



UPPSALA
UNIVERSITET

UPTEC W 21017

Examensarbete 30 hp

Juni 2021

Risiklassning och reningsförsök av per- och polyfluorerade alkylsubstanser (PFAS)

MIFO fas 2 för Vetlanda brandövningsplats och en studie som jämför granulärt aktivt kol, jonbytarmassa, torv och nedmalet grillkol som filtermaterial för rening av PFAS i förorenat grundvatten.

Anna Norberg

Referat

Risiklassning och reningsförsök av per- och polyfluorerade alkylsubstanter (PFAS)

Anna Norberg

Närvaron av PFAS (per- och polyfluorerade alkylsubstanter) i miljön och i vårt dricksvatten blir alltmer uppmärksammas i Sverige och världen. Denna undersökning gick dels ut på att undersöka föroreningsituationen av bland annat PFAS på brandövningsplatsen i Vetlanda enligt Naturvårdsverkets metodik för inventering av förorenade områden (MIFO) fas 2 och utfördes av Njudung Energi på uppdrag av Höglandets räddningstjänstförbund och Vetlanda kommun. En andra del utgjordes av ett laborationsförsök där reningskapaciteten för PFAS med fyra olika adsorbenter jämfördes.

Vetlanda brandövningsplats påvisade kraftigt förhöjda halter PFOS (perfluoroktansulfonsyra) och ΣPFAS11 i grundvatten ($8,9 \mu\text{g/l}$ och $27,2 \mu\text{g/l}$, respektive) och i jord ($0,82 \text{ mg/kg TS}$ PFOS). Halten PFOS i grundvatten var över 45 ng/l och i jord översteg halten $0,02 \text{ mg/kg TS}$ som är SGI:s preliminära riktvärden för PFOS (Pettersson et al. 2015). I ytvattenrecipienten var halten PFOS över det rekommenderade årsmedelvärdet enligt EU:s miljö kvalitetsnorm för inlandsvatten (65 ng/l). Ytvattenrecipienten anses särskild skyddsvärd då den mynnar ut i Emån, som har höga naturvärden och används som vattentäkt. Halten koppar och bly i jord översteg Naturvårdsverkets generella riktvärden för mindre känslig markanvändning (200 mg/kg TS och 400 mg/kg TS respektive). Objektet Vetlanda brandövningsplats bedöms utgöra riskklass 1 enligt MIFO fas 2, vilket innebär en mycket stor risk. Som åtgärd föreslås grundvattenpumpning och behandling för att åtgärda föroreningsnivån med avseende på PFAS i grundvattnet, fortsatt provtagning för att avgränsa föroreningen i jord samt schaktsanering av de förorenade jordmassorna för att förhindra fortsatt urlakning till grundvattnet.

I laborationsförsöket jämfördes de två konventionella filtermaterialen granulärt aktivt kol (GAC) och jonbytarmassa (AE) med grillkol och torv, två relativt billiga material. Labbförsöket utfördes som ett kolonnförsök med varierande pH-värden samt som ett försök med förlängd exponeringstid. Resultatet visar att AE och torv gynnas av ett sänkt pH-värde och av en förlängd exponeringstid. GAC uppvisade bäst reningsgrad under samtliga försök, med fullständig sorption av PFOS och PFAS11 för kolonnförsöken. Torv avlägsnade 65% PFOS vid 10 dagars exponeringstid och grillkol avlägsnade omkring 50% PFOS i kolonnförsöken. Försöket innehåller endast ett fåtal provtagningspunkter och ytterligare studier med grillkol och torv krävs för att fastställa deras eventuella potential som adsorbenter för att rena PFAS i grundvatten.

Nyckelord: PFAS, PFOS, brandsläckningsskum, aktivt kol, jonbytarmassa, torv, biokol

Institutionen för vatten och miljö, Sveriges lantbruksuniversitet, Box 7050, SE-75007 Uppsala, Sverige

Abstract

Risk assessment and sorption experiment of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)

Anna Norberg

There is an increasing attention in Sweden and the rest of the world regarding the presence of PFASs (per- and polyfluoroalkyl substances) in the environment and in our drinking water. PFASs has historically been used in fire fighting foam and effluents from fire training locations have been singled out as the greatest source of PFAS contamination in Sweden today (Kemikalieinspektionen e.g.).

The main objective of the first part was to investigate the occurrence and fate of PFASs and other contaminants at the fire training location in Vetlanda according to Naturvårdsverkets method for inventory of contaminated areas (MIFO) phase 2. The inventory was performed by Njudung Energi on behalf of Vetlanda municipality and Höglandets emergency service association. The second part consisted of a laboratory experiment using column experiments and as an experiment with extended exposure time to compare the sorption potential of four different adsorbents for PFASs.

The fire training location in Vetlanda showed distinct elevated concentrations of PFOS (perfluorooctanesulfonic acid) and Σ PFAS11 in groundwater (8,9 $\mu\text{g/l}$ and 27,2 $\mu\text{g/l}$, respectively) and soil samples (0,82 $\text{mg/kg dry weight (dw)}$ PFOS). PFOS concentrations in the groundwater were above the limit 45 ng/l for protected areas. PFOS levels in surface water were also above the guideline value of 0.65 ng/l from the annual average environmental quality standard (EQS) of the EU Water Framework Directive. The recipient Brostugebäcken is considered especially worthy of protection since it discharges in to Emån, which is a Natura 2000 area as well as an area of national interest for nature conservation and also a direct and indirect water catchment. The PFOS levels in soil were above the suggested guide line of 0,02 mg/kg dw by SGI (Pettersson et al. 2015) and copper and lead levels were above the recommended guideline values of 200 mg/kg dw and 400 mg/kg dw respectively (Naturvårdsverket 2009).

The assessment results indicates that Vetlanda fire training location poses a risk class 1 according to MIFO phase 2, which represents a very large risk. As a remediation option pump and treat is suggested in order to remediate the contamination regarding PFASs in the groundwater. In addition further investigations in order to define the extent of contaminated soil is suggested, which then ought to be excavated in order to prevent further leaching.

In the laboratory experiment the two conventional adsorbents granular active coal (GAC) and ion exchange resin (AE) were compared with the relatively cheap materials charcoal and peat. The laboratory experiment was performed as a column experiment with varying pH- values and

also as an experiment with extended exposure time. The results show that the removal rate of PFASs using AE and peat benefits from a lower pH, while no conclusions can be made for GAC and charcoal. AE and peat are also benefiting from an extended exposure time to the tested sorbents, while the remediation rate of GAC is negatively affected. GAC performed best during all tests and displayed a complete removal of PFOS and Σ PFAS11 in the column experiments. Peat removed 65% PFOS for 10 days exposure time. Charcoal removed around 50% PFOS in the column experiment. The experiment is only composed by a few samples and further studies on charcoal and peat is required in order to determine their potential as adsorbents to remediate PFAS in groundwater.

Key words: PFAS, PFOS, fire fighting foam, active coal, ion exchange resin, peat, biochar

Department of aquatic sciences and assessment, Swedish University of Agricultural Sciences, Box 7050, SE-75007 Uppsala, Sweden

ISSN 1401 5765

Förord

Det här arbetet omfattar 30 högskolepoäng och utgör examensarbetet på min utbildning till Civilingenjör inom miljö- och vattenteknik på Uppsala Universitet och Sveriges Lantbruksuniversitet. Arbetet utfördes på Njudung Energi i Vetlanda och handledare var Robert Gass, Msc Geolog på Njudung Energi. Ämnesgranskare var Lutz Ahrens, docent i organisk miljökemi på Sveriges lantbruksuniversitet.

Jag vill särskilt tacka Robert Gass för hans aldrig sinande entusiasm inför projektet och för det stöd han gett när allt inte gått som jag tänkt mig. Jag vill även tacka personalen på Njudung Energi, särskilt gruppen på miljö och återvinning samt personalen på laboratoriet, för att ni har välkomnat mig och svarat på mina frågor och funderingar under hela projektet. Och ett stort tack till Höglandets räddningstjänstförbund för att jag har fått komma och gå på brandövningsplatsen och för att ni har varit behjälpliga i mina historiska efterforskningar.

Uppdragsorganisation för MIFO fas 2 utförd på Vetlanda brandövningsplats.

Beställare	Höglandets räddningstjänstförbund	Thomas Ljunggren
Fastighetsägare	Vetlanda kommun	Pär- Olof Högstedt
Tillsynsmyndighet	Vetlanda kommun miljö- och byggförvaltningen	Thomas Svensson
Student/Utförare	Uppsala Universitet	Anna Norberg
Handledare	Njudung Energi	Robert Gass

Populärvetenskaplig sammanfattning

Närvaron av PFAS (per- och polyfluorerade alkylsubstanser) i dricksvatten blir alltmer uppmärksammas. PFAS har många eftertraktade egenskaper. De kan bilda fett-, vatten- och smutsavvisande ytor och används därför i bland annat stekpannor och friluftskläder. De är extremt värmetåliga och det är en egenskap som utnyttjas i brandsläckningsskum. En omskriven händelse är fallet i Kallinge, där höga halter PFAS upptäcktes i det kommunala dricksvattnet och utsläppen härleddes till brandövningar på den närliggande flygbasen. Användningen av brandskum vid brandövningsplatser har identifierats som en av de största källorna till utsläpp av PFAS i Sverige idag.

PFAS finns inte naturligt utan är skapad av människan. Det är en förorening som inte bryts ned i naturen och PFAS har även en förmåga att ansamlas i djur och människor. Anledningen till att de inte bryts ned är den kemiska bindningen mellan fluor och kol, som är bland de starkaste i världen, och förenklat kan man uttrycka det som att all PFAS vi släpper ut stannar kvar i naturen. Det har visat sig att PFAS påverkar immunförsvar och reproduktionsförmåga negativt och de misstänks även öka risken för cancer. Trots att det inte är klart vilka negativa effekter föroreningen har är det viktigt att inte orsaka ytterligare utsläpp av den.

Den här undersökningen består av två delar. Den första delen går ut på att göra en undersökning av brandövningsplatsen i Vetlanda enligt Naturvårdsverkets metodik för inventering av förorenade områden (MIFO) fas 2. I en sådan undersökning utförs provtagning av området för att fastställa vilka föroreningar som finns på platsen, om de riskerar att spridas och huruvida de utgör ett hot för människor och miljön. Den andra delen av undersökningen utgörs av ett laborationsförsök där olika material för att rena höga halter PFAS i vatten testas. I laborationsförsöket undersöks även hur reningen ändras med ett minskande pH- värde i vattnet och med ökad exponeringstid, då vattnet och materialet står i kontakt under en längre tid.

Hur kommer vi då tillrätta med utsläppen av PFAS? Vad gäller föroreningar i vatten så har de reningstekniker som vanligen används i vattenreningsverken inte någon vidare effekt på PFAS. Det krävs därför en ytterligare rening av dricksvattnet och då är det möjligt att använda samma typ av reningstekniker som för grundvatten. Det handlar om att avlägsna PFAS från vatten och sedan förstöra det. Vanligtvis filtreras vattnet genom en adsorbent som fångar upp PFAS och adsorbenten förbränns sedan i 1 100°C, vilket kräver särskilda anläggningar och därmed väldigt dyrt. Det adsorberande materialet som används vid filtrering av vatten förorenat med PFAS utgörs vanligtvis av aktivt kol eller en jonbytarmassa, två bevisat effektiva material. Nackdelen är att båda är dyra i inköp och det är därför motiverat att försöka hitta en billigare lösning. I det här projektet undersöks därför hur reningsgraden hos de två naturliga och billiga materialen grillkol och torv är i jämförelse med de två bevisat effektiva materialen.

Resultatet från labbförsöket visar att vanlig grillkol som malts i mindre bitar har en förmåga att

rena runt 50% PFOS, som är en av de större varianterna av PFAS. Troligtvis kan resultatet bli ännu bättre med mer finmalen grillkol. Torv uppvisar en högre reningsgrad vid både sänkt pH och förlängd exponeringstid och har en kapacitet att rena 65% PFOS då det är i kontakt med vattnet under 10 dagar. Nackdelen med både grillkol och torv är att de främst verkar rena de större varianterna av PFAS, medan de släpper igenom PFAS av mindre storlek. Det aktiva kolet renar 100% av alla former av PFAS som analyseras i den här undersökningen. Den jonbytmassa som används i den här undersökningen är tillverkad för att rena tungmetaller och fungerar dåligt för PFAS.

Adsorbenterna binder PFAS till sig via ett begränsat antal laddade platser på ytan. Ju fler platser materialet har, desto mer PFAS kan det binda in och då säger man att materialet har en lång livslängd. I och med att den slutliga förbränningen av adsorbenten är dyr vill man ha ett material med lång livslängd. Resultatet från labbförsöket visar att det vore möjligt att använda grillkol och torv för att rena bort delar av föroreningen i vattnet. Ifall man sätter ett av dessa filter före ett filter med en bevisat effektiv adsorbent, exempelvis aktivt kol, skulle det öka livslängden på det aktiva kolet.

Efter utförd provtagning av jord och grundvatten på brandövningsplatsen i Vetlanda konstateras det att både jord och grundvatten är starkt förorenat av PFAS. Jorden innehåller även vid en provtagningspunkt höga halter bly och koppar. Provtagning av Brostugebäcken som rinner igenom området visar att föroreningarna av PFAS visar sig även ha nått ytvattnet och risken är att föroreningen sprids nedströms till Emån, som är särskilt skyddsvärd då den har höga naturvärden och används för upptag av dricksvatten. Halterna PFAS i grundvatten, jord och ytvatten ligger över de riktvärden som finns i Sverige och platsen bedöms utgöra en riskklass 1, vilket innebär en mycket stor risk för människa och miljö samt att platsen behöver saneras.

Förslag på åtgärder är att pumpa upp grundvattnet och rena det med ett filter tills dess att halterna i grundvattnet når en acceptabel nivå. När halten i grundvattnet är lägre minskar även påverkan på den närliggande bäcken. För jord föreslås en schaktning av den förorenade jordmassan för att minska risken för de som arbetar på området och för att stoppa läckage av föroreningen från jorden till grundvattnet. Det kommer att krävas ytterligare provtagning på området efter utförd åtgärd för att försäkra sig om att saneringen uppnått önskat resultat.

Det finns planer på att utföra ett fullskaligt reningsförsök på brandövningsplatsen i Vetlanda där resultatet från labbförsöket används. Ett förslag är att använda grillkol och torv som ett förfilter till ett filter med exempelvis aktivt kol, vilket kan öka livslängden på det aktiva kolet. En kontinuerlig provtagning av varje filter skulle ge uppgifter om grillkolets och torvens livslängd och det slutliga filtret med aktivt kol innebär en garanti i att det vatten som släpps ut igen är rent.

Innehåll

1	Inledning	1
1.1	Mål och syfte	2
1.2	Avgränsningar	3
2	Bakgrund	3
2.1	Metodik för inventering av förorenade områden (MIFO)	3
2.2	PFAS	4
2.3	Alifater, aromater och polycykliska aromatiska kolväten (PAH)	6
2.4	Tungmetaller	6
2.5	Reningsmetoder för PFAS	6
2.5.1	Granulärt aktivt kol (GAC)	8
2.5.2	Jonbytmassa (AE)	8
2.5.3	Biokol	8
2.5.4	Torv	9
2.6	Faktorer som påverkar adsorption	9
3	Material och metod	10
3.1	Områdesbeskrivning	11
3.1.1	Allmänt	11
3.1.2	Geologi	12
3.1.3	Historik	12
3.1.4	Markanvändning och skyddsobjekt	13
3.2	Val av riktvärden och förenklad riskbedömning	15
3.2.1	Riktvärden för jord	15
3.2.2	Riktvärden för grundvatten och ytvatten	15
3.3	Tidigare undersökningar	16
3.3.1	PFAS- screening (2015)	16
3.3.2	Provgropsgrävning (2020)	16
3.4	Utförda undersökningar	17
3.4.1	Undersökningar i jord och grundvatten 8- 9:e februari 2021	18
3.4.2	Undersökningar i ytvatten 8- 9:e februari 2021	20
3.4.3	Avvikelser från provtagningsplanen 8- 9:e februari 2021	20
3.4.4	Kompletterande provtagning 24:e mars 2021	21
3.5	Utförande laborationsförsök	21
3.6	Adsorbenter	22
3.6.1	Beredning av adsorbenter	23
3.7	Extraktion och insamling av förorenat grundvatten	24
3.8	Kolonnförsök	24
3.8.1	pH- justering	24

3.8.2	Packning av kolonner	24
3.8.3	Filtrering och provtagning	25
3.9	Långtidsförsök	26
4	Del I: Resultat MIFO fas 2	26
4.1	Fältresultat	26
4.1.1	Grundvatten: nivåmätning och strömningsriktning	26
4.1.2	Jordartsbestämning	27
4.1.3	pH och konduktivitet	28
4.2	Föroreningar i jord	28
4.3	Föroreningar i grundvatten	30
4.4	Föroreningar i ytvatten	32
4.5	Föroreningsbedömning	33
4.5.1	Jord	33
4.5.2	Grundvatten	33
4.5.3	Ytvatten	34
4.5.4	Samlad bedömning av föroreningssituationen	34
4.6	Riskklassning enligt MIFO fas 2	35
4.7	Riskbedömning	37
4.7.1	Problembeskrivning	37
4.7.2	Risker med uppmätta halter av föroreningar	37
4.7.3	Sammanfattande riskbedömning	38
4.7.4	Övergripande åtgärds mål	38
4.7.5	Nollalternativ	38
5	Del II: Resultat laborationsförsök	38
5.1	Insamling av grundvatten	38
5.2	Jämförelse av adsorbenter	39
5.2.1	Resultat GAC	39
5.2.2	Resultat AE	40
5.2.3	Resultat grillkol	40
5.2.4	Resultat torv	41
5.3	Resultat pH- beroende	42
5.4	Resultat långtidsförsök	45
5.5	Resultat kompletterande labbförsök	46
6	Diskussion	47
6.1	Riskklassning	48
6.2	Undersökningsbehov på Vetlanda brandövningsplats	49
6.2.1	Osäkerheter	49
6.2.2	Fortsatt arbete	49

6.3	Jämförelse av adsorbenter	50
6.3.1	Varierande pH	51
6.3.2	Förlängd exponeringstid	51
6.3.3	Provberedning och val av adsorbent	51
6.4	Metod	53
6.4.1	Metod kolonnförsök	54
6.4.2	Metod långtidsförsök	54
6.5	Tillämpning och framtida studier	55
6.5.1	Fullskaligt reningsförsök på Vetlanda brandövningsplats	55
6.6	Vi blickar framåt	55
7	Slutsats	56
8	Referenser	57

Bilagor

Bilaga 1: Naturvårdsverkets generella riktvärden för förorenad mark

Bilaga 2: MIFO- blanketter

Bilaga 3: Jämförelse av provtagningsresultat

Bilaga 4: Fältanteckningar 2021-02-08 - 2021-02-09

Bilaga 5: Fullständiga provtagningsresultat för jord från ALS

Bilaga 6: Fullständiga provtagningsresultat för vatten från ALS

Bilaga 7: Provtagningsplan BÖP Vetlanda

Bilaga 8: Kompletterande provtagningsplan BÖP Vetlanda

Bilaga 9: Inmätning provtagningspunkter BÖP Vetlanda

Bilaga 10: Fältanteckningar kompletterande provtagning 2021-03-24

Bilaga 11: Fullständiga provtagningsresultat för pH och konduktivitet

Bilaga 12: Analyscertifikat från ALS

1 Inledning

Närvaron av per- och polyfluorerade alkylsubstanser (PFAS) i vårt dricksvatten blir alltmer uppmärksammas. Ett aktuellt fall är Kallinge, där det år 2013 upptäcktes stora mängder PFAS i det kommunala vattenreningsverket och människor på orten under många år har fått i sig höga halter av föroreningarna. Utsläppen härleddes till övningar som genomförts på den närliggande flygbasen och upptäckten föranledde flertalet undersökningar angående hälsoriskerna vid exponering av ämnet (Blekinge 2020).

PFAS är exempel på så kallade PBT- ämnen, vilket betyder att de är persistenta, bioackumulerande och toxiska (Kemikalieinspektionen u.å.). Studier visar på negativa effekter på bland annat immunförsvar och reproduktionsförmåga, men misstänks även öka risken för cancer (ibid.). Och PFAS är av Kemikalieinspektionen till följd av sin extrema persistens klassat som ett ufasningsämne (Kemikalieinspektionen 2020).

Fokus i den här studien kommer att ligga på att analysera föroreningssituationen på Vetlanda brandövningsplats utifrån PFOS (perfluoroktansulfonsyra) och Σ PFAS11, vilket är summan av de 11 PFAS definierade som: perfluorbutansyra (PFBA), perfluorheptansyra (PFPA), perfluorhexansyra (PFHxA), perfluorheptansyra (PFHpA), perfluoroktansyra (PFOA), perfluorononansyra (PFNA), perfluordekansyra (PFDA), perfluorbutansulfonsyra (PFBS), perfluorhexansulfonsyra (PFHxS), PFOS, fluortelomersulfonsyra (6:2 FTS). PFOS har tidigare varit en komponent i brandskum och det är den variant av PFAS som det finns mest studier gjord på. Σ PFAS11 analyseras då de omfattas av Livsmedelsverkets rekommenderade åtgärdsgräns för PFAS i dricksvatten (Livsmedelsverket u.å.).

Höga halter PFOS upptäcktes år 2015 i Brostugebäcken, som ligger i anslutning till brandövningsplatsen i Vetlanda. Föroreninghalten översteg gränsvärden för PFOS i ytvatten enligt EU:s vattendirektiv (Havs och vattenmyndigheten 2019) och utgör en risk för ytvattenrecipienten Emån, som är ett Natura 2000- område, ett riksintresse för naturvård (Jönköpings län 2006) och en indirekt och direkt dricksvattentäkt. Till följd av detta genomfördes i samband med byggnation undersökningar av brandövningsplatsen och dessa bekräftade närvaron av höga föroreningshalter i jord och grundvatten på platsen, vilket föranledde ett behov av fortsatta undersökningar enligt MIFO fas 2.

Den vanligaste metoden för rening av PFAS i grundvatten utgörs av grundvattenpumpning och behandling, där filtermaterialet utgörs av exempelvis granulärt aktivt kol (GAC) (McCleaf et al. 2017; SGF 2018) eller jonbytarmassa (AE) (McCleaf et al. 2017). Filtermaterialen är ett sätt att extrahera föroreningen som sedan måste förstöras. Detta görs lämpligtvis i ett värmeverk med temperaturer uppåt 100°C för att PFAS ska brytas ned till koldioxid och vätefluorid (Naturvårdsverket 2019). Då det innebär en stor kostnad att använda denna typ av reningsmetod finns det ett starkt incitament till att hitta den mest kostnadseffektiva lösningen. Studier är

1.1 Mål och syfte

gjorda på att utnyttja biokol för att binda in PFOS (Dalahmeh 2019) och torv har visat sig effektivt för att binda in föroreningar i avloppsvatten från färgindustrin (Sahu & Singh 2019). I den här undersökningen kommer reningskapaciteten hos torv och grillkol med avseende på PFOS och Σ PFAS11 att jämföras med de konventionella adsorbenterna GAC (norit row 0,8 supra) och AE (Lewatit MonoPlus TP 207) för ett starkt förorenat grundvatten.

1.1 Mål och syfte

Denna studie är uppdelad i två delar. Den första delen utgörs av en undersökning av brandövningsplatsen i Vetlanda enligt Naturvårdsverkets metodik för inventering av förorenade områden (MIFO) fas 2 (Naturvårdsverket 1999). Den andra delen utgörs av ett labbförsök där fyra olika adsorbenter för rening av PFAS jämförs och effekten av ändrat pH samt förlängd exponeringstid undersöks.

Syftet med den första delen av arbetet är att utföra en riskklassning av brandövningsplatsen i Vetlanda enligt MIFO fas 2. Undersökningen utförs av Anna Norberg under handledning av Robert Gass och förväntas även ligga till grund för ett fullskaligt reningsförsök som planeras på området i ett senare skede. Målet är att genom provtagningar och analyser av jord, grundvatten och ytvatten kartlägga föroreningssituationen, karaktärisera föroreningarna, utföra en riskklassning av området samt ge förslag på eventuella efterbehandlingsåtgärder.

Den andra delen av arbetet utgörs av ett labbförsök med syfte att jämföra reningskapaciteten hos fyra olika adsorbenter och även detta resultat kommer att ligga till grund för det planerade reningsförsöket på brandövningsplatsen i Vetlanda. Målet är att undersöka om två naturliga material som kan införskaffas till lågt pris kan påvisa en jämförbar reningseffekt av PFOS och Σ PFAS11 som två bevisat effektiva adsorbenter för ett naturligt vatten med en mycket hög föroreningsgrad av PFAS.

