

Perfluoroktylsulfonat (PFOS) sin transport og binding i grunnvannets fluktuasjonszone og kapillærzone

Ingvild Haneset Nygård

Tekniske geofag

Innlevert: juli 2017

Hovedveileder: Bjørge Brattli, IGP

Medveileder: Kevin J. Tuttle, Norconsult

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Institutt for geovitenskap og petroleum

Oppgavebeskrivelse

Tittel: Perfluoroktylsulfonat (PFOS) sin transport og binding i grunnvannets fluktasjonsone og kapillærone.

Student: Ingvild Haneset Nygård

Hovedveileder: Bjørge Brattli

Medveileder: Kevin J. Tuttle

Oppgavebeskrivelse: Masteroppgaven vil basere seg på resultater fra labforsøk der det måles PFOS i både porevannet og det som er bundet til matriksen. Labforsøket skal gå i en periode slik at en tilnærmet likevektssituasjon oppnås. Hensikten er å måle forskjellen i bindingsforhold i tidevannssonen, der det er en større andel luftbobler i matriksen enn i en mett jord, samt teste om PFOS transporteres opp i kapillærsonen.

I tillegg vil oppgaven bestå av en teoridel som belyser dagens kunnskap om PFOS sin bindingskapasitet til jord/løsmasser i akviferer og i umettet sone. Det skal også gis en oversikt over dagens rensemetoder for PFOS i grunnen.

Forord

Masteroppgaven er obligatorisk for alle masterstudenter ved Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet (NTNU). Oppgaven gir 30 studiepoeng og teller 100 % av faget “TGB4935 Miljø/hydrogeologi”, som er den avsluttende delen av Tekniske Geofag sitt utdanningsløp. Oppgaven ble skrevet våren 2017 i samarbeid med Norconsult og en ekstern bedrift (anonymisert).

Jeg vil benytte anledningen til å takke Norconsult v/Kevin J. Tuttle og Vegard Kvisle for å gi meg muligheten til å skrive forprosjekt og masteroppgave for dem. Jeg vil også takke dem for uvurderlig hjelp til sandboksforøket.

Videre vil jeg takke Bjørge Brattli for god veiledning ved oppgaveskrivingen.

Jeg vil også takke Vibeke Brandvold for hjelp med divermålinger, Lars Været for kjerneprøvene, Sondre Gjengedal for inspirasjon til kjerneloggfremstillingen, Anita Spjøtvold, Elisabeth Ayres og Gunnar Vistnes for hjelp på laboratoriet.

Til slutt vil jeg takke familien min, kollektivet og studievennene mine på lesesalen for god motivasjon gjennom perioden med oppgaveskriving.

Trondheim, 02.07.2017

Ingvild Haneset Nygård

Sammendrag

Perfluoroktylsulfonat (PFOS) har unike fysisk-kjemiske egenskaper gjør at den har blitt brukt i blant annet brannslukningsskum på grunn av sine termiske egenskaper og som impregneringsmiddel fordi den er olje- og vannavstøtende. Molekylet består av en hydrofob og oleofob fluorkarbonkjede (C8) og en hydrofil funksjonell gruppe (SO^{3-}), og er overflateaktivt. PFOS er motstandsdyktig mot nedbrytning, kan transporteres langt, bioakkumuleres og er toksisk. Den er funnet i prøver fra mennesker, dyr, vann, luft og jord over hele verden.

Litteratursøket så på ulike faktorer som påvirker "skjebnen" til PFOS. PFOS interagerer med mineraloverflater, andre PFOS-molekyler, organisk materiale og andre forurensninger. Disse interaksjonene påvirkes av løsningskjemien (pH og ionestyrke) og mineralsammensetningen i matriksen. Disse parameterne er stedsspesifikke, og gjør at fordelingskoeffisienten, K_d , til slutt avhenger av og uttrykker hvordan disse faktorene samspiller. Bindingsmekanismene domineres av elektrostatiske tiltrekkende/frastøtende interaksjoner og hydrofobe interaksjoner. Forskere har senere kommet med en teori om at den hydrofobe effekten egentlig kommer av luftbobler på overflaten til adsorbentene og PFOS sin favorisering av grensesjiktet mellom luft og vann.

PFOS er dyrt og vanskelig å rense fra grunnen og grunnvannet. De vanligste måtene å behandle forurensede områder på, er å grave ut masser og frakte til deponier eller bruke "pump and treat"-metoden for å rense grunnvannet. Disse metodene fjerner PFOS, og det må legges til et forbrenningssteg med temperaturer over 1000 °C for å destruere molekylene. Sonokjemisk behandling ødelegger også PFOS. Alternative kortkjedete forbindelser som f.eks. perfluorbutansulfonylfluorid (PBSF) brukes istedenfor PFOS, men har senere vist seg å være like persistente.

Resultater fra laboratorieforskene viser at K_d -verdien øker i tidevannssonen i forhold til mettet sone. Det skjer en oppsamling av PFOS-molekyler både i porevannet og på mineraloverflatene øverst i tidevannssonen. Dette støtter luftbobleteorien om fordelingen av PFOS i grunnen. De kapillære kreftene trekker PFOS oppover i den kapillære sonen og øker dermed retardasjonen. Resultatene viser også at K_d -verdien varierer innad i umettet sone, og må tas hensyn til ved dimensjonering av renseanlegg. En videre studie kan ta for seg hvordan PFOS sin tendens til å akkumulere på grenseflaten mellom luft og vann kan utnyttes ved rens tiltak. Det bør også studeres hvordan kjerneprøver og K_d -verdien varierer i umettet sone under feltforhold.

Abstract

Perfluorooctanesulfonate (PFOS) has unique physical-chemical properties which makes it applicable in aqueous film forming foam due to thermal resistance and as impregnation due to its oil and water repellency. The molecule consists of a hydrophobic and oleophobic fluorocarbon chain (C8) and a hydrophilic functional group (SO_3^-), and behaves like a surfactant. PFOS is persistent, bioaccumulative, toxic and has the ability to be transported far. It is found in samples from humans serums, animals, water, atmosphere and in soil worldwide.

This literature search studied different factors that affect the fate of PFOS. PFOS interacts with mineral surfaces, other PFOS-molecules, organic matter and co-contaminants. These interactions are affected by the solution chemistry (pH and ionic strength) and the mineral composition of the matrix. The different parameters are site specific, which makes the partition coefficient, K_d , dependent of and express how these factors interacts. The sorption mechanisms are dominated by the electrostatic attractive/repulsive interactions and the hydrophobic effect. Recently, researchers has hypothesized that the role of air bubbles on the surface to the adsorbents causes the hydrophobic effect, because of PFOSs' affinity to sorb on the air/water interface.

PFOS is both expensive and difficult to remove from the soil and groundwater. The most common options used include soil excavation to landfill or the use of "pump and treat"-method. These techniques only remove PFOS, and makes a need for an incineration step with temperatures above 1000 °C to destruct the compounds. Sonochemical treatment also destroy PFOS. Shorter chained compounds like perfluoro-1-butanesulfonyl fluoride (PBSF) has been used as an alternative to PFOS, but have recently been reported to be just as persistent as PFOS.

Results from the experiments in this study indicates that the K_d -value increases in the tidal zone compared to the saturated zone. PFOS accumulates in both pore waters and on the mineral surfaces in the upper part of the tidal zone. This supports the air bubbles theory concerning the partition of PFOS subsurface. PFOS is drawn upward to the capillary zone due to capillary forces and increases the retardation. Results also indicates that the K_d -value varies within the saturated zone, and must be considered while dimensioning treatment plants. Further research on how PFOSs' tendency of favoring the air/water interface and how to make this an advantage should be studied, as well as the variation of K_d -values within the unsaturated zone from core samples.

Innholdsfortegnelse

Oppgavebeskrivelse	i
Forord	ii
Sammendrag	iii
Abstract	iv
Innholdsfortegnesle	v
Figurliste	ix
Tabell-liste	xiii
Nomenklatur	xv
1 Bakgrunnskapittel	1
1.1 Bakgrunn for masteroppgaven	1
1.1.1 Problemformulering	2
1.1.2 Litteratursøk	2
1.2 Forundersøkelser	2
1.3 Formål med masteroppgaven	2
1.4 Tilnærminger til punkt 1 - 5	3
1.5 Oppgavestruktur	4
2 Generelt om PFOS, binding, sorpsjon, transport og rensemetoder	7
2.1 Hva er PFOS og hvordan er utbredelsen?	7
2.1.1 Identitet og struktur	7
2.1.2 Produksjon	9
2.1.3 Reguleringer og POP	11
2.1.4 Fysisk-kjemiske egenskaper	13

2.1.5 Toksisitet	16
2.1.6 Utbredelse av PFOS i miljøet og hvor det er å finne	18
2.2 Bindingskapasitet - teori, bindingsmekanismer og sorpsjon i ulike miljøer	21
2.2.1 Bakgrunnsteori: tensider, miceller, sorpsjonsisotermer, kjedelengde og kinetikk	22
2.2.2 Fordelingskoeffisienten, K_d , og påvirkning av organisk materiale	30
2.2.3 Påvirkning av binding i grunnen: bindings- og interaksjonsmekanismer, løsemiddel, porøse medier og andre forurensninger	35
2.3 Transport - teori og modellering	56
2.3.1 Massetransport - teori	56
2.3.2 Modellering	58
2.4 Rensemetoder og behandling av PFOS	58
2.4.1 Metoder for å behandle og rense grunnen	58
2.4.2 Nedbrytning av PFOS	62
2.4.3 Oppsummering	64
2.4.4 Alternativer til PFOS	65
2.5 Anbefalinger til videre arbeid	66
3 Metoder	67
3.1 Instrumenter/installasjoner:	67
3.1.1 Vann-nivåmålinger:	67
3.1.2 Slangesystem:	69
3.1.3 Prøvetakingsinstrument:	70
3.1.4 Andre installasjoner:	72
3.2 Sedimentegenskaper og parameterundersøkelser:	72
3.2.1 Sedimentegenskaper:	72
3.2.2 Parameterundersøkelser:	74
3.3 Praktisk utførelse:	76
3.3.1 Sandforsøket	77
3.3.2 Kjerneprøver fra felt	79

4 Resultater	81
4.1 Instrumenter/installasjoner:	81
4.1.1 Vann-nivåmålinger:	81
4.1.2 Slangesystem:	83
4.1.3 Prøvetakingsinstrument:	83
4.2 Sedimentegenskaper og parameterundersøkelser:	83
4.2.1 Sedimentegenskaper:	83
4.2.2 Parameterundersøkelser:	87
4.3 Praktisk utførelse:	93
4.3.1 Sandboksforsøket:	93
4.3.2 Kjerneprøver	97
5 Diskusjon	101
5.1 Øker K_d i tidevannssonen kontra mettet sone?	101
5.1.1 Sandboksforsøket	102
5.1.2 Kolonneforsøkene	102
5.1.3 Laboratorie- og feltforhold	103
5.1.4 Sammenheng med annen litteratur og andre fagretninger	104
5.1.5 Rensetiltak	105
5.2 Kan PFOS bli trukket opp i kapillærsonen?	105
5.2.1 Sandboksforsøket	106
5.2.2 Laboratorie- og feltforhold	106
5.2.3 Sammenheng med annen litteratur og andre fagretninger	107
5.3 Kan forsøket gi K_d for tidevannssonen og i kapillærsonen?	107
5.3.1 Sandboksforsøket	107
5.3.2 Sammenheng med annen litteratur og andre fagretninger	108
5.4 Mønsteret av PFOS-konsentrasjonen i kjerneprøvene kontra i sandboksen	108
5.4.1 Kjernelogger fra felt	108
5.4.2 Kjernelogger og sammenheng med sandboksforsøket	109
5.4.3 Tidevannssonen i felt	109

5.4.4	Laboratorie- og feltforhold	110
5.5	Hvordan kan dette redusere usikkerheter i rens tiltak i felt?	110
5.5.1	Effektivitet og ressursbruk	110
5.5.2	K_d -variasjon innad i umettet sone	110
5.5.3	Laboratorie- og feltforhold	111
5.6	Kritisk refleksjon og feilkilder	111
6	Konklusjon	115
6.1	Konklusjon fra laboratoriedelen	115
7	Anbefalinger til videre arbeid	117
	Referanseliste	119
A	Appendix A - Utfyllende teori og supplerende figurer	1
A.1	Zeta-potensialet og “Zero point of charge”	1
A.2	Hydraulisk konduktivitet, K	1
A.3	Diverse	3
A.4	Kapillærsonen	3
A.5	Tidevann	4
A.5.1	Tidevanns- og kapillærsonen i sandbøksforsøket	4
B	Appendix B - Tabeller	11

Figurliste

2.1	Kjemisk struktur over ulike PFCer	8
2.2	Figur over nedbrytning av POSF ved ECF-prosessen	10
2.3	Estimert POSF-produksjon mellom 1970-2000	11
2.4	Negativt ladd PFOS-molekyl	15
2.5	PFOS sin kjemiske struktur	16
2.6	Spredning av PFAS til miljøet	19
2.7	En skjematisk figur over et tensid med en hydrofil og en hydrofob del	22
2.8	Oppbyggingen av en sfærisk micelle og sammenhengen med pakningsparamete- ren CPP	25
2.9	Ulike aggregatstrukturer og pakningsparametere	25
2.10	Tensider som danner hemi-miceller, miceller og lag	26
2.11	Innstilling av likevekt med tiden	29
2.12	Illustrasjon av elektrostatisk tiltrekning og frastøtning ved ulike situasjoner i ad- sorpsjonsprosessen	37
2.13	Hydrofobe interaksjoner i adsorpsjonsprosessen	38
2.14	Et avgassingsforsøk som viser at PFOS-molekylene adsorberes ved hjelp av luft- bobler	39
2.15	Illustrasjon av 3 typer interaksjoner som er med på å endre total fri energi	41
2.16	Sorpsjon på aktivert karbon	43
2.17	Sorpsjon på ionebytteharpiks	43
2.18	PFOS-molekyler som adsorberes ved hjelp av luftbobler på PAC	44

2.19 Ulike prosesser som kan oppstå under sorpsjon av PFAAer i områder som også er AFFF-forurensset	48
2.20 Ulike isotermer for studien til Johnson, Anschutz, Smolen, Simcik & Penn (2007) ved fire ulike sedimenter	51
2.21 PFOS i umettet sone	55
2.22 Illustrasjon over hvordan dispersjon blir påvirket av ulike faktorer som porestorelse, lengde på strømningsveien og friksjon	57
3.1 Observasjonsrør	68
3.2 Illustrasjon over bunnen av sandboksen	69
3.3 Illustrasjon over ulike nivåer lysimetrene ble satt ned i	71
3.4 Hvordan et lysimeter ser ut	71
3.5 Kolonnetestoppsettet for å finne mettet K_d	75
3.6 Sandboksen	77
3.7 Kjerneprøvepunkter	80
4.1 Observasjonsbrønner og observert vann-nivå	82
4.2 Siktekurven til blandesanden	86
4.3 Graf over PFOS-konsentrasjon mot porevolum ved umettet kolonne	90
4.4 Graf over C/C_0 -forholdet mellom INN-konsentrasjonen og UT-konsentrasjonen mot porevolum ved umettet kolonne	91
4.5 Graf over PFOS-konsentrasjon mot porevolum ved mettet kolonne	91
4.6 Graf over C/C_0 -forholdet mellom INN-konsentrasjonen og UT-konsentrasjonen mot porevolum ved mettet kolonne	92
4.7 Graf over INN-konsentrasjonen og UT-konsentrasjonen mot tid ved sandboksfor-søket	94
4.8 Sandboksen med konsentrasjonen av PFOS fra porevannet og sedimentene, samt K_d og R i de ulike nivåene	96
4.9 Forklaringsoversikt over tolking av kjernene	97
4.10 Kjernelogg for kjerneprøvepunkt 54B	98
4.11 Kjernelogg for kjerneprøvepunkt 54C	99

