxS (op til 63%), PFHpS (op til 29%), PFBS (op til 18%) og PFHxA (op til 14%). De tre første er sulfonsyrer med en længde af CF-kæden på 4-7 kulstofatomer, mens den sidste er en carboxylsyre med fem kulstofatomer i kæden. Der er tale om forbindelser, som vurderes at have en mobilitet i jorden på niveau med eller højere end mobiliteten af PFOS.



FIGUR 21. Andel af PFAS22, som udgøres af PFOS. Der er tale om gennemsnit af to målerunder. Fordelingen af PFAS i tre udvalgte målepunkter (prøvetagning den 10. oktober 2023) er vist med lagkagediagrammer under situationsplanen.

4.3.2 Vertikal udbredelse

Den vertikale udbredelse af opløst PFAS i porevandet i undersøgelsesområdet blev undersøgt med sugeceller omkring boring B410. De blev installeret i tre dybder: 1,3 m (PV13), 3,4 m (DT1) og 16 m u.t. (DT2). Udover porevandsprøver er der udtaget en grundvandsprøve fra B410 (filter 2-4 m u.t.). De tre sugecelleboringer blev udført inden for 1 m fra B410, og de målte koncentrationer vurderes derfor at kunne indgå i en 1D-sammenligning. Målepunkternes placering i det geologiske profil for undersøgelsesområdet ses i figur 22.

Resultaterne viser høje indhold af PFAS22 i porevandet (>100.000 ng/l) i både toppen af lerlaget og lige under grundvandsspejlet. Der påvises ligeledes høje indhold i toppen af grundvandsmagasinet (B410), men lavere end i sugecellen i samme dybde (DT1), hvor der ikke sker samme opblanding og fortynding som i filteret. Der er ikke målepunkter længere nede i akviferen.



FIGUR 22. Analyseresultater for porevands- og grundvandsprøver i ng/l udtaget i hotspot i forskellige dybder. Porevandsresultaterne (PV13, DT1 og DT2) er gennemsnit af to målerunder.

Den dybeste sugecelle (DT2) blev installeret i dybden 16 m u.t. og skønsmæssigt 1-1,5 m nede i det lerlag, som underlejrer akviferen, hvilket er baseret på tidligere Geoprobe-sonderinger udenfor området. Det var oprindeligt planlagt også at installere en sugecelle ca. 14,5 m u.t., men her var der et vandtryk/en opdrift, der umuliggjorde etablering af sugecellen. I dybden 16 m u.t. var der ikke dette problem, og her vurderes der således at være ler.

I den dybe sugecelle er der påvist et relativt lavt indhold af PFAS22 sammenlignet med porevandsprøverne udtaget i 1,3 og 3,4 m u.t. samt grundvandsprøven fra B410. PFAS-indholdet falder således drastisk enten ned gennem akviferen eller ned gennem toppen af det dybe lerlag. Der vurderes at være tale om en kombination af de to forklaringer.

Sammensætningen af PFAS-forureningen er stærkt domineret af PFOS (>98% af PFAS22) i både det førstkommende ler og i toppen af den underliggende sandakvifer. I lerlaget under akviferen er der påvist ca. 30-40% andre forbindelser, om end koncentrationen af hvert stof er lav (< 7 ng/l). Sammensætningen her vurderes at kunne være påvirket af en eventuel bag-grundsforurening, som ikke relaterer sig til spildet i undersøgelsesområdet.



FIGUR 23. Sammensætning af PFAS22 i porevand og grundvand (første målerunde). B410 (110.000 ng/l) og DT1 (120.000 ng/l) er i mættede aflejringer, mens PV13 (120.000 ng/l) og DT2 (16 ng/l) er i umættede aflejringer (hhv. over og under grundvandsmagasinet, som B401 er filtersat i).

4.4 Lokalitetsspecifikke vurderinger

I de 13 terrænnære sugeceller er der påvist meget høje indhold af PFAS22 i porevandet (>100.000 ng/l) langs bygningen og mod øst ud mod PV2. Hotspotområdet er befæstet med fliser uden afløbsriste. Det østlige del af området med PV2 ligger lidt lavere end resten af undersøgelsesområdet, hvilket kan forklare, at der her de højeste indhold af PFAS22 i porevandet (op til 250.000 ng/l) er påvist. Ud fra historikken vurderes det som sandsynligt, at overfladespildet (eller spildene) er sket ud for porten, hvorefter der er sket en kombination af nedsivning gennem flisebelægningen og overfladeafstrømning mod PV2. Målepunktet PV1 er placeret længst mod øst og uden for flisebelægningen, hvor der var grus. Her er der ligeledes påvist høje indhold i porevandet, men lavere end i hotspotområdet. Indholdet i PV1 kan være påvirket af en større udvaskning fra overjorden i dette område.

Der er ikke foretaget undersøgelser af forureningens udbredelse under bygningen. Hvis der kun er sket spild uden for bygningen, kan bygningens sokkel muligvis have reduceret udbredelsen ind under selve bygningen.

Den påviste PFAS-forurening udgøres primært af PFOS, der som gennemsnit udgør ca. 73% af PFAS22 i de terrænnære sugeceller. Der er ikke foretaget analyse af TOP/EOF i jord eller TOP, TOF, AOF og EOF i vand, der muligvis kunne have givet overordnede oplysninger om forekomsten af precursorer udover de to stoffer, der indgår i PFAS22 (PFOSA og 6:2 FTS) /VMR, 2022/.

I sandakviferen sker der en tilbageholdelse af PFAS, der dog forventes at være mindre end i ler og i umættet zone, hvor forudsætningerne for sorption er bedre. Resultaterne viser en vis nedsivning af PFOS og øvrige PFAS til 16 m u.t. Resultaterne er i tråd med erfaringer fra amerikanske studier, der antyder, at høje koncentrationer og høj heterogenitet kan øge nedsivningen af langkædede PFAS til stor dybde /Guo, 2024/.

5. Lokalitet 2

5.1 Lokalitetsbeskrivelse

Lokaliteten er en tidligere møbelfabrik i Region Nordjylland, hvor der bl.a. er foregået galvanisering i 1973-1992. I den forbindelse er særligt PFOS anvendt som tilsætningsstof til reducering af overfladespændingen /Miljøstyrelsen, 2016/.

Der er konstateret relativt kraftig jord- og grundvandsforurening med både PFAS og tungmetaller. Forureningen var vurderet hovedsageligt at stamme fra overfladespild ved en læsserampe, men muligvis også andre steder langs bygningen.

Det udvalgte testområde omfatter ca. 700 m² vest for bygningen. Der er fliser omkring læsserampen, men ellers er området grusbelagt. Under gruset er der generelt konstateret 0,4-2,0 m sandfyld underlejret af moræneler. Fra ca. 7-8 m u.t. er der vandmættet sand.

I en tidligere undersøgelsesboring (B114) er der påvist indhold af PFAS22 på op til 150 μg/kg TS i dybden 6,5 m u.t. (udelukkende PFOS). I grundvandet er der påvist indhold af PFAS12 på op til 63.000 ng/l (B11) og PFAS22 på op til 9.300 ng/l (B101). Grundvandsforureningen er i høj grad domineret af precursoren 6:2 FTS.



FIGUR 24. Testområde på lokalitet 2. Tidligere er der udført 11 boringer i området.

5.2 Udførte undersøgelser

Der blev udført undersøgelser i to faser. Først blev den terrænnære jord- og porevandsforurening i umættet zone undersøgt i 26 punkter (PV1-PV26) til førstkommende lerlag.

I 16 af 26 boringer blev der analyseret en jordprøve fra toppen af de intakte leraflejringer. Leroverfladen blev generelt truffet 0,4-1,3 m u.t., men i enkelte boringer blev det først truffet ca. 2,0 m u.t. Over lerlaget er der umættede aflejringer af sand med indhold af muld og grus, der generelt blev karakteriseret som fyld.

I alle 26 boringer blev der i toppen af lerlaget installeret en stålsugecelle (110 mm) forbundet med en vakuumflaske ved terræn. Der blev tilsat en blanding af kvartsmel (100 g) og vand (60 ml) omkring sugecellen for at sikre hydraulisk kontakt med den omkringliggende jordmatrice.

Der blev etableret et vakuum på ca. 850 mbar og foretaget en forpumpning af ca. 200-300 ml porevand over en periode på 28 dage i efteråret 2023. Grundet ekstreme vejrforhold blev igangsætning af prøvetagningen udskudt, hvilket var skyld i den lange forpumpningsperiode. Efterfølgende kunne der udtages porevandsprøver fra 19 sugeceller efter fem dages prøvetagning. Efter yderligere 28 dages opsamling lykkedes det at udtage porevandsprøver fra yderligere tre sugeceller. Installationerne til de sidste fire sugeceller (PV3, PV5, PV12 og PV20) vurderes at være beskadiget under en storm eller i forbindelse med frost.



