

Bestemmelse af Kd værdier for PFAS for forskellige jorde i Danmark - Er de kendte Kd-værdier brugbare ?

Esther Schott

PhD studerende

NIRAS A/S & DTU

DTU

Annika S. Fjordbøge

Poul L. Bjerg

NIRAS A/S

Søren Dyreborg

Anders G. Christiansen

Erhvervs PhD projekt

Tak til mine partner



Esther Schott
Industrial PhD



Søren Dyreborg
Anders C. Christensen



Annika S. Fjordbøge
Poul L. Bjerg

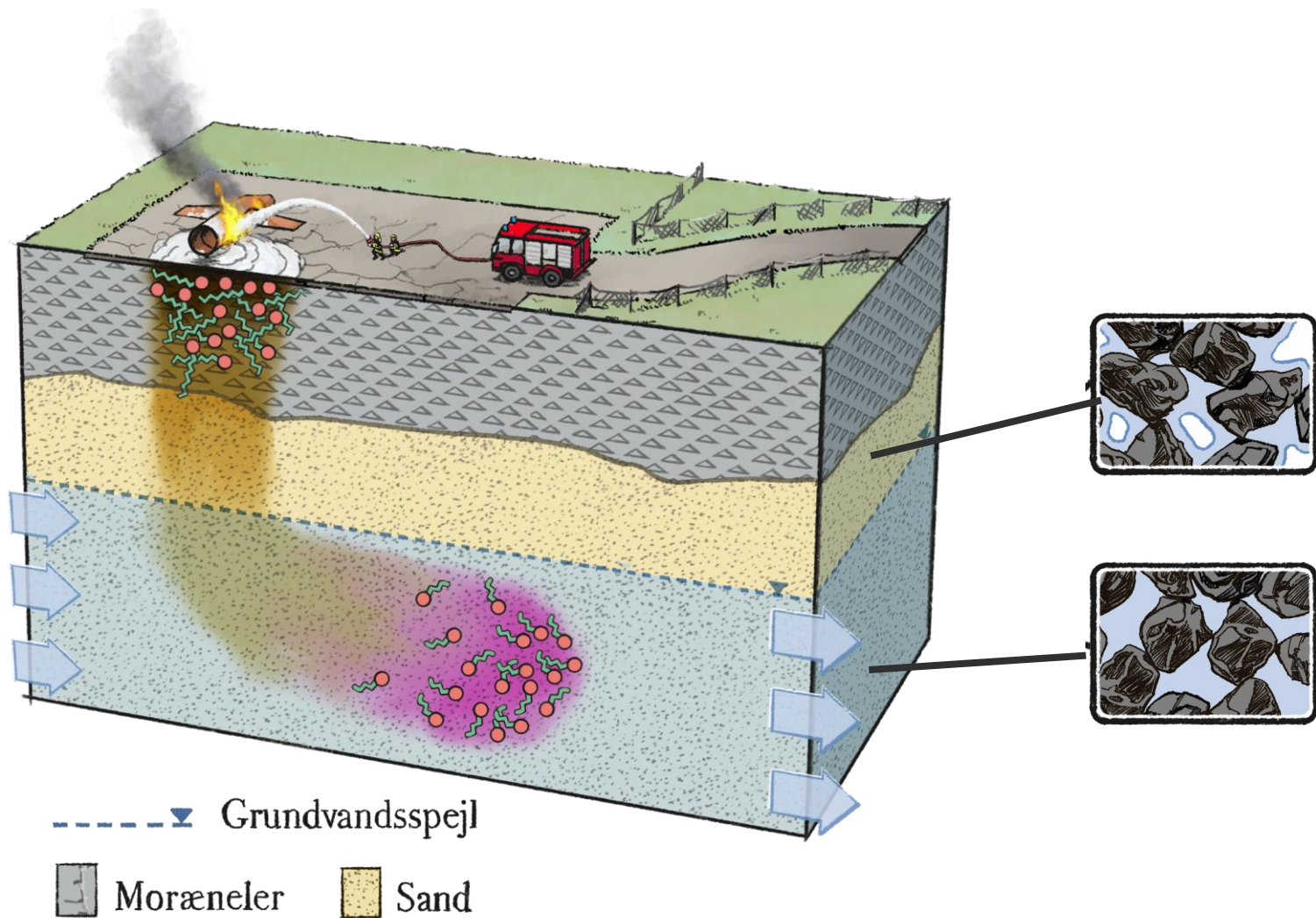


Nina Tuxen



Helle Ugilt Sø

PFAS transport & tilbageholdelse



Figur fra: Videnstaskforce 9

PFAS transport & retardation

$$K_d = \frac{C_s}{C_w}$$

C_s = Jordkoncentration

C_w = Vandkoncentration

$$K_d \uparrow \text{ ----> } R \uparrow$$

høj K_d = høj tilbageholdelse



Figur fra: Videnstaskforce 9

Difficulties regarding the K_d

$$K_d = \frac{C_s}{C_w}$$

C_s = Jordkoncentration

C_w = Vandkoncentration

$$K_d \uparrow \text{ ---- } R \uparrow$$

høj K_d = høj tilbageholdelse

$$K_d = f_{oc} \cdot K_{OC}$$

f_{oc} = fraction organic carbon

K_{OC} = organic-carbon-normalized sorption coefficient

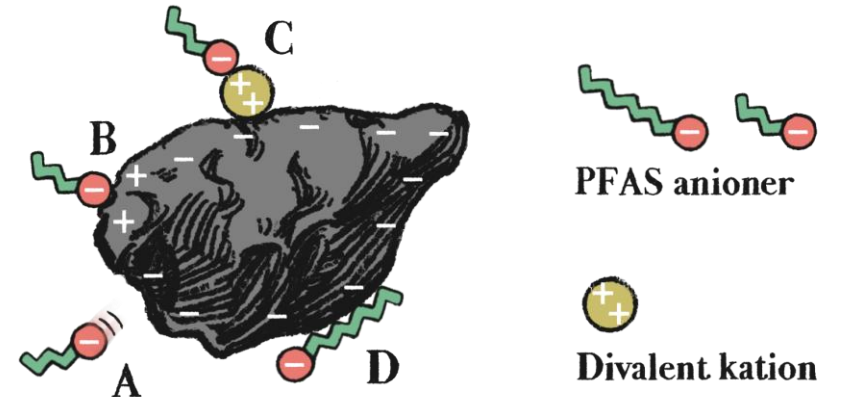
PFAS

K_d afhænger af

f_{oc} PFAS charge pH

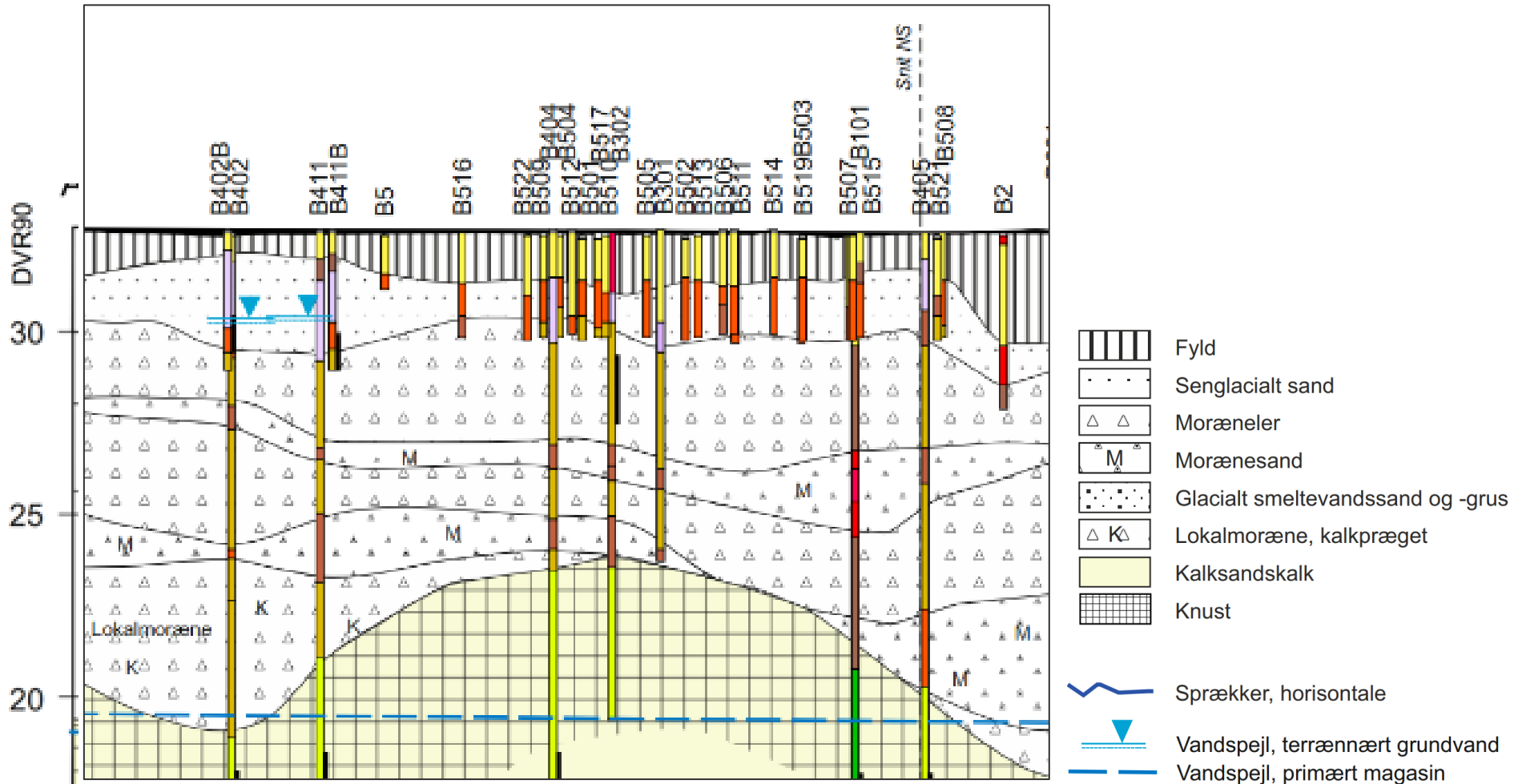
ler indhold soil charge

silt indhold mineral presence



Er de kendte K_d -værdier brugbare for danske jord?

