



UPPSALA
UNIVERSITET

UPTEC W 17 026

Examensarbete 30 hp
Augusti 2017

PFAS i mark och grundvatten

En inventering och utvärdering av existerande
och potentiella saneringsmetoder

Anders Karlsson

REFERAT

PFAS i mark och grundvatten - En inventering och utvärdering av existerande och potentiella saneringsmetoder

Anders Karlsson

Per- och polyfluorerade alkylsubstanser (PFAS) är en grupp fluorerade föreningar varav vissa har visats ha toxiska, persistenta och bioackumulerande egenskaper. PFAS är allmänt motståndskraftiga mot termisk-, kemisk- och biologisk nedbrytning vilket gör saneringen av grundvatten och mark förorenat med PFAS komplex.

Detta examensarbete består av en sammanställning av totalt tio olika kommersiellt tillgängliga saneringsmetoder och saneringsmetoder under utveckling för mark och grundvatten förorenade med PFAS. Examensarbetet har formen av en litteraturstudie. Behandlade saneringsmetoder är för grundvatten filtrering med aktivt kol, nanofiltrering, omvänd osmos och sorbent samt destruktion med kemisk oxidation och sonokemisk nedbrytning. För mark behandlas saneringsmetoderna termisk desorption och jordtvätt vilka är koncentrations- och extraktionsmetoder, destruktionsmetoden förbränning samt immobilisering genom stabilisering och solidifiering.

Omvänd osmos och sonokemisk nedbrytning ansågs vara de bäst lämpade saneringsmetoderna för grundvatten förorenat med PFAS. Omvänd osmos är en kommersiellt tillgänglig metod och har utifrån resultat presenterade i studier, i huvudsak i labbskala, varit den filtreringsmetod med störst avskiljning. Omvänd osmos har även visat förmåga att avskilja ett brett spektrum av olika PFAS. Sonokemisk nedbrytning är en destruktionsmetod som i laborativa studier visat god förmåga att destruera PFAS löst i vatten. Metoden är innovativ men den begränsade forskning som har utförts har indikerat att metoden har potential.

För mark ansågs jordtvätt vara den saneringsmetod för PFAS med störst potential. Jordtvätt visade förmåga att reducera vissa PFAS i förorenad mark. Huruvida jordtvätt kommer ha förmågan att reducera ett brett spektrum av PFAS är dock ännu ej fastställt. Även termisk desorption anses ha potential men då inga studier har genomförts om termisk desorption av mark förorenad med PFAS är det svårt att dra några klara slutsatser. Utifrån arbetet rekommenderas vidare forskning om omvänd osmos, sonokemisk nedbrytning och jordtvätt.

Nyckelord: PFAS, perfluorerade alkylsubstanser, polyfluorerade alkylsubstanser, saneringsmetoder, sanering, förorenad mark, grundvatten

Institutionen för mark och miljö, Sveriges lantbruksuniversitet

ABSTRACT

PFAS in soil and groundwater – A review of existing and potential remediation methods

Anders Karlsson

Per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) are a group of fluorinated compounds of which some have been shown to be toxic, persistent and bioaccumulative. PFASs are generally considered resistant to thermal, chemical and biological degradation which complicates remediation of soil and groundwater contaminated with PFAS.

This work consists of a review of ten different commercially available and innovative remediation methods for soil and groundwater contaminated with PFAS. The reviewed remediation methods for groundwater are chemical oxidation, sonochemical degradation and filtration with active carbon, nanofiltration, reverse osmosis and resins. The soil remediation methods being considered are thermal desorption, soil washing, incineration and stabilization and solidification.

Reverse osmosis and sonochemical degradation was concluded to be the most suited remediation methods for contaminated groundwater. Reverse osmosis is a commercially available method. Based on the considered lab-scale studies reverse osmosis showed the greatest rejection of the different filtration methods and was shown to be effective for a wide array of different PFASs. Sonochemical degradation demonstrated the ability to destroy a wide array of PFASs. The method is innovative of which the limited research done in lab-scale studies indicating that the method has potential.

Soil washing was considered to have the biggest potential for remediating soils. Soil washing has been shown to have the ability to reduce certain PFASs in contaminated soil. Whether soil washing will have the ability to reduce a wide array of PFASs is, however, still to be determined. Thermal desorption is also thought to have potential. However, since no studies have been done about thermal desorption of PFASs it is difficult to draw any clear conclusions. On the basis of these results further research is recommended for reverse osmosis, sonochemical degradation and soil washing here identified to have the greatest potential.

Keywords: PFAS, perfluorinated alkyl substances, polyfluorinated alkyl substances, remediation methods, contaminated soil, groundwater

Department of Soil and Environment, Swedish University of Agricultural Sciences

FÖRORD

Det här examensarbetet motsvarar 30 hp och är utfört som en del av Civilingenjörsprogrammet i miljö- och vattenteknik vid Uppsala universitet och Sveriges lantbruksuniversitet.Handledare var Michael Pettersson, miljökemist och teknisk doktor vid avdelningen för markmiljö, Statens geotekniska institut. Ämnesgranskare var Dan Berggren Kleja, professor vid Institutionen för mark och miljö, Sveriges lantbruksuniversitet. Examinator för examensarbetet var Fritjof Fagerlund, universitetslektor vid Institutionen för geovetenskaper, Luft-, vatten- och landskapslära, Uppsala universitet.

Jag vill framförallt tacka min ämnesgranskare Dan Berggren Kleja och min handledare Michael Pettersson för all återkoppling och hjälp jag har fått under examensarbetets gång. Tack till Sveriges geotekniska institut som låtit mig arbeta med detta examensarbete. Jag vill även tacka Svevia som delat med sig av och låtit mig reproducera resultat från deras försök och då framförallt Angelica Allansson, projektingenjör vid Svevia, som tagit sig tid att svara på mina frågor.

POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING

Vilken metod är bäst för att rena grundvatten och mark förorenade med PFAS?

Perfluorerade och polyfluorerade alkylsubstanser, PFAS, är långlivade föroreningar som är svåra att ta bort när de hamnat i miljön. Det är därför viktigt att hitta metoder för att rena grundvatten och mark från PFAS. För att ta reda på vilka de bäst lämpade metoderna är har tio metoder för att rena förorenad mark och grundvatten jämförts. Utifrån jämförelsen anses de bäst lämpade metoderna vara jordtvätt för förorenad mark och för förorenat grundvatten anses filtreringstekniken omvänd osmos och ljudbehandlingen sonokemisk nedbrytning vara de bäst lämpade.

Det har under de senaste åren rapporterats flera gånger i media om hur föroreningen PFOS hittats i dricksvatten på platser som Kallinge, Uppsala och Tullinge. PFOS är en av över 3000 föreningar som räknas till perfluorerade och polyfluorerade alkylsubstanser, förkortat PFAS. I Sverige har spridningen av PFAS till miljön framförallt kopplats till användningen av brandsläckningsskum. PFAS är en diversifierad grupp föroreningar vilka alla har gemensamt att de innehåller fluor och vissa av dem har visats vara farliga för människor och miljön. PFAS är svåra att förstöra med kemiska processer, med värme och genom biologisk nedbrytning. Detta gör PFAS långlivade i miljön och svåra att ta bort. PFAS kan hamna i vårt dricksvatten och vara skadlig i miljön vilket gör det viktigt att hitta ett sätt att ta bort PFAS.

För att ta reda på hur man bäst tar bort PFAS har sex olika saneringsmetoder för grundvatten och fyra för mark utvärderats. Hur bra de olika saneringsmetoderna är på att ta bort PFAS undersöktes genom att samla information från över 100 forskningsrapporter och väga samman de olika resultaten. Vilken metod som var bäst bestämdes utifrån hur väl de tar bort olika typer av PFAS, hur dyra de är och om metoden idag är tillgänglig på marknaden.

Utifrån allt material ansågs filtreringstekniken omvänd osmos och ljudbehandlingen sonokemisk nedbrytning vara de mest lovande teknikerna att ta bort PFAS från grundvatten. Omvänd osmos är filtrering genom mycket täta membranfilter vilka tar bort föroreningarna genom bland annat att sila bort föroreningen. Sonokemisk nedbrytning är en ny och relativt obeprövad metod där det förorenade vattnet bestrålas med ljud med mycket hög frekvens. Ljudet gör att små bubblor bildas och föroreningarna i vattnet samlas i och på dessa bubblor. När bubblorna sedan brister alstras under extremt kort tid temperaturer på tusentals grader och mycket höga tryck i och på bubblan vilka förstör föroreningen som samlats där. Båda metoderna har uppvisat förmågan att kunna minska halten PFAS kraftigt samt har visats kunna ta bort många olika typer av PFAS.

För förorenad mark var slutsatsen att metoden jordtvätt är bäst lämpad. Jordtvätt har i ett stort försök lyckats ta bort ett par olika PFAS, bland annat PFOS. Jordtvätt är en metod där marken tvättas med vatten och genom olika processer separerar jordtvätt ren jord från den förorenade och på så vis minskar mängden föroreningar i jorden och mängden förorenad jord. Fler försök med jordtvätt är nödvändiga för att ta reda på hur väl den fungerar men utifrån jämförelserna med de andra tre metoderna anses den lämpligast.

Även en metod som heter termisk desorption anses ha potential för att sanera PFAS i mark. Termisk desorption är en metod där marken värms upp så att PFAS förångas vilket gör att man sedan kan suga upp dem som gaser. Denna metod har ännu inte testats för mark förorenad med PFAS men resultat pekar på att den ändå har potential att fungera.

Förhoppningen är att dessa slutsatser ska kunna ligga till grund för vidare forskning om sanering av PFAS. Dessa metoder är de med störst potential och är därmed de mest intressanta att forska mera om. Förhoppningsvis kommer någon av dessa metoder kunna användas vid framtida saneringar av mark och grundvatten och på så vis vara till hjälp att få bort skadliga PFAS från vår miljö!

ORDLISTA OCH FÖRKORTNINGAR

AC	Aktivt kol
PFOSA	Perfluoroktansulfonamid
FTOH	Fluortelomer
GAC	Granulärt aktivt kol
ISCO	Kemisk oxidation in situ
NF	Nanofiltrering
PAC	Pulveriserat aktivt kol
PCB	Polyklorerade bifenyl
PFAA	Perfluorerade alkylsyror
PFAS	Per- och polyfluorerade alkylsubstanser
PFBA	Perfluorbutansyra
PFBS	Perfluorbutansulfonat
PFCA	Perfluoralkyl karboxylsyra
PFDA	Perfluordekansyra
PFDS	Perfluordekansulfonat
PFHpA	Perfluorheptansyra
PFHpS	Perfluorheptansulfonat
PFHxA	Perfluorhexansyra
PFHxS	Perfluorhexansulfonat
PFNA	Perfluornonansyra
PFOA	Perfluoroktansyra
PFOS	Perfluoroktansulfonat
PFPeA	Perfluorpentansyra
PFPeS	Perfluorpentansulfonat
PFPrA	Perfluorpropansyra
PFSA	Perfluoralkyl sulfonsyra
PFUnDA	Perfluorundekansyra
PTFE	Polytetrafluoreten
RO	Omvänd osmos

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

REFERAT	i
ABSTRACT	ii
FÖRORD.....	iii
POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING.....	iv
ORDLISTA OCH FÖRKORTNINGAR	vi
1 Inledning	1
1.1 Syfte och frågeställningar	1
1.2 Avgränsningar.....	2
2 Bakgrund.....	3
2.1 PFAS	3
2.1.1 Kemisk uppbyggnad	3
2.1.2 Fysikaliska- och kemiska egenskaper	7
2.1.3 Miljökemi och biologiska effekter.....	12
2.1.4 Tillverkning och användning	12
2.2 Saneringsmetoder.....	14
2.2.1 Koncentrations- och extraktionsmetoder	14
2.2.1.1 Grundvattenpumpning och behandling.....	14
2.2.2 Destruktionsmetoder	15
2.2.3 Immobiliseringsmetoder	15
2.3 Koceptuell modell.....	15
3 Metod.....	17
3.1 sökstrategi	17
3.1.1 Källtyper	17
3.2 Databaser.....	17
4 Resultat Grundvatten.....	18
4.1 Koncentrations- och extraktionsmetoder	18
4.1.1 Aktivt kol	18
4.1.1.1 Saneringsmetoden i det allmänna fallet	18
4.1.1.2 Saneringsmetoden gällande PFAS	18
4.1.1.3 Resultat från tester av saneringsmetoden för PFAS	20
4.1.1.4 Saneringsmetodens status idag med avseende på PFAS.....	22

4.1.2	Nanofiltrering.....	23
4.1.2.1	Saneringsmetoden i det allmänna fallet	23
4.1.2.2	Saneringsmetoden gällande PFAS	24
4.1.2.3	Resultat från tester av saneringsmetoden för PFAS	25
4.1.2.4	Saneringsmetodens status idag med avseende på PFAS.....	26
4.1.3	Omvänd osmos.....	27
4.1.3.1	Saneringsmetoden i det allmänna fallet	27
4.1.3.2	Saneringsmetoden gällande PFAS	27
4.1.3.3	Resultat från tester av saneringsmetoden för PFAS	28
4.1.3.4	Saneringsmetodens status idag med avseende på PFAS.....	29
4.1.4	Sorbent	29
4.1.4.1	Saneringsmetoden i det allmänna fallet	29
4.1.4.2	Saneringsmetoden gällande PFAS	30
4.1.4.3	Resultat från tester av saneringsmetoden för PFAS	31
4.1.4.4	Saneringsmetodens status idag med avseende på PFAS.....	33
4.2	Destruktionsmetoder	33
4.2.1	Kemisk oxidation	33
4.2.1.1	Saneringsmetoden i det allmänna fallet	33
4.2.1.2	Saneringsmetoden gällande PFAS	35
4.2.1.3	Resultat från tester av saneringsmetoden för PFAS	35
4.2.1.4	Saneringsmetodens status idag med avseende på PFAS.....	38
4.2.2	Sonokemisk nedbrytning	38
4.2.2.1	Saneringsmetoden i det allmänna fallet	38
4.2.2.2	Saneringsmetoden gällande PFAS	39
4.2.2.3	Resultat från tester av saneringsmetoden för PFAS	41
4.2.2.4	Saneringsmetodens status idag med avseende på PFAS.....	42
5	Resultat Mark.....	43
5.1	Koncentrations- och extraktionsmetoder	43
5.1.1	Termisk desorption	43
5.1.1.1	Saneringsmetoden i det allmänna fallet	43
5.1.1.2	Saneringsmetoden gällande PFAS	44

5.1.1.3	Resultat från tester av saneringsmetoden för PFAS	44
5.1.1.4	Saneringsmetodens status idag med avseende på PFAS.....	44
5.1.2	Jordtvätt.....	45
5.1.2.1	Saneringsmetoden i det allmänna fallet	45
5.1.2.2	Saneringsmetoden gällande PFAS	46
5.1.2.3	Resultat från tester av saneringsmetoden för PFAS	47
5.1.2.4	Saneringsmetodens status idag med avseende på PFAS.....	48
5.2	Destruktionsmetoder	50
5.2.1	Förbränning.....	50
5.2.1.1	Saneringsmetoden i det allmänna fallet	50
5.2.1.2	Saneringsmetoden gällande PFAS	50
5.2.1.3	Resultat från tester av saneringsmetoden för PFAS	51
5.2.1.4	Saneringsmetodens status idag med avseende på PFAS.....	52
5.3	Immobiliseringsmetoder	52
5.3.1	Stabilisering och solidifiering	52
5.3.1.1	Saneringsmetoden i det allmänna fallet	52
5.3.1.2	Saneringsmetoden gällande PFAS	53
5.3.1.3	Resultat från tester av saneringsmetoden för PFAS	53
5.3.1.4	Saneringsmetodens status idag med avseende på PFAS.....	54
6	Diskussion	55
6.1	Grundvatten.....	55
6.1.1	Koncentrations- och extraktionsmetoder	55
6.1.1.1	Aktivt kol	55
6.1.1.2	Nanofiltrering.....	55
6.1.1.3	Omvänd osmos.....	56
6.1.1.4	Sorbent	56
6.1.2	Destruktionsmetoder	57
6.1.2.1	Kemisk oxidation	57
6.1.2.2	Sonokemisk nedbrytning	58
6.2	Mark.....	58
6.2.1	Koncentrations- och extraktionsmetoder	58

6.2.1.1	Termisk desorption	58
6.2.1.2	Jordtvätt.....	59
6.2.2	Destruktionsmetoder	59
6.2.2.1	Förbränning.....	59
6.2.3	Immobiliseringsmetoder	60
6.2.3.1	Stabilisering och solidifiering	60
6.3	Sammanfattning av diskussion	61
7	Slutsatser.....	62
7.1	Behov av framtida forskning	64
8	Referenser	65

1 INLEDNING

Per- och polyfluorerade alkylsubstanser (PFAS) är ett samlingsnamn för en grupp föreningar till vilken åtminstone 3000 föreningar räknas (Kemikalieinspektionen, 2015). Gemensamt för dessa föreningar är att de utgörs av i någon grad fluorerade kolföreningar och har egenskaper som gör dem termiskt (Kissa, 2001, p 82), kemiskt (Martin *et al.*, 2003b) och biologiskt stabila (Kissa, 2001, pp 459–461).

Historiskt har PFAS producerats och använts sedan i början av 1950-talet (Krafft & Riess, 2015). PFAS egenskaper gör dem mycket användningsbara i ett stort antal typer av produkter såsom elektronikprodukter, brandsläckningsskum och impregnering av papper och textilier (Kemikalieinspektionen, 2015). Det diversifierade och utbredda användandet har gett upphov till ett stort antal potentiella källor för PFAS att spridas till miljön och ett stort antal PFAS har sedermera detekterats (Buck *et al.*, 2011; Kemikalieinspektionen, 2015; Krafft & Riess, 2015).

På 1970-talet fann Ubel *et al.* (1980) perfluoroktansyra (PFOA), en typ av PFAS, i blodet på människor som arbetade på en fabrik som tillverkade PFAS. År 2001 beskrev Giesy & Kannan (2001) hur de, för första gången, detekterat perfluoroktansulfonat (PFOS) i djur tagna från globalt spridda miljöer. De globalt spridda miljöerna utgjordes dels av mer industrialiserade områden som Östersjön och de stora sjöarna i Nord Amerika samt från polarregionerna. År 2001 upptäckte Hansen *et al.* (2001) PFOS i mänskligt serum. Enligt Buck *et al.* (2011) har forskningen sedan nämnda upptäckter ökat kraftigt inom området och år 2011 publicerades över 400 artiklar som behandlade PFAS.

PFAS har egenskaper som gör dem persistenta, toxiska och bioackumulativa vilket har medfört att PFAS kopplats till miljö- och hälsoproblem under de senaste åren (Kemikalieinspektionen, 2015).

PFAS egenskaper medför att sanering av förorenat grundvatten och mark blir komplex och forskningen kring möjliga saneringsmetoder är begränsad. Detta arbete ska därför inventera och sammanställa saneringsmetoder för mark och grundvatten förorenat med PFAS. Inventeringen innefattar kartläggning av saneringsmetoder som använts kommersiellt både nationellt och internationellt samt innovativa metoder.

1.1 SYFTE OCH FRÅGESTÄLLNINGAR

Rapporten syftar till att ta fram och presentera en aktuell sammanställning av de metoder som är kommersiellt tillgängliga samt de metoder som är under utveckling för sanering av mark och grundvatten förorenat med per- och polyfluorerade alkylsubstanser (PFAS). Antalet metoder som ska behandlas är begränsat och hur urvalet av metoder ska utföras presenteras i avsnitt 1.2 Avgränsningar. Metodernas potential ska utvärderas och med ambitionen att arbetet ska vara till hjälp vid fortsatt forskning gällande saneringsmetoder för PFAS.

För att uppnå syftet ska rapporten försöka ge svar på följande frågor:

- Vilka egenskaper hos PFAS påverkar sanering?
- Hur fungerar saneringsmetoderna för mark och grundvatten förorenat med PFAS?
- Vilket saneringsresultat för PFAS uppnås med saneringsmetoderna?
- I vilket stadie är forskningen om de olika saneringsmetoderna (labbskala, pilotskala eller fullskala)?
- Är saneringsmetoderna teknisk tillämpbara och vilken kostnad medför de olika saneringsmetoderna vid sanering av PFAS?

1.2 AVGRÄNSNINGAR

Antalet saneringsmetoder som behandlas i detta arbete begränsades av omfattningen av examensarbetet. Ett urval gjordes bland de saneringsmetoder som ansågs relevanta med avsikten att presentera en bred bild av forskningsläget. Dels valdes saneringsmetoder utifrån tillämpbarhet för grundvatten och för mark. Urvalet gjordes även utifrån att saneringsmetoder klassade som koncentrations- och extraktionsmetoder, destruktionsmetoder och för mark även immobiliseringsmetoder skulle behandlas. Utifrån detta valdes tio saneringsmetoder som tillsammans ger en bred bild av de olika möjligheterna till sanering av mark och grundvatten förorenat med PFAS.

Schaktning och deponering är en vanlig åtgärdsmetod för förorenade massor men anses inte vara ett hållbart alternativ gällande massor förorenade med PFAS. Busch *et al.* (2010) har i en studie påvisat PFAS i lakvatten från deponier och då PFAS är persistenta kan de förbli i deponimassorna under lång tid. Schaktning med efterföljande deponering kommer därmed inte vara en av de tio saneringsmetoder som behandlas i detta arbete.

2 BAKGRUND

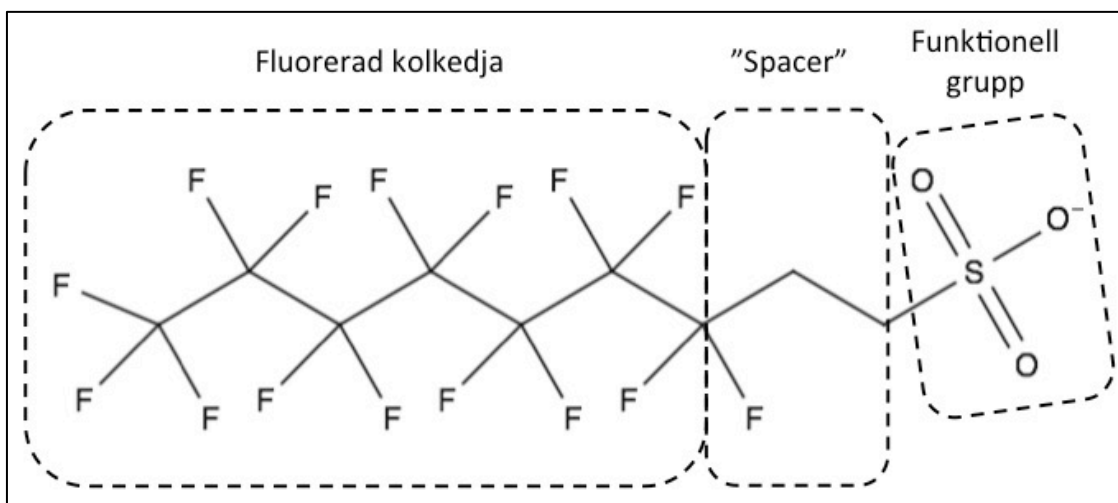
2.1 PFAS

Per- och polyfluorerade alkylsubstanser (PFAS) är fluorerade alifatiska föreningar av olika storlek där väte (H) på alifatiska föreningar har helt eller delvis substituerats mot fluor (F) (Buck *et al.*, 2011).

PFAS innefattar enligt Kemikalieinspektionen (2015) bedömning åtminstone 3000 olika föreningar som existerar på den globala marknaden. PFAS anses av Kemikalieinspektionen (2015) ha egenskaper som gör dem persistenta (P) och vissa typer även bioackumulativa (B) och toxiska (T) och att PFAS kan ses som PBT-ämnen gör dem till en potentiell risk för människan och miljön.

2.1.1 Kemisk uppbyggnad

PFAS innefattar ämnen som har liknande egenskaper men bland de föreningar som ryms inom begreppet finns även en rad skillnader. Hur en viss PFAS är uppbyggd kan översiktligt beskrivas med egenskaperna: längd på den fluorerade kolkedjan, graden av dess fluorering (poly- eller perfluorerade föreningar) samt om den har en funktionell grupp och vilken typ av funktionell grupp, se Figur 1 (Kemikalieinspektionen, 2015). De PFAS som är perfluorerade med en funktionell grupp kan generellt beskrivas enligt $C_nF_{2n+1} - S$ (S=funktionell grupp) (Voogt & Sáez, 2006).



Figur 1 Generell modell över en PFAS. I figuren ses en fluorerad kolkedja, en "spacer" som är en icke fluorerad del av kolkedjan samt en funktionell grupp, i detta fall en sulfonatgrupp.

Den fluorerade kolkedjans längd och grad av fluorering

Den fluorerade kolkedjan är uppbyggd av en kolkedja där kolatomerna är helt (perfluorerade) eller delvis (polyfluorerade) fluorerade (Kemikalieinspektionen, 2015). Kol-fluor bindningen (C-F) är den starkaste enkelbindningen känd inom organisk kemi med en bindningsenergi på $\Delta H \approx 485$ kJ/mol (Krafft & Riess, 2015). Då F är mer elektronegativt än C fungerar C-F som en stark dipol där C får en positiv ($\delta+$) laddning

och F en negativ (δ^-) laddning. Ofta har PFAS flera F bundna till samma C vilket ytterligare ökar styrkan på C-F bindningen. Elektronegativiteten hos F och det faktum att en C-F bildar dipoler ökar styrkan för C-C bindningarna som utgör kolkedjan jämfört med vid en motsvarande alkan (Krafft & Riess, 2015). Uppbyggnaden av den fluorerade kolkedjan ger en styvhet till molekylerna (Hansen *et al.*, 2010). Längden på den fluorerade kolkedjan är ett användbart sätt att beskriva PFAS. I detta arbete kommer antalet fluorerade kol som utgör den fluorerade kolkedjan att betecknas med n, exempelvis innebär n=8 att den fluorerade kolkedjan består av åtta fluorerade kol med fluor bundet till varje kol.

Den fluorerade kolkedjan hos en PFAS kan vara både rak och grenad. Detta medför att en viss PFAS kan uppträda som rak såväl som flertalet grenade kongener vilket komplicerar den kemiska bilden (Buck *et al.*, 2011).

Funktionell grupp

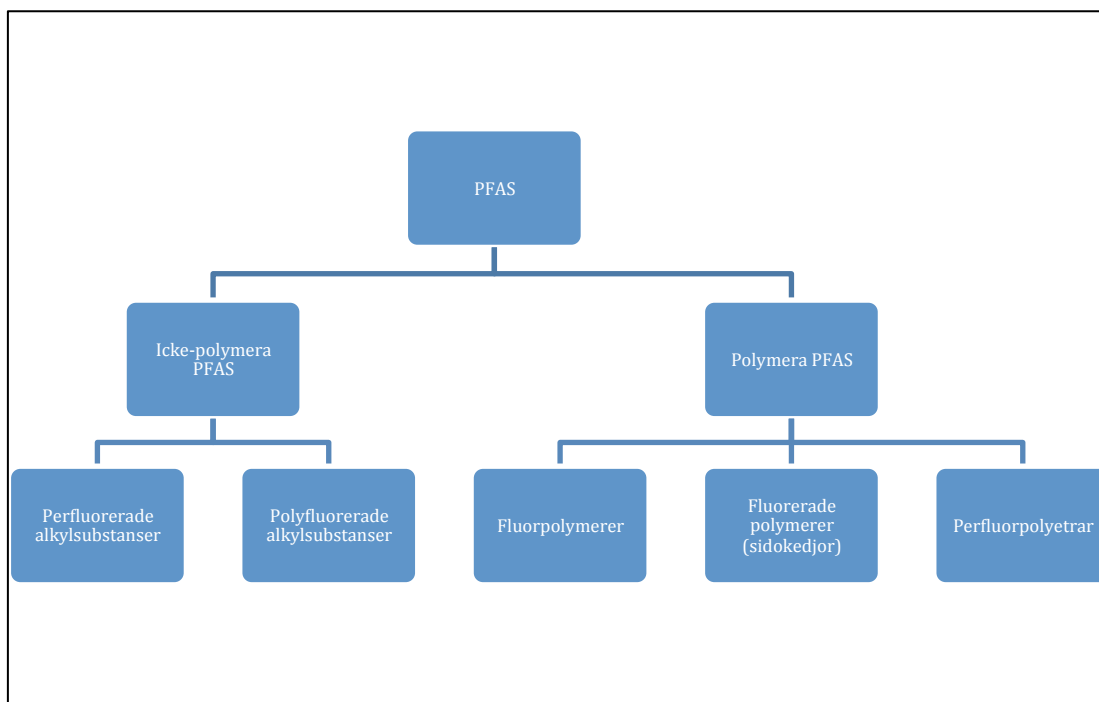
En funktionell grupp är en atom eller en grupp av atomer vilka påverkar PFAS kemiska och fysikaliska egenskaper. I litteraturen benämns den funktionella gruppen även som huvudgrupp, på engelska *head group*. Exempel på betydande funktionella grupper listas i Tabell 1 (Kissa, 2001, p 4).