Syftet med labbförsöket är även att analysera effekten på reningsgraden av PFAS med ett varierande pH- värde på vattnet som analyseras och en förlängd exponeringstid. För ett varierande pH- värde på vattnet är hypotesen att adsorptionen för en ytaktiv adsorbent ökar med ett minskat pH. Hypotesen för försök med förlängd exponeringstid är att en längre exponeringstid särskilt gynnar det naturliga materialet torv.

Frågeställningar:

- Hur är reningsgraden för torv och grillkol med avseende på PFOS och Σ PFAS11 jämfört med reningsgraden för GAC och AE?
- Hur påverkas reningsgraden av PFOS och Σ PFAS11 för de fyra olika adsorbenterna med ett varierande pH?

1.2 Avgränsningar

- Hur påverkas reningsgraden av PFOS och ΣPFAS11 för de fyra olika adsorbenterna med en förlängd exponeringstid?

1.2 Avgränsningar

Undersökningen enligt MIFO fas 2 fokuserar främst på föroreningar som härstammar från användning av brandskum innehållande PFAS på området. Det innebär att jordprover och vattenprover som tas utanför området görs med avseende på PFAS och inte på det breda spektra av andra föroreningar som provtas inom området.

I del två ligger fokus på en kvalitativ jämförelse mellan de olika adsorbenterna snarare än en kvantitativ analys. Målet är att visa på en eventuell reningskapacitet hos de två naturliga materialen och ingen analys av livslängden hos adsorbenterna utförs. Då syftet med det labbförsöket är en kvalitativ jämförelse av de fyra adsorbenterna utförs ingen kontinuerlig provtagning, vilket leder till att resultatet innehåller väldigt få provtagningspunkter.

I det kompletterande labbförsöket analyseras endast grillkol och torv, då syftet med jämförelsen mellan adsorbenterna anses uppfyllt i det första försöket. I det kompletterande försöket är syftet att fortsätta undersöka reningskapaciteten för grillkol och torv för ett vatten med mycket hög föroreningsgrad, då vattnet som analyserades i det kompletterande labbförsöket förväntades ha en högre PFAS- koncentration än det vatten som analyserades i det första försöket.

2 Bakgrund

I följande sektion redovisas teori som ligger till grund för undersökningarna. Först ges en kort introduktion av MIFO. Sedan presenteras egenskaper hos föroreningar som förväntas på brandövningsplatsen och reningsmetoder för PFAS. Slutligen presenteras de adsorbenter som används i laborationsförsöket och faktorer som påverkar adsorption.

2.1 Metodik för inventering av förorenade områden (MIFO)

En undersökning enligt Naturvårdsverkets metodik för inventering av förorenade områden (MIFO) fas 2 har utförts på Vetlanda brandövningsplats, del av fastigheten Brunnsgård 6:2 i Vetlanda kommun. Undersökningen utfördes som en uppföljning på den screening med avseende på PFAS som gjordes på uppdrag av regeringen 2015, under vilken förhöjda halter PFOS upptäcktes i Brostugebäcken nedströms området, samt den provgrovsgrävning som utfördes 2020 då förhöjda halter PFOS uppmättes i jord och grundvatten på området. Undersökningen utförs av Njudung Energi i samarbete med en student från Uppsala universitet, på uppdrag av Höglandets räddningstjänstförbund och Vetlanda kommun.

Brandövningsplatsen i Vetlanda har varit verksam sedan 1981 och enligt den historiska markanvändningen förväntas området vara förorenat med petroleumprodukter, tungmetaller och brandövningsiskum innehållande PFAS. Området är en aktiv brandövningsplats och en byggnad på en betongplatta med insamling av släckvatten är nyligen installerad för att förhindra framtida utsläpp från de övningar som genomförs på platsen.

Naturvårdsverket har utarbetat MIFO med mål att få enhetliga inventeringar och riskklassningar av olika objekt i landet (Naturvårdsverket 1999). Åren 1992- 1994 utförde Naturvårdsverket i samarbete med landets länsstyrelser den så kallade Branschkartläggningen (BKL) i syfte att kartlägga branscher och verksamheter där man förmodade att det fanns ett efterbehandlingsbehov. Denna kartläggning resulterade i att ca 7000 objekt placerades i riskklass 1- 3, vilket innebär att de kan komma att kräva efterbehandling. I och med det stora antalet objekt togs MIFO fram som en metod för att ta fram ytterligare underlag på objekten för att bedöma behovet av efterbehandling. Syftet med inventeringarna är bland annat att undersöka miljö- och hälsorisker från det förorenade området samt utgöra grund för prioritering av efterbehandlingsåtgärder. (ibid.)

MIFO- modellen är uppdelad i två faser. Fas 1 består av orienterande studier där objektet undersöks utifrån rekognisering och platsbesök tillsammans med intervjuer, kart- och arkivstudier. Efter denna första fas ges objektet en riskklassning mellan 1 och 4, där riskklass 1 innebär en mycket hög risk och riskklass 4 innebär en liten risk. Objekt i riskklass 1- 3 går vidare till fas 2. Fas 2 utgörs av översiktliga undersökningar. Platsen rekogniseras och en geokarta upprättas som ska resultera i en översiktlig bild av områdets spridningsförutsättningar för de aktuella föroreningarna. Sedan upprättas en provtagningsplan och prover tas och skickas på analys. Resultaten från undersökningarna utvärderas och sammanställs i en rapport. Fas 2 avslutas med en riskklassning av objektet och kan ligga till grund för beslut om eventuell efterbehandlingsåtgärd. Områdets känslighet, skyddsvärde, föroreningarnas farlighet, föroreningsnivå och spridningsförutsättningar ligger till grund för riskklassningen i både fas 1 och fas 2. (ibid.)

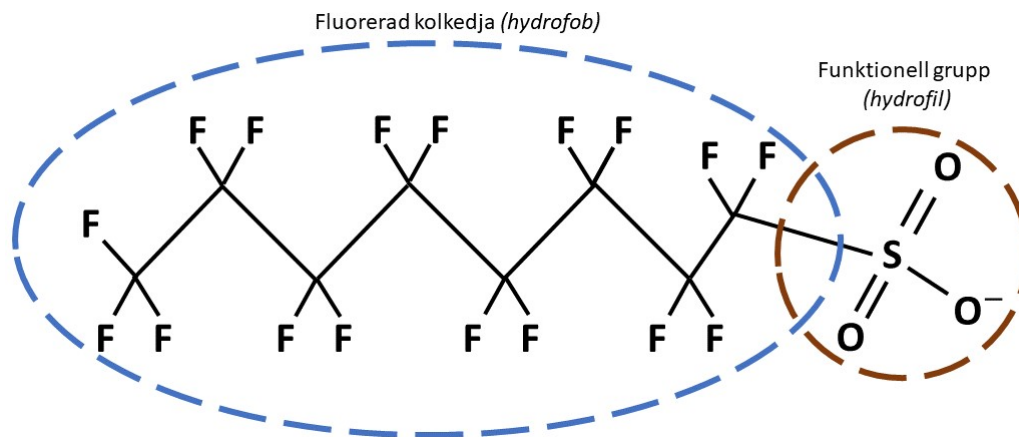
2.2 PFAS

Per- och polyfluorerade alkylsubstanser (PFAS) förekommer inte naturligt utan tillverkas syntetiskt av människan (Naturvårdsverket 2019). Tillverkningen började på 1920-talet och från och med 1950 har tillverkning skett i stor skala. PFAS har många eftertraktade egenskaper. De kan bilda vatten-, fett- och smutsavvisande ytor och vara värmetåligena, vilket är en egenskap som utnyttjas i bland annat brandsläckningsskum (ibid.).

Det finns över 3000 olika varianter av PFAS och de delas upp i perfluorerade och polyfluorerade alkylsubstanser (Horst et al. 2018). Den fluorerade kolkedjan utgörs av C-F- bindningar som är bland den starkaste kemiska bindningen som är känd och styrkan i bindningen ökar ju fler väteatomer som ersätts av fluor (Rahman, Peldszus & Anderson 2014). Anledningen till detta är att med ökad fluorering minskar reaktiviteten hos molekylerna, den blir så kallad kemiskt inert och

gör den motståndskraftig mot bland annat värme, syror, baser och olika biologiska nedbrytningsprocesser (Rahman, Peldszus & Anderson 2014). Perfluorerade alkylsubstanser är fullständigt fluorerade och polyfluorerade alkylsubstanser innehåller en eller flera kolväte-bindningar (Horst et al. 2018). En hög vattenlöslighet och extrem persistens kombinerat med en låg flyktighet gör att PFAS återfinns i alla akvatiska ekosystem och till och med i regn (Rahman, Peldszus & Anderson 2014).

Perfluorerade alkylsubstanser som har en kolkedja med längden 2- 18 kol och en funktionell grupp, som antingen består av karboxyl, sulfonat eller fosfat, och till denna grupp hör bland annat PFOS, se figur 1 (Horst et al. 2018). Perfluorerade alkylsubstanser är en grupp med liknande egenskaper. De agerar som surfaktanter, med ett anjoniskt huvud som utgörs av den funktionella gruppen, samt en oladdad svans som utgörs av den fluorerade kolkedjan. De är vattenlösliga, ej lättflyktiga och potentialen för sorption och bioackumulering ökar med ökad längd på kolkedjan. Adsorptionsbaserade reningstekniker fungerar därför sämre för perfluorerade alkylsubstanser med kortare kolkedja.



Figur 1: Molekylstrukturen hos PFOS, med åtta kolatomer som symboliseras av förgreningar i bilden och sulfonat (SO_3^-) som funktionell grupp.

Polyfluorerade alkylsubstanser är en grupp vars kolkedja ej är fullständigt fluorerad, men polyfluorerade alkylsubstanser kommer efter tid att omvandlas till perfluorerade alkylsubstanser (ibid.). Egenskaperna i denna grupp är mer varierad än hos de perfluorerade och styrs av den funktionella gruppen. Beroende på den funktionella gruppen har molekylerna en varierande laddning, alltifrån neutral, anjonisk, katjonisk till zwitterjonisk (positivt och negativt laddad) (Woodard, Berry & Newman 2017). De kan även ha varierande sorptionskapacitet och även vara lättflyktiga. De varierande egenskaperna innebär att det är svårt att förutse hur polyfluorerade alkylsubstanser kommer att bete sig i en akvifer (Horst et al. 2018).

PFAS är exempel på så kallade PBT- ämnen, vilket betyder att de är persistenta, bioackumulerande och toxiska (Kemikalieinspektionen u.å.). PFAS är i och med sin persistens mycket

2.3 Alifater, aromater och polycykliska aromatiska kolväten (PAH)

långlivade i miljön. Det faktum att många PFAS bioackumuleras och är toxiska gör dem hälso- och miljöfarliga. Studier visar att PFAS kan ge negativa effekter på immunförsvaret, störningar i reproduktionsförmågan och de misstänks även öka risken för cancer. Det är främst effekterna från PFOS och PFOA (perfluoroktansyra) som har studerats och kunskapen om andra PFAS-föreningar är liten. Den kunskap som finns tyder dock på att även andra PFAS kan vara skadliga för hälsa och miljö och PFAS är av Kemikalieinspektionen till följd av sin extrema persistens klassat som ett utfasningsämne (Kemikalieinspektionen u.å.).

Vid val av efterbehandlingsmetod i ett område förorenat med PFAS är det viktigt att vara medveten om att de olika strukturernas löslighet. En kortare kolkedja ger högre vattenlöslighet, medan en längre ger en lägre vattenlöslighet. Det innebär att en metod som använder sig av filtrering eller adsorption kan vara mycket effektiv mot en PFOS som har en lång kolkedja, men kan släppa igenom PFAS med kortare kolkedjor. För fastläggning i marken gäller att längre kolkedja och ökande halt organiskt material innebär en ökad fastläggning (Naturvårdsverket 2019).

2.3 Alifater, aromater och polycykliska aromatiska kolväten (PAH)

Alifater och aromater återfinns på platser med oljeföreningar. De grupperas efter kolkedjans längd, där en kortare kolkedja innebär högre vattenlöslighet och flyktighet. Samtliga kan förorena grundvatten och föreningar med längre kolkedja återfinns nära källan medan föreningar med kortare kolkedja kan spridas långt från källan (SGU 2018a,b). Polycykliska aromatiska kolväten (PAH) bildas vid all förbränning av kolväten. Lågmolekylära PAH är relativt vattenlösliga och sprids lätt med grundvatten, medan högmolekylära främst sprids partikelbundet med damm i luften eller i strömmande vatten. Många PAH är starkt cancerframkallande och samtliga är toxiska för levande organismer, de utgör därför en stor hälsorisk (SGU 2020a). Alifater, aromater och PAH förväntas främst påträffas i det ytliga jordlagret och möjligtvis ovanpå grundvattenytan i fri fas.

2.4 Tungmetaller

Tungmetaller förekommer naturligt, men i höga koncentrationer kan de innebära en risk för människor och andra levande organismer (SGU 2018c). De är överlag toxiska och kan ge lever- och njurskador. Tungmetaller binder generellt hårt till partiklar och organiskt material, vilket gör att de har en långsam spridning i naturen. Spridning kan ske med grundvatten eller erosion (ibid.). Risken bedöms generellt vara förhöjd i områden med påvisad förekomst av tungmetaller.

2.5 Reningsmetoder för PFAS

Val av åtgärdsmetod för att hantera förhöjda halter PFAS i vatten begränsas i och med föroreningsens egenskaper. Konventionella metoder som används i vattenreningsverk visar på liten

2.5 Reningsmetoder för PFAS

eller ingen rening av PFAS, vilket är problematiskt i och med att förekomsten av PFAS i miljön förväntas öka i framtiden (McCleaf et al. 2017). Livsmedelsverket (u.å.) håller även på att se över gränsvärdet för Σ PFAS11 i dricksvatten och striktare krav på dricksvattenkvaliteten är att vänta.

Strategier för att behandla PFAS i vatten består vanligtvis av en kombination av adsorption, separation och destruktion (Horst et al. 2018) och de vanligaste teknikerna utgörs av kolfilterrening, jonbytare, omvänd osmos eller nanofiltrering (Naturvårdsverket 2019). Den metod som dominerar för rening av PFAS i grundvatten utgörs av grundvattenpumpning och behandling (ibid.). Det är även möjligt att begränsa spridningen av förorenat grundvatten med någon typ av inneslutning (ibid.). Reningstekniker för jord som är förorenad med PFAS innefattar schaktning, deponering, förångning och förbränning (ibid.), där samtliga tekniker är kostsamma och innebär en stor påverkan på det förorenade området. Det är även möjligt att genom inneslutning eller stabilisering begränsa spridningen från de förorenade massorna (ibid.).

I den här undersökningen genomförs ett labbförsök som förväntas ligga till grund för ett reningförsök av typen grundvattenpumpning och behandling. Metoden bedöms lämplig då den förorenade grundvattenakvifären vid brandövningsplatsen i Vetlanda är mycket genomsläpplig och avgränsad. Reningsmetoden grundvattenpumpning och behandling utförs in situ och går ut på att grundvatten pumpas upp och behandlas på plats (SGF 2018). Behandlingen sker genom att vattnet får filtrera igenom kolonner fyllda med någon typ av filtermaterial. Det rena vattnet återinjekteras eller släpps ut till recipienten, förutsatt att föroreningshalterna är tillräckligt låga (ibid.). Föroreningen adsorberas till filtermaterialet och separeras därmed från vattnet och det bildas ett sekundärt avfall i form av den förbrukade adsorbenten. Slutligen kan det sekundära avfallet brännas. För att vara säker på att uppnå fullständig förbränning av PFAS skriver Naturvårdsverket att det förmodligen krävs en temperatur på 1 100°C för att PFAS ska brytas ned till koldioxid och vätefluorid (Naturvårdsverket 2019).

Vid pumpning sänks grundvattenytan och lösta föroreningar dras in mot brunnen. För att metoden ska fungera krävs det att akvifären har en relativt hög hydraulisk konduktivitet, i regel över $5 \cdot 10^{-7}$ m/s (SGF 2018), då ett relativt högt tillflöde av grundvatten krävs för att möjliggöra en kontinuerlig pumpning. Till att börja med är det främst lösta föroreningar som påverkas, men med tid kan diffusion leda till att föroreningar som är bundna till partiklar övergår i löst fas (ibid.). Behandling med grundvattenpumpning kan behöva genomföras under en mycket lång tid och ifall föroreningen även befinner sig i jord rekommenderas det att jorden behandlas på ett annat sätt (Naturvårdsverket 2019).

En svårighet med behandlingen är att filtren inte har någon selektivitet för PFAS (ibid.) och med tiden blir kolonnerna mättade då de även adsorberar naturligt förekommande föroreningsämnen såsom humussyror och fettsyror (SGF 2018). Därför är det viktigt att vattnet går igenom ett förfilter för att avskilja organiskt material och andra partiklar som annars riskerar att sätta igen

2.5 Reningsmetoder för PFAS

filtret och på så vis minska dess livslängd (Dalahmeh 2019; SGF 2018). I undersökningen som presenteras i Franke, Ullberg et al. (2020) används ett förfilter med storleken 5 μm .

Inför labbförsöket och ett eventuellt fortsatt reningsförsök på Vetlanda brandövningsplats undersöks ett par adsorbenter, vars egenskaper och ursprung varierar och presenteras nedan.

2.5.1 Granulärt aktivt kol (GAC)

Aktivt kol är den adsorbent som tillsammans med jonbytarmassa är mest använd vid rening av vatten förorenat med PFAS, då det är praktiskt, effektivt och renar tillräckligt väl för att nå under gränsvärdet för dricksvatten (Horst et al. 2018). Aktivt kol tillverkas vanligtvis genom att materialet genomgår en kontrollerad pyrolys och sedan aktiveras med termiska eller kemiska metoder (Sahu & Singh 2019). Resultatet är ett material med mycket hög kolhalt och en extremt stor specifik ytarea. Ytarea kan variera mellan 500 till 1200 m^2/g material och ger det aktiva kolet en hög adsorberande förmåga (ibid.).

Yu et al. (2009) redovisar tester med granulerat aktivt kol (GAC) och pulvriserat aktivt kol (PAC). Adsorptionsförmågan i aktivt kol är beroende av den aktiva ytarea, som har en positiv ytladdning (ibid.). PAC har en större ytarea än GAC och därmed fler platser där funktionella grupper på PFAS kan binda in (ibid.). Risken för igensättning av filtret är större för PAC än för GAC och därför är GAC bättre lämpad för behandling av naturligt vatten (Hansen et al. 2010).

2.5.2 Jonbytarmassa (AE)

Jonbytarmassa (AE) tillverkas av polymer och finns i flera olika varianter. Det finns jonbytarmassor som är speciellt designade för att binda in PFAS, men även för att binda in olika tungmetaller och andra föroreningar. AE består av kulor som har positivt laddade jonbytesplatser (Woodard, Berry & Newman 2017). PFAS- molekylens negativt laddade huvud attraheras av jonbytesplatserna och adsorberas på så vis av materialet (ibid.). Jonbytarmassans egenskaper varierar med vilken produkt som används. Purolite A600 har en hög kapacitet för att rena vatten förorenat med PFAS, men liksom andra adsorbenter blir den efterhand mättad (McCleaf et al. 2017). Jonbytarmassa är dyrare än aktivt kol i inköp, men vid en jämförelse av jonbytarmassan Purolite A600 och det granulära aktiva kolet Filtrasorb 400 visade sig jonbytarmassan ha en längre livslängd (Franke et al. 2019).

2.5.3 Biokol

Biokol kan utvinnas från organiskt material som genomgår pyrolys. I en rapport av Dalahmeh (2019) undersöks hur biokol kan användas för att avskilja läkemedelsrester och PFAS i små avloppsanläggningar. Resultaten visar att biokol har kapacitet att rena PFAS med längre kolkedja med mycket goda resultat och PFAS med kortare kolkedja till viss grad. Försök med biofilm

2.6 Faktorer som påverkar adsorption

tillsammans med biokol utförs, men det ger ingen positiv effekt för rening av PFAS, då de är extremt motståndskraftiga för biologisk nedbrytning. Liksom för aktivt kol sker rening av PFAS med biokol främst med adsorption till ytan av materialet (Dalahmeh 2019). Då reningskapaciteten till hög grad beror av andelen specifik ytarea är det motiverat att mala ned biokolet, då det består av relativt stora bitar.

2.5.4 Torv

Torv utgörs av ofullständigt nedbrutet organiskt material och återfinns ofta i våtmarker och kärr. Den bildas då nedbrytningen av det organiska materialet är långsammare än produktionen av det nya, vilket bildas ovanpå det gamla och leder till att nedbrytningen av det äldre materialet sker under sura och anaerobiska förhållanden (Sahu & Singh 2019). Torv är av Naturvårdsverket klassat som ett fossilt bränsle och torvutvinning bidrar till ökade utsläpp av växthusgaser, både vid dikning av torvmarker och förbränning av torven (Naturvårdsverket 2016).

Torv består till största delen av cellulosa och lignin. Torvens nedbrytningsgrad påverkar sammansättningen på materialet, där torv med låg nedbrytningsgrad främst består av cellulosa och torv med en hög nedbrytningsgrad innehåller olika humusämnen (ibid.). Cellernas struktur uppbyggd av polära funktionella grupper, vilket gör att materialet har en stor specifik ytarea, kring 200 m²/g (Sahu & Singh 2019) och därmed lämpar sig mycket väl som adsorbent (Robinson et al. 2001). Torv har visat sig mycket effektivt för att rena avloppsvatten från textilindustrin, vars föroreningar liksom PFAS kan ha både katjoniska och anjoniska egenskaper (Sahu & Singh 2019). Torv har vid användning av adsorbent visat sig gynnas av en förlängd exponeringstid, med ca 2 h exponeringstid innan materialet var mättat i en undersökning av Poots, McKay & Healy (1976). En fördel med torv är att den till skillnad från aktivt kol ej kräver någon aktivering, samt att den är billigare i inköp. Nackdelen är att den har en lägre specifik ytarea (Robinson et al. 2001).

2.6 Faktorer som påverkar adsorption

Mekanismer bakom sorption till GAC och AE involverar interaktioner som är elektrostatiske, hydrofobiska och involverar jonbyte (Chen et al. 2009; McCleaf et al. 2017; Yu et al. 2009). Avskiljningsgraden har bland annat visat sig bero på:

- **Den funktionella gruppen:** Där exempelvis PFAS med sulfonsyra som funktionell grupp binder in starkare än de med karboxylsyra (McCleaf et al. 2017)
- **Längden på kolkedjan:** Längre kolkedjor leder till ökade hydrofobiska egenskaper, en större laddning och därmed en ökad avskiljningsgrad (ibid.)
- **Specifik ytarea:** Adsorption är en process som sker på ytan och en ökad area innebär fler platser som en förening kan binda till, vilket innebär att adsorptionskapaciteten ökar med en ökad specifik area (Dalahmeh 2019; Sahu & Singh 2019; Yu et al. 2009).

- **Initial koncentration:** Adsorptionskapaciteten är begränsad till antalet platser som en förening kan binda in till (Sahu & Singh 2019). Alltså innebär en ökad initial koncentration att antalet platser fylls upp snabbare, vilket minskar livslängden på adsorbenten.
- **pH:** Reaktionen som utgör interaktionen mellan PFOS och PFOA till det aktiva kolet kallas elektrostatisk och är beroende av ytladdningen på det aktiva kolet. Genom att minska pH i lösningen ökar den positiva laddningen på kolets yta och därmed ökar adsorptionen av PFOS och PFOA till adsorbenten (Chen et al. 2009; Sahu & Singh 2019; Yu et al. 2009). En liknande effekt förväntas även för torven och biokolet, då mekanismerna för sorptionen till ytan på dessa material liknar dem för aktivt kol. Enligt studien av Yu et al. (2009) påvisas en effekt av sänkt pH även för jonbytarmassan.
- **Temperatur:** Mycket höga temperaturer kan leda till en minskad adsorption, då det som adsorberats uppnår så pass höga energinivåer att det sliter sig loss (Sahu & Singh 2019). Detta är dock inget som förväntas utgöra någon väsentlig skillnad vid försök i rumstemperatur.
- **Exponeringstid:** En ökad exponeringstid leder till ökad adsorption fram till att ett jämviktstillstånd nås. Jämviktstillståndet varierar och visar på den maximala adsorptionskapaciteten vid de aktuella förhållandena för försöket (ibid.). För AE och GAC har tidigare kolonnförsök genomförts med en exponeringstid med 4,9 minuter för AE och 6,1 minuter för GAC med lyckat resultat (McCleaf et al. 2017). För torv förväntas adsorptionshastigheten vara långsammare och därmed förväntas materialet gynnas av en ökad exponeringstid (Poots, McKay & Healy 1976).
- **Närvaro av organiskt material:** Närvaron av löst organiskt material (DOC) i vatten kan leda till att filter sätter igen, men undersökningar har även visat att DOC och PFAS agglomererar, vilket kan leda till en ökad avskiljning (McCleaf et al. 2017).