FIGURLISTE

4.12 Kjernelogg for kjerneprøvepunkt 70D	100
4.13 Bilde av kjernene 54B, 54C og 70D	100
A.1 Tidevannssonen og kapillærsonen i forbindelse med sandboksforøket	5
A.2 Figuren viser vannstand og beregnet tidevann ved Kjevik Lufthavn	5
A.3 Peristaltisk pumpe	6
A.4 Diverdata	7
A.5 Utstrekningen av det elektriske dobbel laget og zeta-potensialet	8
A.6 Diver	9

Tabell-liste

2.1	Fysisk-kjemiske egenskaper for PFOS	14
2.2	Halveringstid hos mennesker, aper, rotter og mus	17
2.3	Fordelingskoeffisienter (K_d og K_{OC}) fra studien til Johnson et al. (2007)	31
2.4	Fordelingskoeffisienter (K_d og K_{OC}) og ulike typer sedimenter	34
2.5	Retardasjon	50
4.1	Petrografisk analyse	84
4.2	Tetthet	84
4.3	Tabell for siktekurven	85
4.4	Siktegjennomgang	86
4.5	Porøsitesforsøk	87
4.6	Resultater av PFOS-konsentrasjonen i porevannet fra umettet kolonneforsøk	89
4.7	Resultater av PFOS-konsentrasjonen i sandprøvene fra umettet kolonneforsøk, K_d og retardasjonsfaktoren	90
4.8	Resultater av PFOS-konsentrasjonen i porevannet fra mettete kolonneforsøk	90
4.9	Resultater av PFOS-konsentrasjonen i sandprøvene fra mettete kolonneforsøk, K_d og retardasjonsfaktoren	90
4.10	Mengden PFOS som var igjen i sandboksen etter endt forsøk	95
4.11	Resultater fra sedimentprøvene ved ulike nivå i sandboksen	95
4.12	Resultater fra porevannet trukket ut av lysimeterene i sandboksforsoeket	96
4.13	Verdiene av fordelingskoeffisienten og retardasjonen ved ulike nivåer i sandboksen	96
B.1	Kinetikk	12

TABELL-LISTE

B.2	Porøsitetsforsøk	13
B.3	Prøvestørrelser for sikting av vaskede masser	13
B.4	Kumulativ fordeling til siktekurven for blandesanden	13
B.5	Heliumporøsitet	14
B.6	Porøsitetsintervall for ulike sedimenter	15
B.7	Inn-konsentrasjoner til umettet kolonneforsøk, vannanalyse nr.1 (Kol1 Inn1) . . .	15
B.8	Inn-konsentrasjoner til umettet kolonneforsøk, vannanalyse nr. 2 (Kol1 Inn2) . . .	15
B.9	Inn-konsentrasjoner til mettet kolonneforsøk, vannanalyse nr. 1 (Kol2 Inn1)	15
B.10	En oversikt over noen ZPC-verdier for ulike mineraler	16
B.11	C-koeffisient for hydraulisk konduktivitet til Hazen's metode	16

Nomenklatur

3M The 3M Company, the Minnesota Mining and Manufacturing Company

AFFF Aqueous film forming foams

AOP Avansert oksidasjonsprosesser

ASH "Air-sparged hydrocyclone"

ATSDR Agency for Toxic Substances and Disease Registry

BC Svart karbon

CEC Kationeutbyttekapasitet

CMC Kritisk micellekonsentrasjon

CNT Karbon-nanorør

CPP Pakningsparameteren

DD Dodekan

DER Department of Environment Regulation

DO Løst oksygen

ECF Elektrokjemisk fluorering

EDL Det elektriske dobbeltlaget

FC Fluorkjemikalier

GAC Granulær aktivert karbon

HA Humussyre

HF Flussyre

KLIF Klima- og forurensningsdirektoratet

LRTP Long-Range Transport Potential

MBR Membranbioreaktor

NAPL Non Aqueous Phase Liquid

NF Nanofiltrering

NOM Naturlig organisk materiale

NTNU Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet

OAT Organisk aniontransportører

OECD Organisation for Economic Co-operation and Development

PAC Pulverisert aktivert karbon

PAH Polysykliske aromatiske hydrokarboner

PBSF Perfluorbutansulfonylfluorid

PCB Polyklorerte bifenyler

PFAA Perfluoralkylsyre

PFC Per- og polyfluoreerte forbindelser

PFCA Perfluorkarboksylysyrer

PFHxS Perfluorheksansulfonsyre

PFSA Perfluorsulfonsyrer

PFOA Perfluorert oktansyre

PFOS Perfluoroktylsulfonat / perfluoroktansulfonsyre

PH_xSF Perfluorheksansulfonylfluorid

POP Persistente organiske forurensninger

POV Bestandigheten

POSF Perfluoroktanfluorid

PRB Permeable Reaktive Barrierer

PZC Point of zero charge

RO Revers osmose

SDS Natriumdodekylsulfat

AO Amfotært n,n dimetyldodekylamin n-oxid

TCE Trikloretylen

XRD X-ray diffraction

UNEP United Nations Environment Programme

US EPA United States Environmental Protection Agency

Kapittel 1

Bakgrunnskapittel

1.1 Bakgrunn for masteroppgaven

Per- og polyfluorerte forbindelser (PFC) er antropogene kjemiske forbindelser som på grunn av sine fysisk-kjemiske egenskaper har blitt brukt i mange ulike produkter de seks siste tiårene ([Lindstrom, Strynar & Libelo, 2011](#)). Blant PFCene er perfluoroktansulfonsyre (PFOS) mye brukt på grunn av sin kjemiske stabilitet og egenskaper. Eksempler på slik bruk er i produkter som impregneringsmiddel, brannslukningsskum og som tensider. Stabiliteten og motstanden mot naturlig nedbrytning utgjør en fare mot miljøet ved spredning og bioakkumulering. Miljøgiften er registrert i prøver fra luft, vann, jord, dyr og mennesker over hele verden og utgjør en bekymring blant annet på grunn av sin toksisitet ([Giesy & Kannan, 2002](#)).

Masteroppgaven er formulert i samarbeid med Norconsult og en ekstern bedrift (anonymisert) våren 2017. Studien er utarbeidet som et resultat av at tidligere rensertiltak for PFOS ikke har fungert like effektivt som forventet. Dette er blant annet nevnt i litteratur fra [Vecitis, Park, Cheng, Mader & Hoffmann \(2009\)](#); [Guelfo \(2013\)](#). På grunn av PFOS sine unike egenskaper, har det vært vanskelig å rense grunnen med konvensjonelle metoder ([Vecitis et al., 2009](#)). De beste behandlingsmetodene er gjerne kompliserte og dyre ([Pancras, Schrauwen, Held, Baker, Ross & Slenders, 2016](#)). Dette tyder kanskje på at forskerne ikke har fullt ut forstått hvordan miljøgiften faktisk oppfører seg?

1.1.1 Problemformulering

Observasjoner fra tidligere renseanlegg (anonymisert kilde, 2017) viser at konsentrasjonen synker ved økende avstand til punktkilden. En naturlig forklaring på dette er spredning ved dispersjon (Fetter, 2001). Senkningen er derimot så stor at PFOS, i tillegg til dispersjon, må retarderes på andre måter.

En studie som viser at luftbobler bidrar til økt adsorpsjon av PFOS (Meng, Deng, Lu, Du, Wang, Huang, Wang, Yu & Xing, 2014) har ført til en idé om at PFOS kan bli opplagret i umettet sone ved tidevannsfluktuasjon.

1.1.2 Litteratursøk

Teoridelen til masteroppgaven er et litteratursøk, som tar sikte på å gi en generell beskrivelse av PFOS, hvordan den oppfører seg og transporteres i grunnen og ulike behandlingsmetoder for å rense grunnen. Det utføres stadig nye forsøk på PFOS og tidligere data og resultat må dermed oppdateres med ny informasjon (Klima- og forurensningsdirektoratet [KLIF], 2010).

Litteratursøket tok utgangspunktet i relevante temaer fra artikler funnet på Oria.no og Google Scholar. Utenom dette har ulike fagbøker blitt benyttet for å supplere teorien.

1.2 Forundersøkelser

Det er lagd en modell i 2 - D SEEP, som skal simulere PFOS-transporten i tidevannssonen og kapillærsonen. Denne modelleringen gir grunnlag for bestemmelse av antall uker det er antatt at forsøket må bruke for å oppnå likevekt.

Det er tatt kjerneprøver fra feltområdet som vil sammenliknes med resultater fra laboratorieforsøket.

1.3 Formål med masteroppgaven

Den første delen av masteroppgaven skal bestå av et litteratursøk som skal gi viktig bakgrunnskunnskap om PFOS. Denne teoridelen er samlet for å gjøre kunnskap om miljøgiften tilgjengelig

og er nødvendig for den helhetlige forståelsen. Derfor vil store deler av teorikapittelet ikke direkte støtte opp under de utførte laboratorieundersøkelsene til masteroppgaven, men vil være et uavhengig supplement.

Laboratorieundersøkelsene som utføres i forbindelse med masteroppgaven skal belyse følgende punkter:

1. Øker K_d i tidevannssonen kontra mettet sone?
2. Kan PFOS bli trukket opp i kapillærsonen?
3. Kan forsøket gi K_d for tidevannssonen og i kapillærsonen?
4. Finner man samme mønster av PFOS-konsentrasjon i kjernene fra Kjevik som man gjør i sanden i boksforsøket?
5. Hvordan kan dette redusere usikkerheter i rensetiltak i felt?

1.4 Tilnærminger til punkt 1 - 5

Laboratorieforsøket vil utføres ved et boksforsøk med sand fra Svelviksand AS under kontrollerte betingelser. To peristaltiske pumper skal pumpe vann inn og ut av sandkassen i sykluser á 12 timer for å simulere tidevannet.

1. Øker K_d i tidevannssonen kontra mettet sone?

Dersom likevekt i systemet oppnås, vil uttak av vannprøver og jordprøver fra ulike nivåer i tidevannssonen gi grunnlag for å beregne K_d . Mettet K_d for forsøkssanden vil bestemmes ved kolonnetesting.

2. Kan PFOS bli trukket opp i kapillærsonen?

Uttak av vann- og jordprøver fra kapillærsonen i ulike nivåer vil gi direkte svar på konsentrasjoner av PFOS i denne sonen. En massebalanse vil beregnes i vann og i de forskjellige jordsonene.

3. Kan forsøket gi K_d for tidevannssonen og i kapillærsonen?

Ja, dersom punkt 1. og 2. får realistiske resultater vil forsøket kunne gi K_d for tidevannssonen og i kapillærsonen.

4. Finner man samme mønster av PFOS-konsentrasjon i kjernene fra Kjevik som man gjør i sanden i boksforsøket?

Kjerneneprovne er hentet fra brannslukningsøvingsfelt 2 (BØF 2) på Kjevik og vil analyseres i samme sjikt i forhold til grunnvannsspeilet og vil sammenlignes med tilsvarende prøver fra labforsøket.

5. Hvordan kan dette redusere usikkerheter i rensetiltak i felt?

Laboratorieforsøket vil gi svar på om man kan regne med opplagring av PFOS i umettet sone ettersom PFOS-plumen beveger seg ut fra kildeområdet på brannslukningsøvingsfeltet og mot Topdalselva. Svaret kan være at det skjer betydelig opplagring i umettet sone eller at det ikke skjer nevneverdig opplagring.

Uansett svaret på dette spørsmålet vil usikkerhetene forbundet med rensetiltak på grunnvannet ved Kjevik bli mindre. Dette vil også øke forståelse av adsorpsjon av PFOS i umettet sone. Denne kunnskapen vil kunne ha overføringsverdi til andre lufthavner der rensetiltak for PFOS vurderes.

1.5 Oppgavestruktur

Masteroppgaven har et innledende kapittel som tar for seg bakgrunnen til masteroppgaven ([kapittel 1](#)). Videre er den bygd opp av et teorikapittel ([kapittel 2](#)) som tar for seg hva PFOS er og hvordan utbredelsen er. Kapitlet inkluderer identitet og struktur, produksjon, reguleringer, fysisk-kjemiske egenskaper, toksisitet og utbredelse i miljøet, bindingskapasiteten for PFOS, bindingsmekanismer og sorpsjon i ulike miljøer, samt massetransport. Kapitlet avslutter med en oversikt over ulike rensemetoder og behandling av PFOS.

Påfølgende kapitler ([3](#), [4](#) og [5](#)) vil ta for seg metoder, resultater og diskusjon i forbindelse med boks- og kolonneforsøkene. Dette inkluderer instrument- og installasjonsbeskrivelser, sedimentegenskaper og parameterundersøkelser og praktisk utførelse. [Kapittel 5](#) vil diskutere de

fem innledende hypotesene og ulike feilkilder.

Til slutt følger en konklusjon og anbefaling til videre arbeid i kapittel 6 og 7.

Kapittel 2

Generelt om PFOS, binding, sorpsjon, transport og rensemetoder

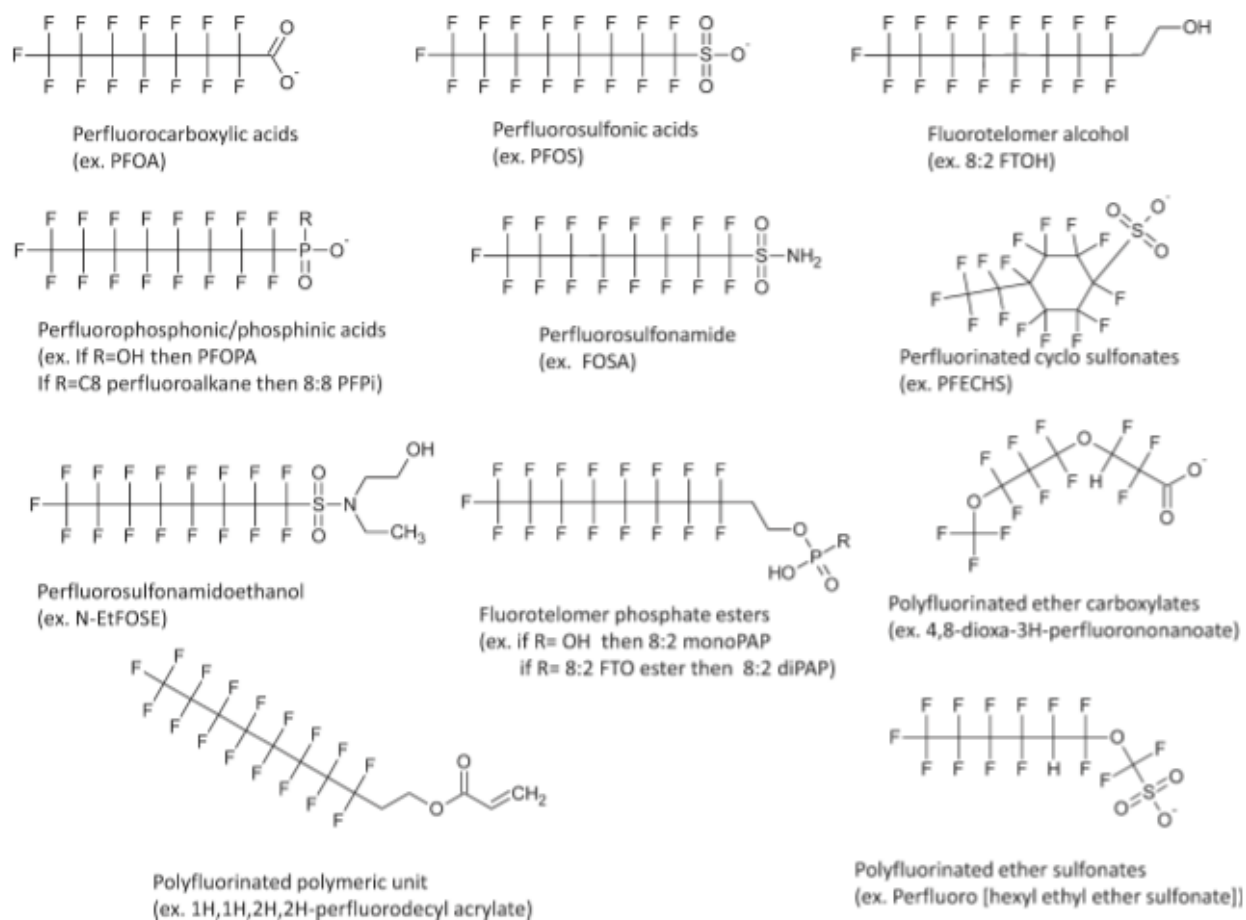
For å kunne forutsi hvordan en miljøgift vil oppføre seg i grunnen, må det være tilstede en grunnleggende bakgrunnskunnskap om hvordan molekylet er bygd opp, ulike egenskaper den har og de forskjellige prosessene som påvirker konsentrasjonsfordelingen mellom vannfasen og fast fase. Dette er noen av hovedpunktene i dette kapitlet, i tillegg til transportteori og -modellering, samt en oversikt over ulike rensemetoder og behandlingsmetoder av PFOS.

