

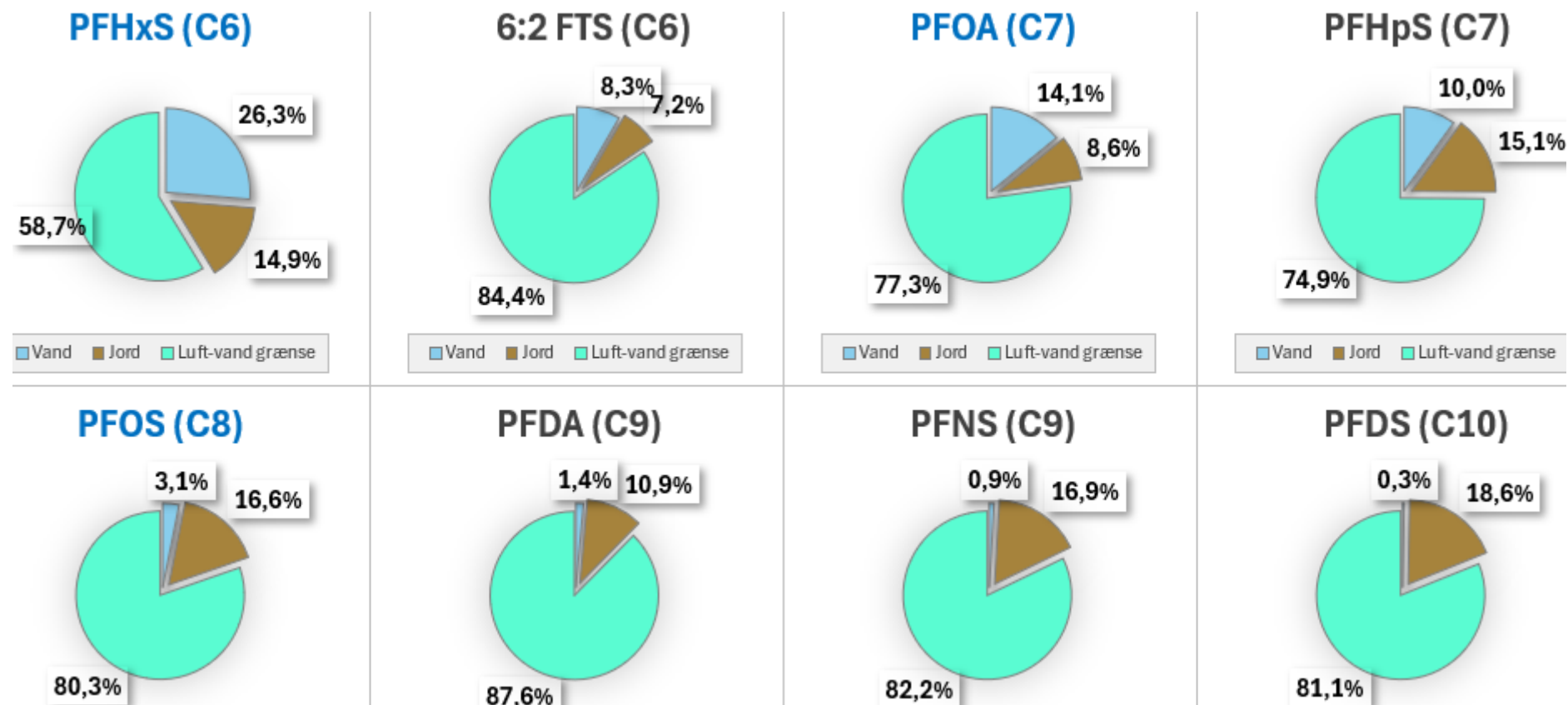
DTU



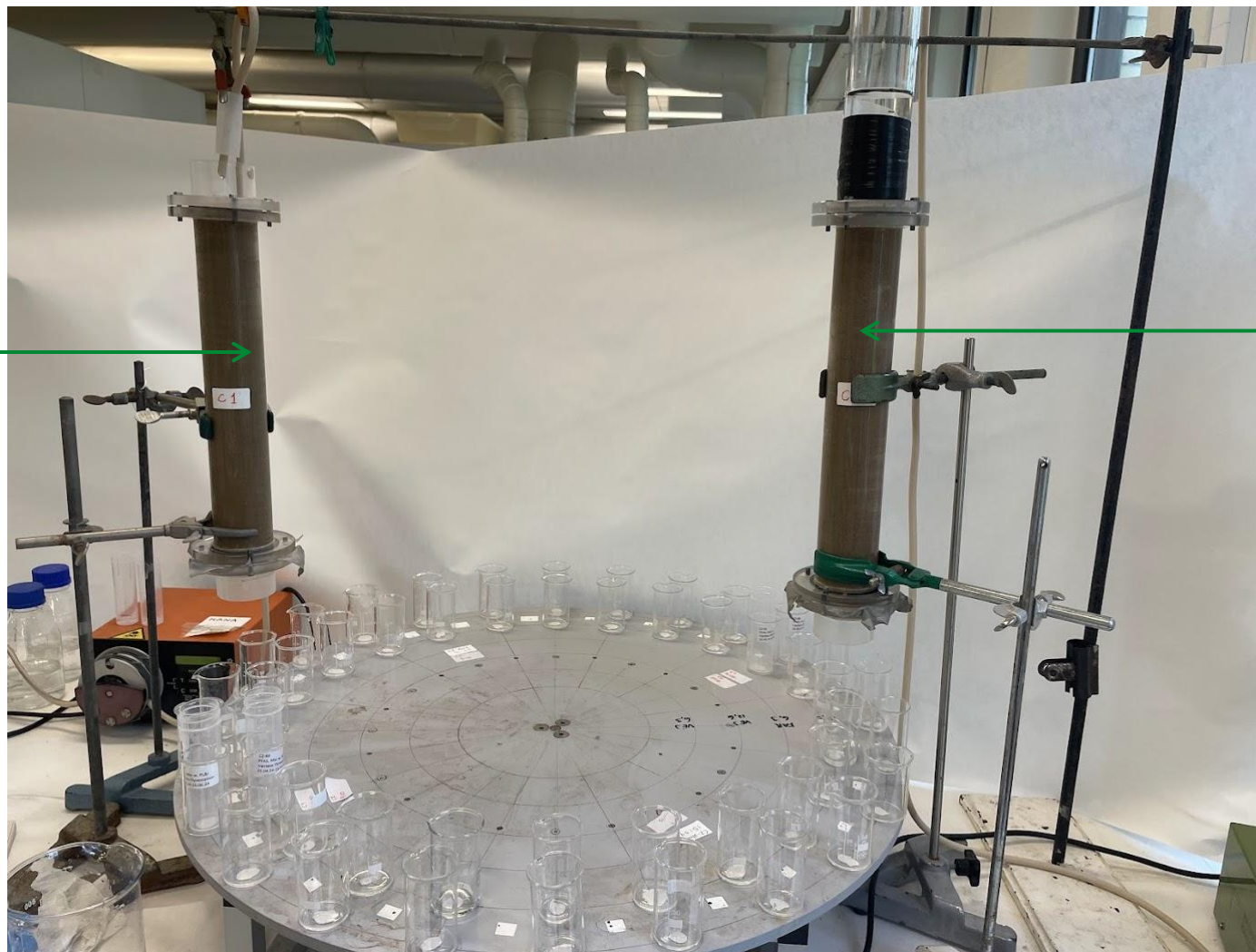
K_{ia} og A_{ia} værdier der ligger bag værktøjet, datagrundlag og antagelser