FIGUR 25. Testområde efter installation af sugeceller. Vakuumflaskerne opbevares i de hvide spande. Flere steder blev der etableret stålslanger under grusbelægningen for at muliggøre kørsel på kørevejene i undersøgelsesområdet.

I februar 2024 blev der med Geoprobe® etableret to sugeceller (DT1-3,5 m og DT2-5 m) ved den terrænnære sugecelle (PV8-1,0 m). Foto af etablering af DT2 fremgår af figur 26. Der blev udtaget tre porevandsprøver over en periode fra marts til juni 2024.



FIGUR 26. Foto af etablering af DT2 ved læsserampen i dybden 5 m u.t. med Geoprobe®. Sugecellen blev monteret i ønsket dybde via specialdesignet dorn på Geoprobens arbejdsrør. Dobbeltslangen ses stikkende op af arbejdsrøret.

5.3 Resultater

5.3.1 Horisontal udbredelse af jord- og porevandsforurening

Figur 27a viser den horisontale udbredelse af PFAS i jordprøver udtaget i toppen (0,4-2,0 m u.t.) af det førstkommende lerlag. Der er påvist PFAS i 15 ud af 16 analyserede jordprøver, men indholdene er generelt lavere end på lokalitet 1. I to ud af 16 prøver er der påvist indhold over Miljøstyrelsens jordkvalitetskriterium for PFAS4 (hhv. 22 og 37 µg/kg TS i PV10 og PV18), mens der ikke er påvist indhold over kriteriet for PFAS22 i jord.

Det højeste indhold af PFAS22 i jordprøverne er påvist i PV10 (37 µg/kg TS), der er placeret ved spildområdet ved læsserampen. Andelen af PFOS i jordprøven er >99% af PFAS22. I de øvrige boringer varierer andelen af PFOS mellem 0 og 100%. De øvrige indhold i jordprøverne udgøres primært af sulfonsyrerne PFHxS og PFHpS samt carboxylsyrerne PFPeA, PFHxA og PFOA.



FIGUR 27. a) Indhold af PFAS22 i 16 jordprøver udtaget i toppen af intakte leraflejringer 0,4-2,0 m u.t. **b)** Indhold af PFAS22 i 22 porevandsprøver udtaget i toppen af intakte leraflejringer 0,4-2,0 m u.t.

Figur 27b viser den horisontale udbredelse af PFAS22 i porevandet i toppen af førstkommende lerlag. Der er påvist indhold af PFAS22 i alle 22 porevandsprøver (min. 18 ng/l). Det højeste indhold er påvist i PV10 (1.700 ng/l) ved læsserampen, hvor også de højeste indhold i jorden var påvist. Derudover er der påvist indhold af PFAS22 >500 ng/l i PV4, PV8 og PV18. Resultaterne indikerer at der udover ved PV4 og PV8/PV10 kan være et hotspot ved PV18 længere mod syd. Generelt var der lave porevandskoncentrationer i den vestlige og sydlige del af undersøgelsesområdet.

I de 22 porevandsprøver er der påvist mellem 5 og 13 forskellige PFAS. Figur 28a viser andelen af PFOS (i %) af PFAS22, der varierer mellem 1 og 94%. Som gennemsnit udgør PFOS ca. 37% af PFAS 22 i de terrænnære sugeceller i undersøgelsesområdet.



FIGUR 28. a) Andel af PFAS22 i jordprøver, som udgøres af PFOS. b) Fordelingen af PFAS i udvalgte målepunkter er vist med lagkagediagrammer.

Udover PFOS er de dominerende stoffer i porevandet PFPeS, PFHxS, PFPeA, PFHxA, PFBA og PFOA. De to første er sulfonsyrer med en længde af CF-kæden på 5-6 kulstofatomer, mens de sidste fire er carboxylsyrer med 3-7 kulstofatomer i kæden. Der er tale om forbindelser, som vurderes at have en mobilitet i jorden på niveau med eller højere end mobiliteten af PFOS. De påviste stoffer blev generelt også påvist i jordprøverne. I jordprøverne blev der dog ikke påvist 6:2 FTS, som blev påvist i porevand i fem ud af 22 sugeceller med indhold på op til 6 ng/l (PV1) og med en andel af PFAS22 på op til 15% (PV16).

Målepunktet PV4 skiller sig ud fra de øvrige, idet der her er påvist et lavt indhold i jorden, men et relativt højt indhold i porevandet, jf. figur 28b. Sammensætningen i PV4 adskiller sig også med et indhold af PFPeA på 44%, hvilket er højere end i alle andre målepunkter.

5.3.2 Vertikal udbredelse

Den vertikale udbredelse af opløst PFAS i porevandet i undersøgelsesområdet er undersøgt med udgangspunkt i sugeceller i hotspot-området i tre forskellige dybder (PV8 1,0 m, DT1-3,5 m og DT2-5 m). Desuden er der udtaget grundvandsprøver fra den filtersatte boring B105 (filter 7-9 m u.t.). De tre sugecelleboringer (PV8, DT1 og DT2) er udført indenfor 1 m fra boring B105 (filter 7-9 m u.t.), og de målte koncentrationer vurderes derfor at kunne indgå i en 1D-sammenligning. Målepunkternes placering i det geologiske profil for undersøgelsesområdet ses i figur 29.



FIGUR 29. Analyseresultater for porevands- og grundvandsprøver udtaget i hotspot i forskellige dybder. Porevandsresultaterne for DT1-3,5 m u.t. og DT2-5,0 m u.t. er gennemsnittet af tre målerunder, mens der kun er udtaget én prøve fra PV8 og B105.

Resultaterne viser stigende koncentrationer af PFAS22 i porevandet med dybden. Det samme ses for de fleste enkeltstoffer. I det underliggende grundvandsmagasin påvises en lavere koncentration end i det overliggende moræneler, hvilket vurderes at skyldes fortynding med tilstrømmende grundvand.



FIGUR 30. Sammensætning af PFAS22 i porevand og grundvand. PV8 (910 ng/l) og DT2 (6.300 ng/l) er installeret i umættede aflejringer, mens DT1 (3.200 ng/l) og B105 (490 ng/l) er installeret i mættede aflejringer.

Sammensætningen af PFAS ses at ændre sig markant ned gennem jordprofilet. Øverst udgør PFOS ca. 80% af PFAS22, mens andelen falder ned gennem profilet. I det underliggende grundvand er andelen af PFOS kun 23%, mens precursoren 6:2 FTS udgør 64% af PFAS22. Dette stof påvises i stigende grad (dog med lave koncentrationer) i de overliggende målepunkter (maks. ca. 3% af PFAS22).

5.4 Lokalitetsspecifikke vurderinger

På lokalitet 2 er der påvist middelhøje indhold af PFAS i jord, porevand og grundvand. Den mest udbredte forbindelse er PFOS, men sammensætningen udviser relativt stor variation med en gennemsnitlig andel af PFOS på kun 37%. Der er ikke foretaget analyse af TOP/EOF i jord eller TOP, TOF, AOF og EOF i vand, der muligvis kan give overordnede oplysninger om forekomsten af precursorer udover de to stoffer, der indgår i PFAS22 (PFOSA og 6:2 FTS) /VMR, 2022/.

De højeste indhold af PFAS22 i både jord- og porevand i PV1-PV13 er påvist i PV10, hvor der tidligere er oplysninger om et overfladespild. Der er ligeledes påvist relativt høje indhold i porevandet i PV8, der vurderes at have samme kilde som PV10. Ud fra resultaterne vurderes der dog også at være sket et spild ved PV18, der er placeret i den sydlige del af undersøgelsesområdet. Spildet her vurderes at kunne være sket med samme produkt, som spildet ved PV8/PV10.

Endeligt er der påvist relativt høje indhold af PFAS22 i PV4, som er placeret inden for 10 m fra PV8. Her er sammensætningen af PFAS dog markant anderledes end i de øvrige målepunkter med høje indhold. Muligvis er der her tale om et separat spild med et andet produkt end i PV8/PV10 og PV18. Samlet set vurderes forureningen således at have en kompleks og varieret sammensætning, som kan skyldes flere forskellige spild.