2.1 Hva er PFOS og hvordan er utbredelsen?

2.1.1 Identitet og struktur

PFC-kjemikalier er overflateaktive substanser og tilsettes ulike materialer for å senke overflatespenningen eller for å gjøre en overflate olje- og vannavstøtende. Disse surfaktantene har lenge blitt brukt i brannslukningsskum (AFFF - aqueous film forming foams) fordi de blant annet kan slukke brennende olje og flydrivstoff. Per- og polyfluorerte forbindelser er bygget opp av en perflourert alkylkjede der hydrogenatomene har blitt erstattet med fluoratomer (KLIF 2010). De fluorerte alkylkjedene er hydrofobe og varierer i lengde der 4 til 16 karbonatomer er det vanligste. Forbindelsene består også av en hydrofil, organisk funksjonell gruppe, R, som gjør at den generelle formelen bli $F(CF_2)_xR$ (KLIF 2010). De to vanligste PFC-sammensetningene er

perfluorkarboksylysyrer (PFCA) med generell formel $F(CF_2)_xCOOH$ og perfluorsulfonsyrer (PFSA), på formen $F(CF_2)_xS(O_3)H$. PFCA og PFSA er sterke syrer som blir ionisert ved at de mister et proton (KLIF, 2010). De siste tiårene har molekylere fra PFCA- og PFSA-gruppene blitt satt i søkelyset fordi de langkjedete molekylene er motstandsdyktige mot nedbrytning, har evne til å transporteres langt og bioakkumuleres i næringskjeden (Gomis, Wang, Scheringer & Cousins, 2015). Flere av disse PFC-molekylene ansees som farlige for miljøet. Fra PFSA-gruppen er perfluoroktylsulfonat (PFOS) med den kjemiske formelen $F(CF_2)_8S(O_3)H$ en av de mest studerte substansene. Fra PFCA-gruppen er det perfluorert oktansyre (PFOA) med formel $F(CF_2)_7COOH$ som er mye forsket på (KLIF, 2010). Figur 2.1 viser en oversikt over forskjellige PFC-molekyler som viser navn, forkortelse og strukturen til et utvalg av PFC-molekyler.



Figur 2.1: Figuren viser hvordan den kjemiske strukturen til de forskjellige molekylene ser ut. Figuren er hentet fra Lindstrom et al. (2011) på side 7955.

Figur 2.1 viser at fluoratomer har erstattet flere hydrogenatomer i polyfluorerte hydrokar-

boner, som for eksempel telomere alkoholer, mens alle hydrogenatomene har blitt erstattet av fluoratomer hos PFOS og PFOA. En annen observasjon fra figur 2.1 viser at PFOS består av en perfluoralkylkjede med åtte karbonatom og en funksjonell sulfonatgruppe på enden (Lindstrom et al., 2011). Teflon® og Gore-Tex® er eksempler på materialer som bruker fluorkarbonmolekyler (Riess, 2005).

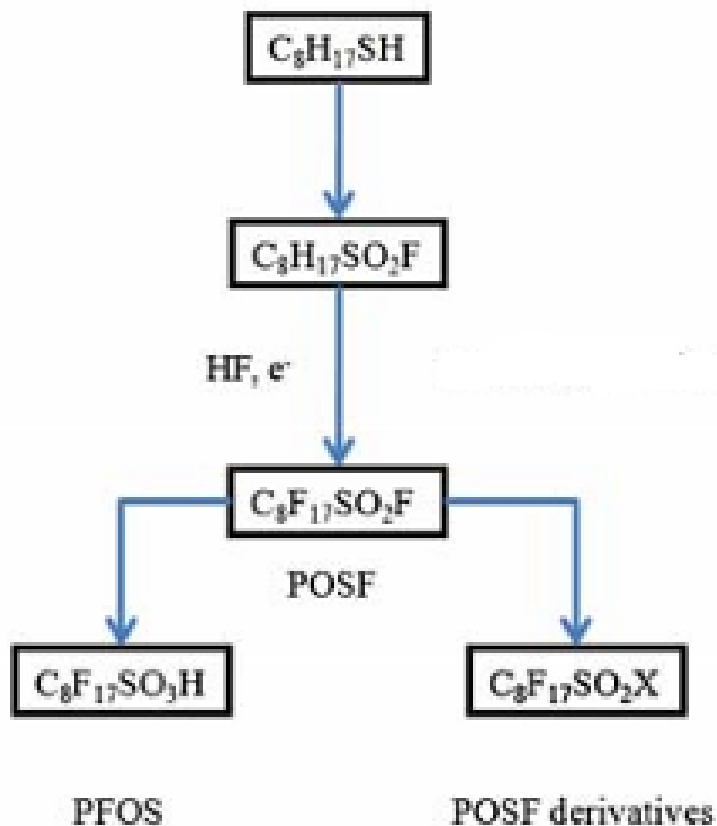
2.1.2 Produksjon

De to vanligste måtene å fremstille fluorerte substanser på er ved elektrokjemisk fluorering (ECF) eller ved telomerisasjon (Buck, Franklin, Berger, Conder, Cousins, de Voogt, Jensen, Kannan, Mabury & van Leeuwen, 2011; Moody & Field, 2000).

ECF-prosessen

ECF-prosessen går ut på at det løse stoffet blir fluorert i flussyre (HF) før en elektrolyse fører til at H-atomer byttes ut med F-atomer (Buck et al., 2011). ECF-prosessen danner perfluoroktanfluorid (POSF) med formel $C_8F_{17}SO_2F$ fra $C_8H_{17}SO_2F$. POSF behandles og degraderes videre til PFOS, sulfonamider og andre derivater, se figur 2.2.

Produksjonsprosessen fører til at karbonkjedet rearrangeres og resulterer i at molekylet kan bli lineært eller forgrenet (Buck et al. (2011)). I tillegg kan det bli dannet både par- og oddetalls karbonkjeder. Til tross for at fremstillingsprosessen danner et lite antall PFC-molekyler og mange sideprodukter, ble den mye benyttet på grunn av de lave kostnadene til elektrisitet og HF-reagenten, som gjorde den til en relativt billig prosess (Moody & Field, 2000). 3M Company brukte ECF-prosessen til fremstilling av PFOS frem til utfasingen mellom 2000-2002. Etter utfasingen brukes ECF-prosessen til alternative produkter basert på perfluorobutan (Buck et al., 2011). På grunn av at perfluorerte karbonkjeder som dannes i ECF-prosessen eksisterer i både par- og oddetall og er lineære, forgrenet eller sykliske kjeder, påpeker Moody & Field (2000) at disse isomerene kan spores tilbake til bedrifter som har brukt ECF-prosessen.



Figur 2.2: Figuren viser at ECF-prosessen bryter POSF ned til PFOS. Figuren er modifisert og er hentet fra [Buck et al. \(2011\)](#) på side 518.

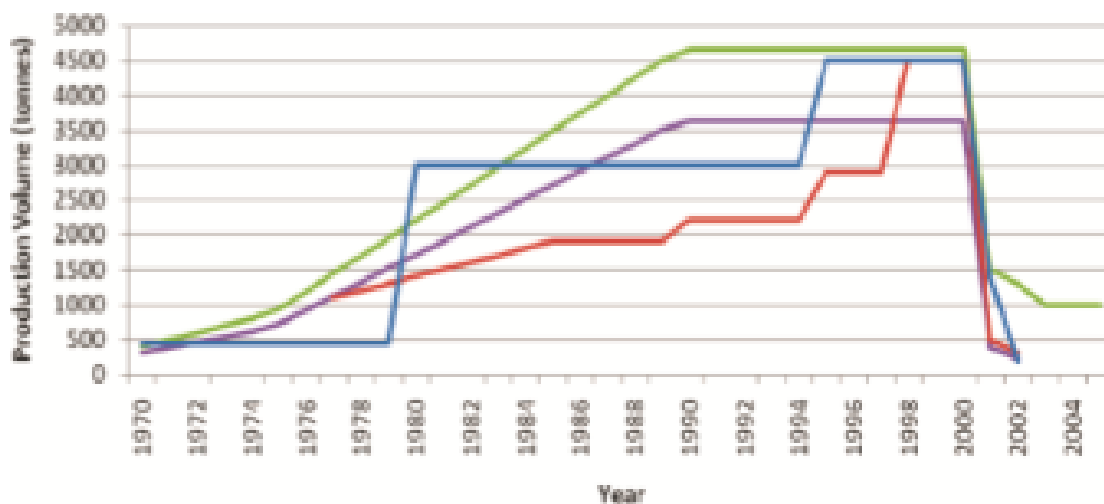
Telomerisasjonsprosessen

Telomerisasjonsprosessen går ut på at en reaksjon mellom telogen (perfluoretyljodid, $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{I}$) og taxogen (perfluoretylene, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$) danner et lineært perfluorert jodid med et partall antall karbonatomer i strukturen, i motsetning til ECF-prosessen som både danner par- og oddetallskjeder. Disse molekylene danner utgangspunktet til perfluorerte molekyler ([Lindstrom et al., 2011](#)).

Estimert produksjon

Den estimerte POSF-produksjonen gir en indikasjon på hvor mye PFOS som har blitt produsert. Den totale globale POSF-produksjonen mellom 1970 og 2002 har [Paul, Jones & Sweetman \(2008\)](#) estimert til å være 96 000 tonn. Estimatenes er gjort på bakgrunn av offentlig publisert informasjon. Utslippet til luft og vann mellom 1970 og 2012 ble estimert til å være 45 250 tonn.

3M Company har stått for mesteparten av POSF-produksjonen fra 1949 til 2002, i tillegg til at det har vært andre mindre produsenter i Europa og Asia. I 2000 stod 3M for rundt 78 % av den totale globale POSF-produksjonen på 4650 tonn. I figuren under (figur 2.3) har Paul et al. (2008) gjen-gitt forskjellige estimat på hvor mye POSF som er produsert. Produksjonen økte frem til 1990 før den holdt seg stabil på 4650 tonn/år frem til 3M begynte utfasingen i år 2000 (Paul et al., 2008).



Figur 2.3: Figuren viser hvordan den estimerte POSF-produksjonen (produksjonsmengden i tonn fra 1970 - 2004) har vært siden 1970. Produksjonen synker betraktelig i år 2000 etter at utfasingen begynte. Figuren er hentet fra Paul et al. (2008) på side 387.

I følge Falk-Filipsson, Fischer, Ivarsson, Forsberg & Delvin (2015) er det fortsatt produksjon og bruk av PFOS i Kina i 2015.

2.1.3 Reguleringer og POP

I mai 2001 ble “The Stockholm Convention” grunnlagt for å ta vare på og beskytte miljøet og menneskelig helse mot persistente organiske forurensninger (POP, fra engelsk persistent organic pollutants). Disse POP-forbindelsene er motstandsdyktige mot naturlig nedbrytning i miljøet og har dermed en lang halveringstid i jord, luft og biota (Lallas, 2001). Forbindelsene er hydrofobe og lipofile som gjør at de vil bioakkumuleres i næringskjeden (Jones & De Voogt, 1999). Miljøgiftene er toksiske og transportrekkevidden og spredningen kan bli stor på grunn av at de er persistente. Målet til Stockholmkonvensjonen er å gi restriksjoner slik at produksjon, bruk og utslipp av disse miljøgiftene blir redusert og eliminert (Lallas, 2001).

I 2009 ble det besluttet (SC-4/17) at PFOS, dens salter og POSF skulle listes opp i Annex B i Stockholmkonvensjonen som POPer. Det som skiller PFOS fra andre POPer er at den ikke binder seg i fettvevet, men tas opp i proteiner i blodet, nyrene og i leveren ([United Nations Environmental Programme \[UNEP\], 2009](#)). Det er i Annex B angitt akseptable bruksområder og spesifikke unntak dersom det ikke eksisterer noen tilgjengelige alternativer til PFOS. Dette gjelder blant annet for halvledere og for fotobehandling. Hvert fjerde år må alle partene i Stockholmkonvensjonen rapportere hvordan progresjonen i prosessen mot reduksjon og eliminasjon av PFOS i produksjon og bruk ligger an ([UNEP, 2009](#)). I følge [Falk-Filipsson et al. \(2015\)](#) er det bare i EU at det er forbudt å bruke PFOS i brannslukningsskum, men at mesteparten av AFFF globalt sett bruker andre perfluorerte kjemikalier, som for eksempel fluortelomer med seks perfluorerte karbon. I dag foregår det mye forskning på brannslukningsskum som inneholder ulike typer kjemikalier.

I 2005 ble det satt et mål om at Norge skulle redusere utslipp av PFOS og fase ut bruken innen 2010 ([KLIF, 2010](#)). Ett av tiltakene som dette målet resulterte i var at det i april 2007 ble det forbudt å bruke PFOS i brannslukningsskum i Norge ([Klima- og forurensningsdirektoratet \[KLIF\], 2008](#)). Dette er gitt i Lovdata § 2-9 som sier at “*Det er forbudt å ha brannskum som inneholder 0,001 vektprosent eller mer PFOS eller PFOS-relaterte forbindelser*”. I følge [Klima- og forurensningsdirektoratet \[KLIF\] \(2010\)](#) er det forbudt med PFOS i tekstiler, impregneringsmidler og brannslukningsskum. Det er strenge restriksjoner i Norge og i Produktforskriften § 4-2 blir det skrevet at det forbudt å eksportere PFOS i brannskum, tekstiler, impregneringsmidler og andre belagte materialer til land utenfor EØS-området. PFOS og PFOS-relaterte forbindelser står oppført på Miljødirektoratets prioritetsliste over miljøgifter med mål om å stanse utslipp innen 2020 ([Miljøstatus, uåb](#)).

Til tross for at det ikke lenger finnes noen registrert bruk av PFOS i Norge, er det fortsatt fare for spredning fra grunn som er forurenset, melder Miljødirektoratet ([Miljøstatus, uåa](#)).