Laura Morsing, Poul. L. Bjerg, Annika S. Fjordbøge, Klaus Mosthaf

Implementering af sorption til luft-vand grænsefladen i PFASen

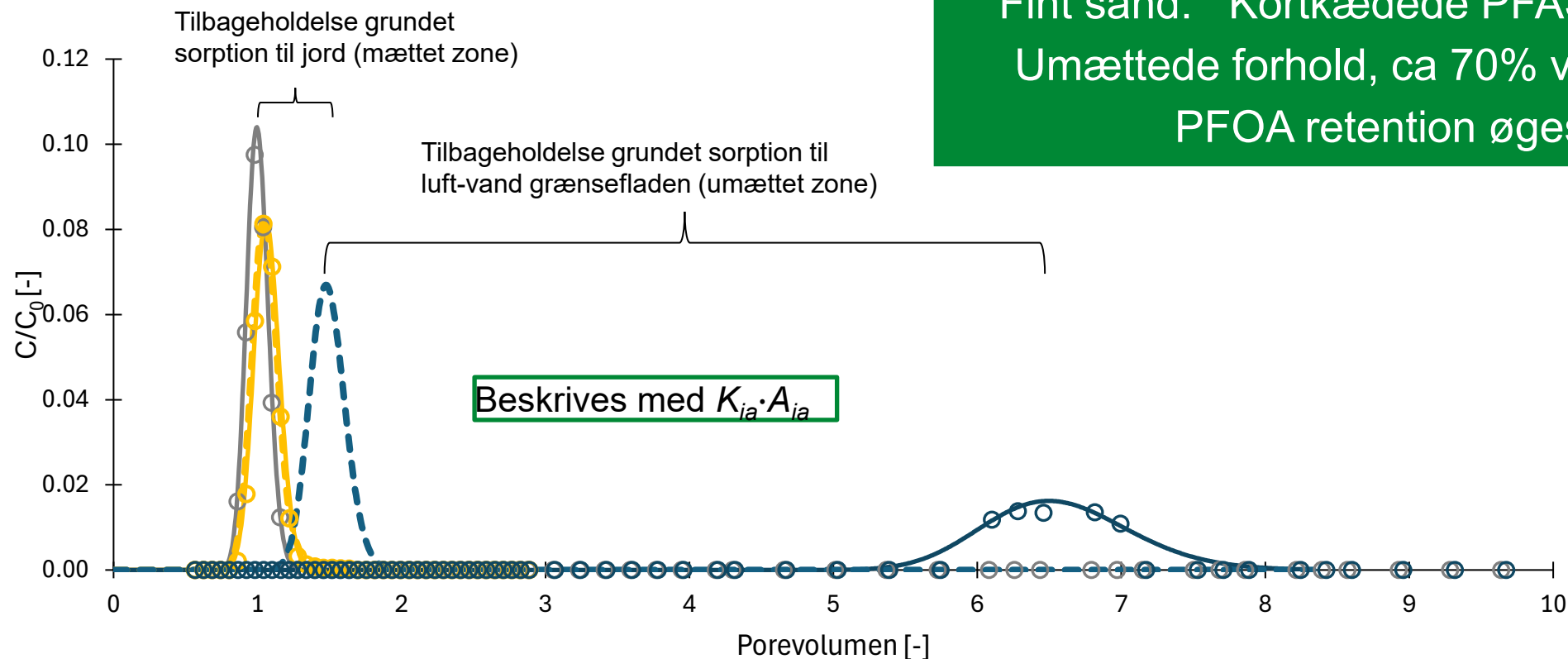


PFAS transport under unsaturated conditions



Morsing & Petersen (2024)

PFAS transport under umættede forhold

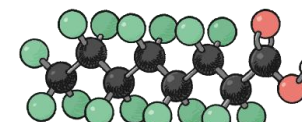
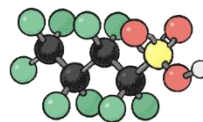


Fint sand: Kortkædede PFAS $\approx$ tracer
 Umættede forhold, ca 70% vandmætning
 PFOA retention øges x 5

— Br model
 ○ Br målt

— PFBS umættet model
 ○ PFBS målt
 - - PFBS mættet model

— PFOA umættet model
 ○ PFOA målt
 - - PFOA mættet model



Styrende processer og betydende parametre

Sorption til jord

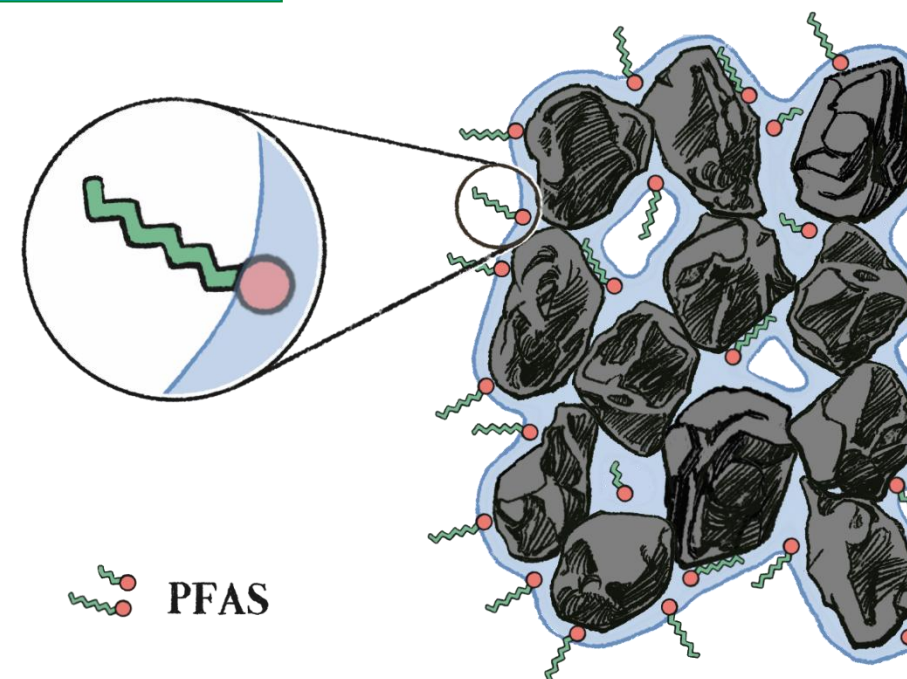
Adsorption til luft-vand grænsefladen

Retardationsfaktor

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

Relevant for
langkædede PFAS

- $K_d \rightarrow$ Fordelingskoefficient til jord (l/kg)
- $\theta_w \rightarrow$ Vandindhold (-)
- $\rho_b \rightarrow$ Rumvægt - bulk density (kg/l)
- $K_{ia} \rightarrow$ Sorptionskoefficient til luft-vand grænsefladen (cm)
- $A_{ia} \rightarrow$ Luft-vand grænsefladearealet (cm⁻¹)