Undersøgelsessted = brandøvelsesplads



- brand- og røgdykkeøvelser, ruinby til redningsopgaver siden 1969
- Vekslede lag af sand, moræneler, morænesand
- Undersøgt siden 2013 for PFAS

Prøvertyper



Porevand



Jordprøver



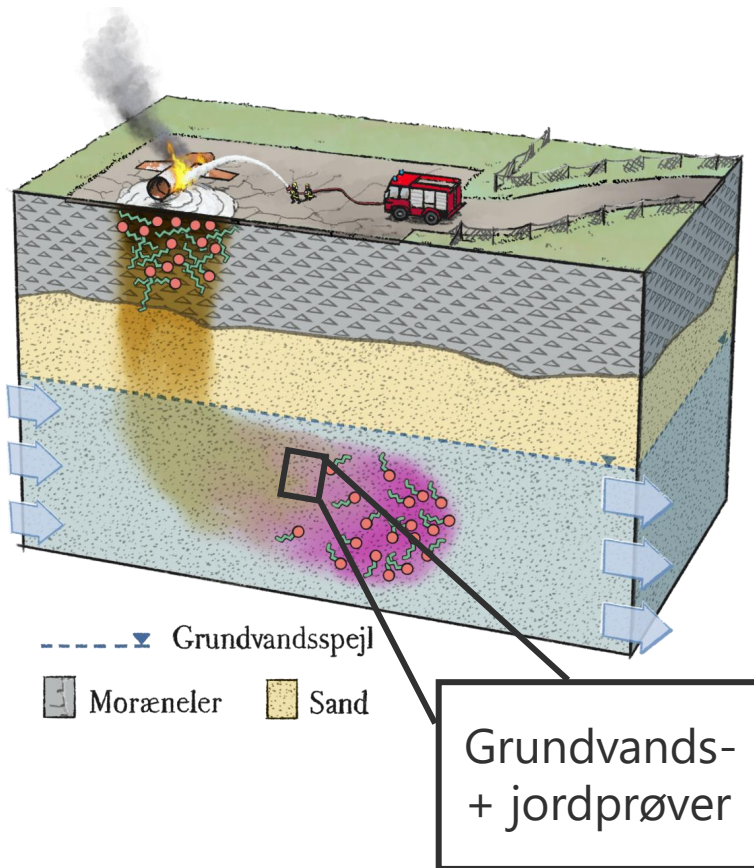
Jordkerner



Grundvandsprøver

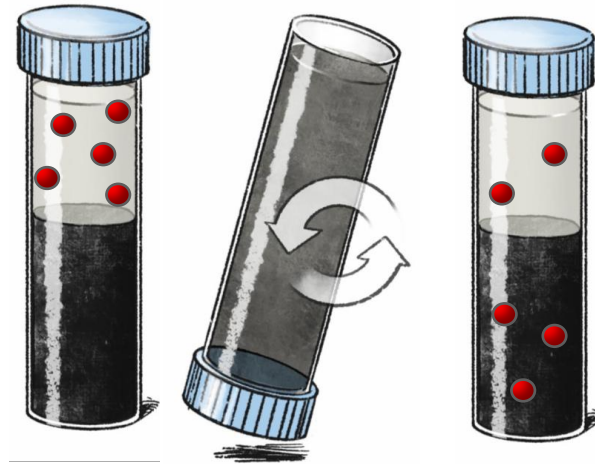
Metoder til at estimere K_d -værdier

Felt data

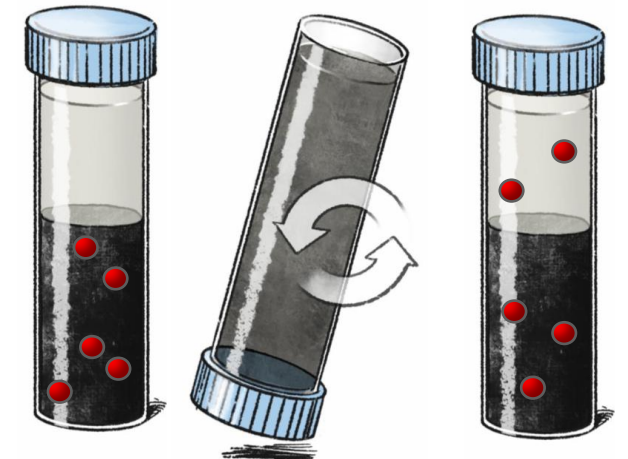


Laboratorieforsøg

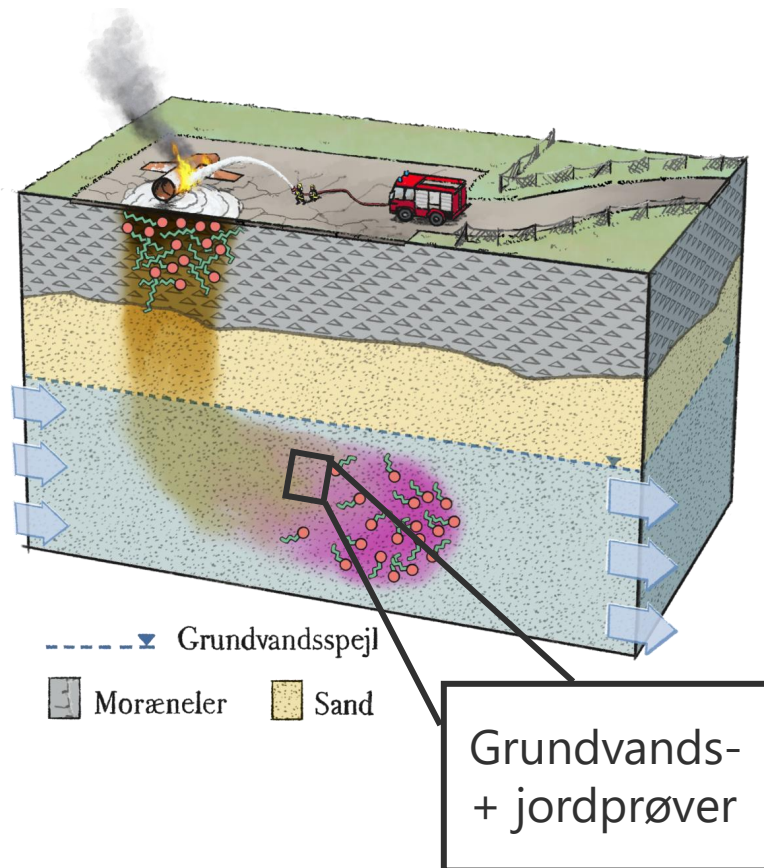
Sorptionsforsøg



Desorptionsforsøg



Felt Data



Koncept:

- In situ jord - & vandprøver
- antages ligevægt

Fordel

- + nemt
- + hurtigt
- + "standard" prøver

Prøver fra lokaliteten

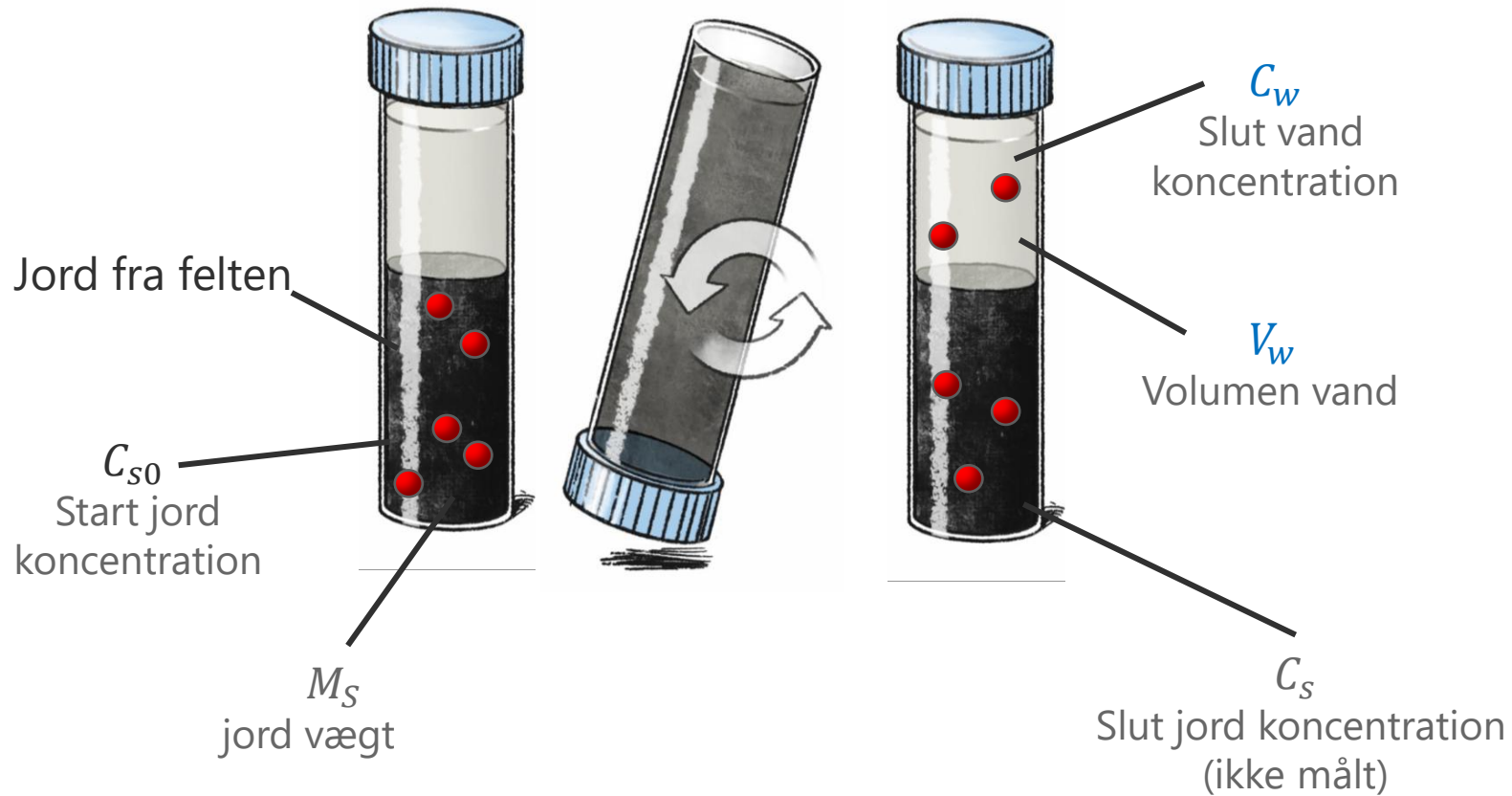
- 13 jord – og grundvandsprøver
- 11 kalk prøver (primær magasin) > høj usikkerhed
- 9 Kd værdier estimeret:
 - PFOS 0.084 – 5.8
 - PFHpS 0.15
 - PFHxS 0.65

Udelempen

- Høj variation
- Ligevægt ikke sikkert > tidsvariation > fysisk variation
- Afhænger af høj nok PFAS koncentrationer i vand og jord

Laboratorieforsøg I

Desorption Forsøg (Leaching Experiment)