Val av pH för labbförsöket utgår ifrån det naturliga pH- värdet för grundvattnet på Brandövningsplatsen och sedan väljs ett par stegvis minskande pH- värden. De pH- värden som undersöks är det naturliga pH- värdet samt pH 5, 4 och 3. pKa- värdet för PFOS och PFOA är lågt, vilket innebär att de behåller sina anjoniska egenskaper även när pH- värdet sänks till pH 3, vilket undersöks i rapporten Yu et al. (2009). Det är därmed endast ytan på adsorbenten som förväntas påverkas av det sänkta pH- värdet.

3 Material och metod

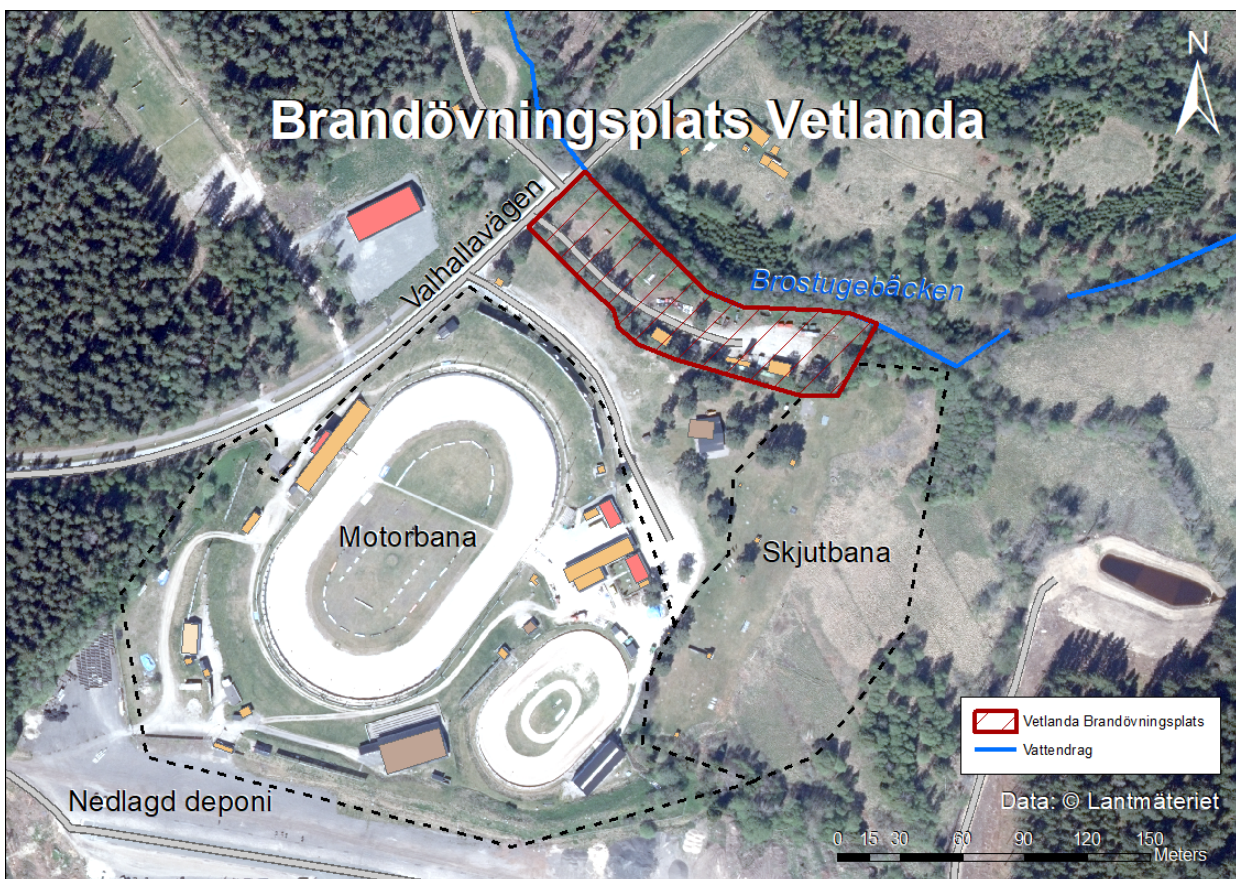
I följande sektion ges en presentation av brandövningsplatsen med områdesbeskrivning, val av riktvärden, resultat från tidigare undersökningar samt en redovisning av utförda undersökningar. Sedan presenteras metoden för laborationsförsöket med val av adsorbenter, extraktion av grundvatten samt utförande av kolonnförsök och långtidsförsök.

3.1 Områdesbeskrivning

Nedan ges en generell beskrivning av Vetlanda brandövningsplats, geologiska förhållanden på platsen, historisk markanvändning, framtida markanvändning och val av skyddsobjekt.

3.1.1 Allmänt

Det aktuella området för undersökningern enligt MIFO fas 2 är beläget nära motorstadion i Vetlanda, nordost om stadskärnan och brandövningsplatsen är en del av fastigheten Brunnsgård 6:2. Åt sydost gränsar området mot en aktiv skjutbana och åt sydväst mot motorstadion, se figur 2. Söder om motorstadion ligger även en nedlagd deponi, vilken numera är övertäckt och bland annat fungerar som parkering till motorstadion.



Figur 2: Översiktkarta över området. Brandövningsplatsen är markerad i rött. Åt sydost gränsar området mot en skjutbana och åt sydväst mot motorstadion. Söder om motorstadion ligger en nedlagd deponi. Brostugebäcken rinner österut längs med områdets nordöstra långsida och mynnar ut i Emån.

Området är inhägnat och låst, vilket innebär att endast behöriga har tillträde. Större delen av

3.1 Områdesbeskrivning

området är bevuxet med gräs och enstaka träd och vägen in är belagd med grus. Det finns ett fåtal byggnader på området, varav en utgörs av en nyligen uppförd byggnad ovanpå en betongplatta som är specialanpassad för brandövningar. Brostugebäcken som mynnar ut i Emån rinner österut längs områdets nordöstra långsida. Emån har ett högt skyddsvärde då den är utpekad som ett Natura 2000- område samt ett riksintresse ur naturvårdssynpunkt (Jönköpings län 2006) och används som direkt och indirekt vattentäkt.

3.1.2 Geologi

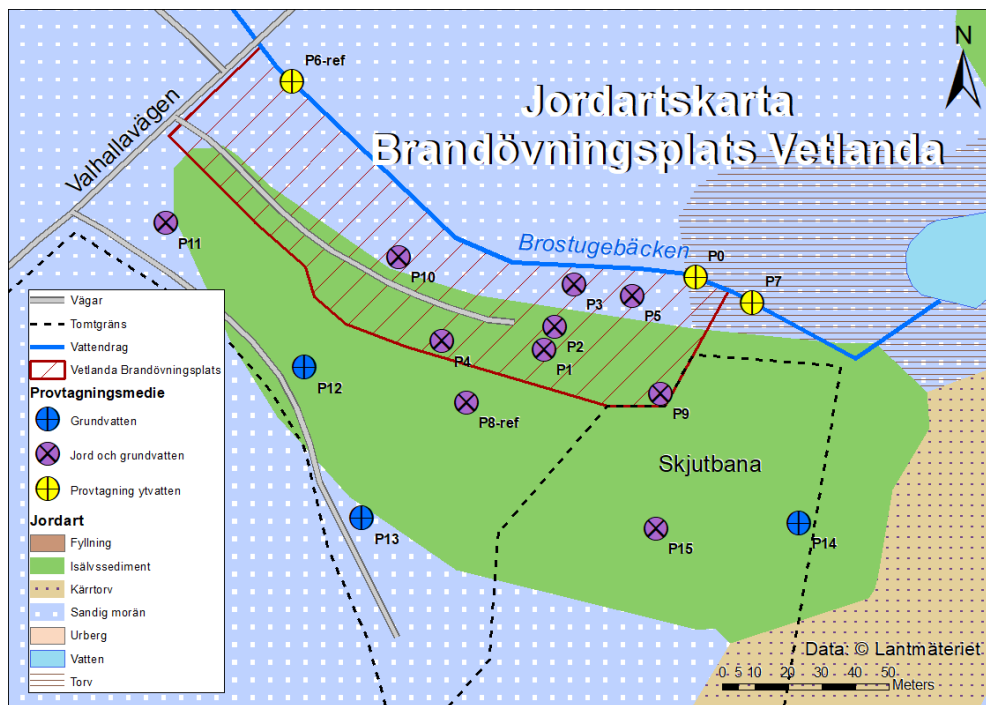
Jordarten på Vetlanda brandövningsplats består delvis av isälvsmaterial och delvis av sandig morän, se figur 3. Isälvsmaterial har en hög genomsläpplighet och innehåller på området främst sten och grovsand, med inslag av grus [provtagning feb 2021]. Enligt figur 2 i Naturvårdsverket (1999) som visar hydraulisk konduktivitet för olika jordarter samt utifrån iakttagelser i tidigare undersökningar [provgröp maj 2020] uppskattas den hydrauliska konduktiviteten i isälvsaterialet till 10^{-4} m/s och strömningshastigheten till 100 m/år för 1 % som ansatt lutning på grundvattenytan. Sandig morän har en medelhög genomsläpplighet med en hydraulisk konduktivitet på ca 10^{-7} m/s och en strömningshastighet på 0,1 m/år för 1 % som ansatt lutning på grundvattenytan (ibid.). Dessa förhållanden bedöms gälla för allt isälvsmaterial och morän inom området.

Det finns anledning att tro att djupet på isälvsaterialet varierar över området och att den underliggande jordarten är sandig morän. Det skulle innebära att isälvsaterialet skapar en slags skål med mer genomsläppligt material, omgivet av mindre genomsläppligt material, vilket kan påverka hur det förorenade grundvattnet transporteras till ytvattenrecipienten. Det finns ingen enskild vattentäkt på området, den närmsta enskilda vattentäkten uppströms brandövningsplatsen är lokaliserad 1,2 km nordost om platsen och nedströms finns det en enskild vattentäkt över 2 km sydost om platsen (SGU 2020b).

3.1.3 Historik

Vetlanda Brandövningsplats har varit i drift sedan 1981 och enligt uppgifter från Högländets räddningstjänstförbund har övningar bland annat skett med olika fasta bränslen och petrole-umprodukter såsom bensin, diesel, gasol samt med brandskum innehållande PFAS. Platsen har även använts för uppställning av fordon som kan ha läckt ut bland annat olja, bensin, diesel och tungmetaller. Föroreningar som förväntas i området är alifatiska kolväten (alifater), aromatiska kolväten (aromater), polycykliska aromatiska kolväten (PAH), PFAS och tungmetaller (SGF 2015). En redovisning av historiska utsläpp visas i figur 4. Övningar med fokus på brandskum har använts på fyra områden som visas i rött på kartan. Det är främst de platser där övning med brandskum skett som prioriteras vid val av provtagningspunkter och ytterligare provtagningspunkter väljs för att avgränsa föroreningens utbredning.

3.1 Områdesbeskrivning



Figur 3: Jordartskarta över området, isälvs sediment har hög genomsläpplighet och sandig morän har medelhög genomsläpplighet. Provgropsgrävning 8 februari och 24 mars 2021 visar att jordarten i P10, P11 och P13 skiljer sig från kartan och utgörs av isälvs material istället för sandig morän. Provgropsgrävningen visar även att det ytliga jordlagret i P3, P5, P14 och P15 består av fyllnadsmassor. Underlag till kartan är hämtat från Lantmäteriet, jordarter 1:25 000- 1:100 000.

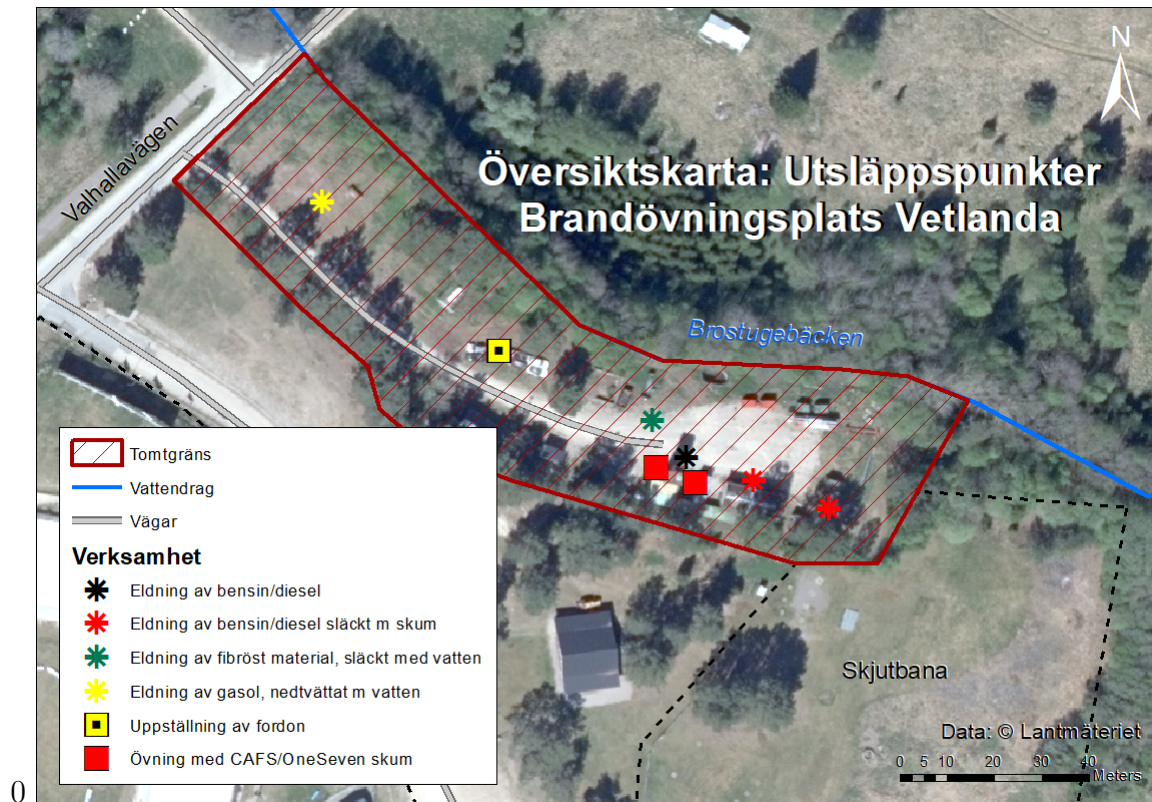
Användningen av brandskum vid brandövningsplatser har identifierats som den största källan till utsläpp av PFAS i Sverige (Kemikalieinspektionen u.å.) och i branschlistan från Naturvårdsverket för 2020 hamnar brandövningsplatser i riskklass 2 (Naturvårdsverket 2020), vilket innebär en stor risk. Vad gäller brandsläckningsskum finns det en typ A och en typ B. Fram tills förbudet 2008 innehöll typ B PFOS eller PFOA (Naturvårdsverket 2019). På brandövningsplatser där brandsläckningsskum har använts finns det en risk att släckmedlet runnit ned i marken och förorenat marken och grundvattnet. Det är viktigt att brandmän får öva med brandskum för att kunna använda det i nödfall, men numera ska övningar på brandövningsplatser ske på en hårdgjord yta med ett system för att samla upp släckvatten och skum, för att på så vis minimera påverkan (ibid.).

3.1.4 Markanvändning och skyddsobjekt

Naturvårdsverket har tagit fram två olika typer av markanvändning för generella scenarion. Känslig markanvändning (KM) innebär att valet av markanvändning inte ska begränsas av markkvaliteten och att alla grupper av människor kan vistas där under hela sin livstid (Naturvårdsverket 2009). KM ger även ett skydd av ytvatten, grundvatten samt de flesta

3.1 Områdesbeskrivning

markekosystem. Mindre känslig markanvändning (MKM) innebär att markkvaliteten begränsar valet av markanvändning till exempelvis kontor, industrier eller parkeringar. Föreningensnivåerna är sådana att människor endast beräknas vistas på området deltid och grundvatten på ett avstånd på 200 m samt ytvatten skyddas (Naturvårdsverket 2009).



Figur 4: Översiktskarta som visar platsen för utsläpp historiskt. Användningsområden för brandskum innehållande PFAS är markerade i rött och prioriteras vid val av provtagningspunkter.

Föreningssituationen på Vetlanda Brandövningsplats med avseende på alifater, aromater, PAH och tungmetaller bedöms utifrån Naturvårdsverkets generella scenario för MKM. Området intill Brostugebäcken klassas som KM, vilket tas hänsyn till i riskklassningen. Området består av ett aktivt brandövningsfält och övningar kommer att fortsätta bedrivas på platsen även i framtiden. Utgångspunkt för riskbedömningen är att Brostugebäcken och i förlängningen Emån som ytvattenrecipient ska skyddas mot påverkan från platsen. Det är ytvattnet som är det största skyddsobjektet. Då marken på platsen sedan 1981 har använts för brandövningar, samt att omgivande mark består av skjutbanor, motorstadion och en nedlagd deponi anses markmiljön som sådan vara mycket påverkad och därmed ej skyddsvärd.

Aktuella skyddsobjekt är:

3.2 Val av riktvärden och förenklad riskbedömning

- Ytvattenrecipienten Brostugebäcken
- Grundvattnet
- Yrkesverksamma och besökande på området

Exponeringsvägar för människor är intag av jord, hudupptag och inandning av damm. Intag av dricksvatten från grundvatten är ej aktuellt då det inte finns någon enskild vattentäkt på området och den närmsta enskilda vattentäkten ligger 1,2 km nordost om platsen. Intag av växter är ej aktuellt, med tanke på den fortsatta markanvändningen. Inandning av ångor är ej aktuellt, då byggnader främst används för brandövningar vilka sker under en mycket begränsad tid och med säkerhetsutrustning.

3.2 Val av riktvärden och förenklad riskbedömning

Naturvårdsverket har tagit fram generella riktvärden för att bedöma risken för föroreningar i mark. Riktvärden syftar till en föroreningsnivå under vilken risken för negativa effekter på människor, markmiljö, grundvatten och ytvatten är acceptabla.

3.2.1 Riktvärden för jord

Det finns ännu inte några generella riktvärden för PFAS, men Statens geotekniska institut (SGI) har tagit fram preliminära riktvärden för PFOS som redovisas i Pettersson et al. (2015). Det preliminära riktvärdet för PFOS i mark för mindre känslig markanvändning (MKM) är 0,02 mg/kg TS och det är skydd av grundvatten och ytvatten är mest styrande för riktvärdet (ibid.). Naturvårdsverkets generella riktvärden för förorenad mark presenteras i bilaga 1, för koppar är gränsen 200 mg/kg TS och för bly är riktvärdet 400 mg/kg TS för MKM.

3.2.2 Riktvärden för grundvatten och ytvatten

För grundvatten beräknas det preliminära riktvärdet för PFOS utifrån att angränsande tomter skall kunna nyttja marken för antingen KM eller MKM utan ökad risk för exponering (Naturvårdsverket 2009). Det preliminära riktvärdet för PFOS i grundvatten är 0,045 $\mu\text{g}/\text{l}$ och värdet avser skydd av ytvatten (Pettersson et al. 2015). Gränsvärden för PFOS i ytvatten enligt EU:s vattendirektiv ges av Havs och vattenmyndigheten och är 0,65 ng/l som årsmedelvärde (Havs och vattenmyndigheten 2019). Då det inte finns något riktvärde för övriga varianter av PFAS jämförs resultat för ΣPFAS11 med riktvärdet för PFOS i grundvatten.

Det finns ännu inga rättsligt bindande gränsvärden för PFAS i dricksvatten, men Livsmedelsverket har tagit fram en åtgärdsgräns för dricksvatten som är 90 ng/l med avseende på ΣPFAS11 , vilket är summan av de 11 PFAS- varianter som är lämpliga att undersöka i dricksvatten (Livsmedelsverket u.å.). Livsmedelsverket har påbörjat ett arbete med att se över gränsvärdet för PFAS i dricksvatten

3.3 Tidigare undersökningar

och framtida gränser kommer att bygga på EFSAS:s bedömning, EU:s dricksvattendirektiv och den egna pågående kartläggningen av kommunernas dricksvatten (Norrvatten u.å.). Det är dock ännu inte klart vilka gränsvärden som kommer att gälla i framtiden.

3.3 Tidigare undersökningar

Nedan presenteras tidigare undersökningar på Vetlanda brandövningsplats som ligger till grund för den fortsatta undersökningen enligt MIFO fas 2.

3.3.1 PFAS- screening (2015)

På uppdrag av regeringen genomfördes år 2015 en PFAS- screening i Vetlanda kommun av Länsstyrelsen, Högländets räddningstjänstförbund och Njudung Energi i samråd med Emåförbundet och miljö- och byggförvaltningen. Då uppmättes höga halter PFOS i Brostugebäcken som rinner längs brandövningsfältet, se figur 5 för placering. Halten PFOS i Brostugebäcken uppmättes till 3,1 ng/l , vilket är att jämföra med SGI:s rekommendation för ytvatten som är 0,65 ng/l för PFOS (Naturvårdsverket 2019). De uppmätta halterna av PFOS var mellan 3- 10 ggr riktvärdet, vilket innebär en stor risk enligt Naturvårdsverket (1999).

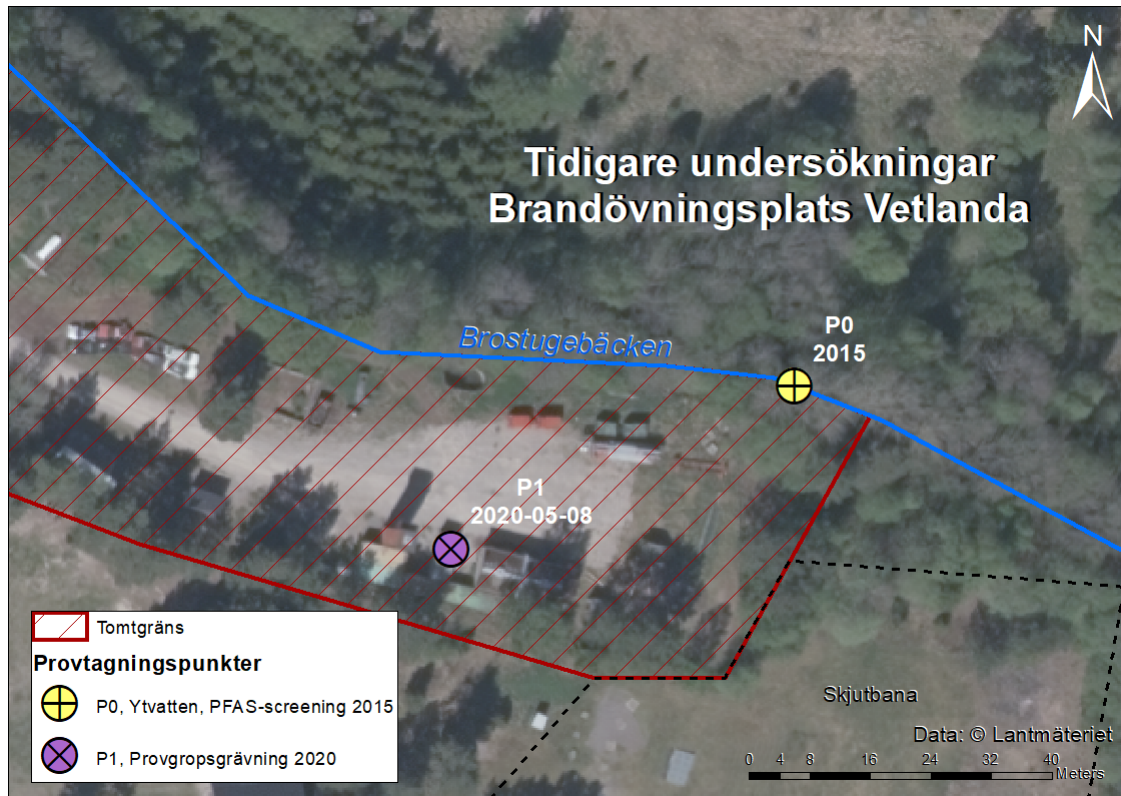
3.3.2 Provgropsgrävning (2020)

En uppföljning av PFAS- screeningen genomfördes i samband med byggnation på området i maj 2020 och utgjordes av en provgropsgrävning med analys av grundvatten och jord. Provgropen grävdes i P1, se figur 5 för placering samt bilaga 5 och 6 för fullständiga analysresultat. Resultat från provtagningen bekräftade förekomsten av PFOS i jord och grundvatten samt något förhöjda halter av tungmetaller i jord, men den visade inte på några förhöjda halter av alifatiska kolväten, aromatiska kolväten eller PAH i jord. Halterna PFOS överskred de preliminära riktvärdena för grundvatten och låg väldigt nära de preliminära riktvärdena för jord, se tabell 1, då brandövningsplatsen är att betrakta som ett område för mindre känslig markanvändning (MKM).