Styrende processer og betydende parametre

Sorption til jord

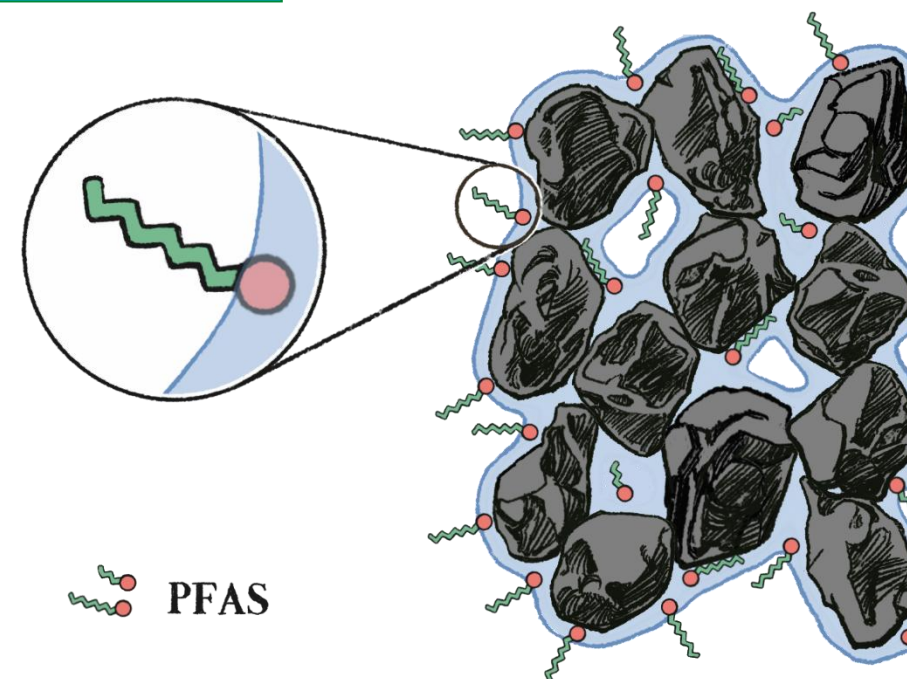
Adsorption til luft-vand grænsefladen

Retardationsfaktor

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

Relevant for
langkædede PFAS

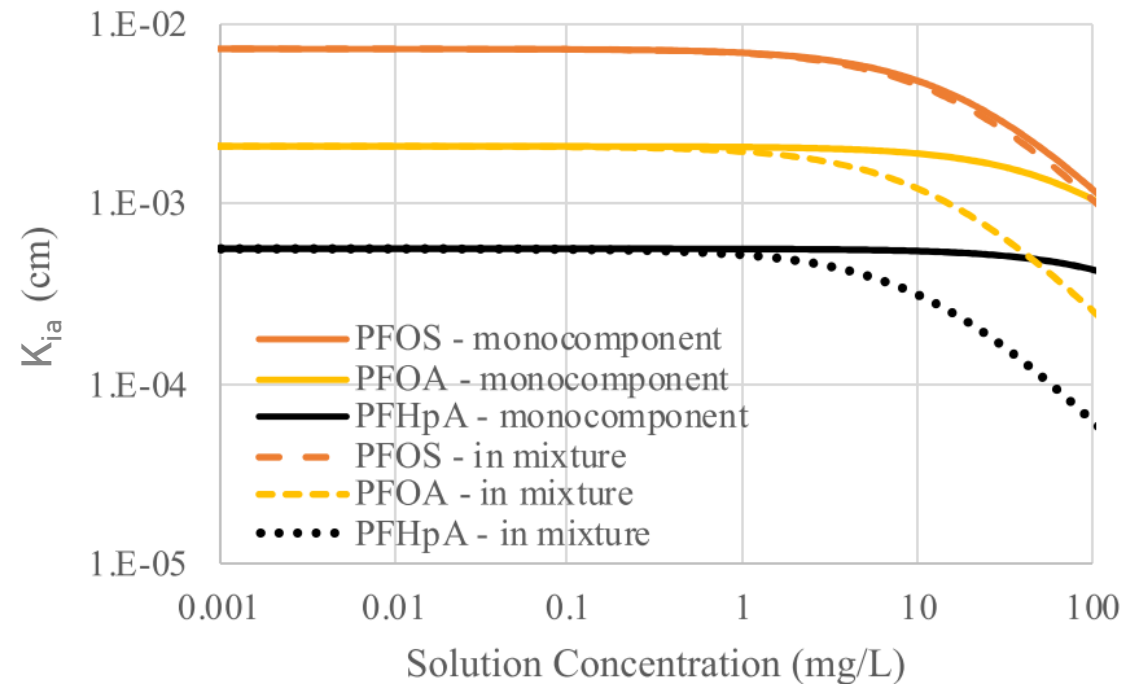
- $K_d \rightarrow$ Fordelingskoefficient til jord (l/kg)
- $\theta_w \rightarrow$ Vandindhold (-)
- $\rho_b \rightarrow$ Rumvægt - bulk density (kg/l)
- $K_{ia} \rightarrow$ Sorptionskoefficient til luft-vand grænsefladen (cm)
- $A_{ia} \rightarrow$ Luft-vand grænsefladearealet (cm⁻¹)



Sorptionskoefficienten til luft-vand grænsefladen

- Stofafhængig parameter
- Beskriver stoffernes tilbøjelighed til at binde i grænsefladen mellem luft og vand
- Overfladeaktiviteten stiger med kædelængden
- Tilbøjeligheden stiger med kædelængden

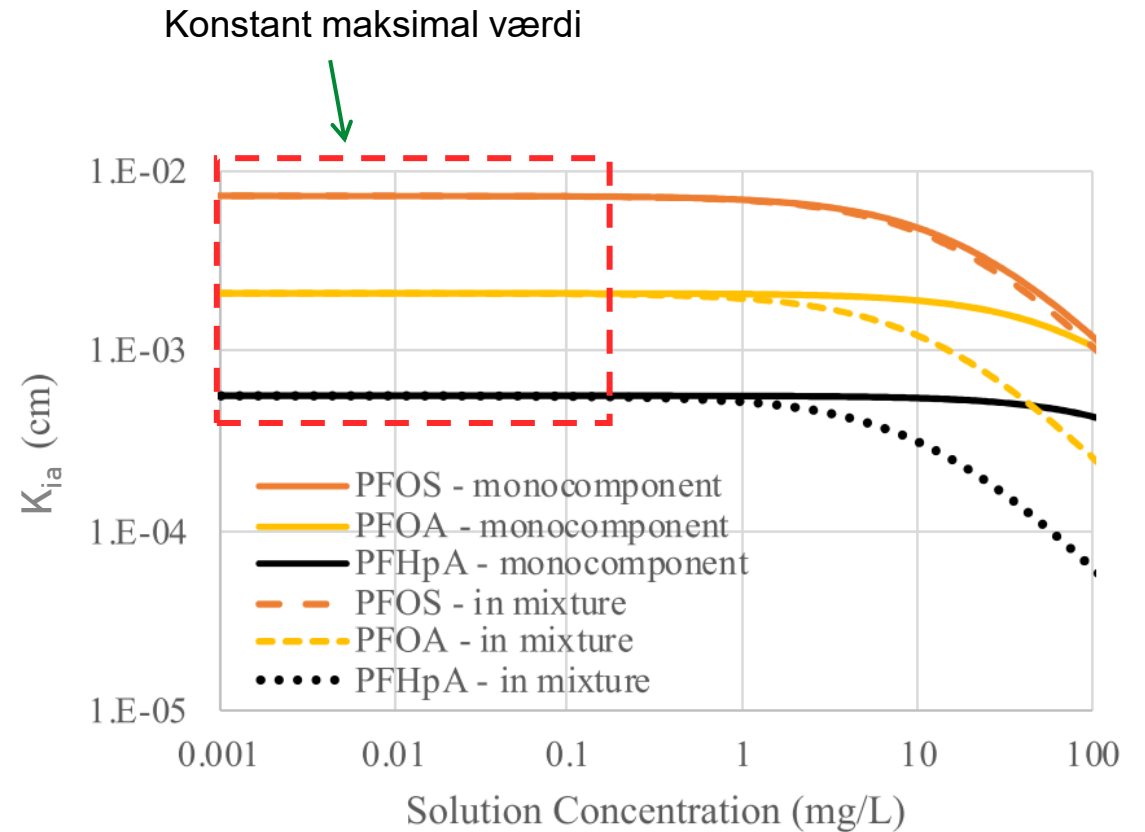
$$R = 1 + \frac{K_d \cdot \rho_b}{\theta_w} + \frac{K_{ia} \cdot A_{ia}}{\theta_w}$$



Faktorer der påvirker K_{ia}

- Koncentrationen af PFAS
 - Koncentrationsniveau i Danmark – K_{ia} kan antages at være konstant
- Tilstedeværelsen af andre PFAS i høje koncentrationer
 - Konkurrence