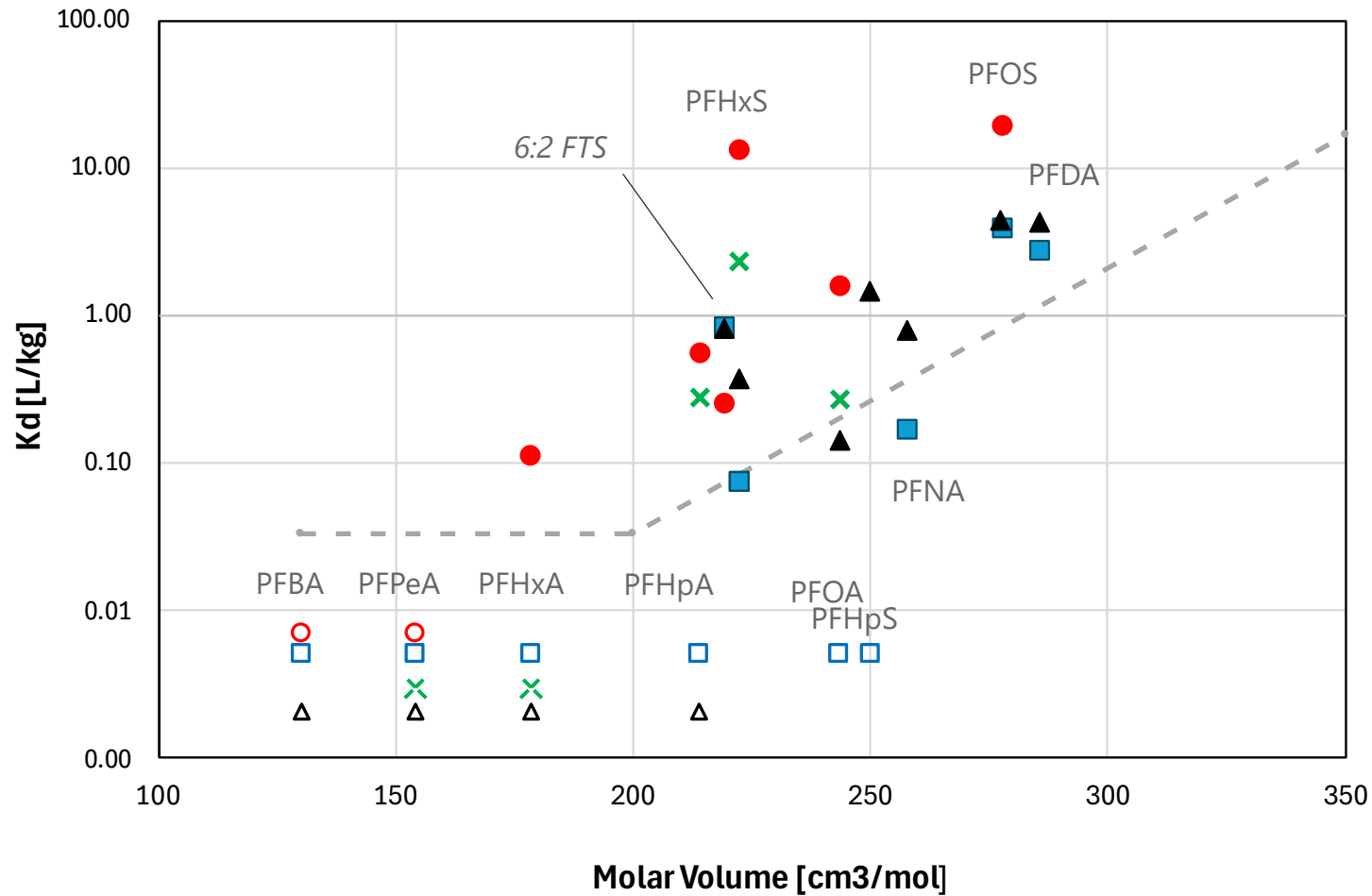
$$K_d = \frac{C_s}{C_w} = \frac{C_{s0} \cdot M_S - C_w \cdot V_w}{M_S} \cdot \frac{1}{C_w}$$

Forsøg

- 25 jordprøver
- Liquid:soil ratio 2:1
- Ligevægtstid 24 hr

Resultater - Desorptionsforsøg

Desorption Experiments- Kd vs molar volume (MEDIAN)

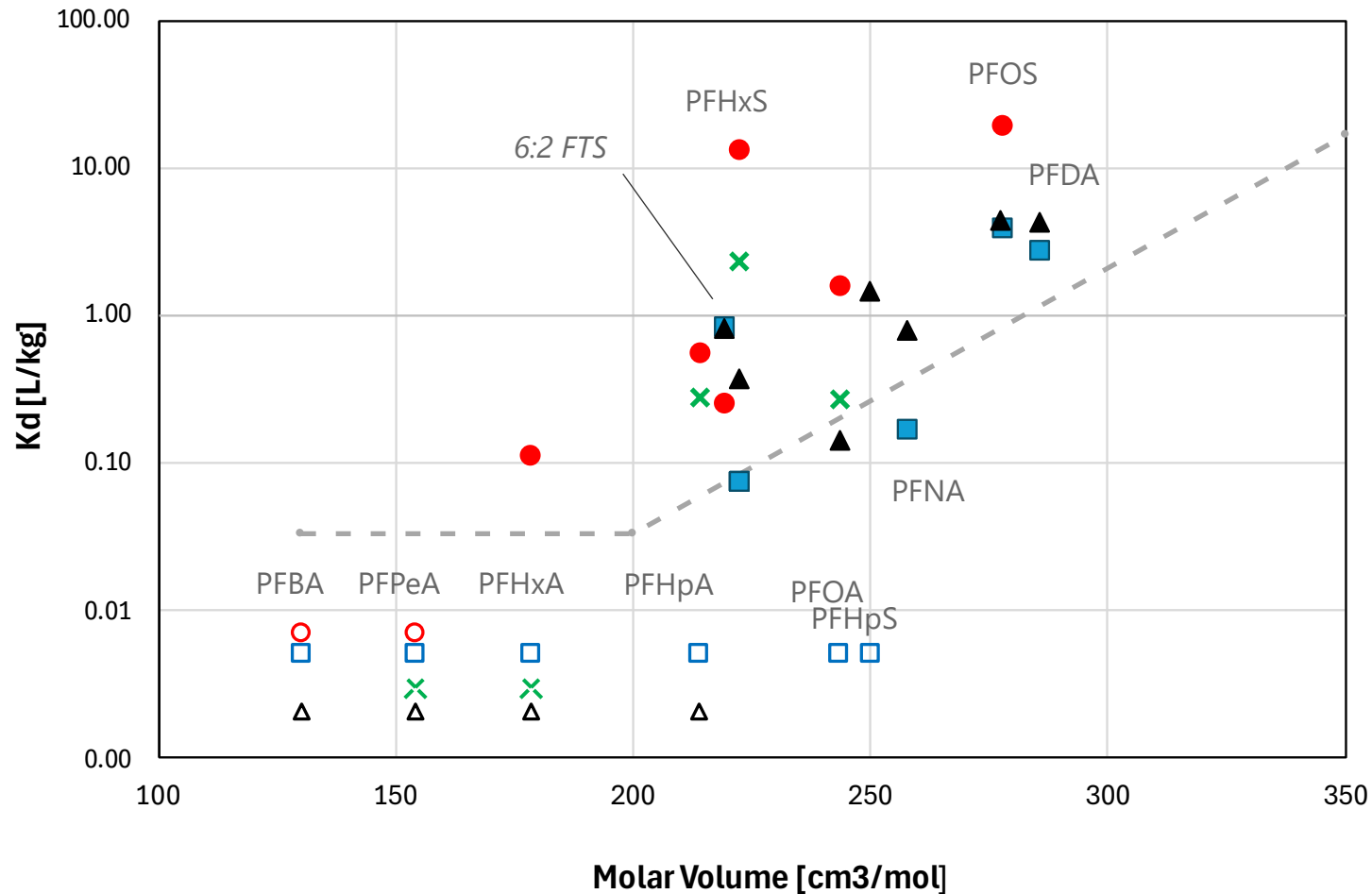


- Moræneler
- Moræneler - $K_d < 0.1$
- Sand
- Sand - $K_d < 0.1$
- × Kalk
- × Kalk - $K_d < 0.1$
- ▲ Stabilgrus
- △ Stabilgrus - $K_d < 0.1$
- - Brusseau 2024, $foc = 0.001$

"= størrelse af PFAS "

Resultater - Desorptionsforsøg

Desorption Experiments- Kd vs molar volume (MEDIAN)



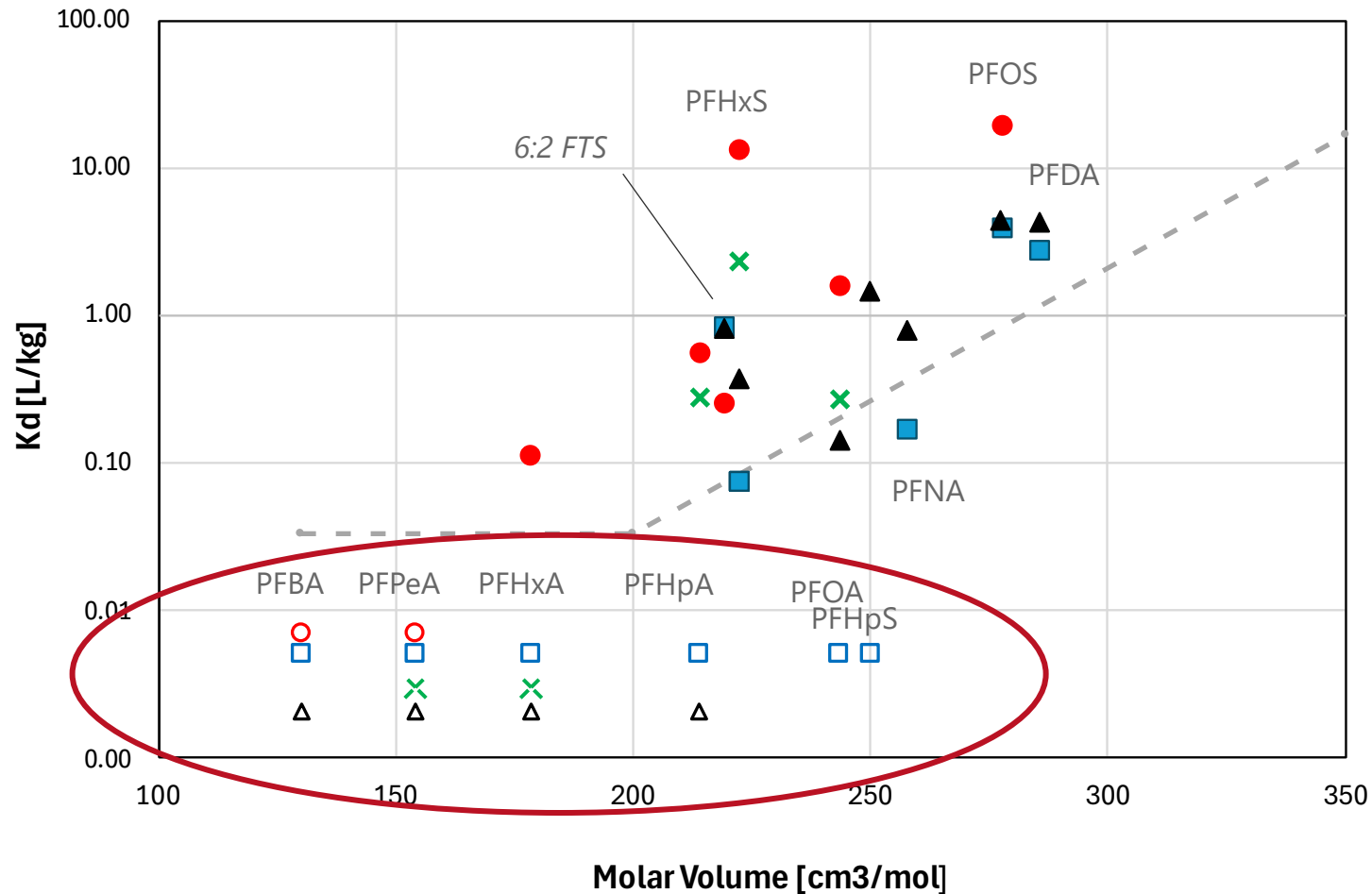
"= størrelse af PFAS "