Tabell 1: Resultat från provgropsgrävning, maj 2020. P1 är provgropen vars placering visas på kartan i figur 5. Känslig markanvändning betecknas KM och mindre känslig markanvändning betecknas MKM. Brandövningsplatsen i Vetlanda är att betrakta som ett område för MKM.

	Provgrop Preliminärt riktvärde*		
	P1	KM	MKM
PFOS i jord [<i>mg/kg TS</i>]	0,0182	0,003	0,02
	P1	Grundvatten	
PFOS i grundvatten [<i>µg/l</i>]	0,731	0,045	

*Preliminära riktvärden framtagna av SGI (Pettersson et al. 2015).



Figur 5: Karta med plats och provtaget medie utmärkt för PFAS-screening 2015 och provgroppgrävning 2020.

3.4 Utförda undersökningar

En provtagningsplan upprättades och godkändes av beställare och tillsynsmyndighet innan fältarbetet påbörjades, se bilaga 7. I provtagningsplanen beskrevs provtagning av jord, grundvatten och ytvatten. Då föroreningen ej gick att avgränsa i ett första skede upprättades en kompletterande provtagningsplan i syfte att fastställa föroreningens utbredning i grundvattenakvifären, samt för att ge en tydligare bild av grundvattnets strömningsriktning. Den kompletterande provtagningsplanen godkändes av beställare och tillsynsmyndighet och redovisas i bilaga 8. Provtagning utfördes av Anna Norberg under överseende av Robert Gass, som är MSc geolog och auktoriserad provtagare och placering av provtagningspunkter redovisas i figur 6.

Fältarbetet utfördes den 8:e och 9:e februari 2021 enligt provtagningsplanen och en kompletterande provtagning utfördes den 24:e mars 2021. Fältanteckningar presenteras i bilaga 4 och 10 och redovisar jordlagerföljd, observationer och bilder på samtliga provgroppar. Efter avslutad provtagning mättes den exakta placeringen av grundvattenrören in med GPS, vilket redovisas i bilaga 9 tillsammans med en ungefärlig placering av ytvattenproven och nivåmätningar i Brostugebäcken.



Figur 6: Provtagningsplan över området. I provtagningspunkterna för jord och grundvatten (P2-P5, P8-ref- P10) utfördes en provgropsgrävning med installation av grundvattentrör. P1 och P0 utgör punkter för tidigare provtagning. Brunnssättning utgick i P1 på grund av närhet till ledningar. Ytvattenprov (P6-ref och P7) samlades upp direkt i Brostugebäcken. P11-P15 utgör kompletterande provtagningspunkter med provgropsgrävning och installation av observationsrör för grundvatten.

3.4.1 Undersökningar i jord och grundvatten 8- 9:e februari 2021

Under den första provtagningen genomfördes provtagning av jord och grundvatten i sju provtagningspunkter, se tabell 2. Provgropar grävdes med en hjulgrävare till ett djup något under grundvattenytan och grundvattentrör installerades i samtliga provtagningspunkter. Ständiga ras i provgroparna begränsade hur djupt det gick att gräva.

Jordprover togs separat för samtliga jordlager med en mäktighet över 0,7 m. För jordlager med liknande sammansättning togs ett samlingsprov. Jordprover skickades till ALS Scandinavia för analys med avseende på fraktionerad oljeanalys, PFOS och tungmetaller, se tabell 2 och tabell 3.

3.4 Utförda undersökningar

Tabell 2: Sammanställning av utförd provtagning i jord och grundvatten (g.v.). ID representerar provtagningspunkterna som återfinns i provtagningsplanen, se figur 6. I samtliga provtagningspunkter grävdes en provgrop med hjulgrävare och ett grundvattenrör installerades. Grundvattenprov togs i samtliga provtagningspunkter och skickades på analys. Jordprov tagna strax ovanför grundvattenytan valdes ut och skickades på analys.

ID	Medie	Provtagningsdatum	Jordprov till laboratorium	Provpaket enl. tabell 3
P1	Jord & g.v.	2020-05-08	”P1”	1, 2, 3, 4
P2	Jord & g.v.	2021-02-09	0,0-1,0	1, 2, 3, 4
P3	Jord & g.v.	2021-02-08	0,0-0,7, 0,7-2,0	1, 2, 3, 4
P4	Jord & g.v.	2021-02-08	0,1-1,8	1, 2, 3, 4
P5	Jord & g.v.	2021-02-08	0,0-0,7, 0,7-1,8	1, 2, 3, 4
P8- ref	Jord & g.v.	2021-02-09	0,1-1,0, >2,75	1, 2, 3, 4
P9	Jord & g.v.	2021-02-08	0,05-1,3	1, 2, 3, 4
P10	Jord & g.v.	2021-02-08	0,1-1,4	1, 2, 3, 4
P11	Jord & g.v.	2021-03-24	0,6-1,5	1, 2, 3, 4
P12	Grundvatten	2021-03-24	-	2, 3, 4
P13	Grundvatten	2021-03-24	-	2, 3, 4
P14	Grundvatten	2021-03-24	-	2, 3, 4
P15	Jord & g.v.	2021-03-24	0,0-0,75	1, 2, 3, 4

Grundvattenprov togs före installation av grundvattenrör, då grundvattnet strömmade in till provgroparna. Grundvatten samlades upp i skopan från den övre metern av grundvattnet, då provtagning med hämtare omöjliggjordes till följd av ständiga ras i provgroparna. Efter att vattnet sedimenterat i ett par minuter fylldes provflaskorna på ett sådant sätt att mesta möjliga blandning uppnåddes. Ett undantag är P5, då grundvattenprovet togs i grundvattenröret. Grundvattenprover skickades på analys till ALS Scandinavia för analys av PFAS (32), se tabell 2 och tabell 3, vilken bland annat ger en analys av Σ PFAS11 och PFOS. Prover skickades även till laboratoriet på Njudung Energi för analys med avseende på konduktivitet och pH.

Grundvattenrören installerades genom att ett rör fördes ned i gropen och ett lager makadam lades runt röret innan gropen återfylldes med det utgrävda materialet. Ständiga ras gjorde att grundvattenrören fick pressas ned i sanden i P2, P3, P5 och P9. Brunnssättning i provpunkt P1 utgick då den låg placerad nära en byggnad och icke dokumenterad dragning av el och dräneringsledningar upptäcktes på platsen.

3.4 Utförda undersökningar

Tabell 3: Provpaket som användes vid analys av jord, yt- och grundvattenprover samt nivåmätning av grundvatten. Analyspaketet tillhandahålls av ALS Scandinavia AB.

Provpaket nr	Provtagningsmedie	Analys	Analyspaket*
1	Jordprofil	PAH, fraktionerad oljeana- lys, metaller, PFAS (22), torrsbstanshalt	MS-1, OJ-21A, OJ-34A, TS105
2	Ytvatten/Grundvatten	PFAS (32)	OV-34A
3	Grundvatten	Nivå	-
4	Ytvatten/Grundvatten	pH, konduktivitet	-

*Analyspaket som tillhandahålls av ALS Scandinavia AB

3.4.2 Undersökningar i ytvatten 8- 9:e februari 2021

Ytvattenprovtagning i Brostugebäcken genomfördes i en provtagningspunkt uppströms brandövningsplatsen (P6-ref) och en nedströms (P7). Provtagningen genomfördes den 9 februari 2021. Ytvattenproven togs i strömmande vatten och proven skickades till ALS Scandinavia för analys med avseende på PFAS (32) och till labbet på Njudung Energi för analys av pH och konduktivitet, se tabell 4. I P6-ref var vattenytan täckt av is och ett hål fick huggas upp innan provtagning genomfördes. Provtagningskärnen fylldes från en flaska som fyllts på genom att hållas mot strömmen i bäcken.

Tabell 4: Provtagning av ytvatten. Proverna togs i Brostugebäcken och vid platsen för P6-ref var bäcken isbelagd och ett hål fick huggas upp innan provtagning genomfördes.

ID	Medie	Kommentar	Provpaket enl. tabell 3
P6- ref	Ytvatten	Prov ur hål i isen	2, 4
P7	Ytvatten	-	2, 4

3.4.3 Avvikelser från provtagningsplanen 8- 9:e februari 2021

Provtagningspunkternas position var något avvikande från den provtagningsplan som togs fram inför fältarbetet. Till stor del berodde detta på de väderförhållanden som rådde vid tillfället med tjäle och djup snö, men även till följd av objekt som låg i vägen. Den nya placeringen av provtagningspunkterna valdes på så sätt att de fortfarande bedöms uppfylla den motivering som uppgavs i provtagningsplanen. Brunnssättning i P1 utgick till följd av att den låg alltför nära den nya byggnaden, samt att icke dokumenterade ledningsdragningar upptäcktes på platsen.

3.5 Utförande laborationsförsök

Risken med att fortsätta gräva bedömdes vara för stor och arbetet avbröts i den punkten.

Grundvattenprover togs i skopan, då provtagning med hämtare omöjliggjordes till följd av ständiga ras i provgropparna. Ytvattenprover samlades upp med ett plastkärl med längre räckvidd innan vattnet fördes över i provkärnen.

3.4.4 Kompletterande provtagning 24:e mars 2021

En kompletterande provtagning utfördes på platsen den 24:e mars 2021. Fem nya provgroppar (P11-P15) grävdes med hjulgrävare och observationsrör för grundvatten med en diameter på ca 21 cm installerades, se figur 6. För varje provgropp samlades ett grundvattenprov in på samma sätt som under tidigare provtagning, se tabell 2. Värt att notera är att i P14 strömmade artesiskt grundvatten upp i provgroppen och detta vatten väntas utgöra majoriteten av det provtagna vattnet i den punkten. Artesiskt grundvatten innebär att grundvattnet står under tryck under ett tätare jordlager och vid genomträngning av jordlagret kan grundvattnet stiga ovanför markytan.

Jordprov togs som ett samlingsprov för den översta metern sammanhängande jordart. Jordproven för P11 och P15 skickades på analys för att se om höga halter PFOS och Σ PFAS11 i grundvattnet i dessa punkter kunde härledas till urlakning från jorden och övriga jordprover sparas för eventuell senare analys, se tabell 2. För samtliga rör gjordes en inmätning av grundvattennivån och ytterligare nivåmätningar för ytvatten i bäcken utfördes, se figur 8 och bilaga 9.

3.5 Utförande laborationsförsök

Labbförsöket utfördes i två steg, där steg ett utgjordes av ett kolonnförsök i vilket adsorbenternas pH-beroende analyserades och steg två av ett långtidsförsök där effekten av en förlängd exponeringstid undersöktes. Efter att ha analyserat resultaten från labbförsöket utfördes även ett kompletterande labbförsök med fokus på torv och grillkol, då det fanns misstankar om att filterstrumpan som användes då vattnet fördes över i tunnan hade renat bort stora mängder PFAS. En misstanke som vid senare analys dementerades.

Labbförsöket utfördes inne på Njudung Energis vattenlabb och temperaturen i lokalen var ca 22 °C. Under tiden mellan experimenten förvarades vatten, prover, torv och grillkol i ett svalt förråd. GAC och AE förvarades i kylskåp. Proven skickades på analys till ALS Scandinavia med avseende på OV-34a perfluorerade ämnen, PFAS (32) i vatten. I analysen ingår PFOS, som har en detektionsgräns på 0,01 $\mu\text{g}/\text{l}$, samt Σ PFAS11 som utgörs av de 11 PFAS-föreningar som ingår i Livsmedelsverkets rekommendation för dricksvattenkvalitet och har en detektionsgräns på 0,01 $\mu\text{g}/\text{l}$ (Livsmedelsverket u.å.).

3.6 Adsorbenter

I labbförsöket användes det aktiva kolet norit row 08 supra, härefter kallat GAC, jonbytarmassan Lewatit MonoPlus TP 207, härefter benämnt AE, biokol, som i detta försök utgjordes av grillkol, och torv. I tabell 5 redovisas adsorbenternas namn, partikelstorlek, specifika ytarea, bulkdensitet, adsorbentens höjd i en packad kolonn, volym adsorbent för en tillsats och beräknad BV (bed volume), vilket står för den sammanlagda volymen adsorbent och hålrum i den packade kolonnen. Grillkolet är från Granngården och utgörs av 100% naturligt och svanenmärkt kol utan tillsatser. Torven är en naturtorv från Hasselfors och utgörs av naturtorv utan tillsatser. Den är en högmossatorv bestående av spagnumtorv med en humufieringsgrad mellan 2 - 4, vilket innebär att den endast är måttligt nedbruten.

Inför kolonnförsöket beräknades dropphastigheten i kolonnen som krävs för att exponeringstiden för materialet ska bli 3 *min*. Tiden för filtrering av en tillsats (750 *ml*) beräknades utifrån ekvation 1 och 2 och utgår ifrån exponeringstiden mellan massan vatten och massan adsorbent. Massan vatten beräknades utifrån densiteten och volymen för en tillsats, där $\rho_{vatten} = 997 \text{ g/l}$ och $V_{vatten} = 750 \text{ ml}$. Med 20 *g* adsorbent ges hur många gånger tyngre vätskan är. Med $t_{exponering} = 3 \text{ min}$ ges att en tillsats vatten (750 *ml*) skall filtrera genom kolonnen på på 1 *h* och 52 *min*.

$$m_{vatten} = \rho_{vatten} \cdot V_{vatten} \quad (1)$$

$$t_{filtrering} = \frac{m_{vatten}}{m_{adsorbent}} \cdot t_{exponering} \quad (2)$$

Dropphastigheten beräknades utifrån antalet droppar och tiden det tar att filtrera en tillsats, se ekvation 3 och 4. Volymen för varje droppe bestämdes efter flertalet försök till $V_{droppe} = 0,098 \text{ ml/droppe}$. Dropphastigheten beräknades slutligen till $v_{droppar} = 1,1 \text{ droppe/sekund}$.

$$n_{droppar} = \frac{V_{vatten}}{V_{droppe}} \quad (3)$$

$$v_{droppar} = \frac{n_{droppar}}{t_{filtrering}} \quad (4)$$

För att bedöma livslängden av materialet och göra studien jämförbar beräknades BV. Den beräknades utifrån ekvation 5, där t står för tiden för filtrering [*h*], r står för flödes hastigheten [*ml/h*] och $V_{adsorbent}$ står för volymen adsorbent [*ml*].

$$BV = \frac{t_{filtrering} \cdot r}{V_{adsorbent}} \quad (5)$$

För GAC och AE beräknades $V_{adsorbent}$ utifrån bulkdensiteten, se tabell 5 och för grillkol och torv gjordes en uppskattning av volymen utifrån höjden de fyller i kolonnen, se tabell 5.

3.6 Adsorbenter

Tabell 5: Adsorbenter som användes vid labbförsöket. Volym adsorbent beräknades utifrån bulkdensitet för GAC och AE och uppskattades med hjälp av höjden av adsorbenten i kolonnen för grillkol och torv. BV (bed volume) beräknades utifrån volym adsorbent med ekvation 5.

Namn	Norit row 08 supra	Lewatit MonoPlus TP 207	Grillkol	Torv
Partikelstorlek (mm)	0,8- 3,0 ¹	0,61 ⁴	≈ 0,5- 4,0	≈ 0,1- 50
Specifik ytareal (m ² /g)	1 300 ³	-	-	200 ²
Bulkdensitet (g/ml)	0,355 ³	0,7 ⁴	-	-
Höjd i kolonn (mm)	-	-	55	65
Volym adsorbent (ml)	60	30	70	80
BV (bed volume)	11	22	9	8

¹ Honeywell Fluka (2017)

² Sahu & Singh (2019)

³ Brenntag Nordic AB (2011)

⁴ Lanxess (2020)

Reningsgraden för de olika adsorbenterna beräknades för både kolonnförsöket och försöket med förlängd exponeringstid enligt ekvation 6, där c_0 står för den initiala koncentrationen och c står för den slutliga koncentrationen.

$$\text{reningsgrad} = 100 \cdot \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \quad (6)$$

3.6.1 Beredning av adsorbenter

Grillkolet krossades och siktades i en jordsikt med maskor som är 0,5 - 4 mm och ett granulat erhöles där grillkol som är mindre än 0,5 mm eller större än 4 mm avlägsnats. Inför labbförsöket lades grillkolet och torven i ett kaffefilter och sköljdes med avjoniserat vatten för att avlägsna damm och små partiklar som annars riskerade att täppa igen kolonnen. Den tvättade grillkolen och torven lades på tork på en plan yta under fyra dagar i ett uppvärmt och luftkonditionerat rum. Inför försöket med pH 3 torkades torv till följd av tidsbrist i en ugn på labbet som uppgår till 105 °C. Inför det kompletterande labbförsöket tvättades grillkol, men inte torven då ett eventuellt fullskaligt reningsförsök kommer att genomföras med obehandlad torv. Båda materialen torkades i ugnen på labbet innan invägning. GAC och AE krävde ingen provberedning.

3.7 Extraktion och insamling av förorenat grundvatten

Utifrån resultat från provtagning under MIFO fas 2- undersökningen valdes provtagningspunkt P4 ut för extraktion av grundvatten inför labbförsöket, då den utgör provtagningspunkten med högst halt PFOS och ΣPFAS11 i grundvattnet, se tabell 8. Vattnet extraherades med hjälp av en bensindriven pump och överfördes från grundvattenröret till tio dunkar med en volym på 20 l vardera. Vattnet fraktas sedan till laboratoriet och filtreras genom en filterstrumpa med storlek 1 μm ned i en tunna som rymmer 200 l.

Vid det kompletterande labbförsöket samlades grundvatten återigen in i P4, men den här gången användes en peristaltisk pump som extraherade vattnet med en mindre hastighet, vilket gjorde att brunnen aldrig pumpades tom och vattnet som togs upp var mindre grumligt. Vattnet samlades upp i tre dunkar med volymen 20 l vardera och genomgick ingen filtrering vid överföring till en större tunna.

3.8 Kolonnförsök

Det första steget i labbförsöket utfördes som ett kolonnförsök, där kolonnen packades med adsorbenten i början av försöket och sedan lämnades orörd, vilket var tänkt att visa ifall adsorbenten klarade en kontinuerlig tillförsel av naturligt vatten utan att sätta igen. För kolonnen kan en dropphastighet ställas in med hjälp av en ventil i botten, vilket gjorde att exponeringstiden mellan vatten och adsorbent kunde justeras.

3.8.1 pH- justering

En dunk med volym 10 l fylldes från tunnan med vatten från brandövningsplatsen. Det ursprungliga pH- värdet i tunnan uppmättes till 6,3 vid 24,5 °C och samma vatten användes för samtliga försök med varierande pH. Justering skedde genom tillsats av 20 mM och 0,1 M HCl tills dess att önskat pH- värde uppnåddes. Efter tillsats av HCl blandades vattnet i dunken väl och pH- mätning utfördes på ett litet prov som först tempererats i ett vattenbad som håller temperaturen 25 °C.

3.8.2 Packning av kolonner

Kolonnen monterades enligt figur 7 och ventilen i botten stängdes. 20,0 g adsorbent vägdes upp och fördes ned i kolonnen, det som fastnar i bägare och tratt sköljdes ned med avjoniserat vatten. Glasull placerades ovanpå GAC, grillkol och torv för att hindra adsorbenten från att flyta upp vid tillsats av vatten. Ventilen öppnades och dropphastigheten ställdes till ca 1 *droppe/s*. Vid det kompletterande labbförsöket fuktades torv och grillkol noga innan det fördes över i kolonnen, då det under tidigare försök visat sig problematiskt att blöta adsorbenten när den väl var på plats.



Figur 7: Uppställning av kolonner packade med adsorbent där ordningen från vänster är: GAC, AE, grillkol och torv. I kolonnerna med GAC, grillkol och torv placerades glasull ovanpå adsorbenten för att förhindra att den flöt upp vid tillsats av vatten.

3.8.3 Filtrering och provtagning

För varje kolonn gjordes tre tillsatser, vardera 750 ml. Efter tillsats av vatten öppnade ventilen i botten och dropphastigheten ställdes till ca 1 *droppe/s*. Dropphastigheten reglerades under försökets gång så att vattnet för en tillsats gick igenom kolonnen på ca två timmar, vilket motsvarar en exponeringstid på 3,2 minuter. Vid den tredje och sista tillsatsen placerades en ren bägare under kolonnen och när vattnet runnit igenom togs ett prov. Ett prov togs även i tunnan och fungerar som referensvärde. Det gjordes både vid det inledande labbförsöket och senare vid det kompletterande labbförsöket.

3.9 Långtidsförsök

Steg två i labbförsöket utgjordes av ett långtidsförsök som undersökte effekten av en ökad exponeringstid för adsorbenterna. Det var tänkt att simulera ett reningsförsök som planeras på brandövningsplatsen i Vetlanda, där en möjlighet som framlagts är att ställa upp en container och fylla den med adsorbent och pumpa in förorenat grundvatten, sedan låta det stå i ett par dagar och slutligen återföra vattnet till ett grundvattenrör uppströms. I detta första steg undersöktes reningen då vattnet och adsorbenten står i kontakt utan omrörning. I det fullskaliga försöket är det möjligt att ha en kontinuerlig tillförsel och genomströmning av vatten. I och med att GAC är en väl beprövad adsorbent var den tänkt att fungera som en indikator till hur väl labbförsöket var utformat.

20,0 g av varje adsorbent vägdes upp och fördes över i en 3 000 ml bägare tillsammans med 2 250 ml förorenat vatten. Aluminiumfolie placerades över bägaren för att förhindra avdunstning, men tillåta viss luftinströmning. Bägarna placerades i rumstemperatur (ca 22 °C). Vid labbförsöket för samtliga adsorbenter togs ett prov ur bägaren efter en dag, där materialet rördes om för att såväl vatten som adsorbent skulle extraheras. Vid det kompletterande labbförsöket undersöktes endast torv och grillkol. För det försöket preparerades två separata bägare för varje adsorbent, där en provtogs efter en dag och den andra provtogs efter en vecka.

4 Del I: Resultat MIFO fas 2

Nedan följer en presentation av resultatet för undersökningen enligt MIFO fas 2 på Vetlanda brandövningsplats. Resultaten utgörs av bedömningar av spridningsförutsättningar och föroreningsnivån på området och resulterar i en riskklassning med förslag på efterbehandlingsåtgärder.