Tabell 1 Lista över några betydande funktionella grupper (Kissa, 2001, p 4)

Funktionell grupp	Kemisk formel
Karboxylgrupp	$R - COO^-$
Sulfonatgrupp	$R - SO_3^-$
Sulfatgrupp	$R - OSO_3^-$
Fosfatgrupp	$R - OP(O)O_2^-$

Klassificering av PFAS

Då PFAS innefattar åtminstone 3000 olika föreningar (Kemikalieinspektionen, 2015) är en uppdelning av PFAS i olika undergrupper ett nödvändigt verktyg för att kunna diskutera PFAS. I Figur 2 illustreras översiktliga grupper av PFAS vilka presenteras mer ingående i efterkommande stycken (Buck *et al.*, 2011; Kemikalieinspektionen,



2015).

Figur 2 Översiktliga klassificeringsgrupper av PFAS (Buck *et al.*, 2011; Kemikalieinspektionen, 2015).

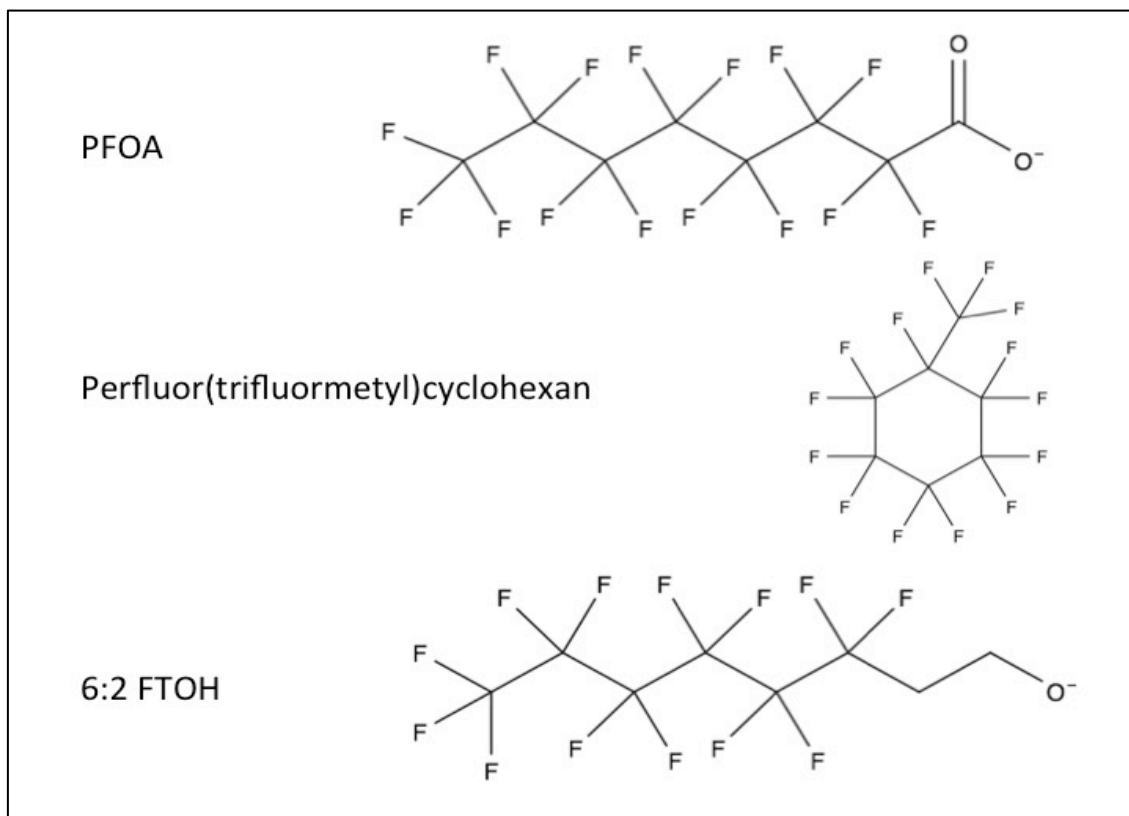
Icke-polymera PFAS: Perfluorerade alkylsubstanter

Perfluorerade alkylsubstanter utgörs av kolväteföreningar där samtliga väte bundna till kol har substituerats med fluor. Undantaget är väte bundna till kol som ingår i alternativt är bundna till funktionella grupper (Buck *et al.*, 2011), se Figur 3.

Till perfluorerade alkylsubstanter hör bland annat perfluorerade alkylsyror (PFAA) där perfluoralkyl sulfonsyra (PFSA) och perfluoralkyl karboxylsyra (PFCA) ingår.

- Perfluoralkyl sulfonsyra (PFSA) består av en perfluorerad kolkedja av varierad längd vilken är bunden till en funktionell grupp som utgörs av en sulfonatgrupp ($-\text{SO}_3^-$). PFSA klassas som långkedjad om $n \geq 6$ och kortkedjad då $n < 6$ (Kemikalieinspektionen, 2015).
- Perfluoralkyl karboxylsyra (PFCA) består likt PFSA av en perfluorerad kolkedja med varierande längd samt en funktionell grupp bestående av en karboxylgrupp, se PFOA ($n=7$) i Figur 3. PFCA klassas som långkedjad om $n \geq 7$ och kortkedjad om $n < 7$ (Kemikalieinspektionen, 2015).

Till perfluorerade alkylsubstanser räknas även grenade och/eller cykliska perfluorkolkedjor samt perfluoretrar som är PFAS med en eller flera syrebryggor (Kemikalieinspektionen, 2015). Den cykliska perfluorkedjan Perfluor(trifluormetyl)cyclohexan illustreras i Figur 3.



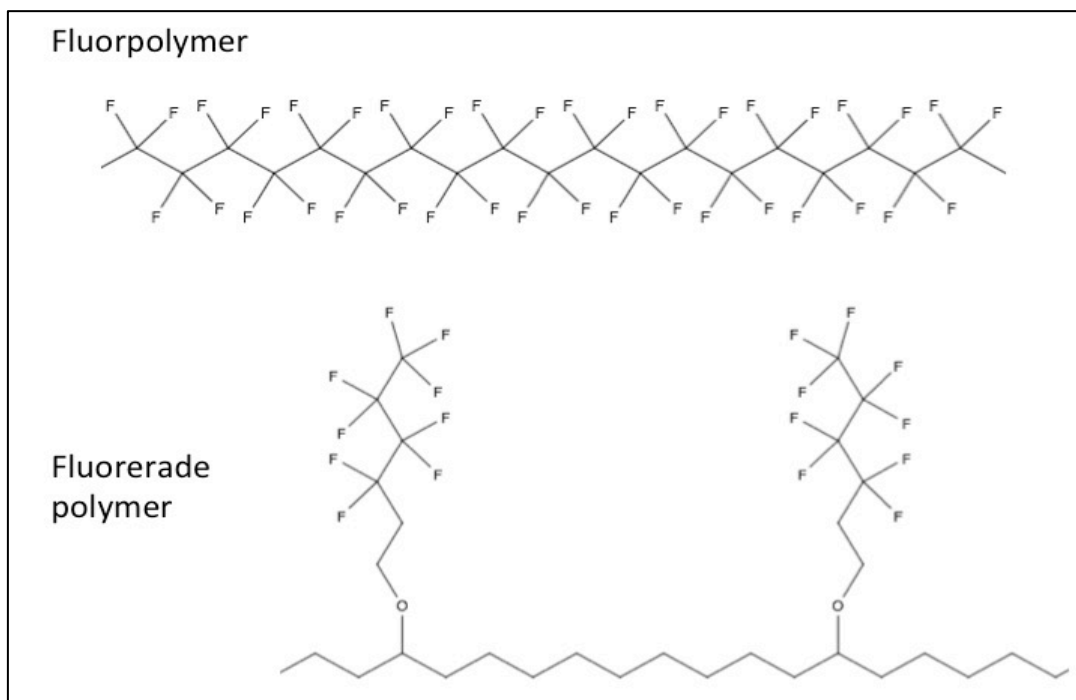
Figur 3. Kemisk struktur för olika typer av icke-polymera PFAS. PFOA en PFCA, perfluor(trifluormetyl)cyclohexan en cyklisk perfluorkedja samt 6:2 FTOH en fluortelomer.

Icke-polymera PFAS: Polyfluorerade alkylsubstanser

Polyfluorerade alkylsubstanser utgörs av kolväteföreningar där väte är delvis substituerade mot fluor. Minst en men inte alla kolatomer är helt eller delvis fluorerade. Till polyfluorerade PFAS räknas exempelvis fluortelomerer som är polyfluorerade kolkedjor med en funktionell grupp vilka kan fungera som prekursorer till PFAA. Fluortelomeren 6:2 FTOH illustreras i Figur 3 (Buck *et al.*, 2011; Kemikalieinspektionen, 2015).

Polymera PFAS

Polymera PFAS delas in i fluorpolymerer, fluorerade polymerer samt perfluorpolyetrar. Fluorpolymerer utgörs av en polymer kolkedja som är perfluorerad. Fluorerade polymerer är långa kolkedjor med sidokedjor som är fluorerade, se Figur 4.



Figur 4. Kemisk struktur för två polymera PFAS, en fluoropolymer och en fluorerade polymer.

Stockholmskonventionen PFOS och PFOA

Två av de mest välkända och undersökta PFAS föreningarna är perfluoroktansulfonat (PFOS, $n=8$) och perfluoroktansyra (PFOA, $n=7$). PFOS och dess salter är sedan år 2009 införlivade i Stockholmskonventionens lista över persistenta organiska föroreningar (POPs). PFOS och dess salter är placerade i Annex B vilket innebär att de olika parterna som antagit konventionen måste agera för att begränsa produktionen och användningen av kemikalierna (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, 2009). Det ligger även föreslaget från EU att införliva PFOA och PFOA relaterade föreningar till Stockholmskonventionens lista över POPs (Persistent Organic Pollutants Review Committee, 2015).

2.1.2 Fysikaliska- och kemiska egenskaper

Hydrofoba och hydrofila egenskaper

PFAS hydrofoba och hydrofila egenskaper kommer av föreningens fluorerade kolkedja respektive eventuella funktionella grupp. Den fluorerade kolkedjan är hydrofob (Martin *et al.*, 2003b; Moriwaki *et al.*, 2005; Higgins & Luthy, 2006; Kemikalieinspektionen, 2015). Ökad längd på den fluorerade kolkedjan ökar PFAS hydrofoba egenskaper (Krafft & Riess, 2015). Detta medför att stora PFAS med långa fluorerade kolkedjor har starkare hydrofoba egenskaper än mindre PFAS med kortare fluorerade kolkedjor.

Flertalet av de olika funktionella grupper, vilka några presenteras i Tabell 1, har gemensamt att de är hydrofila (Martin *et al.*, 2003b; Moriwaki *et al.*, 2005; Kjølholt *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2016).

Ytaktiva egenskaper

De PFAS som har både en hydrofob fluorerad kolkedja och en hydrofil funktionell grupp kan ha ytaktiva egenskaper (Ding & Peijnenburg, 2013; Krafft & Riess, 2015), exempelvis perfluorerade alkylsyror (PFAA). Ytaktiva egenskaper gör föreningen benägen att fördelas i gränsskikt mellan olika faser (Conder *et al.*, 2008).

Krafft punkten är en viktig parameter med vilken ytaktiva egenskaper kan beskrivas. Krafft punkten är den temperatur vid vilken det ytaktiva ämnets löslighet är lika med kritisk micellkoncentrationen (CMC). CMC är den koncentration av ytaktiva ämnen som behöver överstigas för att de ytaktiva ämnena ska bilda monomerer och micell, det vill säga fungera som ytaktiva ämnen (Ding & Peijnenburg, 2013).

Förutsatt att PFAS har ytaktiva egenskaper gör en längre fluorerad kolkedja föreningen med ytaktiva, vilket sänker CMC och innebär att lägre koncentrationer krävs av PFAS för att bilda monomerer och micell. Dock leder en ökad längd på den fluorerade kolkedjan även till att en höjning av Krafft punkten, som kräver en ökad temperatur för att PFAS ska kunna fungera som ett ytaktivt ämne (Kissa, 2001, pp 212–213; Ding & Peijnenburg, 2013). Typ av funktionell grupp påverkar Krafft punkten hos PFAA, med en högre Krafft punkt för perfluoralkyl sulfonsyra (PFSA) i jämförelse med perfluoralkyl karboxylsyra (PFCA) vilket innebär att vid låga temperaturer fungerar PFCA som ytaktiva ämnen (Kissa, 2001, p 212; Ding & Peijnenburg, 2013).

Löslighet i vatten

Att inhämta pålitlig data för löslighet är i allmänhet svårt för PFAS. Data presenterade i olika studier skiljer sig. I Tabell 2 presenteras löslighet av ett antal perfluorerade alkylsyror (PFAA) framtaget med en modell (quantitative structure-property relationships) vid 25 °C (Bhatarai & Gramatica, 2011; Ding & Peijnenburg, 2013).

Den fluorerade kolkedjans längd har betydande påverkan på lösligheten hos olika PFAA med en ökad vattenlöslighet med minskad längd på den fluorerade kolkedjan (Bhatarai & Gramatica, 2011; Ding & Peijnenburg, 2013; Krafft & Riess, 2015). Storleksberoende är troligen även giltigt för andra PFAS än PFAA. För ytaktiva PFAS är lösligheten starkt knutet till förmågan att bindas samman, dess CMC och Krafftpunkt. I allmänhet anses lösligheten hos PFAA som stor (Conder *et al.*, 2008).

Flyktighet

Det ångtryck en förening har beskriver hur lätt föreningen har att fördela sig mellan vätska och gas. Detta har betydelse för hur lätt en förening kan transporteras med luften (Ding & Peijnenburg, 2013) samt för hur väl vissa saneringsmetoder fungerar.

PFSA och PFCA har ångtryck som minskar med ökad längd på den fluorerade kolkedjan (Kaiser *et al.*, 2005; Rayne & Forest, 2009). Kongener som har grenad fluorerad kolkedja har i en studie gjord av Rayne *et al.* (2008) visats ha ett lägre ångtryck än sina raka motsvarigheter. Att genomföra undersökningar av grenad kongener är svårt då det enligt Rayne & Forest (2009) med dagens tekniker är svårt att få fram de grenade kongenerna i ren form.

Exempel på ångtryck för några PFAA, raka kongener, presenteras i Tabell 2. Värdena är framtagna med en modell av typen quantitative structure-property relationships (Bhatarai & Gramatica, 2011; Ding & Peijnenburg, 2013).

Tabell 2 Löslighet och ångtryck för ett antal PFAA vid temperaturen 25 °C framtaget med en modell av typen quantitative structure-property relationships (Bhatarai & Gramatica, 2011; Ding & Peijnenburg, 2013)

Förening	Kemisk formel	Vattenlöslighet (mg L ⁻¹)	Ångtryck (Pa)
<u>Perfluoralkyl karboxylsyra (PFCA)</u>			
Perfluorbutansyra (PFBA, n=3)	CF ₃ (CF ₂) ₂ CO ₂ ⁻	4,47*10 ²	8,99*10 ²
Perfluorpentansyra (PFPeA, n=4)	CF ₃ (CF ₂) ₃ CO ₂ ⁻	1,20*10 ²	3,42*10 ²
Perfluorhexansyra (PFHxA, n=5)	CF ₃ (CF ₂) ₄ CO ₂ ⁻	2,95*10	1,21*10 ²
Perfluorheptansyra (PFHpA, n=6)	CF ₃ (CF ₂) ₅ CO ₂ ⁻	6,61	3,93*10
Perfluoroktansyra (PFOA, n=7)	CF ₃ (CF ₂) ₆ CO ₂ ⁻	1,74	1,21*10
Perfluornonansyra (PFNA, n=8)	CF ₃ (CF ₂) ₇ CO ₂ ⁻	1,8*10 ⁻¹	3,50
Perfluordekansyra (PFDA, n=9)	CF ₃ (CF ₂) ₈ CO ₂ ⁻	2,8*10 ⁻²	1,01
Perfluorundekansyra (PFUnDA, n=10)	CF ₃ (CF ₂) ₉ CO ₂ ⁻	1,5*10 ⁻³	2,6*10 ⁻¹
<u>Perfluoralkyl sulfonsyra (PFSA)</u>			
Perfluorhexansulfonat (PFHxS, n=6)	CF ₃ (CF ₂) ₅ SO ₃ ⁻	7,59	3,12
Perfluoroktansulfonat (PFOS, n=8)	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ ⁻	2,1*10 ⁻¹	3,2*10 ⁻¹

Henrys konstant (K_H) och fördelningskonstant mellan vatten och luft (K_{AW}) är två mått som beskriver hur en förening fördelar sig mellan luft och vattenfas i jämvikt (Ding & Peijnenburg, 2013). Utifrån en definition av Henrys konstant som halt i gas dividerat med halt i vätska innebär höga värden på K_H att föreningen fördelar sig till stor del i luften. Detsamma gäller för höga värden för K_{AW} . De PFAS som är syror, exempelvis PFAA, har i dissocierat tillstånd en mindre förmåga att fördela sig till luften och har

därmed en lägre K_{AW} eller K_H (Ding & Peijnenburg, 2013). Detta medför att syrans pKa och lösningens pH har påverkan på föreningens K_{AW} och K_H . Starka syror som PFSA kommer i miljömässigt relevanta pH vara dissocierade och fördela sig till vattnet i motsats till svagare syror och oladdade PFAS, som har en större förmåga att fördela sig till luften och därmed vara mobilare.

Kokpunkt

Kokpunkten hos PFAS varierar kraftigt beroende på förening. I Tabell 3 redovisas ett antal PFAAs kokpunkt vid atmosfärstryck (Kissa, 2001, p 98). För PFAA medför ökad längd på den fluorerade kolkedja en ökad kokpunkt (Kissa, 2001, pp 89–99).

Tabell 3 Kokpunkt (Kissa, 2001, pp 89–99) och Log K_{OC} (Higgins & Luthy, 2006) för ett antal PFAA

Förening	Kemisk formel	Log K_{OC} (L kg _{OC} ⁻¹)	Kokpunkt (°C)
<u>Perfluoralkyl sulfonsyra (PFSA)</u>			
Perfluortrisulfonat (n=3)	CF ₃ (CF ₂) ₂ SO ₃ ⁻		196
Perfluorbutansulfonat (PFBS, n=4)	CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₃ ⁻		210-212
Perfluorpentansulfonat (PFPeS, n=5)	CF ₃ (CF ₂) ₄ SO ₃ ⁻		224, 226
Perfluorhexansulfonat (PFHxS, n=6)	CF ₃ (CF ₂) ₅ SO ₃ ⁻		238-239
Perfluorheptansulfonat (PFHpS, n=7)	CF ₃ (CF ₂) ₆ SO ₃ ⁻		247-249
Perfluoroktansulfonat (PFOS, n=8)	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ ⁻	2,68±0,09	258-260
Perfluordekansulfonat (PFDS, n=10)	CF ₃ (CF ₂) ₉ SO ₃ ⁻	3,66-0,05	
<u>Perfluoralkyl karboxylsyra (PFCA)</u>			
Perfluoroktansyra (PFOA, n=7)	CF ₃ (CF ₂) ₆ CO ₂ ⁻	2,11	
Perfluornonansyra (PFNA, n=8)	CF ₃ (CF ₂) ₇ CO ₂ ⁻	2,50 ±0,12	
Perfluordekansyra (PFDA, n=9)	CF ₃ (CF ₂) ₈ CO ₂ ⁻	2,92±0,04	
Perfluorundekansyra (PFUnDA, n=10)	CF ₃ (CF ₂) ₉ CO ₂ ⁻	3,47±0,04	

Sorptionsegenskaper

Urlakningsförsök av PFAA har visat att ökad längd på den fluorerade kolkedjan ökar sorptionen till jord vilket gör stora PFAA mindre mobila (Gellrich *et al.*, 2012). Försöken som genomfördes var på jordprover med låg organisk kolhalt på 2%. Resultat från studien tyder även på att större PFAA, exempelvis PFOS (n=8), har förmågan att sorbera till platser i materialet upptagna av mindre PFAA och genom detta mobilisera de mindre PFAA (Gellrich *et al.*, 2012).

Detta stöddes av Higgins & Luthy (2006) som med sin undersökning visar på att längden på den fluorerade kolkedjan påverkar fördelningskonstanten för organiskt kol (K_{OC}) och därmed sorption till sediment. Även typ av funktionell grupp, i denna studie sulfonat eller karboxyl, tycks ha betydelse. Resultaten visade på att PFSA sorberades i genomsnitt 1,7 gånger starkare än motsvarande PFCA och att K_{OC} ökar linjärt med ökad längd på den fluorerade kolkedjan. Utifrån en utvärdering av resultaten från Higgins & Luthy (2006) drog Rayne & Forest (2009) slutsatsen att denna skillnad mellan PFSA och PFCA inte fanns stöd för i materialet. I Tabell 3 redovisas K_{OC} för ett antal PFAA angivet som $L \text{ kg}_{OC}^{-1}$ där kg_{OC} är kilogram organiskt kol (Higgins & Luthy, 2006).

Syra-basegenskaper

För de PFAS som är syror, exempelvis perfluorerade alkylsyror (PFAA), har föreningarnas syrakonstant (K_a) betydelse för i vilken form föreningen uppträder i miljön. Av praktiska skäl kommer syrakonstanten här behandlas i formen pK_a , den negativa 10-logaritmen av K_a . Ett pK_a lägre än pH medför att syran uppträder i dissocierat tillstånd, negativt laddad och tvärtom för pK_a högre än pH . I Tabell 4 redovisas pK_a för utvalda PFCA med längd på den fluorerade kolkedjan mellan $n=2$ och $n=10$ (Kissa, 2001, p 89; Moroi *et al.*, 2001; Ding & Peijnenburg, 2013). Inga specifika värden redovisas för PFSA då dessa anses ha pK_a som medför att de är dissocierade under relevanta pH förhållanden (Ding & Peijnenburg, 2013).

Tabell 4 pK_a för PFCA (n=2-5, 8-10) (Moroi *et al.*, 2001; Ding & Peijnenburg, 2013) och PFCA (n=7) (Kissa, 2001, p 89)

Förening	Kemisk formel	pK_a
Perfluorpropansyra (PFPrA, n=2)	$CF_3(CF_2) CO_2^-$	0,475
Perfluorbutansyra (PFBA, n=3)	$CF_3(CF_2)_2 CO_2^-$	0,394
Perfluorpentansyra (PFPeA, n=4)	$CF_3(CF_2)_3 CO_2^-$	0,569
Perfluorhexansyra (PFHxA, n=5)	$CF_3(CF_2)_4 CO_2^-$	0,840
Perfluoroktansyra (PFOA, n=7)	$CF_3(CF_2)_6 CO_2^-$	2,80 \pm 0,03
Perfluornonansyra (PFNA, n=8)	$CF_3(CF_2)_7 CO_2^-$	2,575
Perfluordekansyra (PFDA, n=9)	$CF_3(CF_2)_8 CO_2^-$	2,606
Perfluorundekansyra (PFUnDA, n=10)	$CF_3(CF_2)_9 CO_2^-$	3,128

2.1.3 Miljökemi och biologiska effekter

Kemisk, termisk och biologisk nedbrytning

PFAS är termiskt stabila vilket till stor del beror på den fluorerade kolkedjans som är termiskt mycket svårnedbrytbar på grund av C-F bindningarnas höga bindningsenergi (Kissa, 2001, p 82). Av samma anledning är PFAS även motståndskraftiga mot kemisk nedbrytning (Martin *et al.*, 2003b). Andra delar av PFAS än den fluorerade kolkedjan kan vara betydligt mindre termiskt stabila vilket gör att termisk stabilitet varierar beroende på typ av PFAS. PFCA och PFSA anses vara stabilast (Kissa, 2001, p 82).

PFAS har visat sig mycket motståndskraft mot biologisk nedbrytning (Key *et al.*, 1998; Kissa, 2001, pp 459–461; Hollingsworth *et al.*, 2005). Viss biologisk nedbrytning av PFAS med funktionella grupper har iakttagits dock begränsad till nedbrytning av de funktionella grupperna medans nedbrytningen av den fluorerade kolkedjan uteblivit (Kjølholt *et al.*, 2015). Fluortelomerer (FTOHs) är ett exempel på en typ av PFAS som potentiellt kan brytas ner och bilda olika PFCA. Den fungerar då som en prekursor till PFCA vilka i sin tur är mer persistenta (Ellis *et al.*, 2004).

Toxicitet

Undersökningar av ett antal PFAS har visat på att de har toxiska effekter. De toxiska effekterna av PFOS (n=8) och PFOA (n=7) består av bland annat effekter på fortplantning och sköldkörteln samt att de är cancerogena (Kemikalieinspektionen, 2015). Den toxiska effekten har visats vara större för PFAA med längre fluorerad kolkedja. PFSA, med sulfonatgrupp, har även visat större toxisk effekt än PFCA, med karboxylgrupp (Hagenaars *et al.*, 2011; Kjølholt *et al.*, 2015).

Bioackumulerande

Som nämnts tidigare anser Kemikalieinspektionen (2015) att vissa PFAS kan anses vara bioackumulerande. Detta stöds av andra studier utförda på akvatisk biota där resultat visat på att bioackumulation sker (Martin *et al.*, 2003a; b; Conder *et al.*, 2008). Martin *et al.* (2003a; b) har i studier utförda på PFAA visat på att bioackumulationen ökar med ökad längd på föreningens fluorerade kolkedja. De PFAA föreningar som anses ha störst betydelse för miljön och upptag till organismer är de som har en fluorinerad kolkedja med en längd n=4-13 (Conder *et al.*, 2008). Martin *et al.* (2003a) anser att PFSA (n≤4) och PFCA (n≤6) har en obetydlig bioackumulation. PFSA har visats ha en större förmåga att bioackumuleras än PFCA (Martin *et al.*, 2003a; b).

2.1.4 Tillverkning och användning

Tillverkning

De två huvudsakliga tillvägagångssätten för att tillverka PFAS är genom processerna direktfluorering, på engelska *electrochemical fluorination* (ECF), och telomerisering, på engelska *telomerization* (Benskin *et al.*, 2010; Buck *et al.*, 2011).

Processen ECF fungerar översiktligt genom att ett organiskt råmaterial får reagera med flytande vätefluorid (HF) och genom detta substitueras H på råmaterialet med F. ECF

producerar en blandning av linjära och grenade kongener av PFAS (Benskin *et al.*, 2010; Kemikalieinspektionen, 2015).

Telomerisering är en process som sker i flera steg. Produkten som tillslut bildas är ett stort antal fluortelomerbaserade polymerer och tensider. Om telomeriseringen intermediära steg enbart innehåller raka molekyler kommer även den slutgiltiga produkten att vara uteslutande rak, till skillnad från vid produktion genom ECF. Tillverkning genom telomerisering minskar på grund av detta kraftigt antalet kongener som bildas (Benskin *et al.*, 2010; Buck *et al.*, 2011; Kemikalieinspektionen, 2015).

Användning

Kemikalieinspektionen (2015) anger en rad områden inom vilket olika typer av alla de kommersiellt tillgängliga PFAS används vilka inkluderar textil och läderindustrin, brandsläckningsskum (*aqueous film forming foam*, AFFF), hydrauliska system för flygplan, papper-förpackningar och kosmetiska produkter bland flera andra. PFAS är potenta vilket medför att små mängder används i de olika produkter där de förekommer. Kemikalier som enbart produceras i mindre mängder har inte samma krav på sig att registrerat inom EU programmet REACH vilket medför att mindre information finns tillgänglig om vissa PFAS (Kemikalieinspektionen, 2015).

Företag som utgör stora producenter av PFAS har genomfört förändringar för att minska produktionen av PFAA med långa kedjor, framförallt PFOS (n=8) och PFOA (n=7) (3M, 2002; USEPA, 2016b). Denna minskning har skett till stor del genom att byta ut PFAA med långa fluorerade kolkedjor till alternativ med kortare fluorerade kolkedjor vilket har lett till en ökad användning av PFAA med korta fluorerade kedjor (Hagenaars *et al.*, 2011; Kemikalieinspektionen, 2015). Ett exempel på detta är ersättandet av PFOS (n=8) med perfluorbutansulfonsyra (PFBS, n=4) (3M, 2002).

Kemikalieinspektionen (2015) beskriver hur tillverkarnas omställning mot produktionen av PFAS med kortare fluorerade kolkedjor potentiellt kan leda till att en större mängd produceras och används. Detta då en PFAS med kortare fluorerad kolkedja ofta är mindre potent än en med längre vilket kan medföra att en större mängd behöver användas för att uppnå samma effekt.

Kemikalieinspektionen (2015) har även iakttagit en trend av kemikalieindustrin att ta fram PFAS som förutom att använda kortare fluorerade kolkedjor även har mer komplexa kemiska strukturer. Trenden går mot användandet av PFAS med mer cykliska strukturer, grenade strukturer samt användandet av delvis fluorerade kolkedjor med vissa fluoratomer ersatta med andra halogener eller väteatomer.

Wang *et al.* (2014) utför i sin studie en inventering av de globala utsläppen av PFCA, n=4-14. De totala globala utsläppen av de undersökta PFCA uppskattades att ha ökat succesivt mellan åren 1951-2002 följt av en kort nedgång efter 2002 följt av ytterligare uppgång av utsläppen mellan 2002 och 2012 (Wang *et al.*, 2014). Uppgången 2002-2012 tror Wang *et al.* (2014) beror på en förflyttning av de industrier som producerar och använder dessa kemikalier från Japan, västra Europa och USA till Ryssland Kina, Indien och Polen.