I Canada ble det i 2008 forbudt å produsere, bruke og selge PFOS ([KLIF, 2010](#)). I USA er den veiledende verdien for drikkevann 0.2 µg/L for PFOS ([Guelfo, 2013](#)). I EU bør verdier i overflatevann ikke overskride 0,65 ng/L ([Suthersan, Quinnan, Horst, Ross, Kalve, Bell & Pancras, 2016](#)). Internasjonalt står PFOS også på OSPARs (Oslo-Paris konvensjonen) liste over prioriterte kjemikalier og i POP-protokollen for langtransportkonvensjonen ([Miljøstatus, uåb](#)).

2.1.4 Fysisk-kjemiske egenskaper

PFOS og dens salter blir brukt i mange forskjellige produkter på grunn av de fysiske og kjemiske egenskapene molekylet har ([Environmental Protection Agency \[EPA\], 2016](#)). Den fluorerte delen av molekylet gir egenskaper som termisk stabilitet, vann- og oljeavstøting og har en surfaktant-oppførsel som gjør PFOS attraktiv til industrielle og forbrukervennlige formål. Dersom PFOS brukes i belegg på tekstiler og emballasje, vil den perfluorerte halen bli orientert slik at den står ute av vannfasen, mens hodegruppen er i vannfasen. Dermed vil molekylet holde overflaten ren og tørr fordi den avstøter olje og vann. Som nevnt oppfører molekylet seg som tensider og blir brukt i dispergeringsmidler som videre brukes i for eksempel maling, brannslukningsskum, ski-smøring og andre smøremidler ([Lindstrom et al., 2011](#)). PFAS-forbindelser er fluortensider som i tillegg til egenskapene nevnt ovenfor har andre egenskaper. Dette inkluderer blant annet lav friksjon, høy slitestyrke, dielektriske egenskaper og forbindelsene er motstandsdyktig mot nedbrytning ved kjemiske og varmebaserte prosesser ([Department of Environmental Regulation \[DER\], 2016](#)).

I tabell 2.1 blir det nevnt flere andre fysiske egenskaper, som for eksempel at PFOS har et lavtdamptrykk ([EPA, 2016](#)). PFOS er vanligvis produsert som kaliumsalt (CASRN 2795-39-3), men vil videre i teoridelen bli referert til som syre-typen CASRN 1763-23-1 dersom ikke annet er nevnt.

Fluorerte forbindelser er satt sammen av en hydrofil, funksjonell gruppe og en hydrofob, perfluorert hale. Det at fluoratom har erstattet alle hydrogenatomene gjør at kunnskap om fluor er viktig for å forstå egenskapene til perfluorerte molekyler. Perfluoreringen fører til at molekylet blir kjemisk inert og fører til at molekylet oppfører seg hydro- og oleofobisk ([Campbell, Vecitis, Mader & Hoffmann, 2009](#)). Fluor har den høyeste elektronegativiteten av alle grunnstoff på 4,0 på Paulings skala. Elektronegativiteten fører til en sterk polaritet i karbon-fluorbåndet som gjør at båndet stabiliseres og er vanskelig å bryte på grunn av høy energi. Bindingen er dermed en av de sterkeste i naturen på rundt 110 kcal/mol ([Minnesota Mining and Manufacturing Company \[3M Company\], 2000](#)). Fluor tiltrekker seg elektroner og har tre par negativt ladde elektroner i det ytterste skallet. Dette fører til at den ikke vil bindes til andre atom ([Giesy & Kannan, 2002](#)). Videre fører det til at fluoratomene beskytter karbonatomene i kjedet mot nedbrytning, fordi det ikke er noen naturlig nedbrytningsprosess som har høy nok energi til å bryte F-C-båndene ([Agency for Toxic Substances and Disease Registry \[ATSDR\], 2015](#)). I ([KLIF, 2010](#)) blir det nevnt

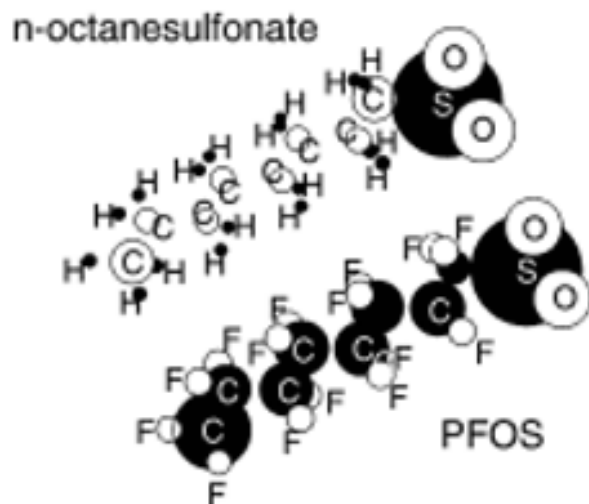
Tabell 2.1: Tabellen viser ulike fysiske-kjemiske egenskaper til PFOS. Tabellen er hentet og modifisert fra *Environmental Protection Agency [EPA] (2016)*, side 1-2.

Egenskap	PFOS	Kilde
CAS-nummer (CAS-RN)	1763-23-1	
Chemical Abstracts Index Name	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadecafluoro-1-octanesulfonic acid	
Synonymer		
Kjemisk formel	C ₈ H _F 17O ₃ S	
Molekylvekt [g/mol]	500,13	Lewis (2004); Hazardous Substances Database (HSDB) (2012); SRC (2016)
Farge/fysisk tilstand	Hvitt pulver (kaliumsalt)	OECD (2002)
Kokepunkt	258–260 °C	SRC (2016)
Smeltepunkt	Ingen data	
Damptrykk	2,0*10 ⁻³ mm Hg ved 25 °C	
Henry's lov-konstant	Ikke målbar	ATSDR (2015)
K _{OW}	Ikke målbar	EFSA (2008); ATSDR (2015)
K _{OC}	2,57	Higgins and Luthy (2006)
Løselighet i vann	680 mg/L	OECD (2002)
Halvveringstid i vann	Stabil	UNEP (2006)
Halvveringstid i luft	Stabil	UNEP (2006)
pK _a	-3,27	Campbell et al. (2009)

at PFCAer og PFASer er de mest stabile PFCene fordi de er persistente mot nedbrytning og at alle produserte PFCer brytes ned til PFCA og PFSA i atmosfæren og resten av miljøet.

Det lave kokepunktet til fluorkjemikalier i forhold til den molekylære vekta og lave overflatespenningen, kommer av at fluor har et høyt ioniseringspotensial på 401,8 kcal/mole (3M Company, 2000). Tensider dannet av hydrokarbon har lavere kjemisk stabilitet i forhold til nedbrytningen av oksideringsagenter, alkalier og syrer, sammenliknet med fluorerte tensider. Noen perfluoralkanforbindelser former tre ublandbare faser når de blandes med vann og hydrokarboner. Dette betyr at perfluorerte kjeder er oleofobe og hydrofobe, sammenliknet med kjeder av klorerte og bromerte organiske forbindelser som er hydrofobe og lipofile (Giesy & Kannan, 2002). Når ladde grupper som for eksempel sulfonsyre, fosfat eller karboksylsyre blir en del av det perfluorerte kjedet vil molekylet bli mer vannløselig. Dette skjer fordi den ladde delen er hydrofil. Dette gjelder i størst grad for kjeder med mindre enn 6 karbonatomer (3M Company,

2000). Disse forbindelsene har dermed tensidegenskaper og adsorberes på grenseflaten fordi de har hydrofobe og hydrofile deler. Olje, vann og fett avstøtes av den hydrofobe delen til molekylet (Giesy & Kannan, 2002). Fluoratomene er negativt ladet, noe som gjør at Johnson et al. (2007) påstår at hele PFOS-molekylet blir negativt ladd, sammenliknet med den positive ladningen til hydrogenatomene på alkylkjedene, se figur 2.4.

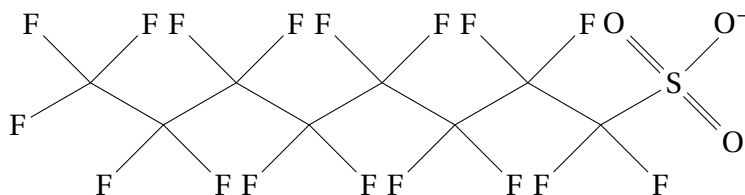


Figur 2.4: Figuren illustrerer at C-F-kjedet er dekket av et negativt ladd fluoratoms skall, mens C-H-kjedet er positivt ladd. Svarte sfærer er positivt ladd, mens hvite sfærer er negativt ladd. Figuren er hentet fra Johnson et al. (2007), side 1168.

PFOS har ingen direkte målinger av dissosiasjonskonstanten, pK_a , men på grunn av at det eksisterer som et sterkt dissosiert anion ved naturlige pH-verdier antas det at den har en lav pK_a -verdi (EPA, 2016). Campbell et al. (2009) har estimert pK_a -verdien til kalium-saltet av PFOS til å være -3,27. PFSA har pK_a -verdier rundt -3 og at PFCA har pK_a -verdier rundt 0. Fordelingskoeffisienten, K_{OW} , er vanskelig å måle og undersøke fordi den danner tre lag ved oktanol/vann-grenseflaten på grunn av tensidegenskapene (EPA, 2016). Instrumenter som kan bestemme ulike fysisk-kjemiske parametere inkluderer blant annet COSMOtherm og SPARC (Gomis et al., 2015).

Den kjemiske strukturen til PFOS er vist i figur 2.5. Kjedet består av 8 karbonatomer med en funksjonell sulfonatgruppe på enden (Campbell et al., 2009). Lengden på kjedet til PFOS er beregnet til å være rundt 1,14 nm (Wang, Shih & Leckie, 2015).

Det er ikke alle verdiene av de forskjellige fysisk-kjemiske parametere som er pålitelige på grunn av den uforutsigbare naturen til PFOS-molekylet (Johnson et al., 2007). Det er viktig å



Figur 2.5: Figuren viser den kjemiske strukturen til PFOS. Strukturen består av et fluor-karbonkjede og en sulfonathodegruppe. Figuren er modifisert fra [Environmental Protection Agency \[EPA\] \(2016\)](#), side 1-1.

notere seg at de fysiske-kjemiske egenskapene fortsatt forskes på og at dagens resultater kan være annerledes enn det data som tidligere undersøkelser har rapportert ([KLIF, 2010](#)). Derfor er det viktig å holde seg oppdatert forskning og resultater som publiseres fortløpende.

2.1.5 Toksisitet

Da det ble kjent at PFOS akkumulerer i miljøet og at det forekom i målbare konsentrasjoner i nesten alle blodprøver fra mennesker, ble det satt i gang studier for å evaluere toksisiteten til miljøgiften ([Lindstrom et al., 2011](#)). PFOS vil ikke gjennomgå noe form for metabolisme etter at det er tatt opp og absorbert, men er et produkt av nedbrutt POSF ([EPA, 2016](#)). I en studie foretatt av [Kannan, Corsolini, Falandysz, Fillmann, Kumar, Loganathan, Mohd, Olivero, Wouwe, Yang & others \(2004\)](#) ble det undersøkt konsentrasjoner av PFOS i prøver av blod, serum og plasma fra 473 mennesker fra 9 forskjellige land. Konsentrasjonene var i ng/mL, der de høyeste konsentrasjonene av prøvene var fra USA og Polen med konsentrasjoner på over 30 ng/mL ([Kannan et al., 2004](#)). Data fra mennesker og dyr viser at PFOS blir tatt opp i kroppen og at dens verdier blir forhøyet i fostres serum og hjerne, sammenliknet med morens verdier. Undersøkelser har blitt gjennomført for å finne sammenhenger mellom PFOS i serumet og helseeffekter. Resultatene viser at PFOS utgjør en helsefare ved eksponering. Rapportert data viser at det er en sammenheng mellom PFOS-eksponering og forhøyet kolesterolnivå, samt reduksjon i reproduksjon- og utviklingsparametre. Ved økende PFOS-verdier, synker fertiliteten og kroppsvekten til spedbarn. Epidemiologiske studier indikerer at det kan være økt risiko for kreft ved eksponering av PFOS, men studiene har ikke tatt hensyn til røyking blant deltakerne, så definitive konklusjoner er vanskelige å ta basert på disse resultatene ([EPA, 2016](#)).

Adsorpsjonsprosessen

Adsorpsjonsprosessen for opptak av PFOS krever en transport gjennom overflatemembranen til bindevevet. På grunn av at PFOS har både hydrofobe og oleofobe egenskaper, vil denne transporten mest sannsynlig ikke bli utført ved diffusjon, men ved hjelp av transportproteiner. Det gjenstår fortsatt en del forskning for fullt å forstå hvordan den underliggende mekanismen og toksikokinetikken for opptak, fordeling og utskillelse av PFOS i levende organismer foregår. I motsetning til PFOS, har studier med PFOA indikert at membrantransportproteiner som for eksempel organisk aniontransportør (OAT fra engelsk organic anion transporters) spiller en viktig rolle for absorpsjon og fordeling i vev og utskillelse via nyren. På grunn av begrenset forskning på transportprotein-spesifikke studier i forbindelse med PFOS, er det vanskelig å vite om det kan dras paralleller til hvordan PFOS absorberes og fordeles i vev. Det er grunn til å tro at PFOS bruker samme transportproteiner på grunn av lik lengde på karbonkjeden og akkumuleringen i leveren som PFOA, men det kan ikke bevises på grunn av minimale data på området (EPA, 2016).

Halveringstid

PFOS har sterke fluor-karbon-bånd som gjør den stabil mot nedbrytning. Tidligere er det nevnt av PFOS har stor halveringstid i miljøet, noe som også gjelder for mennesker og dyr som er eksponert for miljøgiften. Den lange halveringstiden skyldes at PFOS som har blitt skilt ut av nyrene, resorberes og returneres til blodet i stedet for å fraktes ut med urinen (EPA, 2016).