4.1 Fältresultat

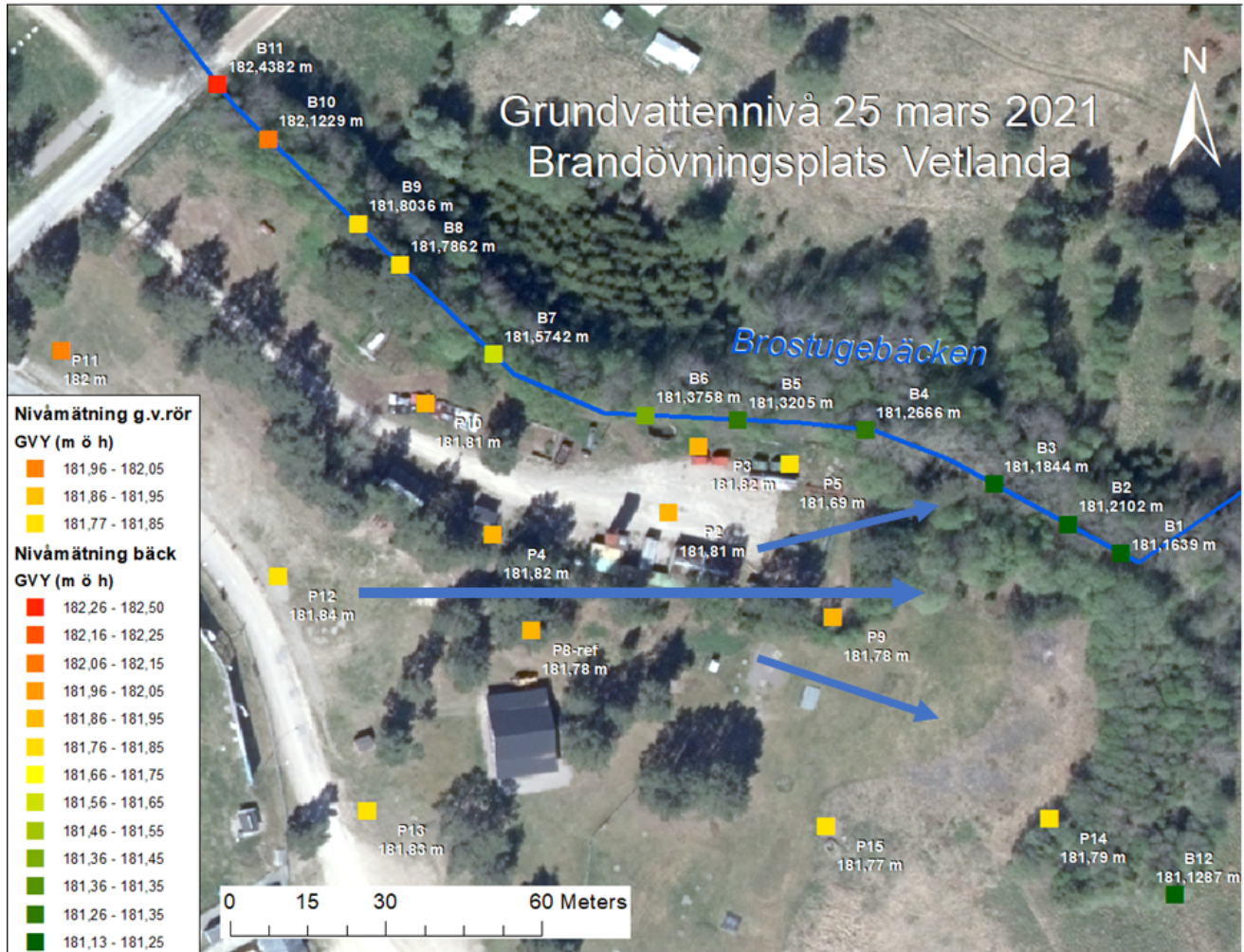
Följande sektion redovisar observationer från fältarbetet med nivåmätning av grundvattnet, jordartsbestämning, mätning av pH och konduktivitet samt en bedömd strömningsriktning i grundvattnet.

4.1.1 Grundvatten: nivåmätning och strömningsriktning

En inmätning av grundvattenytan genomfördes den 25 mars med lod (ljud och ljus) och nivåerna visas i figur 8. Mätningarna visade att grundvattenytan inom området var flack och att nivåskillnaden ned mot bäcken var stor, se figur 8. Bäckfåran har grävt sig ned i den tätare jordarten morän under lång tid och kanterna består av så pass tät jord att de klarar att hålla tillbaka grundvattengradienten. Den lokala lutningen på grundvattenytan bestämdes efter inmätning till 0,2% mellan punkterna P11 och P5, vilket är mindre än den ansatta lutningen på 1% som bedöms

4.1 Fältresultat

gälla sett till ett större område. Den generella grundvattenströmningen bedömdes gå från väst till öst. Mätningarna visade även att grundvattennivån sjönk mot våtmarken i sydost samt ned mot bäcken i nordost, vilket kan tyda på att grundvattnet strömmar som en plym ut från området.



Figur 8: Yt- och grundvattennivå 25 mars 2021. Färgkodningen på kartan indikerar nivå enligt skalan i legenden. Grundvattenströmningen bedömdes gå från väst till öst, med en viss dragning åt nordost samt sydost ut ifrån området och visas med de blå pilarna.

4.1.2 Jordartsbestämning

De dominerande jordarterna i jordlagerföljden stämde överens med jordartskartan som visas i figur 3, utöver några undantag. P10, P11 och P13 utgjordes av isälvsmaterial istället för sandig morän och P14 utgjordes av fyllnadsmaterial och kärrtorv istället för isälvsmaterial. I P3, P5, P14 och P15 utgjordes det övre jordlagret av fyllnadsmaterial med ockulära föroreningar av bland

4.2 Föroreningar i jord

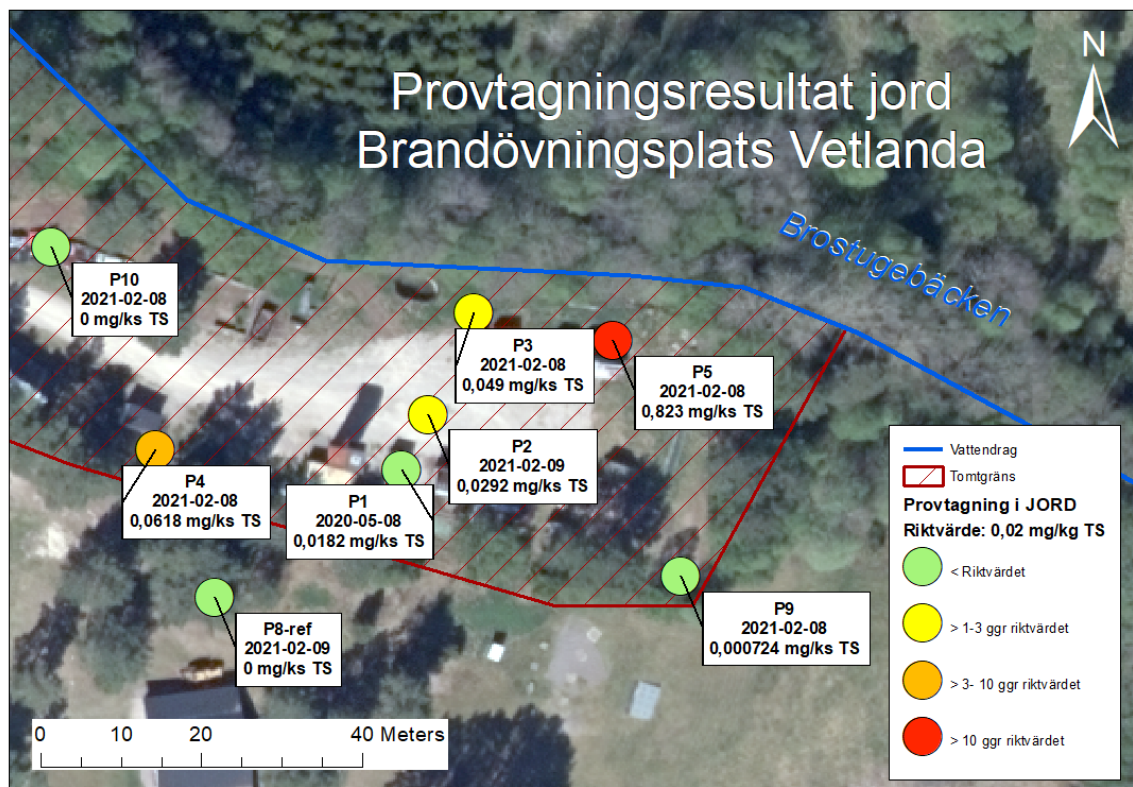
annat metallskrot. Isälvs materialet bestod av sandig grusig sten, ofta med ett underliggande lager av grovsand. Moränen klassificerades som stenig sandig morän. Sammansättning och djup på ytlagret varierade, vilket förklaras med att aktiviteten på området har inneburit att ytlagret skrapats bort för att göra en utjämning och på några ställen har ett tunt toppskikt tillförts.

4.1.3 pH och konduktivitet

Inga direkta slutsatser kunde dras utifrån provtagningsresultat för pH och konduktivitet i grund- och ytvatten. Informationen sparades som dokumentation och redovisas i bilaga 11.

4.2 Föroreningar i jord

Resultat för provtagning i jord med avseende på PFOS visade att det preliminära riktvärdet för MKM överskreds i fyra av sju provtagningspunkter och motsvarande fem av tretton analyserade jordprover, vilket redovisas i tabell 6 och i figur 9.



Figur 9: Provtagningsresultat för PFOS i jord. I kartan visas det jordlager med högst förorening för varje provtagningspunkt. Riktvärdet för PFOS i jord överskreds i fyra av sju provtagningspunkter. Symbolens färg indikerar den uppmätta halten i provtagningspunkten enligt kodning i legenden.

4.2 Föroreningar i jord

Tabell 6: Provtagningsresultat för PFOS i jord för samtliga jordprover. Gula värden är >1- 3 gånger riktvärdet för MKM. Orange värden är >3- 10 gånger riktvärdet och röda >10 gånger riktvärdet. Provtagningspunkternas namn anger provgröp och djup (meter under markyta).

Provtagningspunkt	Datum	PFOS [mg/kg TS]
P1*	2020-05-08	0,018
P2 (0,0-1,0)	2021-02-09	0,029
P3. (0,0-0,7)	2021-02-08	0,049
P3 (0,7-2)	2021-02-08	0,0069
P4. (0,1-1,8)	2021-02-08	0,062
P5. (0,0-0,7)	2021-02-08	0,82
P5. (0,7-1,8)	2021-02-08	0,033
P8-ref (0,1-1,0)	2021-02-09	<0.00050
P8-ref (> 2,75)	2021-02-09	<0.00050
P9. (0,05-1,3)	2021-02-08	0,00072
P10. (0,1-1,4)	2021-02-08	0,0067
P11 (0,6-1,5)	2021-03-24	<0.00050
P15 (0,0-0,75)	2021-03-24	0,0029
MKM		0,02

Resultatet från provtagning i jord med avseende på tungmetaller, PAH och den fraktionerade oljeanalysen visade att gränsvärden för MKM endast överskrids i ytskiktet i P5 och resultatet redovisas i tabell 7. I tabellen visas en jämförelse av föroreningskoncentrationerna och dess gränsvärden för MKM för att få en bild av föroreningssituationen enligt Naturvårdsverket (1999). Förhöjda halter av PAH och aromater upptäcktes i P15 under den kompletterande provtagningen. Då denna provtagningspunkt ligger utanför Brandövningsplatsen och endast tjänar till att få en bild över föroreningsspridningen från området gjordes inget beslut angående eventuell åtgärd i den här undersökningen. En fullständig jämförelse för samtliga provtagningspunkter redovisas i bilaga 3 och fullständiga provtagningsresultat för jord redovisas i bilaga 5.

4.3 Föroreningar i grundvatten

Tabell 7: Provtagningsresultat i jord med avseende på tungmetaller, PAH och alifater för ytskiktet i P5 (0,0- 0,7), vilket står för provgrop P5 0,0 - 0,7 meter under markytan. Gula värden är >1- 3 gånger riktvärdet för MKM och orange värden är >3- 10 gånger riktvärdet.

Ämne	P5. 0,0-0,7 [mg/kg TS]	Riktvärde [mg/kg TS]
As, arsenik	3,3	25
Cd, kadmium	0,9	12
Co, kobolt	8,9	35
Cr, krom totalt	22,4	150
Cu, koppar	479	200
Hg, kvicksilver	< 0,2	2,5
Ni, nickel	10,2	120
Pb, bly	1 550	400
V, vanadin	28,2	200
Zn, zink	356	500
alifater >C16-C35	116	1000
summa PAH M	1,3	20
summa PAH H	1,5	10
Barium	141	300

4.3 Föroreningar i grundvatten

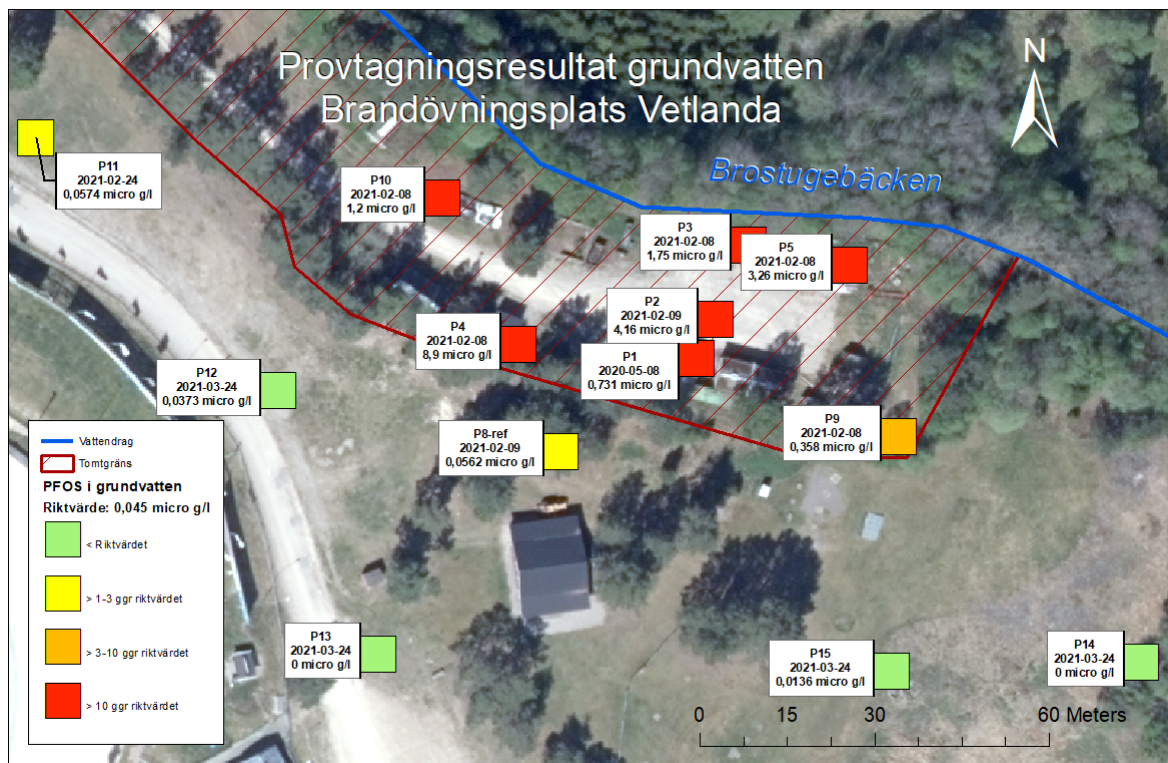
Resultat från provtagning av grundvatten visade att riktvärdet för PFOS och Σ PFAS11 överskreds i samtliga provtagningspunkter inom området, se tabell 8 och figur 10. Observera att riktvärdet för PFOS och Σ PFAS11 överskreds även i P8-ref som provtagits som referenspunkt samt i P11 och P10 som är belägna uppströms angivelsen för övningar med brandsläckningsskum.

4.3 Föroreningar i grundvatten

Tabell 8: Provtagningsresultat för grundvatten för provtagningspunkterna P1- P5 och P8- P15 med avseende på PFOS och ΣPFAS11. Samtliga värden jämfördes med riktvärdet för PFOS i grundvatten, 0,045 µg/l (Pettersson et al. 2015), då det inte finns något riktvärde för ΣPFAS11. Gula värden är >1- 3 gånger riktvärdet, orange värden är >3- 10 gånger riktvärdet och röda > 10 gånger riktvärdet.

Ämne	P1	P2	P3	P4	P5	P8-ref	P9
Datum	2020-05-08	2021-02-09	2021-02-08	2021-02-08	2021-02-08	2021-02-09	2021-02-08
PFOS [µg/l]	0,73	4,16	1,75	8,90	3,26	0,06	0,36
ΣPFAS11 [µg/l]	5,28	20,40	3,92	27,20	16,10	0,30	2,70

Ämne	P10	P11	P12	P13	P14	P15
Datum	2021-02-08	2021-03-24	2021-03-24	2021-03-24	2021-03-24	2021-03-24
PFOS [µg/l]	1,2	0,06	0,04	< 0,005	< 0,005	0,01
ΣPFAS11 [µg/l]	2,88	0,16	0,04	< 0,05	< 0,05	0,14



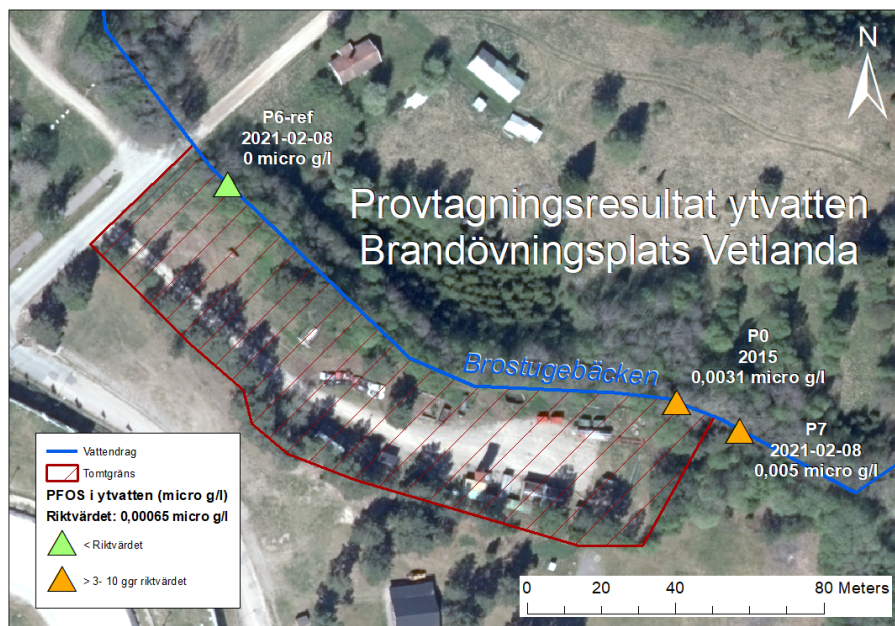
Figur 10: Provtagningsresultat för PFOS i grundvatten för provtagningspunkterna P1- P5 och P8- P15. Värdet för PFOS i grundvatten överskreds i samtliga provtagningspunkter inom området. Högst halt uppmättes i P4 följt av P2 och P5. Symbolens färg indikerar den uppmätta halten i provtagningspunkten enligt kodning i legenden.

4.4 Föroreningar i ytvatten

Provtagningsresultaten för ytvatten med avseende på PFOS jämfördes med EU:s miljö kvalitetsnorm för inlandsvatten (Havs och vattenmyndigheten 2019), se tabell 9 och figur 11. Riktvärdet ligger under detektionsgränsen för analysen som genomfördes i den här undersökningen. Eventuell koncentration i ingående vatten som uppmäts i P6-ref var under detektionsgränsen och värden uppmätta i P7 efter att ytvattnet har passerat området visade en koncentration av PFOS som var >3- 10 gånger miljö kvalitetsnormen och en koncentration av ΣPFAS11 som var över 10 gånger miljö kvalitetsnormen.

Tabell 9: Provtagningsresultat för ytvatten i provtagningspunkterna P0, P6-ref och P7 med avseende på PFOS och ΣPFAS11. EU:s miljö kvalitetsnorm för inlandsvatten för PFOS är 0,65 ng/l (0,00065 µg/l) som årsmedelvärde (Havs och vattenmyndigheten 2019). Värdet ligger under detektionsgränsen för den här analysen. Orange värden är >3- 10 gånger miljö kvalitetsnormen och röda > 10 gånger riktvärdet. Eventuell koncentration uppmätt i P6-ref var under detektionsgränsen.

Ämne	P0 [µg/l]	P6-ref [µg/l]	P7 [µg/l]
Datum:	2015	2021-02-08	2021-02-08
PFOS	0,0031	< 0,005	0,005
ΣPFAS11	-	< 0,05	0,019



Figur 11: Provtagningsresultat för PFOS i ytvatten. Eventuell halt PFOS i ytvatten var under detektionsgränsen i provtagningspunkten uppströms brandövningsplatsen, men riktvärdet överskreds i båda provtagningspunkterna nedströms området. Symbolens färg indikerar den uppmätta halten i provtagningspunkten enligt kodning i legenden.

4.5 Föroreningsbedömning

I följande sektion följer en bedömning av föroreningsnivån i jord, grundvatten och ytvatten enligt Naturvårdsverkets vägledning för MIFO (Naturvårdsverket 2019).

4.5.1 Jord

Resultatet visade att PFOS uppmättes i höga koncentrationer i flertalet provtagningspunkter. I det ytliga provet för P5 var koncentrationen över 10 gånger riktvärdet för PFOS och föroreningssituationen klassades som mycket allvarlig enligt tabell 4 i Naturvårdsverket (1999). I P4 var koncentrationen över 3- 10 gånger riktvärdet och föroreningssituationen klassades som allvarlig. I P2, det ytliga provet i P3 och det djupare provet i P5 var koncentrationen över 1- 3 gånger riktvärdet och föroreningssituationen klassades som måttligt allvarlig. Halten PFOS i jord verkar vara högre i de mer ytliga jordskikten. Provgroparna P2, P3, P4 och P5 är samtliga belägna i närheten av vändplanen där brandövningar med brandsläckningsskum skett. Det ytliga jordlagret i P5 utgörs av fyllnadsmassor som skapar en tydlig slänt mot bäcken, fyllnadsmassorna tros härstamma från en annan del av området där det ytliga jordlagret banats av.

I provpunkt P5 överskred mängden tungmetaller i jordprovet riktvärden för MKM. Föroreningssituationen i P5 bedömdes vidare utifrån Naturvårdsverket (ibid.) tabell 4. För bly klassades den som allvarlig, då riktvärdet överskreds med 3- 10 gånger. För koppar överskreds riktvärdet med 1- 3 gånger och föroreningssituationen klassades som måttligt allvarlig.

4.5.2 Grundvatten

Halten PFOS och Σ PFAS11 i grundvattnet överskred riktvärdet i samtliga provtagningspunkter inom och i direkt anslutning till området, vilket tydde på att den förorenade grundvattenakvifären har en större utbredning än vad som först antagits. För att avgränsa föroreningsens utbredning och undersöka referensvärden för området utfördes en kompletterande provtagning. I provgroparna P8-ref och P9 som ligger i kanten av området klassades tillståndet som måttligt allvarligt respektive allvarligt. För P2, P3, P4, P5 och P10 som ligger inne på området var de uppmätta halterna över 10 gånger riktvärdet och tillståndet klassades som mycket allvarligt. I de kompletterande provtagningspunkterna uppmättes en koncentration över 1- 3 gånger riktvärdet i P11 och i P12- P15 låg halten under riktvärdet. Därmed bedömdes föroreningen avgränsad och kunde med säkerhet sägas härstamma från övningar med brandskum på brandövningsplatsen.

Värt att notera är att P10 och P11 ligger uppströms det angivna området för övningar med brandskum. Antingen har föroreningen färdats uppströms med fluktuationer i den flacka grundvattenakvifären, eller så har brandövningar skett på fler platser än vad som angivits. Då jordprover i P11 och P15 ej uppvisade höga halter PFOS och Σ PFAS11 härleddes de förhöjda halterna i grundvatten i dessa punkter till spridning i grundvattenakvifären. I P14 strömmade artesiskt grundvatten upp i gropen. Det var därför väntat att den provtagningspunkten inte gav

4.5 Föroreningsbedömning

något utslag för PFAS, då föroreningen troligtvis inte har kunnat tränga ned i det trycksatta grundvattnet. Det är möjligt att en provtagning av det mer ytliga grundvattnet hade gett ett annat resultat, då provtagningspunkten i fråga ligger direkt nedströms området.

Anledning till att föroreningssituationen ser ut som den gör är att den är kopplad till en flack grundvattenakvifär bestående av ett lokalt förekommande och mycket poröst isälvsmaterial som är avgränsat av en förhållandevis tät morän, se figur 3. Aktiviteter såsom schaktning i området som orsakar en störning av det täta kringliggande materialet innebär en stor risk då det kan leda till en snabb tömning av den kraftigt förorenade grundvattenakvifären.

4.5.3 Ytvatten

Trots att riktvärdet som används för jämförelse av föroreningssituationen i ytvattnet ligger under detektionsgränsen visade resultaten på en tydlig påverkan från området på ytvattnet. Om det inströmmande ytvattnet hade en koncentration låg den under detektionsgränsen och det utgående ytvattnet hade en koncentration som är över 3- 10 gånger riktvärdet, vilket gjorde att tillståndet klassades som allvarligt. Utströmningen av förorenat grundvatten till bäcken kan antas vara relativt jämn, då den styrs av den hydrauliska konduktiviteten i marken. Det innebär att vid höga vattenflöden i bäcken sker en större utspädning av föroreningen, men att det vid låga vattenflöden kan bli högre koncentrationer PFOS och Σ PFAS11 i ytvattnet. Vid låga vattenflöden kommer även den hydrauliska gradienten från grundvattenytan till ytvattnet att öka, vilket ytterligare ökar flödet av grundvatten och därmed tillflödet av förorenat grundvatten.