I det vertikale koncentrationsprofil ved PV8/DT1/DT2 er der påvist en tydelig tendens til stigende indhold af PFAS22 med dybden, men en faldende andel af PFOS. Dette kan indikere udvaskning af kortkædede PFAS fra overjorden, der var ubefæstet, mens PFOS og andre langkædede PFAS i højere grad tilbageholdes ved sorption i den øverste umættede zone. I den forbindelse skal særligt PFPeA og 6:2 FTS fremhæves. Førstnævnte påvises ikke i væsentlig grad i grundvandet, hvilket evt. kan betyde, at stoffet endnu ikke har opnået fuldt gennembrud. Omvendt er 6:2 FTS dominerende i grundvandsprøven, hvilket kan skyldes en meget betydelig udvaskning af dette stof, der vurderes at være mere mobilt end PFPeA og væsentligt mere mobilt end PFOS. Stoffet går fra en koncentration og andel af PFAS22 på 0,83 ng/l og <0,1% i 1 m u.t. til ca. 800 ng/l og 90% i grundvandsfilteret 7-9 m u.t. Den omfattende udvaskning af 6:2 FTS underbygges af, at stoffet generelt ikke er påvist i jordprøver, hvor der til gengæld påvises PFOS og PFPeA. Det kan skyldes den lave sorption af stoffet, som vist i f.eks. Yin et al. (2022). Den påviste forurening med 6:2 FTS i grundvandet i B105 vurderes derfor helt eller delvist at stamme fra et kendt overfladespild i samme område, selvom sammensætningen af PFAS i grundvandet adskiller sig væsentligt fra den, som er påvist i de terrænnære jord- og porevandsprøver. På den konkrete sag kan det dog ikke helt udelukkes, at grundvandsforureningen også er påvirket af kildeområder, som endnu ikke er lokaliseret.

6. Sammenligning af resultater fra testlokaliteter

6.1 Generelle forhold på lokaliteterne

På begge lokaliteter er der tidligere påvist jord- og grundvandsforurening med PFAS, der vurderes at stamme fra spild i forbindelse med galvanisering af metalemner. På begge lokaliteter er PFOS dominerende i jord og porevand i kildezonen, men forureningen er generelt kraftigere på lokalitet 1 end på lokalitet 2. Der er begge steder tale om overfladespild til fyldaflejringer, hvorfra forureningen er spredt længere ned gennem et terrænnært lerlag til underliggende grundvand, der træffes hhv. ca. 3,4 og 6,3 m u.t. De to lokaliteter vurderes at repræsentere almindelige danske forhold med moræneler og lagdelt geologi.

Lokalitet 1 var generelt befæstet med fliser, mens lokalitet 2 var ubefæstet på nær et mindre areal ved en læsserampe. Der var ikke afløbsriste til overfladevand på nogen af lokaliteterne.

Det undersøgte område på lokalitet 1 er væsentligt mindre end det på lokalitet 2 (hhv. 80 og 700 m²). Til gengæld er tætheden af undersøgelsespunkter større på lokalitet 1 end på lokalitet 2 (hhv. ca. 16 og 3 punkter pr. 100 m²).

6.2 PFAS i jord

Tabel 3 viser alle PFAS (omfattet af PFAS22), som er påvist i jordprøver med indhold over detektionsgrænsen. PFOS er typisk dominerende i jorden på begge lokaliteter. De fleste af de andre påviste stoffer er ligeledes fundet begge steder. Der er dog påvist flere stoffer i jordprøver fra lokalitet 1 end fra lokalitet 2. Det skyldes sandsynligvis det generelt højere forureningsniveau på lokalitet 1, der øger sandsynligheden for indhold af enkeltstoffer over detektionsgrænsen. Desuden kan det spille en rolle, at lokalitet 2 er ubefæstet, hvorved udvaskningen af PFAS fra overjorden evt. er foregået hurtigere end på lokalitet 1.

TABEL 3. Udvalgte stoffer påvist i terrænnær jord omkring sugecellerne samt den maksimale andel, som stoffet udgør af PFAS22. Grøn skrift angiver stoffer, der er påvist på begge lokaliteter. Rød skrift angiver stoffer, der kun er konstateret på én af lokaliteterne.

Lokalitet 1	Lokalitet 2
PFOS(8): maks. 100%	PFOS(8): maks. 100%
PFHxS(6): maks. 82%	PFHxS(6): maks. 73%
PFHpS(7): maks. 20%	PFPeA(4): maks. 46%
PFHxA(5): maks. 6%	PFHxA(5): maks. 42%
PFPeA(4): maks. 3%	PFOA(7): maks. 39%
PFHpA(6): maks. 3%	PFHpS(7): maks. 30%
PFBA(3): maks. 2%	PFBA(3): maks. 11%
PFBS(4): maks. 2%	PFHpA(6): maks. 0,3%
PFOA(7): maks. 1%	PFOSA(8): maks. 3,9%
PFDA(9): maks. 0,2%	
PFNA(8): maks. 0,034%	

På lokalitet 1 dominerer PFOS i grundvandet (>70% af PFAS22) På lokalitet 2 dominerer 6:2 FTS i grundvandet (ikke påvist i jorden) I tabellen bemærkes det, at der ikke er påvist 6:2 FTS i jorden, der på lokalitet 2 påvises i porevandet og er meget dominerende i grundvandet (typisk >70% af PFAS22).

Desuden bemærkes det, at der er påvist flere langkædede forbindelser i jorden (PFDA, PFNA og PFOSA), hvilket giver mening på baggrund af deres lavere mobilitet. Langkædede PFAS vil typisk være mindre vigtige i forhold til en umiddelbar udvaskning til grundvandet, medmindre der er tale om meget høje koncentrationer, som det er tilfældet med PFOS på særligt lokalitet 1. Desuden kan langkædede PFAS stadig udgøre et potentielt problem for grundvandet på lang sigt, da de ikke nedbrydes i væsentlig grad.

6.3 Sammenhæng mellem PFAS i jord og porevand

Figur 31 viser forholdet mellem hhv. PFOS og PFAS22 i jord og porevand på begge lokaliteter.



FIGUR 31. Sammenhæng mellem PFOS og PFAS22 i jord- og porevandsprøver på lokalitet 1 og 2.

De to sæt grafer ligner til forveksling hinanden, da PFOS generelt udgør størstedelen af PFAS22 i de målepunkter, hvor der er påvist høje koncentrationer i porevandet. Der ses desuden en overordnet lineær tendens på begge lokaliteter, om end der er flere *outliers*. Variationen vurderes at kunne opstå som følge af geologisk heterogenitet eller hvis der ikke har indstillet sig en ligevægt i målepunktet. Tilstrømning af rent vand giver lavere porevandskoncentrationer og tilstrømning af forurenet porevand giver højere porevandskoncentrationer. Ud fra resultaterne vurderes der dog at kunne forventes en overordnet lineær tendens mellem koncentrationen af PFOS i jord og porevand (og sikkert også for andre langkædede PFAS).

Figur 32 viser forholdet mellem koncentrationen i jord og porevand for fem kortkædede PFAS påvist i terrænnært porevand. Koncentrationerne af de fem stoffer er generelt betydeligt lavere i både jord og porevand end det var tilfældet for PFOS.



FIGUR 32. Sammenhæng mellem udvalgte kortkædede PFAS i jord og porevand på lokalitet 1 og 2.

Resultaterne for de kortkædede PFAS viser et mere varieret billede end for PFOS og PFAS22. Den eneste tendens er, at porevandskoncentrationer højere end ca. 50-100 ng/l generelt ses for jordprøver, hvor stofferne er påvist ved jordanalyserne. Der er dog ikke en overordnet lineær tendens, som den der kan anes for PFOS i figur 31.

Den større variation kan hænge sammen med generelt lavere koncentrationer, end der blev påvist for PFOS. Det kan medføre støj som følge af analyseusikkerhed og de relativt høje detektionsgrænser for analyse af jordprøver. Desuden forventes det kortkædede PFAS i højere grad at være udsat for transport (herunder udvaskning), hvilket også kan udviske en eventuel sammenhæng mellem koncentrationer i jord og porevand.

Det skal desuden bemærkes, at precursoren 6:2 FTS er påvist i porevandet med indhold på op til 6 ng/l på lokalitet 2, men ikke i nogen af de 16 analyserede jordprøver. Det viser at analyse af jordprøver for nogen stoffer kan overse visse PFAS, der kan være betydende for udsivning til grundvandet. På lokalitet 2 var netop 6:2 FTS styrende for grundvandsrisikoen, hvilket understreger relevansen af porevandsmålinger.

6.4 Betydning af koncentration for tilbageholdelsen

Figur 33 viser forholdet mellem PFOS i jord- og porevandsprøver ($C_{jord}/C_{porevand}$) som funktion af PFAS22 i porevandet. For lokalitet 1 ses en tendens til højest $C_{jord}/C_{porevand}$ ved lav porevandskoncentration, men samme tendens er ikke tilsvarende tydelig på lokalitet 2.

 $C_{jord}/C_{porevand}$ for PFOS ligger mellem 0 og 80 L/kg. Da AWI-sorption som nævnt kan spille en stor rolle i den umættede zone, kan man ikke sætte lighedstegn mellem $C_{jord}/C_{porevand}$ og fordelingskoefficienten K_d mellem PFAS i jord og porevand. I Nguyen et al. (2020) blev K_d for PFAS bestemt til mellem. ca. 3 og 34 L/kg.