2.2 SANERINGSMETODER

Saneringsmetoder kan klassificeras på olika sätt beroende på vilken aspekt man undersöker. Dels kan saneringsmetoder delas in i tre kategorier beroende på om jorden grävs upp eller inte och om den grävs upp var i så fall den behandlas (Helldén *et al.*, 2006):

- Ex Situ: Gräva upp och transporteras till annan plats för behandling
- In situ: Behandling sker utan att gräva upp jorden
- On site: Jorden grävs upp och behandlas på plats

Ett annat sätt att klassificera saneringsmetoder är att istället beskriva dem utifrån det huvudsakliga tillvägagångssätten genom vilken metoden åtgärdar föroeningen och minskar dess effekt på omgivningen (Helldén *et al.*, 2006):

- Koncentrations- och extraktionsmetoder
- Destruktionsmetoder
- Immobiliseringsmetoder

I denna rapport presenteras saneringsmetoder framförallt utifrån klassificering beroende på det huvudsakliga tillvägagångssättet.

2.2.1 Koncentrations- och extraktionsmetoder

En koncentrations- och extraktionsmetod är en metod där föroeningen extraheras ur den föroenade jordmassan eller vattenvolymen. Genom detta avskiljs föroeningen från en stor del av det föroenade materialet och koncentreras till exempelvis ett filtermaterial eller till en mindre del av den behandlade jorden eller vattnet (Helldén *et al.*, 2006; Berglind *et al.*, 2013).

2.2.1.1 Grundvattenpumpning och behandling

Grundvattenpumpning och behandling är en vanlig behandlingsmetod vid sanering av föroenat grundvatten. Grundvattnet pumpas upp till markytan för att behandlas och sedan antingen återförs till grundvattenzonen, avleds till ytvattenrecipient eller leds till avloppsreningsverk för ytterligare rening (Helldén *et al.*, 2006).

De förutsättningar som styr huruvida grundvattenpumpning och behandling är ett lämpligt alternativ delas av Helldén *et al.* (2006) in i tre kategorier; akviferens hydrogeologiska och hydrauliska egenskaper, grundvattnets kemiska egenskaper och föroeningens egenskaper.

Akviferens hydrogeologiska och hydrauliska egenskaper utgörs av de egenskaper hos akviferen som framförallt styr dess förmåga att släppa igenom och transportera vatten vilket beskrivs av faktorer som hydraulisk konduktivitet, porositet och magasinets fysiska utbredning och magasinsegenskaper (Helldén *et al.*, 2006). Behandlingsmetoder av typen grundvattenpumpning och behandling är ofta processer som sker under lång tid för att uppnå önskad effekt vilket ger grundvattnets kemiska egenskaper ökad betydelse för hur väl filter, membran och pumpar fungerar. Om grundvattnet exempelvis har en hög halt suspenderat material eller högt kalciuminnehåll kan detta leda till igensättning av reningssteget och problem med drivandet av pumpar (Helldén *et al.*, 2006).

2.2.2 Destruktionsmetoder

Destruktionsmetoder är samlingsnamnet för saneringsmetoder som på antingen fysisk, biologisk eller kemisk väg förstör föreningen. För att detta ska vara ett önskat resultat krävs att slutprodukterna är mindre farliga eller helst ofarliga jämfört med den initiala föreningen (Helldén *et al.*, 2006; Berglind *et al.*, 2013). Exempel på en destruktionsmetod är kemisk oxidation in situ (ISCO).

2.2.3 Immobiliseringsmetoder

Immobiliseringsmetoder är metoder som genom åtgärder syftar till att minska föroreningens mobilitet och biotillgänglighet (Helldén *et al.*, 2006; Berglind *et al.*, 2013). Denna fixering kan utgöras av exempelvis solidifiering då det förorenade materialet kapslas in (Helldén *et al.*, 2006).

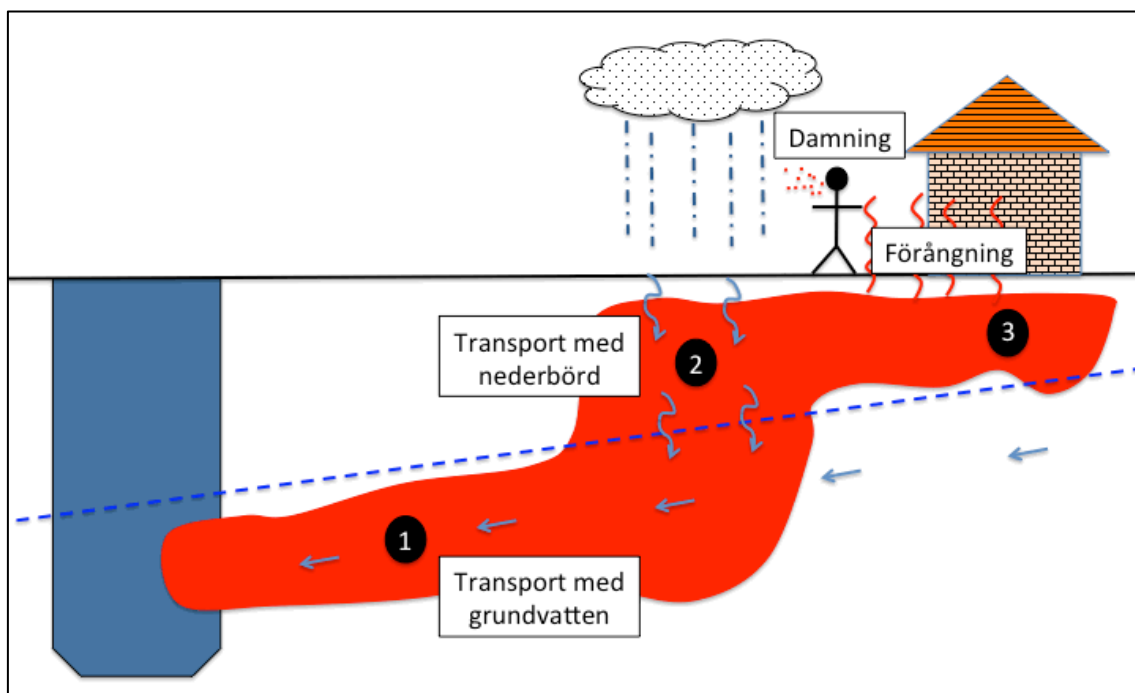
2.3 KOCEPTUELL MODELL

Som en del i att ta fram preliminära riktvärden för per- och polyfluorerade alkylsubstanser (PFAS) presenterade Statens geotekniska institut (2015) en konceptuell modell för PFAS i mark och grundvatten. Några av de spridningsvägar som anses vara av betydelse är (Statens geotekniska institut, 2015):

- Transport av PFAS med nederbörd från den omättade till den mättade zonen
- Mobilisering av PFAS i den mättade zonen av genomströmmande grundvatten och sedermera transport med grundvatten
- Transport med grundvatten till nedströms belägna vattendrag
- Förångning av PFAS i den omättade zonen och sedermera transport i gasfas till markytan
- Spridning med damning

Den konceptuella modellen som presenteras i Figur 5 beskriver hur PFAS kan uppträda och fördela sig i miljön baserat på uppräknade spridningsvägar. Med i den konceptuella modellen är även var de olika saneringsmetoderna som behandlas i detta arbete kan vara tillämpbara.

1. Mättad zon. Samtliga grundvattenmetoder och markmetoder är tillämpbara inklusive kemisk oxidation in situ för förorenad mark.
2. Omättad zon. Grundvattenmetoder är inte tillämpbara. Samtliga markmetoder är tillämpbara inklusive kemisk oxidation in situ för mark.
3. Omättad zon under byggnad. Grundvattenmetoder är inte tillämpbara. För mark är enbart in situ metoder tillämpbara, alltså in situ jordtvätt, in situ termisk desorption, S/S in situ inklusive kemisk oxidation in situ.



Figur 5 Konceptuell modell med de olika spridningsvägarna samt siffror som anger olika platser där de olika saneringsmetoderna är tillämpbara. Vilka förhållanden de olika siffrorna representerar och vilka metoder som där är tillämpbara listas i avsnitt 2.3 Konceptuell modell.

3 METOD

Examensarbetet syftar till att kartlägga och sammanställa saneringsmetoder för mark och grundvatten förorenat med PFAS. Detta görs i formen av en litteraturstudie vilket medför att metoden i stor utsträckning utgörs av hur urvalet och bedömningen av källor genomförs. Varifrån informationen hämtats, hur sökandet efter informationen utförts samt vilken information som valts ut presenteras i detta avsnitt.

3.1 SÖKSTRATEGI

De sökstrategier som använts för detta arbete har utgjorts av primärt två typer. Vad som här benämns *Initiala sökningar* och *Vidare sökningar*.

Initiala sökningar. Sökningar gjorda i diverse databaser för att hitta källor som behandlar det aktuella ämnet. Sökningarna görs utifrån sökord valda för att finna och gallra ut relevanta källor.

Vidare sökningar. Sökningar utförda utifrån en tidigare källa, "källa A". Sökningar gjorda för att spåra upp källor som omnämnts eller refererats till i "källa A" i syfte att finna primärkällor och som ett verktyg till att brädda sökningen för att finna andra källor som möjligen behandlar det aktuella ämnet. Till *Vidare sökningar* räknas även sökningar av källor som refererat till "källa A" med syftet att brädda sökningen och finna andra källor.

3.1.1 Källtyper

De typer av källor som använts i detta arbete är:

Referensgranskade artiklar.

Böcker.

Myndighetspublicerade rapporter. Rapporter producerad av eller för nationella och internationella myndigheter och instanser. Exempelvis rapporter hämtade från olika nationella miljömyndigheter såsom USEPA eller Naturvårdsverket.

Webbsidor. Enstaka webbsidor som bedömdes trovärdiga.

Övriga källor. Någon enstaka icke referensgranskad artikel samt dokumentation av laborativt arbete.

3.2 DATABASER

Förutom böcker hämtades en betydande del av informationen som låg till grund för rapporten från databaser. De primära databaserna som använts är:

Web of science core collection. Både initiala och vidare sökningar efter referensgranskade artiklar

Uppsala universitetsbiblioteks sökfunktion. Initiala och vidare sökningar efter både referensgranskade artiklar och böcker.

Google scholar. Sökmotorn har använts primärt för Vidare sökning av referensgranskade artiklar och myndighetspublicerade rapporter samt vissa initiala sökningar.

4 RESULTAT GRUNDVATTEN

I detta avsnitt presenteras koncentrations- och extraktionsmetoder samt destruktionsmetoder för grundvatten förorenat med PFAS. De metoder som presenteras är utvalda som särskilt relevanta vad gäller grundvatten förorenat med PFAS.

Varje metod presenteras med en grundläggande beskrivning av metoden, hur denna saneringsmetod fungerar för grundvatten förorenat med PFAS, metodens för och nackdelar, resultat från genomförda studier samt på vilken skala dessa är utförda och vad saneringsmetodens status är idag.

4.1 KONCENTRATIONS- OCH EXTRAKTIONSMETODER

De koncentrations- och extraktionsmetoder som presenteras i detta avsnitt är filtrering med aktivt kol, nanofiltrering, omvänd osmos och filtrering med sorbent.

4.1.1 Aktivt kol

4.1.1.1 Saneringsmetoden i det allmänna fallet

Aktivt kol kan användas som filtermaterial vid grundvattenpumpning och behandling. Avskiljningen sker genom adsorption av ämnet till det aktiva kolet. De mekanismer som styr adsorptionen till aktivt kol är dels hydrofob interaktion av föreningen med kolet, hydrofoba föreningar adsorberar hellre än att stanna i lösning, samt elektrostatiske interaktion till det aktiva kolet beroende av van der Waalskrafter eller kemisk interaktion (Cecen & Aktas, 2011, p 17). Mindre föreningar adsorberas svårare till aktivt kol, detsamma gäller föreningar i jonform (Cecen & Aktas, 2011, p 19). Aktivt kols adsorptionsförmåga ökar med ökad specifik ytarea och aktivt kol som används i vattenrening har vanligen en specifik ytarea på 500-1500 m² g⁻¹ (Cecen & Aktas, 2011, pp 13, 18).

För grundvattenpumpning och behandling med aktivt kol gäller de förutsättningar och begränsningar som gäller allmänt för behandlingsmetoder av typen grundvattenpumpning och behandling. Dessa utgörs av akviferens hydrogeologiska och hydrauliska egenskaper, grundvattnets kemiska egenskaper och föroreningens egenskaper redovisade i avsnitt 2.2.1.1.

4.1.1.2 Saneringsmetoden gällande PFAS

Mekanismer som styr sorptionen

Mekanismer som styr PFAS sorption till aktivt kol är hydrofob interaktion och elektrostatiske interaktion (Higgins & Luthy, 2006; Chen *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2016).

Vattenlösningens sammansättning

Löst organiskt material (DOM) har en stor effekt på avskiljandet av PFAS med aktivt kol. I en studie undersöktes avskiljningen med granulärt aktivt kol (GAC) av ett antal perfluorerade alkylsyror (PFAA) där skillnaden med och utan DOM (1,7 mg l⁻¹) var markant. Samtliga undersökta PFAA inkluderande PFOS (n=8), PFOA (n=7), PFBS (n=4) och PFBA (n=3) hade genombrott på över 20% efter en behandlad volym vatten

motsvarande ungefär 11000 bäddvolymmer, på engelska *bed volume*. Genombrott skedde efter 125000 bäddvolymmer utan DOM och då enbart för den allra minsta testade PFAA, PFBA (n=3). Övriga testade PFAA hade efter 125000 bäddvolymmer fortfarande avskiljning på mer än 90% (Appleman *et al.*, 2013).

En minskning av vattenlösningens pH från 7 till 3 har visats öka sorptionen av PFOS (n=8) och PFOA (n=7) till aktivt kol. Minskningen av pH medför en ökad positiv laddning av det aktiva kolets yta vilket ökar dess förmåga att elektrostatiskt interagera med de negativt laddade funktionella grupperna hos PFOA och PFOS (Yu *et al.*, 2009). Denna effekt bör vara allmängiltig för PFAA dock beroende på deras respektive pKa.

Närvaron av kalcium (Ca^{2+}) i vattenlösning har visats öka adsorptionen av PFAS till kol (Chen *et al.*, 2009) och sediment (Higgins & Luthy, 2006). Ca^{2+} tros neutralisera den negativa laddningen på kols yta. Effekten av Ca^{2+} ökar med ökad koncentration av Ca^{2+} och att effekten är mer betydande vid låga koncentrationer av PFOS (n=8) då den elektrostatiske interaktionen har större betydelse (Chen *et al.*, 2009). Natrium (Na^+) medförde ingen ökning av adsorptionen av PFDA (n=9) eller PFOS (n=8) till sediment (Higgins & Luthy, 2006). Detta tyder på att den tvåvärda laddningen hos Ca^{2+} är av betydelse vilket talar för att andra tvåvärda katjoner kan ha liknande effekt.

Den funktionella gruppen

Typ av funktionell grupp hos PFAS har visats påverka sorptionen till aktivt kol. PFSA med en sulfonatgrupp sorberade effektivare till aktivt kol än PFCA med karboxylgrupp (Ochoa-Herrera & Sierra-Alvarez, 2008; Hansen *et al.*, 2010; Appleman *et al.*, 2014; Yao *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2016). Ett exempel på funktionella gruppens betydelse är skillnaden i sorptionen av PFOS (n=8, en PFSA) och PFOA (n=7, en PFCA) till GAC. Med 27 mg l⁻¹ PFOS och PFOA var sorptionen av PFOA 57 mg g⁻¹ GAC och av PFOS 182 mg g⁻¹ GAC vilket motsvarar mer än tredubbel sorption av PFOS (Ochoa-Herrera & Sierra-Alvarez, 2008).

Den fluorerade kolkedjan

Studier har visat att aktivt kol är bättre på att avskilja PFAS med längre fluorerade kolkedjor än de med kortare (Ochoa-Herrera & Sierra-Alvarez, 2008; Appleman *et al.*, 2013, 2014; Du *et al.*, 2015). En förklaring till detta är att större föreningar generellt adsorberas bättre till aktivt kol (Cecen & Aktas, 2011, p 19). En längre fluorerad kolkedja ökar även PFAS hydrofoba egenskaper, se avsnitt 2.1.2., vilket ökar förmågan till hydrofob interaktion vilket medför en större adsorption (Du *et al.*, 2015).

Betydelsen av den fluorerade kolkedjans längd kan exemplifieras med hur i jämviktsförsök med GAC med en PFAS koncentration av 27 mg l⁻¹ hade PFBS (n=4) sorptionskapaciteten 48 mg g⁻¹ GAC och PFOS (n=8) 182 mg g⁻¹ (Ochoa-Herrera & Sierra-Alvarez, 2008). Det motsvarar sorptionskapacitet för PFOS ungefär en faktor 3,8 gånger större än för PFBS.

PAC och GAC

Pulveriserat aktivt kol (PAC) har visat på en större adsorptionsförmåga och en snabbare sorption av PFAA jämfört med granulärt aktivt kol (GAC). PAC och GAC användas i studien hade jämförbar specifik ytarea, $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ för GAC och $1100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ för PAC (Hansen *et al.*, 2010). Skillnaden i adsorptionsförmåga antas bero på att PAC med sin finare partikelstorlek är mer tillgänglig för PFAS att adsorbera till. Dock kan GAC vara bättre vid praktisk tillämpning då PAC-filer lättare sätter igen (Hansen *et al.*, 2010).

4.1.1.3 Resultat från tester av saneringsmetoden för PFAS

Användning av aktivt kol både i formen av GAC och PAC som filtermaterial är rikligt utredda i litteraturen (Ochoa-Herrera & Sierra-Alvarez, 2008; Hansen *et al.*, 2010; Senevirathna *et al.*, 2010b; Appleman *et al.*, 2013, 2014). I Tabell 5 presenteras en översiktlig sammanställning av de resultat som tas upp i detta avsnitt för sanering med aktivt kol av vatten förorenat med PFAS.

Tabell 5 Sammanställning av resultat från tester av aktivt kol för PFAS. Samtliga resultat som presenteras i tabellen behandlas ytterligare i avsnitt 4.1.1.3

PFAS	Reningsgrad	Källa
<u>Perfluoralkyl sulfonsyra (PFSA)</u>		
PFBS, n=4	<64%	(Hansen <i>et al.</i> , 2010)
PFHxS, n=6	12-90%	(Hansen <i>et al.</i> , 2010)
PFOS, n=8	90-99%	(Chularueangaksorn <i>et al.</i> , 2014b)
	24-97%	(Hansen <i>et al.</i> , 2010)
	>84%	(Takagi <i>et al.</i> , 2011)
<u>Perfluoralkyl karboxylsyra (PFCA)</u>		
PFHxA, n=5	40-78%	(Hansen <i>et al.</i> , 2010)
PFHpA, n=6	30-81%	(Hansen <i>et al.</i> , 2010)
PFOA, n=7	>90%	(Chularueangaksorn <i>et al.</i> , 2014a)
	25-88%	(Hansen <i>et al.</i> , 2010)
	>98%	(Takagi <i>et al.</i> , 2011)
PFNA, n=8	27-96%	(Hansen <i>et al.</i> , 2010)
PFDA, n=9	9-97%	(Hansen <i>et al.</i> , 2010)

Avskiljningen av PFOS (n=8) med GAC undersöktes i ett kolonnexperiment. Koncentrationen PFOS var $5 \mu\text{g l}^{-1}$ och flödet var 15 ml min^{-1} motsvarande $0,75$ bäddvolym min^{-1} med en uppehållstid på 1,3 minuter. En 99% reningseffekt motsvarande ungefär 15000 bäddvolym bibehölls i 14 dagar. Genombrott, då

reningseffekten minskats till 90%, uppmättes efter 40 dagar vilket motsvarar ungefär 43000 bäddvolymmer (Chularueangaksorn *et al.*, 2014b). Avskiljningen av PFOA (n=7) med GAC undersöktes på liknande sätt. Koncentrationen PFOA var $5 \mu\text{g l}^{-1}$ och flödet var 15 ml min^{-1} motsvarande $0,75 \text{ bäddvolymmer min}^{-1}$. Denna gång kom genombrottet efter 51 dagar motsvarande 55080 bäddvolymmer (Chularueangaksorn *et al.*, 2014a).

I Tabell 6 presenteras resultat från en undersökning av Hansen *et al.* (2010). I undersökningen undersöktes adsorptionen av åtta olika PFAA med GAC och PAC. Adsorptionen mättes efter skakning i 10 minuter av 800 ml förorenat brunnsvatten med antingen 0,02 g PAC eller 0,1 g GAC tillsatt och pH ungefär 6,7.

Tabell 6 Adsorption av åtta PFAA till GAC och PAC efter skakning i 10 min av 800 ml brunnsvatten med antingen 0,02 g PAC eller 0,1 g GAC, pH 6,7 (Hansen *et al.*, 2010)

Förening	Konc.(ng l ⁻¹)	Ads. GAC (%)	Ads. PAC (%)
<u>Perfluoralkyl sulfonsyra (PFSA)</u>			
Perfluorbutansulfonat (PFBS, n=4)	73±11	Inte signifikant	64
Perfluorhexansulfonat (PFHxS, n=6)	470±80	12	90
Perfluoroktansulfonat (PFOS, n=8)	1400 ±200	24	97
<u>Perfluoralkyl karboxylsyra (PFCA)</u>			
Perfluorhexansyra (PFHxA, n=5)	280±40	40	78
Perfluorheptansyra (PFHpA, n=6)	320±40	30	81
Perfluoroktansyra (PFOA, n=7)	1400±130	25	88
Perfluornonansyra (PFNA, n=8)	67±5	27	96
Perfluordekansyra (PFDA, n=9)	40±20	9	97

I Tabell 6 går att utläsa att med PAC erhöles en högre grad av adsorption (64-97%) än med GAC (9-40%). För både PFSA och PFCA ökar adsorptionen till PAC med ökad längd på den fluorerade kolledjan. Detta samband är i detta försök inte entydigt för adsorptionen till GAC (Hansen *et al.*, 2010).

Appleman *et al.* (2014) undersökte dricksvattenverk i USA där ett reningssteg med aktivt kol var implementerade. En slutsats var att en fungerande avskiljning av PFAS förutsätter att filtren med vissa intervall byts ut alternativt regenereras.

En liknande studie utfördes av Takagi *et al.* (2011) på ett flertal dricksvattenverk i Osaka, Japan. I ett dricksvattenverk med nyligen utbytta aktiva kolfilter, GAC, iaktogs en avskiljning på >98% av inkommande PFOA (n=7) med en reduktion av

koncentrationen från i genomsnitt 32 ng l⁻¹ till under detektionsnivå (0,70 ng l⁻¹). Avskiljning bibehålls i ungefär 120 dagar med ett genomsnittligt flöde på 1500000 l dag⁻¹ genom kolfilter med massan 12000 kg. Efter 120 dagar ökade halterna av PFOA (n=7) succesivt och ungefär 220 dagar efter att filtret bytts ut uppmättes 13 ng l⁻¹ vilket motsvarar en avskiljning på 65%. Avskiljningen av PFOS (3-3,5 ng l⁻¹) var under hela försöket under detektionsnivån på 0,50 ng l⁻¹ vilket motsvarar en ungefärlig avskiljning på >84%. Behovet av kontinuerlig uppföljning och kontinuerligt utbyte eller regenerering av aktiva kolfilter för effektiv rening av PFAS styrks därmed av resultaten från Takagi *et al.* (2011).

Yao *et al.* (2014) anser utifrån egenskaper som hög adsorptionskapacitet, snabb inställning av jämvikt, enkel användning samt relativt låg kostnad att GAC är ett lämpligt adsorptionsmedie för vatten förorenat med PFOS (n=8) och PFOA (n=7). Sammantaget anser även Ochoa-Herrera & Sierra-Alvarez (2008) att GAC är en möjlig saneringsmetod för vatten förorenat med PFAS. Appleman *et al.* (2014) är något restriktivare i sin bedömning. Man anser att GAC lämpar sig sämre för sanering av små PFAS med korta fluorerade kolkedjor.

Regenerering

Regenerering av aktivt kol med PFAS adsorberat till materialet har i en studie av Watanabe *et al.* (2016) visats möjlig. I studien framhålls att god destruktion av PFOA (n=7) och PFOS (n=8), destruktion av eventuella avgivna volatila fluorerade gaser samt regenerering av aktivt kol kan åstadkommas med en tvåstegs termisk behandling. En förbränningsprocess då kolet värms upp till 700 °C i kombination med en efterförbränning av avgivna gaser vid 1000 °C.

4.1.1.4 Saneringsmetodens status idag med avseende på PFAS

De studier som presenterats i detta avsnitt har framförallt behandlat rening av vatten från PFAS med fokus på dricksvattenrening. De flesta studier har genomförts i labbskala med undantag av två studier i dricksvattenverk där försök i full skala genomförts. Ingen studie har påträffats där rening av grundvatten förorenat med PFAS på pilot- eller fullskala utförts.

Pumpning och behandling med aktivt kol är en av de vanligare metoderna att behandla grundvatten förorenat med andra föroreningar än PFAS (Helldén *et al.*, 2006). Av den anledningen anses aktivt kol som en kommersiellt tillgänglig metod.

Kostnader

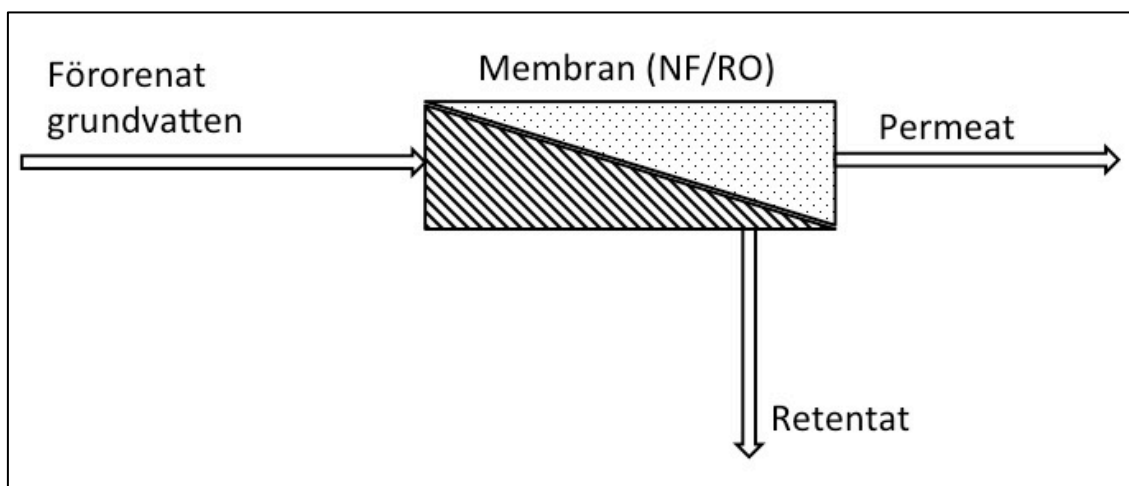
En viktig aspekt vid uppskattning av kostnaden för saneringsmetoder är hur långvarig behandlingen blir. Utifrån uppskattningar framtagna för klorerade lösningsmedel anses behandlingstiden för metoder av typen grundvattenpumpning och behandling vara lång med en kostnad vid användandet av GAC som låg-medel (Englöv *et al.*, 2007). Detta anses vara en uppskattning som är applicerbar även för PFAS.

4.1.2 Nanofiltrering

4.1.2.1 Saneringsmetoden i det allmänna fallet

Nanofiltrering kan användas som behandlingsmetod av uppumpat grundvatten (Helldén *et al.*, 2006). Nanofilter är semipermeabla membran genom vilket vatten leds under tryck (Bergman, 2007). Ett nanofilter har vanligen en porstorlek på 1 nm (Mohammad *et al.*, 2015).

Från den inkommande strömmen av vatten som pumpas genom filtret bildas två utgående vattenströmmar, retentat och permeat, vilket illustreras i Figur 6. Retentat utgörs av det vatten som inte tar sig igenom nanofiltret utan leds förbi filtret innehållandes de av membranet avskilda ämnena och föreningarna (Bergman, 2007). Det koncentrerade retentatet behöver sedan tas omhand och föroreningarna destrueras. Permeatet kallas den vattenström som färdats genom filtret avskilt från de ämnen och föroreningar som beroende av olika faktorer i rejektprocessen ej tar sig genom filtret (Bergman, 2007).



Figur 6. Konceptuell bild av membranfiltrering, NF och omvänd osmos (RO). Permeat utgör det reade vattnet och retentatet vatten innehållandes avskilda föroreningar.

Nanofiltreringsmembran (NF-membran) i kontakt med vattenlösning har ofta en elektriskt laddad yta och insida av dess porer (Persson & Billqvist, 2004). Laddningen beror av att funktionella grupper inbäddade i membranet dissocierar och vid vilket pH det sker varierar mellan olika membran. Dissociation mellan pH 3 och 5 har rapporterats men generellt kan sägas att dissociation är gällande vid neutralt pH (Childress & Elimelech, 1996). De funktionella grupperna utgörs ofta av sulfon- och karboxylgrupper och laddning som uppstår påverkar hur joner i lösningen fördelar sig på och invid membranet (Childress & Elimelech, 1996; Schaep & Vandecasteele, 2001; Bellona *et al.*, 2004; Mohammad *et al.*, 2015).