4.5.4 Samlad bedömning av föroreningssituationen

Det är PFAS som utgör den största föroreningen i området. I samtliga provgröpar inne på området har höga halter uppmätts i jorden och påverkan på grundvattnet sträcker sig även till provtagningspunkter utanför området. Det finns en tydlig påverkan på ytvattnet som bedömdes härstamma från området.

Halterna PFOS och Σ PFAS11 i grundvatten var mycket höga trots att inga nya utsläpp med avseende på PFAS har tillförts på mer än tio år. Detta tyder delvis på att PFAS lakar ut från jorden till grundvattnet, men det skulle även kunna förklaras med att utflödet av förorenat grundvatten är relativt lågt. Liksom tidigare nämnt bedömdes den mer genomsläppliga jordarten ligga i en sänka omgiven av tätare jordlager, där ett exempel är den tätare jordvallen ut mot Brostugebäcken. Det är möjligt att den höga föroreningen som uppmätts i grundvattnet i de mer genomsläppliga jordlagren fördröjs av de tätare jordlagren och därmed ej spolats ut i hög grad i Brostugebäcken eller vid andra utströmningsområden. Det styrks av att grundakvifären är flack och att nivåskillnaden ned mot bäcken är stor.

Utöver PFOS är fyllnadsmassorna i P5 förorenade med koppar och bly. Föroreningarna tycks

4.6 Riskklassning enligt MIFO fas 2

härstamma från de ytliga massor som banats av från en annan del av området och föroreningarna återfinns ej i djupare jordlager eller i andra provtagningspunkter. Det kan finnas en koppling mellan höga halter bly i fyllnadsmassorna och de närliggande skjutbanorna. Föroreningarna avgränsas i väst av provtagningspunkten P3, där halterna i jord är acceptabla. Det finns en risk för att fyllnadsmassorna öster om provtagningspunkten är förorenade och vid en eventuell åtgärd bör även dessa massor behandlas alternativt utredas närmare för att utesluta risk. En bedömd utbredning av fyllnadsmassorna visas i figur 12. Viktigt att påpeka är att P5 är belägen i den täta jordvall ut mot bäcken som bedöms förhindra ett ökat påslag i Brostugebäcken. Eventuell åtgärd bör genomföras med hänsyn till detta faktum, med avrådan från all grävning under grundvattenytan innan föroreningsnivån i grundvattnet nått acceptabla nivåer.



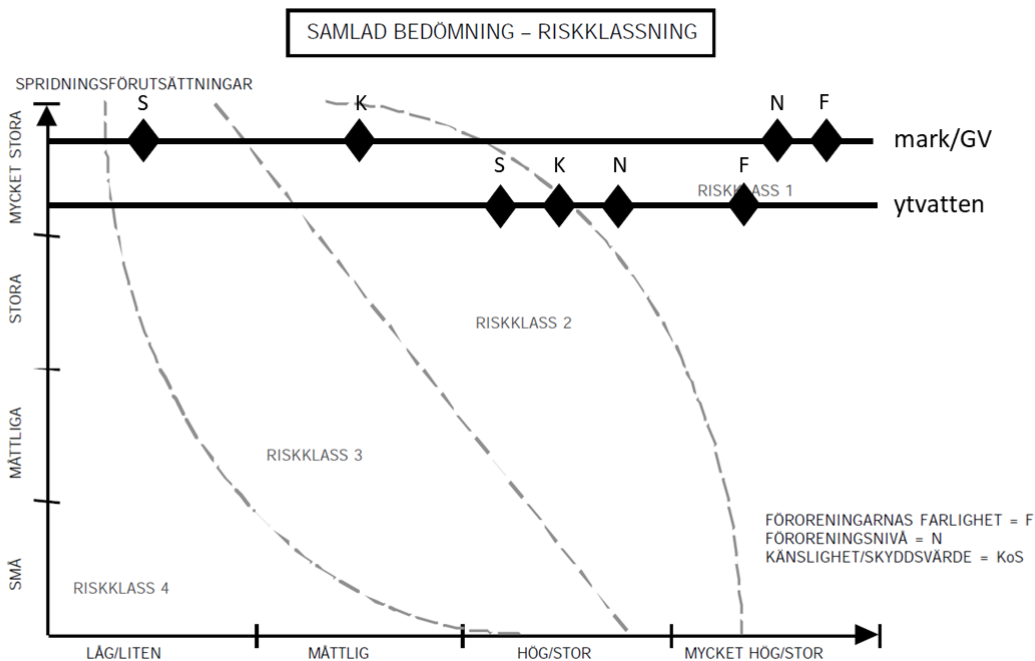
Figur 12: Bedömd utbredning av de ytliga fyllnadsmassor som återfinns i provtagningspunkt P5. Området med fyllnadsmassor avgränsas i väst av provtagningspunkten P3, samt av tydliga slänter och staket ned mot bäcken och mot fastighetsgränsen i öster.

4.6 Riskklassning enligt MIFO fas 2

En riskklassning av objektet har utförts med Naturvårdsverket (1999) som handledning. Brandövningsplatsen i Vetlanda tilldelades en riskklass 1: mycket stor risk. Riskklassningsdiagrammet redovisas i figur 13 och visar spridningsförutsättningar på y-axeln, bedömd risk på x-

4.6 Riskklassning enligt MIFO fas 2

axeln, föroreningarnas farlighet (F), föroreningsnivå (N), känslighet (K) och skyddsvärde (S). Höga halter av PFAS i mark och grundvatten kombinerat med en stor risk för kraftigt påslag i bäcken vid störningar i jordvallen ut mot bäcken var avgörande för riskklassningen. Även de höga halterna bly, koppar och PFOS i det ytliga jordlagret vid provtagningspunkt P5 bidrog till riskklassningen. Spridning till Brostugebäcken och i förlängningen Emån utgör en risk och yrkesverksamma på området kan utsättas för exponering av ytligt förekommande föroreningar i jord.



Figur 13: Riskklassningsdiagram som visar områdets spridningsförutsättningar på y-axeln, bedömd risk på x-axeln, föroreningarnas farlighet (F), föroreningsnivå (N), känslighet (K) och skyddsvärde (S). En samlad bedömning av samtliga faktorer resulterade i en riskklass 1 av området. Diagram hämtat från Naturvårdsverket (1999) vägledning för MIFO och återpublicerat med tillstånd.

Motivering till riskklassning:

Föroreningarnas farlighet (F): PFOS klassas med mycket hög farlighet och återfanns i höga halter i jord, yt- och grundvatten. I mark har bly påträffats i stora mängder, som klassas med mycket hög farlighet. Även koppar förekom i mark och klassas med hög farlighet.

Föroreningsnivå (N): I mark bedömdes föroreningsnivån vara mycket hög med avseende på bly och PFOS, samt hög med avseende på koppar. I grundvatten var föroreningsnivån av PFOS och ΣPFAS11 mycket hög och i ytvatten var föroreningsnivån av PFOS och ΣPFAS11 stor respektive mycket hög.

4.7 Riskbedömning

Spridningsförutsättningar (y-axel): Spridningshastigheten av PFOS förväntas vara lika stor som grundvattenströmningen. Jordarterna i området består till stor del av genomsläppligt material, vilket leder till snabb grundvattenströmning och gör att förutsättningarna för spridning av förorenat grundvatten till ytvattnet är stora. Historiska undersökningar visar på att ytvattnet redan är förorenat av mark och grundvatten. I ytvattnet kan koncentrationerna av PFOS och Σ PFAS11 bli mycket höga vid eventuell störning i den tätare jordvallen ut mot bäcken, därmed bedömdes spridningsförutsättningarna som mycket stora.

Känslighet (K): Områdets mark och grundvatten bedömdes som måttligt känsliga, då yrkesverksamma befinner sig en begränsad tid på det inhägnade området och grundvattnet ej nyttjas som dricksvattenresurs. Vad gäller ytvattnet är känsligheten stor då bäcken mynnar ut i Emån som är en direkt och indirekt vattentäkt.

Skyddsvärde (S): Skyddsvärdet är litet för mark och grundvatten, då området redan är starkt påverkat. Skyddsvärdet för ytvatten bedömdes vara stort, då recipienten Emån är ett Natura 2000- område och ett riksintresse ur naturvårdssynpunkt.

4.7 Riskbedömning

I följande sektion presenteras de risker som de uppmätta föroreningar bedöms utgöra.

4.7.1 Problembeskrivning

Grundvatten under och omkring området är förorenat av höga halter PFOS och Σ PFAS11 och det finns mätningar gjorda i ytvattenrecipienten Brostugebäcken som visar på tydlig påverkan från området. Föroreningen är kopplad till en flack grundvattenakvifer bestående av ett lokalt förekommande mycket poröst isälvsmaterial avgränsat av en förhållandevis tät morän, se figur 3. Aktiviteter såsom schaktning i området som orsakar en störning av det täta kringliggande materialet innebär en stor risk, då det kan leda till en snabb tömning av den kraftigt förorenade akvifären och ett stort påslag av förorenat grundvatten ut i Brostugebäcken. Spridningen till bäcken blir snabb då nivåskillnaden är stor och isälvs materialet är mycket genomsläppligt. Området är även förorenat i ytliga jordlager av betydande halter PFOS, bly och koppar.

4.7.2 Risker med uppmätta halter av föroreningar

Det finns dokumentation om negativa hälso- och miljöeffekter vid exponering av PFAS. Forskning pågår angående effekterna av exponering som i dagsläget är osäkra. I och med att osäkerheten är stor och att PFAS ej bryts ned utan stannar i naturen finns det stor anledning till att förhålla sig med försiktighet gentemot spridning av PFAS i miljön. För bly och koppar finns det hälsobaserade riskvärden, vars nivå innebär en hälsorisk för människor vid exponering om den överskrids.

4.7.3 Sammanfattande riskbedömning

Sammanfattningsvis visar riskbedömningen att:

- Uppmätta värden av PFOS och ΣPFAS11 i grundvatten överskrider riktvärdet i flera punkter såväl inom som utanför området och påverkar ytvattnet i Brostugebäcken negativt. Föroreningssituationen i grundvattnet behöver åtgärdas.
- Uppmätta värden av PFOS i jord som överskrider riktvärdet är samtliga belägna inom området.
- Uppmätta värden av PFOS, bly och koppar i mark överstiger riktvärden för MKM och det föreligger ett behov av sanering. Denna måste dock genomföras på ett sådant sätt att jordvallen under grundvattennivån ej störs.
- Vid störning av jordvallen mot bäcken finns det en stor risk för ett ökat påslag av föroreningar i Brostugebäcken.

4.7.4 Övergripande åtgärds mål

Följande övergripande åtgärds mål föreslås för objektet:

- Brostugebäcken (och i förlängningen Emån) ska inte påverkas av föroreningar på området.
- Människor på området ska inte exponeras av föroreningar från ytliga jordlager.

4.7.5 Nollalternativ

Det finns en risk för att människor exponeras för föroreningar av bly, koppar och PFOS i det ytliga jordlagret. Brostugebäcken påverkas redan av föroreningar i området och riskerar att sprida dem vidare till Emån. Framtida störningar riskerar att leda till mycket stora utsläpp i Brostugebäcken.

5 Del II: Resultat laborationsförsök

5.1 Insamling av grundvatten

Vid analys av halten PFAS i tunnan med det extraherade grundvattnet visade sig halten vara lägre än det uppmätta värdet vid installation av grundvattenröret i P4. Halten PFOS i tunnan vid det första labbförsöket var 1,76 µg/l och vid det kompletterande 1,72 µg/l, vilket är att jämföra med koncentrationen som uppmättes i P4 vid provgrovsgrävningen som var 8,9 µg/l, se tabell 8.

5.2 Jämförelse av adsorbenter

För kolonnförsöket justerades pH- värdet i det vatten som användes vid varje försök och det uppmätta pH- värdet efter justering redovisas i tabell 10. De uppmätta pH- värdena låg något över de önskade, men var användbara då det var effekten av variation som undersöktes och inte ett specifikt pH- värde.

Tabell 10: pH- värden som användes vid labbförsöket. Ursprungligen hade vattnet pH 6,3 vid 24,5 °C. Justering av pH gjordes via tillsats av 0,02 M och 0,1 M HCl.

Önskat pH	Uppmätt pH	Temperatur (°C)
Ojusterat	6,3	24,5
5	5,1	24,3
4	4,2	24,4
3	3,1	24,6

5.2.1 Resultat GAC

Resultatet för GAC i labbförsöket redovisas i tabell 11. I tabellen anges den initiala koncentrationen för PFOS och Σ PFAS11 i vattnet, pH- värdet för det analyserade vattnet, den slutliga koncentrationen för varje prov och reningsgraden i procent. Det går inte att utläsa någon variation med ändrat pH- värde för kolonnförsöken då GAC uppnådde fullständig rening.

Tabell 11: Resultat för GAC i kolonnförsök efter 11 BV och vid försök med förlängd exponeringstid. I tabellen redovisas den initiala koncentrationen för PFOS och Σ PFAS11, pH- värdet för det analyserade vattnet, den slutliga koncentrationen för varje prov och reningsgraden i procent med avseende på PFOS och Σ PFAS11.

Initial PFOS-konc. ($\mu\text{g/l}$)	Initial PFAS11-konc. ($\mu\text{g/l}$)	Prov-märkning	pH	PFOS ($\mu\text{g/l}$)	% rening PFOS	Σ PFAS11 ($\mu\text{g/l}$)	% rening Σ PFAS11
1,76	8,9	GAC pH 3 ¹	3,1	<0.0050	100%	<0.050	100%
1,76	8,9	GAC pH 4 ¹	4,2	<0.0050	100%	<0.050	100%
1,76	8,9	GAC pH 5 ¹	5,1	<0.0050	100%	<0.050	100%
1,76	8,9	GAC pH 6 ¹	6,3	0,005	100%	0,005	100%
1,76	8,9	GAC 1 d ²	6,3	0,451	74%	4,26	52%
1,76	8,9	GAC 10 d ²	6,3	0,24	86%	1,57	82%

¹ Kolonnförsök, ² försök med förlängd exponeringstid.

GAC uppvisade fullständig rening för PFOS och Σ PFAS11 för samtliga kolonnförsök. Vid försök med förlängd exponeringstid minskade reningsgraden för PFOS ned till 74% för en dag och 84%

5.2 Jämförelse av adsorbenter

för 10 dagar. Rening av Σ PFAS11 var markant större med GAC än med de övriga adsorbenterna, med en nära fullständig rening vid samtliga kolonnförsök. Värt att notera är att GAC vid försök med förlängd exponeringstid endast renade 52% Σ PFAS11 då exponeringstiden sattes till en dag.

5.2.2 Resultat AE

Resultatet för AE i labbförsöket redovisas i tabell 12. I tabellen anges den initiala koncentrationen för PFOS och Σ PFAS11 i vattnet, pH- värdet för det analyserade vattnet, den slutliga koncentrationen för varje prov och reningsgraden i procent. Resultaten från försöken med AE visade på en relativt låg reningsgrad för samtliga försök, med en maximal reningsgrad för PFOS på 41% och Σ PFAS11 på 11% vid kolonnförsök med pH 3, se tabell 12. Den lägsta reningsgraden uppmättes vid kolonnförsöket med ojusterat pH, där reningsgraden för PFOS var 11% och Σ PFAS11 var -4%, vilket innebär att koncentrationen Σ PFAS11 var högre efter avslutat försök. För PFOS observerades en tendens till ökad reningsgrad för minskande pH samt för en förlängd exponeringstid. Även för Σ PFAS11 gick det att utläsa en tendens till en ökande reningsgrad för lägre pH, men inget samband gavs för ökad exponeringstid.

Tabell 12: Resultat för AE i kolonnförsök efter 22 BV och vid försök med förlängd exponeringstid. I tabellen redovisas den initiala koncentrationen för PFOS och Σ PFAS11, pH- värdet för det analyserade vattnet, den slutliga koncentrationen för varje prov och reningsgraden i procent med avseende på PFOS och Σ PFAS11.

Initial PFOS-konc. ($\mu\text{g/l}$)	Initial Σ PFAS11-konc. ($\mu\text{g/l}$)	Prov-märkning	pH	PFOS ($\mu\text{g/l}$)	% rening PFOS	Σ PFAS11 ($\mu\text{g/l}$)	% rening Σ PFAS11
1,76	8,9	AE pH 3 ¹	3,1	1,03	41%	7,95	11%
1,76	8,9	AE pH 4 ¹	4,2	1,21	31%	8,51	4%
1,76	8,9	AE pH 5 ¹	5,1	1,35	23%	8,38	6%
1,76	8,9	AE pH 6 ¹	6,3	1,56	11%	9,26	-4%
1,76	8,9	AE 1 d ²	6,3	1,33	24%	8,02	10%
1,76	8,9	AE 10 d ²	6,3	1,22	31%	8,17	8%

¹ Kolonnförsök, ² försök med förlängd exponeringstid.

5.2.3 Resultat grillkol

Resultatet för grillkol i det inledande och kompletterande labbförsöket redovisas i tabell 13. I tabellen anges den initiala koncentrationen för PFOS och Σ PFAS11 i vattnet, pH- värdet för det analyserade vattnet, den slutliga koncentrationen för varje prov och reningsgraden i procent. Grillkol uppvisade en reningsgrad runt 50% för PFOS vid samtliga kolonnförsök i det inledande labbförsöket, utan något tydligt pH- beroende. Resultaten från en förlängd exponeringstid i det inledande labbförsöket visade på negativa tendenser och en ökad exponeringstid gav sämre

5.2 Jämförelse av adsorbenter

reningsgrad. Reningsgraden var låg med avseende på Σ PFAS11 för samtliga försök med grillkol, särskilt för försöket med förlängd exponeringstid, där reningsgraden för Σ PFAS11 var 4% efter 10 dagar. Resultaten från det kompletterande labbförsöket gav markant sämre resultat för rening av både PFOS och Σ PFAS11. I det kompletterande labbförsöket torkades grillkolen i en ugn som uppgår till 105°C istället för att torkas i rumstemperatur.

Tabell 13: Resultat för grillkol i kolonnförsök efter 9 BV, vid försök med förlängd exponeringstid samt för ett kompletterande labbförsök. I tabellen redovisas den initiala koncentrationen för PFOS och Σ PFAS11, pH- värdet för det analyserade vattnet, den slutliga koncentrationen för varje prov och reningsgraden i procent med avseende på PFOS och Σ PFAS11.

Initial PFOS-konc. ($\mu\text{g/l}$)	Initial Σ PFAS11-konc. ($\mu\text{g/l}$)	Prov- märkning	pH	PFOS ($\mu\text{g/l}$)	% rening PFOS	Σ PFAS11 ($\mu\text{g/l}$)	% rening Σ PFAS11
1,76	8,9	Grillkol pH 3 ¹	3,1	0,848	52%	7,8	12%
1,76	8,9	Grillkol pH 4 ¹	4,2	0,855	51%	8,19	8%
1,76	8,9	Grillkol pH 5 ¹	5,1	0,976	45%	7,98	10%
1,76	8,9	Grillkol pH 6 ¹	6,3	0,814	54%	7,83	12%
1,76	8,9	Grillkol 1 d ²	6,3	1,16	34%	7,92	11%
1,76	8,9	Grillkol 10 d ²	6,3	1,46	17%	8,57	4%
1,72	6,61	Grillkol H ³	6,3	1,51	12%	6,44	3%
1,72	6,61	Grillkol V ³	6,3	1,57	9%	6,44	3%
1,72	6,61	Grillkol 1 d ³	6,3	1,28	26%	6,16	7%
1,72	6,61	Grillkol 1 v ³	6,3	1,07	38%	6,38	3%

¹ Kolonnförsök, ² försök med förlängd exponeringstid, ³ kompletterande labbförsök.

5.2.4 Resultat torv

Resultatet för torv i det inledande och kompletterande labbförsöket redovisas i tabell 14. I tabellen anges den initiala koncentrationen för PFOS och Σ PFAS11 i vattnet, pH- värdet för det analyserade vattnet, den slutliga koncentrationen för varje prov och reningsgraden i procent. I det inledande labbförsöket visade torv tendenser till ökad reningsgrad för PFOS och Σ PFAS11 vid ett sjunkande pH- värde, där reningsgraden för PFOS vid pH 3 uppnådde nära 50%. Reningsgraden ökade markant för såväl PFOS som Σ PFAS11 vid försök med förlängd exponeringstid, där reningsgraden för PFOS nära på fördubblades och reningsgraden för Σ PFAS11 mer än fyrdubb- lades efter ett dygn. För det kompletterande labbförsöket med annorlunda provberedning var reningsgraden markant lägre för PFOS, men likvärdig med avseende på Σ PFAS11 i kolonnförsöken.

5.3 Resultat pH- beroende

Tabell 14: Resultat för torv i kolonnförsök efter 8 BV, vid försök med förlängd exponeringstid samt för ett kompletterande labbförsök. I tabellen redovisas den initiala koncentrationen för PFOS och Σ PFAS11, pH- värdet för det analyserade vattnet, den slutliga koncentrationen för varje prov och reningsgraden i procent med avseende på PFOS och Σ PFAS11.

Initial PFOS-konc. ($\mu\text{g/l}$)	Initial Σ PFAS11-konc. ($\mu\text{g/l}$)	Prov-märkning	pH	PFOS ($\mu\text{g/l}$)	% rening PFOS	Σ PFAS11 ($\mu\text{g/l}$)	% rening Σ PFAS11
1,76	8,9	Torv pH 3 ¹	3,1	0,91	48%	7,95	11%
1,76	8,9	Torv pH 4 ¹	4,2	0,928	47%	8,18	8%
1,76	8,9	Torv pH 5 ¹	5,1	1,06	40%	8,4	6%
1,76	8,9	Torv pH 6 ¹	6,3	1,21	31%	8,51	4%
1,76	8,9	Torv 1 d ²	6,3	0,811	54%	7,32	18%
1,76	8,9	Torv 10 d ²	6,3	0,616	65%	7,18	19%
1,72	6,61	Torv H ³	6,3	1,41	18%	6,07	8%
1,72	6,61	Torv V ³	6,3	1,48	14%	6,35	4%
1,72	6,61	Torv 1 d ³	6,3	1,23	28%	5,97	10%
1,72	6,61	Torv 1 v ³	6,3	0,893	48%	5,91	11%

¹ Kolonnförsök, ² försök med förlängd exponeringstid, ³ kompletterande labbförsök.

5.3 Resultat pH- beroende

Resultatet för de fyra olika adsorbenternas pH- beroende presenteras i tabell 15 och 16 och motsvarande figur 14 och 15. Det är endast proverna från det första kolonnförsöket som redovisas, då provberedningen för torv och grillkol var annorlunda för det kompletterande labbförsöket.

