

DTU



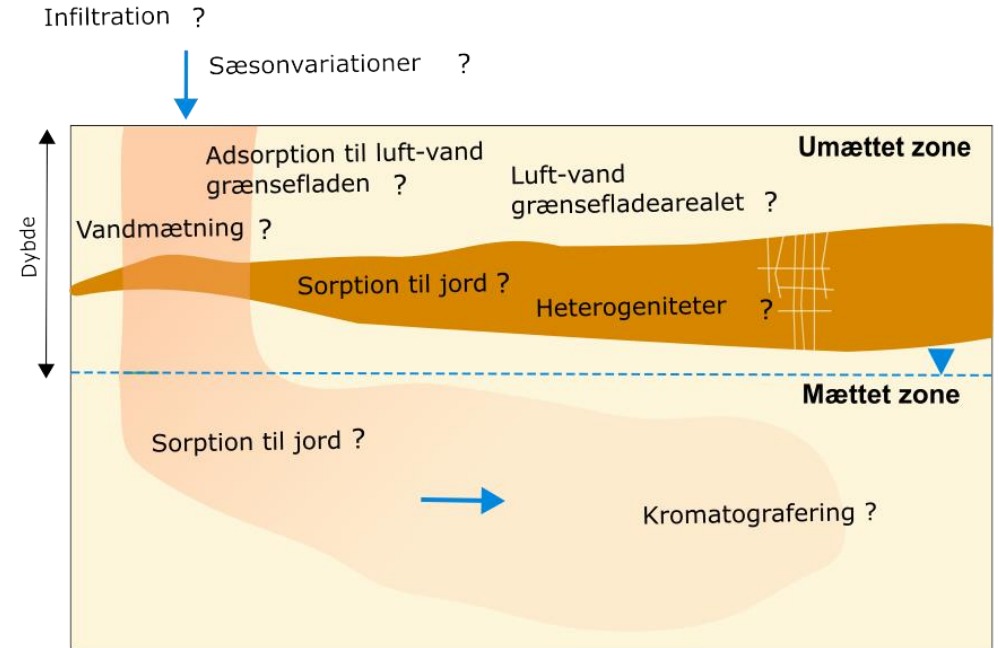
Vurdering af parametre styrende for transport og fordeling af PFAS i umættet og mættet zone

Laura Morsing & Therese Lyng Petersen

Poul L. Bjerg, Klaus Mosthaf, Annika S. Fjordbøge (DTU Sustain), Nina Tuxen (Region Hovedstaden)

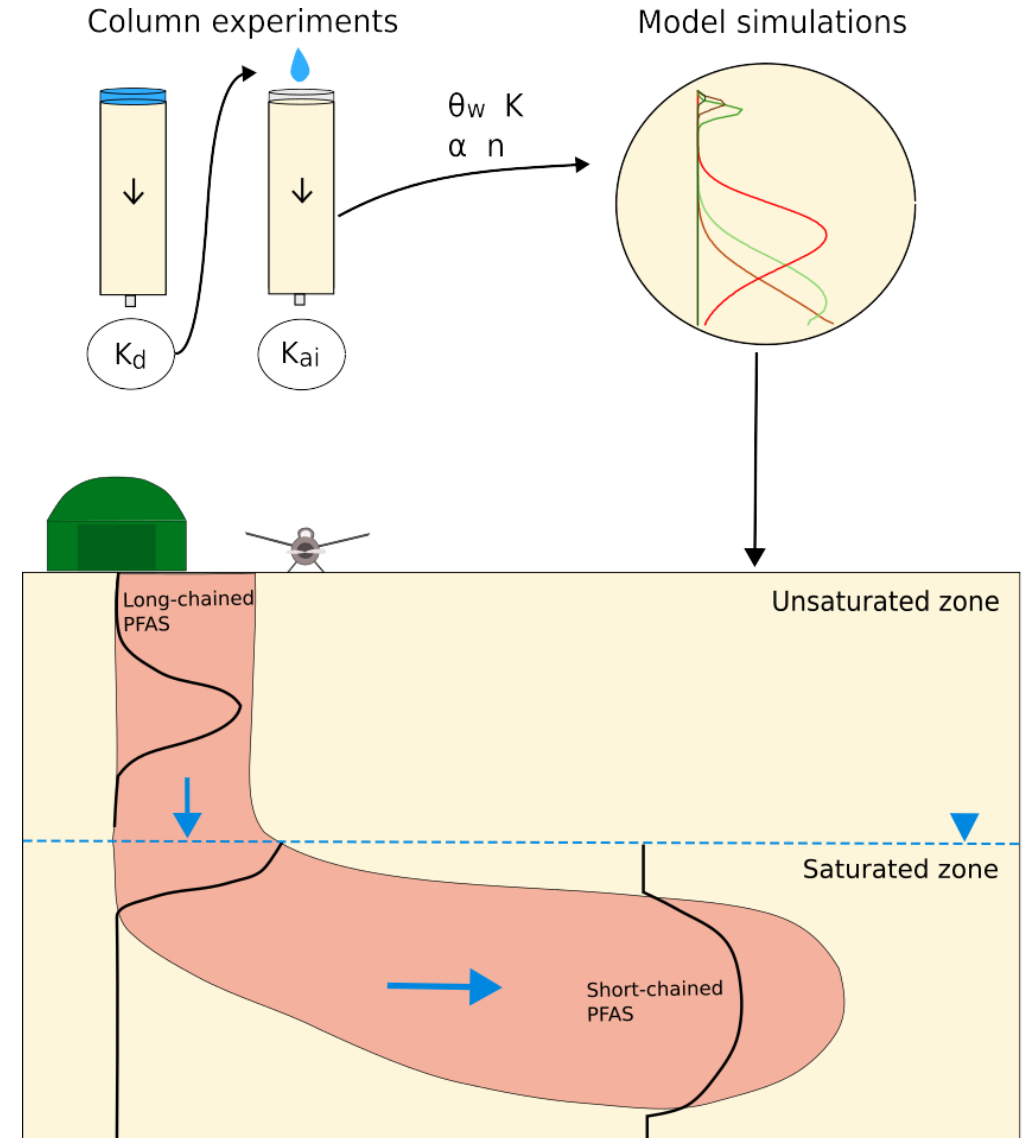
Motivation

- Mange videnskuller vedrørende PFAS transport i den umættede og mættede zone
 - Identificere og bestemme betydende transport parametre
 - Forstå de specifikke forhold der kontrollerer transporten af stofferne
 - Opstille og anvende transportmodeller til at forudsige transporttider og udvaskning
- Alle disse emner er ikke velundersøgt i en dansk kontekst
- Internationale studier undersøger transporten af PFAS vha. kolonneforsøg
 - Indtil nu er det ikke gjort i Danmark



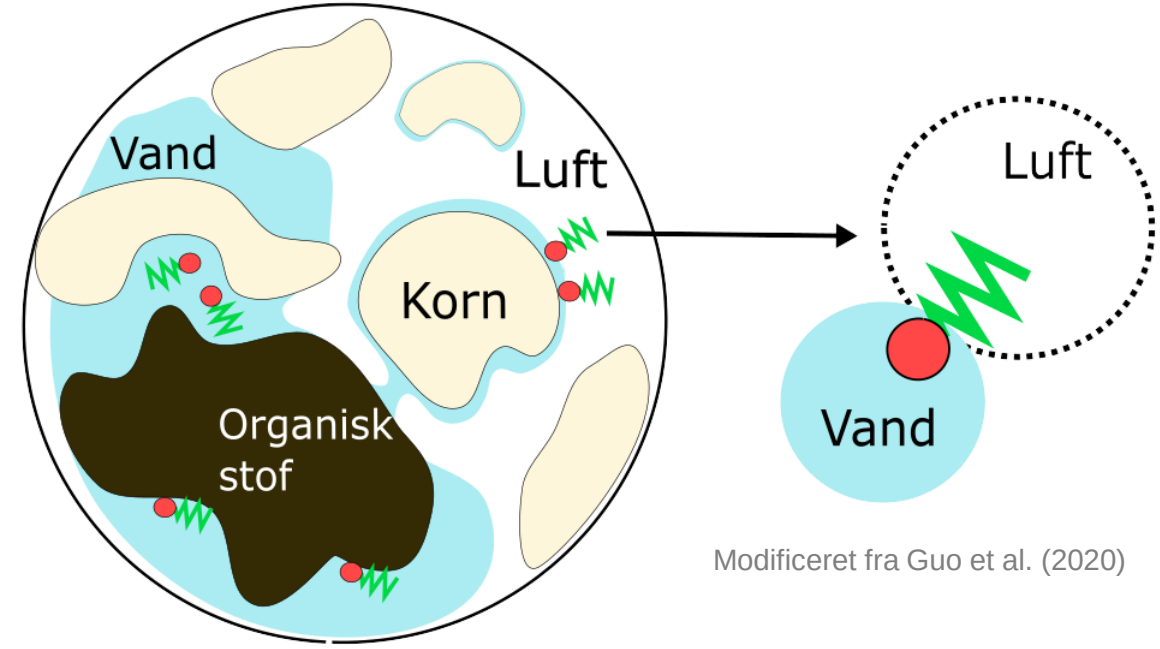
Formål

- Bestemme PFAS-transport parametre gennem umættede og mættede kolonneforsøg og fordelingstests i laboratoriet
- Tilpasse en transportmodel med parametre bestemt i kolonneforsøg og sammenligne med feltmålinger ved en PFAS forurenet lokalitet
- Vurdere betydende parametre og forhold for transport og fordelingen af PFAS i den umættede zone



PFAS bindingsmekanismer

- Affinitet for grænseflader:
 - Jord
 - Luft-vand
- Affinitet for grænsefladerne stiger med kædelængden
- 6 fokusstoffer:
 - PFCA'er: PFPeA (4), PFHxA (5), PFOA (7)
 - PFSA'er: PFBS (4), PFHxS (6), PFOS (8)



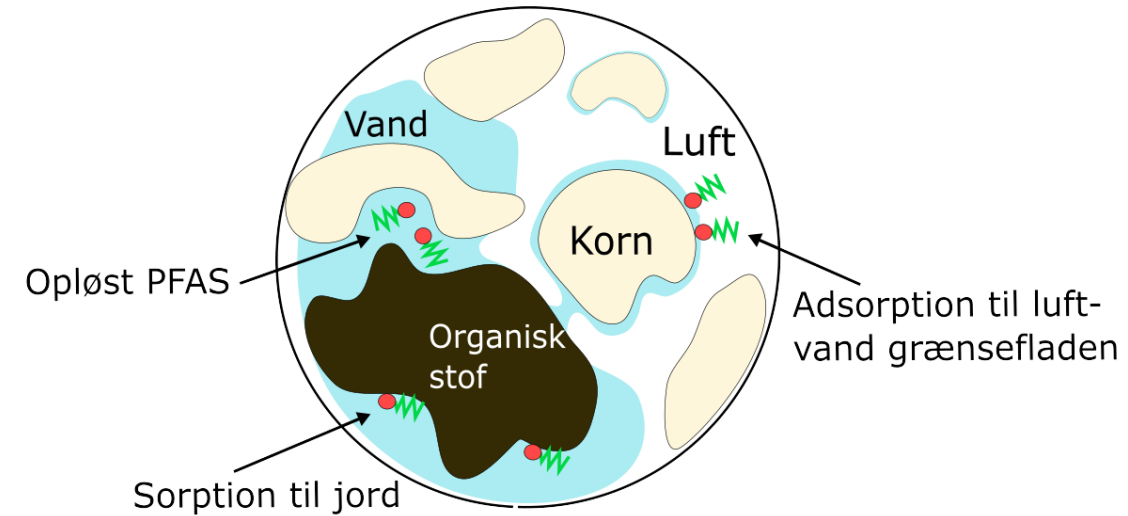
Modificeret fra Guo et al. (2020)

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

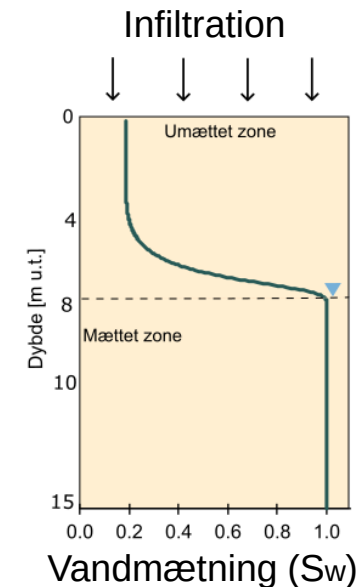
Sorption til jord *Adsorption til luft-vand grænsefladen*
 ↓ ↓

Betydende parametre for transport

- Sorption til jord $\rightarrow K_d$
- Fordeling ved luft-vand grænsefladen $\rightarrow K_{ai}$
- Luft-vand grænsefladearealet $\rightarrow A_{ai}$
- Vandmætning $\rightarrow \theta_w$ og S_w
 - van Genuchten parametre $\rightarrow \alpha$ og n
- Infiltrationsraten
- Hydrogeologi og heterogeniteter