Tabell 2.2: Oversikt over halveringstid hos mennesker, aper, rotter og mus. Verdier hentet fra (EPA, 2016; Olsen et al., 2007)

Art	Halveringstid (EPA, 2016)	Hankjønn (Olsen et al., 2007)	Hunkjønn (Olsen et al., 2007)
Menneske	4,1 - 8,67 år	5,4 år	5,9 år
Ape	121 dager	132 ±13 dager	110 ±26 dager
Rotte	48 dager	89 dager	89 dager
Mus	37 dager	-	-

Studier av dyr som har blitt utsatt for PFOS, viser at PFOS fordeles i blodet og leveren (EPA, 2016). I en studie av PFOS-eksponerte rotter og aper vises det at vekten til leveren øker, kroppsvekten synker og dose-dødelighetsraten er bratt (Lindstrom et al., 2011). Andre helseeffekter som ble notert under en korttidsstudie av dyr med doser større en 0,5 mg/kg/dag var leverstea-

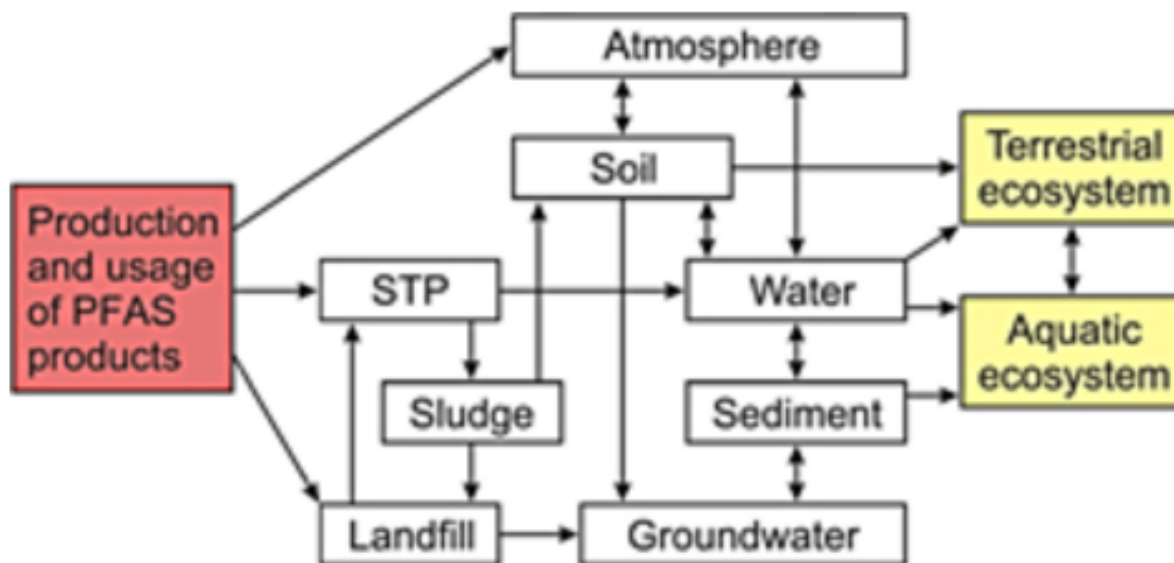
tose og lavere kolesterol (EPA, 2016). Lindstrom et al. (2011) nevner at det å bruke laboratoriestudier av dyr for å finne ut av hva slags potensielle menneskelige helsefarer forskjellige PFCer fører til kan være vanskelig. Dette er fordi toksikokinetikken til miljøgiftene reagerer og uttrykker seg forskjellig mellom dyreartene og kjønnene innenfor artene. Et eksempel er forskjell i halveringstiden til PFOS-konsentrasjon i dyr og mennesker, se tabell 2.2 (Lindstrom et al., 2011). Av tabell 2.2 kan det sees at rotter og mus har en mer effektiv halveringstid enn det aper har (Chang, Noker, Gorman, Gibson, Hart, Ehresman & Butenhoff, 2011). I tillegg til hvilke art, kjønn og evne til reproduksjon en art har, viser studier at elimineringshastigheten til PFASene også avhenger av strukturen til molekylene, der de forgrenede isomerene elimineres raskere enn de lineære (Ahrens & Bundschuh, 2014).

2.1.6 Utbredelse av PFOS i miljøet og hvor det er å finne

PFCer er utbredt i alle deler av det naturlige miljøet til tross for at det er antropogene stoffer som ikke dannes naturlig. Det er funnet i prøver fra atmosfæren, grunnvann, overflatevann, sedimenter, biota, dyr, mennesker og nedbør over hele verden. Som nevnt er PFCene motstandsdyktige mot nedbrytning og kan transporteres over store områder (Harrad, 2010). Fluoratomene fungerer som en beskyttelse for karbonkjeden i perfluoralkylmolekyler. Det sterke F-C-båndet gjør at nedbrytningsprosesser i naturen ikke har stor nok energi til å bryte båndene (3M Company, 2000). Dette gjør at disse molekylene er motstandsdyktige mot biologisk nedbrytning, direkte fotolyse, hydrolyse og atmosfærisk fotooksidasjon (Organisation for Economic Co-operation and Development, Environmental Directorate [OECD], 2002).

Ifølge Paul et al. (2008) er noen av de største direkte kildene for PFOS i miljøet utslipp via brannslukningsskum, impregnerte og vanntette tekstiler og fra behandling av tepper. Miljøgiften slippes ut i miljøet fra punktkilder eller diffuse kilder. Eksempler på punktkilder er fabrikker og brannøvingsfelt. Diffuse utslipp skjer for eksempel ved forbruk og deponering av produkter eller ved søppelfyllinger og forbrenningsanlegg (Paul et al., 2008). Figur 2.6 viser et skjema for hvordan PFAS kan spres til ulike deler av miljøet. PFOS er ofte også et resultat av nedbrytningsprodukter fra andre forbindelser, som for eksempel perfluoralkylsulfonamider (ATSDR, 2015). På grunn av den varierte bruken av PFOS er det vanskelig å vite nøyaktig hvordan mennesker og miljøet blir eksponert for miljøgiften, men som beskrevet i avsnittet om toksikologi er det doku-

mentert konsentrasjoner av PFOS i blodet hos både dyr og mennesker (Lindstrom et al., 2011). Den lange transportrekkevidden gjør at PFOS blant annet er funnet i prøver fra isbjørner i polare områder (Kannan et al., 2004).



Figur 2.6: Spredning av PFAS til miljøet. STP = kloakkrensning (sewage treatment plant). Figuren er hentet fra Ahrens & Bundschuh (2014), side 1923.

Transporten av PFAS i miljøet avhenger av mange ulike faktorer som inkluderer forhold i miljøet (innhold av organisk karbon, temperatur osv) og de fysiske-kjemiske egenskapene til PFAS-molekylet (kjedelengde og den funksjonelle gruppen). De kortkjedete PFASene har en tendens til å være mer hydrofile og oppholder seg i vannfasen og blir dermed mer mobile. De langkjedete PFASene vil derimot være mer hydrofobe og binde seg til partikler og har et større bioakkumuleringspotensial. De største reservoarene for oppsamling av PFAS er havene og sedimenter i grunnen (Ahrens & Bundschuh, 2014).

I prøver fra norsk luft er det funnet PFOS-konsentrasjoner mellom 0,02-3,32 pg/m³. I sjøen utenfor Tromsø er det funnet konsentrasjoner på 90 ng/L, mens utenfor Island var konsentrasjonene under deteksjonsgrensen. I en bekk like ved et øvingsområde for brannslukning, var konsentrasjonen i vannet helt oppe i 68,886 ng/L (Posner, 2013). Lindstrom et al. (2011) rapporterer om at konsentrasjoner av PFOS i ferskvann, elver og innsjøer nær industrifabrikker kan variere mellom 1-1000 ng/L, mens konsentrasjonen i havet varierer mellom 10-100 pg/L. I jorda ved fly-

plassene Gardermoen og Rygge var konsentrasjoner funnet til å være mellom 109,9 og 959 ng/g ved Gardermoen og mellom 40,2 og 226,9 ng/g ved Rygge (Amundsen, Forfang, Aasen, Eggen, Sørheim, Hartnik & Næs, 2008). Som nevnt i Harrad (2010) er det funnet PFOS over hele verden, og et annet eksempel på sted som prøvetatt er i USA. Sedimenter ved elva Mississippi nær Cottage Grove Facility har blitt prøvetatt. Analysene viste at prøvene inneholdt PFOS-forbindelser. De høyeste konsentrasjonene ble funnet ved sidene på elva nær fabrikken og var på 79,0 ng/g PFOS, mens lavere konsentrasjoner (3,16 ng/g) ble funnet i transektprøver tatt i punkter som krysser elva (ATSDR, 2015).

Atmosfæren

Forløpere til PFOS kan være mer flyktige enn PFOS, som har lav volatilitet. Dersom molekylene for eksempel befinner seg i et sprayprodukt vil det evaporere til atmosfæren når sprayen tørker. Disse komponentene er dermed å finne i atmosfæren, enten som gassfase eller ved at det fester seg som kondens på partikler. Dersom de følger med partikler i luften kan de bli båret over større avstander, avsettes på bakken eller skylt ned med regnet. PFOS har blitt angitt til å ha en lav vannløselighet, noe som gjør at det er lite sannsynlig at molekylene vaskes ut med regnvann (3M Company, 2000). Nyere studier viser derimot at dette ikke er entydig (Helsing, Josefsson, Hughes & Ahrens, 2016). PFOS brytes heller ikke ned av direkte fotolyse i atmosfæren (3M Company, 2000).

Vann

Undersøkelser indikerer at PFOS er stabil mot hydrolyse og at den hydrolytiske halveringstiden i vann er større enn 41 år. Resultatene av forsøket viste at det ikke er tegn til nedbrytning av PFOS (OECD, 2002). Dette vil dermed si at hydrolyseprosessen ikke forventes å bryte ned perfluoroalkylsulfonat i miljøet. Andre undersøkelser indikerer at disse komponentene også er motstandsdyktige mot nedbrytning ved aerob biologisk nedbrytning (ATSDR, 2015).

Sediment og jord

Det er ingen data tilgjengelig som dokumenterer nedbrytningen og transformasjonen av perfluoroalkylmolekyl i grunnen. På bakgrunn av at forbindelsene er kjemisk stabile, regnes derfor naturlig

nedbrytning i miljøet som en lite effektiv måte å fjerne perfluoroalkylforbindelsene i grunnen på (ATSDR, 2015).

Mat

Beiter som er forurenset med perfluoralkylforbindelser kan potensielt være en kilde for opp-tak av miljøgiften i beitende dyr, og det foregår derfor studier av konsentrasjonsnivåer i vevet til storfe (ATSDR, 2015). Det er foretatt en studie av innholdet av PFOS i matvarer i USA. Over 200 matvarer ble testet i tre byer som hadde fabrikker som produserte perfluoralkylforbindelser og sammenliknet med tre byer som ikke hadde slik produksjon. PFOS ble funnet i fire melkeprøver med konsentrasjoner mellom 0,573 - 0,852 ng/g. Det ble også funnet 3 kjøttdeigprøver med konsentrasjoner mellom 0,570 - 0,587 ng/g (ATSDR, 2015). Det har også blitt rapportert innhold av perfluoralkylforbindelser i matvareprodukter i andre land som for eksempel Canada, Storbritannia og Tyskland. Kjøttpålegg, biff, kjøttdeig, fisk og mikrobølgeovnpopcorn hadde konsentrasjoner på mellom 0,98 - 2,7 ng/g. Egg, sukker, poteter og hermetiske grønnsaker hadde verdier mellom 1 - 10 ng/g (ATSDR, 2015).

2.2 Bindingskapasitet - teori, bindingsmekanismer og sorpsjon i ulike miljøer

Til tross for at PFOS sies å være motstandsdyktig mot naturlig nedbrytning, har naturen ulike mekanismer for å spre konsentrasjonen utover i miljøet. Dette inkluderer blant annet fortyning, dispersjon, fordampning, ionebytte, sorpsjon og adsorpsjon til jordpartikler, kjemiske reaksjoner, biologisk aktivitet og mekanisk filtrering (Fetter, 2001). På grunn av overflateegenskapene til jordkolloider og humus, vil organiske forbindelser kunne binde seg til partiklene på vei nedover i profilet i den umettede sonen (Brattli, 2009). De fysiske-kjemiske egenskapene for adsorbatet, løsningsmiddelet og adsorbenten er med på å bestemme adsorpsjonen fra en løsning. Når det gjelder adsorpsjon av polare eller upolare substanser kan ofte tommelfingerregelen om at "like tiltrekker like" anvendes. Det betyr at polare adsorbenter vil preferere en adsorpsjon av polare stoffer (Mørk, 2004). Adsorpsjon påvirkes av mange ulike faktorer. Det gjelder blant annet

løsningsmiddelets pH, tilstedeværelser av andre forurensninger, samt de forskjellige egenskapene til PFC-molekylene og adsorbentene (Du, Deng, Bei, Huang, Wang, Huang & Yu, 2014).

2.2.1 Bakgrunnsteori: tensider, miceller, sorpsjonsisotermer, kjedelengde og kinetikk

Tensider og miceller

Generelt om tensider

Tensider er overflateaktive forbindelser som adsorberes på overflater og på den måten forandrer egenskapene til overflaten. Tensider er et annet ord for en surfaktant. Tensider har vært brukt av mennesker i lang tid, til blant annet fremstilling av såper lagd av kokt fett og aske. I vår tid fremstilles disse tensidene syntetisk og er anvendt innen mange bruksområder fordi de kan tilpasses etter forskjellige formål (Mørk, 2004).

Et overflateaktivt stoff er ofte amfifilt, som betyr at molekylet inneholder både lyofile og lyofobe grupper. I vann vil de lyofile delene være hydrofile, mens de lyofobe delene av molekylet vil være hydrofobe (Mørk, 2004). Den hydrofobe halen består ofte av et kjede med karbonatomer og varierer i lengde mellom 8 - 18 karbonatomer (Kronberg, Holmberg & Lindman, 2014). Tidligere er det nevnt at det er det lange perfluorerte karbonkjedet i PFOS-molekylet som er den hydrofobe og oleofobe delen av molekylet. Det gjør at "hodegruppen" som består av en sulfonatgruppe ($-\text{SO}_3^-$) er den hydrofile delen av molekylet, se figur 2.7 (3M Company, 2000).



Figur 2.7: Figuren illustrerer et tensid med en hydrofil "hodegruppe" (sirkel) og en lang hydrofob hale. Figuren er hentet fra Kronberg et al. (2014), side 2, kap 1.

Både den hydrofobe og den hydrofile delen av PFOS-molekylet er sterke på hvert sitt område, noe som resulterer i at PFOS har en sterk affinitet for vannoverflater. Da vil den hydrofi-

le delen av molekylet være i vannfasen, mens fluorkarbonkjedet vil foretrekke å være utenfor vannfasen, noe som resulterer i at molekylet orienterer seg deretter. Dette er grunnen for at PFOS-molekyler kan bli transportert og spredd langt utover i miljøet ved vannoverflater (KLIF, 2010). De overflateaktive stoffene adsorberes sterkt på overflaten og vil føre til en reduksjon av overflatespenningen. Denne adsorpsjonen av tensidene på grenseflaten mellom to faser, fører til en eller flere endringer av overflateegenskapene i grensesjiktet. Det kan blant annet dannes elektrisk ladete grenseflater, reduksjon av involverte grenseflatespenninger eller det kan dannes mekanisk sterke, adsorberte monomolekylære lag (Mørk, 2004).

Surfaktanter deles inn i fire hovedgrupper basert på den hydrofile, funksjonelle gruppen sin natur. Dette inkluderer anioniske tensider, kationiske tensider, amfotære tensider og ikke-ioniske tensider (Kissa, 2001). PFSAer er anioniske tensider (Harrad, 2010). Det betyr at den polare, hydrofile gruppen har en negativ ioneladning (Mørk, 2004). Den funksjonelle hodegruppen til PFOS er som tidligere nevnt $-\text{SO}_3^-$. Videre deles fluorerte anioniske surfaktanter inn i fire undergrupper:

- Karboksylater: $\text{R}_f\text{COO}^- \text{M}^+$
- Sulfonater: $\text{R}_f\text{SO}_3^- \text{M}^+$
- Sulfater: $\text{R}_f\text{OSO}_3^- \text{M}^+$
- Fosfater: $\text{R}_f\text{OP}(\text{O})\text{O}_2^{2-} \text{M}_2^+$

R_f er det fluorerte karbonkjedet, mens M^+ er et uorganisk eller organisk kation (Kissa, 2001).

Miceller og micelledannelse

Når konsentrasjonen til et tensid i en løsning overstiger en kritisk konsentrasjon (CMC - Kritisk micellekonsentrasjon), vil mange av de fysiske egenskapene få en brå endring. Turbiditeten øker, overflatespenningen blir tilnærmet konstant og det osmotiske trykket faller betraktelig (Mørk, 2004). Dette skjer fordi tensidene organiserer seg i aggregater, kalt assosiasjonskolloider, i bulkløsningen. Denne prosessen er spontan og termodynamisk drevet. De kolloide strukturene er ikke kovalent bundet, men dannes heller som et resultat av fysiske interaksjoner mellom amfipatiske molekyler. Disse aggregatene bygd opp av tensidmolekyler kalles miceller (Hiemenz &

Rajagopalan, 1997). CMC for PFOS er funnet til å være rundt 8 mM, mens for PFOA er den rundt 25 mM (Harada, Xu, Ono, Iijima & Koizumi, 2005). Yu, Zhang, Deng, Huang & Yu (2009) skriver at CMC-verdien for fluorerte tensider avhenger av kjedelengden og motioner, mens andre faktorer som temperatur, pH, trykk og elektrolytter har lite påvirkningskraft. Videre melder Yu et al. (2009) om CMC-verdier for PFOS på 4573 mg/L og 15696 mg/L for PFOA, når for eksempel natrium fungerer som et motion.