- Moræneler
- Moræneler - $K_d < 0.1$
- Sand
- Sand - $K_d < 0.1$
- × Kalk
- × Kalk - $K_d < 0.1$
- ▲ Stabilgrus
- △ Stabilgrus - $K_d < 0.1$
- - Brusseau 2024, foc

- Langkædede PFAS → højere K_d
- K_d desorptionsforsøg måske $> K_d$ fra sorptionsforsøg (literatur)
- K_d Moræneler $> K_d$ Sand & K_d Stabilgrus
- Begrænsninger
 - K_d (ikke K_{oc})
 - få **målepunkter** for nogle PFAS
 - $> 100\%$ recovery

Resultater - Desorptionsforsøg

Desorption Experiments- Kd vs molar volume (MEDIAN)

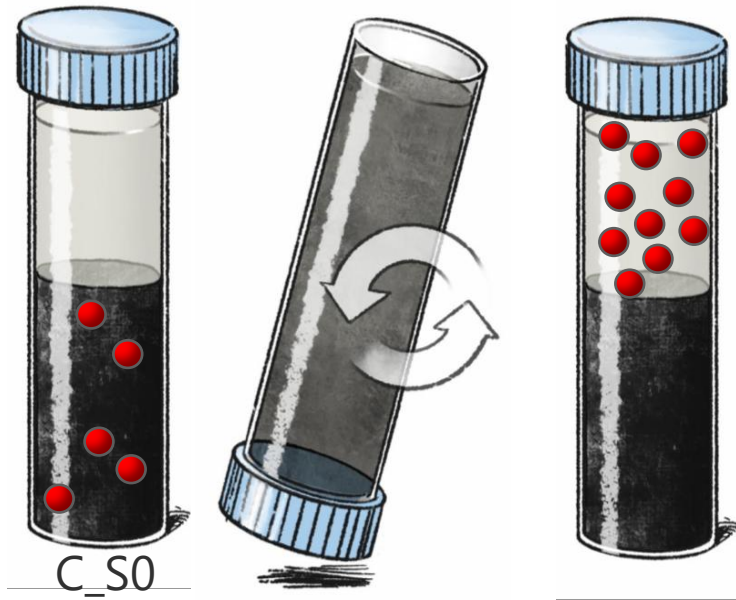


"= størrelse af PFAS "

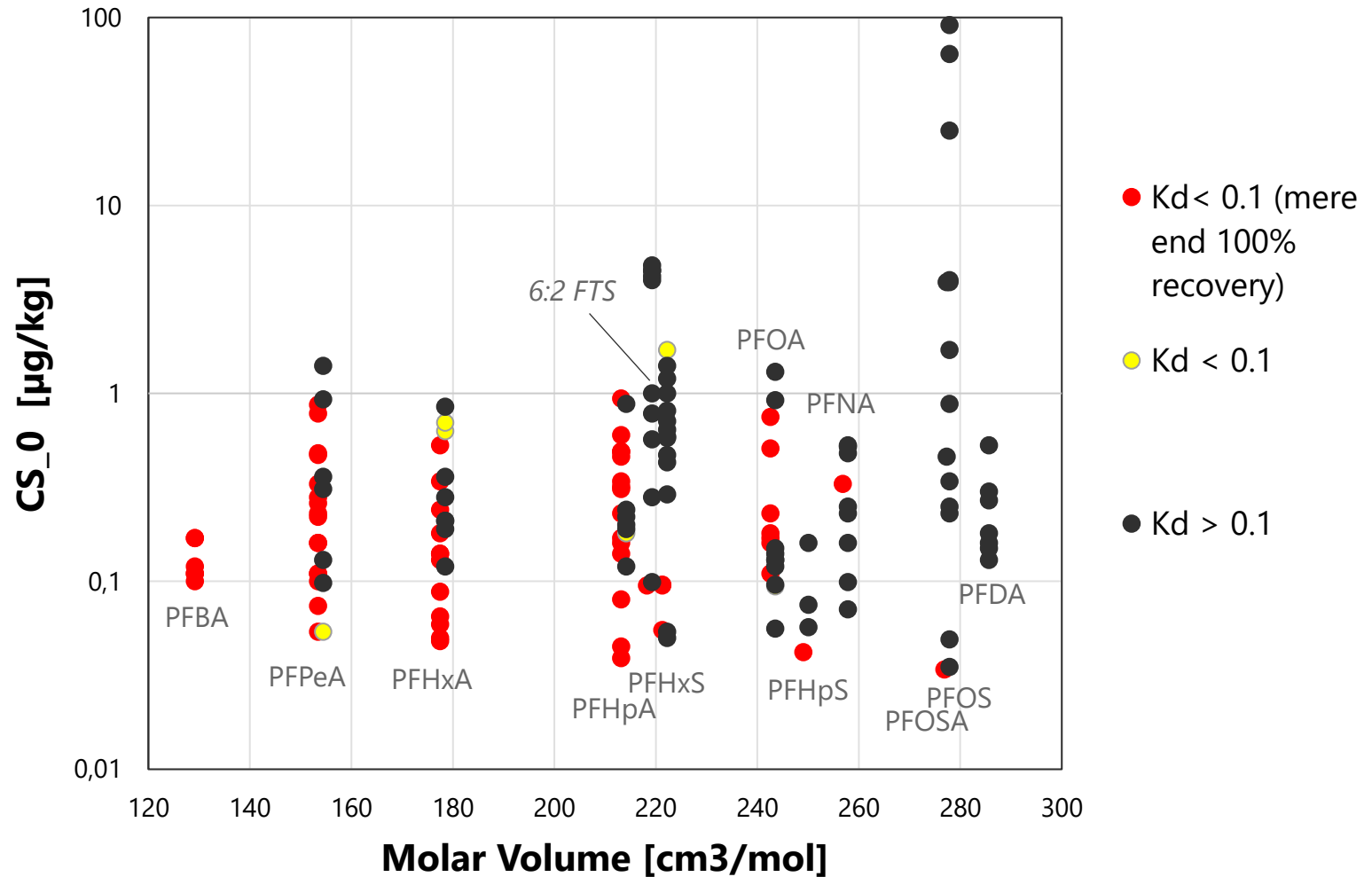
- Moræneler
- Moræneler - Kd < 0.1
- Sand
- Sand - Kd < 0.1
- × Kalk
- × Kalk - Kd < 0.1
- ▲ Stabilgrus
- △ Stabilgrus - Kd < 0.1
- - Brusseau 2024, foc

- Langkædede PFAS → højere Kd
- Kd desorptionsforsøg måske > Kd fra sorptionsforsøg (literatur)
- Kd Moræneler > Kd Sand & Kd Stabilgrus
- Begrænsninger
 - Kd (ikke Koc)
 - få **målepunkter** for nogle PFAS
 - > 100% recovery

Vanskeligheder - Desorptionsforsøg



Mere end 100 % recovery
 → K_d kan ikke bestemmes
 ($K_d < 0.1$)



Vanskeligheder - Desorptionsforsøg

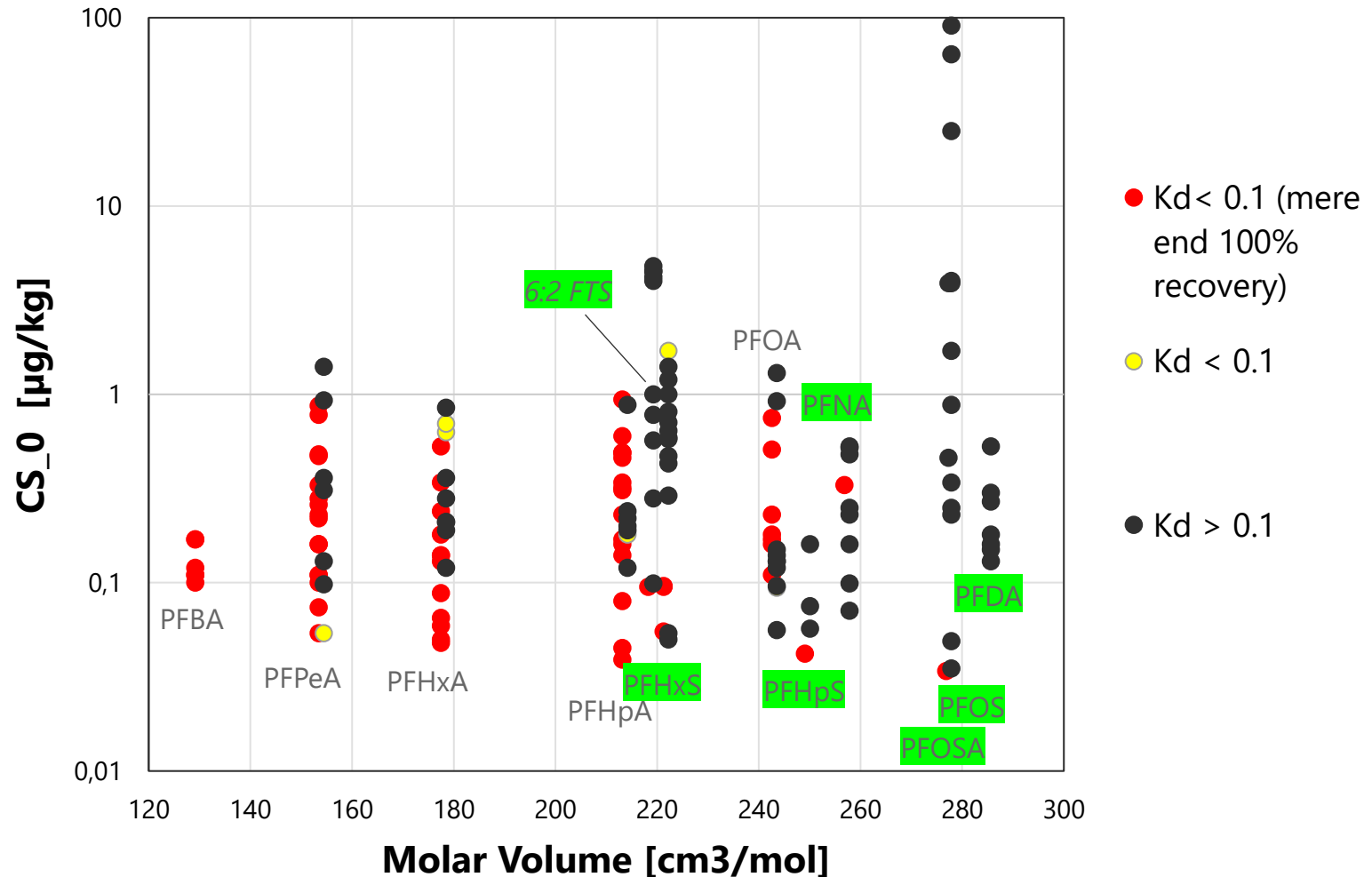
Ok for:

- Start jord concentration > 1 µg/kg
- PFDA, PFNA, PFOS, PFHxS, 6:2 FTS, PFHpS, PFOSA

Mere problematisk for:

- PFHpA
- PFOA
- PFBA
- PFPeA
- PFHxA

Lav Kd forventes →
">100%" recovery
pga. Analyse
usikkerhed muligt



Vanskeligheder - Desorptionsforsøg

Ok for:

- Start jord concentration > 1 µg/kg
- PFDA, PFNA, PFOS, PFHxS, 6:2 FTS, PFHpS, PFOSA

Mere problematisk for:

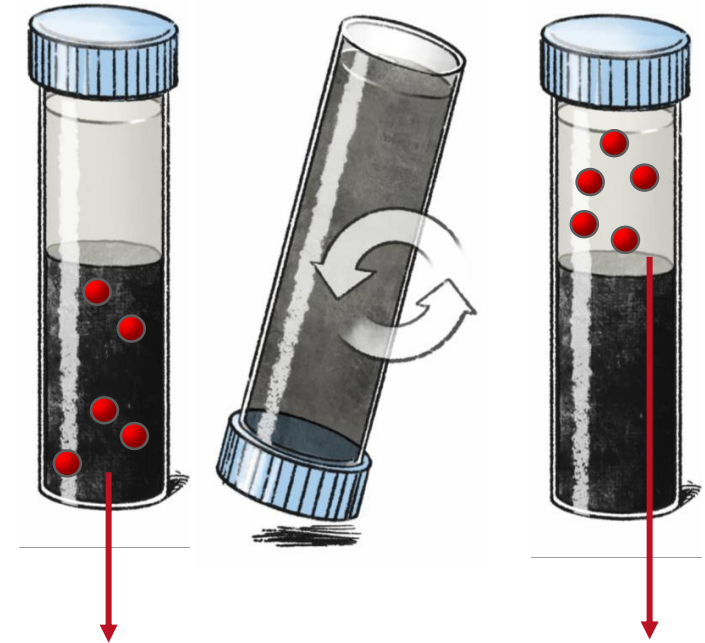
- PFHpA
- PFOA
- PFBA
- PFPeA
- PFHxA

Lav K_d forventes →
">100%" recovery
pga. Analyse
usikkerhed muligt

$$K_d = 0.1 \text{ L/kg}$$
$$C_{s0} = 0.1 \text{ µg/kg } (\pm 30\%)$$

$$M_S = 0.1 \text{ kg}$$
$$V_w = 0.2 \text{ L}$$

$$C_w = 47.6 \text{ ng/L } (\pm 30\%)$$



PFAS masse jord
(start)
10 ng

7 ng - 13 ng

PFAS masse vand
(slut)
9.5 ng

6.7 - 12.4 ng

Desorptionsforsøg - Sammenfatning

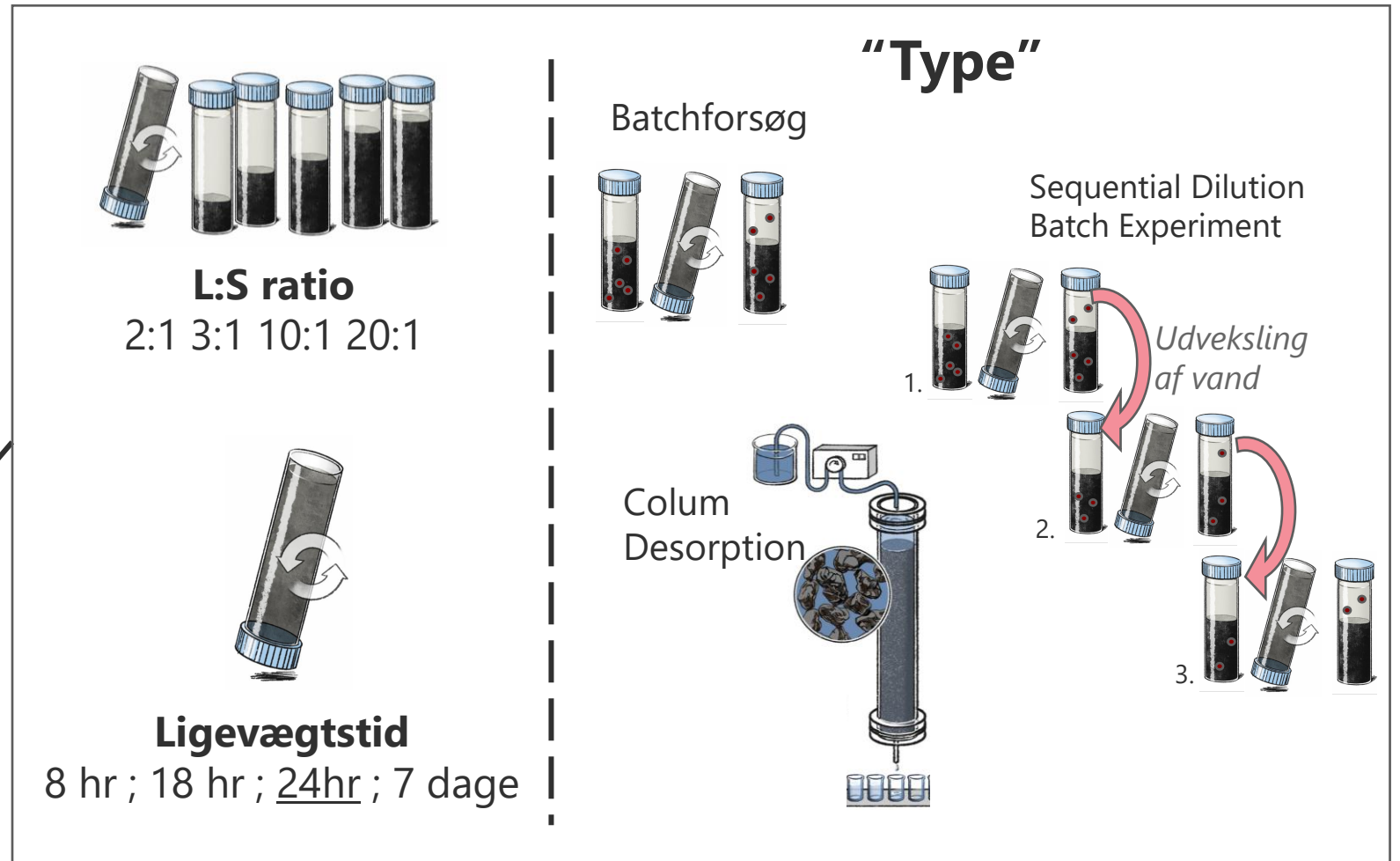
Desorptions / Udvaskningsforsøg

Fordel:

- + relativt nemt
- + giver information om desorption
- + "standard" prøver

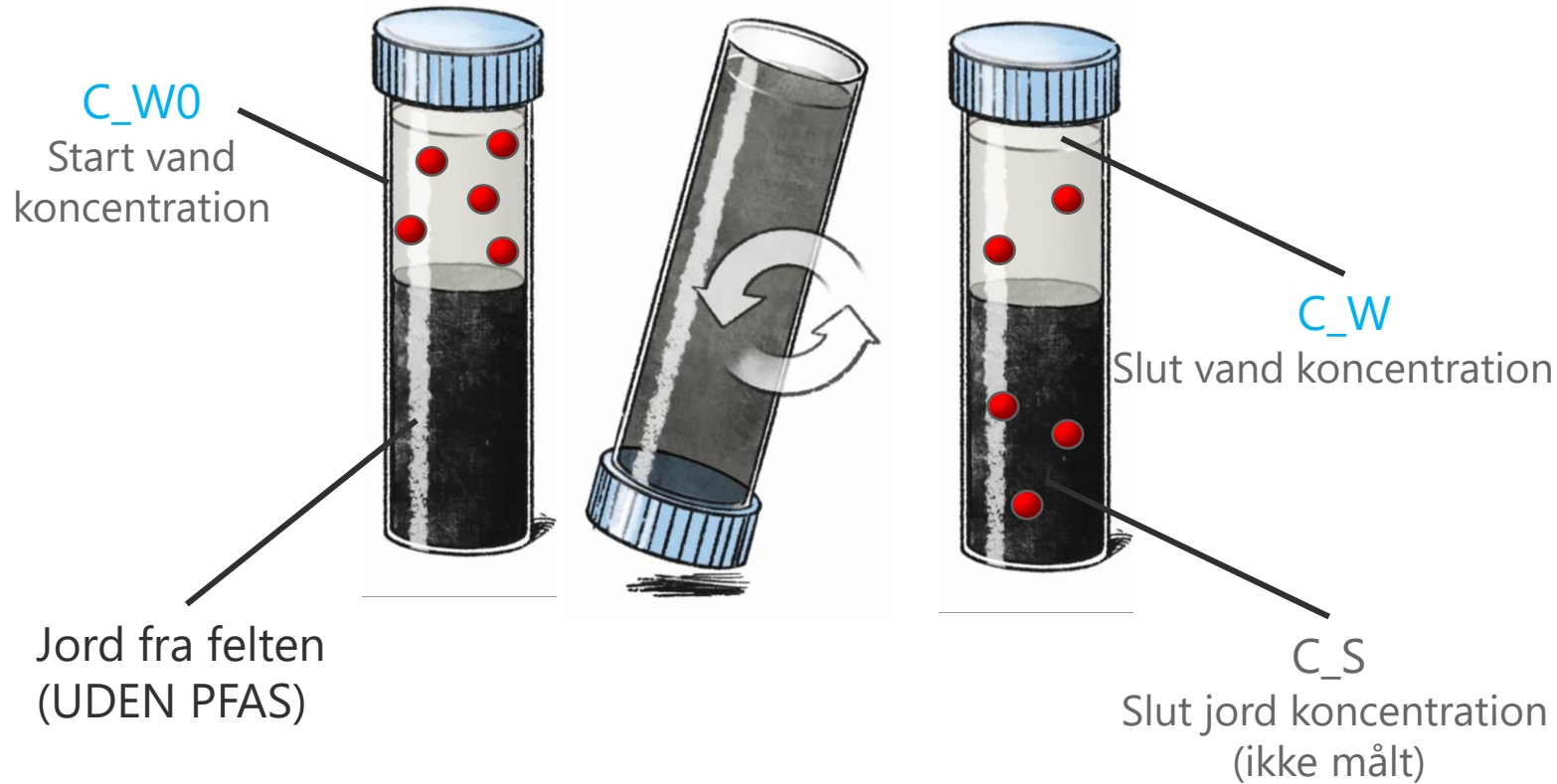
Udelempe:

- afhængig af (høj nok) PFAS concentration i jord prøven
- ikke standardiseret metode



Laboratorieforsøg II

Sorptionsforsøg



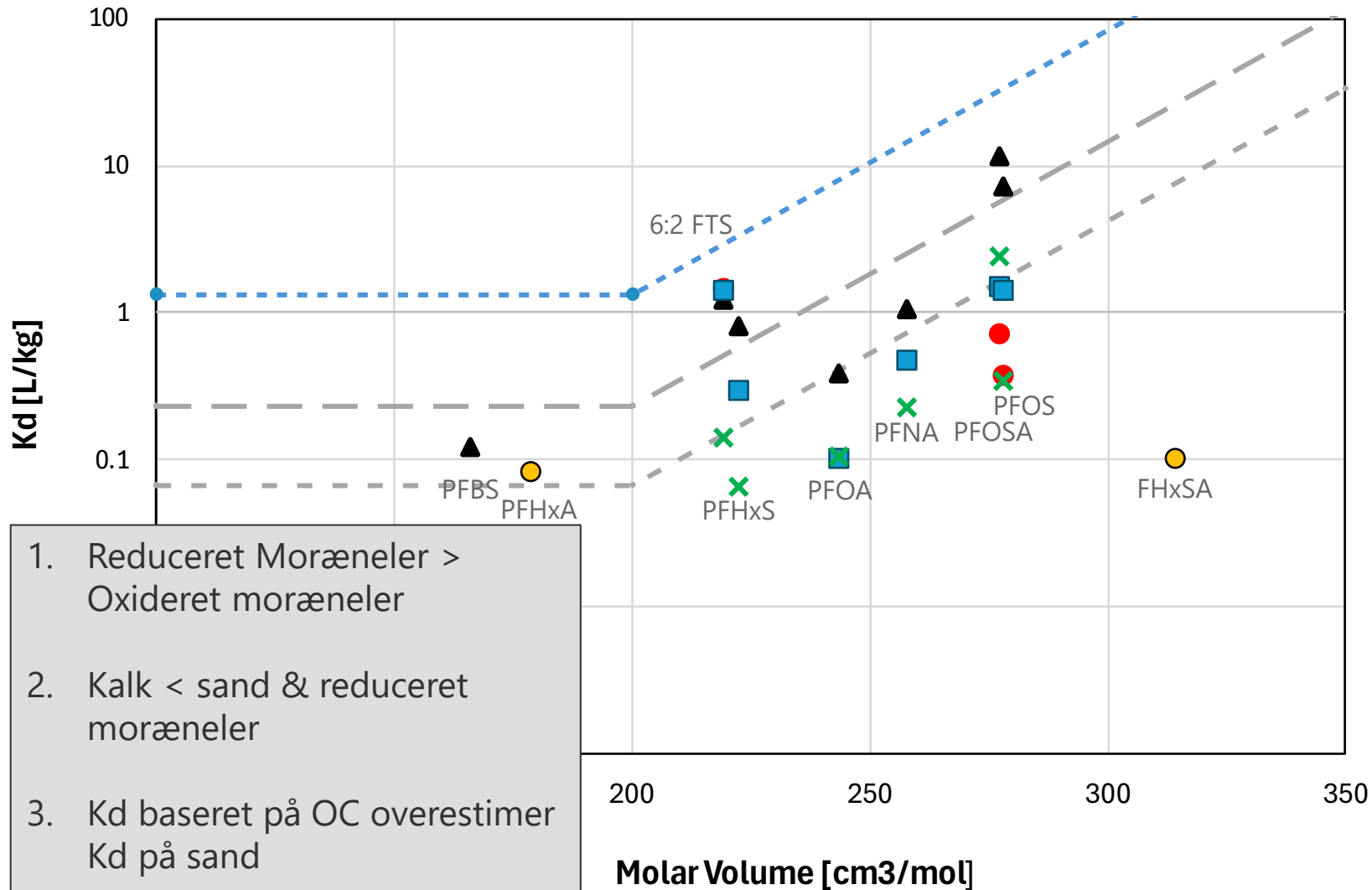
$$K_d = \frac{C_s}{C_w} = \frac{(C_{W0} - C_w) \cdot V_w}{M_s} \cdot \frac{1}{C_w}$$

Forsøg

- Forforsøg med 10 PFAS & moræner
- Forsøg fra andre lokaliteter med moræner, kalk & sand

Resultater - Sorptionsforsøg

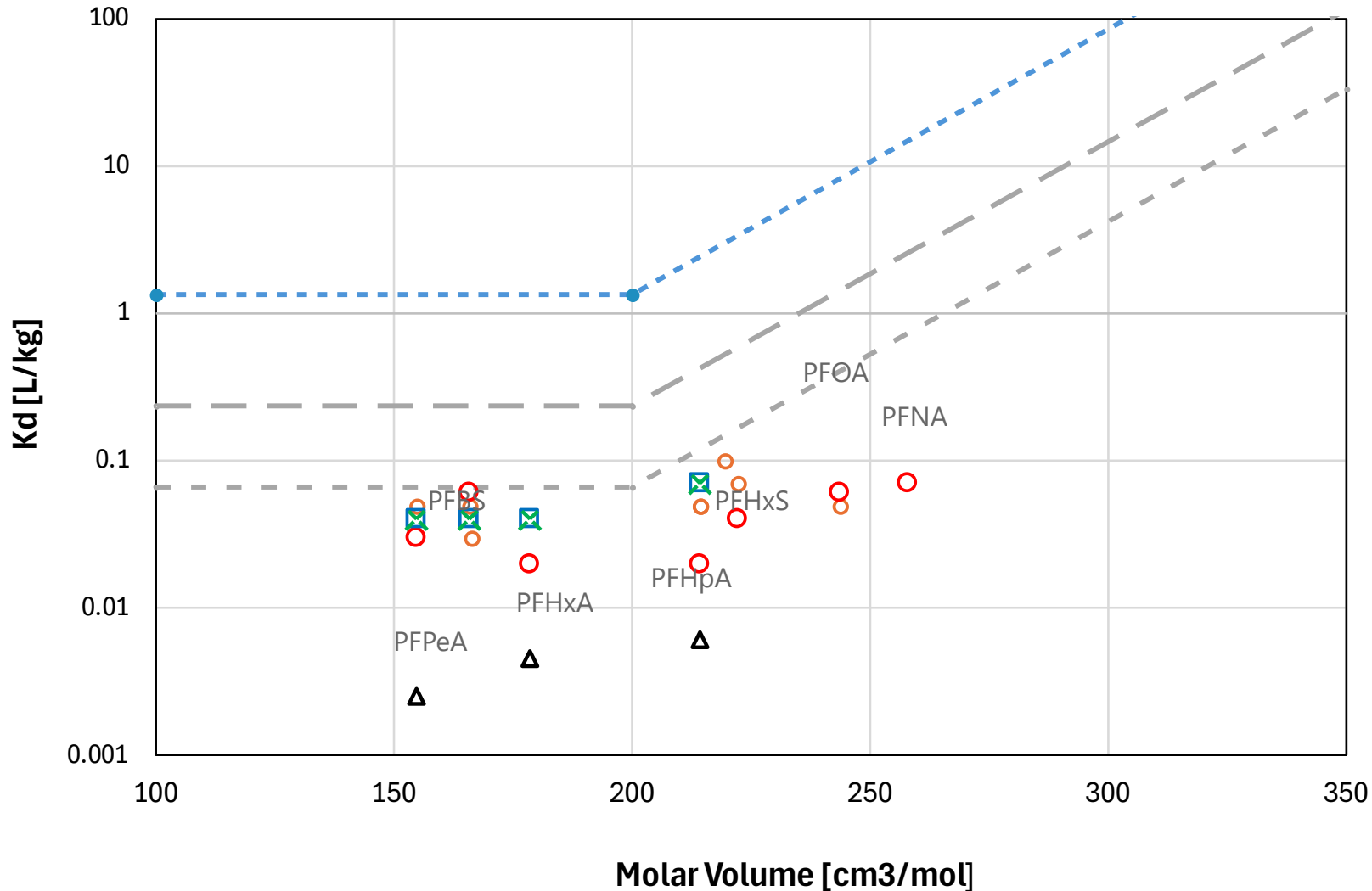
Sorption Experiments- Kd vs molar volume (MEDIAN)