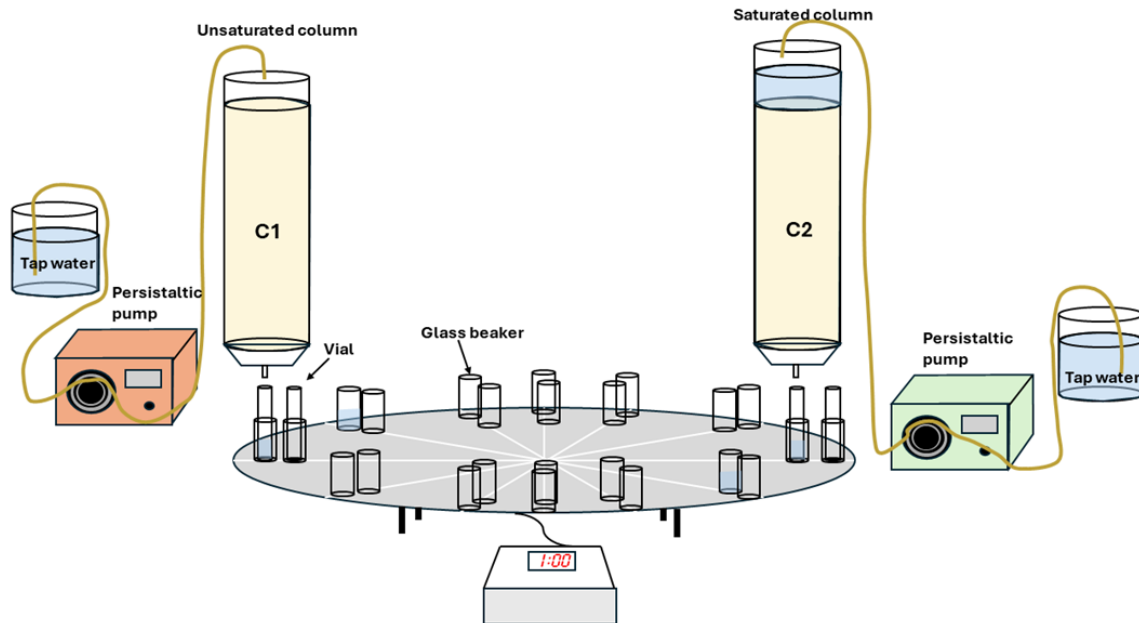
Retentionskurve/
vandmætningskurve $\rightarrow$



Kolonneforsøg

- Retardationsligningen:

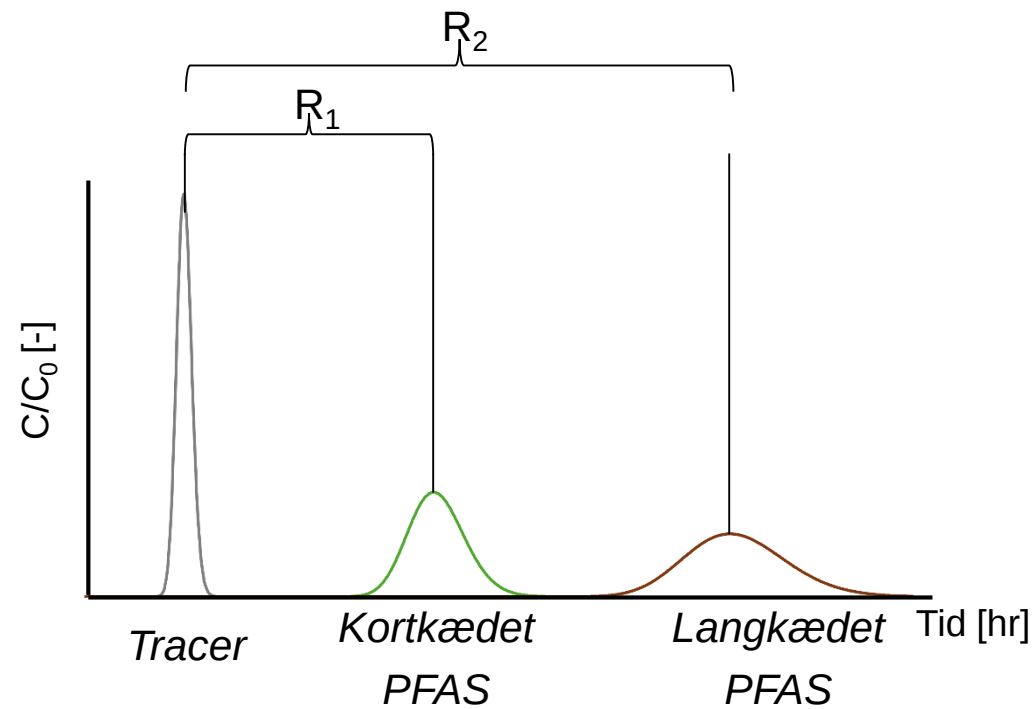
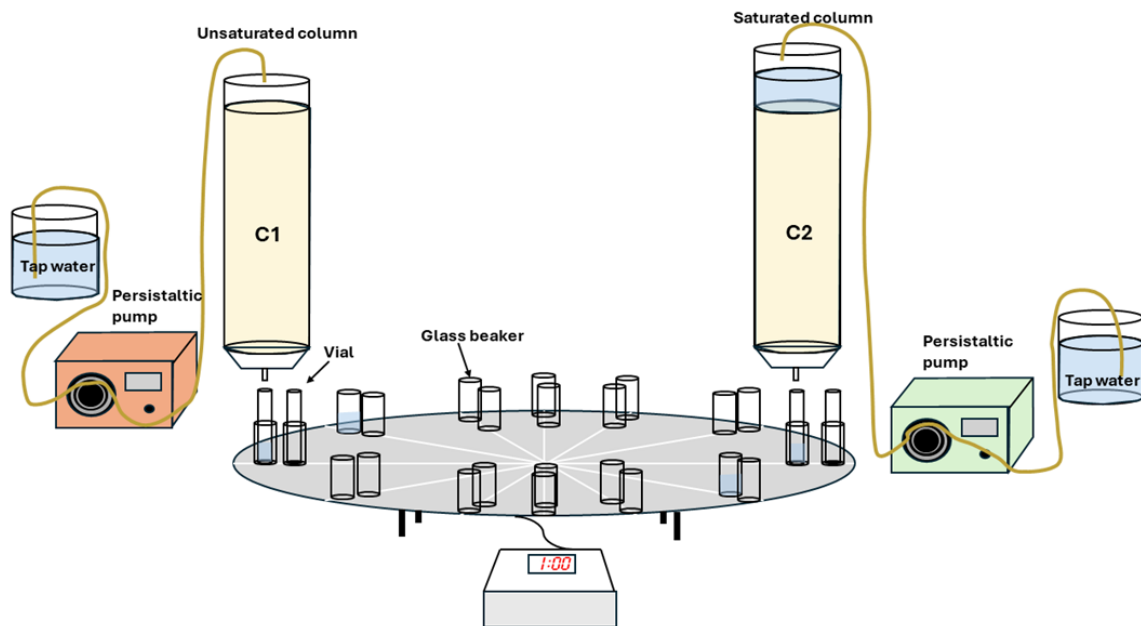
$$R = 1 + \frac{K_d \cdot \rho_b}{\theta_w} + \frac{K_{ai} \cdot A_{ai}}{\theta_w}$$



Kolonneforsøg

- Retardationsligningen:

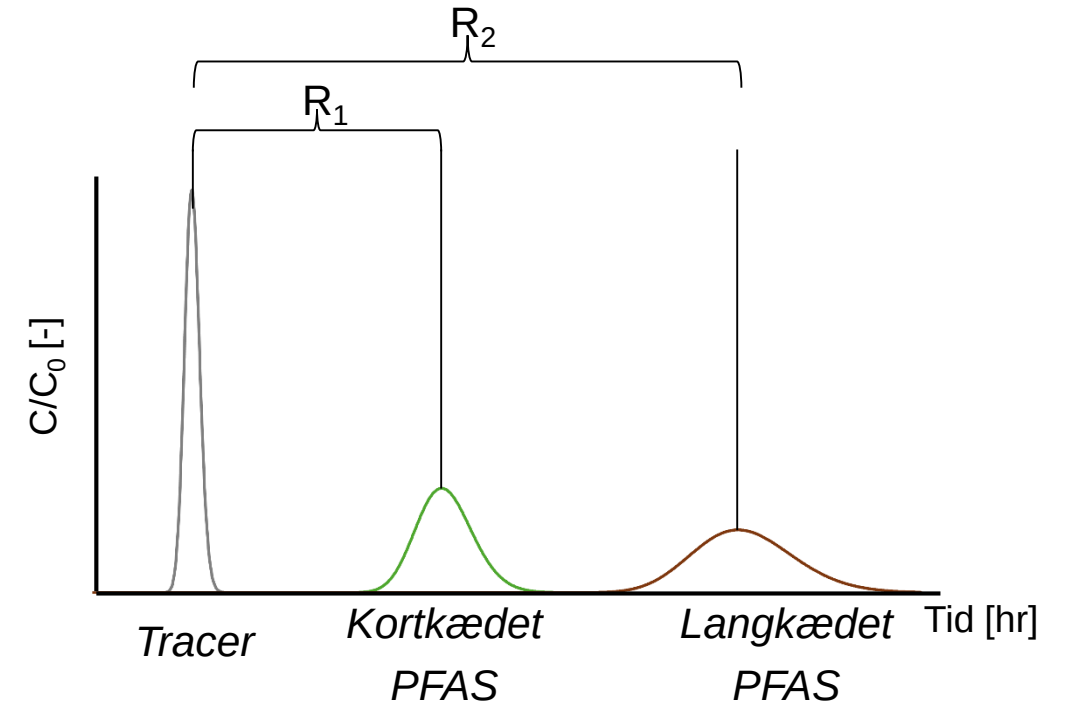
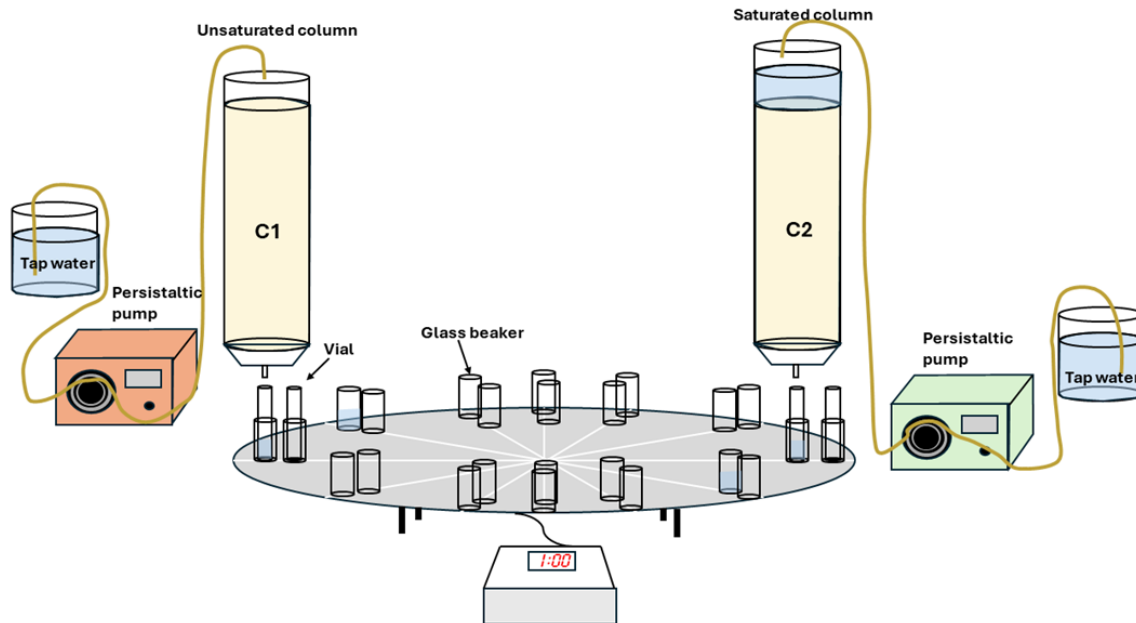
$$R = 1 + \frac{K_d \cdot \rho_b}{\theta_w} + \frac{K_{ai} \cdot A_{ai}}{\theta_w}$$



Kolonneforsøg

- Retardationsligningen:

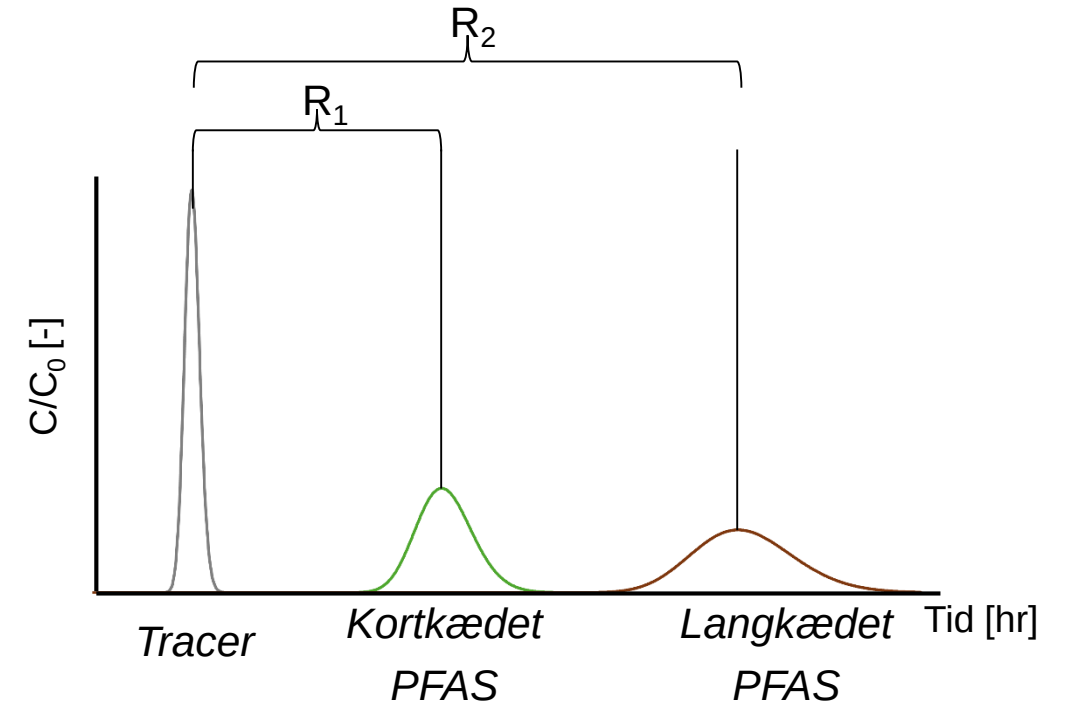
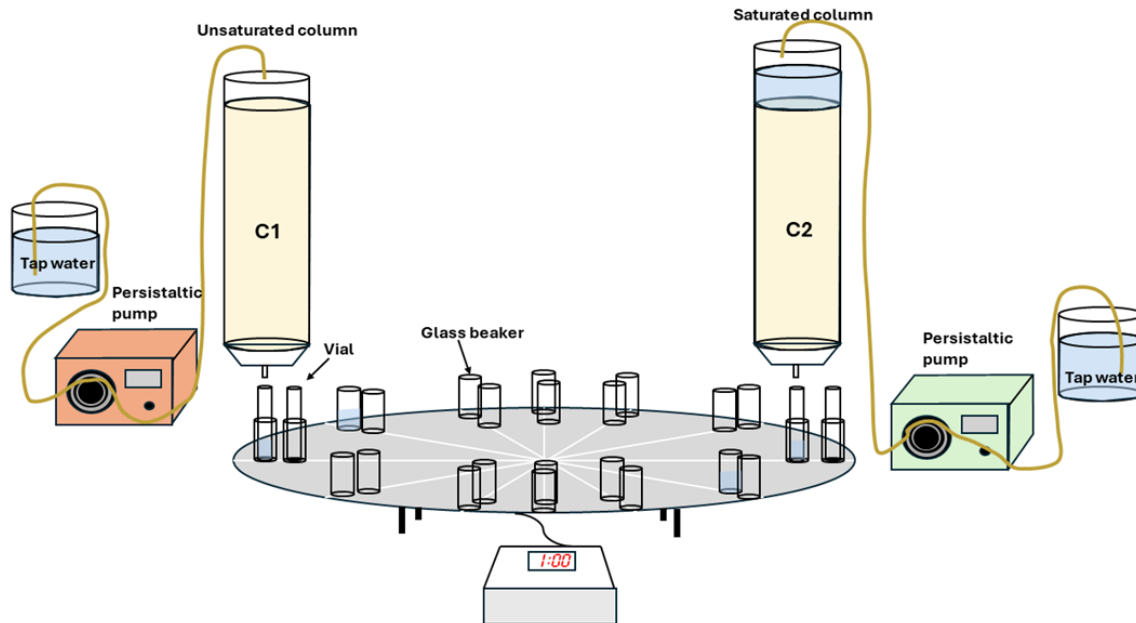
$$R = 1 + \frac{K_d \cdot \rho_b}{\theta_w} + \frac{K_{ad} \cdot A_{ai}}{\theta_w}$$



Kolonneforsøg

- Retardationsligningen:

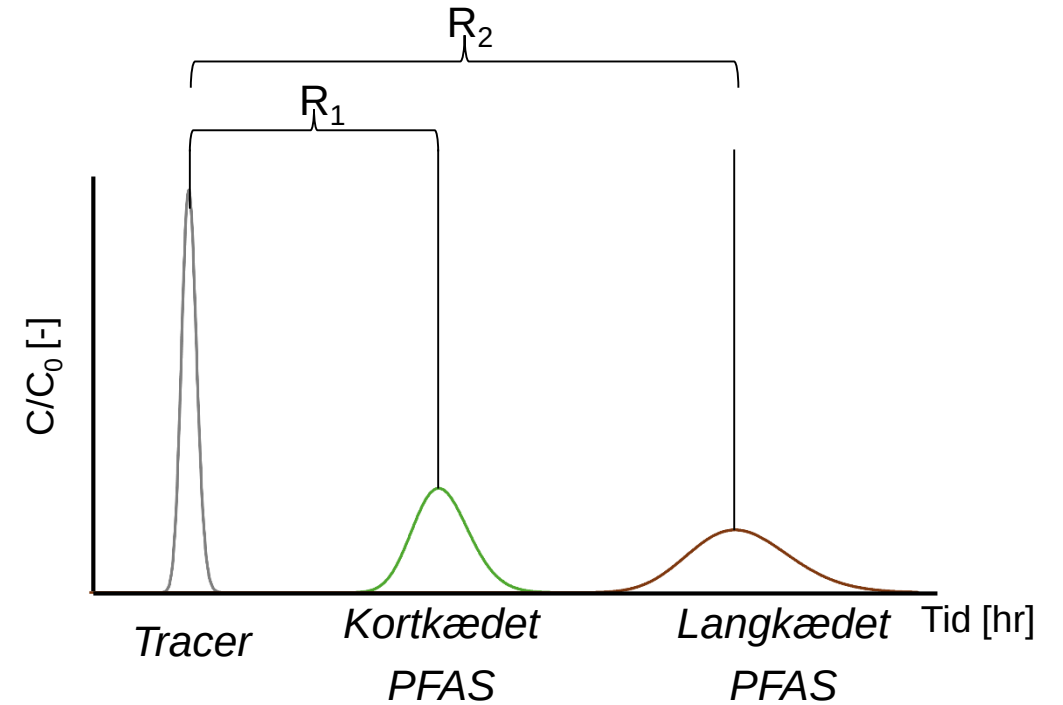
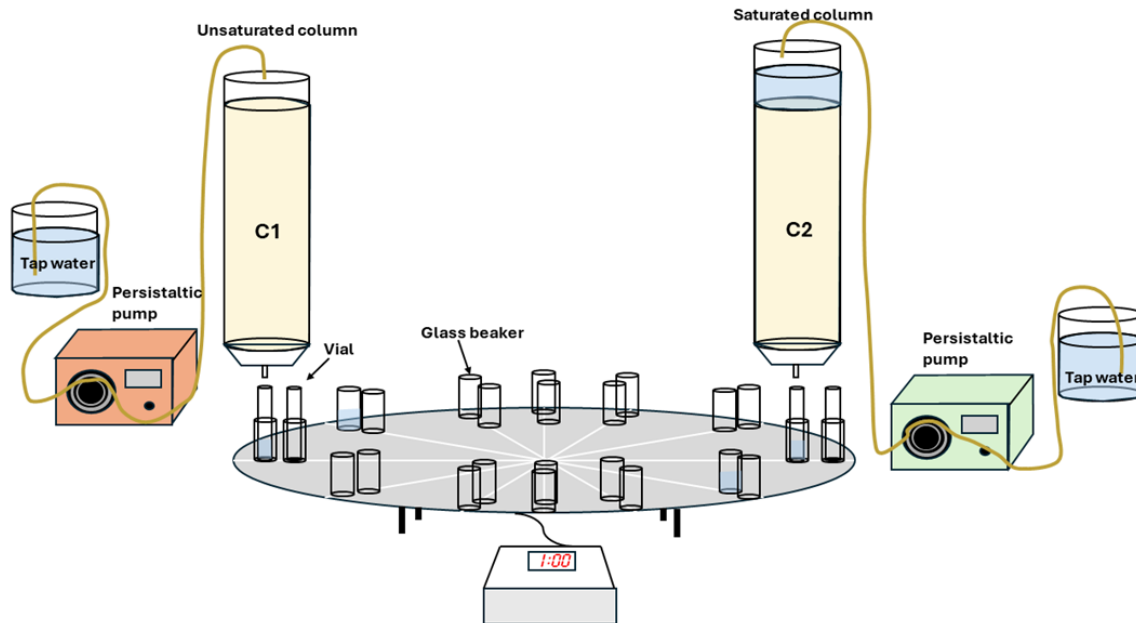
$$R = 1 + \frac{K_d \cdot \rho_b}{\theta_w} + \frac{K_{ai} \cdot A_{ai}}{\theta_w}$$



Kolonneforsøg

- Retardationsligningen:

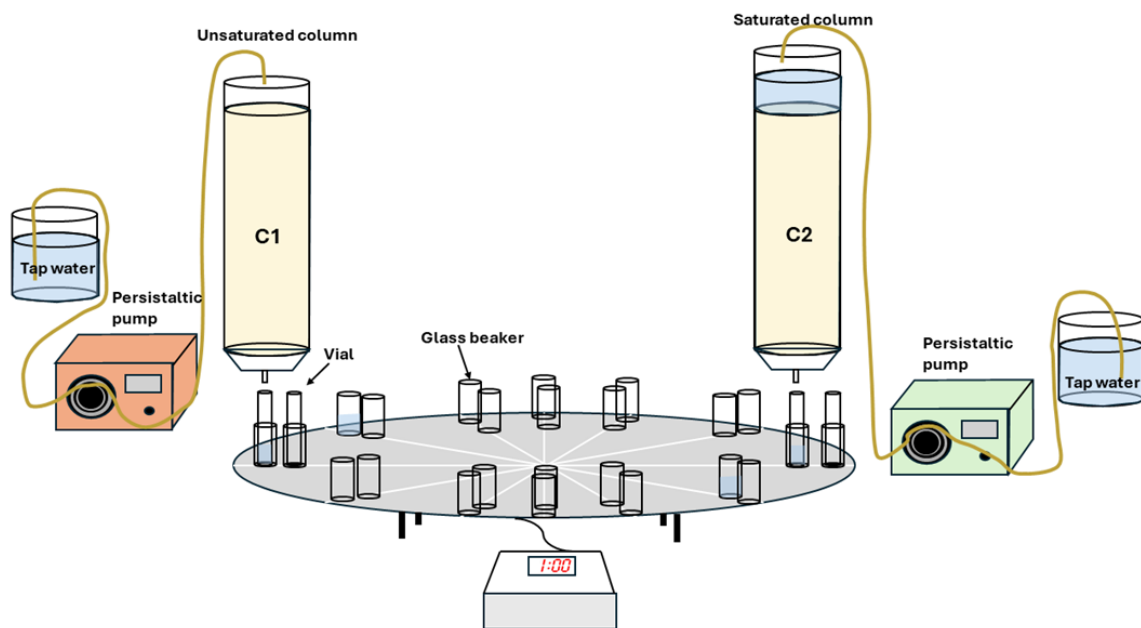
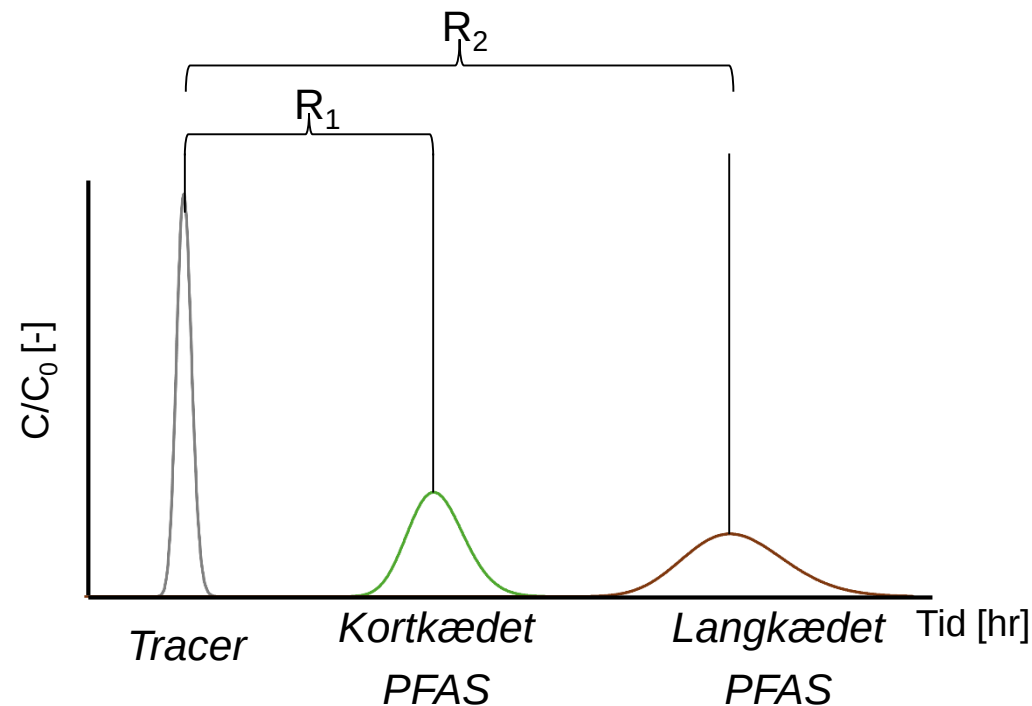
$$R = 1 + \frac{K_d \cdot \rho_b}{\theta_w} + \frac{K_{ai} \cdot A_{ai}}{\theta_w}$$