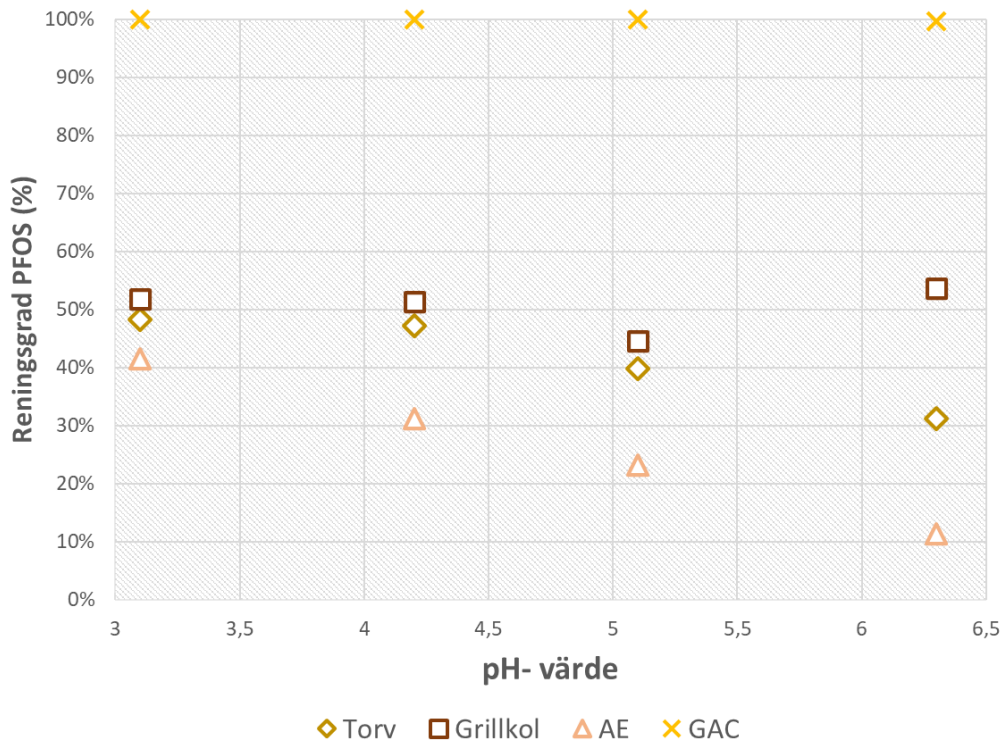
Tabell 15: Resultat för jämförelse av rening av PFOS mellan olika adsorbenter med varierande pH-värde. I tabellen presenteras den initiala koncentrationen i ingående vatten och för varje adsorbent presenteras slutlig koncentration efter avslutat försök samt hur stor andel av den initiala koncentrationen som avlägsnats. För GAC genomfördes provtagning efter 11 BV, för AE efter 22 BV, grillkol 9 BV och torv 8 BV.

pH	Initial konc. ($\mu\text{g/l}$)	GAC		AE		Grillkol		Torv	
		($\mu\text{g/l}$)	Rening	($\mu\text{g/l}$)	Rening	($\mu\text{g/l}$)	Rening	($\mu\text{g/l}$)	Rening
3,1	1,76	<0.0050	100%	1,03	41%	0,848	52%	0,91	48%
4,2	1,76	<0.0050	100%	1,21	31%	0,855	51%	0,928	47%
5,1	1,76	<0.0050	100%	1,35	23%	0,976	45%	1,06	40%
6,3	1,76	0,005	100%	1,56	11%	0,814	54%	1,21	31%

Tabell 15 visar pH- värdet för varje försök, den initiala PFOS- koncentrationen i vattnet, den slutliga PFOS- koncentrationen för varje adsorbent samt vilken andel PFOS som avlägsnats

5.3 Resultat pH- beroende

från vattnet. Figur 14 visar den procentuella andel PFOS som renats bort för varje adsorbent för varierande pH- värden. Det är tydligt att det är GAC som hade högst reningspotential, med fullständig reningsgrad för den här analysen. Grillkol och torv hade en jämförbar reningsförmåga, med undantag från ett avvikande värde för grillkol vid pH 6,3. AE hade den lägsta reningsgraden av de fyra adsorbenterna för samtliga pH- värden som undersöks. AE och torv uppvisade en ökad reningsgrad för ett sänkt pH, medan grillkol uppvisade varierande resultat.



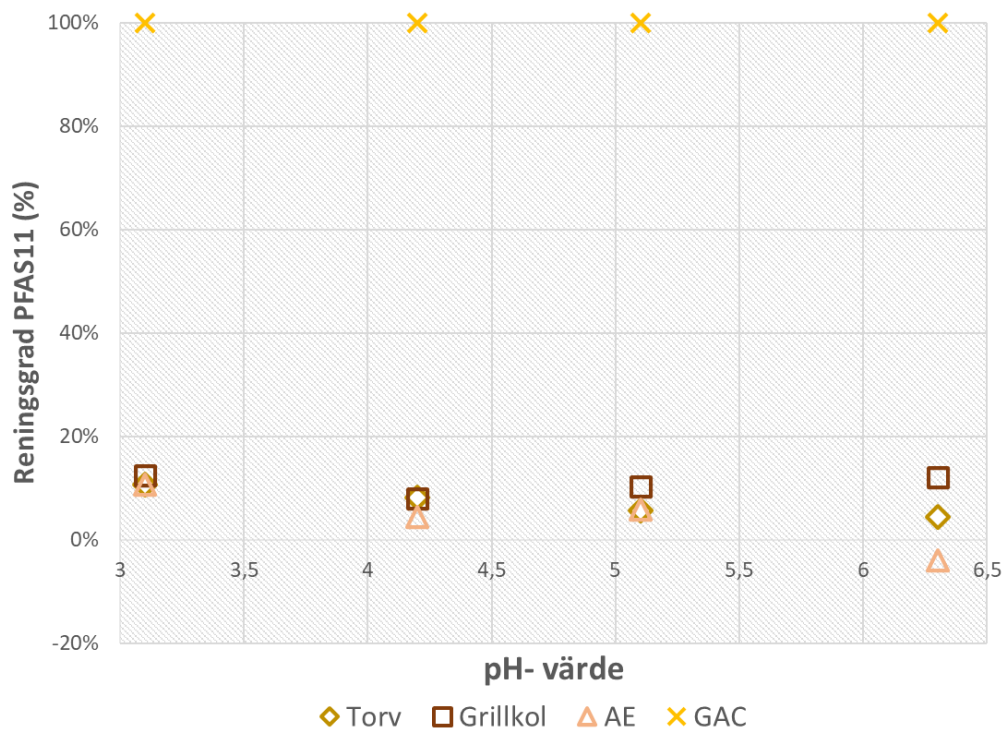
Figur 14: Resultat från kolonnförsöket som visar på hur reningsgraden med avseende på PFOS för de fyra olika adsorbenterna varierar med pH. Resultatet uttrycks som procentuell rening, där den initiala koncentrationen är 1,76 ($\mu\text{g}/\text{l}$). Det är endast proverna från det första kolonnförsöket som redovisas, då provberedningen för torv och grillkol skiljde sig för det kompletterande labbförsöket. För GAC genomförs provtagning efter 11 BV, för AE efter 22 BV, grillkol 9 BV och torv 8 BV.

Tabell 16 och figur 15 visar hur resultatet för hur reningen med avseende på ΣPFAS11 varierade med pH. För GAC och grillkol observerades ingen nämnbar förändring. AE och torv uppvisade något ökande reningsgrad för ett lägre pH.

5.3 Resultat pH- beroende

Tabell 16: Resultat för jämförelse av rening av Σ PFAS11 mellan olika adsorbenter med varierande pH-värde. I tabellen presenteras den initiala koncentrationen i ingående vatten och för varje adsorbent presenteras slutlig koncentration efter avslutat försök samt hur stor andel av den initiala koncentrationen som avlägsnats. För GAC genomfördes provtagning efter 11 BV, för AE efter 22 BV, grillkol 9 BV och torv 8 BV.

pH	Initial konc. ($\mu\text{g/l}$)	GAC		AE		Grillkol		Torv	
		($\mu\text{g/l}$)	Rening	($\mu\text{g/l}$)	Rening	($\mu\text{g/l}$)	Rening	($\mu\text{g/l}$)	Rening
3,1	8,9	<0.050	100%	7,95	11%	7,8	12%	7,95	11%
4,2	8,9	<0.050	100%	8,51	4%	8,19	8%	8,18	8%
5,1	8,9	<0.050	100%	8,38	6%	7,98	10%	8,4	6%
6,3	8,9	0,005	100%	9,26	-4%	7,83	12%	8,51	4%



Figur 15: Resultat från kolonnförsöket som visar på hur reningsgraden med avseende på Σ PFAS11 för de fyra olika adsorbenterna varierar med pH. Resultatet uttrycks som procentuell rening, där den initiala koncentrationen är 8,9 ($\mu\text{g/l}$). Det är endast proverna från det första kolonnförsöket som redovisas, då provberedningen för torv och grillkol skiljde sig för det kompletterande labbförsöket. För GAC genomfördes provtagning efter 11 BV, för AE efter 22 BV, grillkol 9 BV och torv 8 BV.

5.4 Resultat långtidsförsök

I tabell 17 och 18 samt i figur 16a och 16b presenteras resultatet för långtidsförsöket. I detta försök gjordes ingen justering av pH-värdet i vattnet som analyserades. Tabellerna visar exponeringstiden och den initiala koncentrationen PFOS i vattnet som användes för försöket, sedan presenteras den slutliga PFOS-koncentrationen för varje adsorbent, samt vilken andel PFOS som avlägsnades. Reningsgraden för varje adsorbent presenteras i figur 16a och 16b. I jämförelsen presenteras även resultatet från kolonnförsöket med ojusterat pH för att visa resultatet vid en exponeringstid på 3 minuter. Värt att notera är att metoden mellan försöken skiljde sig åt markant.

Tabell 17: Resultat för långtidsförsöket med avseende på PFOS, där t_{exp} står för exponeringstiden. I tabellen presenteras den initiala koncentrationen i ingående vatten och för varje adsorbent presenteras slutlig koncentration efter avslutat försök samt hur stor andel av den initiala koncentrationen som avlägsnats. Resultat för exponeringstiden "3 min" är hämtade från kolonnförsöket och metoden skiljde sig åt jämfört med resultat som analyserades efter en dag respektive 10 dagar. För GAC behandlades 11 BV, för AE 22 BV, grillkol 9 BV och torv 8 BV.

t_{exp}	Initial konc. ($\mu\text{g/l}$)	GAC		AE		Grillkol		Torv	
		($\mu\text{g/l}$)	Rening	($\mu\text{g/l}$)	Rening	($\mu\text{g/l}$)	Rening	($\mu\text{g/l}$)	Rening
3 min	1,76	0,005	100%	1,56	11%	0,814	54%	1,21	31%
1 d	1,76	0,451	74%	1,33	24%	1,16	34%	0,811	54%
10 d	1,76	0,24	86%	1,22	31%	1,46	17%	0,616	65%

Tabell 18: Resultat för långtidsförsöket med avseende på ΣPFAS11 , där t_{exp} står för exponeringstiden. I tabellen presenteras den initiala koncentrationen i ingående vatten och för varje adsorbent presenteras slutlig koncentration efter avslutat försök samt hur stor andel av den initiala koncentrationen som avlägsnats. Resultatet för exponeringstiden "3 min" är hämtade från kolonnförsöket och metoden skiljde sig åt jämfört med resultat som analyserades efter en dag respektive 10 dagar. För GAC behandlades 11 BV, för AE 22 BV, grillkol 9 BV och torv 8 BV.

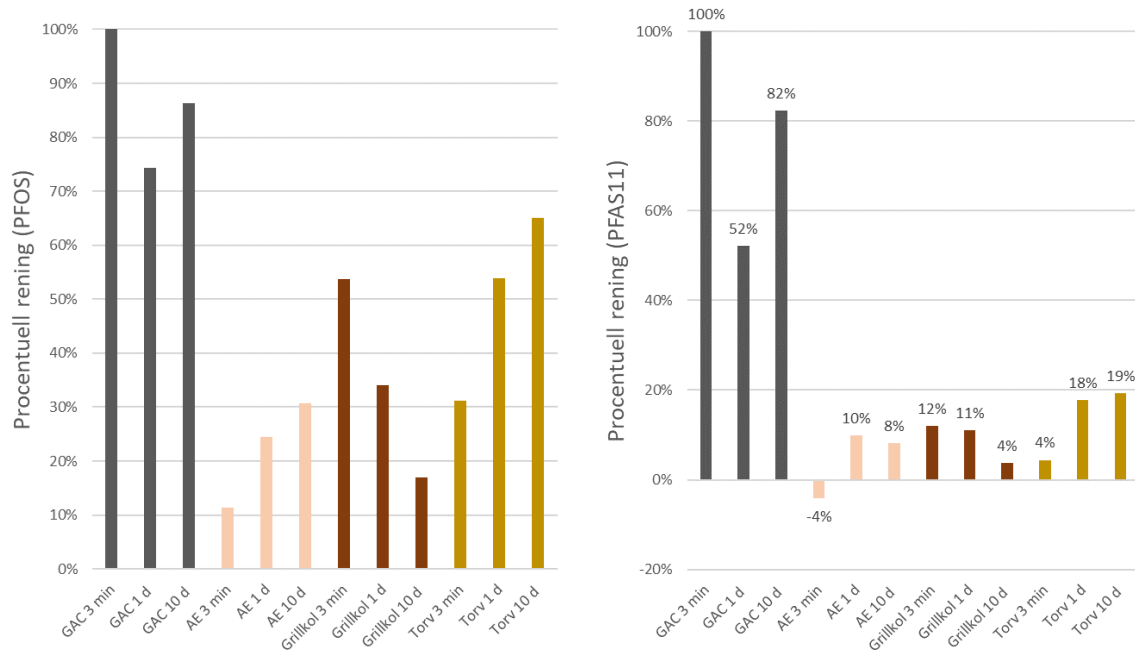
t_{exp}	Initial konc. ($\mu\text{g/l}$)	GAC		AE		Grillkol		Torv	
		($\mu\text{g/l}$)	Rening	($\mu\text{g/l}$)	Rening	($\mu\text{g/l}$)	Rening	($\mu\text{g/l}$)	Rening
3 min	8,9	0,005	100%	9,26	-4%	7,83	12%	8,51	4%
1 d	8,9	4,26	52%	8,02	10%	7,92	11%	7,32	18%
10 d	8,9	1,57	82%	8,17	8%	8,57	4%	7,18	19%

I figur 16a och 16b redovisas resultatet för försöket med exponeringstid med avseende på PFOS respektive ΣPFAS11 . GAC uppvisade högst reningspotential av de fyra adsorbenterna för rening med avseende på PFOS och ΣPFAS11 , värt att notera är att reningsgraden för GAC var högre utan förlängd exponeringstid, se tabell 17 och 18. För torven blev skillnaden med en ökad exponeringstid markant, med en ökning av reningsgraden från kolonnförsöket för både PFOS och ΣPFAS11 . För grillkolen observerades en negativ trend med avseende på rening

5.5 Resultat kompletterande labbförsök

vid ökad exponeringstid för både PFOS och Σ PFAS11. För AE ökade reningsgraden för PFOS med en förlängd exponeringstid, men för Σ PFAS11 syns ingen trend. Värt att notera är att koncentrationen Σ PFAS11 är högre efter avslutat kolonnförsök med AE som adsorbent, vilket innebär att summan av de PFAS- varianter som analyserats har ökat.

För försöken med förlängd exponeringstid uppvisade torv en reningsgrad på 65% för PFOS och 19% för Σ PFAS11 efter 10 dagar, se tabell 17 och 18 och figur 16a och 16b.



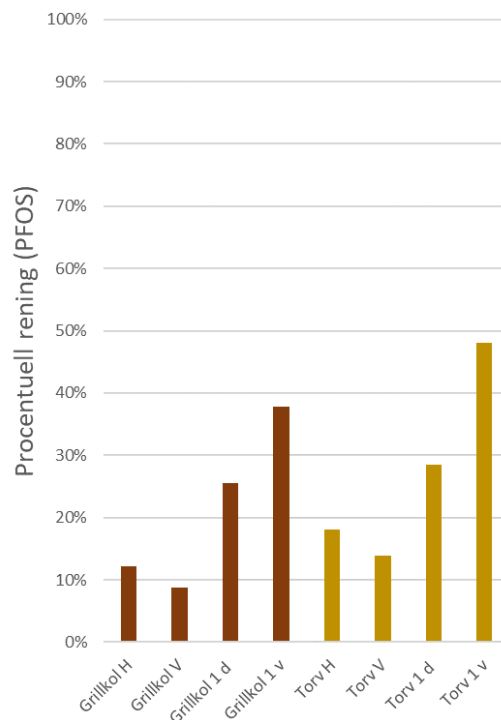
(a) Reningsgrad med avseende på PFOS för de olika adsorbenterna vid försök med förlängd exponeringstid. (b) Reningsgrad med avseende på Σ PFAS11 för de olika adsorbenterna vid försök med förlängd exponeringstid.

Figur 16: Resultat för långtidförsök för GAC, AE, grillkol och torv med varierande exponeringstid. Resultatet uttrycks som procentuell rening, där den initiala koncentrationen är 1,76 ($\mu\text{g}/\text{l}$). Resultatet för exponeringstiden "3 min" är hämtade från kolonnförsöket och metoden skiljer sig åt jämfört med resultat som analyserades efter en dag respektive 10 dagar. För GAC behandlas 11 BV, för AE 22 BV, grillkol 9 BV och torv 8 BV.

5.5 Resultat kompletterande labbförsök

I det kompletterande labbförsöket analyserades grillkol och torv i kolonnförsök med ojusterat pH samt vid ett försök med förlängd exponeringstid. Resultaten visas i tabell 13 och 14 samt i figur 17. I figur 17 visas resultat från kolonnförsöken till vänster. Samtliga prover uppvisade en lägre reningsgrad för det kompletterande labbförsöket jämfört med det ursprungliga. Grillkolen uppvisade en ökad rening med ökad exponeringstid, vilket var ett motsatt resultat i jämförelse med trenden i det första, se figur 16a och 16b. För torven resulterade en ökad exponeringstid i en ökad rening, vilket var i linje med resultaten i det första labbförsöket. Värt att notera är

att provberedningen skiljde sig mellan försöken och grillkol och torv torkades i ugn inför det kompletterande labbförsöket.



Figur 17: Reningsgrad med avseende på PFOS för de grillkol och torv vid det kompletterande labbförsöket, med resultat från kolonnförsök och försök med förlängd exponeringstid. Resultat från kolonnförsök redovisas som "Grillkol H" och "Grillkol V", respektive "Torv H" och "Torv V". Metoden för kolonnförsöket skiljer sig åt jämfört med resultat som analyserades efter en dag respektive 10 dagar. För grillkol behandlas 9 BV och för torv 8 BV.

6 Diskussion

Syftet med undersökningen av Vetlanda brandövningsplats enligt MIFO fas 2 var att genom provtagningar och analyser av jord, grundvatten och ytvatten kartlägga föroreningssituationen, karaktärisera föroreningarna, utföra en riskklassning av området samt ge förslag på eventuella efterbehandlingsåtgärder. Området tilldelas en riskklass 1, mycket stor risk, och som efterbehandlingsåtgärd föreslås grundvattenpumpning och behandling samt schaktning av de förorenade massorna.

Syftet med det genomförda labbförsöket var att undersöka om reningseffekten för två naturliga material är jämförbar med reningseffekten hos två bevisat effektiva adsorbenter, samt effekten på reningsgrad med varierande pH och förlängd exponeringstid. Resultaten i studien bekräftar

6.1 Riskklassning

GAC (Aktiv kol norit row 08 supra) som den mest effektiva adsorbenten, men att den AE som används i studien (Lewatit MonoPlus TP 207) inte är lämpad för rening av PFAS. För GAC kan effekt av varierande pH ej observeras och en förlängd exponeringstid ger sämre reningsresultat i den här studien. För AE observeras en ökad adsorption vid lägre pH- värden samt vid förlängd exponeringstid. Av de två naturliga materialen uppvisar torv högst reningskapacitet. Reningsgraden ökade vid lägre pH- värden och ökad exponeringstid och var som högst för både PFOS och PFAS11 vid försök med en exponeringstid på 10 dagar. Även grillkol uppvisar lovande resultat i kolonnförsöket. Det observeras ingen markant effekt av variation i pH för grillkol och effekten av en förlängd exponeringstid är varierande.

6.1 Riskklassning

Resultaten från provtagningarna visar på mycket höga halter PFAS i jord, yt- och grundvatten, vilket är väntat i och med att brandövningsplatser anses vara en av de största källorna till utsläpp av PFAS i Sverige (Kemikalieinspektionen u.å.). Föroreningssituationen är komplicerad i och med att det är höga halter PFAS i jord och åtgärder försvåras i och med risk för ökat påslag i Brostugebäcken. Det anses lämpligt att åtgärda föroreningsnivån i grundvatten innan åtgärd för jord sätts in, trots att urlakning från jord kan leda till att ytterligare behandling av grundvatten behövs.

Den metod som föreslås för behandling av grundvatten är en av många som finns tillgängliga, men den anses lämplig då akvifären är mycket genomsläpplig, flack och relativt väl avgränsad. I och med att grundvattenakvifären är så pass flack kan en grundvattenpumpning leda till stora förändringar i grundvattenströmningens riktning. Därför är det viktigt att under påbörjad åtgärd övervaka grundvattennivån i övriga rör för att säkerställa att inte grundvattenströmningen förändras och drar föroreningen i en oönskad riktning.

De uppmätta halterna PFAS i grundvatten är markant högre vid provtagningen i februari jämfört med provtagningen som skedde i samband med extraktion av grundvatten inför labbförsöket. En förklaring är säsongförhållanden. Under den första provtagningen rådde mycket kalla vinterförhållanden, det var djup tjäle på platsen och grundvattennivån var låg. Sammantaget kan det leda till låg grundvattenströmning på platsen och ansamling av föroreningar som lakas ur jorden. Den kompletterande provtagningen genomfördes i mars, när tjälen gått ur marken och grundvattennivån var högre. Det kan ha lett till en ökad utspädning, vilket skulle förklara de lägre halterna PFAS i grundvatten vid tillfället.

I en av provtagningspunkterna uppmättes förhöjda halter bly, vilket skulle kunna förklaras med att ett blyhagel från den närliggande skjutbanan har kommit med i provet. En utökad provtagning för att fastställa utbredningen av förorenade massor skulle ge svar på frågan om provet var kontaminerat eller om blyhalterna i punkten är förhöjda. Provtagningsresultaten i P11 som visas i figur 10 visar på förhöjda halter PFAS trots att den ligger uppströms de förväntade utsläppen. Detta förklaras med att grundvattenytan på området är flack, vilket kan ge vissa

6.2 Undersökningsbehov på Vetlanda brandövningsplats

fluktuationer i grundvattnet, samt att övningar med brandskum högst troligt har skett högre upp på brandövningsplatsen än vad som först angivits.

6.2 Undersökningsbehov på Vetlanda brandövningsplats

6.2.1 Osäkerheter

Föroreningarnas utbredning i yt- och djupled i provpunkt P5 är inte utredd och volymen förorenade massor är uppskattad. Då den delen av området utgörs av fyllnadsmassor är det oklart om föroreningen är koncentrerad eller utbredd på ett större område.

Påverkan på Brostugebäcken mäts med ett momentant prov som jämförs mot ett årsmedelvärde. En kontinuerlig provtagning av ytvattnet skulle kunna visa på en större eller mindre påverkan från brandövningsplatsen.

6.2.2 Fortsatt arbete

Det finns behov av en utökad provtagning i jord för att avgränsa föroreningen med avseende på PFOS i yt- och djupled. Avgränsningen behövs för att få information om föroreningens läge i förhållande till grundvattenytan, samt vilka massor som är aktuella för schaktsanering. En schaktsanering bör genomföras i ett senare skede för att förhindra fortsatt urlakning till grundvattnet.

Föroreningsnivån gällande PFOS och Σ PFAS11 i grundvatten är mycket allvarlig och en efterbehandlingsåtgärd krävs. Då akvifären med det förorenade grundvattnet är avgränsat till isälvs materialet är bedömningen att det är möjligt att sänka föroreningshalten till en acceptabel nivå i grundvattnet genom pumpning och filtrering, där vattnet cirkuleras inom den aktuella akvifären. Med tanke på akvifärens utformning med en hög hydraulisk konduktivitet rekommenderas en grundvattenpumpning och behandling med exempelvis aktivt kol på platsen. Ett exempel är att grundvatten pumpas upp i en av de installerade grundvattenrören där en hög föroreningskoncentration uppmätts, filtreras och sedan återförs i ett grundvattenrör något uppströms för att förhindra att förorenat vatten når Brostugebäcken. För att omsätta vattnet i akvifären så bra som möjligt kan återföringsbrunnen flyttas efterhand. Grundvattenpumpningen genomförs tills dess att halterna i grundvattnet når en acceptabel nivå.

De förorenade jordmassorna utgörs av fyllnadsmaterialet i provtagningspunkt P5 samt jordmassor med PFOS som ännu ej är avgränsade. En schaktsanering där ytskiktet (ca 0,0-0,7 m) avlägsnas i området kring P5 föreslås. Området som behöver schaktas avgränsas i väst av P3, där föroreningshalterna i marken är acceptabla, samt av en tydlig slänt och staket ned mot bäcken och mot fastighetsgränsen i öster, se figur 12. Schaktsanering föreslås även för de jordmassor som efter utökad provtagning och avgränsning visar sig innehålla alltför höga halter PFOS. Det är av

6.3 Jämförelse av adsorbenter

största vikt att schaktsanering ej går under grundvattennivån innan halterna i grundvattnet nått en acceptabel nivå. Annars föreligger det en stor risk för ett ökad påslag i Brostugebäcken och i förlängningen Emån.

Efter avslutad schaktsanering bör en uppföljande provtagning i jord och grundvatten genomföras för att undersöka om saneringen gett ett önskat resultat. Vid behov kan ytterligare grundvattenpumpning och behandling sättas in och ett förslag på kontrollprogram upprättas, för att försäkra sig om att jorden ej fortsätter att laka ut PFAS i grundvattnet och att nivåerna stannar på en acceptabel nivå.