Tendensen til høj C_{jord}/C_{porevand} for PFOS ved lave porevandskoncentrationer er i overensstemmelse med sorptionsforsøg beskrevet i f.eks. Xiao et al. (2019). Generelt vurderes høje koncentrationer at medføre begrænsning af sorptions-*sites* på partiklerne, hvilket relativt set kan medføre en øget vertikal nedsivning fra meget forurenede jordvolumener, simpelthen fordi tilbageholdelsesprocesserne ikke kan følge med. Resultaterne fra dette projekt er dog nok mere et udtryk for, om forureningen i det pågældende punkt er i kildezonen (her vil C_{jord}/C_{porevand} være høj) eller om der er tale om spredning fra en kildezone lidt væk fra målepunktet (her vil C_{jord}/C_{porevand} være lav).



FIGUR 33. Forholdet mellem PFOS i jord og porevand (Cjord/Cporevand) som funktion af PFAS22 i porevandet.

6.5 Horisontal udbredelse af porevandsforurening

På lokalitet 1 vurderes der i det undersøgte område kun at være ét spildområde. På lokalitet 2 vurderes der at være tale om flere forskellige spildområder og evt. også med flere forskellige produkter.

På begge lokaliteter ses en horisontal reduktion af koncentrationen til 10% af kildestyrkekoncentrationen inden for 1-2 m fra de formodede kildezoner. Desuden var PFOS begge steder den dominerende forbindelse. Det gælder i særlig grad indenfor den formodede kildezone med høje koncentrationer, hvor andelen af PFOS i jord og porevand typisk var >80% af PFAS22. Forureningen på lokalitet 1 havde generelt højere koncentrationer og var mere PFOS-domineret end det var tilfældet på lokalitet 2. Figur 34 viser andelen af PFOS som funktion af PFAS22 i porevandet.



FIGUR 34. Sammenhæng mellem den andel, som PFOS udgør af PFAS22, og det påviste indhold af PFAS22 i porevandet.

På lokalitet 1 ses en tydelig tendens til, at høje indhold af PFAS22 (>ca. 25.000 ng/l) i porevandet primært udgøres af PFOS (>90%). På lokalitet 2 ses et mere rodet billede, hvilket bl.a. kan skyldes de lavere porevandskoncentrationer, men også forureningshistorikken med flere spildområder.

Selvom PFOS er den dominerende PFAS på begge lokaliteter, blev der påvist op til 12 andre stoffer (ud af de 22 stoffer i analyseprogrammet). Tabel 4 viser stoffer påvist med en andel af PFAS22 på minimum 5%.

TABEL 4. Udvalgte stoffer, som er påvist i terrænnært porevand med en andel af PFAS22 på minimum 5%. Grøn skrift angiver stoffer, der er påvist på begge lokaliteter med en andel over 5%. Rød skrift angiver stoffer, der kun er påvist på en lokalitet med andel over 5%.

Lokalitet 1	Lokalitet 2
*PFOS(8): maks. 100%	PFOS(8): maks. 94%
PFHxS(6): maks. 63%	PFHxS(6): maks. 53%
PFHpS(7): maks. 29%	PFPeS(5): maks. 52%
PFBS(4): maks. 18%	PFPeA(4): maks. 44%
PFHxA(5): maks. 14%	PFHxA(5): maks. 29%
PFPeA(4): maks. 5%	PFOA(7): maks. 27%
PFPeS(5): maks. 5%	PFBA(3): maks. 25%
	*6:2 FTS(6): maks. 15%
	PFBS(4): maks. 14%
	PFHpA(6): maks. 9%
	PFHpS(7): maks. 9%

* Stoffet er dominerende i grundvandprøver fra lokaliteten.

Tabellen omfatter både sulfonsyrer og carboxylsyrer. Alle stofferne har en mobilitet i jord og grundvand på niveau med eller højere end den for PFOS. Alle stoffer angivet for lokalitet 1 fremgår også for lokalitet 2, hvor der dog er påvist flere stoffer. Det er den omvendte tendens i forhold til resultaterne fra analyser af jordprøver, jf. tabel 3.

6:2 FTS er den eneste precursor i tabel 4. Stoffet er kun påvist i porevandet på lokalitet 2 (op til 6,0 ng/l). I grundvandet er stoffet dog dominerende med indhold på op til 62.000 ng/l.

6.6 Vertikal udbredelse af porevandsforurening

På begge lokaliteter kunne der konstateres gennembrud af PFAS-forurening til dybtliggende aflejringer (op til 16 m u.t. på lokalitet 1). Det er i overensstemmelse med amerikanske erfaringer, der viser, at selv langkædede PFAS potentielt kan spredes til >30 m u.t., hvis der er meget høje forureningsniveauer /Brusseau et al., 2020; Guo, 2024/. PFAS-forureningen på både lokalitet 1 og 2 er trængt gennem et terrænnært lerlag, som altså ikke kunne forhindre nedsivning, hvilket også er set på andre danske lokaliteter /Kristensen et al., 2023/.

På begge lokaliteter var koncentrationen af PFAS22 stigende ned mod grundvandsmagasinet, som vist i de tidligere figurer 22 og 29. Det illustrerer, hvordan PFAS-forureningen flytter sig længere ned i jorden over tid som følge af udvaskning. I grundvandsfiltre under den umættede zone påvises generelt væsentligt lavere indhold end i porevandsmålinger udført over eller i samme dybde som grundvandsfilteret. Det ses også på andre lokaliteter og skyldes fortynding i grundvandet og i selve filteret. Denne usikkerhed kan undgås ved at anvende sugeceller til niveauspecifik prøvetagning i den mættede zone. Som gjort på dette projekt.

På lokalitet 1 var porevandsforureningen stærkt domineret af PFOS hele vejen ned til det dybeste målepunkt. Figur 35 viser den vertikale udbredelse af udvalgte enkeltstoffer, der dog generelt er påvist i lave koncentrationer.



FIGUR 35. Vertikal udbredelse af udvalgte enkeltstoffer på lokalitet 1 med indhold >25 ng/l. Porevandsresultater fra 1,2 m, 3,5 m og 16 m u.t. er gennemsnit baseret på dobbeltmålinger. Der er ikke vist indhold målt i grundvandet.

Af figur 35 fremgår det, at det væsentligste enkeltstof udover PFOS (som ikke er vist) er PFHxS, der er påvist med en porevandskoncentration lige under lerlaget på 290 ng/l. Indholdet var dog matematisk set ubetydeligt sammenlignet med indholdet af PFOS på 365.000 ng/l. De øvrige enkeltstoffer er påvist med indhold på maksimalt 100 ng/l i porevandet.

Forureningen på lokalitet 2 var generelt ikke helt så domineret af PFOS, som på lokalitet 1. Desuden ændrede sammensætningen af PFAS22 sig meget med dybden, hvor flere kortkædede forbindelser udgjorde en større andel (f.eks. PFPeA, PFHxA, PFBA, PFHpA og 6:2 FTS). Figur 36 og 37 viser hhv. koncentrationen og andelen af enkeltstoffer ned gennem umættet zone til det førstkommende grundvandsmagasin for lokalitet 2.

I grundvandet er 6:2 FTS helt dominerende med en gennemsnitlig andel af PFAS22 på ca. 90%. Dette var uventet, idet stoffet terrænnært var påvist med lave porevandskoncentrationer (maksimalt 6 ng/l) og slet ikke var påvist i jordprøver udtaget omkring sugecellerne. Det peger på, at 6:2 FTS stort set er udvasket fra den umættede zone, der helt eller delvist kan være kilden til grundvandsforureningen.

Derudover skal man være opmærksom på, at PFOS og flere andre enkeltstoffer på lokalitet 2 ser ud til ikke at have opnået fuldt gennembrud til grundvandet. Der kan således forventes stigende grundvandskoncentrationer af disse stoffer i fremtiden, men det vurderes at kunne tage flere år.



FIGUR 36. Vertikal udbredelse af enkeltstoffer på lokalitet 2 med indhold >100 ng/l. Porevandsresultater fra 1 m, 3,5 m og 5,0 m u.t. er gennemsnit baseret på hhv. 1, 3 og 3 prøvetagninger. Grundvandsresultater fra 7-9 m u.t. er et gennemsnit af to prøvetagninger.



FIGUR 37. Andel af enkeltstoffer med indhold >100 ng/l i forhold til PFAS22. Porevandsresultater fra 1 m, 3,5 m og 5,0 m u.t. er gennemsnit baseret på hhv. 1, 3 og 3 prøvetagninger. Grundvandsresultater fra 7-9 m u.t. er et gennemsnit af to prøvetagninger.