Kolonneforsøg

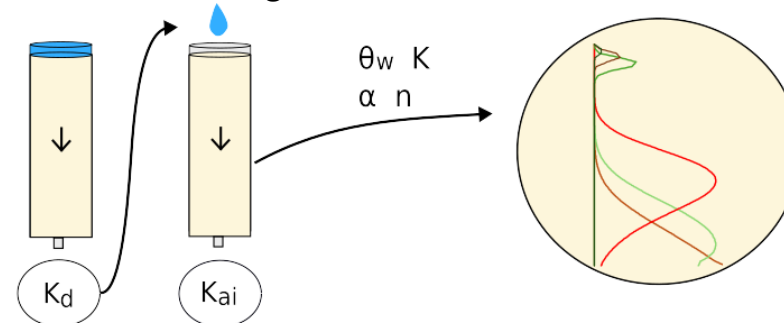
- Retardationsligningen:

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

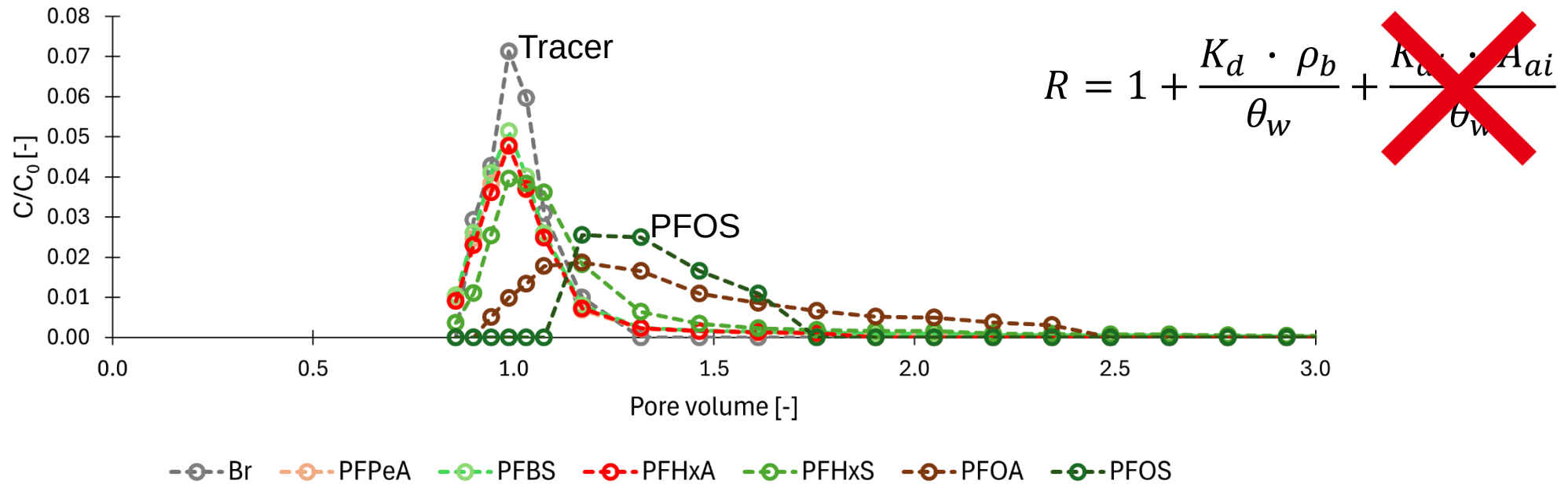


Kolonneforsøg

Modelsimuleringer



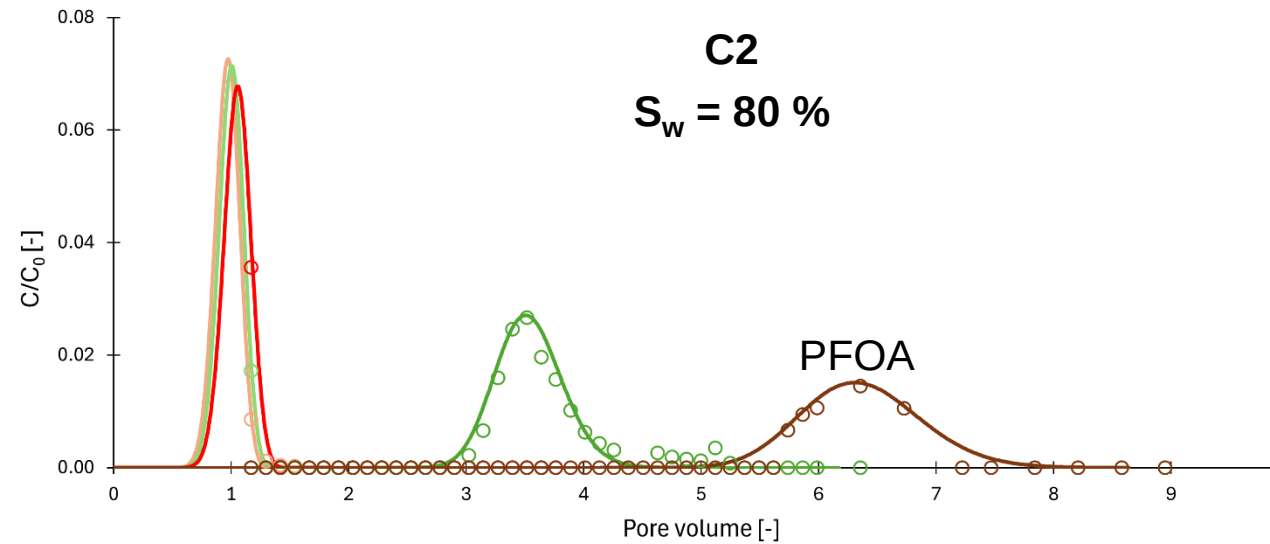
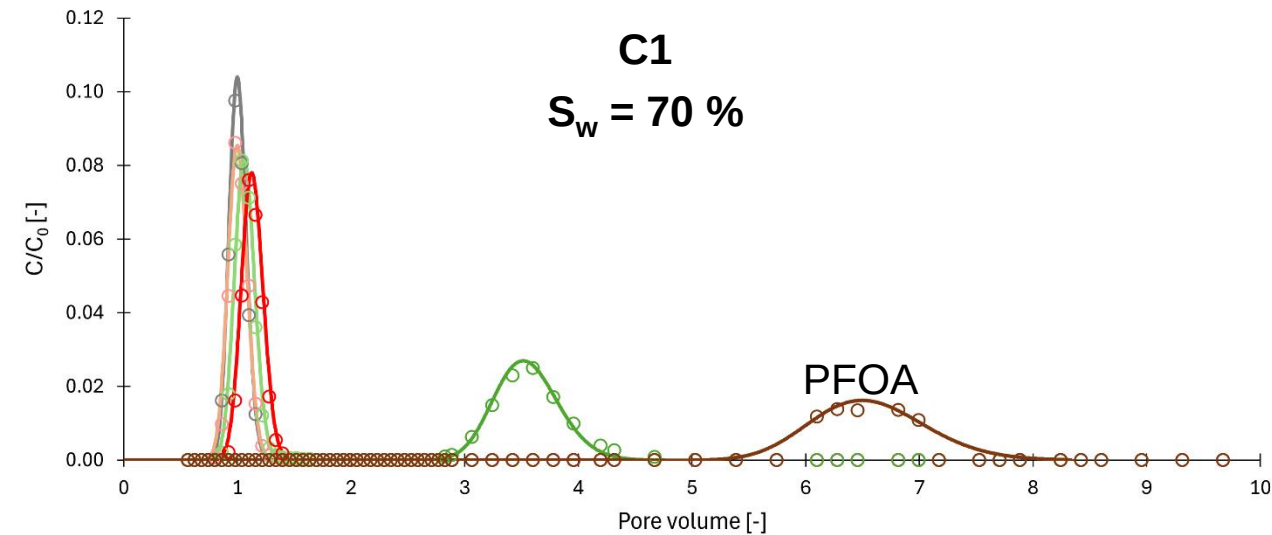
Resultater fra mættet kolonneforsøg



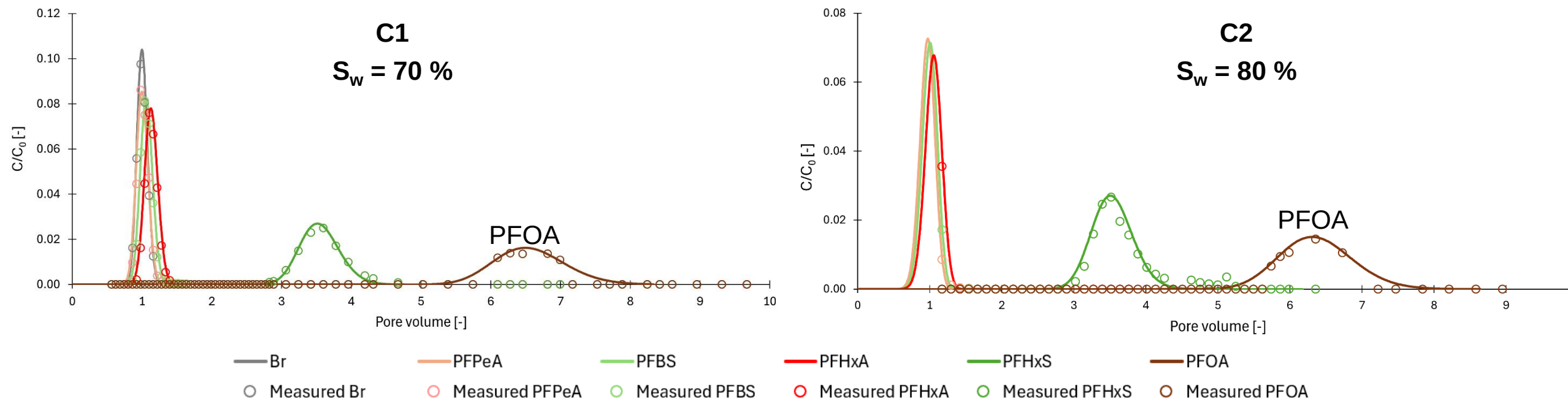
	Tracer	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFOA	PFOS
R [-]:	1.00	1.04	1.04	1.01	1.10	1.35	1.34
K_d [l/kg]:	0	0.0062	0.0057	0.001	0.017	0.057	0.055

Resultater fra umættet kolonneforsøg

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

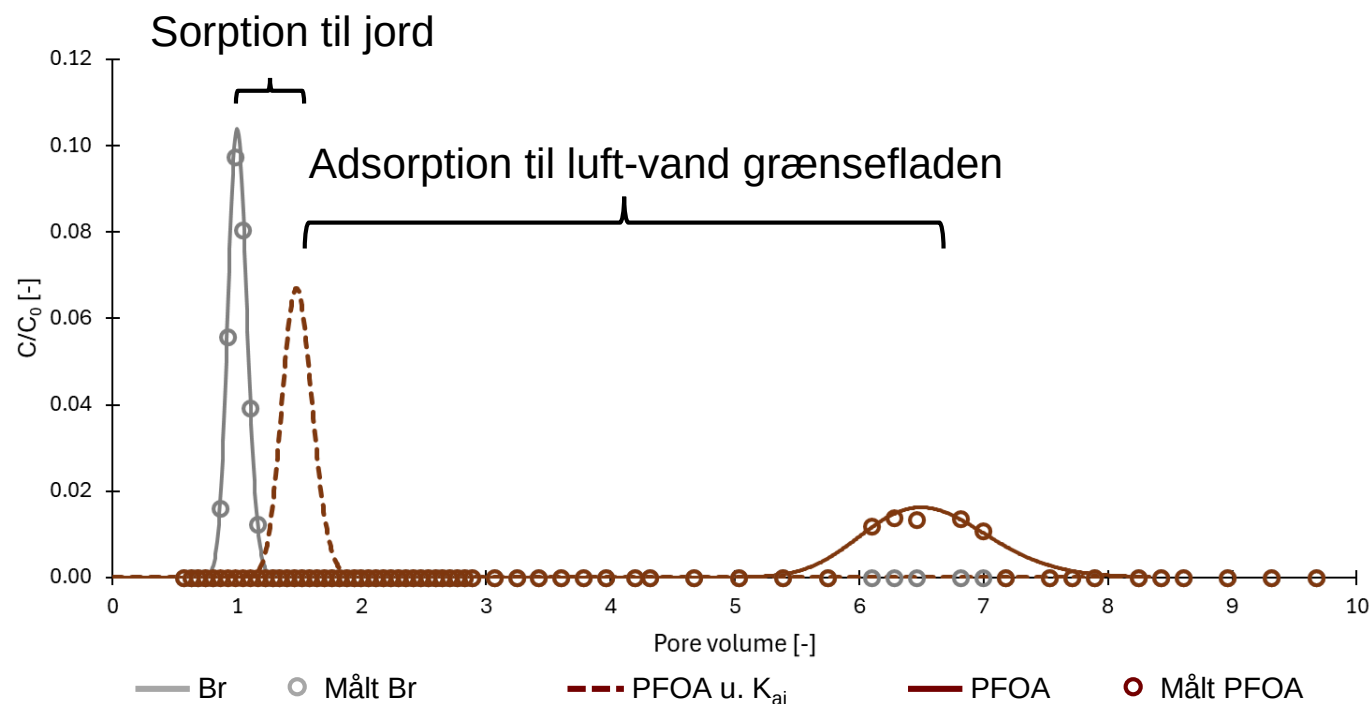


Opsummering af K_d og K_{ai} værdier



	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFOA	PFOS
K_d [l/kg]:	0	0.0057	0.001	0.017	0.057	0.055
K_{ai} [cm]:	0	1.4e-5	1.2e-4	2.5e-3	5.2e-3	>7.1e-2