Rekommendationen är att det fortsätta arbetet sker i ordningen:

- Utökad provtagning för att bättre avgränsa förekommande förorening av PFOS i jord i området.
- Grundvattenpumpning och behandling genom cirkulation av grundvatten i aktuell akvifär för att sänka halten i akvifären till en acceptabel nivå.
- Schaktsanering av den förorenade jorden och efterföljande provtagning av jord och grundvatten.
- Eventuell fortsatt behandling av grundvattnet och upprättande av kontrollprogram.

6.3 Jämförelse av adsorbenter

Utifrån resultaten i de inledande och kompletterande labbförsöken går det att konstatera att grillkol och torv uppvisar en reningskapacitet som är jämförbar med GAC och AE. Det är dock värt att notera att den slutliga koncentrationen efter rening med grillkol och torv inte når under det preliminära gränsvärdet för grundvatten, $0,045 \mu\text{g}/\text{l}$ (Pettersson et al. 2015), i något av försöken. Grillkol visar en potential att rena PFOS, vilket är i linje med undersökningar gjorda av Dalahmeh (2019), där biokol visat sig effektivt för att rena PFAS med lång kolkedja. Torv uppvisar en ökande reningsgrad med en förlängd exponeringstid, vilket är i linje med resultaten från Poots, McKay & Healy (1976).

Tidigare studier av Franke, McLeaf et al. (2019) visar att GAC renar 20% PFAS efter 15 000 BV, vilket är att jämföra med den här studien där endast 11 BV analyseras för GAC. Studien analyserar ett vatten med lägre ingående koncentration av PFAS, där PFOS-koncentrationen är $39 \text{ ng}/\text{l}$ vilket är att jämföra med den ingående koncentrationen PFOS i den här studien som är runt $1\,700 \text{ ng}/\text{l}$, alltså över 40 gånger så hög koncentration. Utifrån den här studien går det inte att se ifall torv och grillkol kan nå upp till livslängden som GAC uppvisar. Det som går att konstatera är att de har en reningskapacitet för mycket höga halter av PFAS i grundvatten, men att den inte uppnår fullständig rening.

6.3.1 Varierande pH

Det går inte att dra några slutsatser utifrån kolonnförsöken med varierande pH, då de endast görs med fyra olika pH- värden, ett antal som är alltför lågt för att visa på någon statistisk signifikans. Resultaten ger därför endast en indikation angående hypotesen att ett minskat pH leder till en ökad inbindning till adsorbentens yta. För AE och torv stämmer resultaten överens med hypotesen och ett minskande pH leder till ökad reningsgrad. För grillkol kunde inget samband för varierande pH observeras och för GAC uppnådde samtliga kolonnförsök fullständig rening, vilket innebär att eventuell förändring med varierande pH ej kan utläsas.

Resultatet för AE i kolonnförsöket med varierande pH tyder på en viss ökad reningsgrad vid ett sjunkande pH, men trots en ökad inbindning är den högsta reningsgraden för ΣPFAS11 endast 11%. Den linjära trend som går att skönja innebär att ett lägre värde på pH sannolikt inte skulle leda till väsentligt förbättrade resultat. Den negativa siffran för kolonnförsöket med AE med ojusterat pH som rapporteras i tabell 12 tyder på att polyfluorerade alkylsubstanser har omvandlats till perfluorerade alkylsubstanser under försöket.

6.3.2 Förlängd exponeringstid

För försöken med förlängd exponeringstid analyseras endast två provpunkter och dessa jämförs med kolonnförsöket med ojusterat pH. Metoden skiljer sig mellan dessa två analyser men anses trots det vara värdefull i och med att det ger ett resultat för en mycket kort exponeringstid. För de kolbaserade adsorbenterna GAC och grillkol ledde en förlängd exponeringstid till en minskande reningsgrad i det inledande försöket, vilket går tvärtemot det förväntade sambandet. I det kompletterande labbförsöket uppvisade grillkol istället en ökad reningsgrad med ökad exponeringstid. AE och i synnerhet torv uppvisade en ökad reningsgrad för ökande exponeringstid, vilket går i linje med hypotesen.

Det är möjligt att desorptionen som verkar ske på GAC och grillkol sker till följd av att andra PFAS- föreningar än de som analyseras i ΣPFAS11 tar platserna. GAC används som en indikator för hur väl metoden för labbförsöket är utformad. Den försämrade reningsgraden vid försök med förlängd exponeringstid gör därför att utformningen av långtidsförsöket kan ifrågasättas.

6.3.3 Provberedning och val av adsorbent

Adsorbenterna GAC och AE togs ur originalförpackning och fördes över i plastbehållare, sedan förvarades de i kylskåp under tiden för labbförsöket. Materialets kvalitet gäller i den öppnade förpackningen, men ju längre det är utanför förpackningen och ju mer störningar det utsätts för desto större är risken att det har reagerat med omgivningen och därmed förbrukat något av sin reaktivitet.

6.3 Jämförelse av adsorbenter

Tidigare studier har använt jonbytarmassan Purolite A600 och Purofine PFA694 (McCleaf et al. 2017), material som är specialdesignade för att adsorbera PFAS. Försöken med Purolite A600 och Purofine PFA694 visar bland annat på en utgående koncentration över detektionsgränsen för PFAS11 först efter >5000 behandlade BV med en ingående koncentration på 580 *ng/l* ΣPFAS11 (ibid.). Lewatit MonoPlus TP 207 som användes i det här försöket är designad för att rena vatten från tungmetaller. Valet föll på denna jonbytarmassa då den fanns tillgänglig och leveranstiden för Purolite A600 var längre än omfattningen av försöket.

Provberedningen av grillkol genomfördes genom att det krossades och siktades i en sikt som annars används för sten och föroreningar av grus upptäcktes i materialet vid användning. I den här undersökningen siktades grillkol genom en sikt som släpper igenom 0,5- 4,0 *mm* stora bitar. En sikt med finare maskor skulle ge ett granulät med ökad ytarea, något som i teorin ger en förbättrad adsorptionskapacitet (Sahu & Singh 2019; Yu et al. 2009). Risken med att skapa ett alltför fint material är dock att filtren sätter igen snabbt vid rening av ett naturligt vatten eller att adsorbenten följer med i utgående vatten. En förklaring till de varierande resultaten för grillkol kan vara att grillkolen som vägdes upp varierade i finkornighet mellan de olika proven.

Torven består av ett mycket heterogent material. Ett urval av det mer finfördelade ansågs alltför subjektivt med följderna att vissa prov vid invägning innehöll även större bitar. Massan torv som analyserades (20 *g*) är mycket liten och exempelvis en stor bit torv av hårdare material kan tänkas ge stora utslag i resultatet i och med att det ger en minskning av den specifika ytarean. Nedbrytningsgraden förväntas spela en stor roll för reningskapaciteten av torv, där torv med lägre nedbrytningsgrad ger materialet en annan struktur och även möjliggör snabbare genomströmning av vatten. Då nedbrytningsprocesser startar i den stund torven tas upp vore det intressant att använda färsk torv med relativt låg nedbrytningsgrad i framtida studier.

I och med att torv enligt Naturvårdsverket (2016) klassas som ett fossilt bränsle går det att ifrågasätta hållbarheten i att använda materialet som en adsorbent för att rena PFAS. Att bryta ny torv enbart i syfte att rena PFAS är inte motiverat utifrån resultaten i den här undersökningen, men det vore intressant att undersöka möjligheten att använda torv som uppkommer som ett sekundärt avfall på andra platser. Ett exempel är torv som grävs bort vid exploatering och uppförande av byggnader. Det är vanligt att torven då används som fyllnadsmaterial, vilket leder till att den bryts ner och därmed bidrar med utsläpp av växthusgaser. Användningen av sådan torv skulle därmed inte bidra med ytterligare utsläpp.

Både grillkol och torv sköljdes med avjoniserat vatten för att avlägsna små partiklar som annars riskerade att täppa igen kolonnen, alternativt adsorbera PFAS och sedan följa med i utgående vatten. Då antal försök utökades genomfördes detta under flertalet tillfällen med en risk för att provberedningen skiljer sig åt mellan försöken. En förbättring vore att skölja tillräckligt med material vid ett enda tillfälle för att försäkra sig om att utgångsläget för adsorbenterna var

6.4 Metod

samma. Vid det kompletterande labbförsöket sköljdes inte torven, då användning av torv vid ett eventuellt fullskaligt försök kommer att ske med obehandlad torv.

Det sköljda materialet torkades under det första labbförsöket i rumstemperatur, vilket skedde öppet och med en viss risk för kontaminering. Till följd av tidsbrist skedde torkningen vid det kompletterande labbförsöket i en ugn. Metoden med att torka grillkolen och torven i ugn vid 105°C visar sig ha en negativ effekt på reningskapaciteten och resultaten för de kompletterade labbförsöket är markant sämre. Det är möjligt att denna behandling satte igång nedbrytningsprocesser i torven som ledde till en minskad adsorptionsförmåga. En annan förklaring till minskad rening med det material som torkat i ugnen är att det blivit så pass torrt att det blivit vattenavstötande. Vid försöken med förlängd exponeringstid ökade reningsgraden återigen, vilket förklaras med en återfuktning av materialet.

6.4 Metod

Metoden för kolonnförsöket är inspirerat av tidigare kolonnförsök (McCleaf et al. 2017) och långtidsförsöket är utformat för att efterlikna ett framtida fullskaligt reningsförsök på brandövningsplatsen i Vetlanda. Vid extraktion av grundvatten användes först en bensindriven pump med en hög flödes hastighet. I och med att flödet inte reglerades pumpades brunnen torr ett flertal gånger under extraktionen, vilket ledde till att grundvattnet som forsade fram ej hade en jämn tillförsel och blev mycket grumligt, vilket anses bidra till en störning. Koncentrationen PFOS och ΣPFAS11 var markant högre i grundvattnet vid provtagning direkt efter installationen av grundvattenröret än vid extraktion av grundvatten inför labbförsöken. Den höga koncentrationen styrker antagandet om att grundvattnet strömmar mycket långsamt genom den flacka akvifären och förklaras med att PFAS under lång tid har lakat ut från förorenad jord på platsen.

I det första labbförsöket används en filterstrumpa av storlek 1 μm istället för 5 μm som angavs i metoden. I det kompletterande labbförsöket användes ingen filterstrumpa, då det fanns misstankar om att filterstrumpan hade avlägsnat en del PFAS från vattnet. Valet att använda en tätare strumpa bedöms inte ha lett till någon bortfiltrering av PFAS i vattnet, då den initiala koncentrationen i vattnet ej skiljer sig nämnvärt mellan det första labbförsöket och det kompletterande labbförsöket, se tabell 13. I och med att det är koncentrationen PFAS i tunnan som används vid jämförelse har filterstrumpans eventuella effekt ingen påverkan på resultatet i labbförsöket.

Vattnet som användes vid kolonnförsöket förvarades i en tunna som stod svalt för att förutsättningarna för försöken skulle vara så lika som möjligt. Det finns dock en risk för att sammansättningen på vattnet förändras med tiden, då kolonnförsöken utfördes under förloppet av en vecka. Polyfluorerade ämnen kan omvandlas till perfluorerade ämnen över tid, vilket skulle kunna leda till en varierande initial koncentration för de olika försöken.

6.4 Metod

Under samtliga försök hälldes vattnet som provtogs över i olika kärl, samt att det droppade ned från kolonnerna i bägare, vilket leder till en luftning av vattnet. I och med att de perfluorerade ämnen som analyseras i försöket ej anses vara volatila bedöms detta förfarande ej påverka det slutliga resultatet.

6.4.1 Metod kolonnförsök

Kolonnförsöken utfördes manuellt, där vatten tillsattes i omgångar och dropphastigheten sattes till en ungefärlig hastighet på en droppe/sekund genom att ventilen i botten av kolonnen justerades för hand. Det var möjligt att anpassa dropphastigheten under försökets gång och på så vis få exponeringstiden lika för samtliga fyra kolonner, men den totala exponeringstiden skiljer sig något mellan de olika försöken. Det hände även under ett par tillfällen att kolonnen rann torr utan att det uppmärksammades, vilket leder till en minskad exponeringstid i det fallet. Syftet med kolonnförsöket var att få en jämförelse mellan de olika adsorbenterna och det bedöms vara uppnått med val av metod. Däremot skiljer sig utförandet mer åt mellan försöken med varierande pH, vilket innebär att resultatet vid jämförelse av pH-variation för en och samma adsorbent är mer osäkert. En förbättring av metoden skulle vara att använda kolonner med en automatisk och kontinuerlig tillförsel av vatten.

Invägning av adsorbenter, pH-mätning efter tillsats av HCl samt volym tillsatt vatten bedöms utföras med en hög noggrannhet. En möjlig felkälla är att tillsatsen av adsorbent till kolonnen utfördes på olika sätt. Vid ett par kolonnförsök fuktades adsorbenten otillräckligt, vilket kan ha lett till kvarstående torra områden och därmed en minskad exponerad yta på materialet.

6.4.2 Metod långtidsförsök

Försöken med förlängd exponeringstid utfördes vid två separata tillfällen. Det första skedde under det inledande labbförsöket och provtagning för en respektive 10 dagar skedde ur samma bägare. Vid provtagning efter en dag rördes bägaren om för att det extraherade vattnet skulle innehålla en proportionell andel adsorbent, för att förhållandet mellan vatten och adsorbent skulle vara samma i det fortsatta försöket. Det finns inga garantier för att metoden lyckades och det var särskilt svårt att extrahera GAC och AE då de tenderade att sjunka till botten direkt efter omrörning. Det andra försöket med en förlängd exponeringstid utgjordes av det kompletterande labbförsöket. Då användes två separata bägare för provtagning av de olika exponeringstiderna. Felkällan i detta försök är att adsorbenterna torv och grillkol som undersöktes kan variera i sammansättning mellan de olika bägarna. Det gäller särskilt torven, som består av ett mycket heterogent material.

Försöken med förlängd exponeringstid utfördes utan omrörning, vilket ledde till att GAC, torv och grillkol lade sig på ytan och till viss del på botten samt att AE lade sig på botten. För att

försäkra sig om att allt vatten exponeras för adsorbenten skulle omrörning eller skakning behövas.

6.5 Tillämpning och framtida studier

Torven visar lovande resultat vid en ökad exponeringstid. Vid ett eventuellt fullskaligt försök vore det därför intressant att använda torv och utforma försöket med en lång exponeringstid samt att använda färsk torv med relativt låg nerbrytningsgrad. För fortsatta undersökningar av grillkol föreslås en finare sönderdelning för att öka den specifika ytarean och därmed reningskapaciteten. Ytterligare försök med grillkol krävs för att undersöka effekten av en förlängd exponeringstid.

6.5.1 Fullskaligt reningsförsök på Vetlanda brandövningsplats

Resultatet från undersökningen av brandövningsplatsen i Vetlanda visar att det finns en hög förorening av PFAS i grundvattnet som måste åtgärdas. Resultat från labbförsöket kan användas i designen av ett reningsförsök på brandövningsplatsen. Vid ett fullskaligt försök vore det intressant att fortsätta undersökningen av torv och grillkol som potentiella adsorbenter och fokusera på en analys av livslängden på materialen. Vid ett sådant försök skulle de två naturliga materialen kunna fungera som separata förfilter med en kontinuerlig provtagning på utgående vatten i varje filter för att analysera livslängden på materialet. Och ett efterföljande filter innehållande en erkänt effektiv adsorbent, exempelvis GAC, skulle ge möjlighet att fortsätta undersökningen av de alternativa materialen samtidigt som livslängden på GAC förlängs och en tillräcklig rening av vattnet garanteras.

Livslängden på materialen är viktig i utredningen om det är kostnadsmässigt effektivt att använda torv eller grillkol som ett förfilter innan rening med exempelvis GAC. Den förbrukade adsorbenten kräver förbränning vid en temperatur runt 1 100°C, vilket är en process som är mycket kostsam. En kort livslängd på materialet kan därför leda till höga förbränningskostnader, trots att inköpskostnaden är låg.

6.6 Vi blickar framåt

Nyligen beslutades det i tingsrätten att kommuninvånarna i Kallinge har rätt till skadestånd från den kommunala dricksvattenproducenten. Det är en viktig och historisk dom då den ger ett erkännande av att förhöjda halter PFAS i kroppen anses vara en personskada, trots att det ännu inte gett upphov till någon skada. Däremot återstår frågan om vem som anses vara skadeståndskyldig för de föroreningar som personerna har blivit utsatta för. Det finns åsikter om att det borde vara förorenaren som betalar. Troligtvis är inte det sista ordet sagt i den här frågan och problematik kring PFAS fortsätter att vara ett högst aktuellt ämne.

7 Slutsats

Objektet Vetlanda brandövningsplats bedöms utgöra riskklass 1 enligt MIFO fas 2. På området har det påträffats halter långt över MKM för PFOS och bly i jord, samt höga halter av koppar. I grundvattnet har mycket höga halter PFOS och Σ PFAS11 uppmätts som i förlängningen kan utgöra en risk för Emån, som fungerar som direkt och indirekt vattentäkt samt är utpekad som ett Natura 2000- område och ett riksintresse ur naturvårdssynpunkt.

Rekommendationen är att det fortsatta arbetet utförs enligt den turordning som föreslås. Först bör föroreningen i jord med avseende på PFOS avgränsas i både yt- och djupled. Sedan rekommenderas en grundvattenpumpning med behandling tills föroreningsnivåerna når acceptabla nivåer. Slutligen föreslås en schaktsanering av de förorenade massorna, med efterföljande provtagning och kontrollprogram.

GAC liksom förväntat en mycket effektiv adsorbent som sticker ut i resultaten då den även effektivt renar PFAS11, något som ingen av de andra adsorbenterna lyckas med. AE av den här typen är ej designad för att ta hand om PFAS och uppvisar inga goda reningsresultat. Torv visar stor potential när det gäller försök med förlängd exponeringstid. Grillkol uppvisar relativt goda resultat för kolonnförsöket och varierande resultat vid försök med förlängd exponeringstid. För grillkol bör en större sönderdelning leda till förbättrade resultat.

8 Referenser

Publicerade

- Chen, Hong et al. (2009). Sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on oil and oil-derived black carbon: Influence of solution pH and [Ca²⁺]. *Chemosphere* 77:10, s. 1406–1411. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653509010510>.
- Dalahmeh, Sahar S (2019). *Capacity of biochar filters for onsite wastewater treatment: Removal of Phosphorous, Nitrogen and Patogens in Impregnated Biochar and Two-stage Biochar Filters under Variable Loading Conditions- Technical report*. SLU rapport 2019 :104. Uppsala: Sveriges Lantbruksuniversitet, s. 53.
- Franke, Vera, Philip McLeaf et al. (2019). Efficient removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: nanofiltration combined with active carbon or anion exchange. *Volume 5*, 2019:11, s. 1799–2060.
- Franke, Vera, Malin Ullberg et al. (2020). The Price of Really Clean Water: Combining Nanofiltration with Granular Activated Carbon and Anion Exchange Resins for the Removal of Per- And Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Drinking Water Production. *ACS ES&T Water*. URL: <https://doi.org/10.1021/acsestwater.0c00141>.
- Hansen, Mona C et al. (2010). Sorption of perfluorinated compounds from contaminated water to activated carbon. *Journal of Soils and Sediments* 10:179–185.
- Havs och vattenmyndigheten (2019). *Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter om klassificering och miljö kvalitetsnormer avseende ytvatten*. HVMFS 2019:25.
- Horst, John et al. (2018). Water Treatment Technologies for PFAS: The Next Generation. *Groundwater Monitoring & Remediation* 38, s. 13–23.
- McCleaf, Philip et al. (2017). Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests. *Water Research* 120, s. 77–87. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135417303251>.
- Naturvårdsverket (1999). *Metodik för inventering av förorenade områden*. 4918.
- (sept. 2009). *Riktvärden för förorenad mark. Modellbeskrivning och vägledning*. 5976.
- (29 juni 2016). *Torvutvinnings och torvanvändningens klimat- och miljöpåverkan*. NV-06808-15.
- (jan. 2019). *Vägledning om att riskbedöma och åtgärda PFAS- föroreningar inom förorenade områden*. 6871. Stockholm.
- Pettersson, Michael et al. (2015). *Preliminära riktvärden för högfloreerade ämnen (PFAS) i mark och grundvatten*. SGI Publikation 21. Linköping: Sveriges Geotekniska Institut.
- Poots, V. J. P., G. McKay & J. J. Healy (1976). The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents—I peat. *Water Research* 10:12, s. 1061–1066. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043135476900361>.
- Rahman, Mohammad Feisal, Sigrid Peldszus & William B. Anderson (2014). Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A

- review. *Water Research* 50, s. 318–340. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135413008518>.
- Robinson, Tim et al. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 77:3, s. 247–255. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852400000808>.
- Sahu, Omprakash & Nagender Singh (2019). *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology*, s. 367–416. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081024911000137>.
- Woodard, Steve, John Berry & Brandon Newman (2017). Ion exchange resin for PFAS removal and pilot test comparison to GAC. *Magasin* 2017.27: s. 19–27. URL: <https://doi.org/10.1002/rem.21515> (hämtad 2021-03-18).
- Yu, Qiang et al. (2009). Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study. *Water Research* 43:4, s. 1150–1158. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135408006027>.

Online

- Blekinge, SVT Nyheter (2020). *Detta har hänt i PFAS-skandalen*. SVT Nyheter. URL: <https://www.svt.se/nyheter/lokalt/blekinge/vad-ar-det-som-har-hant> (hämtad 2021-02-03).
- Kemikalieinspektionen (2020). *PRIOs kriterier för utfasningsämnen och prioriterade riskminskningsämnen*. URL: <https://www.kemi.se/prioguiden/start/prios-kriterier-for-utfasningsamnen-och-prioriterade-riskminskningsamnen> (hämtad 2021-03-11).
- (u.å.). *Högfluorerade ämnen – PFAS*. URL: <https://www.kemi.se/kemiska-amnen-och-material/hogfluorerade-amnen---pfas#h-Informationhosandramyndigheter> (hämtad 2021-01-20).
- Livsmedelsverket (u.å.). *Livsmedelsverket*. URL: <https://www.livsmedelsverket.se/produktion-handel--kontroll/dricksvattenproduktion/riskhantering-pfas-i-dricksvatten-egenfangad-fisk> (hämtad 2021-01-21).
- Norrvatten (u.å.). *Fakta om PFAS i dricksvatten*. URL: <https://www.norrvatten.se/dricksvatten/Dricksvattenkvalitet/pfas-i-dricksvatten/> (hämtad 2021-05-11).
- SGF (2015). *Åtgärdsportalen*. URL: <https://atgardsportalen.se/> (hämtad 2021-01-25).
- (2018). *Grundvattenpumpning och behandling- Fördjupning*. Åtgärdsportalen. URL: <https://www.atgardsportalen.se/metoder/jord/in-situ/grundvattenpumpning-och-behandling/gvpumpobeh-fordjupn> (hämtad 2021-01-26).
- SGU (2018a). *Alifater*. Åtgärdsportalen. URL: <https://www.atgardsportalen.se/foreningar/alifater> (hämtad 2021-01-26).
- (2018b). *Aromater*. Åtgärdsportalen. URL: <https://www.atgardsportalen.se/foreningar/aromater> (hämtad 2021-01-26).
- (2018c). *Metaller*. Åtgärdsportalen. URL: <https://www.atgardsportalen.se/foreningar/metaller> (hämtad 2021-01-26).

- SGU (2020a). *PAH*. Åtgärdsportalen. URL: <https://www.atgardsportalen.se/fororeningar/pah> (hämtad 2021-01-26).
- (2020b). *SGU kartvisare (brunnar)*. Sveriges Geologiska Undersökning. URL: <https://apps.sgu.se/kartvisare/kartvisare-brunnar.html> (hämtad 2021-01-29).

Opublicerade

- Brenntag Nordic AB (2011). *Norit row 0,8 supra*. [Faktablad].
- Honeywell Fluka (2017). *Activated charcoal norit row 0,8 supra*. [Faktablad]. (Hämtad 2021-05-26).
- Jönköpings län, Länsstyrelsen i (2006). *Bevarandeplan för Natura 2000- område Emån (västra)*. [Faktablad].
- Lanxess (2020). *Product information Lewatit MonoPlus TP 207*. [Faktablad].
- Naturvårdsverket (2020). *Branschlistan (2020)*. [Faktablad].