7. Anbefalinger til porevandsprøvetagning på PFAS-forurenede lokaliteter

7.1 Betydning af umættet zone

De seneste års forskning i udbredelsen af PFAS-forurening i jord og grundvand har vist, at umættet zone har afgørende betydning for både grundvandsrisikoen og muligheden for at udføre afværgeforanstaltninger /Newell et al., 2022 og 2023/. I modsætning til de fleste andre stoffer, kan flere PFAS sorbere til grænsefladen mellem poreluft og porevand (AWI), hvilket gør sorption mere betydningsfuld i den umættede end i den mættede zone. Betydningen af AWI-sorption i jorden styres bl.a. af vandmætningen.

Sorptionen spiller særligt en rolle for de langkædede PFAS, der kan tilbageholdes i den umættede zone i årtier og langsomt nedsive mod det underliggende grundvand /Guo et al., 2022; Wallis et al., 2022; Leeuwen, 2023/. En væsentlig tilbageholdelse i den umættede zone er ikke ensbetydende med, at der ikke kan ske gennembrud til grundvandet på et senere tidspunkt, hvilket vurderes at blive tilfældet for flere stoffer på særligt lokalitet 2.

For forurenede lokaliteter gælder generelt, at klimaforandringer og stigende grundvandsspejl kan have betydning for udvaskning og mobilisering (og dermed fluxen) af forurening fra den umættede zone. For PFAS vurderes dette at kunne være særligt betydningsfuldt, da stigende grundvandsspejl vil reducere mægtigheden af den umættede zone og dermed reducere betydningen af AWI-sorption, der som nævnt er en afgørende faktor for tilbageholdelsen af f.eks. PFOS over grundvandet.

Den potentielle betydning af umættet zone betyder, at det altid bør overvejes, om afværgeforanstaltninger med fordel kan fokuseres på den umættede zone og evt. udnytte eller stimulere den betydelige naturlige tilbageholdelse af de langkædede PFAS /Newell et al., 2022/. Her skal det også vurderes, hvor stor en masse, der er tilbage i den umættede zone sammenlignet med i den mættede zone, og i hvilken type aflejringer PFAS er tilbageholdt i. Typisk vil langt størstedelen tilbageholdes i lavpermeable zoner /Newell, 2024/.

Som beskrevet tidligere, og vist med udgangspunkt i de to lokaliteter, kan porevandsmålinger være et effektivt værktøj i vores værktøjskasse til karakterisering og afgrænsning af kildezoner med PFAS-forurening. Det skyldes bl.a. at traditionelle undersøgelsesmetoder kommer til kort i den umættede zone, herunder analyse af jordprøver og udvaskningsforsøg i laboratoriet, som i bedste fald har en indikativ værdi og ikke bør danne grundlag for en risikovurdering for grundvandet på PFAS-forurenede lokaliteter. Porevandsmålinger kan derfor bidrage med vigtig viden ved undersøgelser af PFAS-lokaliteter, hvor en væsentlig del af forureningen findes eller spredes i den umættede zone. Det vil typisk være tilfældet på lokaliteter med PFAS-forurening i umættede zoner, der har en tykkelse på mere end 3-4 m. Porevandsmålinger bør dog aldrig stå alene, men ses som et supplement til kemisk analyse af jord- og grundvandsprøver.

7.2 Afsmitning og sorption i porevandsudstyret

I mange sammenhænge er det en reel bekymring, at PFAS kan afsmitte fra prøvetagningsudstyr, slanger mv., der er i direkte kontakt med den udtagne prøver. Ligeledes kan der i nogen sammenhænge ske sorption af forureningsstoffer til de samme materialer, hvilket kan give en modsatrettet usikkerhed på analyseresultaterne /Weihermüller et al., 2007/. På den baggrund er der i dette projekt udført en række laboratorieforsøg med udstyr og emballage, der indgår ved porevandsmålinger. Det gælder både DMR's metode til at udtage terrænnære og dybe porevandsprøver. Forsøgene viste ikke målbar afsmitning med PFAS22. Desuden viste sorptionsforsøg med PFAS-forurenede basisopløsninger ikke tegn på sorption af PFAS over en periode på 49 dage. Forsøgsresultaterne vurderes derfor at udelukke, at prøvetagningsudstyret medfører en væsentlig påvirkning af PFAS-niveauet i porevandsprøverne.

Ved PFAS-undersøgelser bør der dog altid være fokus på hygiejne, herunder anvendelse af nitrilhandsker og rensning af prøvetagningsudstyr mellem prøvepunkter. Desuden skal der undgås direkte kontakt mellem prøver og potentielt PFAS-holdige materialer (f.eks. imprægneret arbejdstøj og -sko). Det vurderes dog, at risikoen er lille, hvis feltarbejdet udføres med normal omtanke og omhyggelighed /Fisker et al., 2022/. Det vurderes endvidere at være en aftagende problemstilling, da PFAS-frie produkter vinder hastigt indpas i netop disse år.

7.3 Tidslig variation af porevandskoncentrationer

Ved vurdering af analyseresultater er det altid relevant at kende den forventede tidslige og rumlige variation, da det er afgørende for hvor mange gange og hvor mange steder, man skal udtage prøver.

Den tidslige variation af porevandskoncentrationer er tidligere undersøgt i Miljøprojekt nr. 2170, hvor der kunne konstateres, at koncentrationen af pesticider i to porevandsprøver udtaget fra samme sugecelle kunne variere med en faktor 1,5-13 (median 5,1) /Miljøstyrelsen, 2021c/. Tidsperioden mellem to målinger blev ikke vurderet at spille en stor rolle, da variationen i højere grad blev vurderet at skyldes volumenet af porevandsprøven samt almindelig analyseusikkerhed (typisk 30%). Variationen var desuden på niveau med hvad der kunne påvises i terrænnære grundvandsfiltre på samme projekt.

Den tidslige variation af porevandskoncentrationen af PFAS er på dette projekt testet ved genprøvetagning i udvalgte sugeceller. Figur 38 viser en sammenligning af genmålinger foretaget med cirka en uges mellemrum i både de terrænnære sugeceller (PV) og de dybere sugeceller (DT). Figur 39 viser variationen over tid i fire sugeceller, hvor der er foretaget trippelmålinger.







FIGUR 39. Resultater fra trippelbestemmelser i udvalgte sugeceller fra lokalitet 1 og 2.

For PFAS22 varierende analyseresultater fra samme sugecelle med maksimalt en faktor 5. Resultaterne er inden for de tidligere omtalte variationer påvist for pesticider, samt indenfor den typiske variation i terrænnære grundvandsfiltre.

Den relative variation var størst i de dybe sugeceller (DT), mens den i de terrænnære sugeceller generelt var mindre (inden for en faktor 1,9). Den potentielt høje variation i den dybere umættede zone er i overensstemmelse med tidligere studier, hvor særligt nedbørsforhold havde stor betydning i dybder på op til 6 m u.t. /Klint et al., 2024/.

7.4 Rumlig variation af porevandskoncentrationer

I Miljøprojekt nr. 2170 er influensradius ved udtagning af porevandsprøver beregnet til ca. 20 cm, hvis der udtages ca. 2 L porevand i typiske umættede aflejringer /Miljøstyrelsen, 2021c/. Det er mere end for udtagning jordprøver (ca. 5 cm), på niveau med grundvandsprøver (ca. 25 cm) og lidt mindre end for poreluftprøver (ca. 50 cm), se figur 40. Porevandsprøver repræsenterer således et relativt lille jordvolumen (ca. 34 L), der dog er på niveau med de øvrige prøvetyper (0,5-500 L).



FIGUR 40. Illustration af influensradius ved udtagning af forskellige typer prøver /Miljøstyrelsen, 2021c/.

Tætheden af målepunkter vil altid afhænge af lokalitetsspecifikke forhold, herunder formålet med den konkrete undersøgelse, vidensniveauet i den miljøhistoriske redegørelse samt typen og antallet af forventende kilder i det undersøgte områder. Desuden skal antallet af målepunkter tage hensyn til, at nedsivningen kan have et heterogent spredningsmønster (*finger flow*), hvor små ændringer i overfladespændingen og den hydrauliske ledningsevne er styrende for nedsivningen /Peranginangin et al, 2009/.

På lokalitet 1 og 2 er der for porevandsmålingerne anvendt en prøvetæthed på hhv. ca. 16 og 3 sugeceller pr. 100 m². Tidligere er der på baggrund af geostatistiske betragtninger (variogramanalyse) vurderet at en hensigtsmæssig prøvetæthed for porevandsprøver på en konkret pesticidforurenet lokalitet (med ukendt placering af kilden) ligger på ca. 3-5 målepunkter pr. 100 m² /Region Sjælland, 2020/. For poreluftmålinger er den tidligere vurderet at være 5-10 målepunkter pr. 100 m² for både oliestoffer og chlorerede opløsningsmidler /Miljøstyrelsen, 2014/. Disse prøvetætheder er vurderet at reducere risikoen for at overse betydende forurening til et acceptabelt lavt niveau.