Mekanismer som styr avskiljning

De mekanismer som styr rejektionen i ett nanofilter kan delas in i tre kategorier: avskiljning beroende på storlek, laddningsrepulsion om ämnet eller föreningen är

laddade (Persson & Billqvist, 2004) samt lösning-membran affinitet. Till lösning-membran affinitet räknas egenskaper som vätebindningskapacitet, hydrofoba egenskaper samt dipolmoment (Van der Bruggen *et al.*, 1999; Bellona *et al.*, 2004; Steinle-Darling & Reinhard, 2008).

Storleksuteslutning är en mekanisk separation av föreningar som är för stora för att ta sig igenom membranets porer. Graden av storleksuteslutning beror därav av både storleken på föreningen eller ämnet som avses avskiljas samt på filtrets porstorlek (Bellona *et al.*, 2004).

Membranets negativt laddade yta i kontakt med vatten orsakar en elektrostatisk repulsion av negativt laddade joner och föreningar. Om membran med stor porstorlek används får den elektrostatiska repulsionen en ökad betydelse för rejektionen (Van der Bruggen *et al.*, 1999).

NF-membran anses ofta ha hydrofoba egenskaper (Bellona *et al.*, 2004). Parametrar som bäst beskriver mängden hydrofob adsorption till membranet är föreningen eller ämnets K_{ow} och dess storlek, MW (Van der Bruggen *et al.*, 1999). Hydrofoba egenskaper hos det lösta ämnet eller föreningen ger en ökad adsorption till membranet.

Likt andra behandlingsmetoder av typen grundvattenpumpning och behandling begränsas resultatet förutom av föreningens egenskaper även av akviferens hydrogeologiska och hydrauliska egenskaper samt grundvattnets kemiska egenskaper, se avsnitt 2.2.1.1.

Begränsningar

En begränsning med membranteknik i allmänhet, dock i varierande grad beroende på typ av membran och vattensammansättningen, är beläggning, på engelska fouling. Beläggning kan sammantaget beskrivas som lösta ämnen, lösta föreningar eller suspenderat material som ansamlas på membranets yta eller i membranets porer (Persson & Billqvist, 2004; Mohammad *et al.*, 2015). Denna beläggning har effekter såsom minskad genomströmning, behov av rengöring och ökat slitage av membranet med kortare livslängd som konsekvens. Detta medför ökade kostnader och därmed minskad konkurrenskraft i jämförelse med andra behandlingsmetoder (Mohammad *et al.*, 2015).

4.1.2.2 Saneringsmetoden gällande PFAS

Mekanismer som styr avskiljning

Storleken på PFAS är en betydande egenskap som avgör hur väl avskiljningen fungerar, i likhet med allmänt för nanofiltrering (NF) (Steinle-Darling & Reinhard, 2008; Lipp *et al.*, 2010; Appleman *et al.*, 2013).

Steinle-Darling & Reinhard (2008) fann i sin studie ett linjärt samband ($R^2 = 0,95$) mellan logaritmen av sorberad massa till membran och storleken på de undersökta perfluorerade alkylsyror (PFAA). 15 olika PFAA med fluorerade kolkedjor av längd $n=4-13$ undersöktes. Undantaget perfluoroktan sulfonamid (PFOSA, $n=8$), som vid det pH som testerna utförts är delvis oladdad, ökade sorberad massa med storleken på

föreningen. Med storleken ökar även de hydrofoba egenskaperna hos PFAS vilket gör det svårt att skilja ökad avskiljning på grund av hydrofob adsorption till membranet och avskiljning beroende på storlek (Steinle-Darling & Reinhard, 2008).

Effekten av laddningsrepulsionen förutsätter att PFAS är negativ laddade, vilket flertalet PFAS med funktionella grupper är vid naturliga pH förhållanden, se avsnitt 2.1.2. Att laddningsrepulsionen har en betydelse för avskiljningen av PFAS har visats av Steinle-Darling & Reinhard (2008) som vid försök iakttagit låg avskiljningseffektivitet av PFOSA som vid ungefärligt neutralt pH är delvis oladdad. Detta trots PFOSAs förhållandevis stora storlek med åtta kol lång fluorerad kolkedja och en molekylvikt på 499 g/mol, i paritet med PFOS (n=8) (Steinle-Darling & Reinhard, 2008).

Undersökning av beläggningens effekt på rejektionen av PFAS har i olika studier resulterat i olika slutsatser. I en studie utförd av Appleman *et al.* (2013) av PFAA erhöles resultatet att rejektion av föreningarna bibehölls trots beläggning på membranet samt att vissa av de testade PFAA visade på större avskiljning än vid tester av NF-membran utan beläggning. Detta är i motsägelse mot Steinle-Darling & Reinhard (2008) vars resultat pekar på det motsatta förhållandet, försöken gjordes med membran av samma typ (NF270). Steinle-Darling & Reinhard (2008) uppmätte en ökning av koncentrationen i permeatet med en faktor 4-8 för testade PFSA samt PFOSA(n=8) men ingen klar förändring för undersökta PFCA. Oavsett effekter på rejektionen av PFAS kvarstår de negativa effekterna på flux och det ökade behovet av rengöring, det ökade slitaget och den minskade livslängd för membranerna som kommer av beläggning.

4.1.2.3 Resultat från tester av saneringsmetoden för PFAS

I Tabell 7 presenteras en översiktlig sammanställning av de resultat som tas upp i detta avsnitt för sanering med nanofiltrering av vatten förorenat med PFAS.

Försök med nanofilter har i en labbstudie resulterat i avskiljning på >95% för PFAA i jonform med en molmassa på >300 g/mol (Steinle-Darling & Reinhard, 2008). Sämre resultat erhöles vid försök med den mindre PFPeA (n=4) där enbart 72% avskildes (Steinle-Darling & Reinhard, 2008).

Appleman *et al.* (2013) uppmätte i sin labbstudie en avskiljning på >93% för PFBA (n=3), PFPeA (n=4), PFHxA (n=5), PFOA (n=7), PFNA (n=8), PFDA (n=9), PFBS (n=4), PFHxS (n=6) och PFOS (n=8) undantaget PFBA var avskiljningen >95%. Utifrån dessa resultat ansåg Appleman *et al.* (2013) att NF-membran har potential att användas vid avskiljning av PFAA men poängterar att detta resultat behöver valideras med pilot- och fullskaleförsök.

Liknande resultat med undersökning av PFBA (n=3), PFBS (n=4), PFOA (n=7) och PFOS (n=8) vid olika koncentrationer (2100-5100 ng l⁻¹) presenteras av Lipp *et al.* (2010). Lipp *et al.* (2010) visar på en >95% avskiljning av undersökta PFAS. PFAS undersökta i studien hade molekylvikter från 214 (PFBA) till 500 g/mol (PFOS) och resultaten var jämförbara med resultat som presenterats av Steinle-Darling & Reinhard (2008). I linje med övriga resultat har Tang *et al.*, (2007) uppmätt reningsgrad av PFOS med NF på 90-99%.

Tabell 7 Sammanställning av resultat från tester av nanofiltrering. Samtliga resultat som presenteras i tabellen behandlas ytterligare i avsnitt 4.1.2.3

PFAS	Reningsgrad	Källa
<u>Perfluoralkyl sulfonsyra (PFSA)</u>		
PFBS, n=4	>95%	(Appleman <i>et al.</i> , 2013)
	>95%	(Lipp <i>et al.</i> , 2010)
PFHxS, n=6	>95%	(Appleman <i>et al.</i> , 2013)
PFOS, n=8	>95%	(Appleman <i>et al.</i> , 2013)
	>95%	(Lipp <i>et al.</i> , 2010)
	90-99%	(Tang <i>et al.</i> , 2007)
<u>Perfluoralkyl karboxylsyra (PFCA)</u>		
PFBA, n=3	>93%	(Appleman <i>et al.</i> , 2013)
	>95%	(Lipp <i>et al.</i> , 2010)
PFPeA, n=4	72%	(Steinle-Darling & Reinhard, 2008)
	>95%	(Appleman <i>et al.</i> , 2013)
PFHxA, n=5	>95%	(Appleman <i>et al.</i> , 2013)
PFOA, n=7	>95%	(Lipp <i>et al.</i> , 2010)
	>95%	(Appleman <i>et al.</i> , 2013)
PFNA, n=8	>95%	(Appleman <i>et al.</i> , 2013)
PFDA, n=9	>95%	(Appleman <i>et al.</i> , 2013)
PFAA (>300g/mol)	>95%	(Steinle-Darling & Reinhard, 2008)

Restprodukter

Restprodukter vid nanofiltrering utgörs av ett retentat i vilken det avskilja föroreningarna samlats i en koncentrerad ström utgörandes av ca 10-20% av den ursprungliga volymen behandlat vatten (Loi-Brügger *et al.*, 2008). Omhändertagandet av retentatet måste tas hänsyn till då membranteknik används vilket Appleman *et al.* (2013) påpekar. Ett sätt retentatet kan behandlas är med aktivt kolfilter efterföljt av termisk destruktion i enlighet med vad som presenterats i avsnitt 4.1.1.

4.1.2.4 Saneringsmetodens status idag med avseende på PFAS

Utifrån de studier som tagits del av för detta arbete har sanering med NF av vatten förorenat med PFAS hittills enbart testats i labbskala. Metoden är idag kommersiellt tillgänglig vad gäller andra föroreningar än PFAS.

Kostnader

Som för andra saneringsmetoder beror kostnaderna på hur långvarig behandlingen blir och för grundvattenpumpning och behandlingsmetoder som NF anses behandlingstiderna generellt långa (Englöv *et al.*, 2007). Detta i kombination med att membranfiltrering är tryckdrivna processer och att retentatet som bildas behöver tas omhand anses kostnaden medel-hög.

4.1.3 Omvänd osmos

4.1.3.1 Saneringsmetoden i det allmänna fallet

Omvänd osmos (RO), på engelska *reverse osmosis*, är likt nanofiltrering en tryckdriven filtreringsprocess genom semipermeabla membran. Uttrycket omvänd osmos kommer av att processen genom tryck pressar vatten emot den osmotiska gradienten (Bergman, 2007). Likt för NF används begreppen permeat och retentat (Bellona *et al.*, 2004).

Likt vad som i avsnitt 4.1.2 beskrivs för NF-membran kan RO-membran innehålla funktionella grupper vilket medför att membranets yta och i dess porer ofta är negativt laddat. Detta påverkar hur joner i lösningen fördelar sig på och invid membranets yta (Childress & Elimelech, 1996; Schaep & Vandecasteele, 2001; Bellona *et al.*, 2004).

Även med omvänd osmos behöver retentatet tas omhand (Schröder *et al.*, 2010; Flores *et al.*, 2013). Retentatet motsvarar 10-20% av den behandlade volymen vatten (Loi-Brügger *et al.*, 2008) och rening med RO är inte selektiv (Lipp *et al.*, 2010).

Mekanismer som styr avskiljning

Skillnaden mellan NF-membran och RO-membran är något flytande. RO-membran är tätare än NF-membran, har mindre porer. Likt som för NF-membran sker avskiljningen av föreningar och ämnen genom avskiljning beroende på storlek, eventuell laddningsrepulsion förutsatt att membranet och föreningar är laddade samt lösning-membran affinitets (Košutić & Kunst, 2002; Appleman *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2014).

4.1.3.2 Saneringsmetoden gällande PFAS

Mekanismer som styr avskiljning

Molekylvikt (MW) är en viktig parameter vid avskiljningen av PFAS med RO (Lipp *et al.*, 2010). Tang *et al.* (2006) genomförde en studie av fyra olika membrans rejktion av PFOS (n=8) i olika koncentrationer. Ur denna studie erhöles det något förvånande resultatet att en fraktion av PFOS, trots sin i sammanhanget stora storlek 500 g mol^{-1} , uppmättes i permeatet. Detta resultat tror Tang *et al.* (2006) bero på att PFOS har en rak avlång struktur med en förhållandevis liten tvärsnittsarea för sin vikt.

PFAA i dissocierat tillstånd, negativt laddade, har betydligt högre rejktion i jämförelse med då den är protonerad (Chen *et al.*, 2014). Detta belyser effekten av laddningsrepulsionen.

I en studie av Chen *et al.* (2014) jämförde PFAS och icke fluorerade föreningar av liknande storlek. PFAS hade sämre rejktion jämfört med de icke fluorerade

föreningarna. Detta tros bero av PFAS hydrofoba egenskaper vilket medför att föreningarna adsorberar till membranet och på grund av deras ofta avlånga utseende kan ta sig igenom membranets porer. Den hydrofoba effekten är på grund av detta komplex och kan potentiellt ha både positiv och negativ effekt på rejektionen. Studien i fråga utfördes på låg-trycks omvänd osmos membran men anses relevant även i fråga om konventionella högtrycksmembran.

4.1.3.3 Resultat från tester av saneringsmetoden för PFAS

I Tabell 8 presenteras en översiktlig sammanställning av de resultat som tas upp i detta avsnitt för sanering med omvänd osmos av vatten förorenat med PFAS.

Tabell 8 Sammanställning av resultat från tester av omvänd osmos för PFAS. Samtliga resultat som presenteras i tabellen behandlas ytterligare i avsnitt 4.1.3.3

PFAS	Reningsgrad	Källa
<u>Perfluoralkyl sulfonsyra (PFSA)</u>		
PFBS, n=4	99,8-99,9%	(Tang <i>et al.</i> , 2006)
PFOS, n=8	>99%	(Tang <i>et al.</i> , 2007;
	>99%	(Lipp <i>et al.</i> , 2010)
	>99%	(Tang <i>et al.</i> , 2006)
	≥99%	(Flores <i>et al.</i> , 2013)
<u>Perfluoralkyl karboxylsyra (PFCA)</u>		
PFBA, n=3	99,8-99,9%	(Tang <i>et al.</i> , 2006)
PFOA, n=7	>99%	(Tang <i>et al.</i> , 2006)
	≥99%	(Flores <i>et al.</i> , 2013)

I olika undersökningar gjorda i labbskala av RO-membran har avskiljningen av PFOS (n=8) uppmätts till ≥99% (Tang *et al.*, 2006, 2007; Lipp *et al.*, 2010). RO har i jämförelse med NF bättre rejektion vilket delvis förklaras av RO-membranens finare porstorlek (Lipp *et al.*, 2010).

Tang *et al.* (2006) undersökte fyra typer av RO-membrans förmåga att avskilja PFOS (n=8) med koncentrationen 0,5-1500 ppm. Resultat från undersökningen visade på att då koncentrationen av PFOS var större än 1 ppm var avskiljningen >99% och avskiljning ökade med en ökad koncentration av PFOS.

Lipp *et al.* (2010) uppmätt avskiljning med ≥99% av PFOS (n=8) och PFOA (n=7) och av de mindre PFBA (n=3) och PFBS (n=4) var avskiljningen 99,8-99,9%.

I ett vattenreningsverk i sydöstra Queensland, Australien användes bland annat omvänd osmos för behandling av vatten som innehöll PFHxA (n=5), PFHpA (n=6), PFOA

(n=7), PFNA(n=8) och PFDA (n=9), alla PFCA. Ett första microfiltrationssteg medförde viss reduktion av föreningarna och efter efterföljande RO kunde inga koncentrationer av PFAS kvantitativt fastställas (Thompson *et al.*, 2011). Liknande resultat uppmättes av Flores *et al.* (2013) där man i en pilotstudie på dricksvattenrening uppnådde en rejektion på $\geq 99\%$ av PFOS (n=8) och PFOA (n=7).

Retentat

Likt som för vid NF är frågan hur retentatet bör tas om hand en viktig fråga som behöver lösas (Schröder *et al.*, 2010). Ett alternativ precis som vid NF är med aktivt kolfilter i enlighet med vad som presenterats i avsnitt 4.1.1.

4.1.3.4 Saneringsmetodens status idag med avseende på PFAS

Ingen studie har hittats om en pilot- eller fullskalestudie av grundvatten förorenat med PFAS. Dock har två studier skrivna av Thompson *et al.* (2011) och Flores *et al.* (2013) presenterat resultat av två vattenreningsprocesser där RO-membran använts på pilotskala. RO har i dessa studier inte installerats i syfte att rena PFAS men dess effekt på avskiljningen av PFAS har kunnat utredas. Omvänd osmos är idag en kommersiellt tillgänglig teknik för rening av grundvatten innehållandes andra föroreningar än PFAS.

Kostnader

Med samma resonemang som för NF att behandlingstiderna är långa (Englöv *et al.*, 2007), processen är tryckdriven och att retentatet behöver tas omhand anses omvänd osmos medföra medel-höga kostnader.

4.1.4 Sorbent

4.1.4.1 Saneringsmetoden i det allmänna fallet

Med sorbent avses i denna rapport vad som på engelska kallas *resin*, och framförallt behandlas jonbytessorbenter, på engelska *ion exchange resins*. Sorbenter som avses i denna rapport har en struktur uppbyggd av enkla organiska polymerer som är olösliga i vatten (Inamuddin & Luqman, 2012; USEPA, 2016a). Dessa strukturer har sedan kemiskt behandlats för att tillföra olika typer av funktionella grupper till vilka joner binder. Dessa utgör sorbentens utbytbara joner (Inamuddin & Luqman, 2012).

Mekanismer som styr sorption

Då vatten filtreras genom sorbenten binder joner och laddade föreningar lösta i vattnet till de funktionella grupperna på sorbentens yta. När detta sker tar joner och laddade föreningar från lösningen bindningsplatser från de svagare bundna joner som sedan tidigare är bundna till de funktionella grupperna, jonbyte sker. När vattnet har passerat genom filtermaterialet har de oönskade jonerna eller laddade föreningarna i det behandlade vattnet ersatts med joner från sorbenten. Detta utbyte förutsätter att de joner som sedan tidigare är bundna till sorbenten är av samma laddning samt har en svagare elektrostatisk bindning till sorbenten än vad de joner och föreningar som avses ta deras platser har (Inamuddin & Luqman, 2012; USEPA, 2016a). Då laddningen på föreningen är av betydelse är även pH viktigt exempelvis vid sorption av syror.

Ytterligare mekanism som styr avskiljningen genom filtrering med sorbent är storleksuteslutning av stora föreningar då dessa kan ha svårt att ta sig genom sorbentens porer (Inamuddin & Luqman, 2012, p 15). Sorption av föreningar i vattenlösning till fasta material, som sorbenter, främjas även generellt av ökade hydrofoba egenskaper hos föreningen (Cecen & Aktas, 2011, p 17).

Förutom påverkan av laddningen hos föreningar som vill avskiljas kan pH även ha en påverkan på de funktionella grupperna på sorbenten. Vissa sorbenter har funktionella grupper som inte är laddade inom vissa pH intervall, exempelvis karboxylgrupper som inte är aktiva vid låga pH (under pH 4-6) (Inamuddin & Luqman, 2012, p 6).

Jonutbyteskapacitet

En sorbents jonutbyteskapaciteten är en viktig faktor för att avgöra hur stor förmåga sorbenten har att adsorbera laddade föreningar och joner och kan uttryckas med meq g^{-1} torr sorbent (Inamuddin & Luqman, 2012).

Regenerering

Efter en viss användningstid kommer en allt större del av jonutbytesplatserna på sorbenten vara upptagna av joner och laddade föreningar från det förorenade vattnet. Att antalet lediga jonutbytesplatser minskar leder till mindre effektiv avskiljning. När detta sker behöver sorbenten regenereras, de inbundna oönskade ämnena och föreningarna tas bort från sorbenten och ersätts med de ursprungliga jonerna. Detta görs konventionellt med genomsköljningen av en regenereringslösning exempelvis NaCl-lösning eller starka baser och syror (Inamuddin & Luqman, 2012; USEPA, 2016a). Att kunna regenerera och genom det återanvända filtret ökar den ekonomiska bärigheten hos metoden (Inamuddin & Luqman, 2012; Chularueangaksorn *et al.*, 2013).

4.1.4.2 Saneringsmetoden gällande PFAS

Typ av sorbent

I Senevirathna *et al.* (2010b) studie jämfördes granulärt aktivt kol (GAC), jonbytessorbent och icke jonbytessorbent förmåga att rena vatten från PFOS (n=8). Studiens resultat visade på att adsorptionskapaciteten var störst hos jonbytessorbent och minst hos GAC. Moderat polära sorbenter har större kapacitet att sorbera ett urval av olika PFAS än likvärdiga icke polär sorbenter (Xiao *et al.*, 2012).

I en studie utförd av Chularueangaksorn *et al.* (2013) undersöktes fem olika sorbenter av geltyp. Den mest hydrofoba sorbenten sorberade den största mängden PFOS (n=8). Sorbenter med hydrofoba egenskaper visar även snabbare sorption och bättre sorptionskapacitet av PFOS (Conte *et al.*, 2015). I försök med PFOS uppnåddes jämvikt snabbare med en sorbent med finare struktur. Även jonutbyteskapaciteten har stor betydelse (Chularueangaksorn *et al.*, 2013).

Den fluorerade kolkedjan

Sorptionen av PFAS påverkas av längden på PFAS fluorerade kolkedja samt av lösningens pH. Sorptionen är större för stora PFAS vilka har starkare hydrofoba

egenskaper samt är sorptionen större för laddade PFAS. Laddningen påverkas i sin tur av vilket pH lösningen har samt pKa om PFAS är en syra (PFAA) (Xiao *et al.*, 2012; Conte *et al.*, 2015; Du *et al.*, 2015).

I en lösning innehållandes olika PFCA uppstår konkurrens om sorptionsplatserna mellan de olika föreningarna. I konkurrensen premierades större föreningar med längre fluorerade kolkedjor över de mindre (Du *et al.*, 2015).

Regenerering

Regenerering med de konventionella regenereringslösningar NaCl och NaOH har visats fungera dåligt vid försök gjorda med PFOS (n=8) (Carter & Farrell, 2010; Deng *et al.*, 2010) och PFBS (n=4) (Carter & Farrell, 2010).

Med en blandning av 1% NaCl och 70% metanol åstadkoms en god regeneration av sorbent använd för avskiljning av PFOS (n=8) (Deng *et al.*, 2010). Även NaOH tillsammans med metanol har visats effektiv (Chularueangaksorn *et al.*, 2013). Regenereringen sker genom att PFOS först desorberar från sorbenten och sedan löser sig i metanolen (Chularueangaksorn *et al.*, 2013). Detta går även i linje med Carter & Farrell (2010) och Xiao *et al.* (2012) som erhållit goda resultat då etanol respektive metanol använts.

4.1.4.3 Resultat från tester av saneringsmetoden för PFAS

I Tabell 9 presenteras en översiktlig sammanställning av de resultat som tas upp i detta avsnitt för sanering med sorbent av vatten förorenat med PFAS. De jonbytessorbenter som behandlas i detta avsnitt är av typen anjonbytessorbenter.

Även med icke-jonbytessorbenter av olika fabrikat har goda resultat iakttagits (Senevirathna *et al.*, 2010a). Dock har jonbytessorbenter visat på en större adsorptionskapacitet av PFOS (n=8) än icke-jonbytessorbenter (Senevirathna *et al.*, 2010b). I en labbstudie utförd på PFOS (n=8) och PFBS (n=4) var tiden till 95% av jämvikt uppnåddes kortare för sorbent än för GAC, 4 h respektive 15 h (Carter & Farrell, 2010).

Chularueangaksorn *et al.* (2014b) utvärderade fem olika jonbytessorbenters (PFA300, PFA400, PFA444, Dow Marathon A och IRA400) förmåga att avskilja PFOS (n=8) med koncentrationen $5 \mu\text{g l}^{-1}$. Försöken gjordes med genomströmningskolonner. I försöken uppmättes avskiljning av PFOS till mer än 99% för samtliga jonbytessorbenter med behandlad volym vatten motsvarande mer än 15000 bäddvolym. Den bästa jonbytessorbenten, av typen PFA300, bibehöll 99% rening av en volym vatten motsvarande 56000 bäddvolym och hade den högsta adsorptionskapaciteten av PFOS på 455 mg g^{-1} . Motsvarande adsorptionskapacitet för GAC uppmättes till 163 mg g^{-1} .

Tabell 9 Sammanställning av resultat från tester av sorbent för PFAS. Samtliga resultat som presenteras i tabellen behandlas ytterligare i avsnitt 4.1.4.3

PFAS	Reningsgrad	Typ av sorbent	Källa
<u>Perfluoralkyl sulfonsyra (PFSA)</u>			
PFOS, n=8	99%	PFA300	(Chularueangaxorn <i>et al.</i> , 2014b)
PFOS, n=8	≈100%	Purolite A600E Purosorb PAD500 Purolite A520E Macronet MN102	(Conte <i>et al.</i> , 2015)
<u>Perfluoralkyl karboxylsyra (PFCA)</u>			
PFHxA, n=5	>90%	IRA67	(Du <i>et al.</i> , 2015)
PFHpA, n=6	>90%	IRA67	(Du <i>et al.</i> , 2015)
PFOA, n=7	>90%	IRA67	(Du <i>et al.</i> , 2015)
PFOA, n=7	99%	PFA300, PFA400 PFA444 Dow Marathon A IRA400	(Chularueangaxorn <i>et al.</i> , 2014a)
PFOA, n=7	≈100%	Purolite A600E Purosorb PAD500 Purolite A520E Macronet MN102	(Conte <i>et al.</i> , 2015)

I liknande försök som Chularueangaxorn *et al.* (2014b), med samma experimentuppställning och mängd sorbent, undersöktes olika sorbenters förmåga att avskilja PFOA (n=7) ($5 \mu\text{g l}^{-1}$) (Chularueangaxorn *et al.*, 2014a). Den av de undersökta sorbenterna med bäst resultat, PFA300, avskiljande 99% av PFOA under behandling av 68040 bäddvolym. Utifrån resultatet drar författarna slutsatsen att jonbytessorbenten har potential att rena vatten förorenat med PFOA (Chularueangaxorn *et al.*, 2014a).

Conte *et al.* (2015) testade fyra olika sorbenter (Purolite A600E, Purosorb PAD500, Purolite A520E och Macronet MN102) i en pilotstudie. Alla testade sorbenter visade god avskiljning av PFOS (n=8) och PFOA (n=7), nära 100%. Dock var resultaten sämre gällande PFBA (n=3) och PFBS (n=4), som båda uppmättes i det renande vattnet. Deng *et al.* (2010) anser utifrån utförd studie att jonbytessorbenter har potential att passa som filtreringsmaterial vid sanering av vatten förorenat med PFAS.

Du *et al.* (2015) undersökte sorptionen av PFOA (n=7, $0,1 \text{ mmol l}^{-1}$), PFHpA (n=6, $0,11 \text{ mmol l}^{-1}$) och PFHxA (n=5, $0,29 \text{ mmol l}^{-1}$) till anjonbytessorbenten IRA67. Med en mängd sorbent på $1,5 \text{ g l}^{-1}$ vatten sorberade >90% av de tre föreningarna efter 48 h vid

pH 4,0. För PFOA och PFHpA uppnåddes motsvarande sorption även med 0,8 g l⁻¹ vatten.

4.1.4.4 Saneringsmetodens status idag med avseende på PFAS

Sorbent som filtermaterial är i huvudsak testad i labbskala för vatten förorenat med PFAS. Jonbytessorbenter anses kommersiellt tillgängliga då de används som filtermaterial för sanering av andra föroreningar än PFAS.

Kostnader

Sorbent är en typ av grundvattenpumpning och behandlingsmetod vilket sannolikt medför en lång behandlingstid (Englöv *et al.*, 2007). Kostnaderna för sorbenter kontra GAC är svårt att bedöma men sorbenter är troligen dyrare än GAC. Metoden anses därför medföra medel-höga kostnader.

4.2 DESTRUKTIONSMETODER

I detta avsnitt behandlas destruktionsmetoderna kemisk oxidation med oxidationsmedlen katalyserad väteperoxid, persulfat/aktiverat persulfat och permanganat samt sonokemisk nedbrytning.

4.2.1 Kemisk oxidation

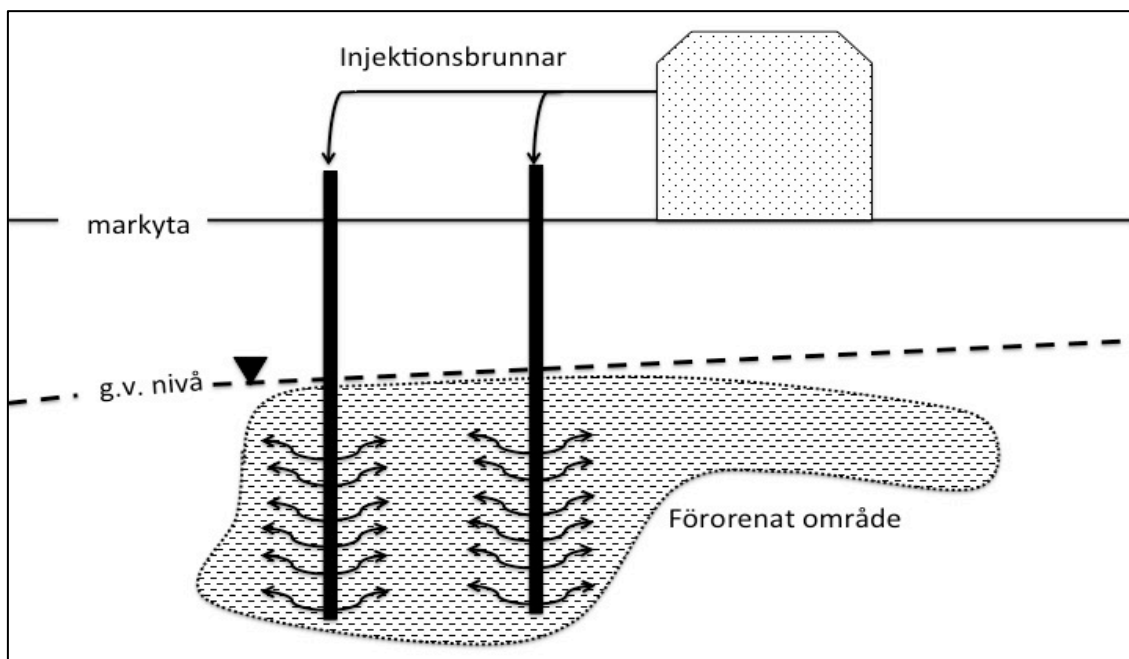
4.2.1.1 Saneringsmetoden i det allmänna fallet

Kemisk oxidation är en saneringsmetod där ett oxidationsmedel, i vätske- eller gasfas, tillförs till förorenad jord eller vätskan, se Figur 7. Kemisk oxidation presenteras här som en saneringsmetod för grundvatten men kan även fungera för föroreningar i mark vid in situ kemisk oxidation (ISCO).