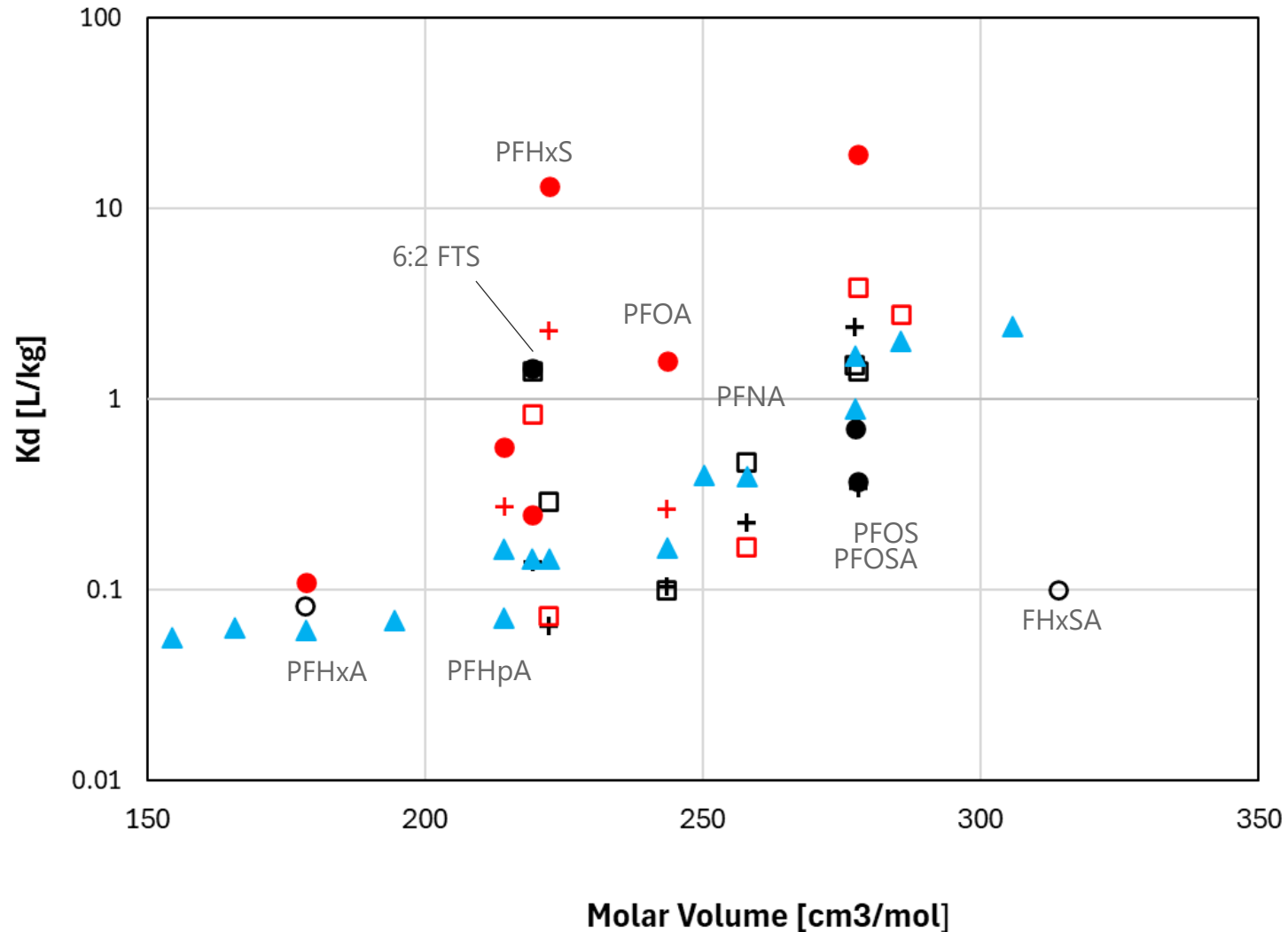
- Moræneler
- Moræneler - oxidized (different site)
- ▲ Moræneler - reduced (different site)
- Sand - (different site)
- × Kalk - (different site)
- - Brusseau 2024, foc = 0.002 (circa moræneler)
- - Brusseau 2024, foc = 0.007 (circa moræneler)
- ● - Brusseau 2024, foc = 0.04 (Sand) (circa sand)

Resultater - Sorptionsforsøg

Sorption Experiments- Kd vs molar volume (MEDIAN)



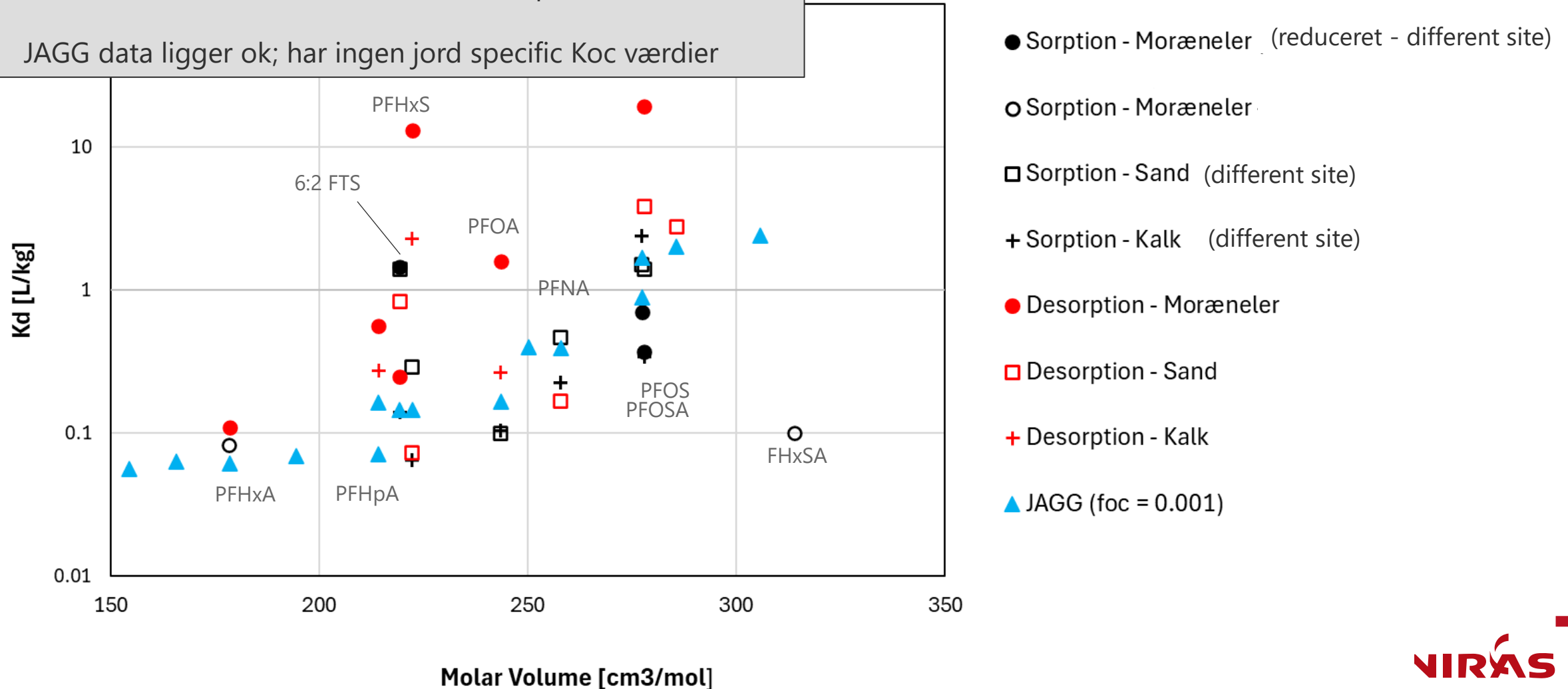
Sammenligning mellem metoder



- Sorption - Moræneler (reduceret - different site)
- Sorption - Moræneler
- Sorption - Sand (different site)
- + Sorption - Kalk (different site)
- Desorption - Moræneler
- Desorption - Sand
- + Desorption - Kalk
- ▲ JAGG (foc = 0.001)

Sammenligning mellem metoder

1. K_d fra desorptionsorsøg > K_d fra sorptionsforsøg
2. Stor variation mellem metoder for eksempel for PFHxS, PFOS
3. JAGG data ligger ok; har ingen jord specific K_{oc} værdier



Take home message



1. Kortkædet PFAS = meget lavt Kd værdier
2. Desorptionsforsøg er meget nemmere at udføre end sorptionsforsøg
3. Kd fra desorptionsforsøg > Kd fra sorptionsforsøg
4. JAGG data i sammen størrelsesorden MEN site specifik TOC er vigtigt & JAGG har ingen jord specifik Koc værdier
5. Åbne spørgsmål (påvirkning af TOC, påvirkning af "non-labile PFAS")

→ God at det er 2 år tilbage på mit PhD 😊

Bestemmelse af Kd værdier for PFAS for forskellige jorde i Danmark - Er de kendte Kd-værdier brugbare ?

Bestemmelse af Kd værdier for PFAS for forskellige jorde i Danmark - Er de kendte Kd-værdier brugbare ?