På baggrund af ovenstående betragtninger, vurderes prøvetætheden på lokalitet 1 er være tilstrækkelig til at man ikke har overset betydende forurening. På lokalitet 2 er prøvetætheden principielt i den lave ende af anbefalingerne, hvis man ikke havde haft viden om spildhistorikken eller tidligere undersøgelser at læne sig op ad. Det havde man dog, hvorfor det væsentligste spild (ved en læsserampe) er velundersøgt. Ved undersøgelsen lykkedes det desuden at afgrænse hotspot og lokalisere andre mindre hotspotområder. Det illustrerer, hvordan prøvetætheden altid skal bero på en konkret og lokalitetsspecifik vurdering.

7.5 Overordnede strategier for porevandsundersøgelser

Ved udtagning af porevandsprøver tages der typisk ikke hensyn til jordens retentionsegenskaber omkring sugecellen, da de normalt ikke er kendt på forhånd. Det betyder, at man etablerer det højest mulige vakuum med henblik på at øge sandsynligheden for at udtage en prøve over nogle få dage, jf. princip 1 i boks 3.

Ved et højt effektivt vakuum, der er over jordens markkapacitet (Ψ = ca. 100 mbar), vil man udtage en blanding af både mobilt og mere immobilt porevand, der teoretisk set kan havde forskellige indhold og sammensætning af forureningsstoffer. En eventuel usikkerhed forbundet hermed vurderes dog at være negligerbar og ikke have væsentlig betydning på forureningsundersøgelser, der i forvejen er påvirket af en række usikkerheder relateret til f.eks. kemiske analyser samt rumlig og tidslig variabilitet. Analyseresultater for porevandsprøver vurderes derfor at være særdeles velegnede til både afgrænsning af porevandsforurening og bestemmelse af den kildestyrkekoncentration, som karakteriserer det nedsivende porevand. Figur 41 viser tre overordnede strategier for porevandsundersøgelser på PFAS-lokaliteter:



FIGUR 41. Tre overordnede strategier for PFAS-undersøgelser. Antallet af sugeceller skal baseres på en lokalitetsspecifik vurdering.

Hvis hotspot ikke er kendt, kan man indlede med en kildelokalisering (figur 41a), hvor man systematisk undersøger et udvalgt område med udtagning af porevandsprøver med nogenlunde samme indbyrdes afstand. Denne strategi kan også være relevant selvom man har en overordnet idé om i hvert fald nogle af hotspot-områdernes placering, som det var tilfældet på lokalitet 1 og 2 i dette projekt.

Når eventuelle hotspots er lokaliseret, kan man foretage en mere detaljeret afgrænsning og kildekarakterisering (figur 41b), hvis det vurderes at være nødvendigt. Både afgrænsning og kildekarakterisering er vigtige ved beregning af forureningsmasse og den vertikale flux, som beskrevet senere. Afgrænsningen er også relevant for eventuelle fremtidige afværgeomkostninger.

Endeligt kan der foretages en karakterisering af den vertikale udbredelse (figur 41c), evt. sammen med den horisontale afgrænsning. Herved kan man bestemme kildestyrkekoncentrationen (C_0) i bunden af kildezonen og evt. også undersøge den nuværende udbredelse længere nede i umættet zone som gjort på lokalitet 1 og 2.

Hvis man på forhånd ved, at sugecellerne skal indgå i en monitering af porevandskoncentrationen over en længere periode, kan man overveje at udføre boringerne skråt (f.eks. 10-30°). På den måde mindskes risikoen for, at det retablerede borehul med porevandsslangen påvirker den vertikale nedsivning til sugecellen. Normalt vurderes vertikal installation af sugeceller dog ikke at påvirke prøveresultaterne væsentligt, da borehullet opfyldes med bentonit. Dette underbygges af, at der ved både dette projekt og tidligere undersøgelser er konstateret høj reproducerbarhed i lodret installerede sugeceller /Region Sjælland, 2020/. På dette projekt er flere sugeceller etableret i vandmættede aflejringer, hvor man muligvis kunne have udtaget en grundvandsprøve fra et traditionelt grundvandsfilter. Når der udføres porevandsundersøgelser med sugeceller, kan det være en fordel også udtage prøver fra grundvandet ned sugeceller, da det øger sandsynligheden for at kunne udtage en vandprøve og gør det nemmere at sammenligne resultater fra umættet og mættet zone. Sugeceller i mættet zone udgør en niveauspecifik prøvetagning og reducerer derfor risikoen for vertikal opblanding og fortynding i filteret.

7.6 Vertikal flux fra kildezoner

Grundvandsrisikoen på PFAS-lokaliteter afhænger i høj grad af den vertikale flux, der er en vigtig parameter ved de fleste risikovurderinger for grundvandet.

Den vertikale flux kan estimeres ud fra tre centrale parametre /Miljøstyrelsen, 2013/, jf. figur 42: arealet af det forurenede område, hvor fra der kan foregå nedsivning (A), infiltrationen af nedsivende nedbør (I) og kildestyrkekoncentrationen i porevandet (C₀). Den endelige påvirkning af grundvandet vil desuden afhænge af sorption og tilbageholdelse over grundvandsspejlet, men disse processer udelades ofte i første omgang med henblik på at foretage et konservativt estimat – dvs. beregne den maksimale flux, der kan påvirke grundvandet.



FIGUR 42. Konceptuel illustration af hvordan man beregner den vertikale flux fra en afgrænset kildezone i umættet zone. For større forureninger kan det være hensigtsmæssigt at beregne fluxen for en række delområder, hvorefter de beregnede værdier summeres for at få den samlede flux. Baseret på Miljøstyrelsen (2013).

Porevandsmålinger giver mulighed for at foretage en direkte bestemmelse af både det forurenede areal og kildestyrkekoncentrationen (A og C₀), hvilket eliminerer en stor del af den usikkerhed, der er forbundet ved undersøgelser uden porevandsmålinger. Infiltrationen (I) baseres ofte på tabelværdier for nettoinfiltrationen, men der er i øjeblikket fokus på at udvikle nye og mere lokalitetsspecifikke metoder (bl.a. baseret på sugeceller), så usikkerheden på den vertikale flux kan reduceres yderligere /Newell et al., 2023; Kristensen et al., 2024/.

8. Konklusioner

I dette projekt er der udført en gennemgang af dansk og international litteratur om nedsivning og tilbageholdelse af PFAS gennem umættet zone til underliggende grundvandet. Desuden er der udført porevandsundersøgelser på to lokaliteter med PFAS-forurening relateret til tidligere galvanisering. Der er tale om to morænelerslokaliteter med lagdelt geologi, der er karakteristisk for store dele af landet. Projektets resultater kan opsummeres til følgende punkter:

- Forskning viser med al tydelighed, at spredning og tilbageholdelse af PFAS i jordens umættede zone kan være afgørende for grundvandsrisikoen, den beregnede flux og for de afværgeforanstaltninger, der evt. skal sættes i værk. Tilbageholdelsen afhænger særligt af vandmætningen, der styrer sorption til grænsefladen mellem poreluft og porevand (AWI).
- Analyse af porevandsprøver kan løse flere af de udfordringer i umættet zone, som er forbundet med analyse af grundvandsprøver, jordprøver og eluat fra udvaskningsforsøg i laboratoriet. Disse tre metoder vurderes ikke at kunne stå alene på grundvandssager, hvor formålet er at vurdere den fremtidige flux af PFAS til grundvandet.
- Ved laboratorieforsøg er det vist, at udstyret anvendt til porevandsprøvetagning ikke giver anledning til væsentlig afsmitning eller sorption af PFAS.
- På begge lokaliteter er PFOS den dominerende forureningskomponent i kildezonerne (>80% af PFAS22). Udenfor kildezonerne dominerer mobile PFAS. På den to lokaliteter er der en korrelation mellem porevandskoncentrationen og den andel af PFAS22, som udgøres af PFOS, dvs. høje indhold af PFAS22 er sammenfaldende med en høj andel af PFOS.
- På lokaliteten med de højeste forureningsniveauer (lokalitet 1), er PFOS også dominerende i den underliggende sandakvifer og i et lerlag truffet under akviferen (fra ca. 14,5 m u.t.). Indholdet af PFAS22 steg med dybden, men der var en svag tendens til, at andelen af PFOS var faldende. Resultaterne viser, at PFOS, ved høje kildestyrkekoncentrationer, kan spredes til dybtliggende formationer, selvom der sker væsentlig tilbageholdelse i jordens umættede zone. Det er også vist ved amerikanske studier /Guo et al., 2020/.
- På lokaliteten med lavere, men stadig høje, forureningsniveauer (lokalitet 2), falder andelen af PFOS drastisk med dybden, selvom totalindholdet af PFAS22 er stigende. Det viser hvordan mere mobile (kortkædede) PFAS udvasker fra overjorden og udbreder sig vertikalt med en hastighed, der overgår den for PFOS. Flere af de påviste stoffer vurderes ikke at have opnået fuldt gennembrud til grundvandet, og grundvandskoncentrationerne af disse stoffer kan derfor stige i fremtiden.
- Udvaskningen af mobile PFAS på lokalitet 2 er særligt tydelig for 6:2 FTS, der dominerer i grundvandet (op til 62.000 ng/l), mens stoffet generelt ikke påvises i jordprøver. Hvis der ikke var analyseret porevandsprøver, ville man således have overset, at grundvandsforureningen med 6:2 FTS muligvis stammer fra den umættede zone, hvorfra det nu er stort set udvasket.
- Samlet set anbefales det at inddrage porevandsundersøgelser på grundvandssager med umættet zone på mere end 3-4 m, hvor der er risiko for spredning af PFAS.