Med en förorening bestående av organiska föreningar bryter oxidationsmedel ned föroreningen genom oxidation till antingen koldioxid och vatten, vid fullständig oxidation, eller en delvis nedbrytning (Helldén *et al.*, 2006; Berglind *et al.*, 2013; Svenska Geotekniska Föreningen, 2015). I detta avsnitt kommer oxidation med oxidationsmedlen katalyserad väteperoxid, persulfat/aktiverat persulfat och permanganat att presenteras.

När in situ kemisk oxidation (ISCO) avses användas påverkas resultatet av flertalet faktorer vilka innefattar hydrologiska och geologiska förutsättningar såsom organisk halt i marken och pH i grundvattnet. Organisk halt är av betydelse då oxidationsmedel inte är selektiva och kommer därför förutom föroreningarna även oxidera annat organiskt material (Berglind *et al.*, 2013). Detta leder till ökad förbrukning av oxidationsmedel. För att ISCO ska kunna användas framgångsrikt krävs att oxidationsmedlet kan fördelas i området effektivt (Englöv *et al.*, 2007).

I konventionell rening med kemisk oxidation av organiska föroreningar kan tensider tillsättas. Dessa har till uppgift att möjliggöra delar av föroreningen bunden till jordmatrisen att förflyttas till vattenfasen (Berglind *et al.*, 2013).



Figur 7. Översiktlig illustration av in situ kemisk oxidation av förorenat område under grundvattenytan. Oxidationsmedlet tillförs det förorenade området i marken genom två injektionsbrunnar.

Oxidationsmedel

Katalyserad väteperoxid (CHP) oxiderar ämnen genom att brytas ned till superoxid och hydroperoxid som sedan fungerar som oxidationsmedel (Mitchell *et al.*, 2014). CHP är en typ av modifierad Fentons reagens. CHP används, jämfört med Fentons reagens, med högre koncentration av väteperoxid samt katalyseras med exempelvis lösligt järn(III), mangan och järnkelater (Bokare & Choi, 2014; Mitchell *et al.*, 2014).

Persulfat ($S_2O_8^{2-}$) kan användas som det är samt som aktiverat persulfat (SO_4^{2-}), där aktiverat persulfat har reducerats till sulfatradikaler ($SO_4^{\cdot-}$) (Yang *et al.*, 2013a). Dessa sulfatradikaler fungerar som starka oxidationsmedel. Aktivering av persulfat kan ske dels genom homolys av peroxidbindningen med antingen värme, ljus eller ultraljud alternativt med redoxprocess (Yang *et al.*, 2013a).

Det finns två typer av permanganat, kaliumpermanganat ($KMnO_4$) och natriumpermanganat ($NaMnO_4$). De fungerar båda som oxidationsmedel och har lägre redoxpotential än både persulfat och Fentons reagens (Englöv *et al.*, 2007). Permanganat är förhållandevis stabilt i miljön vilket gör att den kan verka under en längre tid i jorden. Permanganat har dock vissa begränsningar i vilka organiska föroreningar den har förmågan att oxidera (Siegrist *et al.*, 2011, p 90).

4.2.1.2 Saneringsmetoden gällande PFAS

Den funktionella gruppen

Typ av funktionell grupp har betydelse för tillämpbarheten av kemisk oxidation som saneringsmetod. PFOA (n=7), med dess karboxylgrupp (-COO⁻), har visats brytas ned lättare genom oxidation jämfört med PFOS (n=8), med dess sulfonatgrupp (-SO₃⁻). PFOS är istället mer mottaglig för reduktiv nedbrytning (Vecitis *et al.*, 2009).

Den fluorerade kolkedjan

Längden på PFAS fluorerade kolkedjan har betydelse för hur lätt PFAS bryts ned med oxidativa processer. Qian *et al.* (2016) visade i sin studie att oxidationen av PFOA (n=7) med ljusaktiverat persulfat troligen sker genom en stegvis avskiljning av CF₂-grupper. En ofullständig nedbrytning kan därmed i det specifika fallet leda till att PFCA med kortare fluorerad kolkedja bildas som antingen intermediärer eller produkter vilket även stöds av Hori *et al.* (2005) och för värmeaktiverat persulfat av Yang *et al.* (2013) och Park *et al.* (2016).

Stegvis nedbrytning innebär att större PFCA är svårare att bryta ner då det krävs fler avskiljningssteg ju längre fluorerad kolkedja föroreningen har. Det stegvisa avskiljandet kan anses gälla även för PFOA (n=7) (Vecitis *et al.*, 2009) och troligen även allmänt för PFAS.

ISCOs påverkan på PFAS mobilitet

Olika oxidationsmedel har i en studie gjord av McKenzie *et al.* (2015) visats ha effekter på transporten av perfluorerade alkylsyror (PFAA) i porösa medier. Aktiverat persulfat minskade PFAA rörligheten medans CHP och permanganat ökade den. Förmågan att öka transporten av PFAA skulle kunna användas vid grundvattenpumpning och rening då ökad mobilitet av föroreningen kan vara gynnsam (McKenzie *et al.*, 2015).

4.2.1.3 Resultat från tester av saneringsmetoden för PFAS

I Tabell 10 presenteras en översiktlig sammanställning av de resultat som tas upp i detta avsnitt för sanering med kemisk oxidation av vatten förorenat med PFAS.

Katalyserad väteperoxid (CHP)

ISCO med katalyserad väteperoxid (CHP) har i en labbstudie gjord av Mitchell *et al.* (2014) visat på god förmåga att rena grundvatten förorenat med PFOA (n=7). Efter 150 min hade en koncentration av 1 M väteperoxid brutit ner 89% av PFOA. Koncentrationen 1 M väteperoxid är betydligt lägre än koncentrationen 4 M som vanligen används för ISCO i fält. Försökens resultat tyder även på att av den mängd PFOA nedbrutet är nästintill all fullständig nedbrytning, med total defluorinering. Studier där andra PFAS än PFOA oxideras med katalyserad väteperoxid har inte hittats (Mitchell *et al.*, 2014).

Tabell 10 Sammanställning av resultat från tester av kemisk oxidation för PFAS. Samtliga resultat som presenteras i tabellen behandlas ytterligare i avsnitt 4.2.1.3

PFAS	Reningsgrad	Källa
<u>Katalyserad väteperoxid</u>		
PFOA, n=7	89%	(Mitchell <i>et al.</i> , 2014)
<u>Persulfat/aktiverat persulfat</u>		
PFCA, n=4-8	≥97%	(Hori <i>et al.</i> , 2008)
PFCA, n=4-6, 8	98,6-100%	(Hori <i>et al.</i> , 2005)
PFOA, n=7	100%	(Hori <i>et al.</i> , 2005)
	85,6%	(Qian <i>et al.</i> , 2016)
<u>Pemanganat</u>		
PFOS, n=8	46,8%	(Liu <i>et al.</i> , 2012b)

Persulfat

Persulfat är en ny typ av oxidationsmedel för användning i ISCO (Tsitonaki *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2014). Park *et al.* (2016) beskriver hur avancerade oxidationsprocesser som UV-bestrålning, UV kombinerat med väteperoxid, ozon kombinerat med väteperoxid och Fentons reagens är energikrävande processer som gör dessa opraktiska vid ISCO. Till skillnad från dessa anser Park *et al.* (2016) att persulfat är ett bättre lämpat alternativ ur den aspekten.

Värmeaktiverat persulfat

I en labbstudie där värmeaktiverat persulfat användes för att oxidera PFOS (n=8) med koncentration jämförbara med vad som kan uppträda i förorenat grundvatten (500 µg l⁻¹) erhålls ingen observerbar minskning av mängden PFOS i proven. Inte heller någon generering av andra PFSA kunde konstateras (Park *et al.*, 2016).

Försök i labbskala där PFOS (0,186 mM) behandlats med värmeaktiverat persulfat (18,5 mM) vid pH 6,94 var defluoreringsgraden på 22,52% efter 12 h. Oxidationen ökade med ökad halt persulfat. Dock nåddes en mättnad då ökad mängd persulfat inte leder till någon ökad oxidation (Yang *et al.*, 2013a). Park *et al.* (2016) och Yang *et al.* (2013a) är i enlighet med Vecitis *et al.* (2009) som beskriver hur PFSA, såsom PFOS, är svårt att bryta ned med oxidativa processer på grund av sin funktionella grupp.

Studier utförda på vatten förorenat med PFOA (n=7) vid koncentrationer jämförbara med realistiska saneringssituationer har visat på lyckad nedbrytning med användningen av värme-aktiverat persulfat (Hori *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2012a; Park *et al.*, 2016) samt andra PFCA med storleken n=5-9 (Hori *et al.*, 2008).

Hori *et al.* (2008) utförde försök där persulfat tillsattes till en stängd reaktor innehållandes vatten med PFCA av storleken $n=4-8$ (bland annat PFOA, $n=7$) vid 80 °C, värmeaktiverat persulfat. Efter 6 h erhöles en, enligt Hori *et al.* (2008) effektiv, nedbrytning av PFAS på $\geq 97,0\%$ och en defluoreringsgrad på 75,7-89,7% F. Enbart värme utan tillsatt persulfat medförde nästintill ingen nedbrytning av PFCA. Vid upprepning av försöken gjorda med värmeaktiverat persulfat, denna gång vid 150 °C, blev nedbrytningsgraden av PFOA lägre än vid 80 °C (Hori *et al.*, 2008).

Persulfatet visade sig mindre effektiv vid tester gjorda i jord-slurry på grund av konkurrerande radikalfångare, på engelska *radical scavengers* (Park *et al.*, 2016). Oxidation med värmeaktiverat persulfat av PFOA hämmades inte avsevärt i närvaro av konkurrerande nedbrytbara föreningar (BTEX) (Park *et al.*, 2016).

Ljus-aktiverat persulfat

Persulfat aktiverat med ljus (UV-PS) benämns i litteratur även som fotokemisk nedbrytning. Försök då PFOS ($n=8$, 0,186 mM) reagerat med ljus-aktiverat persulfat (18,5 mM) vid pH 6,91 visade på en defluoreringsgrad på 17,21%, vilket är lägre än jämförbara resultat med värme-aktiverat persulfat från samma studie (Yang *et al.*, 2013a).

Likt som med värmeaktiverat persulfat ger oxidation av PFAS med ljusaktiverat persulfat produkter såsom CO₂, F och mindre PFAS med kortare fluorerad kolkedja (Hori *et al.*, 2005; Qian *et al.*, 2016). Nedbrytningen tros ske genom stegvis avskiljning av CF₂-grupper (Qian *et al.*, 2016).

Oxidationshastigheten av PFOA ($n=7$) under UV-PS har i en labbstudie iakttagits öka med koncentrationen persulfat (från 5 till 15 mM), dock nås ett maximum då reaktionshastigheten inte längre ökar med ökad mängd tillsatt persulfat (Qian *et al.*, 2016).

Försök i labbskala genomförda med ljusaktiverat persulfat (1,10 mmol) i en stängd reaktor med 12 h behandlingstid resulterade i 98,6-100% reduktion av PFCA med fluorerade kolkedjor av längd $n=4-6$ och $n=8$ i mängder 14,8-29,7 µmol (Hori *et al.*, 2005). För PFOA ($n=7$) under liknande förhållanden men med 4 h behandlingstid, 1,10 mmol persulfat och 29,6 µmol PFOA, erhöles 100% reduktion av PFOA med en defluoreringsgrad på 59,1%. Den delvis ofullständiga nedbrytningen gav även upphov till nedbrytningsprodukter i form av mindre PFCA (Hori *et al.*, 2005).

Under samma försöksförhållanden som ovan undersöktes fotolys och persulfat var för sig och resulterade i för fotolys en 16,8% reduktion av PFOA ($n=7$) och persulfat 0% reduktion (Hori *et al.*, 2005). Även Qian *et al.* (2016) genomförde försök där nedbrytningen av PFOA uppmättes med persulfat och fotolys var för sig och tillsammans. Ingen betydande nedbrytning av PFOA varken för persulfat eller fotolys var för sig iaktogs dock gav de kombinerat 85,6% reduktion av PFOA efter 8 h.

Hur väl UV-PS bryter ner PFOA (n=7) påverkas av kloridkoncentrationen i lösningen. Klorid oxideras mycket gynnsamt av sulfatradikaler till ClO_3^- , med en större hastighet än sulfatradikalerna oxiderar PFOA. Detta medför att innan PFOA kan oxideras måste all klorid först oxideras (Qian *et al.*, 2016). Även bikarbonat tros ha förmågan att konkurrera med PFOA, dock med en mindre inverkan än klorid (Qian *et al.*, 2016).

Permanganat

Oxidation av PFOS (n=8) i vattenlösning med permanganat (KMnO_4) uppmättes till 46,8% efter 18 dagar. Koncentrationen permanganat var i försöket 1,0 ppm och PFOS 100 ppb. Defluorineringen uppmättes till 36,9% och reaktionshastigheten beräknades till $3,64 \cdot 10^{-2} \text{ d}^{-1}$ (Liu *et al.*, 2012b). I försöken ökade oxidationen med ökad mängd permanganat, dock nåddes ett maximum där ökad mängd permanganat inte har någon effekt. Lägre pH medför en ökad oxidation med en betydande ökning då pH är <5,5 samt medförde en ökning av temperatur från rumstemperatur till 85 °C en gradvis ökning av oxidationen av PFOS (Liu *et al.*, 2012b). Utifrån informationsinhämtandet inom detta arbete har inga studier funnits att tillgå om oxidation av PFCA eller andra PFAS där permanganat använts som oxidationsmedel.

4.2.1.4 Saneringsmetodens status idag med avseende på PFAS

De studier som har hittats och presenterats i detta avsnitt om kemisk oxidation av PFAS har enbart utförts i labbskala. Helldén *et al.* (2006) rapporterar om genomförda saneringar av andra föroreningar än PFAS med kemisk oxidation både i Sverige och utomlands. Metoden klassas utifrån det som kommersiellt tillgänglig för andra föroreningar än PFAS.

Kostnader

Utifrån uppskattningar framtagna för klorerade lösningsmedel anses in situ kemisk oxidation medföra medel-höga kostnader. Ex situ kemisk oxidation tros medföra höga kostnader då det är en grundvattenpumpning och behandlingsmetod och medför därmed lång behandlingstid (Englöv *et al.*, 2007). Dessa uppskattningar anses även applicerbara för PFAS.

4.2.2 Sonokemisk nedbrytning

4.2.2.1 Saneringsmetoden i det allmänna fallet

Sonokemisk nedbrytning är nedbrytning genom att en vätska bestrålas med högintensivt ultraljud. Ultraljudet ger då upphov till något som kallas akustisk kavitation, vilket är att hålrum eller microbubblor bildas i vätskan. Dessa bubblor bildas och kollapsar och då bubblorna kollapsar uppstår extrema temperaturer och tryck (Crum, 1999, p 191). Detta förlopp illustreras i Figur 8. Sonokemisk nedbrytning kan kombineras med andra nedbrytningsmetoder såsom UV-ljus och ozon (O_3). Sonokemisk nedbrytning skulle potentiellt kunna användas vid grundvattenrening i samband med grundvattenpumpning och behandling, se avsnitt 2.2.1.1, samt eventuellt som ett sista destruktionssteg efter en koncentrationsmetod som exempelvis filtrering med nanofilter eller omvänd osmos.

Mekanismer som styr nedbrytningen

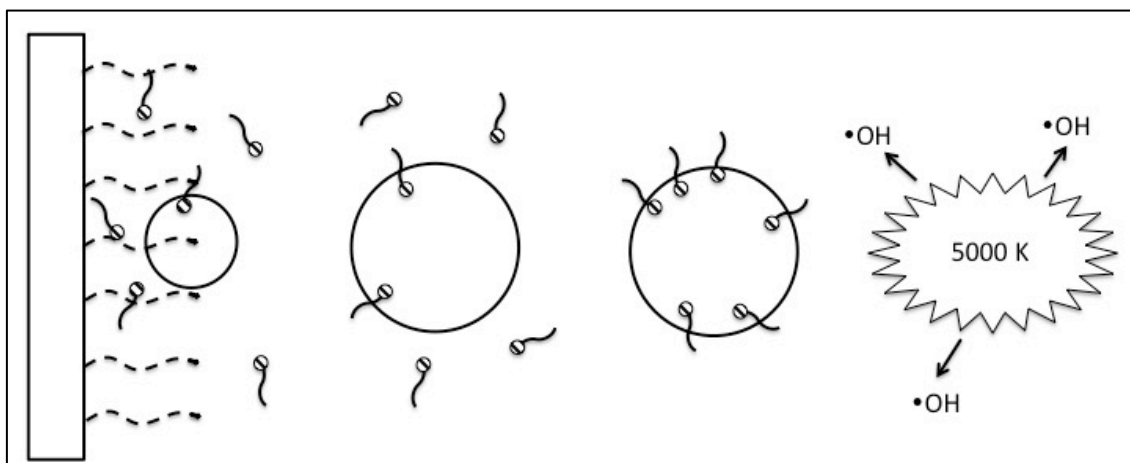
Den akustiska kavitationen ger upphov till tre vägar genom vilket föroreningar kan brytas ned.

(1) Då bubblan kollapsar uppstår tryck på flera hundra atm och temperaturer på upp emot 5000 K (Crum, 1999, p 191). Dessa extrema förhållanden leder till pyrolys av de ämnen som i gasfas befinner sig i bubblan (Crum, 1999, pp 225–226). Denna nedbrytningsväg förutsätter att föreningen har högt ångtryck för att den ska fördelas sig till gasfas i bubblan.

(2) Höga tryck och temperaturer på upp emot 1000 K uppstår under kollaps även i gränsskiktet mellan bubblan och vätskan (Kotronarou *et al.*, 1991). Även i gränsskiktet sker pyrolys av föreningarna (Cheng *et al.*, 2008). I gränsskiktet ansamlas i större utsträckning föreningar med lägre ångtryck (Crum, 1999, p 226).

(3) Fria radikaler som hydroxylradikal $\bullet\text{OH}$ kan bildas genom sonokemisk nedbrytning av vatten i bubblan och i gränsskiktet mellan bubblan och vätskan. En del av dessa radikaler kan fördela sig i lösningen och kemiskt bryter ner föreningar löst i vätskan (Crum, 1999, pp 226, 228, 366).

Genom vilken väg eller vägar som en förorening destrueras av beror på hur föreningens egenskaper gör att den fördelas sig samt hur mottaglig den är för pyrolys respektive kemisk nedbrytning med radikaler, se Figur 8. Temperaturer som uppnås i och i gränsskiktet till bubblorna ökar med ökad ljudfrekvens (Ciawi *et al.*, 2006).



Figur 8. Schematisk bild över händelseförloppet vid sonokemisk nedbrytning av vatten förorenat med ytaktiv PFAS. Vattnet behandlas med ultraljud vilket leder till att microbubblor uppstår. De ytaktiva PFAS ansamlas vid gränsskiktet och vid bubbelkollaps utsätts för hög temperatur och tryck. Vid kollaps skapas även radikaler.

4.2.2.2 Saneringsmetoden gällande PFAS

Mekanismer som styr nedbrytningen

Av de tre nedbrytningsvägar beskrivna är nedbrytning genom pyrolys i gränsskiktet mellan bubblan och vätskan den som anses vara av störst betydelse för nedbrytning av PFAS (Moriwaki *et al.*, 2005). Försök i labbskala visar på PFOA (n=7) och PFOS (n=8)

ansamlas primärt i gränsskiktet till bubblan och inte i gasfas i bubblan (Cheng *et al.*, 2008). Hur detta förlopp kan se ut illustreras i Figur 8. Nedbrytningen genom radikaler i vätskan anses ha begränsas påverkan i jämförelse men behöver inte vara helt utan betydelse (Moriwaki *et al.*, 2005).

PFOS (n=8) och PFOA (n=7) har i försök i labbskala kunnat brytas ned sonokemisk inom ett stort koncentrationsspann på 20 nM-200 µM (Vecitis *et al.*, 2008a) och PFOS ända upp till 460 µM (Rodriguez-Freire *et al.*, 2015). Nedbrytningshastigheten av PFOS (Vecitis *et al.*, 2008a; Rodriguez-Freire *et al.*, 2015) och PFOA (Rodriguez-Freire *et al.*, 2015) ökar med ökad koncentration till ett max nås då högre koncentration inte medför större nedbrytningshastighet.

Den fluorerade kolkedjan

Den fluorerade kolkedjan har betydelse vid sonokemiska nedbrytningen av PFAS. Då nedbrytningshastigheten av PFOS (n=8) och PFOA (n=7) jämförs med jämförbara föreningar med en kol-väte struktur istället för en fluorerad kolkedja är nedbrytningen av PFAS betydligt långsammare (Moriwaki *et al.*, 2005).

Hur längden på den fluorerade kolkedjan påverkar den sonokemiska nedbrytningen är inte vida utrett. I försök med en lösning innehållandes PFOS (n=8), PFHS (n=6) och PFBS (n=4) minskade nedbrytningshastigheten med minskad längd på den fluorerade kolkedjan enligt PFOS>PFHS>PFBS, vilket antyder ett samband (Vecitis *et al.*, 2010).

Den funktionella gruppen

Typ av funktionell grupp påverkan på nedbrytningshastigheten är inte vida utrett men snabbare nedbrytning med en faktor 1,5-2 av PFOA (n=7) jämfört med PFOS (n=8) har iakttagits (Moriwaki *et al.*, 2005; Vecitis *et al.*, 2008b). PFOA har kortare fluorerad kolkedja än PFOS men resultatet indikerar att PFCA bryts ned enklare än PFSA.

Val av frekvens

Vilken frekvens som används vid sonokemisk nedbrytning är av betydelse för resultatet. Vid frekvenserna 500 kHz och 1 MHz erhöles i jämförelse med vid 25 kHz 11,4 respektive 14,2 gånger större defluorinering av PFOS (n=8) (Rodriguez-Freire *et al.*, 2015).

Vattenlösningens pH, temperatur och sammansättning

Vid sura pH uppträder PFAA i större grad protonerade. PFOA (n=7) och PFOS (n=8), båda PFAA, har visats ha större benägenhet att ansamlas vid gränsskiktet mellan bubbla och vätska då de är protonerade (Yang *et al.*, 2013b). Denna pH effekt har haft liten påverkan på nedbrytningshastigheter vid pH 4 till 11. Vid pH 3 iaktogs en viss ökning av nedbrytningshastigheten med större effekt på PFOS än PFOA (Cheng *et al.*, 2008).

Vattenlösningens temperatur har en tvådelad påverkan. Ökad temperatur hos vätskan medför att mängden energi som frigörs då bubblan kollapsar minskar (Crum, 1999, p 275) vilket minskar förmågan att bryta ned föroreningar som PFAS. Transporten av PFAS i lösningen till gränsskiktet där den primära nedbrytningen tar plats sker genom

diffusion. En ökad temperatur innebär en snabbare transport och därmed en positiv effekt på nedbrytningshastigheten (Vecitis *et al.*, 2008b; Yang *et al.*, 2013b). Den negativa effekten på nedbrytningshastigheten verkar dock tillsynes starkare, åtminstone i temperaturspannet 283 K till 308 K gällande PFOS (n=8) (Yang *et al.*, 2013b).

Flyktiga organiska föreningar (VOC) i lösningen har visats minska nedbrytningshastigheten av PFOA (n=7) och PFOS (n=8). Denna effekt ökar med ökad koncentration av de organiska föreningarna och effekten tros bero av att VOC minskar temperaturen som uppstår vid kollapsen av bubblan (Cheng *et al.*, 2008). Löst organiskt material i formen av 15 mg L⁻¹ humussyra eller fulvosyra visade ingen tydlig negativ effekt på nedbrytningshastigheten (Cheng *et al.*, 2008).

Katjoner i vattenlösningen tillfört i form av elektrolyterna som NaCl (Na⁺), CaCl₂ (Ca²⁺), NH₄Cl (NH₄⁺) och MgCl₂ (Mg²⁺) har visat liten effekt på sonokemisk nedbrytning (Cheng *et al.*, 2010). Däremot har anjoner visats ha både positiv och negativ effekt på nedbrytningshastigheten av PFOS (n=8) och PFOA (n=7). Tillsatsen av elektrolyter såsom NaClO₄ och NaNO₃ har positiv effekt medans NaSO₄ har negativ effekt på nedbrytningshastigheten. Störst effekt har anjonen bikarbonat med en negativ påverkan på sonokemisk nedbrytningshastighet på både PFOA och PFOS. Möjlig orsak är att bikarbonat påverkar förhållandena i gränsskiktet (Cheng *et al.*, 2010).

4.2.2.3 Resultat från tester av saneringsmetoden för PFAS

I Tabell 11 presenteras en översiktlig sammanställning av de resultat som tas upp i detta avsnitt för sanering med sonokemisk nedbrytning av vatten förorenat med PFAS.

Tabell 11 Sammanställning av resultat från tester av sonokemisk nedbrytning för PFAS. Samtliga resultat som presenteras i tabellen behandlas ytterligare i avsnitt 4.2.2.3

PFAS	Reningsgrad	Källa
<u>Perfluoralkyl sulfonsyra (PFSA)</u>		
PFOS, n=8	28%	(Moriwaki <i>et al.</i> , 2005)
	60% (argongas)	(Moriwaki <i>et al.</i> , 2005)
	100%	(Vecitis <i>et al.</i> , 2008b)
	81,67%	(Yang <i>et al.</i> , 2013b)
	100%	(Rodriguez-Freire <i>et al.</i> , 2015)
<u>Perfluoralkyl karboxylsyra (PFCA)</u>		
PFOA, n=7	63%	(Moriwaki <i>et al.</i> , 2005)
	85% (argongas)	(Moriwaki <i>et al.</i> , 2005)
	100%	(Vecitis <i>et al.</i> , 2008b)

Efter 60 minuters behandling med en frekvens på 200 Hz erhöles en reduktion av PFOS (n=8, 10 mg/L) med 28% och av PFOA (n=7, 10 mg/L) med 63% med halveringstider på 102 respektive 45 minuter (Moriwaki *et al.*, 2005). Med vattnet mättat med argongas erhöles Moriwaki *et al.* (2005) reduktion av PFOS med 60% och PFOA med 85% efter 60 minuters behandling och halveringstiderna var 43 minuter respektive 22 minuter. Argongasen har en positiv effekt på nedbrytningshastigheten.

Vid 354 kHz erhöles halveringstider under 30 minuter för nedbrytningen av PFOS (n=8, 200 nM) och PFOA (n=7, 240 nM) med fullständig defluorinering. Vätskan var mättad med argongas (Vecitis *et al.*, 2008b) och resultatet var i paritet med resultat av Moriwaki *et al.* (2005) med argongas.

Efter behandling i 240 minuter med frekvensen 600 kHz erhöles 81,67% nedbrytning av PFOS (n=8, 10 mg/L) och en defluorinering motsvarande 76,46% (Yang *et al.*, 2013b). 300 minuter behandling av 100 µM PFOS med 1 MHz frekvens erhöles en 100% defluorinering, alltså fullständig nedbrytning (Rodriguez-Freire *et al.*, 2015).

Nedbrytningsprodukter

Sonokemisk nedbrytning av PFOS (n=8) och PFOA (n=7) har genererat perfluorerade alkylsyror (PFAA) med kortare fluorerad kolkedja vilket tyder på att nedbrytningen sker i steg. Koncentrationen av kortare PFAA verkar öka för att sedan minska under behandling (Moriwaki *et al.*, 2005). Kortare PFAA detekterades inte i försök gjorda av Vecitis *et al.* (2008b) som genomförde sonokemiskt nedbrytning av PFOA och PFOS. Dock bildades låga halter polyfluorerade alkaner och alkener vilka ansamlades ovan den behandlade vätskan i gasfas. Bland dessa var CHF₃ och C₂F₃H vilka har GWP 100 år på 12400 respektive 3170 (Myhre *et al.*, 2013, p 732). GWP 100 (*Global warming potential*) beskriver den effekt gasen har på den globala uppvärmningen uttryckt i koldioxidekvivalenter.

4.2.2.4 Saneringsmetodens status idag med avseende på PFAS

De undersökningar som ovan presenterats är utförda i labbskala med små reaktorer. Uppskalning av sonokemisk nedbrytning till pilotskala har visats möjlig med en kapacitet på 45 L vilket motsvarar en ungefärlig ökning på 30 gånger i förhållande till labbskala (Destailats *et al.*, 2001).