Sfæriske aggregater er den vanligste strukturen tensidmolekyler danner ved moderate konsentrasjoner over CMC. Normalt bygges en micelle opp av 20 - 100 tensidmolekyler, og mengden øker med økende lengde på den hydrofobe kjede (Mørk, 2004). Det er derimot funnet sammenhenger for å kunne forutsi hva slags form en micelle får, basert på hodegruppearealet (a_h), volumet av halen (v_t) og den kritiske kjedelengden (l_{ct}). Dermed kan likningen for pakningsparameteren (CPP) utledes som (Kronberg et al., 2014):

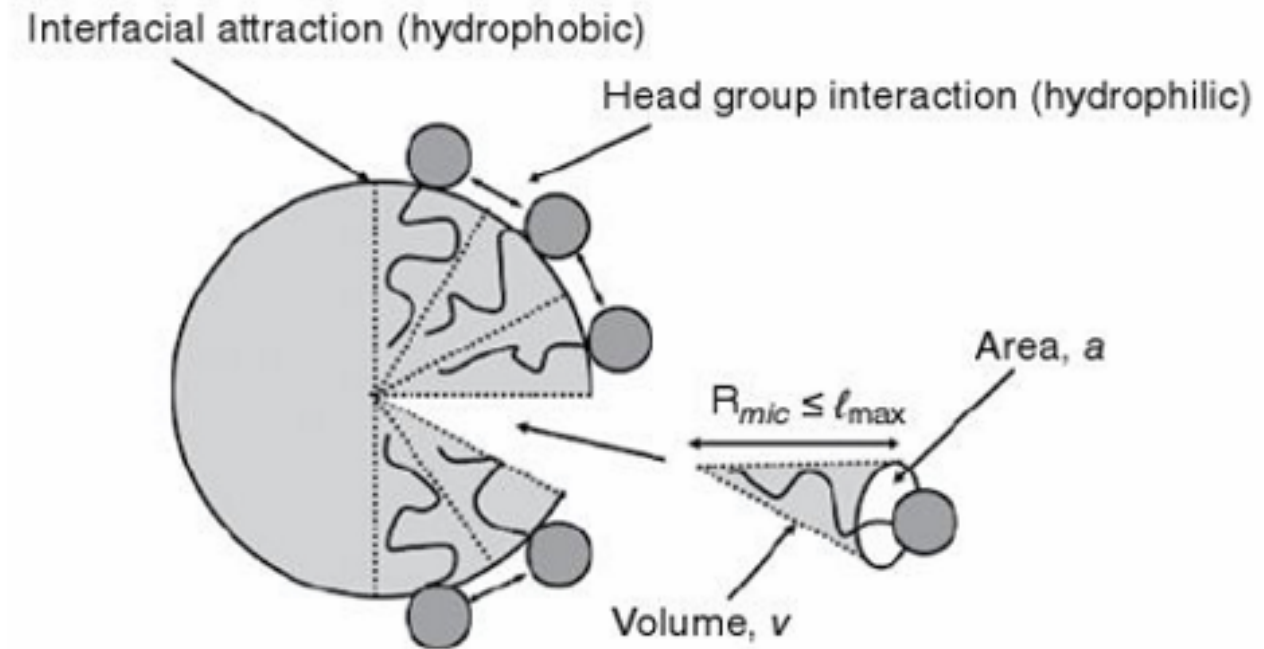
$$CPP = \frac{v_t}{a_h * l_{ct}} \quad (2.1)$$

I figur 2.8 og figur 2.9 vises sammenhengene mellom pakningsparameteren og aggregatstrukturen.

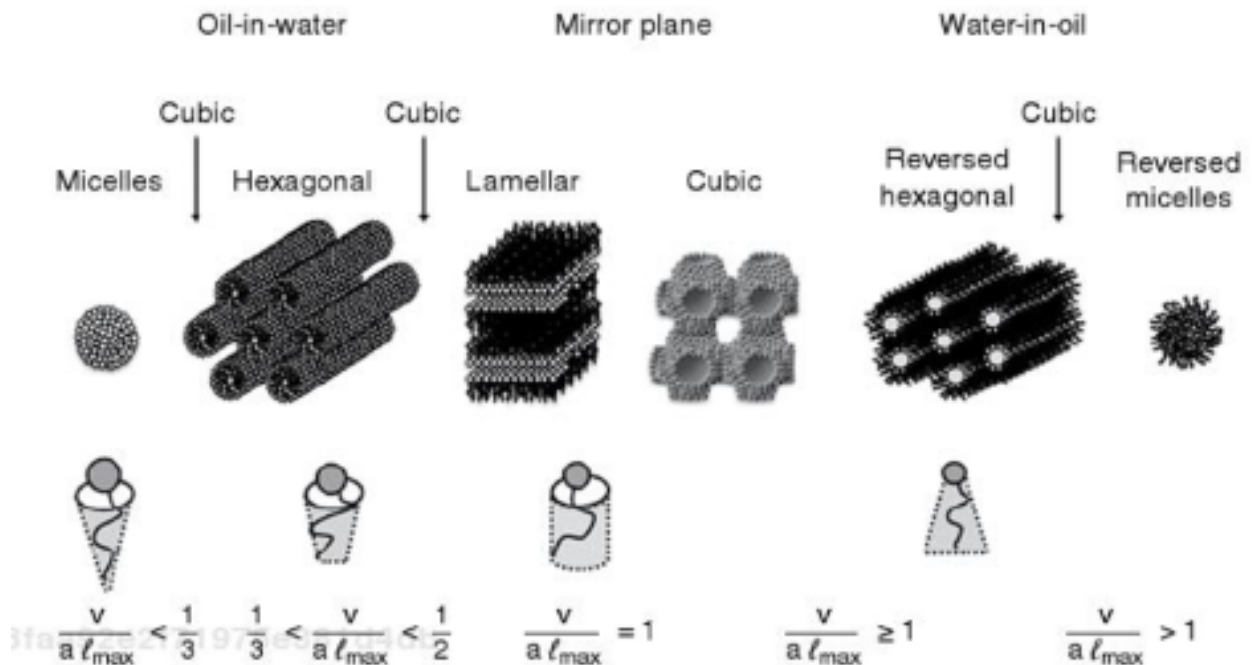
Hemi-miceller kan dannes på adsorbentoverflaten når PFOS- eller PFOA-konsentrasjonen er 0,001 - 0,01 av CMC-verdien, se figur 2.10. I de innerste porene til adsorbenter kan det også dannes hemi-miceller og miceller når store mengder med PFOS og PFOA har blitt adsorbent. Det skjer på grunn av at konsentrasjonen er mye større der enn ute i bulk-løsningen (Yu et al., 2009).

Sorpsjonsisotermer - Langmuir og Freundlich

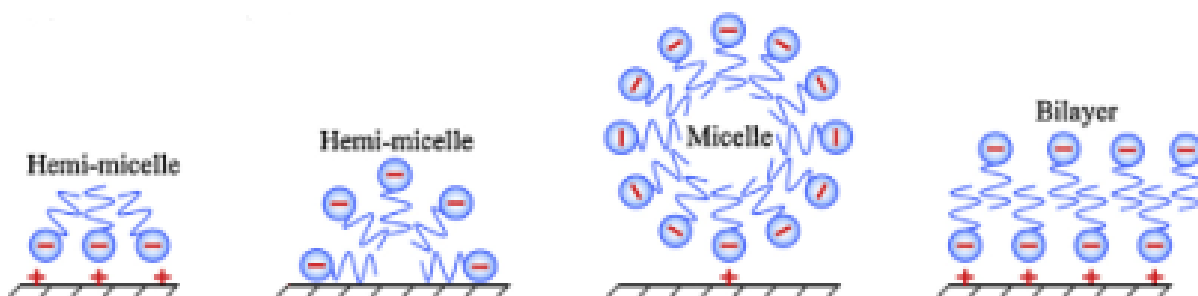
Ved sorpsjonsstudier er det vanlig å fremstille en graf for å se hvor stor mengde av et løst stoff som er adsorbent som funksjon av likevektskonsentrasjon eller molfraksjonen. Denne grafen kalles en adsorpsjonsisoterm og måles ved konstant temperatur (Mørk, 2004). Modellene brukes ved de tilfellene sorpsjonen ikke følger en lineær sammenheng (Krupka, Kaplan, Whelan, Serne & Mattigod, 1999). En måte å få resultater som kan fremstilles i adsorpsjonsisoterm-grafen, er å blande en kjent mengde adsorbent med et kjent volum av løsningen. Deretter kan det beregnes hvor mye som ble adsorbent etter at likevekt ble oppnådd. Det finnes forskjellige måter å



Figur 2.8: Figuren illustrerer oppbyggingen av en sfærisk micelle og sammenhengen med pakningsparameteren, CPP. Figuren er hentet fra side 132, i [Kronberg et al. \(2014\)](#) som har hentet den fra [Israelachvili, J.N. \(2011\)](#).



Figur 2.9: Figuren illustrerer sammenhengen mellom aggregatstrukturen til tensidmolekylene og pakningsparameteren. Figuren er hentet på side 132 i [Kronberg et al. \(2014\)](#).



Figur 2.10: Figuren viser hvordan tensider kan danne ulike strukturer som hemi-miceller, miceller og lag. Figuren er hentet på side 451, fra [Du et al. \(2014\)](#).

beregne en isoterm på, avhengig av ulike antakelser. De vanligste teoretiske modellene ved adsorpsjon fra løsning er Langmuirs isoterm og Freundlichs isoterm ([Mørk, 2004](#)).

Langmuirs isoterm

I [Mørk \(2004\)](#) blir det nevnt at Langmuirs isoterm er basert på flere antakelser som inkluderer blant annet monomolekylær adsorpsjon, lokalisert adsorpsjon og at adsorpsjonsentalpien er uavhengig av mengde adsorbent. Monomolekylær adsorpsjon gjelder ved moderat høye temperaturer og lave konsentrasjoner. Lokalisert adsorpsjon vil si at de adsorberte molekylene på overflaten eksisterer i en tilstand der de har minimum potensiell energi.

Det er flere modifiserte utgaver av Langmuirs isoterm, som for eksempel likning (2.2), (2.3) og (2.4).

[Mørk \(2004\)](#):

$$W = W_m * \frac{K * C}{1 + (K * C)} \quad (2.2)$$

W = adsorbent mengde per vektenhet adsorbent, W_m = maksimal mengde, C = likevektskonsentrasjonen, K = likevektskonstant.

I [Hiemenz & Rajagopalan \(1997\)](#) blir følgende likning presentert:

$$m \left(\frac{n_2^s}{w} \right) = \frac{\frac{m}{b} * c}{\left(\frac{m}{b} * c \right) + 1} \quad (2.3)$$

n_2^s/w = antall mol av det oppløste stoffet som er adsorbent per vektenhet, m = empirisk konstant,

m/b = empirisk konstant, c = konsentrasjon.

Langmuirs isoterm er en empirisk likning. Selv om resultatene er bygd på empiri og erfaring kan det avvike fra virkelige system. Noen av grunnene er at adsorpsjonsprosessen er kompleks og at det foregår flere ulike interaksjoner mellom væskefasen, oppløst stoff og adsorbenten. Dessuten er det få overflater med molekylær størrelse som er homogene, og monolagene som dannes er sjeldent ideelle (Hiemenz & Rajagopalan, 1997). I tillegg vil en overflate som er mettet ikke adsorbere mer, selv om konsentrasjonen øker (Mørk, 2004).

I Fetter (2001) (gjengitt fra Olsen og Watanabe, 1957) blir Langmuirs isoterm gitt ved:

$$\frac{C}{C^*} = \frac{1}{\beta_1 * \beta_2} + \frac{C}{\beta_2} \quad (2.4)$$

C = likevektkonsentrasjonen til det ionet som er i kontakt med jorda [mg/L]

C^* = mengden av ion som er adsorbent per enhetsvekt av jorda [mg/g]

β_1 = adsorpsjonskonstant forbundet med bindingsenergien

β_2 = maksimum adsorpsjon for jorda.

Freundlich isoterm

Freundlich adsorpsjonsisoterm ble først foreslått på empirisk grunnlag i 1894 av Küster, og ble senere utledet teoretisk av Freundlich. Antakelsen som ble lagt til grunnen for utledningen var at adsorpsjonsvarmen synker eksponensielt med dekningsgraden av adsorbenten på adsorbentens overflate (Mørk, 2004). I Mørk (2004) er likningen på formen:

$$W = k * C^{\frac{1}{n}} \quad (2.5)$$

k og n er konstanter, der n ofte har en verdi mellom 2 - 10.

Likningen tar ikke hensyn til at den adsorbente mengden etter hvert nærmer seg en grenseverdi når likevektkonsentrasjonen øker. Det vil si at Freundlich isoterm ikke er egnet å bruke når dekningsgraden er høy. Det er vanlig å plote $\log W$ mot $\log C$ (Mørk, 2004).

Adsorpsjonsisotemer ved lave løsningskonsentrasjoner er ofte lineære. Dataene vil da til-

passes Freundlich med $n = 1$ eller Langmuir med $K \cdot C \gg 1$ (Krupka et al., 1999).

Kinetikk, sorpsjonshastighet og lengde på CF_2 -kjedet

Kinetikk og sorpsjonshastighet

Yu et al. (2009) deler adsorpsjonsprosessen inn i tre steg. Det første steget kalles ekstern diffusjon og går ut på at adsorbater beveger seg fra bulkløsningen til overflaten av en adsorbent. Diffusjonen fortsetter så videre innover i partikkelen mot sorpsjonsplassene via intrapartikkel-diffusjonssteget. Til slutt adsorberes adsorbatene på de aktive plassene.

I tabell B.1 i Appendix B er det en oversikt over ulike adsorbenter, likevektstid [t_{equi}] for sorpsjon og pseudo-andreordens hastighetskonstant [k_2] i forbindelse med PFOS og PFOA. Adsorpsjonskinetikken avhenger av adsorbatet og adsorbenten, og er forbundet med partikkeldiameter og porestørrelse til adsorbenten (Du et al., 2014). Det antas at sorpsjonshastigheten er kontrollert av kjemisk sorpsjon. Sorpsjonskapasiteten er proporsjonal med det antallet aktive plasser på sorbenten (Yu et al., 2009). Følgende modell har blitt brukt for adsorpsjonsprosessen over et viss tidsrom (Yu et al., 2009):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e} = \frac{1}{v_0} + \frac{t}{q_e} \quad (2.6)$$

Der q_e og q_t er mengden ved likevekt av PFOS eller PFOA adsorbent på sorbenten [mmol/g], t er tid [t], k_2 er sorpsjonshastighetskonstanten [g/mmol/t], v_0 er initiell sorpsjonshastighet [mmol/g/t].

Som eksempel kan det observeres av tabell B.1 at likevektstiden for granulær aktivert karbon (GAC) er mye lenger med 48-168 timer, enn for pulverisert aktivert karbon (PAC) på 3-5 timer. PFOS-verdien for adsorpsjonshastighetskonstanten, k_2 , samsvarer med likevektstiden og er høyere for PAC (0,01 - 8,06 g/mg/t) enn for GAC ($1,4 * 10^{-4}$ g/mg/t) (Du et al., 2014). I følge Du et al. (2014) har Punyapalakul foretatt en studie som undersøkte om intrapartikulær diffusjon påvirket sorpsjonsprosessen. Indikasjoner viste at adsorpsjonen av PFOS og PFOA til granulært porøst materiale var påvirket av intrapartikulær diffusjon, noe som kan være grunnen for at det er stor forskjell mellom verdiene for PAC og GAC (Du et al., 2014).