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



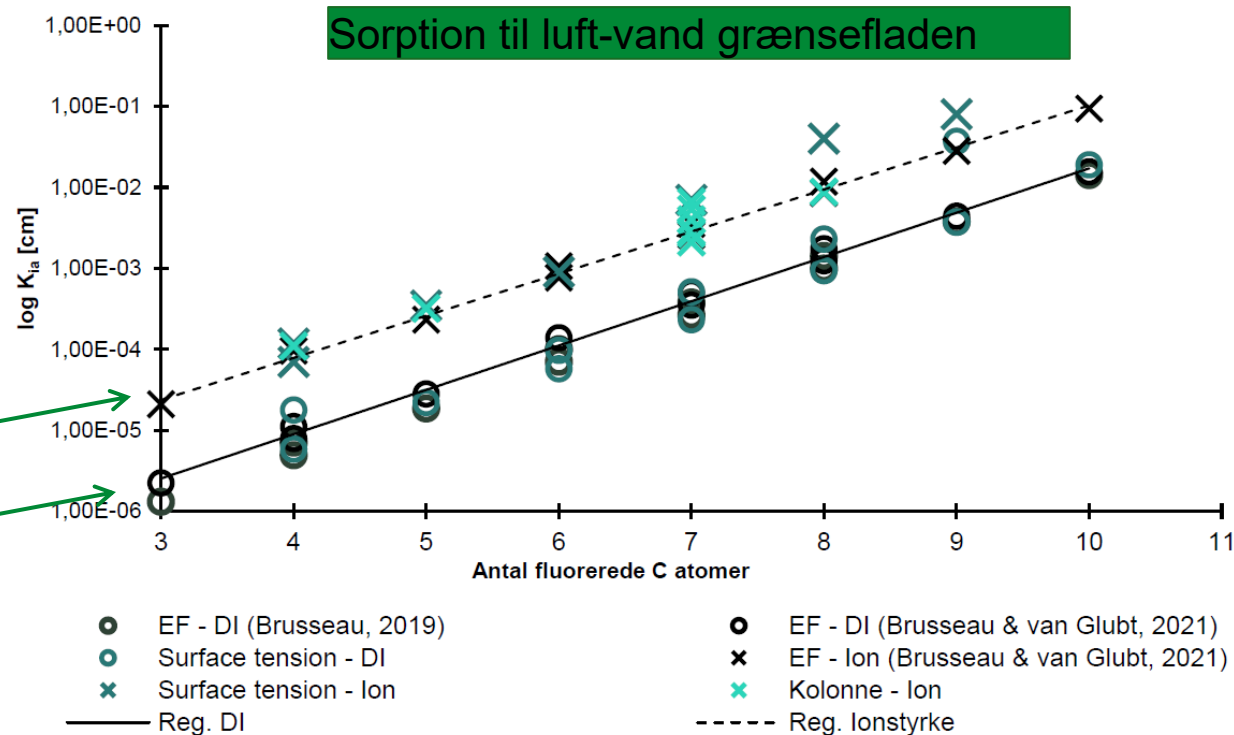
Faktorer der påvirker K_{ia}

- Ionstyrke (variationer er mindre relevant for grundvand)
 - Højere i grundvand end i demineraliseret vand
- Lineær sammenhæng med PFAS kædelængde
 - Bedste bud til estimering af K_{ia}

Typisk ionstyrke af grundvand (10-20 mM)

Deioniseret vand

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



Faktorer der påvirker K_{ia}

- Ionstyrke (variationer er mindre relevant for grundvand)
 - Højere i grundvand end i demineraliseret vand

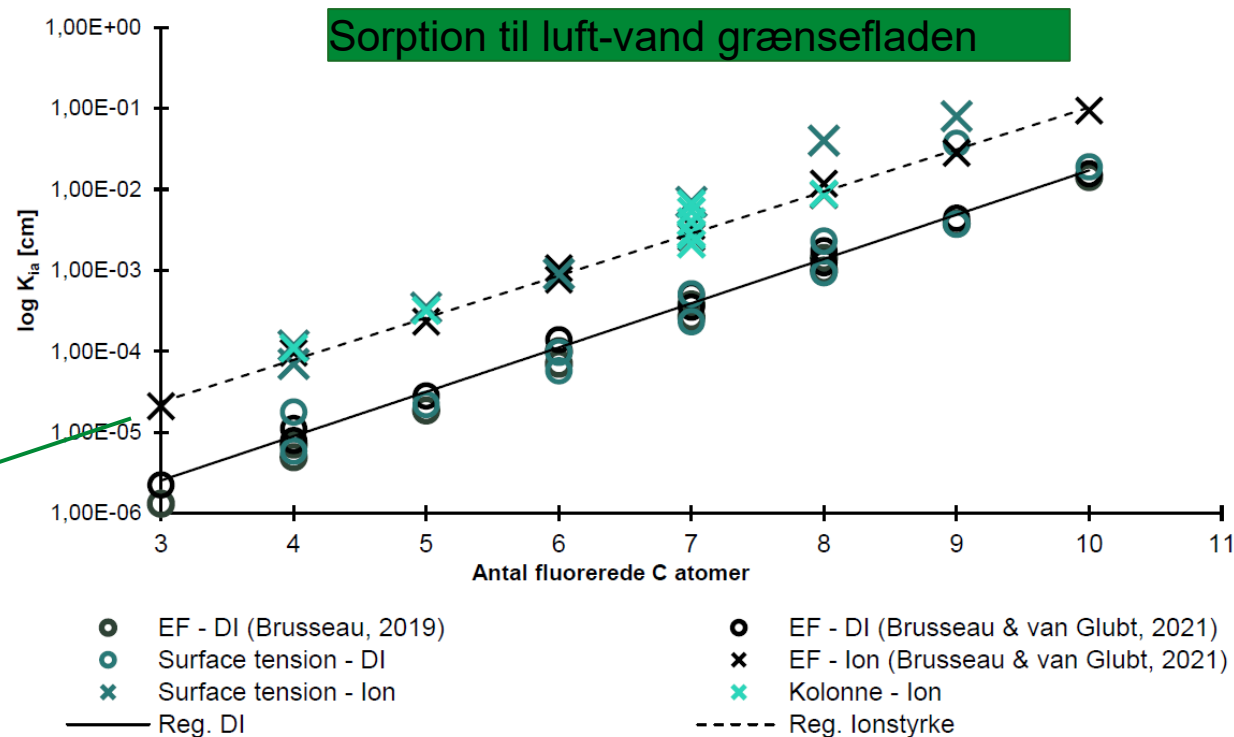
- Lineær sammenhæng med PFAS kædelængde
 - Bedste bud til estimering af K_{ia}
- Ikke alle PFAS er lige velundersøgt
 - Fokus på C4-C8

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

Brusseau & van Glubt (2021)

V_m = molære volumen [cm^3/mol]

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



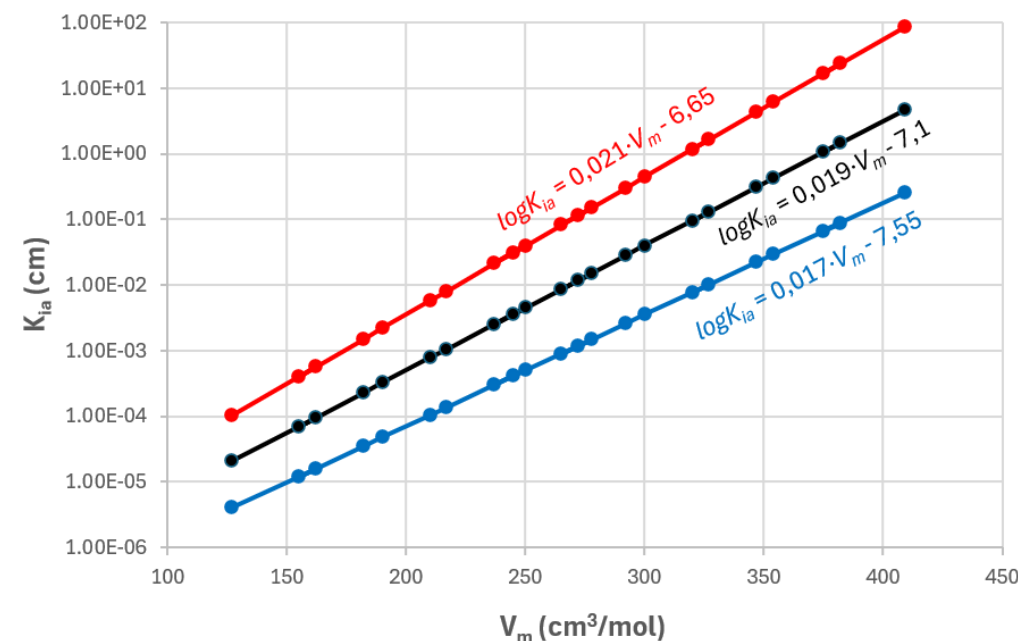
Implementering i PFASen

- Lineær sammenhæng baseret på det molære volumen
- Konstant maksimal værdi – ubetydelig konkurrence
- Ionstyrke relevant for grundvand (10-20 mM)

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

Brusseau & van Glubt (2021)