Sonokemisk nedbrytning är en innovativ metod som inte anses vara kommersiellt tillgänglig för någon förorening i syfte att rena förorenat grundvatten.

Kostnader

Kostnader för sanering med sonokemisk nedbrytning är svåra att uppskatta då metoden inte är kommersiellt tillgänglig.

5 RESULTAT MARK

I det här avsnittet behandlas koncentrations- och extraktionsmetoder, destruktionsmetoder samt immobiliseringsmetoder för mark förorenat med PFAS.

Likt som för saneringsmetoder för grundvatten presenteras varje metod med en grundläggande beskrivning av metoden, hur denna saneringsmetod fungerar för mark förorenat med PFAS, metodens för och nackdelar, resultat från genomförda studier samt på vilken skala dessa är utförda och vad saneringsmetodens status är idag.

5.1 KONCENTRATIONS- OCH EXTRAKTIONSMETODER

I detta avsnitt presenteras metoderna termisk desorption och jordtvätt. Båda metoderna presenteras här som koncentrations- och extraktionsmetoder. Metoderna kan i vissa fall involvera destruktion av föroreningar men det anses inte vara deras huvudsakliga syfte.

5.1.1 Termisk desorption

5.1.1.1 Saneringsmetoden i det allmänna fallet

Termisk desorption, i viss litteratur kallad termisk behandling, är en metod där man genom att tillföra värme förflyktigar föroreningar. Genom att föroreningen fördelas i större utsträckning till gasfasen görs föroreningarna mobila, vilket möjliggör extraktion av föroreningen (Blackman, 1996, p 245; Baird, 1999, p 539). Detta är framförallt inte en destruktiv process (Englöv *et al.*, 2007) utan destruktionen sker genom en annan metod vilket innebär att insamling och omhändertagande av de förflyktigade föroreningen är avgörande. Insamling kan i det allmänna fallet ske genom att de avskilda gaserna leds genom filter av exempelvis aktivt kol (Helldén *et al.*, 2006). Gaserna kan även termiskt destrueras (Blackman, 1996, p 251).

Metoden kan appliceras både in situ och ex situ. Med in situ termisk desorption (ISTD) sker den termiska behandlingen i marken utan uppgrävning. ISTD kombineras med en extraktionsmetod för att samla in den gas som bildas i marken. Tre olika uppvärmningsmetoder används vanligen för ISTD vilka åstadkommer olika temperaturer i marken: elektrisk konduktivitetuppvärmning (Temperatur: 100-500 °C), elektrisk resistivitetuppvärmning (Temperatur: 100-150 °C) och ånginjektering (Temperatur: ca 100 °C) (Englöv *et al.*, 2007; Berglind *et al.*, 2013).

Vid ex situ termisk desorption grävs jorden först upp för att sedan behandlas i en termisk desorptionsanläggning. Desorptionsanläggningen utgörs ofta av en roterande ugn i vilken den förorenade jorden hettas upp antingen med direkt uppvärmning med varm ånga eller indirekt uppvärmning genom exempelvis en upphettad skruvformad borrh. Anläggningen, som kan vara antingen mobil eller extern, värmer upp materialet till en temperatur mellan 100 och 800 °C (Helldén *et al.*, 2006).

Genom att tillföra värme kan föroreningens ångtryck ökas, dess förmåga att fördela sig i gasfas. Ångtryck är en inneboende egenskap hos föroreningen vilken är temperaturberoende och är en viktig egenskap för hur väl termisk desorption fungerar. Vid en tillräckligt hög temperatur nås även föroreningens kokpunkt då förångning av föroreningen sker. Kokpunkt är därmed också en viktig egenskap.

5.1.1.2 Saneringsmetoden gällande PFAS

Inom ramen för detta arbete har inga publicerade artiklar hittats där termisk desorption använts på PFAS i någon skala. Berglind *et al.* (2013) konstaterade detsamma vad gäller fram tills den rapporten publicerades 2013.

Ångtryck

För PFAS varierar ångtrycket mycket men i regel kan sägas att relevanta PFAS som uppmätts i miljön, såsom PFOS (n=8) och PFOA (n=7), har låga ångtryck. Ångtryck på några vanliga perfluorerade alkylsyror (PFAA) presenteras i Tabell 2 avsnitt 2.1.2. Ångtrycken varierar mellan $8,99 \cdot 10^2$ och $2,6 \cdot 10^{-1}$ Pa för PFAA (n=3-10). Jämfört med klorerade lösningsmedel, som är en förorening där termisk desorption historiskt varit tillämplig, är ångtrycken för PFAA låga. Exempelvis har tetrakloreten (PCE) och kloreten (VC) ångtryck på ungefär $2,4 \cdot 10^3$ Pa respektive $3,5 \cdot 10^5$ Pa (USEPA, 2000).

Ångtrycken hos PFAA minskar generellt med ökad storlek (Kaiser *et al.*, 2005; Rayne & Forest, 2009) samt har grenade kongener visats ha lägre ångtryck (Rayne *et al.*, 2008). Detta medför att vilka PFAS som utför föroreningsbildningen har betydelse för den temperatur som kommer krävas vid termisk desorption.

Kokpunkt

Kokpunkter för ett antal PFAS (n=3-8) inklusive PFOS (n=8) redovisas i Tabell 3 och är mellan 196 °C och 260 °C vid atmosfärstryck. Kokpunkterna ökar med längden på föreningarnas fluorerade kolkedja (Kissa, 2001, p 98). Även dessa värden är indikationer på vilka temperaturer som behöver uppnås för att mobilisera PFAS.

5.1.1.3 Resultat från tester av saneringsmetoden för PFAS

Som nämnts har inga studier hittats där termisk desorption av PFAS undersökts. Dock gör Berglind *et al.* (2013) gällande i deras rapport att jämförelser med studier gjorda på polyklorerade bifenyler (PCB) kan vara relevanta jämförelser.

PCB har ångtryck (beroende på specifikt PCB) mellan $1,4 \cdot 10^{-6}$ och 4,9 Pa vid 25 °C (Robertson & Hansen, 2001). Då detta jämförs med ångtryck för PFAA (n=3-10) som är mellan $8,99 \cdot 10^2$ och $2,6 \cdot 10^{-1}$ Pa bör termisk desorption av PCB vara relevant att jämföra med. PCB har även låg vattenlöslighet och är lipofila (Wu *et al.*, 2012). Studier har visat på hur PCB i jord mobiliserats med termisk desorption med goda resultat. Temperaturer som använts är 400-600 °C vilka är uppnåelig både in situ och ex situ (Wu *et al.*, 2012; Qi *et al.*, 2014).

Utifrån PFAS termiska egenskaper såsom kokpunkt anser Berglind *et al.* (2013) elektrisk konduktivitetssuppvärmning (Temperatur: 100-500 °C) vara den mest aktuella typen av ISTD.

5.1.1.4 Saneringsmetodens status idag med avseende på PFAS

Inga studier inhämtats där mark förorenad med PFAS sanerats med termisk desorption. Metoden termisk desorption är, både in situ och ex situ, en kommersiellt tillgänglig metod för andra föroreningar än PFAS.

Kostnader

Termisk desorption anses i jämförelse med andra fysiska massreduktionsmetoder som energikrävande. Metoden medför därmed höga kostnader trots en kort behandlingstid (Englöv *et al.*, 2007).

5.1.2 Jordtvätt

5.1.2.1 Saneringsmetoden i det allmänna fallet

Jordtvätt kan användas både in situ och ex situ. Då det förorenade materialet behandlas ex situ sker detta antingen on site eller med en extern enhet (Helldén *et al.*, 2006). In situ injekteras tvättvätska i marken i vilken föroreningen löser sig. Tvättvätska samlas sedan upp i uttagsbrunnar belägen nedströms området som behandlas. Under jordtvätt in situ behöver den uppumpade vätskan i vilken föroreningen löst sig tas omhand (Englöv *et al.*, 2007). Omhändertagandet sker vanligen genom olika filtreringsprocesser, se avsnitt 4.1 Koncentrations- och extraktionsmetoder.

Ex situ sker jordtvätt i en serie steg där föroreningen avskiljs och den förorenade massan koncentreras. Restprodukterna att omhänderta där föroreningen koncentrerats är ett förorenat processlam samt tvättvätskan som likt vid in situ jordtvätt vanligen kontinuerligt renas (Helldén *et al.*, 2006).

Som tvättvätska används typiskt vatten, dock kan vid föroreningar som är mer svårösliga i vatten vissa tillsatser användas. Dessa kan utgöras av bland annat lösningsmedel, tensider och pH reglerande syror och baser (Helldén *et al.*, 2006; Englöv *et al.*, 2007). Vanligen återcirkuleras tvättvätskan efter rening både vid in situ (Englöv *et al.*, 2007) och ex situ jordtvätt (Helldén *et al.*, 2006). Val av tvättvätska och behovet av tillsatser styrs till stor del av föroreningens egenskaper. En hög vattenlöslighet ökar föroreningens förmåga att fördela sig till tvättvätskan.

Förutsättningar

Jordtvätt in situ förutsätter att föroreningen kan lösas i tvättvätskan alternativt att dess mobilitet ökas av genomströmningen av tvättvätskan (Englöv *et al.*, 2007). Metoden är bäst lämpad för föroreningar som är mobila med hög vattenlöslighet alternativt förmåga att ha god löslighet i tvättvätska med tillsatser.

I jordtvätt ex situ används vanligen processteg såsom siktning och flotation samt sedimentation genom bland annat flockning (Helldén *et al.*, 2006). Hur väl en förorening kan avskiljas med hjälp av dessa processer styr om saneringsmetoden kan klassas som effektiv eller inte. För att jordtvätt ska vara ett gångbart alternativ krävs att restprodukterna som skapas går att omhänderta (Berglind *et al.*, 2013).

För att effektivt kunna använda jordtvätt in situ behöver tvättvätskan kunna cirkuleras i marken vilket försvåras kraftigt vid låg permeabilitet. Jordar bestående till stor del av små kornfraktioner som ler och silt är därmed svåra att sanera med jordtvätt in situ (Englöv *et al.*, 2007).

Jordens sammansättning har även påverkan vid *ex situ* jordtvätt. Ett betydande processteg är avskiljningen av jordens finare kornstorleksfraktioner som vanligen innehåller en stor del av föroeningen. En mindre andel fin fraktion ger därmed en större volymminskning av det förorenade materialet. Detta medför att jordtvätt är sämre lämpat för jord innehållandes mycket lera och silt (Helldén *et al.*, 2006). Metoden lämpar sig även sämre för organogena jordar (Helldén *et al.*, 2006).

5.1.2.2 Saneringsmetoden gällande PFAS

Den funktionella gruppen samt den fluorerade kolkedjan

Mobiliteten hos PFAS är betydande för hur jordtvätt potentiellt fungerar. Mobiliteten styrs dels av hur PFAS sorberar och desorberar till jord och sediment. Som redovisats i avsnitt 2.1.2 minskar mobiliteten av PFAA med ökad längd på den fluorerade kolkedjan (Higgins & Luthy, 2006; Gellrich *et al.*, 2012). Potentiellt sorberar även PFSA starkare till organiskt material än PFCA vilket medför minskad mobilitet för PFSA (Higgins & Luthy, 2006).

Mobiliteten påverkas även av vattenlösligheten hos PFAS. Vattenlösligheten för ett antal PFAA redovisas i Tabell 2. Vattenlösligheten hos PFAA ökar med minskad längd på den fluorerade kolkedjan. Storleksberoendet för sorption till organiskt kol och vattenlöslighet är troligen även giltigt för andra PFAS än PFAA. Detta får till följd att jordtvätt *in situ* troligen fungerar bättre för PFAS med kortare fluorerad kolkedja.

Tvättvätska

När det gäller tillsatser till tvättvätskan som syftar till att öka mobiliteten kan tensider användas vilka är typer av ytaktiva ämnen. Pan *et al.* (2009) har visat att ytaktiva ämnen har förmågan att ändra PFOS (n=8) sorption till naturliga sediment. Beroende på typ av ytaktivt ämne (anjon eller katjon) erhöles olika effekt på sorptionen av PFOS. Tillsats av ett anjoniskt ytaktivt ämne, linjära alkylbensensulfonater, medförde vid tillräckligt hög koncentration en minskad sorption av PFOS till sediment och därmed ökad mobilitet. Tillsats av ett katjoniskt ytaktivt ämne gav motsatt effekt (Pan *et al.*, 2009). Behovet av tillsatser till tvättvätskan som ökar föreningens mobilitet kommer troligen vara större för stora PFAS.

Flockning och flotation

Inga studier har hittats där flotation alternativt flockning och sedimentation har testas i syfte att frigöra PFAS från jordpartiklar. Detta i enlighet med Berglind *et al.* (2013) som beskriver hur det fram tills 2013 inte var känt hur väl flockning och flotationstekniker fungerar för PFAS. Vad som dock har genomförts är studier som utvärderar rening av PFAS inom dricksvattenproduktion som möjligtvis kan ge någon indikation på om flotation alternativt flockning och sedimentation kan fungera. Flockning har i kombination med koagulering och sedimentation uppmätts ge begränsad reduktion av PFAS (Rahman *et al.*, 2014). Flotation (*dissolved air flotation*) i kombination med sandfiltrering har uppmätts medföra begränsad rening av PFOS (n=8) och längre PFCA

men ingen eller mycket liten rening av mindre PFCA, inklusive PFOA (n=7) (Thompson *et al.*, 2011).

5.1.2.3 Resultat från tester av saneringsmetoden för PFAS

Berglind *et al.* (2013) rapporterar att inga kända försök där jord förorenat med PFAS har sanerats med jordtvätt har rapporterats innan 2013. Detta överensstämmer med informationsinhämtningen för detta arbete.

I ett pressmeddelande 2015 rapporterade Svevia att de genomfört försök där jordtvätt har använts för att sanera jord förorenat med PFOS (Svevia, 2015b). Metoden som Svevia utvecklat är en on site ex situ jordtvätt med syfte att eliminera källzonen och därmed minska spridning av PFOS till grundvatten. Svevia meddelar även att utvecklingen har pågått under en längre tid och att försöken i full skala föregåtts av försök gjorda i mindre skala på labb (Svevia, 2016). Sveglias jordtvätt är översiktligt uppbyggd med följande steg (Svevia, 2015a; Allansson, 2016):

1. Den förorenade jorden tvättas i en jordtvätt
2. Den grövre renade jordfraktionen separeras från vattenfasen med avsikten att återanvända jorden
3. Den finkorniga jordfraktionen separeras från vattnet med centrifug och jordfraktionen utgör därefter processslammet
4. Processslammet transporteras till godkänd mottagare
5. Vattnet renas med kolfiltrering

Resultat från tre försök utförda av Svevia presenteras i Tabell 12 och de redovisade resultaten är en sammanställning av opublicerade resultat erhållna från Svevia. Försök 1 genomfördes år 2014 på ungefär 30 ton förorenad jord och försök 2 och 3 genomfördes år 2015 på ca 5 ton förorenad jord vardera (Svevia, 2015a; Allansson, 2016). I Tabell 12 presenteras halter av PFOS (n=8), PFOA (n=7) och PFOSA (n=8) i de förorenade jordarna innan och efter jordtvätt samt i processslammet. Halter presenteras även från prover tagna på vattnet efter centrifugering samt efter vattnet renats med kolfiltrering.

Betydande reduktion av PFOS, PFOA och PFOSA rapporteras i både den förorenade jorden och i vattnet efter kolfiltrering (Svevia, 2015a). Resultat från försök 1 visade på att behandlingen av den förorenade jorden medförde reduktion av PFOS med 96%. I försök 2 medförde behandlingen en reduktion av PFOS med 96% av PFOA med >31% och av PFOSA med >91%. I försök 2 reducerades halterna av PFOA och PFOSA till under detektionsgränsen 2,4 µg kg⁻¹TS. I försök 3 var reduktionen av PFOS 81%, av PFOA 77% och av PFOSA 81%.

I de tre försöken gav kolfiltrering en nästintill fullständig avskiljning av PFOS, PFOA och PFOSA i vattnet. I försök 2 och 3 finns även en mängd av andra ospecificerade PFAS som i de förorenade jordarna reduceras från 9,2 till ungefär 0 µg kg⁻¹TS i försök 2 och från 58,5 till 5,1 µg kg⁻¹TS i försök 3. I försök 2 motsvara detta en reduktion med ungefär 100% och i försök 3 en reduktion med 91%. Svevia kommer att genomföra ett fullskaleprojekt i Kalmar under våren 2017 (Allansson, 2016).

Tabell 12 Sammanställda resultat från tre försök genomförda med Svevias jordtvätt. Informationen kommer från opublicerat resultat erhållet från Svevia (Svevia, 2015a).
*Exklusive värden som är under detektionsnivå

Försök 1 (2014)					
Förening	Förorenad jord ($\mu\text{g kg}^{-1}$ TS)	Jordprover		Vattenprover	
		Tvättad jord ($\mu\text{g kg}^{-1}$ TS)	Processlam ($\mu\text{g kg}^{-1}$ TS)	Efter centri- fugering ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Efter kol- filtrering ($\mu\text{g l}^{-1}$)
PFOS, n=8	208	9	193	26,1	<0,017
Försök 2 (2015)					
Förening	Förorenad jord ($\mu\text{g kg}^{-1}$ TS)	Jordprover		Vattenprover	
		Tvättad jord ($\mu\text{g kg}^{-1}$ TS)	Processlam ($\mu\text{g kg}^{-1}$ TS)	Efter centri- fugering ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Efter kol- filtrering ($\mu\text{g l}^{-1}$)
PFOS, n=8	341	14,8	1980	18,1	<0,05
PFOA, n=7	3,5	<2,4	8,2	0,581	<0,05
PFOSA, n=8	27,3	<2,4	204	0,412	<0,05
Tot. PFAS*	381	14,8	2230	20,3	ND
Försök 3 (2015)					
Förening	Förorenad jord ($\mu\text{g kg}^{-1}$ TS)	Jordprover		Vattenprover	
		Tvättad jord ($\mu\text{g kg}^{-1}$ TS)	Processlam ($\mu\text{g kg}^{-1}$ TS)	Efter centrifug ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Efter kol- filtrering ($\mu\text{g l}^{-1}$)
PFOS, n=8	2720	518	16100	194	0,041
PFOA, n=7	19,5	4,5	29	2,01	<0,002
PFOSA, n=8	272	50,4	1550	4,8	0,0011
Tot. PFAS*	3070	578	17800	204	-

5.1.2.4 Saneringsmetodens status idag med avseende på PFAS

Ingen publicerad forskning som inhämtats för detta arbete har behandlat jordtvätts förmåga att behandla PFAS. Dock har ett fullskaligt saneringsförsök rapporterats av Svevia.

Jordtvätt är en etablerad metod för andra föroreningar än PFAS (Helldén *et al.*, 2006) och anses därmed vara kommersiellt tillgänglig.

Kostnader

Utifrån uppskattningar baserade på sanering av klorerade lösningsmedel anses kostnaderna för jordtvätt vara medel-höga (Englöv *et al.*, 2007).

5.2 DESTRUKTIONSMETODER

I detta avsnitt behandlas destruktionsmetoden förbränning.

5.2.1 Förbränning

5.2.1.1 Saneringsmetoden i det allmänna fallet

Förbränning är en saneringsmetod där den förorenade materialet hettas upp med tillgång till syre. Upphettningen leder till en termisk destruktion av föroreningar i materialet. De två vanligaste typerna av förbränningsanläggningar för jord är fluidiserande bädd och roterande ugn (Helldén *et al.*, 2006). Den roterande ugnen arbetar vid temperaturer på ca 1200-1400 °C och den fluidiserande bädden på ca 800-900 °C (Helldén *et al.*, 2006).

Materialet som behandlas kan bestå av förorenade jordmassor och restprodukter som tillkommit från andra saneringsmetoder exempelvis processlam från jordtvätt *ex situ*, se avsnitt 5.1.2 (Helldén *et al.*, 2006). Förorenade jordmassor behandlas *ex situ* antingen på en extern förbränningsenhet eller *on site* med en mobil enhet. För att nå en önskad destruktion är val av temperatur samt förbränningstid viktiga parametrar och valet beror på typ av material och förorening.

Vid förbränning av vissa föroreningar, exempelvis lågklorerade kolväten, kan det vid ofullständig förbränning avges skadliga gaser vilka måste omhändertas. Detta kan göras genom bland annat filtrering av avgående gaser eller genom termisk destruktion i en efterbränningskammare (Helldén *et al.*, 2006). Om materialet innehåller organiskt material leder förbränning till att volymen reduceras (Helldén *et al.*, 2006).

5.2.1.2 Saneringsmetoden gällande PFAS

Mekanismer som styr destruktionen

Som beskrivits i avsnitt 2.1.2 är PFAS termisk stabila. Den termiska stabiliteten styrs till stor del av PFAS fluorerade kolkedja och ökar med längden av denna (Kissa, 2001, p 82). Den termiska destruktionen av PFAS sker troligen stegvis (Watanabe *et al.*, 2016) vilket medför att fullständig destruktion försvåras ju större PFAS är. Att större PFAS med längre fluorerad kolkedja är svårare att destruera termiskt medför att högre temperatur kommer krävas för destruktionen av dessa. Detta ställer krav på en god kunskap kring den aktuella föroreningsbilden vid dimensioneringen av förbränningen. Försök har visat på att PFSA troligen är lättare att destruera termiskt i jämförelse med PFCA (Watanabe *et al.*, 2016).

Förbränningsprodukter

Av att termiskt sönderfall av PFAS troligen sker genom stegvis avskiljning av den fluorerade kolkedjan (Watanabe *et al.*, 2016) följer att vid ofullständig förbränning av PFAS kan mindre PFAS bildas.

Utöver mindre PFAS har det i försök med förbränning vid 600-900 °C av PFOS (n=8) uppmätts förbränningsprodukterna tetrafluormetan (CF₄) och hexafluoretan (C₂F₆) (Yamada & Taylor, 2003). Båda dessa föreningar klassas som växthusgaser med GWP 100 år på 6630 respektive 11100 (Myhre *et al.*, 2013, p 733). Dessa

förbränningsprodukter är troligen inte partikulära för förbränning av PFOS utan är rimligen även potentiella produkter vid förbränning av andra PFAS. Att skadliga förbränningsprodukter kan bildas medför att möjligheten att hantera dessa är avgörande för förbrännings lämplighet som saneringsmetod.

Det är även av intresse att minska tillkomsten av de skadliga förbränningsprodukterna. Ett alternativ som har forskats kring för att minska avgivandet av fluorerade kolföreningar, som tetrafluormetan och hexafluoretan, är tillsatsen av kalciumtillsatser till materialet som ska förbrännas (Wang *et al.*, 2011, 2013, 2015). Genom att förbränna slam från avloppsreningsverk innehållandes PFAS tillsammans med tillsatt Ca(OH)_2 bildades CaF_2 . Med en Ca/F ratio 1:1 uppmättes 90% av fluoret från PFOS (n=8) bilda CaF_2 vid 900 °C (Wang *et al.*, 2011). Tillsatsen av Ca(OH)_2 medförde förutom mineraliseringen av F även att PFOS började destrueras vid lägre temperatur (Wang *et al.*, 2011). Även polytetrafluoreten (PTFE), PFOA (n=7), PFH_xS (n=6) och PFOSA (n=8) har visats mineraliseras dock med olika effektivitet beroende på funktionell grupp. Storleken på PFAS hade ingen betydande effekt (Wang *et al.*, 2015).

5.2.1.3 Resultat från tester av saneringsmetoden för PFAS

Inga studier har funnits tillgängliga där förbränning av jordmassor förorenade med PFAS genomförts. De resultat som rapporteras här är från försök på labbskala som syftar till att utreda förbrännings tillämpbarhet på avfall förorenat med PFAS.

I försök med förbränning av PFOS (n=8) uppmättes ca 99,6% destruktion av PFOS vid 600 °C och ca 99,95% vid 900 °C. Bildandet av förbränningsprodukter var betydligt lägre vid 900 °C (Yamada & Taylor, 2003).

Som nämnts är förbränningstemperatur en viktig parameter och relaterar starkt till egenskaper hos föroreningen. I försök utförda av Ministry of the Environment of Japan (2013) uppmättes 99,999% destruktion av PFOS (n=8) i ett system bestående av en roterande ugn (1100 °C) med uppehållstiden 1 – 1,5 h med en efterbränningskammare (900 °C) med uppehållstiden ca 8 sekunder. Inga signifikanta halter fluorerade kolföreningar uppmättes i utgående gas ur efterbränningskammaren.

Förbränningsförsök har genomförts av tyg behandlat med en fluortelomerbaserad PFAS som tros vara en prekursor till PFOA (n=7) (Yamada *et al.*, 2005). Med en förbränningstid på 2 sekunder och temperaturen 725 °C uppmättes fluorerade fragment som tyder på icke fullständig destruktion av fluorpolymeret. Vid 1000 °C uppmättes 99,9% reduktion av fluorpolymeret utan bildandet av PFOA eller spår av andra fluorerade fragment. Dock bildades SiF_4 av F som frigjorts i förbränningsprocessen och sedan reagerat med kisel från testreaktorn (Yamada *et al.*, 2005).

Utifrån ovan nämnda studier antas en temperatur på 1000-1100 °C vara tillräcklig för att termiskt destruera PFAS genom förbränning. Med förbränning vid den temperaturen undviks i stor utsträckning ofullständig förbränning av PFAS.

5.2.1.4 Saneringsmetodens status idag med avseende på PFAS

Inga studier har hittats som behandlar förbränning som saneringsmetod för jord förorenad med PFAS. De försök som redovisats har genomförts i labbskala.

Förbränning av jordmassor är en kommersiellt tillgänglig metod för massor förorenade med andra föroreningar än PFAS. I Sverige är förbränningsanläggningarna framförallt fasta anläggningar och i huvudsak små jordvolymmer behandlas (Helldén *et al.*, 2006).

Kostnader

Att genom förbränning sanera jord anses som en kostsam process med hög energiåtgång vilket sätter begränsningar på tillämpbarheten av metoden speciellt då större jordvolymmer är förorenade (Berglind *et al.*, 2013). Kostnaden anses därför hög för förbränning.

5.3 IMMOBILISERINGSMETODER

I detta avsnitt presenteras stabilisering och solidifiering (S/S). Två potentiella tillsatsmedel i form av den modifierade leran MatCARE samt aktivt kol behandlas.

5.3.1 Stabilisering och solidifiering

5.3.1.1 Saneringsmetoden i det allmänna fallet

Stabilisering och solidifiering (S/S) syftar till att genom olika metoder minska mobiliteten hos föroreningen och genom det minska deras lakningspotential. S/S utförs genom att blanda jord med ett bindemedel bestående av cement eventuellt tillsammans med slaggprodukter från järn- och stålindustrin. Ibland kan ytterligare bindemedel som aktivt kol tillsättas (Holm *et al.*, 2007). Metoden kan användas in situ och ex situ. In situ S/S sker genom inblandning av ett tillsatsmedel utan föregående uppgrävning. Ex situ S/S sker genom inblandning av slurry i uppgrävda massor (Helldén *et al.*, 2006; Holm *et al.*, 2007).

Solidifiering är att minska föroreningens lakbarhet genom att minska den hydrauliska konduktiviteten i det förorenade materialet. Detta sker genom att ett bindemedel tillförs det förorenade jorden som omvandla det till ett solit material med låg hydraulisk konduktivitet (Holm *et al.*, 2007).

Stabilisering syftar till att genom tillförsel av tillsatsmedel som på kemisk väg minskar föroreningens lakbarhet. Detta kan ske genom att det tillförda tillsatsmedlet reagerar med föroreningen och kemiskt transformerar den till en mindre lakbar form. Stabiliseringen kan även ske genom att tillsatsmedlet ökar sorptionen av föroreningen till materialet (Helldén *et al.*, 2006).

En förutsättning för S/S är att ett för föroreningen effektivt tillsatsmedel finns att tillgå. Beroende på hur beprövad S/S är för den aktuella föroreningsbilden krävs olika omfattande tester av metoden innan den genomförs på stor skala. En säkerhet i S/S förmåga är av stor betydelse då man genom S/S inte destruerar eller tar bort föroreningen. Det är av den anledningen av stor betydelse att metoden fungerar under ett långt tidsperspektiv (Holm *et al.*, 2007).

5.3.1.2 Saneringsmetoden gällande PFAS

Då S/S bygger på att begränsa mobiliteten av föroreningen kommer PFAS mobilitet vara en viktig parameter. Starkt förknippad med PFAS mobilitet i marken är dess vattenlöslighet och dess sorption till organisk kol. Vattenlösligheten som för några perfluorerade alkylyror (PFAA) presenteras i Tabell 2, minskar med ökad längd på den fluorerade kolkedjan och sorptionen till organiskt kol ökar med ökad längd av den fluorerade kolkedjan (Higgins & Luthy, 2006). Detta innebär en större mobilitet för korta PFAA vilka därmed troligen är svårare att immobilisera med S/S, speciellt genom solidifiering.