9. Referencer

/Adamson et al., 2020/	Adamson, D.T., Kulkarni, P.R., Nickerson, A., Higgins, C.P., Field, J., Schwichtenberg, Newell, C. og J.J. Kornuc. Mass-Based, Field-Scale Demonstration of PFAS Retention within AFFF-Asso- ciated Source Areas. Environmental Science and Technology, 2020.
/Adamson et al., 2022/	Adamson, D.T., Nickerson, A., Kulkarni, P.R., Higgins, C.P., Field, Popovic, J, Field, J., Rodowa, A., Newell, C. and J.J. Kornuc. J., Schwichtenberg, Newell, C. og Kornuc, J.J Characterization of relevant site-specific PFAS fate and transport processes at multi- ple AFFF sites. Environmental Advances, 2022.
/ALS, 2023/	ALS Denmark. Sorption of PFAS to plastic containers. Udkast 2023.
/Anderson et al., 2018/	Anderson, R.H., Adamson, D.T. og H.F. Stroo. Partitioning of poly- and perfluoroalkyl substances from soil to groundwater within aqueous film-forming foam source zones. Journal of Contaminant Hydrology, 2018.
/Anderson, 2021/	R.H. Anderson. The case for direct measures of soil-to-groundwa- ter contaminant mass discharge at AFFF-impacted sites. Environ- mental Science & Technology, 55(10), 6580–6583, 2021.
/Anderson et al., 2021/	Anderson, R.H., Thompson, T., Stroo, H.F. og A. Leeson. US De- partment of defence-funded fate and transport research on per- and polyfluoroalkyl substances at aqueous film-forming foam-im- pacted sires. Environmental toxicology and chemistry, 2021.
/Anderson et al., 2022/	Anderson, R.H., Field, J.B., Dieffenbach-Carle, H., Elsharnouby, O. and R.K. Krebs. Assessment of PFAS in collocated soil and porewater samples at an AFFF-impacted source zone: Field-scale validation of suction lysimeters. Chemosphere, 2022.
/ATV, 2023/	ATV Jord og grundvand. Hvidbog: Fremtidens drikkevand: Hvor- dan sikrer vi rent drikkevand til kommende generationer? Anbe- falinger fra 12 eksperter. 2023.
/Brusseau, 2018/	Brusseau, M. L. Assessing the potential contributions of additional retention processes to PFAS retardation in the subsurface. Science of The Total Environment, 2018.
/Brusseau et al., 2020/	Brusseau, M. L. Anderson, R.H. og Guo, B. PFAS concentrations in soils: Background levels versus contaminated sites. Science of the total environment.
/Brusseau og Guo, 2021/	Brusseau, M. L. og Guo, B. Air-water interfacial areas relevant for transport of per and poly-fluoroalkyl substances. Water Research, 2021.

/Brusseau og Guo, 2022/	Brusseau, M. L. og B. Guo. PFAS concentrations in soil versus soil porewater: Mass distributions and the impact of adsorption at air-water interfaces. Chemosphere, 2022.
/Brusseau og Guo, 2023/	Brusseau, M. L. og Guo, B. Revising the EPA dilution-attenuation soil screening model for PFAS. Journal of Harzadous Materials Letters, 2023.
/Brusseau og Guo, 2024/	Brusseau, M. L. og B. Guo. Vapor-phase transport of per and polyfluoroalkyl substances: Processes, modeling, and implica- tions. Science of the Total Environment, 2024.
/Danske Regioner, 2024/	Danske Regioner. Over halvdelen af drikkevandsboringerne i Danmark er forurenet. Publiceret på <u>www.regioner.dk</u> den 27. fe- bruar 2024.
/DCE, 2022/	DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi. PFAS i havskum. Fagligt notat, 2022.
/DMR, 2024/	Dansk Miljørådgivning A/S. Data fra anonymt projekt, 2024.
/DMU, 2007/	Danmarks Miljøundersøgelser. PFAS og organotin-forbindelser i punktkilder og det akvatiske miljø. Faglig rapport fra DMR nr. 608, 2007.
/Eurofins, 2024a/	Eurofins. Brev om usikkerhed på udvaskningstests for PFAS. 28. juni 2024.
/Eurofins, 2024b/	Eurofins. Branched and linear forms of PFAS – A means of more comprehensive assessment of environmental impacts, 2024.
/Farhat et al., 2022/	Farhat, S. K., Newell, C. J., Lee, S. A., Looney, B. B. og Falta, R. W. Impact of matrix diffusion on the migration of groundwater plumes for Perfluoroalkyl acids (PFAAs) and other non-degradable compounds. Journal of Contaminant Hydrology, 2022.
/FES, 2024/	Forsvarsministeriets Ejendomsstyrelse. <u>https://www.ejendomssty-</u> relsen.dk/da/pfas-pa-forsvarets-terraner/, 18. november 2024.
/Fisker et al., 2022/	Fisker, M., Kristensen, A.H. og C. Larsen. Kan man forurenede sine prøver med PFAS under prøvetagningen? Miljø og Ressour- cer, 2022.
/Guo et al., 2020/	Guo, B., Brusseau, M. L. og J. Zeng. A Mathematical Model for the Release, Tranport, and Retention of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS9 in the Vadose Zone. Water Resources Re- search, 2020.
/Guo et al., 2022/	Guo, B., Brusseau, M. L., Zeng, J. og Zhang, Y A screening model for quantifying OFAS leaching in the vadose zone and mass discharge to groundwater. Advances in Water Resources, 2022.

/Guo, 2024/	Guo, B. Implications of PFAS fate and transport in soils for man- aging groundwater contamination and remediation. International experiences with management of PFAS contaminated sites – gå- hjem møde – Øst, 17. Juni 2024.
/Ingeniøren, 2022/	Ingeniøren. Stoffer har skjulte PFAS: Derfor stiger mængden på vej gennem renseanlæggene. 29. oktober 2022.
/ITRC, 2024/	ITRC. https://pfas-1.itrcweb.org/, 15. november 2024.
/Klint et al., 2024/.	Klint, K.E., Bastrup, J., Kolade, S., Dahan, O., Bali, N. og C. Tsa- kiroglou. Monitering og modellering af PFAS' skæbne i umættet zone – SCENARIOS. Præsentation ved ATV Jord og Grundvand, 6. november 2024.
/Kristensen et al., 2010/	Kristensen, A.H., Henriksen, K., Moryensen, L., Moldrup, P. og K.M. Scow. Soil Physical Constraints on Intrinsic Biodegradation of Petroleum Vapors in a Layered Subsurface. Vadose Zone Jour- nal, 2010.
/Kristensen et al., 2023/	Kristensen, A.H. Larson, H. og A. Storgaard. Risikovurdering af punktkilde med PFAS. Præsentation ved Vintermøde om jord- og grundvandsforurening, ATV-Jord og Grundvand, Vingsted, 8. marts 2023.
/Kristensen et al., 2024/	Kristensen, A.H., Larsen, P., og P. Loll. Bestemmelse af forure- ningsflux fra terrænnær forurening. Ansøgning til Den Syddanske Udviklingspulje, 2024.
/Leeuwen, 2023/	Leeuwen, J. PFAS behavior in the unsaturated subsurface. Ab- stract fra AquaConSoil. 11-15. september, 2023.
/Li et al., 2018/	Li, Y., Oliver, D.P. og R. Kookana. A critical analysis of published data to discern the role of soil and sediment properties in deter- mining sorption of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs). The science of the total environment, 2018.
/Liu et al., 2024/	Liu, H., Guo, Z, Zhu, Y, Glubt, S.V. og Brusseau, M.L. The influ- ence of NAPL distribution on the transport of PFOS in Co-contam- inated media. Journal of Harzardous Materials, 2024.
/Miljøstyrelsen, 1998/	Miljøstyrelsen. Oprydning på forurenede lokaliteter – Hovedbind. Nr. 6, 1998.
/Miljøstyrelsen, 2000/	Miljøstyrelsen. Prøvetagning af porevand I den umættede zone – et litteraturstudie. Miljøprojekt nr. 540, 2000.
/Miljøstyrelsen, 2013/	Miljøstyrelsen. Sammenhænge mellem forureningsmasse og -flux for grundvandstruende forureninger. Miljøprojekt nr. 1479, 2013.
/Miljøstyrelsen, 2016/	Miljøstyrelsen. Kortlægning af brancher der anvender PFAS. Mil- jøprojekt nr. 1905, 2016.