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



PFASen

Styrende processer og betydende parametre

Sorption til jord

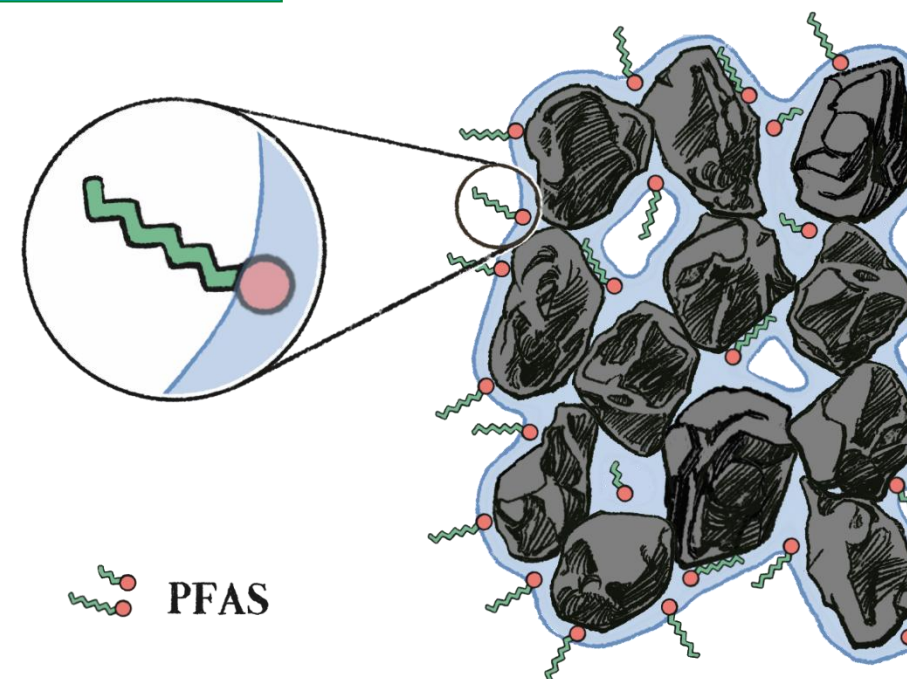
Adsorption til luft-vand grænsefladen

Retardationsfaktor

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

Relevant for
langkædede PFAS

- $K_d \rightarrow$ Fordelingskoefficient til jord (l/kg)
- $\theta_w \rightarrow$ Vandindhold (-)
- $\rho_b \rightarrow$ Rumvægt - bulk density (kg/l)
- $K_{ia} \rightarrow$ Sorptionskoefficient til luft-vand grænsefladen (cm)
- $A_{ia} \rightarrow$ Luft-vand grænsefladearealet (cm⁻¹)



Hvad er luft-vand grænsefladearealet?

- Beskriver størrelsen af overfladearealet mellem luft og vand
- Afhænger af kornstørrelsen og vandmætningen
- De højeste overfladerarealer er når:
 - Vandmætningen er lav og kornene/partiklerne er små

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

$S_w \ll 1, A_{ia} \gg 0$



$S_w < 1, A_{ia} > 0$



$S_w = 1, A_{ia} = 0$



Tre empiriske korrelationer til bestemmelse af luft-vand grænsefladearealet

1 – d_{50} (Brusseau, 2023):

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

2 – NBET (Brusseau, 2023):

$$A_{ia} = (0.83 \cdot (1 - S_w)^2 + 0.16 \cdot (1 - S_w)) \cdot (761 \cdot \log_{10}(NBSSA) - 2025)$$

$$NBSSA \left[\frac{1}{cm} \right] = NBET \left[\frac{cm^2}{g} \right] \cdot \rho_b \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

3 – Termodynamisk (Brusseau, 2023):

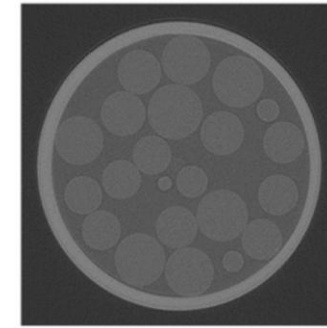
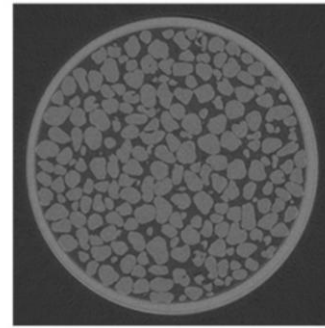
$$A_{ia} = \frac{\phi}{\sigma} \int_{S_w}^1 p_c(S_w) dS_w$$

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

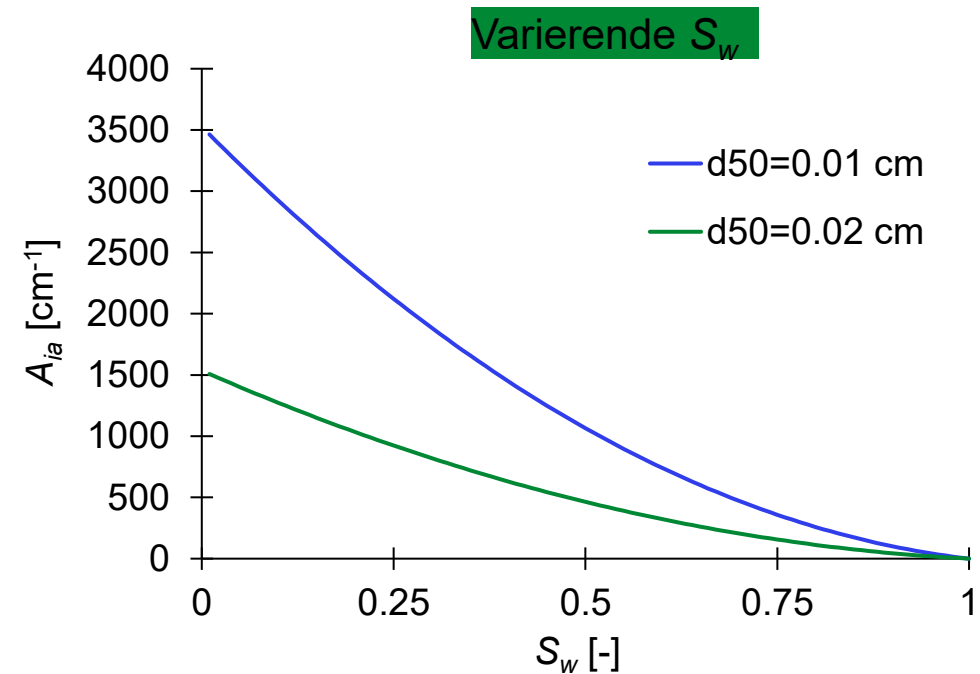
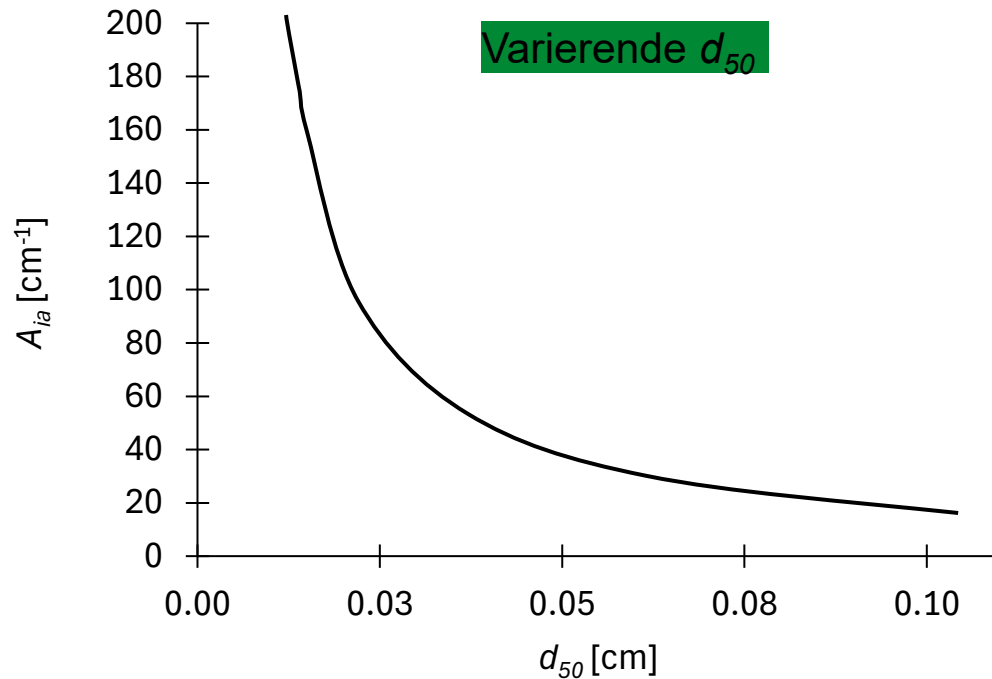
Obs!