5.3.1.3 Resultat från tester av saneringsmetoden för PFAS

Tillsatsmedlet MatCARE

Das *et al.* (2013) har genomfört en studie av en modifierad lersorbent kallad MatCARE som fungerar stabiliserande. MatCARE är ett polygorskit baserat material med oleylamin. Lerans förmåga att immobilisera PFOS (n=8) i jord har undersökts. Försöken är utförda på jordprover hämtade från en förorenad lokal med 3,66-149 nmol⁻¹ PFOS. 10 g av den modifierade leran per 100 g jordprov tillsattes till jordproverna (Das *et al.*, 2013).

Lakningen uttrycks som andelen av den totala mängden PFOS (n=8) i jorden som lakades ut under undersökningsperioden på ett år. Genom behandlingen av de fyra testade PFOS-förorenade jordarna minskade lakningen från 11,49; 9,10; 11,62 och 5,70% av total PFOS mängd till 0,15; 0,05; 0,31 och 0,08% lakning vid 37 °C. Vid 25 °C var lakningen 9,32; 7,19; 10,83 och 5,25% innan behandling och efter behandling under detekteringsnivån. Tid tills jämvikt inträder mellan materialet och PFOS fastställdes till 60 minuter och under den ett år långa studien minskade lakningen med tiden (Das *et al.*, 2013). Jämfört med andra sorbenter såsom aktivt kol och jonbytessorbenter ansåg Das *et al.* (2013) den modifierade leran av typen MatCARE vara ekonomiskt gångbar.

Den fluorerade kolkedjan

Den modifierade lersorbentens förmåga att immobilisera andra PFAS än PFOS (n=8) är inte utrett. Sorptionen till sorbenten tros ske genom hydrofoba interaktioner vilket talar för att föreningens hydrofoba egenskaper har betydelse. PFAS hydrofoba egenskaper ökar med ökad längd på den fluorerade kolkedjan (Martin *et al.*, 2003b; Moriwaki *et al.*, 2005; Higgins & Luthy, 2006; Kemikalieinspektionen, 2015) vilket gör att sorbenter som denna troligen kommer vara sämre på att immobilisera PFAS med kortare fluorerade kolkedjor.

Tillsatsmedlet aktivt kol

Ett tillsatsmedel som kan användas för organiska föreningar är aktivt kol (Holm *et al.*, 2007). Aktivt kol som tillsatsmedel till jord i syfte att immobilisera PFAS har inte undersökts. Dock har aktivt kols förmåga att sorbera PFAS löst i vatten utretts i ett flertal studier vilket presenteras i avsnitt 4.1.1.

Hur PFAS sorption till aktivt kol skulle fungera under ett långt tidsperspektiv som är aktuellt vid S/S är okänt. Även betydelsen av pH för sorptionen av PFAS till aktivt kol är viktigt att ta i beaktning då studier har visat att förändrat pH kan påverka sorptionen (Du *et al.*, 2015). Den modifierade leran MatCARE har jämförts med aktivt kol av typen Hydrarffin CC8*30 visat på högre sorptionskapacitet (Das *et al.*, 2013).

Övriga tillsatsmedel – PlumeStop

PlumeStop är en kommersiell produkt som, av företaget som producerar det, har rapporterats ha förmåga att fungera som en in situ sorbent för PFOS och PFOA. PlumeStop är en aktivt kolbaserad produkt som genom att sorbera PFOS och PFOA löst i vatten minskar den lösta fasen och därigenom spridningen av föroreningarna (Regenesis, 2016). Inga vetenskapliga studier som behandlar huruvida PlumeStop fungerar för PFOA och PFOS har anträffats.

5.3.1.4 Saneringsmetodens status idag med avseende på PFAS

I det redovisade försöket användades den modifierade leran MatCARE som verkar genom stabilisering. Försöket utfördes i labbskala under ett års tid. Andra studier som behandlar sanering med S/S av PFAS har utifrån informationssökandet i detta arbete inte genomförts.

S/S är en kommersiellt tillgänglig saneringsmetod för andra föroreningar än PFAS både ex situ och in situ. Bland annat har jordar förorenade med kvicksilver och PCB behandlats med framgång (Holm *et al.*, 2007).

Kostnader

Kostnaderna för sanering med S/S är enligt Holm *et al.* (2007) platsspecifika och skiljer sig mycket mellan olika lokaler men i relation till deponering kan S/S vara ett kostnadseffektivt alternativ. Kostnad för S/S uppskattas som låg-medel.

6 DISKUSSION

Diskussionen kommer i turordning att behandla samtliga saneringsmetoder för grundvatten respektive mark.

6.1 GRUNDVATTEN

6.1.1 Koncentrations- och extraktionsmetoder

6.1.1.1 Aktivt kol

Resultatet för aktivt kol baseras i huvudsak på studier i labbskala samt studier gjorda på dricksvattenverk. Resultaten anses trots det tillämpbara för rening av grundvatten förorenat med PFAS.

Att förmågan hos aktivt kol att rena PFAS har visats bero på typ av PFAS, funktionell grupp och storlek, får konsekvenser för aktivt kols användbarhet. Vad som med rimlig säkerhet kan sägas är att aktivt kol är effektivt för långkedjade PFAS. Dock har avskiljningen av mindre perfluorerade alkylyror (PFAA) såsom PFBA (n=3) varit sämre och de utförda studier som har inhämtats antyder att aktivt kol har svårigheter att avskilja små PFAS. Konsekvenser av detta är att filtrering med aktivt kol möjligen inte är tillämpbar på grundvatten förorenat av ett brett spektrum av PFAS, åtminstone inte som en ensam saneringsmetod.

Att avgöra hur problematiskt detta kommer vara kräver att ytterligare studier på pilot- och fullskala genomförs där rening av ett spektrum av PFAS utreds. Ett ytterligare argument för vidare studier av aktivt kol är att det är ett väl etablerat kommersiellt filtermaterial. Detta gör att vinningen i att kunna applicera aktivt kol på grundvatten förorenat med PFAS är stor.

Resultatet av grundvattenpumpning och behandling med aktivt kol beror inte enbart av aktiva kolets förmåga att avskilja PFAS utan även på andelen av föroreningen som extraheras från marken. Stora PFAS är mindre mobila och kommer därmed vara svårare att extrahera med grundvattenpumpning vilket har till följd att reningen av dessa begränsas. Detta gäller generellt för de metoder som bygger på grundvattenpumpning och behandling.

6.1.1.2 Nanofiltrering

Nanofiltrering (NF) har en sammantaget god förmåga att avskilja PFAS från vatten. Dock skiljer sig resultatet beroende på typ av filter och typ av PFAS. Då avskiljningen till stor del beror av laddningsrepulsion och storleksuteslutning är metoden bättre lämpad för större PFAS som är negativt laddade vid relevanta pH.

Genomförda studier har framförallt behandlat PFAA, PFAS som i relevanta pH förhållanden ofta är negativt laddade. Den största problematiken med NF har visats vara avskiljning av PFAS som uppträder oladdade. PFOSA (n=8), vilken är delvis oladdad vid normala pH, hade en betydligt lägre rejektion än motsvarande stora PFAS med negativ laddning. Forskning kring hur stor andel av PFAS som uppträder oladdade vid aktuella pH nivåer behövs för att avgöra problemets omfattning. Detta i kombination

med forskning kring nanofiltrering av icke laddade PFAS behövs, specifikt kring mindre oladdade PFAS där laddningsrepulsionen har en större betydelse för rejektionen.

Likt som vid användandet av aktivt kol kräver nanofiltrering en förståelse för föroreningsläget, pH samt vattnets sammansättning då beläggning är en risk om vattnet innehåller lösta ämnen, lösta föreningar eller suspenderat material. Vattnets sammansättning är av extra betydelse då behandling av uppumpat grundvatten kan kräva en lång behandlingstid för att uppnå en tillräcklig föroreningsreduktion vilket gör långsiktigt hållbara driftförhållanden en nödvändighet.

6.1.1.3 Omvänd osmos

I jämförelse med nanofiltrering visar omvänd osmos (RO) på än bättre avskiljning av PFAS. Omvänd osmos har även visat mycket bra rejektion inte bara av stora PFAA såsom PFOS (n=8) och PFOA (n=7) utan även av mindre PFAA föreningar såsom PFBS (n=4) och PFBA (n=3). Förmågan att fungera för ett brett spektrum av PFAS är en betydelsefull egenskap hos RO och innebär att RO troligen inte behöver kombineras med andra saneringsmetoder för att uppnå tillfredställande resultat.

Som vid NF är rejektionen till stor del beroende på storlek på föroeningen men även på laddningsrepulsion och hydrofoba interaktioner. De studier som presenterats i resultatet är utförda uteslutande på olika PFAA vilka vanligen är negativt laddade i vattenlösning. Detta gör att sämre rejektion möjligen kan ske gällande oladdade PFAS där laddningsrepulsionen inte är en faktor. Huruvida det är fallet är en frågeställning som bör utredas vidare.

Beläggingsproblematiken likt vid NF kvarstår, vilket sätter krav på vattnets sammansättning. Denna problematik kan även vara än större för RO då mindre porer och högre tryck potentiellt medför en större benägenhet till beläggning. Likt som för NF bildas ett retentat med de avskilda föroeningarna koncentrerade i vilket behöver omhändertas.

6.1.1.4 Sorbent

Sammantaget har jonbytessorbenter visat god förmåga att fungera som reningsteknik för att ta bort stora perfluorerade alkylsyror (PFAA) som PFOS (n=8) och PFOA (n=7). Hur väl sorbenter fungerar för mindre PFAA eller för andra PFAS som inte är laddade i vattenlösning är ringa undersökt.

Viktiga mekanismer för avskiljning är dels jonbyte vilket kräver att föreningen är laddad samt hydrofob interaktion mellan sorbent och förening. Att jonbyte är en viktig mekanism medför att en god avskiljning av PFAA inte är resultat som är generellt tillämpbart på PFAS, speciellt inte de som är oladdade. Den hydrofoba interaktionen är en möjlig förklaring till varför de få studier som behandlat små PFAA har visat på att dessa är svårare att avskilja jämfört med stora. Områden där ytterligare forskning krävs är dels kring sorbenters tillämpbarhet på små PFAA samt framförallt om sorbenter alls fungerar för PFAS som är oladdade. Utifrån denna ytterligare information skulle sorbenters tillämpbarhet kunna bedömas vidare.

Sorbenterna uppvisar trots allt egenskaper som hög adsorptionskapacitet, lång användningstid innan regenerering krävs samt förmåga att regenereras. I ett flertal studier har jämförelse gjorts av olika sorbenter och GAC, där GAC visats ha lägre adsorptionskapacitet och lägre avskiljning. Dessa har dock genomförts på stora PFAA som PFOA (n=7) och PFOS (n=8) vilka vi utifrån resultatet vet sorberas effektivt till sorbenter.

6.1.2 Destruktionsmetoder

6.1.2.1 Kemisk oxidation

Av de tre oxidationsmedel som behandlas, katalyserad väteperoxid, persulfat/aktiverat persulfat och permanganat, fanns mest forskning att tillgå om persulfat. Inga artiklar som behandlar katalyserad väteperoxids förmåga att oxidera andra PFAS än PFOA (n=7) fanns att tillgå och om permanganat fanns enbart forskning rörande oxidation av PFOS (n=8). Detta innebär dels begränsningar av vilka slutsatser som kan göras kring de olika oxidationsmedlen och dels innebär det begränsade kunskapsläget att det är långt kvar innan kemisk oxidation kommer kunna appliceras på full skala.

Med persulfat fanns studier att tillgå utförda med PFSA i form av PFOS (n=8) samt flertalet PFCA inklusive PFOA (n=7). Dessa visade på att PFSA var betydligt svårare att oxidera än PFCA. Även med permanganat erhöles låg oxidation av PFOS. Dessa resultat är i linje med att PFOS och andra PFSA är svåra att destruera med oxidation. Att potentiellt inte kunna behandla PFSA är problematiskt då detta skulle kräva att en kompletterande saneringsmetod för PFSA skulle vara nödvändig. Att fastställa de olika oxidationsmedlens förmåga att oxidera PFSA specifikt men även andra PFAS är nödvändigt och kommer kräva en omfattande vidare forskning.

Hur det behandlade vattnets sammansättning och markens egenskaper påverkar oxidation behöver utredas vidare för samtliga oxidationsmedel. Av de presenterade studierna i detta arbete har parametrar som bikarbonat- och kloridkoncentration visats ha en negativ effekt oxidation med persulfat. Visst hämmande av oxidation med persulfat har även setts i jord-slurry jämfört med vatten. Dessa begränsningar kan potentiellt vara giltiga oavsett oxidationsmedel vilket gör dem intressanta att studera vidare.

Resultatet har även visat på att vid ofullständig nedbrytning kan det potentiellt bildas PFAS med kortare fluorerade kolkedjor än den ursprungliga föreningen. Mindre PFAS har generellt mindre negativa påverkan på organismer och miljön vilket är positivt. Dock är mindre PFAS mer mobila och en ofullständig nedbrytning genom oxidation kan eventuellt medföra en förändrad sammansättning av föroreningarna vilken i sin tur kan resultera i en ökad mobilitet och en potentiell spridning av problemet.

6.1.2.2 Sonokemisk nedbrytning

Trots att fluorerade kolväten är både termiskt stabila och förhållandevis motståndskraftiga mot oxidation har sonokemisk nedbrytning visats ha förmågan att bryta ned PFAS. Metoden är fortfarande förhållandevis obeprövad med lite forskning gjort om sonokemisk nedbrytning av PFAS. Den forskning som har funnits tillgänglig har visat på att ett brett spektrum av koncentrationer av PFOS (n=8) och PFOA (n=7) är möjliga att bryta ned med sonokemisk nedbrytning. Hur effektiv metoden är har varierat beroende på olika parametrar men framförallt har ultraljudets frekvens haft stor betydelse. Frekvenser mellan 600 kHz-1 MHz har visat god nedbrytning och till stor del fullständig nedbrytning.

Mer forskning behöver göras på andra PFAS än PFOA (n=7) och PFOS (n=8) för att klargöra förmågan att dels bryta ned både större och mindre PFAA samt se hur väl metoden fungerar för andra PFAS som inte har ytaktiva egenskaper. Dock anses resultatet som finns tillgängligt nu antyda att sonokemisk nedbrytning troligen är kapabel att behandla ett brett spektrum av PFAS. Omfattande vidare forskning är även nödvändig kring hur metoden kan skalas upp och därefter även testa den på pilot- och fullskala.

Andra parametrar som visats ha betydelse är pH, halt organiskt material och då framförallt VOC samt närvaron av katjoner i lösningen där bikarbonat visats ha en betydande negativ effekt. Mer forskning behöver göras för att vidare klargöra effekterna av dessa parametrar och avgöra behovet av att justera det förorenade vattnets kemi innan behandling med sonokemisk nedbrytning.

Viss bildning nedbrytningsprodukter såsom kortare PFAA samt olika fluorerade kolväten i gasfas klassade som växthusgaser har iakttagits. Att ha kontroll över processens produkter och biprodukter är därför viktigt och hur detta ska praktiskt genomföras är ytterligare en frågeställning som vidare studier behöver besvara.

6.2 MARK

I detta avsnitt diskuteras saneringsmetoderna för mark.

6.2.1 Koncentrations- och extraktionsmetoder

6.2.1.1 Termisk desorption

Inga studier har genomförts som utvärderar förmågan hos termisk desorption att sanera jord förorenad med PFAS. PFAS är utifrån egenskaper som höga kokpunkter och låga ångtryck inte självklara kandidater för termisk desorption. Att utvärdera saneringsmetoden är därför svårt men försök gjorda med polyklorerade bifenyl (PCB) har trots liknande egenskaper som PFAS visat på goda resultat. Att termisk desorption fungerar för PCB är en indikation på att termisk desorption skulle kunna vara effektiv även för PFAS vilket är ett argument för att vidare studier.

Kostnaderna för metoden kommer att vara höga. Då metoden framförallt är en koncentrationsmetod sätts det krav på att exempelvis en filtreringslösning alternativt en termisk destruktion av insamlade gaser genom förbränning finns att tillgå. En

kombination med förbränning ökar ytterligare kostnaderna för termisk desorption. Om förbränning är nödvändigt kompliceras även genomförande av termisk desorption in situ eftersom en mobil förbränningsanläggning krävs för att kunna utföra förbränningen on site.

En möjlig förklaring till att det tills nu inte har utförts några studier av termisk desorption av PFAS är att kostnaderna möjligen anses för höga. Trots höga kostnader kan vidare forskning vara befogad då det kan uppkomma saneringssituationer där termisk desorption trots kostnaderna kan vara befogad exempelvis om den förorenade jorden ligger under en befintlig byggnad. Att ingen forskning genomförts kring termisk desorption av PFAS medför att det är långt kvar innan metoden skulle kunna användas i fullskala.

Berglind *et al.* (2013) anser metoden besitta viss potential och rekommenderar Försvarmakten att genomföra fördjupade studier om termisk desorption. Dessa slutsatser baserade Berglind *et al.* (2013) i huvudsak på termisk desorptions förmåga att behandla jord förorenade med PCB.

6.2.1.2 Jordtvätt

För jordtvätt har inga vetenskapliga artiklar funnits tillgängliga som behandlar sanering av jord förorenad med PFAS. Vad som dock särskiljer jordtvätt från övriga behandlade saneringsmetoder är att en svensk entreprenör, Svevia, säger sig ha utvecklat en jordtvättmetod. Metoden har testats i fullskala och resultat har visat på förmåga att avskilja PFOS (n=8), PFOA (n=7) och PFOSA (n=8) från förorenad jord samt vad som verkar som ett effektivt renande av tvättvätskan med aktivt kol.

Att metoden fungerar för PFOS, PFOA och PFOSA indikerar att den potentiellt kan fungera även för andra PFAS. Huruvida det är fallet behöver kontrolleras med ytterligare studier som dels verifierar resultaten från redan utförda försök samt utökade försök på fler typer av jordar och på jordar förorenade med andra PFAS.

Att jordtvätt redan nu är testad i fullskala innebär att metoden, om den visar sig fungera väl i utökade försök, snabbt kommer kunna implementeras på lokaler förorenade med PFAS. Att ta i beaktande vid värderandet av saneringsmetoden är att de resultat som tagits del av är från ett fåtal försök samt utförda av entreprenören själv. En begränsning som bör lyftas fram är att jordar bestående till stor del av små kornfraktioner som ler och silt är svåra att sanera med jordtvätt in silt. Detta gör att de geologiska förhållandena vid den aktuella saneringen påverkar starkt huruvida jordtvätt är ett alternativ eller ej.

6.2.2 Destruktionsmetoder

6.2.2.1 Förbränning

De resultat som presenterats har varit från studier utförda i labbskala och studierna är inte utförda på förbränning av förorenad jord. Studierna är nästan enbart utförda på PFAA. PFAA är bland de mest termiskt stabila typerna av PFAS och en god destruktion av dessa är en indikation på att förbränning under liknande förhållanden även kommer

destruera andra PFAS. Detta behöver dock verifieras med vidare forskning specifikt gällande längre PFAA som troligen är mer termisk stabila samt andra typer av PFAS. En annan viktig frågeställning att studera vidare är hur förbränning av jord förorenad med PFAS fungerar. Exempel på frågor som behöver utredas är om en högre temperaturer kommer att krävas då PFAS är i jord, om PFAS i lika hög grad kommer destrueras och vilken påverkan jordens sammansättning har på resultatet.

Generellt har god destruktion redovisats i de olika studierna med en god förmåga till fullständig destruktion av de undersökta PFAA. Utifrån de presenterade studierna bör sammanvägt en förbränningstemperatur på 1000-1100 °C användas vilket medför att förbränning med en roterande ugn (1200-1400 °C) lämpar sig bättre än fluidiserad bädd (800-900 °C).

Viss produktion av förbränningsprodukter har setts under de olika försöken vilket ställer krav dels på att minska tillkomsten av dem samt att omhänderta den mängd som eventuellt bildas. Att minska tillkomsten av förbränningsprodukter har i försök visats möjligt genom tillsats av olika kalciumföreningar till materialet vilket talar för förbränning som ett möjligt alternativ. Den höga kostnaden för förbränning kan innebära att metoden framförallt lämpar sig för mindre mängder förorenad jord med höga föroreningshalter. Trots kostnaden anses förbränning lämplig för omhändertagandet av restprodukter från andra saneringsmetoder.

6.2.3 Immobiliseringsmetoder

6.2.3.1 Stabilisering och solidifiering

Enbart en studie hittades inom ramen för detta arbete där en S/S metod för PFAS utvärderas. Studien av Das *et al.* (2013) visade på att MatCARE, en modifierad lera, har förmågan att minska lakningen av PFOS (n=8) från jord.

Då MatCARE minskade lakningen genom hydrofob interaktion med PFOS kommer förmågan att immobilisera andra PFAS troligen bero på längden på den fluorerade kolkedjan. Sannolikt är att MatCARE kommer fungera sämre för mindre PFAS än PFOS (n=8) exempelvis PFBS (n=4). Mer forskning behövs för att avgöra om MatCARE är tillämpbar även på kortare PFAA samt andra PFAS. Det krävs även en utvärdering om den immobilisering som faktiskt sker är tillräcklig för att på långsikt åtgärda problemet.

Aktivt kol skulle potentiellt kunna användas som tillsatsmedel då det har visat på förmåga att sorbera PFAS löst i vatten. Inga studier har genomförts på aktivt kol i syftet att under lång tid sorbera och immobilisera PFAS i mark och därför tillåter inte kunskapsläget idag att avgöra huruvida detta är möjligt. Forskning kring aktivt kol som potentiellt tillsatsmedel är av intresse då det utöver att ha visat förmåga att sorbera PFAS i vattenlösning är ett befintligt tillsatsmedel i S/S för andra föroreningar.

Även forskning kring andra S/S metoder, både mer konventionella som injektering av cement och mer innovativa metoder mer specifikt framtagen för PFAS är behövligt. Då forskningsläget är begränsat är det sannolikt långt kvar innan PFAS kommer kunna

behandlas med S/S metoder i full skala. Detta blir extra påtagligt för S/S då de behöver fungera under lång tid vilket ställer krav på långvariga försök för att fastställa metodernas förmåga.

6.3 SAMMANFATTNING AV DISKUSSION

Diskussionen som har förts och den slutsats som presenteras i avsnitt 7 har tagits fram med den uppställda frågeställningen som utgångspunkt. Då frågeställningen var att avgöra en viss saneringsmetoders förmåga att sanera PFAS generellt har detta fått till följd att saneringsmetoderna premierat vilka har visat prov på att kunna sanera ett brett spektrum av PFAS. Vissa metoder kan därmed värderas som sämre utifrån detta resonemang men samtidigt kunna vara väl lämpad i faktiskt föroreningsituationer med en mer begränsad föroreningsbild.

Allmänt är den information som finns tillgängligt om de olika saneringsmetoderna begränsad. Detta har fått till följd att för vissa saneringsmetoder har slutsatser grundats på ett fåtal källor. Det finns även exempel på återkommande artikelförfattare vilka då fått stor påverkan på det resultat som presenterats och slutsatser som utifrån detta gjorts. Med detta vill inte sägas att artiklarnas trovärdighet ifrågasätts. Men det kan dock vara relevant att påpeka då i vissa fall där forskningsfältet inte är enat över en viss fråga kan en viss frekvent refererade artikelförfattarens syn ge sken av att ett konsensus har nåtts i frågan.

Mestadelen av den information som hämtats om kostnader för de olika saneringsmetoderna är hämtade från en studie, Englov *et al.* (2007). Denna studien har tagit fram uppskattningarna av kostnadsläget. Då kostnaden för en sanering ofta är platsspecifika är dessa generella uppskattningar komplexa. Detta får till följd att vid ett specifikt fall kan en platsspecifik kostnadskalkyl ge ett annorlunda och en mer rättvisande bild av den faktiska kostnaden att använda en saneringsmetod. De kostnadsuppskattningar som presenteras i resultatet och som är en del av sammanfattningen i Slutsatser får ses mer som en indikation på de kostnader som kan väntas.

7 SLUTSATSER

I Tabell 13 redovisas en sammanfattning av de olika saneringsmetoderna som behandlats i detta arbete. Saneringsmetoderna beskrivs där utifrån fem kategorier som sammantaget syftar till att ge en översiktlig bild av de olika saneringsmetodernas potentiella förmåga att fungera som saneringsmetod för mark och grundvatten förorenat med PFAS. De fem kategorierna utifrån vilken denna utvärdering görs är:

Reningsgrad: Den reningsgrad av PFAS som saneringsmetoden åstadkommer.

Reningsgraden baseras på de undersökta PFAS och kan anses hög trots att enbart ett fåtal PFAS har undersökts.

Låg, medel eller hög.

Bredd: Vad saneringsmetodens förmåga är att sanera ett brett spektrum av olika PFAS.

Låg, medel eller hög.

Status: Vilken skala som saneringsmetoden har testats för sanering av PFAS.

Labbskala, pilotskala eller fullskala.

Kommersiell tillgänglighet: Om saneringsmetoden är en etablerad metod som är kommersiellt tillgänglig för andra föroreningar än PFAS. Har betydelse för hur snabbt metoden kan komma att implementeras för grundvatten och mark förorenad med PFAS.

Ja eller nej

Kostnad: En enklare uppskattning av kostnaden för saneringsmetoden.

Bedömningen är enklare då kostnader varierar kraftigt mellan olika projekt och är därmed svåra att göra en generell uppskattning av samt för att de baseras på uppskattade kostnader av generell sanering med metoden, inte explicit sanering av PFAS.

Låg, medel eller hög

Tabell 13 Utvärdering av saneringsmetoderna utifrån 5 kriterier. *För Stabilisering och solidifiering innebär reningsgrad grad av immobilisering.

Saneringsmetod	Reningsgrad	Bredd	Status	Kommersiell tillgänglighet	Kostnad (låg/medel/hög)
<u>Grundvatten</u>					
Aktivt kol	Medel	Medel	Labbskala	Ja	Låg-Medel
Nanofiltrering	Medel-Hög	Medel	Labbskala	Ja	Medel-Hög
Omvänd osmos	Hög	Hög	Labbskala	Ja	Medel-Hög
Sorbent	Medel	Medel	Labbskala	Ja	Medel-Hög
Kemisk oxidation (inkl. mark)	Medel	Låg	Labbskala	Ja	Medel-hög
Sonokemisk nedbrytning	Hög	Hög	Labbskala	Nej	Okänd
<u>Mark</u>					
Termisk desorption	Okänd	Okänd	Ej testad	Ja	Hög
Jordtvätt	Medel	Okänd	Fullskala	Ja	Medel-Hög
Förbränning	Hög	Hög	Labbskala	Ja	Hög
Stabilisering och solidifiering	Låg-Hög*	Okänd	Labbskala	Ja	Låg-Medel

Sammantaget anser jag omvänd osmos och sonokemisk nedbrytning vara de två saneringsmetoderna med störst potential för sanering av grundvatten. Anledningen att dessa premieras över filtrering med aktivt kol och NF samt kemisk oxidation är framförallt den, vad jag anser, otillräckliga Bredd som de andra metoderna uppvisar. Förmågan att avskilja och destruera ett brett spektrum av PFAS anser jag vara av stor vikt. Omvänd osmos och sonokemisk nedbrytning har även uppvisat en hög reningsgrad.

Sammantaget för mark anses jordtvätt, trots att den inte fungerar i alla typer av jordar, att ha störst potential. Det är den enda saneringsmetod som har testats i fullskala samt visat prov på god reduktion av föroreningar i mark. Huruvida jordtvätt kommer ha förmågan att användas för ett brett spektrum av föroreningar eller inte är ännu ej fastställt. Även termisk desorption anses ha viss potential men det är betydligt svårare att bedöma då inga studier har utförts.

7.1 BEHOV AV FRAMTIDA FORSKNING

Det finns fortfarande mycket som ännu ej är känt gällande PFAS. PFAS utgörs av åtminstone 3000 olika föreningar. Av dessa 3000 föreningar är nästan all forskning centrerad kring PFAA. Av denna forskning är en betydande del gjord om just PFOS (n=8) och PFOA (n=7). Två PFAS som visserligen har visats vara betydande men som fortfarande enbart utgör två av ett stort antal föreningar.

Att värdera ett resultat av en saneringsmetod utifrån ett fåtal PFAA och avgöra huruvida saneringsmetoden kommer vara generellt effektiv mot PFAS är komplext. Sedan tillkommer frågan om värdering av saneringsresultatet. Idag finns det begränsat med underlag som exempelvis riktvärden för både grundvatten och mark. Att avgöra om en viss reduktion av föroreningshalten är tillräckligt och vilka PFAS som bör mätas för att få en bra bild av föroreningssituationen är idag svårt.

För att åtgärda den ovan nämnda kunskapsluckan krävs mer forskning om vilka PFAS som är mest betydande ur föroreningssynpunkt. Dels vilka som har störst negativ effekt för människor och miljö och dels vilka som utgör störst del av den totala mängden PFAS i miljön. Utifrån detta skulle i förlängningen ett antal PFAS kunna väljas ut vilka tillsammans på ett bra sätt skulle kunna avspegla den sammanlagda föroreningsbilden. Utifrån denna begränsade grupp PFAS skulle även saneringsresultat och liknande vara enklare att värdera.

Jag anser att vidare forskning om saneringsmetoder för mark och grundvatten förorenat med PFAS bör fokuseras kring jordtvätt, omvänd osmos och sonokemisk nedbrytning. Jag anser även att denna forskning behöver kombineras med forskning kring PFAS som förorening.