/Miljøstyrelsen, 2017/	Miljøstyrelsen. Dybe bioporers forekomst og betydning for pesti- cidudvaskning i moræneler. BEKF. nr. 171, 2017.
/Miljøstyrelsen, 2021a/	Miljøstyrelsen. Liste over kvalitetskriterier i relation til forurenet jord (udgave revideret for trykfejl), 2021.
/Miljøstyrelsen, 2021b/	Miljøstyrelsen. Nedsivning og nedbrydning af kulbrinter i moræne- ler – Undersøgelser med porevandsprøver og DNA-analyse af jordprøver. Miljøprojekt 2178, 2021.
/Miljøstyrelsen, 2021b/	Miljøstyrelsen. Automatiseret porevandsprøvetagning. Miljøprojekt 2170, 2021.
/Miljøstyrelsen, 2023/	Miljøstyrelsen. Undersøgelse af desphenyl chloridazon (DPC) i umættet zone på lokaliteter med sand. Miljøprojekt nr. 2248, 2023.
/Morsing og Petersen, 2024	/Morsing, L. og T.E.L. Petersen. Assessment of parameters for transport and distribution of PFAS in the unsaturated and saturated zone of a sandy aquifer. Master Thesis, DTU Sustain, 2024.
/Newell et al., 2022/	Newell, C.J., Javed, H., Li, Y., Johnson, N.W., Richardson, S.D., Connor, J.A. og D.T. Adamson. Enhanced attenuation (EA) to manage PFAS plumes in grondwater. Remediation, 2022.
/Newell et al., 2023/	Newell, C.J., E.B. Stockwell, J. Alanis, D.T. Anderson, K.L. Walker og R.H. Anderson. Determining groundwater recharge for quantifying PFAS mass discharge from unsaturated source zones. Vadoze Zone Journal, 2022.
/Newell, 2024/	Newell, C.J. PFAS at impacted groundwater sites: attenuation processes and mass discharge. International experiences with management of PFAS contaminated sites – ATV gå-hjem møde – Øst, 17. Juni 2024.
/Nguyen et al., 2020/	Nguyen, T. M. H., Bräunig, J., Thompson, K., Thompson, J., Kabiri, S., Navarro, D. A., Kookana, R. S., Grimison, C., Barnes, C. M., Higgins, C. P.; McLaughlin, M. J. og Mueller, J. F. Influ- ences of Chemical Properties, Soil Properties, and Solution pH on Soil– Water Partitioning Coefficients of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs). Environmental Science and Technology, 2020.
/Peranginangin et al, 2009/	Peranginangin, N. P., Richards, B. K. og Steenhuis, T. S. Assess- ment of vadose zone sampling mathods for detection of preferen- tial herbicide transport. Preprint for the journal HESS, 2009.
/Region Hovedstaden, 2017	/ Region Hovedstaden, Porevandsprøvetagning fra olieforurenet moræneler. Udviklingsprojekt udført af DMR, 2017.
/Region Nordjylland, 2019/	Region Nordjylland. Undersøgelse af pesticidpunktkilder med po- revandsprøvetagning. Udviklingsprojekt udført af DMR, 2019.

/Region Sjælland, 2012/	Region Sjælland. Porevandsundersøgelse ved brug af sugeceller og SorbiCell VOC. OPI-projekt udført af DMR, 2012.
/Region Sjælland, 2013/	Region Sjælland. Pneumatisk frakturering til optimering af prøve- tagning af forurenet porevand i moræneler. OPI-projekt udført af DMR, 2013
/Region Sjælland, 2020/	Region Sjælland. Porevandsprøvetagning – Præstegårdsvej 55, Nakskov, 2020.
/Schaefer et al., 2022/	Schaefer, C. E., Lavorgna, G. M., Lippincott, D. R., Nguyen, D., Christie, E., Shea, S., O'Hare, S., Lemes, M. C.S., Higgins, C. P. og Field, J. A field study to assess the role of air-water interfa- cial sorption on PFAS leaching in an AFFF source area. Journal of Contaminant Hydrology, 2022.
/Schaefer et al., 2024/	Schaefer, C.E., Ngugen, D., Fang, Y., Gonda, N., Zhang, C., Shea, S. og C.P Higgins. PFAS Porewater concentrations in un- saturated soil: Field and laboratory comparisons inform on PFAS accumulation at air-water interfaces. Journal of Contaminant Hy- drology, 2024.
/Silva et al., 2020/	Silva, j. A. K., Simunek, Jiri og McCray, J.E A Modified HYDRUS Model for Simulating PFAS Transport in the Vadose Zone. Water, 2020.
/Silva et al., 2022/	Silva, J. A. K., Simunek, J. og McCray, J. E. Comparison of meth- ods to estimate air-water interfacial areas for evaluating PFAS transport in the vadose zone. Journal of Contaminat Hydrology, 2022.
/Sima og Jaffé, 2021/	Sima, M. W. og Jaffé, P. R. A critical review of modeling Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFAS) in the soil-water environ- ment. Science of The Total Environment, 2021.
/VMR, 2008/	Regionernes Videncenter for Miljø og Ressourcer. SprækkeJAGG – Regneark til risikovurdering af sprækker i moræneler. Teknik & Administration nr. 2, 2008.
/VMR, 2022/	Regionernes Videncenter for Miljø og Ressourcer. Håndbog om undersøgelse og afværge af forurening med PFAS-forbindelser. Teknik og Administration, 2022.
/VMR, 2023/	Regionernes Videncenter for Miljø og Ressourcer. Jordforurenin- gers påvirkning af overfladevand – Resultater af regionernes un- dersøgelser 2021-2022. 2023.
/Wallis et al., 2022/	Wallis, I., Hutson, J., Davis, G., Kookana, R., Rayner, J. og H. Prommer. Model-based identification of vadose zone controls on PFAS mobility under semi-arid climate conditions. Water Re- search, 2022.

/Weihermüller et al., 2007/	Weihermüller, L., Siemens, J., Deurer, M., Knoblauch, S, Rupp, H., Gottlein, T og Pütz, T. In Situ Soil Water Extraction: A Review. Journal of Environmental Quality, 2007.
/Xiao et al., 2019/	Xiao, F., Jin, B., Golovko, S.A., Golovko, M.Y. og B. Xing. Sorp- tion and Desorption Mechanisms of Cationic and Zwitterionic Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Natural Soils: Thermodynamics and Hysteresis. Environmental Science & Technology, 2019.
/Yin et al., 2022/	Yin, Chao, Pan, Chang-Gui, Xiao, Shao-Ke, Wu, Qi, Tan, Hong- Ming og Yu, Kefu. Insights into the effects of salinity on the sorp- tion and desorption of legacy and emerging per- and polyfluoroal- kyl substances (PFASs) on marine sediments. Environmental Pol- lution, 2022.
/Zeng et al., 2021/	Zeng, J., Brusseau, M. og B. Guo. Model validation and analyses of parameter sensitivity and uncertainty for modeling long-term retention and leaching of PFAS in the vadose zone. Journal of Contaminant Hydrology, 2021.
/Zeng og Guo, 2023/	Zeng, J. og B. Guo. Reduced Accessible Air–Water Interfacial Area Accelerates PFAS Leaching in Heterogeneous Vadose Zones. Geophysical Research Letters, 2023.

Porevandsprøver til vurdering af grundvandsrisiko på PFAS-forurenede lokaliteter

Projektet omhandler udtagning af porevandsprøver fra sugeceller på PFAS-forurenede lokaliteter. Porevandsundersøgelser giver mulighed for at afklare nedsivningen gennem jordens umættede zone, hvor tilbageholdelsen af f.eks. PFOS kan have stor betydning for udvaskningen til grundvandet. Resultater fra to PFAS-forurenede lokaliteter med sugeceller i flere dybder (maks. 16 m u.t.) viser hvordan den umættede zone forårsager forskellige gennembrudstider for forskellige enkeltstoffer. Uden målinger i porevandet i den umættede zone, kan man derfor overse forurening, der endnu ikke har opnået gennembrud til grundvandet.



Miljøstyrelsen Tolderlundsvej 5 5000 Odense C

www.mst.dk