På grunn av at sorpsjonsprosessen er kompleks, kan ikke en pseudo-andreordensmodell ale-

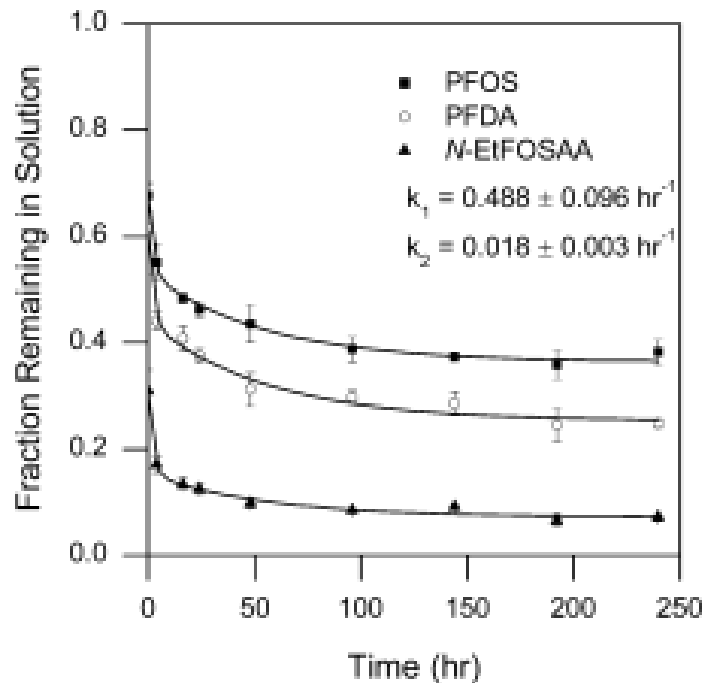
ne gi indikasjoner på sorpsjonshastigheten. Den intrapartikulære diffusjonen ble innlemmet og tilpasset inn i sorpsjonskinetikken og finnes på følgende form (Yu et al., 2009):

$$q_t = \frac{6q_e}{r} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} * t^{\frac{1}{2}} = k_d t^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

der k_d [mmol/(g * (h^{1/2}))] er intrapartikulær diffusjonsratekonstant, r [mm] er partikkelradius, q_e [mmol/g] er den sorberte mengden ved likevekt, D [mm²/h] er intrapartikulær diffusivitet.

Modellen gjelder der ekstern diffusjon kan neglisjeres og intrapartikkeldiffusjon er det dominerende steget. Dette gjelder ofte for en godt blandet løsning (Yu et al., 2009).

I studien til Higgins & Luthy (2006) ble det også målt sorpsjon som funksjon av tid. I forsøket tok det flere dager før likevekt ble innstilt. Det største opptaket var helt i begynnelsen, som vist i figur 2.11. I modellen som ble tilpasset denne studien er opptakshastighetskonstanten (k_1) rask, mens k_2 er tregere.



Figur 2.11: Figuren viser sorpsjon av PFOS, PFDA og N-EtFOSAA på sedimentprøve 1 (Higgins & Luthy, 2006), side 7252) som funksjon av tid, der likevekt oppnås når kurven flater ut. Likningen brukt i denne sammenheng er $F_w = F_0 + F_1 * \exp(-k_1 t) + F_2 * \exp(-k_2 t)$, der F_0 , F_1 og F_2 er ulike sorpsjonsfraksjoner for hver analytt.

Likevektsforsøk utført av Tang, Fu, Gao, Criddle & Leckie (2010) innstilte derimot likevekt på

mindre enn 3 timer og [Johnson et al. \(2007\)](#) hadde ingen endring i adsorpsjon av PFOS mellom 24 og 72 timer, noe som også indikerer en rask innstilling av likevekt, i motsetning til resultatene som studiene til [Higgins & Luthy \(2006\)](#) viste.

Kjedelengde

[Deng, Zhang, Nie, Wei, Wang, Huang, Yu & Xing \(2012\)](#) sin studie om sorpsjon på hydrofobe karbon-nanorør (CNTer), viste at sorpsjonen økte med økende kjedelengde til PFCene når de hadde samme funksjonelle gruppe. PFSaer og PFCAer med en lang fluorkarbonkjede er mer hydrofobe og har lavere vannløselighet. Dermed vil adsorpsjonskapasiteten bli stor når det er hydrofobe interaksjoner som er involvert i adsorpsjonsprosessen ([Du et al., 2014](#)). For kortere kjeder vil den steriske effekten avta og diffusjonen går raskere inn i porøse medier. Dette fører til at en større mengde adsorbater kan adsorberes og at adsorpsjonskinetikken går raskere ([Yu et al., 2009](#); [Du et al., 2014](#)). [Higgins & Luthy \(2006\)](#) fant at for hver CF₂-enhet økte fordelingskoeffisienten med mellom 0,5 - 0,6 log enheter for PFOS i motsetning til 0,4 - 0,44 for CH₂-enheter. En differanse på 0,55 log-enheter tilsvarer en fri energi på - 750 cal/mol.

2.2.2 Fordelingskoeffisienten, K_d , og påvirkning av organisk materiale

Fordelingskoeffisienten, K_d

Fordelingskoeffisienten, K_d , er en viktig parameter for forståelsen av hvordan PFOS oppfører seg i grunnen. K_d er også viktig for å kunne modellere spredningen av PFOS i miljøet ([Higgins & Luthy, 2006](#)). Parameteren brukes for å vurdere hvor sterkt en substans vil knytte seg til en fast fase i et system ved likevekt. K_d [L/kg fast stoff] finnes ved å ta forholdet mellom konsentrasjonen til sedimentet og konsentrasjonen i vannet når systemet er i likevekt ([Schwarzenbach, Gschwend & Imboden, 2005](#)):

$$K_d = \frac{C_S}{C_W} \quad (2.8)$$

der C_S [$\mu\text{g}/\text{kg}$] er konsentrasjonen på fast fase og C_W [$\mu\text{g}/\text{L}$] er konsentrasjonen i bulkløsningen.

Bestemmelsen av K_d blir vanligvis gjort ved laboratorieundersøkelser ([Krupka et al., 1999](#)). En metode går ut på å se på hvordan konsentrasjonen senkes i vannfasen og deretter kvalitets-

sjekke med en analyse fra sedimentet (Higgins & Luthy, 2006). Den vanligste metoden for å bestemme K_d er ved batch-forsøk med ulike kombinasjoner av konsentrasjoner og fast fase/vannforhold (Schwarzenbach et al., 2005). Andre metoder som benyttes er in-situ batch-metoden, kolonnetester, feltmodelleringsmetoder og K_{OC} -metoden (Krupka et al., 1999). K_d -verdien gjør at den relative adsorpsjonen til ulike materialer kan sammenliknes (Johnson et al., 2007). Det er derimot viktig å ta hensyn til at K_d -verdien er en steds-spesifikk parameter og avhenger av feltforholdene Krupka et al. (1999).

PFCer med en lav K_d -verdi vil finnes i væskefasen og blir spredd og transportert raskt utover i miljøet. Ved høy K_d -verdi vil PFCene foretrekke å sorberes på sedimentet og dermed bli mindre mobile (Ahrens, Yeung, Taniyasu, Lam & Yamashita, 2011). K_d -verdiene for PFOS i studien til Johnson et al. (2007) varierte fra 2,8 til 8,9 L/kg, se tabell 2.3. K_d -verdiene var lavere enn for mange andre POPer med lik molekylvekt, noe som indikerer at PFOS har en større tendens til å være i løsningen enn tilsvarende POPer. Zareitalabad, Siemens, Hamer & Amelung (2013) observerer i sine studier at K_d -verdiene i felt er høyere enn K_d -verdier bestemt i laboratorier.

Tabell 2.3: Fordelingskoeffisienter (K_d og K_{OC}) og hva slags type sedimenter prøvene er tatt fra. Tabellen er hentet fra studien til Johnson et al. (2007), side 1166.

Authors	Year	K_d	units	K_{OC}	units	Soil type / soil source
Johnson et al.	2007	2.81	L/kg			Ottawa sand
Johnson et al.	2007	5.31	L/kg	265.5	L/kg	kaolinite
Johnson et al.	2007	7.52	L/kg	376	L/kg	Lake Michigan sediment
Johnson et al.	2007	7.88	L/kg			goethite
Johnson et al.	2007	8.9	L/kg			high iron sand
Johnson et al.	2007	18.3	L/kg	610	L/kg	clay
Johnson et al.	2007	9.72	L/kg	324	L/kg	clay loam
Johnson et al.	2007	35.3	L/kg	1177	L/kg	sandy loam
Johnson et al.	2007	7.42	L/kg			river sediment

I en studie foretatt av Milinovic, Lacorte, Vidal & Rigol (2015) varierte K_d -verdien derimot mellom 19 og 295 mL/g for PFOS for ulike jordprøver. Korrelasjonen var positiv med innholdet av organisk karbon i jorden, og K_d økte derfor med økende innhold av organisk materiale. Sammenliknet med PFOA og perfluorbutansulfonylfluorid (PFBS), sank K_d -verdien i rekkefølgen PFOS ($K_{dmax} = 295$ mL/g) > PFOA ($K_{dmax} = 38$ mL/g) > PFBS ($K_{dmax} = 6,8$ mL/g). Dette indikerer at de fysiske-kjemiske egenskapene til PFASene er med på å påvirke sorpsjonen i jorden og at det er den hydrofobe karakteren som er den dominerende. Av de undersøkte PFASene

har PFOS den laveste vannløseligheten og høyeste hydrofobe karakter. Forskjellen mellom PFOS og PFOA kommer mest sannsynlig av innholdet av en ekstra CF₂-enhet i fluorkarbonkjedet til PFOS (Milinovic et al., 2015). Higgins & Luthy (2006) fant at en ekstra CF₂-enhet ga en økning på 0,55 log-enheter for log K_{OC}, som er en parameter som blir presentert i neste avsnitt. Milinovic et al. (2015) hadde andre forutsetninger, men oppnådde en liknende økning på 0,4 log-enheter. Higgins & Luthy (2006) observerte at sorpsjonen var 1,7 ganger sterkere (0,23 log-enheter) for perfluorsulfonat enn for perfluorkarboksylat.

De fysisk-kjemiske egenskapene til PFASene som ble undersøkt av Milinovic et al. (2015), antydte at den ulike tendensen for sorpsjon kan variere på grunn av ulik lengde på fluorkarbonkjedet (hydrofobi) og den hydrofile funksjonelle hodegruppen. Studien viste at sorpsjonen er et resultat av de fysisk-kjemiske egenskapene til PFAS-molekylene og jordartens karakter (blant annet innhold av f_{OC}).

Organisk materiale

En annen parameter det er vanlig å beregne i sammenheng med K_d, er den normaliserte sediment - organisk karbon fordelingskoeffisienten, K_{OC} (Higgins & Luthy, 2006). Higgins & Luthy (2006) konkluderte med at innhold av organisk karbon, f_{OC}, har stor påvirkning av sorpsjonen til anionske PFCer. Studien viste at sorpsjon på organisk materiale var viktigere enn sorpsjon på mineralske overflater. K_{OC} finnes ved å normalisere K_d med fraksjonen av organisk karbon i jorden (Ahrens et al., 2011):

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}} * 100 \quad (2.9)$$

Organisk materiale spiller en viktig rolle når det er tilstede i jorden. Der det ikke er tilstede vil elektrostatiske tiltrekningskrefter spille en stor rolle ved sorpsjonen (Johnson et al., 2007). Naturlig organisk materiale (NOM) dannes av mikrobiell og kjemisk omgjøring av plante- og dyremateriale. Tilstedeværelse av NOM kan føre til endringer av egenskapene på mineraloverflatene og dermed påvirkning av sorpsjonen. NOM er tilstede i de fleste grunnvannssystemer og vil dermed påvirke hvordan PFCer transporteres og fordeles utover i miljøet (Wang et al., 2015). Det organiske materialet bidrar med økende kationeutbyttekapasitet (CEC) på grunn av ladde overflater (Higgins & Luthy, 2006).

[Milinovic et al. \(2015\)](#) undersøkte sammenhengen mellom K_d og fraksjonen av organisk karbon i jorden. Forskerne fant at K_d for organiske forbindelser i jord er et resultat av sorpsjon til mineralet, $K_{d,MIN}$, via den hydrofile delen av molekylet og sorpsjon via den hydrofobe interaksjonen til det organiske materialet, $K_{d,ORG}$:

$$K_d = K_{d,ORG} + K_{d,MIN} = K_{OC} * f_{OC} + K_{d,MIN} \quad (2.10)$$

$K_{d,ORG}$ er produktet av K_{OC} og den organiske fraksjonen, f_{OC} [gram organisk karbon/gram jord].

PFOS hadde høyere sorpsjon til organisk materiale med $K_{OC} = 710$ mL/g enn PFOA ($K_{OC} = 96$ mL/g) og PFBS ($K_{OC} = 16,7$ mL/g) ([Milinovic et al., 2015](#)).

Fordelingskoeffisienten øker med økende innhold av organisk karbon ([Du et al., 2014](#); [Zhang, Yan & Jing, 2014](#)). I tillegg til organisk innhold påpekte [Ahrens et al. \(2011\)](#) at sorpsjon også påvirkes av "tørrtettheten" til sedimentet. Korrelasjonen var størst der f_{OC} var lav, noe som svarer med partikkelstørrelse og elektrostatiske interaksjoner på overflaten undersøkt i studien til [Johnson et al. \(2007\)](#). I studien til [Higgins & Luthy \(2006\)](#) økte K_d med synkende pH. K_d økte også med synkende innhold av $[Ca^{2+}]$ ([Higgins & Luthy, 2006](#)). Fordelingskoeffisienten er derfor ulik i forskjellige type systemer avhengig av de karakteristiske egenskapene til det spesifikke området ([Ahrens et al., 2011](#)), se tabell 2.3 og tabell 2.4:

[Higgins & Luthy \(2006\)](#) gjennomførte et studium som omhandlet sorpsjon av overflateaktive anionske PFC'er. Det ble sett på hvordan sorpsjonen varierte med kjedelengden og type sedimenter med ulikt innhold av jernoksid og organisk materiale. Resultatene indikerte at fordelingskoeffisienten, K_d , øker med 0,50 - 0,60 log-enheter per CF_2 -enhet i fluorkarbonkjedet, mens sulfonat-gruppen bidrar med 0,23 log-enheter, sammenliknet med liknende karboksylat-grupper. Det ble i tillegg undersøkt hvordan sorpsjonen ble påvirket av sedimentet, løsemiddelet, hydrofobe og elektrostatiske interaksjoner. Hydrofobe interaksjoner ble vurdert som en viktig mekanisme for sorpsjon, noe som førte til at sediment med organisk karbon hadde større påvirkningseffekt på sorpsjonen enn sediment med jernoksid-innhold. Elektrostatiske interaksjoner påvirker også sorpsjonen ved at sorpsjonen øker med økende innhold av $[Ca^{2+}]$ og synkende pH.

Tabell 2.4: Fordelingskoeffisienter (K_d og K_{OC}) og hva slags type sedimenter prøvene er tatt fra. Tabellen er hentet fra [Franz et al. \(2012\)](#), side 19.