Korrelationerne er udviklet for sand og ikke for heterogene jorde som fx moræneler

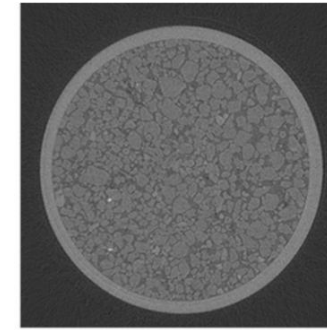
Empirisk korrelation baseret på d_{50}


 1 mm Glass Beads ($U = 1.0$)

 45/50 Sand ($U = 1.1$)

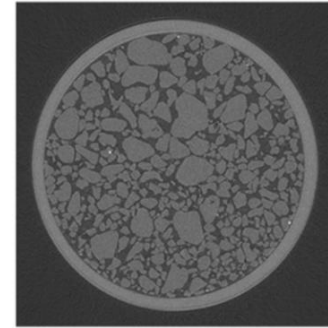
$$A_{ia} = (-2.85 \cdot S_w + 3.6) \cdot \left((1 - S_w) \cdot 3.9 \cdot d_{50}^{-1.2} \right) \quad (\text{Brusseau, 2023})$$



Empirisk korrelation baseret på NBET



70/100 Sand (U = 1.8)



Eustis Soil (U = 2.3)

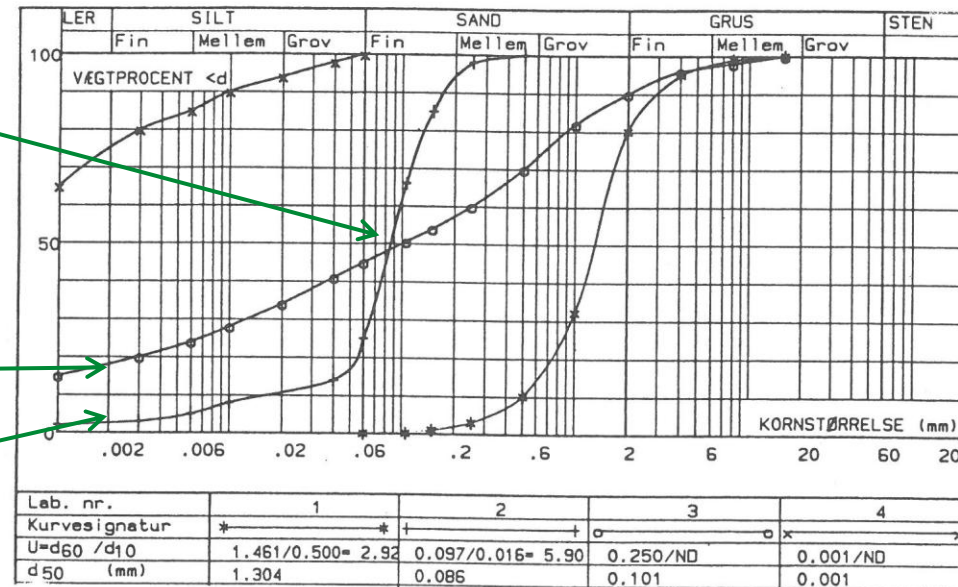
$$A_{ia} = (0.83 \cdot (1 - S_w)^2 + 0.16 \cdot (1 - S_w)) \cdot (761 \cdot \log_{10}(NBSSA) - 2025)$$

(Brusseau, 2023)

To vidt forskellige jorde, men samme d_{50}

Moræneler

Smeltevandssand



Larsen et al. (1995)

Overblik over data for danske jorde

- 79 forskellige danske jorde
 - Heraf 60 sand, 16 moræneler, 2 muld, 1 kalk
- 72 NBET målinger
- Uensformigheden af sand: 1.4 – 5
- Uensformigheden af moræneler: 3 – 9.7

Uensformighedstallet:

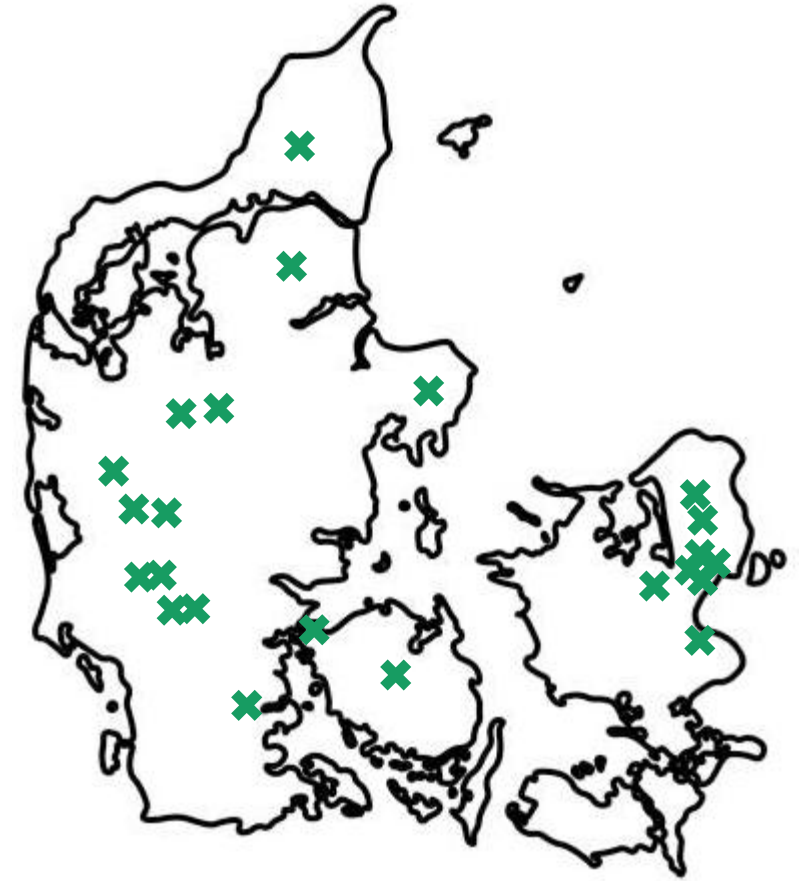
$$U = d_{60}/d_{10}$$

$U = 1 \rightarrow$ helt ensformig

$U < 2.5 \rightarrow$ Velsorteret

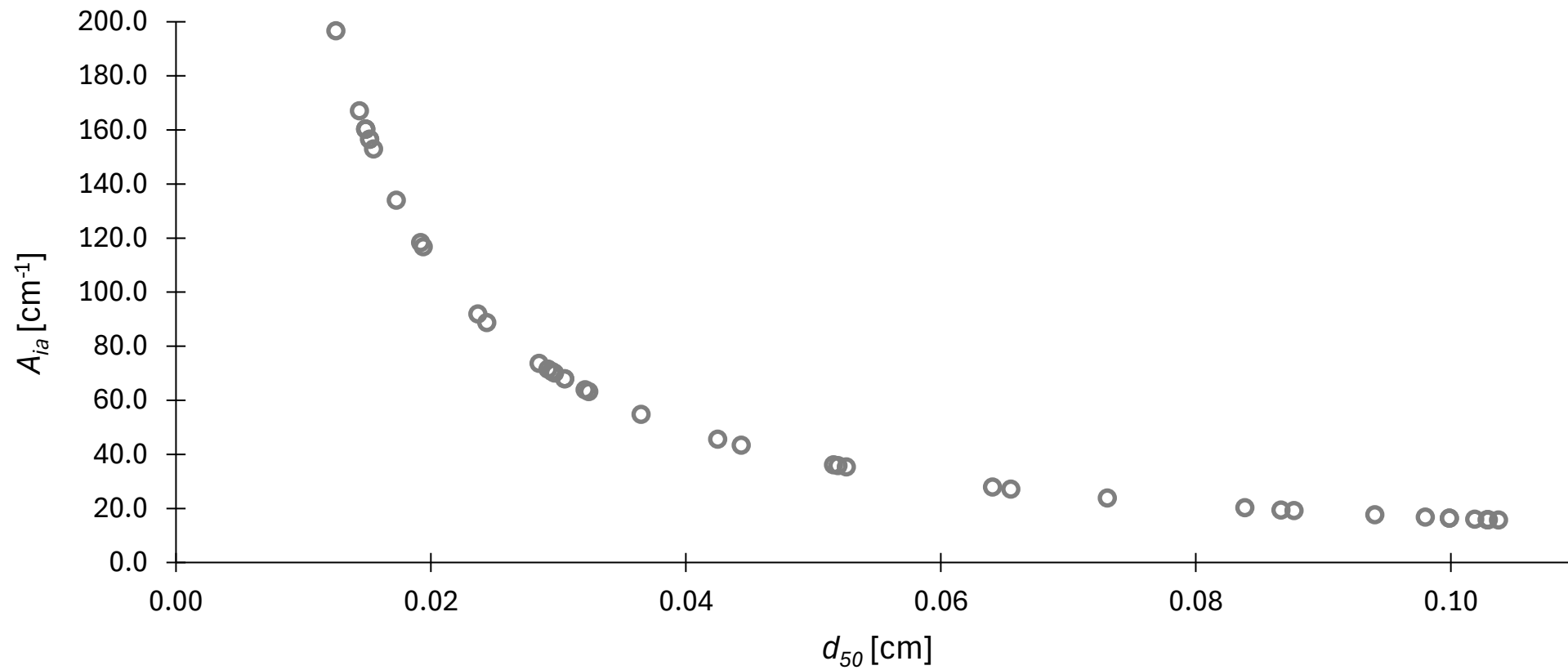
$U > 5 \rightarrow$ Velgraderet

Harremöes *et al.*, (2000)