Esther Schott

PhD studerende

NIRAS A/S & DTU

DTU

Annika S. Fjordbøge

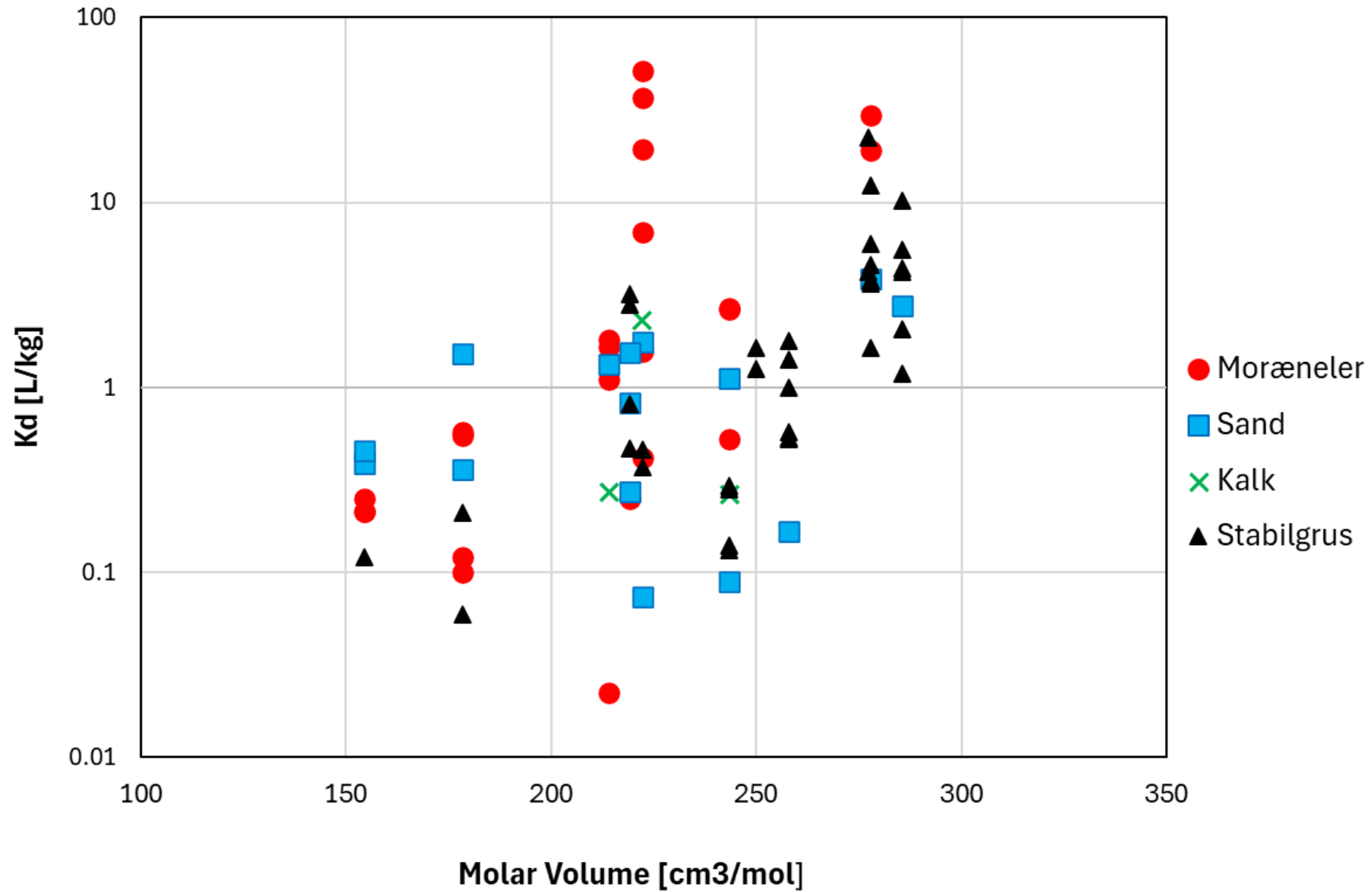
Poul L. Bjerg

NIRAS A/S

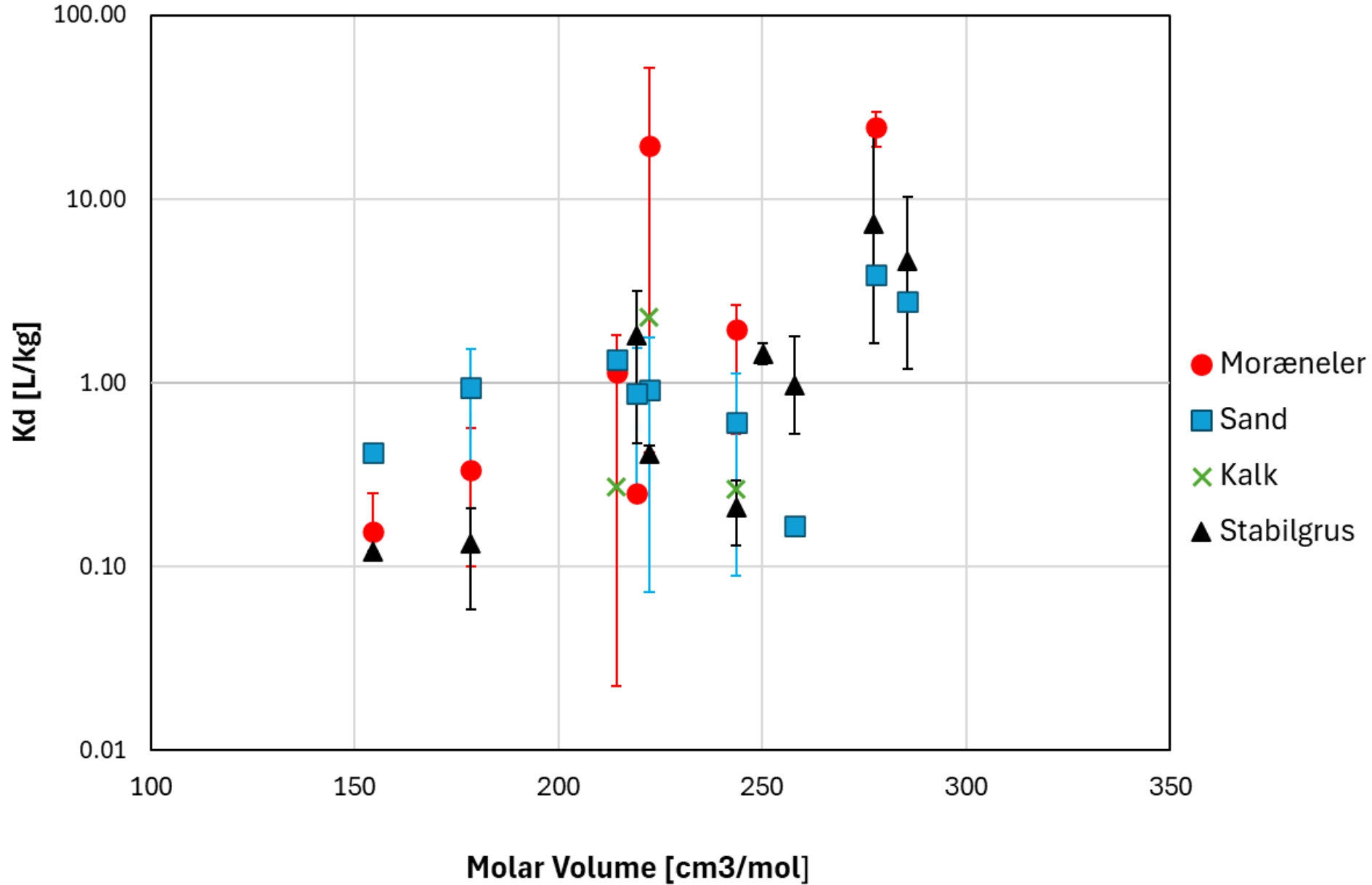
Søren Dyreborg

Anders G. Christiansen

"Single" Desorption Experiments - K_d vs molar volume (max values)

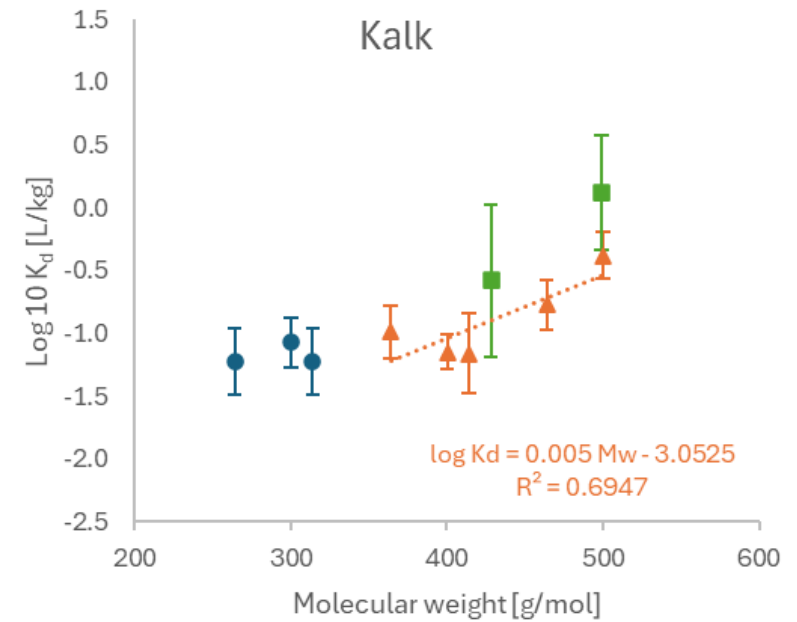
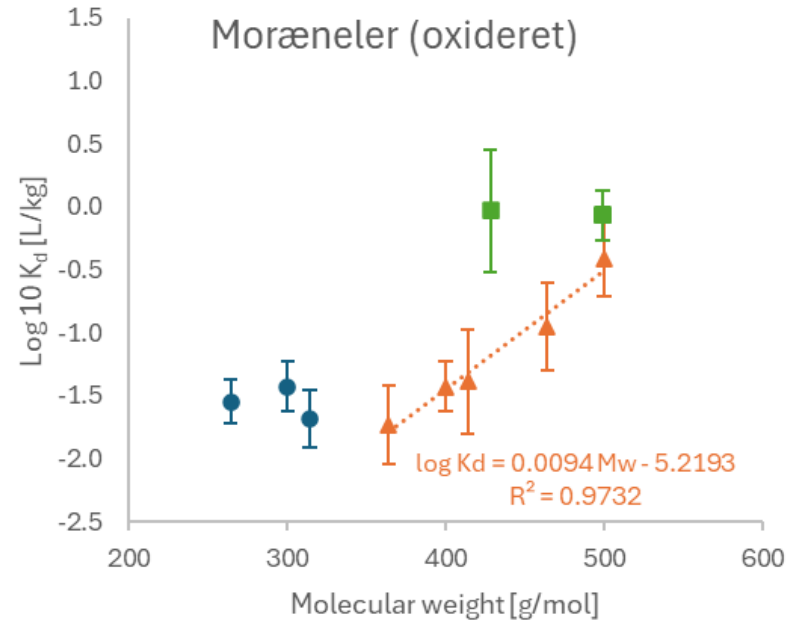
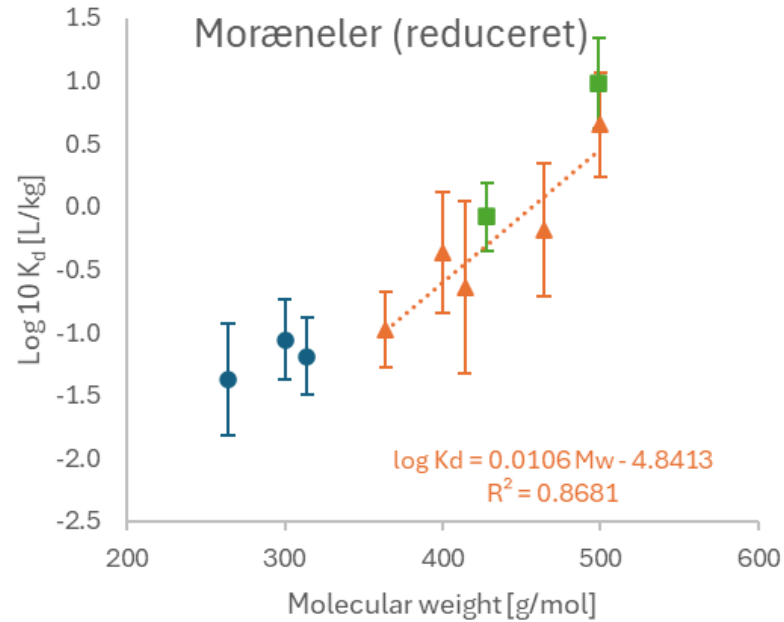


"Single" Desorption Experiments - K_d vs molar volume (max values)



Forskel mellem jorde

- CF (4-5)
- ▲ CF (6-8)
- Precursor



- Større sorption i reduceret moræneler (6 jorde) end i oxideret moræneler (4 jorde)
- Generelt begrænset sorption til kalk (3 jorde)