8 REFERENSER

- 3M (2002). Technical Data Bulletin Environmental, Health, Safety, and Regulatory (EHSR) Profile of Perfluorobutane Sulfonate (PFBS). 3M. Available from: <http://multimedia.3m.com/mws/media/1723030/ehsr-profile-of-perfluorobutane-sulfonate-pfbs.pdf>. [Accessed 2016-12-06].
- Allansson, A. (2016). Frågor angående Svevias saneringsmetod för PFOS, jordtvätt.
- Appleman, T. D., Dickenson, E. R. V., Bellona, C. & Higgins, C. P. (2013). Nanofiltration and granular activated carbon treatment of perfluoroalkyl acids. *Journal of Hazardous Materials*, 260, pp 740–746.
- Appleman, T. D., Higgins, C. P., Quinones, O., Vanderford, B. J., Kolstad, C., Zeigler-Holady, J. C. & Dickenson, E. R. V. (2014). Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in US full-scale water treatment systems. *Water Research*, 51, pp 246–255.
- Baird, C. (1999). *Environmental chemistry*. 2. ed. New York: W. H. Freeman. ISBN 0716731533.
- Bellona, C., Drewes, J. E., Xu, P. & Amy, G. (2004). Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review. *Water Research*, 38(12), pp 2795–2809.
- Benskin, J. P., Silva, A. O. D. & Martin, J. W. (2010). Isomer Profiling of Perfluorinated Substances as a Tool for Source Tracking: A Review of Early Findings and Future Applications. In: Voogt, P. D. (Ed) *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 208*. pp 111–160. Springer New York. (208). ISBN 978-1-4419-6879-1, 978-1-4419-6880-7.
- Berglind, R., Helldén, J., Johansson, N., Liljedahl, B. & Sjöström, J. (2013). *Perfluorerade ämnen i jord, grundvatten och ytvatten*. (FOI-R--3705--SE).
- Bergman, R. (Ed) (2007). *Reverse osmosis and nanofiltration*. 2nd ed. Denver, CO: American Water Works Association. (AWWA manual; M46). ISBN 1583214917 9781583214916.
- Bhatarai, B. & Gramatica, P. (2011). Prediction of Aqueous Solubility, Vapor Pressure and Critical Micelle Concentration for Aquatic Partitioning of Perfluorinated Chemicals. *Environmental Science & Technology*, 45(19), pp 8120–8128.
- Blackman, W. C. (1996). *Basic hazardous waste management*. 2. ed. Boca Raton: CRC. ISBN 1566701686.
- Bokare, A. D. & Choi, W. (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 275, pp 121–135.

- Van der Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D. & Vandecasteele, C. (1999). Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 156(1), pp 29–41.
- Loi-Brügger, A., Panglisch, S., Hoffmann, G., Buchta, P., Gimbel, R. & Nacke, C.-J. (2008). Removal of trace organic substances from river bank filtrate – performance study of RO and NF membranes. *Water Science and Technology: Water Supply*, 8(1), pp 85–92.
- Buck, R. C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J. M., Cousins, I. T., de Voogt, P., Jensen, A. A., Kannan, K., Mabury, S. A. & van Leeuwen, S. P. (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 7(4), pp 513–541.
- Busch, J., Ahrens, L., Sturm, R. & Ebinghaus, R. (2010). Polyfluoroalkyl compounds in landfill leachates. *Environmental Pollution*, 158(5), pp 1467–1471.
- Carter, K. E. & Farrell, J. (2010). Removal of Perfluorooctane and Perfluorobutane Sulfonate from Water via Carbon Adsorption and Ion Exchange. *Separation Science and Technology*, 45(6), pp 762–767.
- Cecen, F. & Aktas, Ö. (2011). *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment* [online]. Hoboken, DE: Wiley-VCH. Available from: <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10577595>. [Accessed 2016-11-14].
- Cheng, J., Vecitis, C. D., Park, H., Mader, B. T. & Hoffmann, M. R. (2008). Sonochemical Degradation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) in Landfill Groundwater: Environmental Matrix Effects. *Environmental Science & Technology*, 42(21), pp 8057–8063.
- Cheng, J., Vecitis, C. D., Park, H., Mader, B. T. & Hoffmann, M. R. (2010). Sonochemical Degradation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) in Groundwater: Kinetic Effects of Matrix Inorganics. *Environmental Science & Technology*, 44(1), pp 445–450.
- Chen, H., Chen, S., Quan, X., Zhao, Y. & Zhao, H. (2009). Sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on oil and oil-derived black carbon: Influence of solution pH and [Ca²⁺]. *Chemosphere*, 77(10), pp 1406–1411.
- Chen, X., Ozaki, H., Giri, R. R., Taniguchi, S. & Takanami, R. (2014). Low-pressure reverse osmosis membrane separation of non-fluorinated and perfluorinated organic compounds in water. *Desalination and Water Treatment*, 52(31-33), pp 5796–5805.

- Childress, A. E. & Elimelech, M. (1996). Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 119(2), pp 253–268.
- Chularueangaksorn, P., Tanaka, S., Fujii, S. & Kunacheva, C. (2013). Regeneration and reusability of anion exchange resin used in perfluorooctane sulfonate removal by batch experiments. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(2), pp 884–890.
- Chularueangaksorn, P., Tanaka, S., Fujii, S. & Kunacheva, C. (2014a). Adsorption of perfluorooctanoic acid (PFOA) onto anion exchange resin, non-ion exchange resin, and granular-activated carbon by batch and column. *Desalination and Water Treatment*, 52(34-36), pp 6542–6548.
- Chularueangaksorn, P., Tanaka, S., Fujii, S. & Kunacheva, C. (2014b). Batch and Column Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate on Anion Exchange Resins and Granular Activated Carbon. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(3), p 39782.
- Ciawi, E., Rae, J., Ashokkumar, M. & Grieser, F. (2006). Determination of Temperatures within Acoustically Generated Bubbles in Aqueous Solutions at Different Ultrasound Frequencies. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(27), pp 13656–13660.
- Conder, J. M., Hoke, R. A., De Wolf, W., Russell, M. H. & Buck, R. C. (2008). Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory lipophilic compounds. *Environmental Science & Technology*, 42(4), pp 995–1003.
- Conte, L., Falletti, L., Zaggia, A. & Milan, M. (2015). Polyfluorinated Organic Micropollutants Removal from Water by Ion Exchange and Adsorption. In: Pierucci, S. & Klemes, J. J. (Eds) *Icheap12: 12th International Conference on Chemical & Process Engineering*. pp 2257–2262. Milano: Aidic Servizi Srl. ISBN 978-88-95608-34-1.
- Crum, L. A. (1999). *Sonochemistry and sonoluminescence* [online]. NATO Advanced Study Institute on Sonochemistry and Sonoluminescence. Available from: <http://dx.doi.org/10.1007/978-94-015-9215-4>. [Accessed 2016-11-11].
- Das, P., Arias E, V. A., Kambala, V., Mallavarapu, M. & Naidu, R. (2013). Remediation of Perfluorooctane Sulfonate in Contaminated Soils by Modified Clay Adsorbent-a Risk-Based Approach. *Water Air and Soil Pollution*, 224(12), p 1714.
- Deng, S., Yu, Q., Huang, J. & Yu, G. (2010). Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: Effects of resin properties and solution chemistry. *Water Research*, 44(18), pp 5188–5195.

- Destailats, H., Lesko, T. M., Knowlton, M., Wallace, H. & Hoffmann, M. R. (2001). Scale-Up of Sonochemical Reactors for Water Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(18), pp 3855–3860.
- Ding, G. & Peijnenburg, W. J. G. M. (2013). Physicochemical Properties and Aquatic Toxicity of Poly- and Perfluorinated Compounds. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43(6), pp 598–678.
- Du, Z., Deng, S., Chen, Y., Wang, B., Huang, J., Wang, Y. & Yu, G. (2015). Removal of perfluorinated carboxylates from washing wastewater of perfluorooctanesulfonyl fluoride using activated carbons and resins. *Journal of Hazardous Materials*, 286, pp 136–143.
- Ellis, D. A., Martin, J. W., De Silva, A. O., Mabury, S. A., Hurley, M. D., Sulbaek Andersen, M. P. & Wallington, T. J. (2004). Degradation of Fluorotelomer Alcohols: A Likely Atmospheric Source of Perfluorinated Carboxylic Acids. *Environmental Science & Technology*, 38(12), pp 3316–3321.
- Englöv, P., Sverige & Naturvårdsverket (2007). *Klorerade lösningsmedel identifiering och val av efterbehandlingsmetod* [online]. Stockholm: Naturvårdsverket. Available from: <http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-5663-8Del1.pdf>. [Accessed 2016-10-24].
- Flores, C., Ventura, F., Martin-Alonso, J. & Caixach, J. (2013). Occurrence of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in N.E. Spanish surface waters and their removal in a drinking water treatment plant that combines conventional and advanced treatments in parallel lines. *Science of The Total Environment*, 461–462, pp 618–626.
- Gellrich, V., Stahl, T. & Knepper, T. P. (2012). Behavior of perfluorinated compounds in soils during leaching experiments. *Chemosphere*, 87(9), pp 1052–1056.
- Giesy, J. P. & Kannan, K. (2001). Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife. *Environmental Science & Technology*, 35(7), pp 1339–1342.
- Hagenaars, A., Vergauwen, L., De Coen, W. & Knapen, D. (2011). Structure–activity relationship assessment of four perfluorinated chemicals using a prolonged zebrafish early life stage test. *Chemosphere*, 82(5), pp 764–772.
- Hansen, K. J., Clemen, L. A., Ellefson, M. E. & Johnson, H. O. (2001). Compound-Specific, Quantitative Characterization of Organic Fluorochemicals in Biological Matrices. *Environmental Science & Technology*, 35(4), pp 766–770.
- Hansen, M. C., Borresen, M. H., Schlabach, M. & Cornelissen, G. (2010). Sorption of perfluorinated compounds from contaminated water to activated carbon. *Journal of Soils and Sediments*, 10(2), pp 179–185.

- Helldén, J., Juvonen, B., Liljedahl, T., Broms, S. & Wiklund, U. (2006). *Åtgärdslösningar - erfarenheter och tillgängliga metoder*. Stockholm: Naturvårdsverket. (5637).
- Higgins, C. P. & Luthy, R. G. (2006). Sorption of Perfluorinated Surfactants on Sediments. *Environmental Science & Technology*, 40(23), pp 7251–7256.
- Hollingsworth, J., Sierra-Alvarez, R., Zhou, M., Ogden, K. L. & Field, J. A. (2005). Anaerobic biodegradability and methanogenic toxicity of key constituents in copper chemical mechanical planarization effluents of the semiconductor industry. *Chemosphere*, 59(9), pp 1219–1228.
- Holm, G., Bendz, D., Larrson, L., Leppänen, M., Mácsik, J., Pehrson, P., Rogbeck, Y. & Svedberg (2007). *Stabilisering och solidifiering av förorenad jord och muddermassor lämplighet och potential för svenska förhållanden* [online]. Stockholm: Naturvårdsverket. (5696).
- Hori, H., Nagaoka, Y., Murayama, M. & Kutsuna, S. (2008). Efficient Decomposition of Perfluorocarboxylic Acids and Alternative Fluorochemical Surfactants in Hot Water. *Environmental Science & Technology*, 42(19), pp 7438–7443.
- Hori, H., Yamamoto, A., Hayakawa, E., Taniyasu, S., Yamashita, N., Kutsuna, S., Kiatagawa, H. & Arakawa, R. (2005). Efficient Decomposition of Environmentally Persistent Perfluorocarboxylic Acids by Use of Persulfate as a Photochemical Oxidant. *Environmental Science & Technology*, 39(7), pp 2383–2388.
- Inamuddin & Luqman, M. (Eds) (2012). *Ion-exchange technology. 1: Theory and materials*. Dordrecht: Springer. ISBN 9789400717008 9789400716995 9789400717008.
- Kaiser, M. A., Larsen, B. S., Kao, C. P. C. & Buck, R. C. (2005). Vapor pressures of perfluorooctanoic, -nonanoic, -decanoic, -undecanoic, and -dodecanoic acids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50(6), pp 1841–1843.
- Kemikalieinspektionen (2015). *Förekomst och användning av högfluorerade ämnen och alternativ*. Stockholm. (PM 6/15).
- Key, B. D., Howell, R. D. & Criddle, C. S. (1998). Defluorination of Organofluorine Sulfur Compounds by *Pseudomonas* Sp. Strain D2. *Environmental Science & Technology*, 32(15), pp 2283–2287.
- Kissa, E. (2001). *Fluorinated surfactants and repellents*. 2nd ed., rev. and expanded. New York: Marcel Dekker. (Surfactant science series; v. 97). ISBN 082470472X.
- Kjølholt, J., Astrup Jensen, A. & Warming, M. (2015). *Short-chain Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)*. Köpenhamn. (No. 1707, 2015).

- Košutić, K. & Kunst, B. (2002). Removal of organics from aqueous solutions by commercial RO and NF membranes of characterized porosities. *Desalination*, 142(1), pp 47–56.
- Kotronarou, A., Mills, G. & Hoffmann, M. R. (1991). Ultrasonic irradiation of p-nitrophenol in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(9), pp 3630–3638.
- Krafft, M. P. & Riess, J. G. (2015). Selected physicochemical aspects of poly- and perfluoroalkylated substances relevant to performance, environment and sustainability-Part one. *Chemosphere*, 129, pp 4–19.
- Lipp, P., Sacher, F. & Baldauf, G. (2010). Removal of organic micro-pollutants during drinking water treatment by nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination and Water Treatment*, 13(1-3), pp 226–237.
- Liu, C. S., Higgins, C. P., Wang, F. & Shih, K. (2012a). Effect of temperature on oxidative transformation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by persulfate activation in water. *Separation and Purification Technology*, 91, pp 46–51 (Special issue In honor of Professor Xiang-zhong Li).
- Liu, C. S., Shih, K. & Wang, F. (2012b). Oxidative decomposition of perfluorooctanesulfonate in water by permanganate. *Separation and Purification Technology*, 87, pp 95–100.
- Liu, H., Bruton, T. A., Doyle, F. M. & Sedlak, D. L. (2014). In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Groundwater by Persulfate: Decomposition by Fe(III)- and Mn(IV)-Containing Oxides and Aquifer Materials. *Environmental Science & Technology*, 48(17), pp 10330–10336.
- Martin, J. W., Mabury, S. A., Solomon, K. R. & Muir, D. C. G. (2003a). Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22(1), pp 196–204.
- Martin, J. W., Mabury, S. A., Solomon, K. R. & Muir, D. C. G. (2003b). Dietary accumulation of perfluorinated acids in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22(1), pp 189–195.
- McKenzie, E. R., Siegrist, R. L., McCray, J. E. & Higgins, C. P. (2015). Effects of Chemical Oxidants on Perfluoroalkyl Acid Transport in One-Dimensional Porous Media Columns. *Environmental Science & Technology*, 49(3), pp 1681–1689.
- Ministry of the Environment of Japan (2013). *Summary of the Guideline on the Treatment of Wastes CONTaining Perfluorooctane Sulfonic Acid (PFOS), and Its Salts in Japan*.

- Mitchell, S. M., Ahmad, M., Teel, A. L. & Watts, R. J. (2014). Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Reactive Species Generated through Catalyzed H₂O₂ Propagation Reactions. *Environmental Science & Technology Letters*, 1(1), pp 117–121.
- Mohammad, A. W., Teow, Y. H., Ang, W. L., Chung, Y. T., Oatley-Radcliffe, D. L. & Hilal, N. (2015). Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects. *Desalination*, 356, pp 226–254 (State-of-the-Art Reviews in Desalination).
- Moriwaki, H., Takagi, Y., Tanaka, M., Tsuruho, K., Okitsu, K. & Maeda, Y. (2005). Sonochemical Decomposition of Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoic Acid. *Environmental Science & Technology*, 39(9), pp 3388–3392.
- Moroi, Y., Yano, H., Shibata, O. & Yonemitsu, T. (2001). Determination of Acidity Constants of Perfluoroalkanoic Acids. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 74(4), pp 667–672.
- Myhre, G., Shindell, D., Bréon, F.-M., Collins, J., Fuglestedt, J., Huang, J., Koch, D., Lamarque, J.-F., Lee, D., Mendoza, B., Nakajima, T., Robock, A., Stephens, G., Takemura, T. & Zhang, H. (2013). Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S. K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., & Midgley, P. M. (Eds) *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, United Kingdom; New York, NY, USA.
- Ochoa-Herrera, V. & Sierra-Alvarez, R. (2008). Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge. *Chemosphere*, 72(10), pp 1588–1593.
- Pan, G., Jia, C., Zhao, D., You, C., Chen, H. & Jiang, G. (2009). Effect of cationic and anionic surfactants on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on natural sediments. *Environmental Pollution*, 157(1), pp 325–330.
- Park, S., Lee, L. S., Medina, V. F., Zull, A. & Waisner, S. (2016). Heat-activated persulfate oxidation of PFOA, 6:2 fluorotelomer sulfonate, and PFOS under conditions suitable for in-situ groundwater remediation. *Chemosphere*, 145, pp 376–383.
- Persistent Organic Pollutants Review Committee (2015). Proposal to list pentadecafluorooctanoic acid (CAS No: 335-67-1, PFOA, perfluorooctanoic acid), its salts and PFOA-related compounds in Annexes A, B and/or C to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.

- Persson, K. M. & Billqvist, S. (2004). *Pilotförsök med nanofiltrering av fluoridhaltigt dricksvatten*. Stockholm. (2004-13).
- Qian, Y., Guo, X., Zhang, Y., Peng, Y., Sun, P., Huang, C.-H., Niu, J., Zhou, X. & Crittenden, J. C. (2016). Perfluorooctanoic Acid Degradation Using UV–Persulfate Process: Modeling of the Degradation and Chlorate Formation. *Environmental Science & Technology*, 50(2), pp 772–781.
- Qi, Z., Chen, T., Bai, S., Yan, M., Lu, S., Buekens, A., Yan, J., Bulmau, C. & Li, X. (2014). Effect of temperature and particle size on the thermal desorption of PCBs from contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(6), pp 4697–4704.
- Rahman, M. F., Peldszus, S. & Anderson, W. B. (2014). Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review. *Water Research*, 50, pp 318–340.
- Rayne, S. & Forest, K. (2009). Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 44(12), pp 1145–1199.
- Rayne, S., Forest, K. & Friesen, K. J. (2008). Relative gas-phase free energies for the C3 through C8 linear and branched perfluorinated sulfonic acids: Implications for kinetic versus thermodynamic control during synthesis of technical mixtures and predicting congener profile inputs to environmental systems. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 869(1–3), pp 81–82.
- Regenesis (2016). PlumeStop Technical Bulletin 5.1: In Situ Containment of PFOA and PFOS Using Plumestop Liquid Activated Carbon. Regenesis. Available from: <https://regenesis.com/wp-content/uploads/2016/04/5.1-PlumeStop-PFOA-and-PFOS.pdf>. [Accessed 2016-12-06].
- Robertson, L. W. & Hansen, L. G. (Eds) (2001). *PCBs: Recent Advances in Environmental Toxicology and Health Effects* [online]. University Press of Kentucky. Available from: <http://www.jstor.org/stable/j.ctt130j2pw>. [Accessed 2016-11-19].
- Rodriguez-Freire, L., Balachandran, R., Sierra-Alvarez, R. & Keswani, M. (2015). Effect of sound frequency and initial concentration on the sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS). *Journal of Hazardous Materials*, 300, pp 662–669.
- Schaep, J. & Vandecasteele, C. (2001). Evaluating the charge of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 188(1), pp 129–136.
- Schröder, H. F. R., José, H. J., Gebhardt, W., Moreira, R. F. P. M. & Pinnekamp, J. (2010). Biological wastewater treatment followed by physicochemical

- treatment for the removal of fluorinated surfactants. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 61(12), pp 3208–15.
- Senevirathna, S. T. M. L. D., Tanaka, S., Fujii, S., Kunacheva, C., Harada, H., Ariyadasa, B. H. a. K. T. & Shivakoti, B. R. (2010a). Adsorption of perfluorooctane sulfonate (n-PFOS) onto non ion-exchange polymers and granular activated carbon: Batch and column test. *Desalination*, 260(1-3), pp 29–33.
- Senevirathna, S. T. M. L. D., Tanaka, S., Fujii, S., Kunacheva, C., Harada, H., Shivakoti, B. R. & Okamoto, R. (2010b). A comparative study of adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) onto granular activated carbon, ion-exchange polymers and non-ion-exchange polymers. *Chemosphere*, 80(6), pp 647–651.
- Siegrist, R. L., Crimi, M., Simpkin, T. J., Strategic Environmental Research and Development Program (U.S.) & Environmental Security Technology Certification Program (U.S.) (Eds) (2011). *In situ chemical oxidation for groundwater remediation*. New York, NY: Springer. (SERDP and ESTCP remediation technology monograph series; 3). ISBN 9781441978257 1441978259.
- Statens geotekniska institut (2015). *Preliminära riktvärden för högfluorerade ämnen (PFAS) i mark och grundvatten*. Linköping. (SGI publikation 21).
- Steinle-Darling, E. & Reinhard, M. (2008). Nanofiltration for trace organic contaminant removal: Structure, solution, and membrane fouling effects on the rejection of perfluorochemicals. *Environmental Science & Technology*, 42(14), pp 5292–5297.
- Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (2009). SC-4/17: Listing of perfluorooctane sulfonic acid, its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride.
- Svenska Geotekniska Föreningen. *Åtgärdsportalen*. [online] (2015-03-16) (Kemisk oxidation - fördjupning). Available from: <http://www.atgardsportalen.se/metoder/in-situ/kemisk-oxidation-in-situ-isco/kemisk-ox-fordjup>. [Accessed 2016-04-06].
- Svevia (2015a). [Opublicerat material] Svevia PFAS, Resultat från försök med jortvätt.
- Svevia (2015b). Pressmeddelande: Ny metod kan rädda dricksvattnet från det giftiga ämnet PFOS. Svevia. Available from: <http://www.svevia.se/download/18.46c25a3714b7b8abdceb4/150125+Ny+metod+kan+rädda+dricksvattnet+från+det+giftiga+ämnet+PFOS.pdf>. [Accessed 2016-11-20].

- Svevia. *Sanering av PFOS-förorenad jord förhindrar spridning av förorening till grundvatten*. [online] (2016-11-20) (Metod för PFOS-förorenat område - Svevia). Available from: <https://www.svevia.se/dina-behov/sanering-av-mark-och-vatten/behandlingsmetoder/metod-for-pfos-fororenat-omrade.html>. [Accessed 2016-11-20].
- Takagi, S., Adachi, F., Miyano, K., Koizumi, Y., Tanaka, H., Watanabe, I., Tanabe, S. & Kannan, K. (2011). Fate of Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment processes. *Water Research*, 45(13), pp 3925–3932.
- Tang, C. Y., Fu, Q. S., Criddle, C. S. & Leckie, J. O. (2007). Effect of Flux (Transmembrane Pressure) and Membrane Properties on Fouling and Rejection of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes Treating Perfluorooctane Sulfonate Containing Wastewater. *Environmental Science & Technology*, 41(6), pp 2008–2014.
- Tang, C. Y., Fu, Q. S., Robertson, A. P., Criddle, C. S. & Leckie, J. O. (2006). Use of Reverse Osmosis Membranes to Remove Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Semiconductor Wastewater. *Environmental Science & Technology*, 40(23), pp 7343–7349.
- Thompson, J., Eaglesham, G., Reungoat, J., Poussade, Y., Bartkow, M., Lawrence, M. & Mueller, J. F. (2011). Removal of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl acids at water reclamation plants in South East Queensland Australia. *Chemosphere*, 82(1), pp 9–17.
- Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbæk, H., Siegrist, R. L. & Bjerg, P. L. (2010). In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40(1), pp 55–91.
- Ubel, F., Sorenson, S. & Roach, D. (1980). Health-Status of Plant Workers Exposed to Fluorochemicals - a Preliminary-Report. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 41(8), pp 584–589.
- USEPA (2000). *Engineered approaches to in situ bioremediation of chlorinated solvents: fundamentals and field applications* [online]. Washington, DC: Office of Solid Waste and Emergency Response: Technology Innovation Office. (EPA 542-R-00-008).
- USEPA. *Water Treatability Database - Ion Exchange*. [online] (2016a-03-29) (Drinking Water Treatability Database - Ion Exchange). Available from: <https://iaspub.epa.gov/tdb/pages/treatment/treatmentOverview.do?treatmentProcessId=263654386>. [Accessed 2016-03-29].
- USEPA, O. *Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) under TSCA*. [online] (2016b-05-20). Available from: <https://www.epa.gov/assessing-and-managing->

chemicals-under-tsca/and-polyfluoroalkyl-substances-pfass-under-tsca#tab-3. [Accessed 2016-06-30].

- Vecitis, C. D., Park, H., Cheng, J., Mader, B. T. & Hoffmann, M. R. (2008a). Enhancement of Perfluorooctanoate and Perfluorooctanesulfonate Activity at Acoustic Cavitation Bubble Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(43), pp 16850–16857.
- Vecitis, C. D., Park, H., Cheng, J., Mader, B. T. & Hoffmann, M. R. (2008b). Kinetics and Mechanism of the Sonolytic Conversion of the Aqueous Perfluorinated Surfactants, Perfluorooctanoate (PFOA), and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) into Inorganic Products. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(18), pp 4261–4270.
- Vecitis, C. D., Park, H., Cheng, J., Mader, B. T. & Hoffmann, M. R. (2009). Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA). *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 3(2), pp 129–151.
- Vecitis, C. D., Wang, Y., Cheng, J., Park, H., Mader, B. T. & Hoffmann, M. R. (2010). Sonochemical Degradation of Perfluorooctanesulfonate in Aqueous Film-Forming Foams. *Environmental Science & Technology*, 44(1), pp 432–438.
- Voogt, P. de & Sáez, M. (2006). Analytical chemistry of perfluoroalkylated substances. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25(4), pp 326–342 (Organohalogen Analysis).
- Wang, F., Lu, X., Li, X. & Shih, K. (2015). Effectiveness and Mechanisms of Defluorination of Perfluorinated Alkyl Substances by Calcium Compounds during Waste Thermal Treatment. *Environmental Science & Technology*, 49(9), pp 5672–5680.
- Wang, F., Lu, X., Shih, K. & Liu, C. (2011). Influence of calcium hydroxide on the fate of perfluorooctanesulfonate under thermal conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), pp 1067–1071.
- Wang, F., Shih, K., Lu, X. & Liu, C. (2013). Mineralization Behavior of Fluorine in Perfluorooctanesulfonate (PFOS) during Thermal Treatment of Lime-Conditioned Sludge. *Environmental Science & Technology*, 47(6), pp 2621–2627.
- Wang, Z., Cousins, I. T., Scheringer, M., Buck, R. C. & Hungerbühler, K. (2014). Global emission inventories for C4–C14 perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, Part I: production and emissions from quantifiable sources. *Environment International*, 70, pp 62–75.
- Watanabe, N., Takemine, S., Yamamoto, K., Haga, Y. & Takata, M. (2016). Residual organic fluorinated compounds from thermal treatment of PFOA, PFHxA

- and PFOS adsorbed onto granular activated carbon (GAC). *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 18(4), pp 625–630.
- Wu, H., Lu, S., Li, X. & Yan, J. (2012). Removal of pollutants from high polychlorinated biphenyl level contaminated soil at different thermal treated time. In: Li, H., Xu, Q. J., & Zhang, D. (Eds) *Progress in Environmental Science and Engineering (icesd2011), Pts 1-5*. pp 1034–1041. Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd. ISBN 978-3-03785-267-5.
- Xiao, F., Davidsavor, K. J., Park, S., Nakayama, M. & Phillips, B. R. (2012). Batch and column study: Sorption of perfluorinated surfactants from water and cosolvent systems by Amber lite XAD resins. *Journal of Colloid and Interface Science*, 368, pp 505–511.
- Yamada, T. & Taylor, P. H. (2003). *Laboratory Scale Thermal Degradation of Perfluorooctanyl Sulfonate and Related Precursors* [online]. USEPA, 3M.
- Yamada, T., Taylor, P. H., Buck, R. C., Kaiser, M. A. & Giraud, R. J. (2005). Thermal degradation of fluorotelomer treated articles and related materials. *Chemosphere*, 61(7), pp 974–984.
- Yang, S., Cheng, J., Sun, J., Hu, Y. & Liang, X. (2013a). Defluorination of Aqueous Perfluorooctanesulfonate by Activated Persulfate Oxidation. *Plos One*, 8(10), p e74877.
- Yang, S., Sun, J., Hu, Y., Cheng, J. & Liang, X. (2013b). Effect of vacuum ultraviolet on ultrasonic defluorination of aqueous perfluorooctanesulfonate. *Chemical Engineering Journal*, 234, pp 106–114.
- Yao, Y., Volchek, K., Brown, C. E., Robinson, A. & Obal, T. (2014). Comparative study on adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) by different adsorbents in water. *Water Science and Technology*, 70(12), pp 1983–1991.
- Yu, Q., Zhang, R., Deng, S., Huang, J. & Yu, G. (2009). Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study. *Water Research*, 43(4), pp 1150–1158.
- Zhang, D., Luo, Q., Gao, B., Chiang, S.-Y. D., Woodward, D. & Huang, Q. (2016). Sorption of perfluorooctanoic acid, perfluorooctane sulfonate and perfluoroheptanoic acid on granular activated carbon. *Chemosphere*, 144, pp 2336–2342.