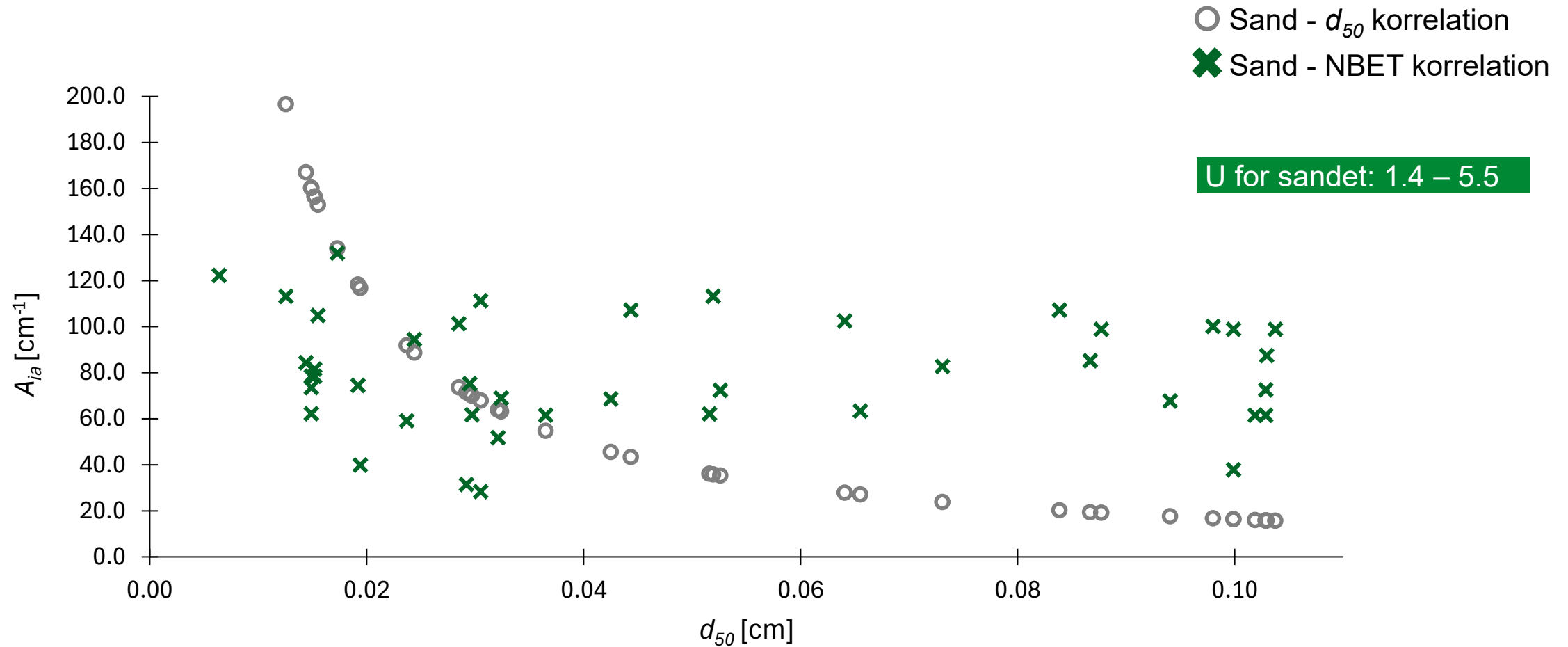


Sammenligning af A_{ia} for danske jorde ($S_w=0.8$)

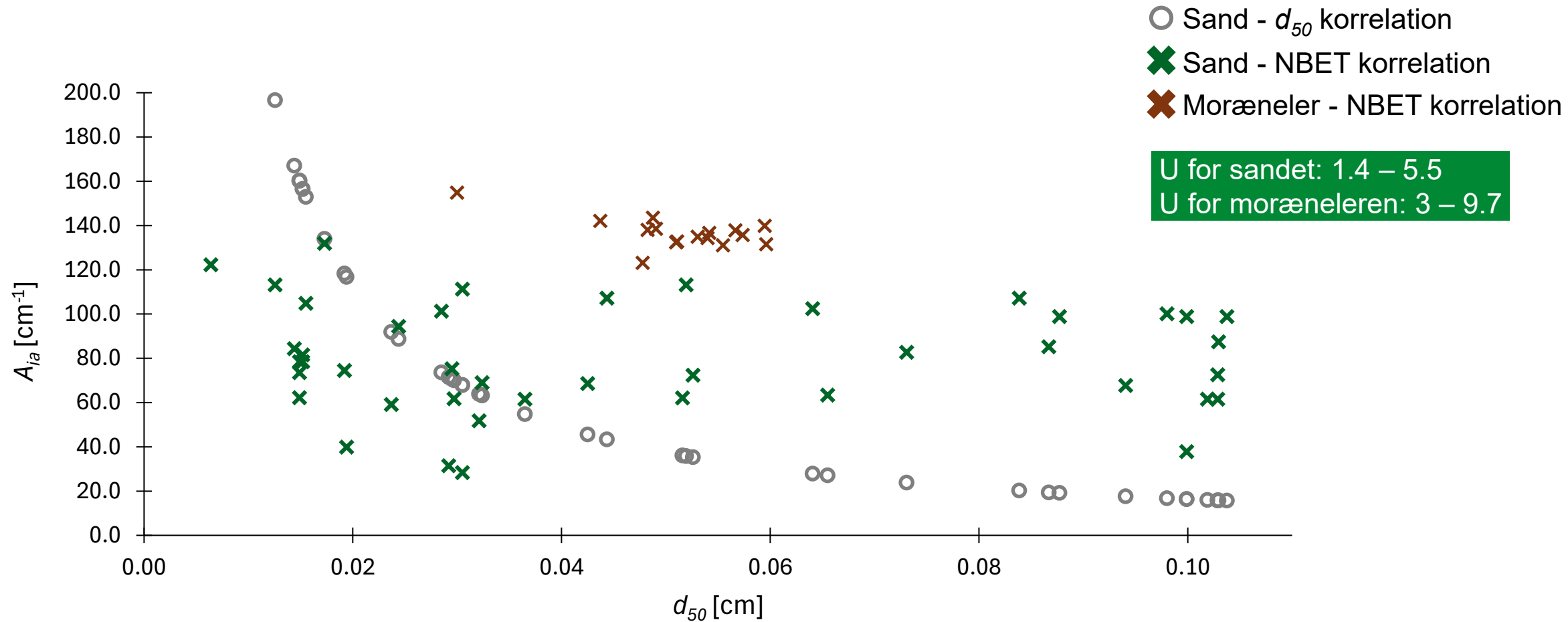
○ Sand - d_{50} korrelation



Sammenligning af A_{ia} for danske jorde ($S_w=0.8$)