Sorption til jord vs. adsorption til luft-vand grænsefladen

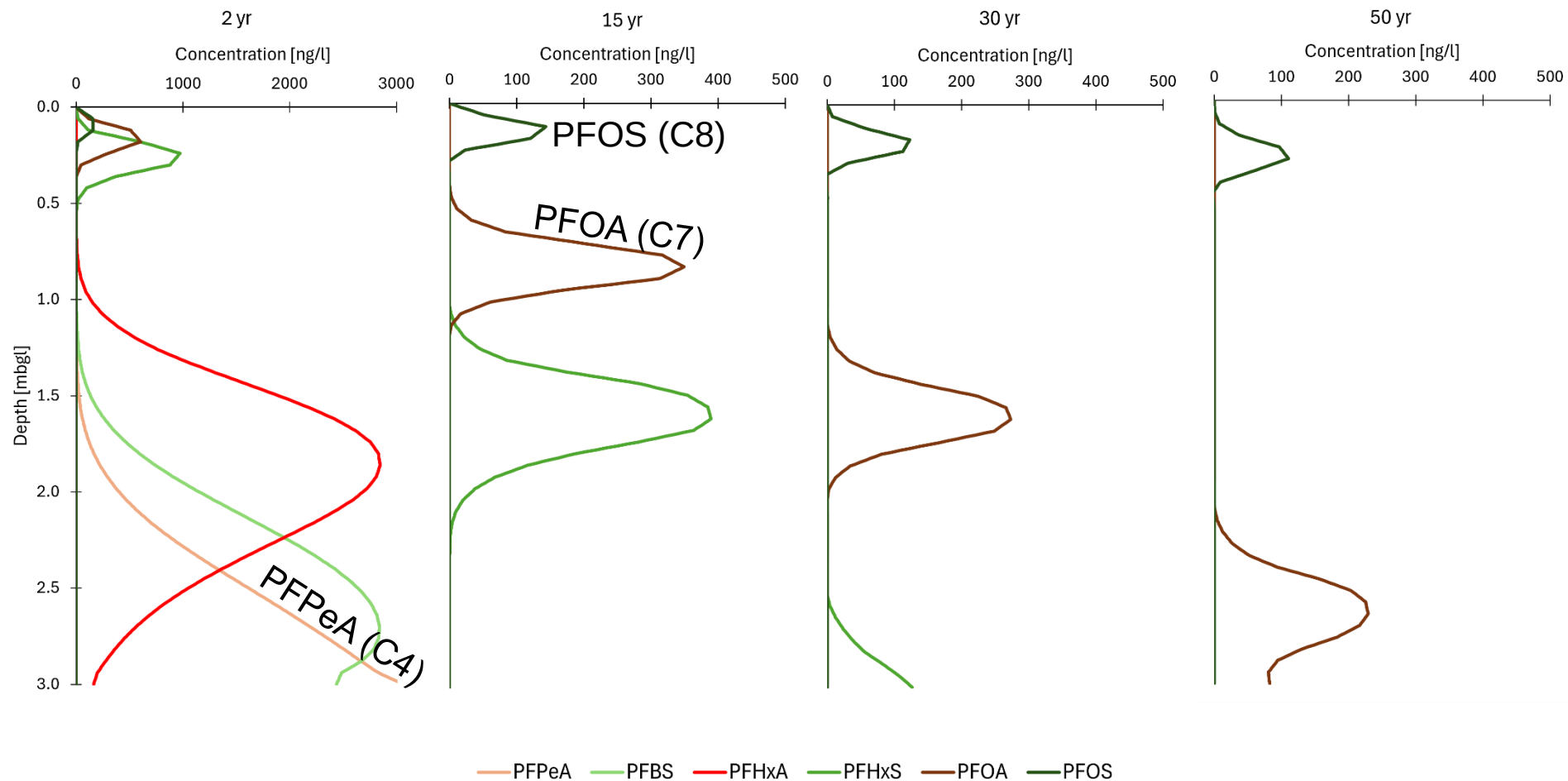


Fraktion af total tilbageholdelse grundet adsorption til luft-vand grænsefladen:

$$f_{AWIA} = \frac{\frac{K_{ai} \cdot A_{ai}}{\theta_w}}{\frac{K_d \cdot \rho_b}{\theta_w} + \frac{K_{ai} \cdot A_{ai}}{\theta_w}}$$

	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHxS	PFOA	PFOS
K_d [l/kg]:	0	0.0057	0.001	0.017	0.057	0.055
K_{ai} [cm]:	0	1.4e-5	1.2e-4	2.5e-3	5.2e-3	>7.1e-2
f_{AWIA} [-]:	0	0.22	0.94	0.94	0.91	>0.99

Vertikal transport i den umættede zone



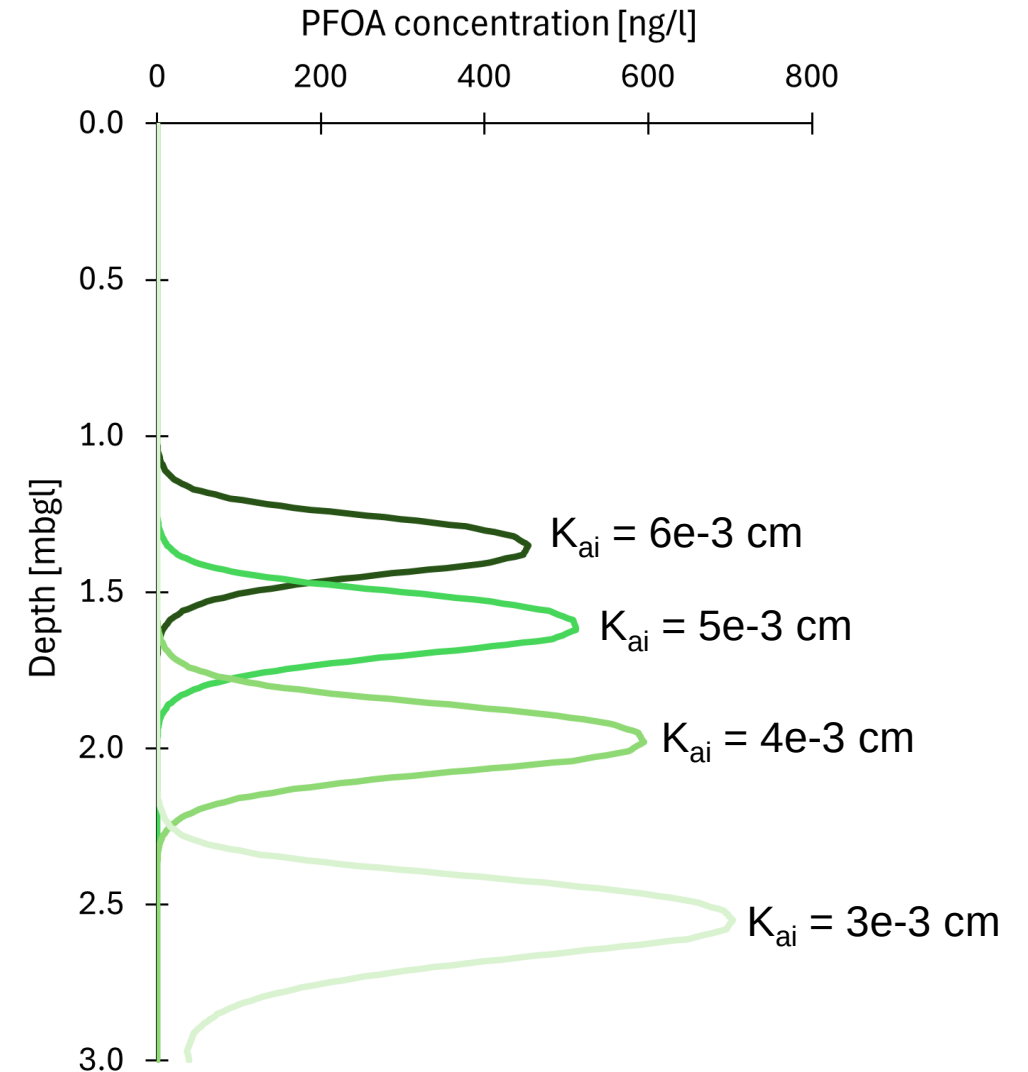
Sensitivitet af K_{ai}

- Påvirkning af transporttiden
- Simulering af PFOA med varierende K_{ai}

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

K_{ai} - Adsorptionskoefficient til luft-vand grænsefladen

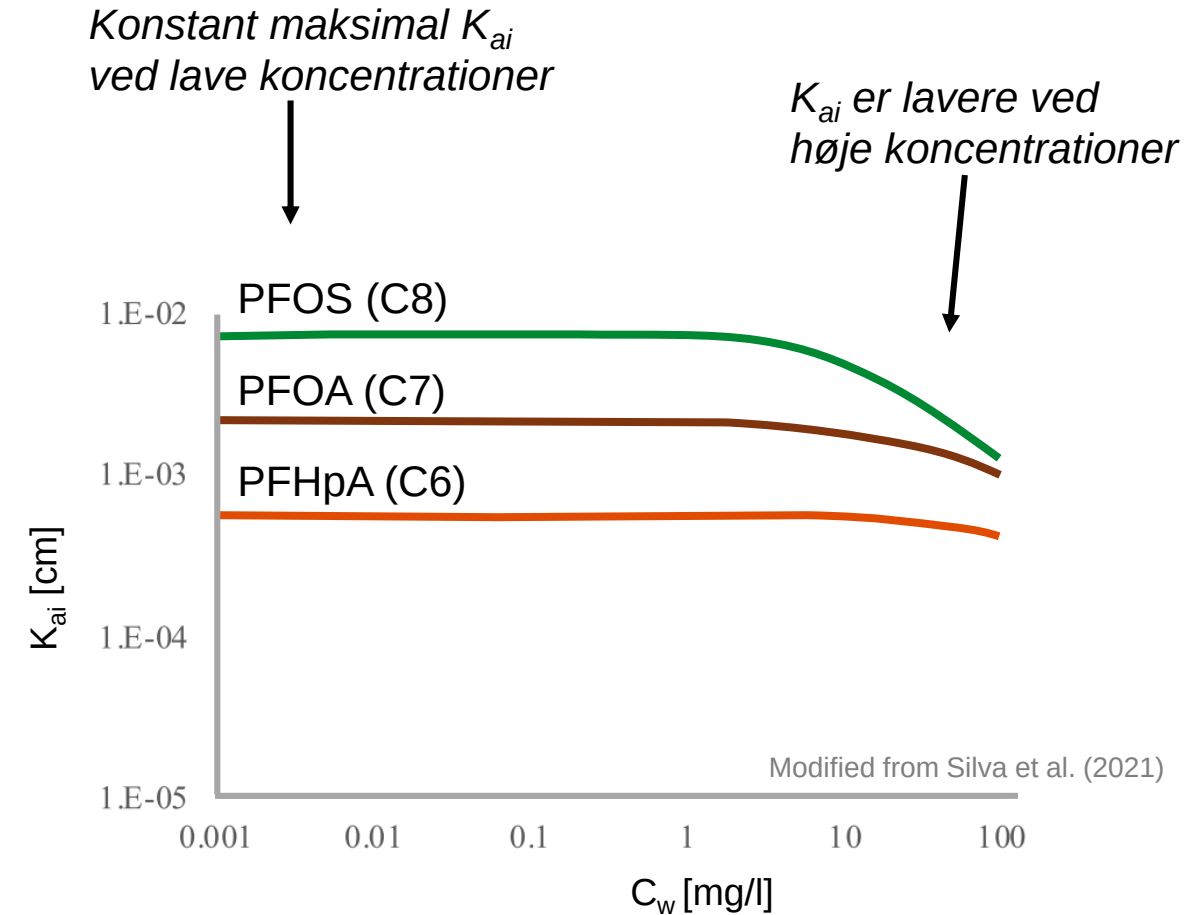
Vertikalt profil af PFOA efter 30 år:



Faktorer der påvirker K_{ai}

K_{ai} - Adsorptionskoefficient til luft-vand grænsefladen

- Faktorer der påvirker K_{ai} :
 - Ionstyrke
 - Koncentration
 - Tilstedeværelsen af andre PFAS i høje koncentrationer
- Bestemmelse af K_{ai} ud fra empiriske korrelationer
- Koncentrationsniveau i Danmark – K_{ai} kan antages at være konstant



Luft-vand grænsefladearealet (A_{ai})

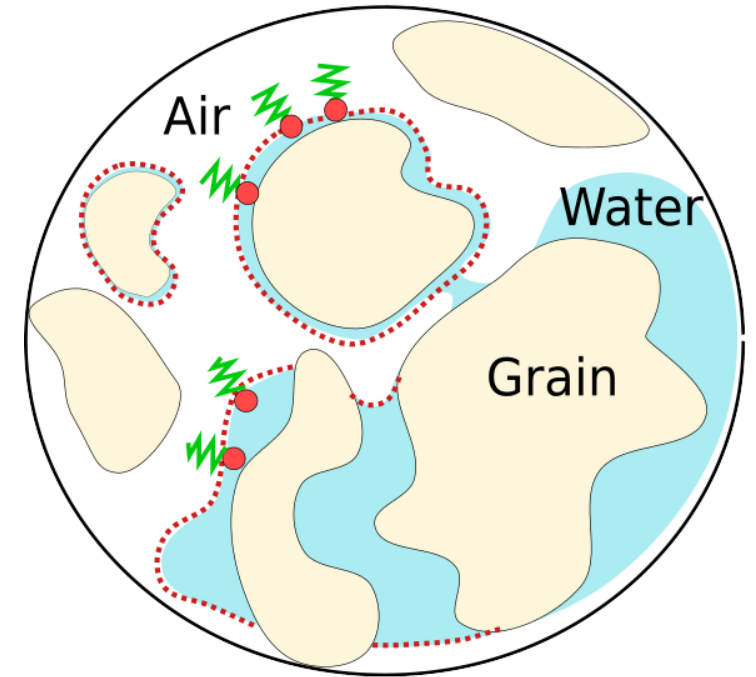
$$R = 1 + \frac{K_d \cdot \rho_b}{\theta_w} + \frac{K_{ai} \cdot A_{ai}}{\theta_w}$$

- Beskriver størrelsen af overfladearealet som PFAS kan binde til
- Afhænger af kornstørrelsesfordelingen og vandmætningen
- Størst specifikke overfladeareal når:
 1. Vandmætningen er lav – vandfilm
 2. Små korn
- Empirisk korrelation baseret på S_w og d_{50} ¹:

$$A_{ai} = (-2.85 \cdot S_w + 3.6) \cdot ((1 - S_w) \cdot 3.9 \cdot d_{50}^{-1.2})$$

- Empirisk korrelation baseret på S_w og NBSSA¹:

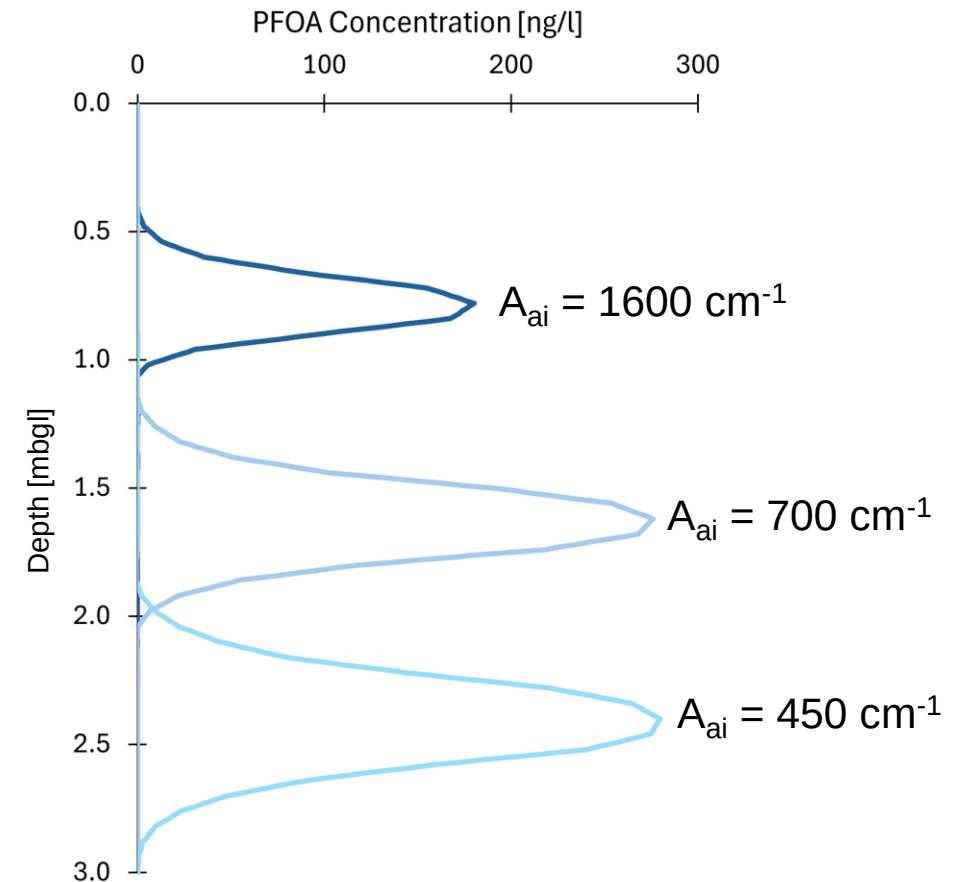
$$A_{ai} = (0.83 (1 - S_w)^2 + 0.16 (1 - S_w)) \cdot (761 \cdot \log(NBSSA) - 2025)$$



Sensitivitet af A_{ai}

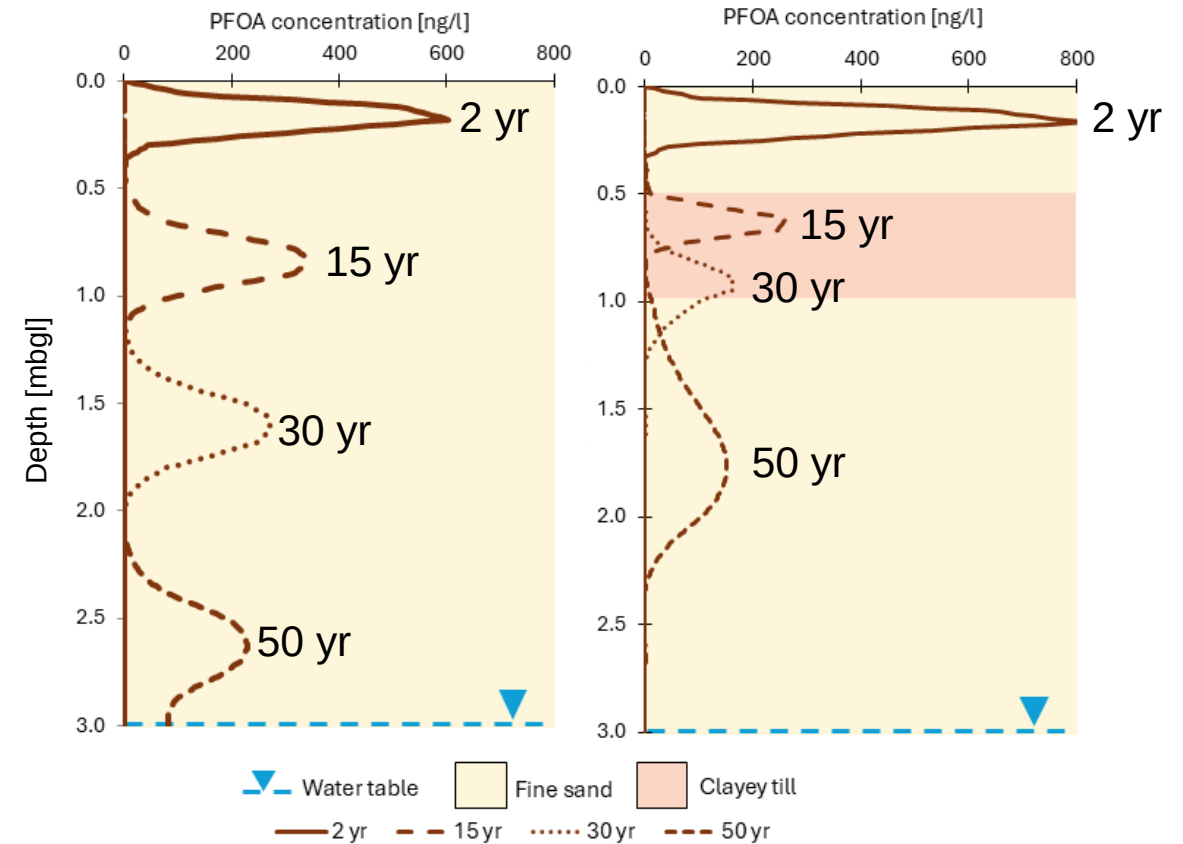
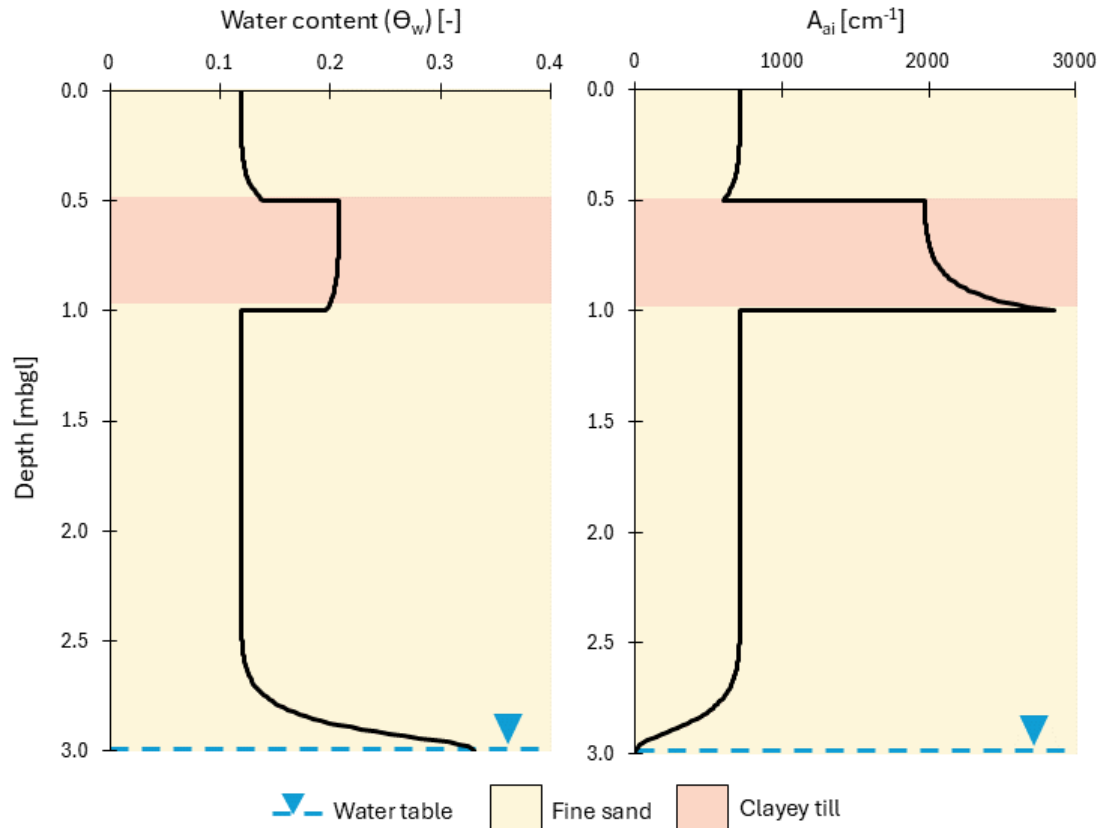
- $A_{ai} = (-2.85 \cdot S_w + 3.6) \cdot ((1 - S_w) \cdot 3.9 \cdot d_{50}^{-1.2})$
- Varierende korndiameter: 0.1, 0.2, 0.3 mm
- Beregnet A_{ai} : 1600, 700, and 450 cm^{-1}
- $S_w = 36\%$
- Understreger vigtigheden af et godt estimat af A_{ai}
- Variationer af A_{ai} har stor betydning for transporttiden
- Påvirkning af heterogeniteter

Vertikalt profil for PFOA efter 30 år:

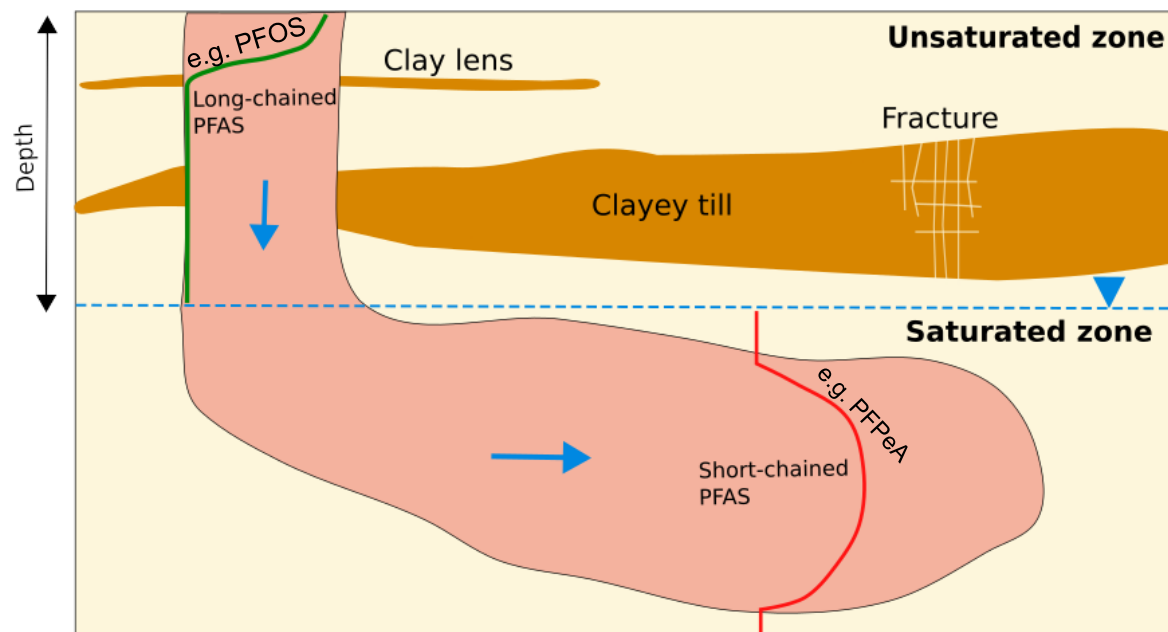


Indflydelse af lavpermeable lag

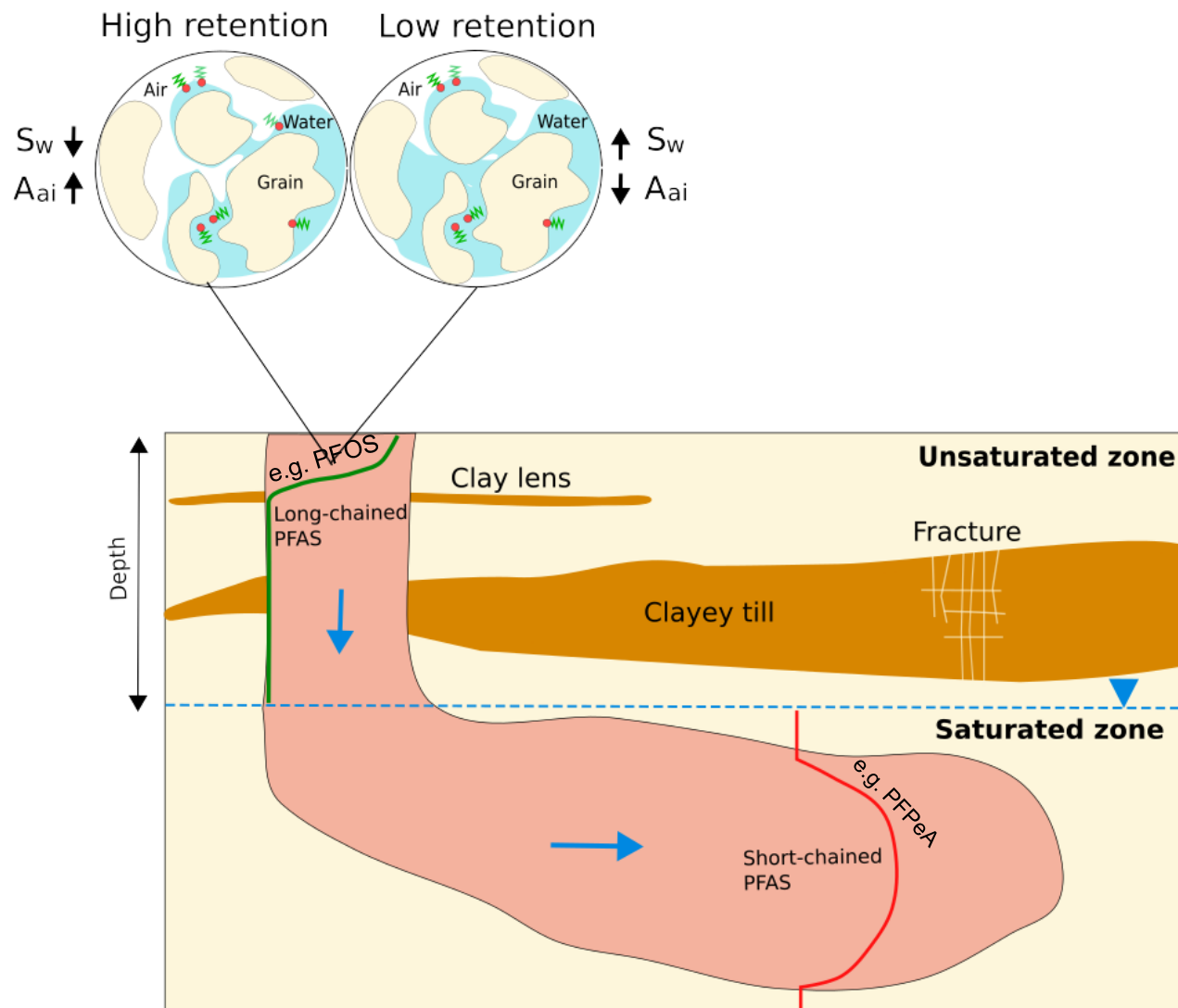
Vertikalt profil af PFOA udvaskning:



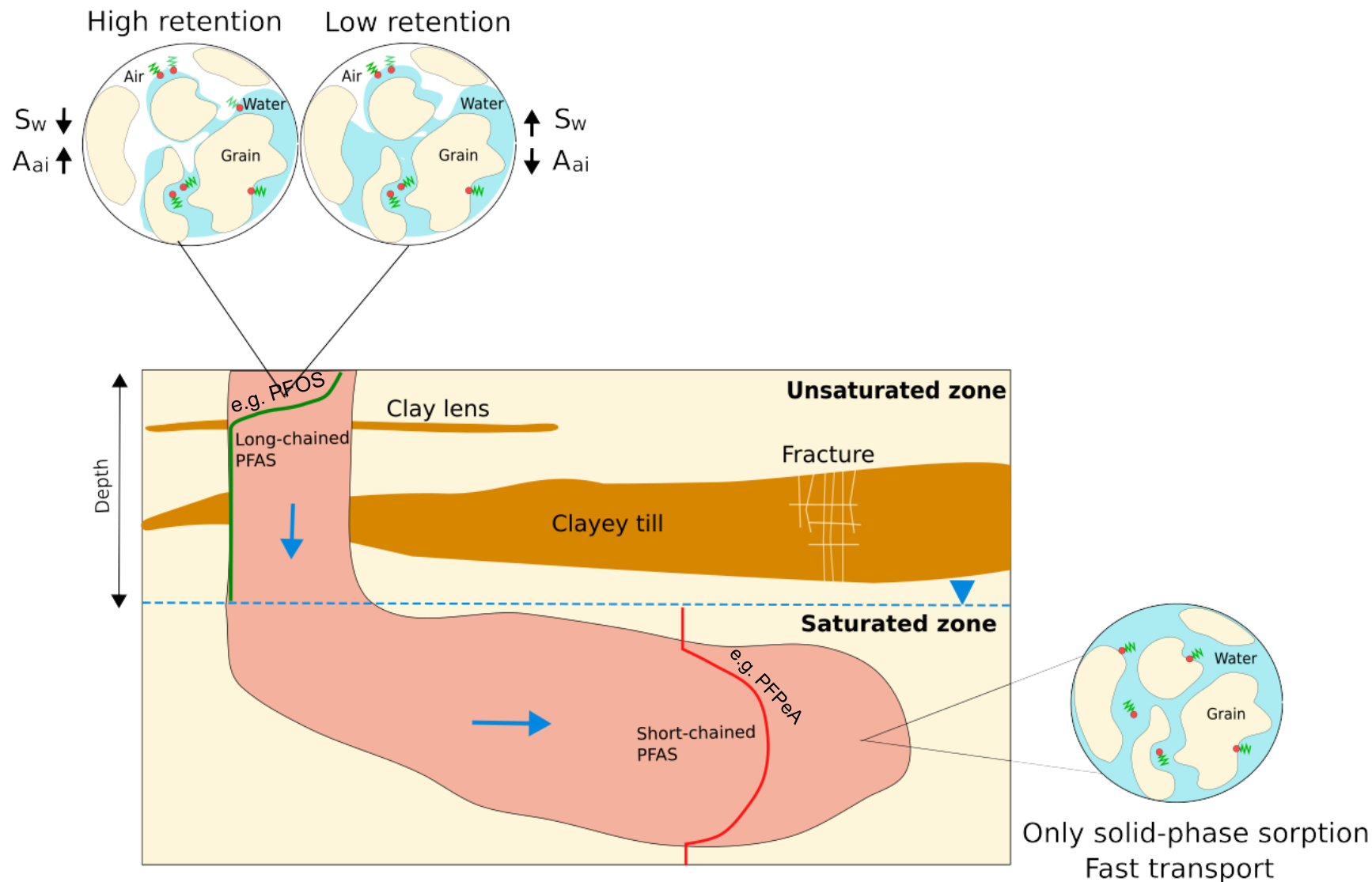
Konceptuel forståelse



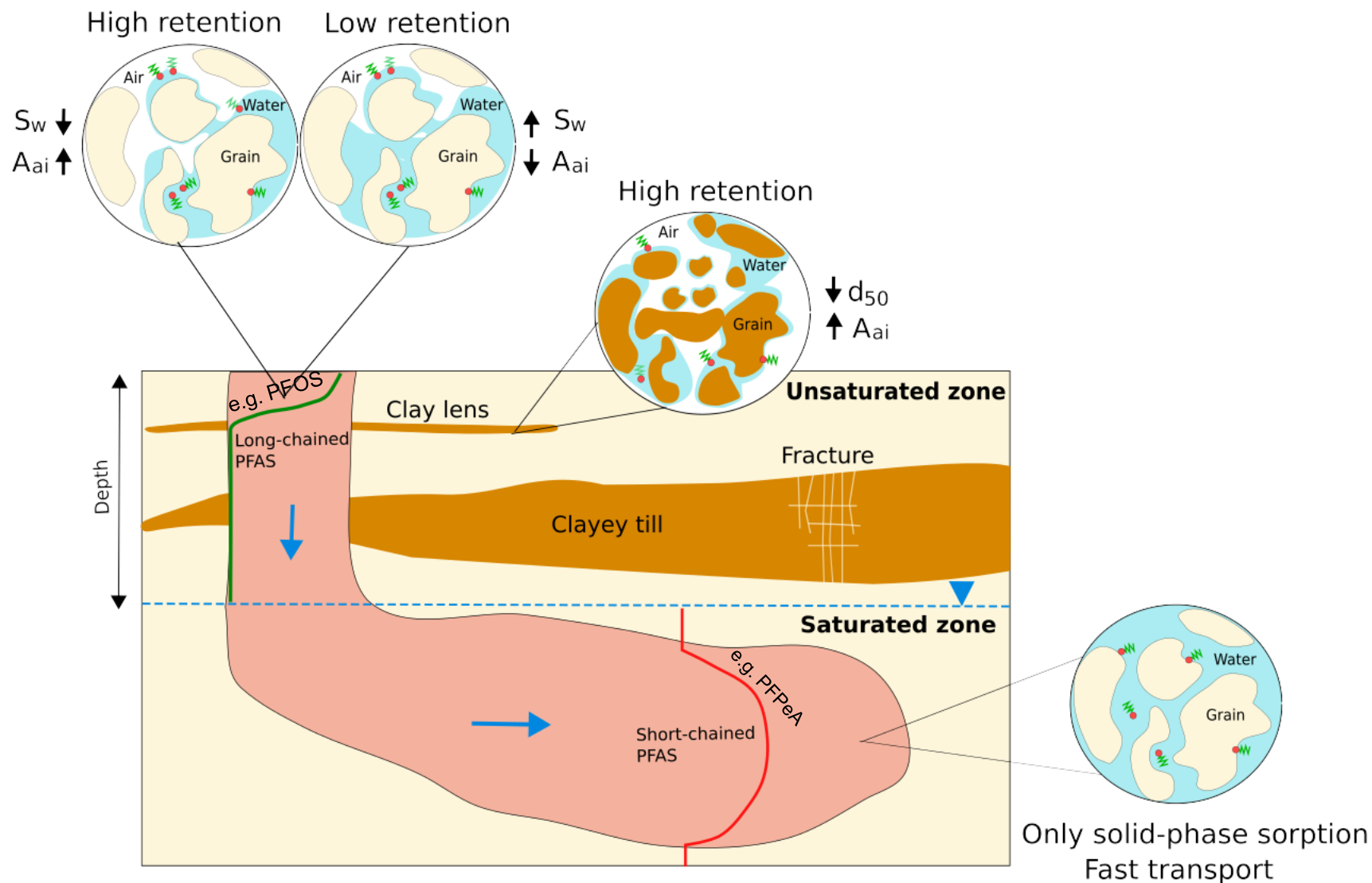
Konceptuel forståelse



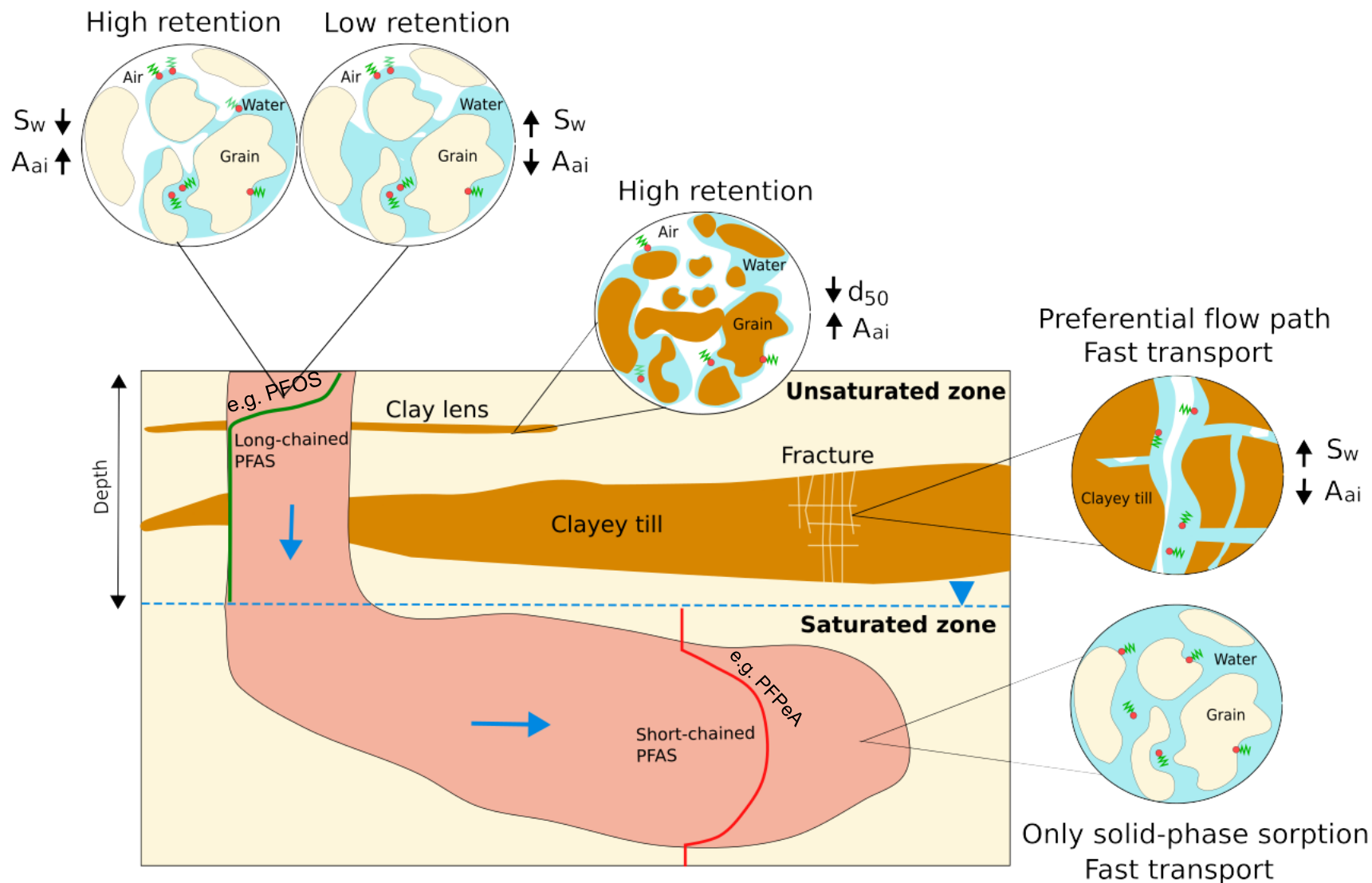
Konceptuel forståelse



Konceptuel forståelse



Konceptuel forståelse

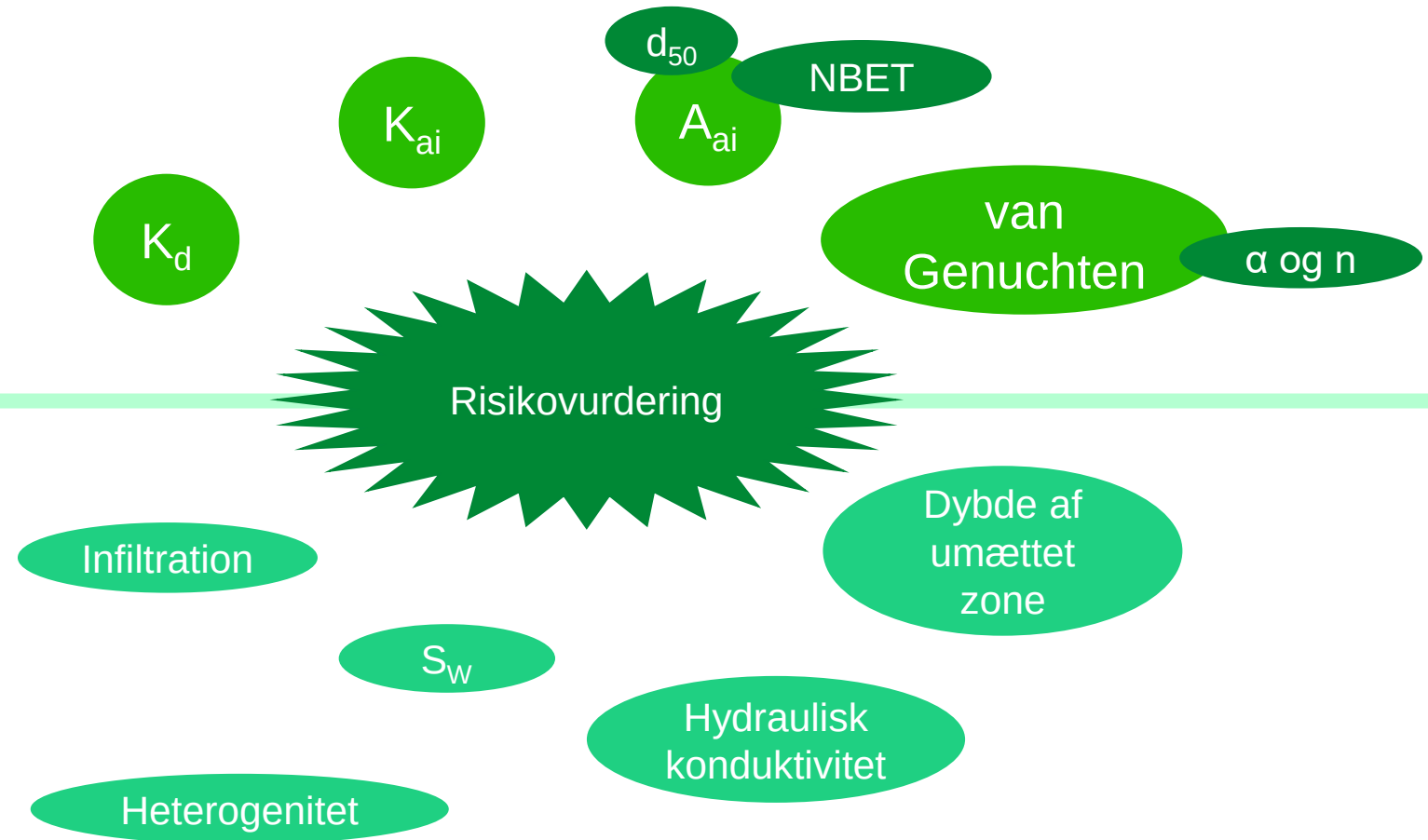


Perspektivering

Parametre der skal forudbestemmes
for at kunne blive anvendt

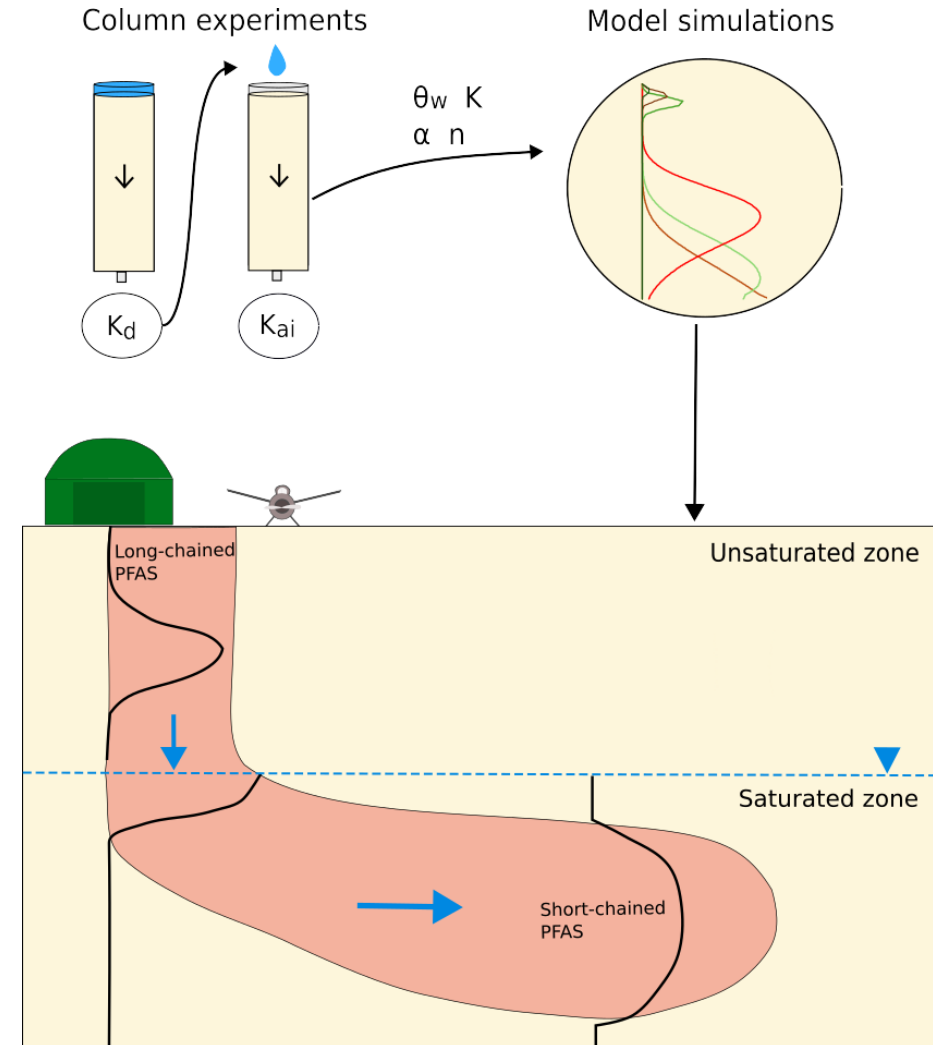
- Opslagsværk

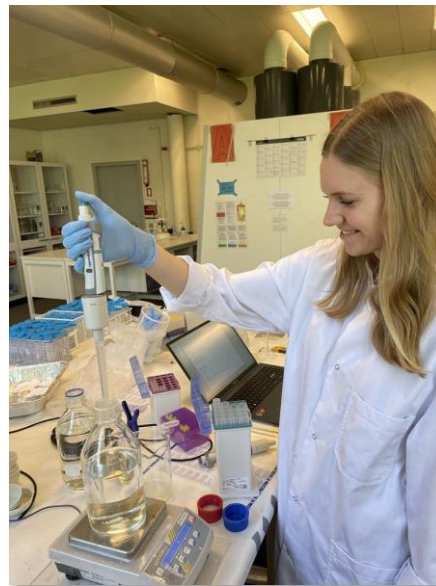
Faktorer/parametre der kan bestemmes
eller vurderes ved en lokalitet som led i
forureningsundersøgelse



Konklusion

- Styrende processer og parametre for PFAS transport
 - Stort potentiale for brug af kolonneforsøg til bestemmelse af transport og fordelingsparametre
 - Vandindholdet påvirker direkte luft-vand grænsefladearealet
 - Luft-vand grænsefladen er styrende for tilbageholdelsen af langkædede PFAS
- Transport og spredning af PFAS
 - Transport i den umættede zone er kompleks
 - Langkædede PFAS bliver stærkt tilbageholdt i den umættede zone
 - Transport i mættet zone er hurtig ift. umættet zone
 - Nødvendigt at tage højde for stoffernes kromatografering ifm. fluxberegninger
- Integreret vurdering ved brug af kolonneforsøg og modelsimuleringer
 - Simuleringer kan belyse heterogeniteter
 - PFAS kan ikke behandles som andre forureningsstoffer
 - Det er altafgørende at tage højde for tilbageholdelsen i den umættede zone





Tak for opmærksomheden!

Tak til vore vejledere og
til Region Hovedstaden for
finansiering