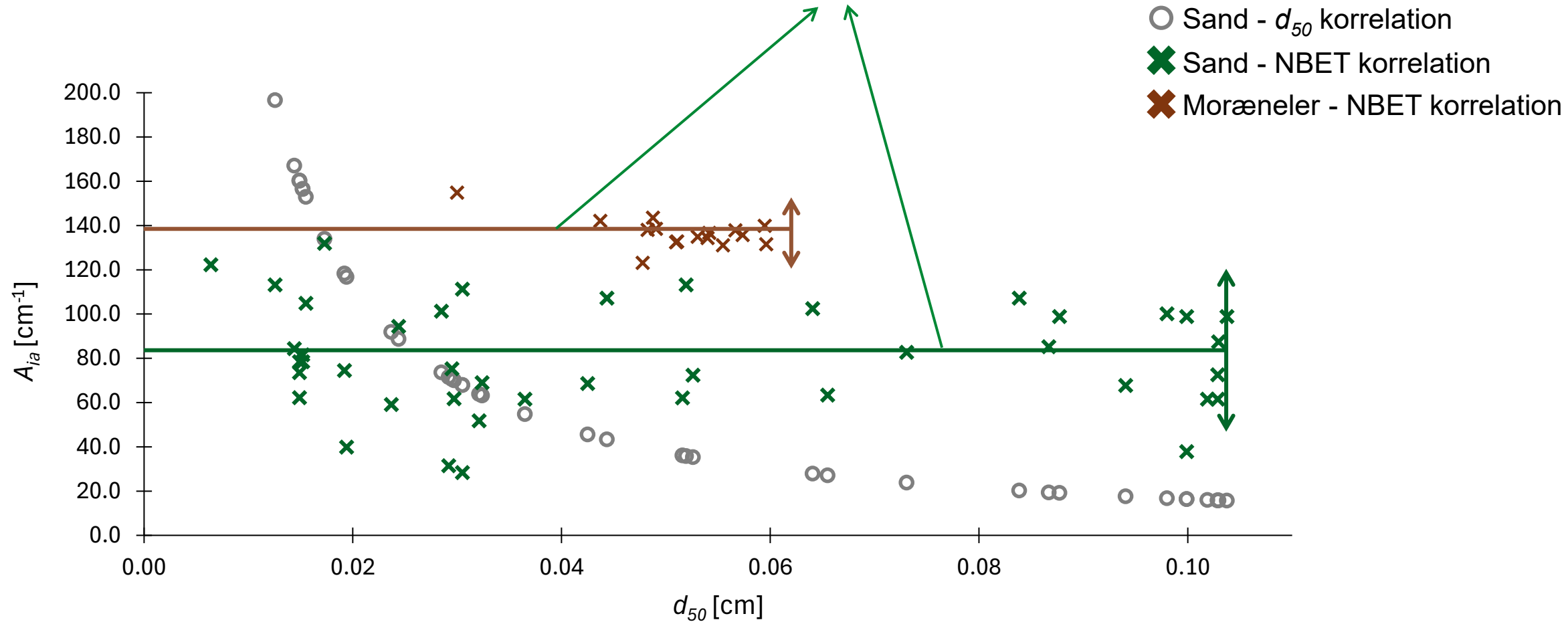


Sammenligning af A_{ia} for danske jorde ($S_w=0.8$)



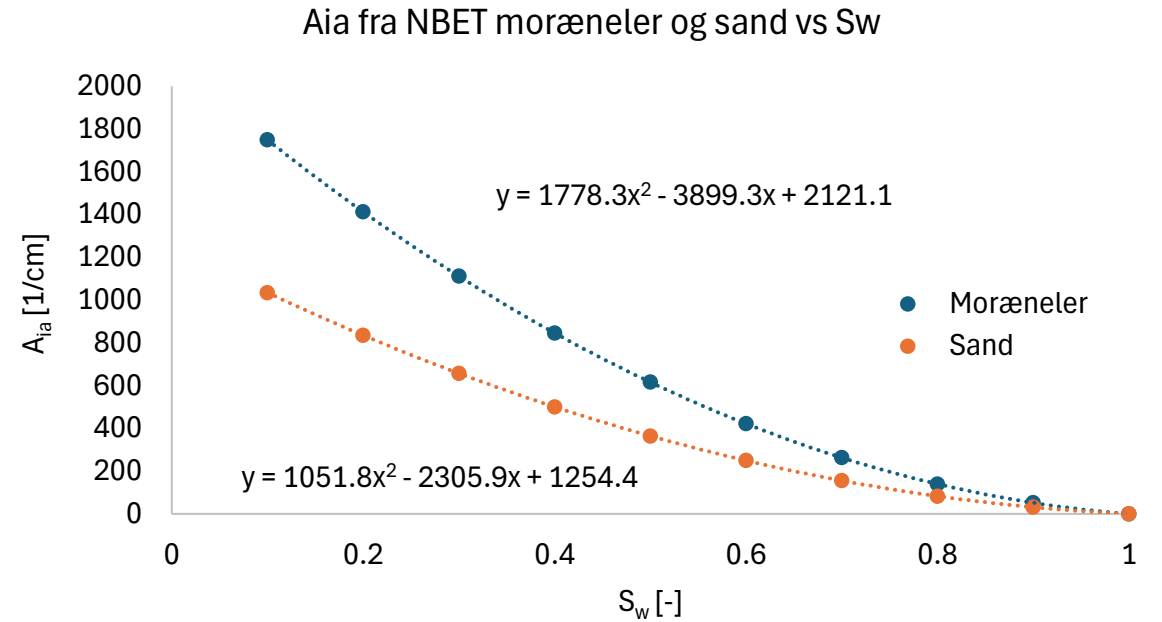
Implementering af data i NBET korrelationen

$$A_{ia} = (0.83 \cdot (1 - S_w)^2 + 0.16 \cdot (1 - S_w)) \cdot (761 \cdot \log_{10}(NBSSA) - 2025)$$



Implementering i PFASen

- Gennemsnit af NBET målinger for sand og moræneler afhængig af vandmætningen
 - Repræsenterer både velsorterede og velgraderede danske jorde (U=1-9)
- A_{ia} er højere for moræneler → flere små partikler
 - Vandmætningen er dog også ofte højere
- d_{50} korrelationen kan bruges for ensformige jorde fx homogent sand (U<2.5)



Opsummering

- For at kunne beregne fugaciteten af PFAS kræves estimering af de to “nye” parametre: K_{ia} og A_{ia}
- K_{ia} : Stofspecifik parameter $\log(K_{ia}) = 0.019 (\pm 0.002) \cdot V_m - 7.1 (\pm 0.45) \quad r^2 = 0.946$
 - Kan estimeres med empirisk korrelation baseret på stoffets molære volumen
 - Tager højde for ionstyrke af typisk grundvand, antager at koncentrationen er $<100 \mu\text{g/L}$, og at konkurrence kan negligeres
 - Antages at kunne bruges til PFAS 22
- A_{ia} : Stedsspecifik parameter der afhænger af geologien og vandmætningen
 - Baseret på den nuværende viden antages korrelationer baseret på NBET målinger for danske jorde at give det bedste estimat
 - Gennemsnitsværdier for sand og moræneler er implementeret i PFASen
 - PFASen opdateres i takt med at vi får mere viden

Tak for opmærksomheden – Spørgsmål?

Litteraturhenvisning:

- Brusseau, M. L. (2023). Determining air-water interfacial areas for the retention and transport of PFAS and other interfacially active solutes in unsaturated porous media. *Science of the Total Environment*, 884(April), 163730. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163730>
- Brusseau, M. L., Araujo, J. B., Narter, M., Marble, J. C., & Bigler, M. (2024). Microtomographic Measurements of Total Air-Water Interfacial Areas for Soils. *Water Resources Research*, 60(5). <https://doi.org/10.1029/2023WR036039>
- Harremöes *et al.*, (2000). Lærebog i Geoteknik, bd. 1, 5. udgave, Harremöes, Poul; Ovesen, Krebs; Jacobsen, Moust, Polyteknisk Forlag, 2000, ISBN: 87-502-0577-3
- Morsing, L., Tsitonaki, K., Dyreborg, S., Mosthaf, K., Hjorth, R., Fjordbøge, A. S., Badsberg Jensen, B., Baun, A., & Bjerg, P. L. (2025). Konceptuel model for transport og skæbne af PFAS ved forurenede grunde (2286).
- Morsing, L., & Petersen, T. E. L. (2024). Assessment of parameters for transport and distribution of PFAS in the unsaturated and saturated zone of a sandy aquifer, Msc. Thesis
- Silva, J. A. K., Martin, W. A., & McCray, J. E. (2021). Air-water interfacial adsorption coefficients for PFAS when present as a multi-component mixture. *Journal of Contaminant Hydrology*, 236. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2020.103731>