Authors	Year	K_d	units	K_{OC}	units	Soil type / soil source
Enevoldsen and Juhler	2010	15	L/kg	1500	L/kg	Jyndevad (Denmark) soil, agricultural topsoil, A horizon, sandy soil
Enevoldsen and Juhler	2010	17	L/kg	4048	L/kg	Sj. Odde (Denmark) soil, agricultural topsoil, A horizon, clayey soil
Ferry et al	2012	1.23	L/kg	3514	L/kg	Minnesota aquifer material from landfill
Ferry et al	2012	0.08	L/kg	229	L/kg	Same microcosm, but at end of 740 d study
3M	2001	18.3	L/kg	704	L/kg	clay
3M	2001	9.72	L/kg	374	L/kg	clay loam
3M	2001	35.3	L/kg	1260	L/kg	sandy loam
3M	2001	7.42	L/kg	571	L/kg	river sediment
Chen et al., 2012	2012	38.0	L/kg	2659	L/kg	marine sediment, S1, from Dalian coastal area, China
Chen et al., 2012	2012	25.7	L/kg	2596	L/kg	marine sediment, S2, from Dalian coastal area, China
Chen et al., 2012	2012	25.1	L/kg	3101	L/kg	marine sediment, S3, from Dalian coastal area, China
Chen et al., 2012	2012	20.0	L/kg	2660	L/kg	marine sediment, S4, from Dalian coastal area, China
Chen et al., 2012	2012	15.8	L/kg	3774	L/kg	marine sediment, S5, from Dalian coastal area, China
Chen et al., 2012	2009	12.3	L/kg	1349	L/kg	soil from paddyfield in Panjin, China
Higgins and Luthy	2006	16	L/kg	372	L/kg	freshwater sediments (rivers and lakes) from USA
Ahrens et al.	2011	1.5	L/kg	5012	L/kg	sandy river sediment from Kogaigawa, Japan
Ahrens et al.	2011	50.6	L/kg	3162	L/kg	muddy river sediment from Sakuragawa, Japan
Ahrens et al.	2011	27.6	L/kg	2512	L/kg	muddy marine sediment from Tokyo Bay
Ahrens et al.	2010	126	L/kg	6310	L/kg	marine sediment cores from Tokyo Bay, Japan
Kwadijk et al.	2010	224	L/kg	1445	L/kg	19 sediment samples from rivers, lakes, canals in Netherlands
Labadie and Chevreuil	2011	251	L/kg	5012	L/kg	sediment from Orge River, France (near Paris)

I motsetning til [Higgins & Luthy \(2006\)](#), påstår ([Yu, Lv, Lan, Zhang, Pan & Zhang, 2012](#)) at organisk materiale har en negativ effekt på adsorpsjonen av PFOS på PAC. [Yu et al. \(2012\)](#) studerte effekten av organisk materiale ved adsorpsjon av PFOS og PFOA på PAC, og konkluderte med at adsorpsjonskapasiteten av PFCene på PAC ble redusert. Det organiske materialet ble ultrafiltrert til to ulike størrelser. Fraksjonen med lav molekylvekt (< 1 kDa) førte til en reduksjon av PFOS-adsorpsjonen på grunn av økt konkurranse om adsorpsjonsplassene. Forbindelser med høyere molekylvekt (> 30 kDa) hadde mindre effekt på PFOS-adsorpsjonen, men kunne føre til blokkering av porer ([Yu et al., 2012](#)) og sterisk hindring ([Du et al., 2014](#)).

Retardasjon

En parameter som brukes for å beskrive den relative hastigheten til en miljøgift i forhold til grunnvannet er retardasjonsfaktoren, R . R er en empirisk parameter som brukes i transportmodeller. Parameteren avhenger av hvordan fordelingen av miljøgiften mellom det geologiske materialet og vannfasen, K_d . Prosessene som inngår i retardasjonen er overflateadsorpsjon, absorpsjon til det indre av en partikkel og utfellingen. Formelen for retardasjonen, R , er gitt ved ([Krupka et al., 1999](#)):

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{n} K_d \quad (2.11)$$

R er retardasjonsfaktoren, ρ er bulk tettheten til jordprøven og n er porøsiteten.

En begrensning ved bruk av K_d i beregningen av R er at K_d kun beskriver forholdene som var på det spesifikke stedet til den spesifikke tiden. Naturlige forhold vil i virkeligheten ikke være homogene og vil med tiden variere ([Krupka et al., 1999](#)).

2.2.3 Påvirkning av binding i grunnen: bindings- og interaksjonsmekanismer, løsemiddel, porøse medier og andre forurensninger

Bindingsmekanismer og interaksjoner

Det er rapportert mange ulike interaksjonsmekanismer i forbindelse med sorpsjon av PFCer. Dette gjelder elektrostatiske interaksjoner, hydrofobe interaksjoner, hydrogenbånd, ionebytte

(Du et al., 2014) og påvirkning av luftbobler (Meng et al., 2014). I det følgende vil de viktigste av disse mekanismene bli gjennomgått.

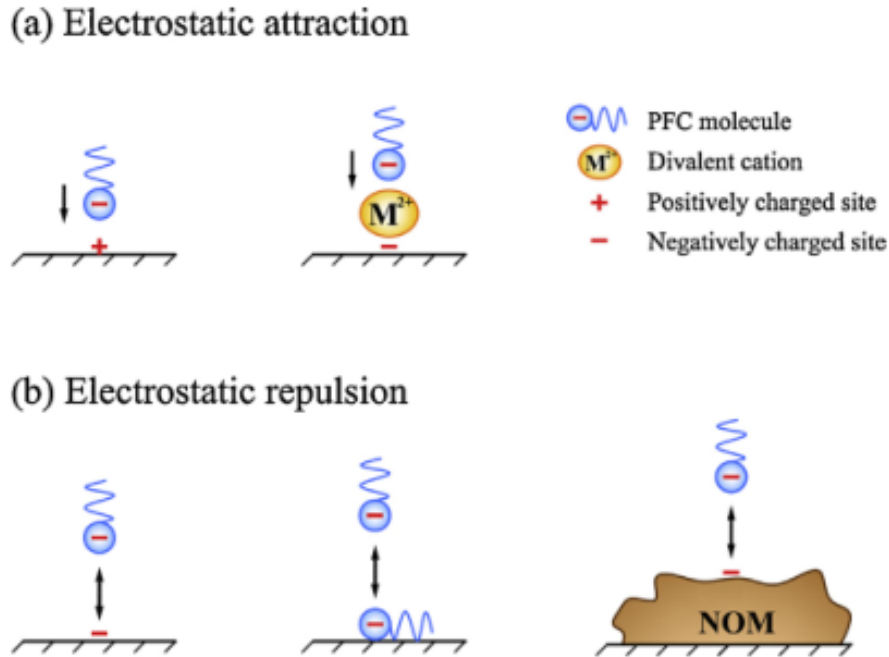
Elektrostatiske interaksjoner

Det kan oppstå elektrostatiske interaksjoner mellom anionske PFCer og positivt ladde sorbenter. Selv om det er hodegruppen som er negativt ladd, vil det også være et negativt ladd skall rundt den positivt ladde delen av PFC-molekylet som er dannet av den høye elektronegativiteten til fluoratomet. Denne negative overskuddsladningen fra fluoratomene til PFOS varierer mellom -0,053 og -0,131 enheter av elektronladningen, og er mye lavere enn for tilsvarende verdier fra oksygenatomer på mellom -0,722 og -0,893 enheter. Denne effekten blir derimot oversteget av den hydrofobe effekten, selv om det også er tilfeller der CF-kjeder søker sammen i vannløsninger. Det er i hovedsak de funksjonelle hodegruppene til PFC-molekylene som står for den elektrostatiske negativiteten, og halen som står for den hydrofobe effekten (Du et al., 2014).

De elektrostatiske interaksjonene avhenger i stor grad av pH-verdien til løsningen. Den lave pK_a -verdien til PFCene fører til en negativ spesiering ved normale pH-verdier. Dersom overflateladningen til sorbentene, som også er pH-avhengig, er positiv ved de normale pH-verdiene, vil det oppstå en elektrostatisk tiltrekning mellom sorbenten og den funksjonelle gruppen til PFC-molekylet, se figur 2.12. Dersom overflateladningen er negativ, vil det oppstå en elektrostatisk frastøtning (Du et al., 2014). Overflateladningen til en sorbent kommer av den permanente strukturladningen i krystallgitteret og den nevnte pH-avhengige overflateladningen (Brattli, 2009).

Fra figur 2.12 illustreres det også at divalente kationer kan fungere som en bro og skaper dermed positive sorpsjonsplasser der det i utgangspunktet var negative plasser. Det illustreres i tillegg at dersom PFC-molekyler er adsorbent på en overflate, vil de virke frastøtende på andre PFC-molekyler. NOM har en lav pH-verdi for der ladningen er nøytral (zero point of charge, ZPC), og vil derfor ofte ha en negativ ladning og vil dermed virke frastøtende (Du et al., 2014). I Appendix A står det mer utfyllende om ZPC og zeta-potensialet.

Variasjon av ionestyrken vil i likhet med variasjon av pH-verdien føre til endringer i den elektrostatiske interaksjonen. Dersom ionestyrken øker, vil det elektriske dobbeltlaget (EDL) til



Figur 2.12: Figuren illustrerer elektrostatisk tiltrekning og frastøtning ved ulike situasjoner i adsorpsjonsprosessen (Du et al., 2014), på side 450.

sorbenten bli mindre, og svekker dermed de elektrostatiske interaksjonene mellom sorbenten og PFCene, i tillegg til den elektrostatiske frastøtningen mellom PFCer. Dersom ionestyrken er meget høy, vil effekten av pH reduseres fordi kompresjonen av EDL som nevnt svekker de elektrostatiske interaksjonene (Du et al., 2014).

Hydrofobe interaksjoner

Fluorkarbonkjedene til PFC-molekyler er som tidligere nevnt både hydrofobe og oleofobe. Det er gjort studier som viser at PFCer kan adsorberes på negativt ladde overflater, noe som indikerer at det må være krefter som er sterkere enn de elektrostatiske frastøtningskreftene. Den mekanismen som forårsaker dette kalles hydrofobe interaksjoner (Du et al., 2014). Deng et al. (2012) forsket på adsorpsjon av PFC-molekyler på hydrofobe nanorør av karbon (CNT). Studien viste at adsorpsjonen på CNT var større for de mest hydrofobe PFCene (Deng et al., 2012). De hydrofobe interaksjonene kommer av affiniteten for upolare hydrofobe substanser til å aggregere i vannløsninger for å unngå vannmolekyler. Den hydrofobe fluorkarbonkjeden søker derfor til de mest hydrofobe delene av sorbentene, på tross av at de er negativt ladd. I utgangspunktet

er oleofobi og hydrofobi det motsatte av hverandre og de oleofobe egenskapene til halen kan i teorien føre til en konflikt ved adsorpsjon av PFCer på den hydrofobe adsorbenten. Det er derimot observert at PFC-molekyler kan adsorberes på hydrofobe organiske adsorbenter med en oleofil overflate (Du et al., 2014). I et studium foretatt av Chen, Chen, Quan, Zhao & Zhao (2009) ble det konkludert med at hydrofobe interaksjoner spiller en dominant rolle for sorpsjonen av PFOS på olje. Higgins & Luthy (2006) konkluderte også med at de hydrofobe interaksjonene var dominerende ved sorpsjon av PFOS på sedimenter, sand og leire.

I følge Du et al. (2014) foretrekker PFC-molekyler å adsorberes på hydrofobe overflater enn å være i bulkløsningen. K_{OW} er et mål som brukes for hydrofobien, og av PFC-molekylene er det gruppene som inneholder $-SO_3^-$ som har sterkere hydrofobe krefter enn karboksylgruppene av samme kjedelengde. Ved samme funksjonelle gruppe er det lengden på fluorkarbonkjedet som avgjør hvor hydrofob et molekyl er (Deng et al., 2012). I figur 2.13 blir det illustrert hvordan PFC-molekyler ordner seg slik at den minimerer interaksjonen mellom vannmolekyler og fluorkarbonkjedet. Tidligere er det nevnt at PFOS kan danne hemi-miceller, som er et resultat av hydrofobe interaksjoner, se figur 2.10. PFC-molekyler med en sterk hydrofob gruppe vil gjøre at CMC-verdien er lav og miceller eller hemi-miceller kan dannes i bulkløsningen. De ulike aggregatene som kan dannes er både med på å bedre sorpsjonsmenden av PFC-molekyler, men det kan også føre til blokkering av diffusjonsveier inn mot de indre deler av adsorbentene (Du et al., 2014).

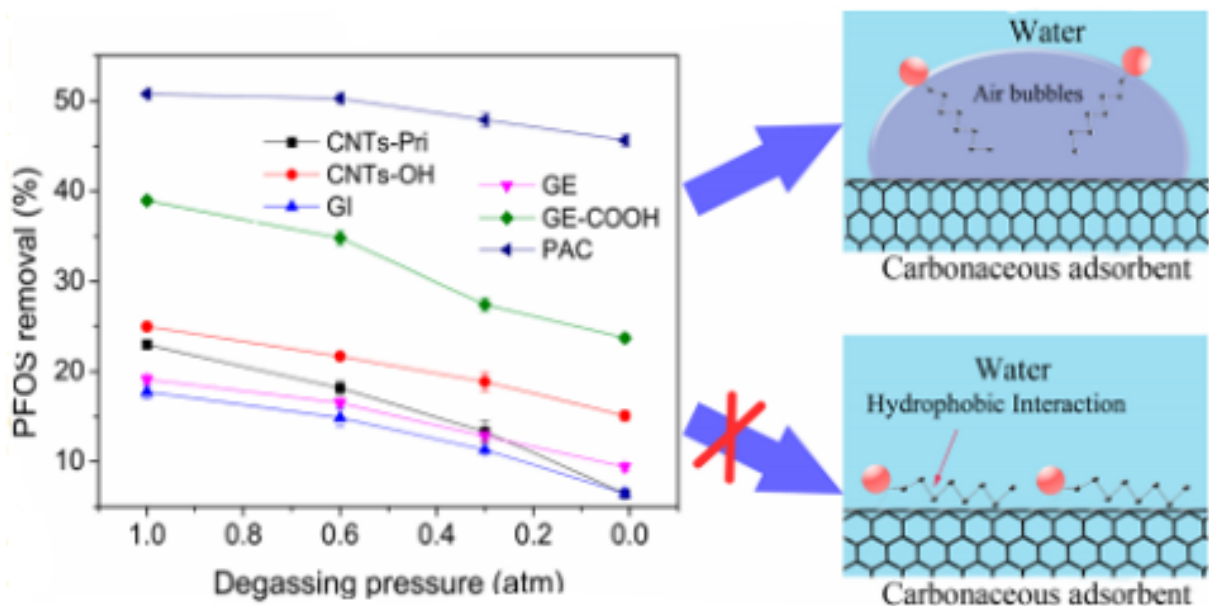


Figur 2.13: Figuren illustrerer hydrofobe interaksjoner i adsorpsjonsprosessen (hentet fra Du et al. (2014), side 451).

Påvirkning av luftbobler

I et studium utført av Meng et al. (2014) blir det sett på hvordan luftbobler påvirker adsorpsjonen av PFOS på blant annet karbon-nanorør (CNT) og pulverisert aktivert karbon (PAC). Resultatene var at adsorpsjonen minker etter en vakuumavgassing. Det er nevnt at elektrostatiske og hydrofobe interaksjoner, samt hydrogenbånd kan være mekanismer som er involvert i adsorp-

sjonsprosessen. Av disse er det de hydrofobe interaksjonene som ofte blir regnet som mekanismen som forårsaker sorpsjonen på hydrofobe adsorbenter, selv om FC-kjedet både er hydrofob og oleofob. På grunn av denne upolare egenskapen til kjedet, vil den verken preferere vann eller hydrokarbonløsningsmidler. Derfor lagde Meng et al. (2014) en hypotese om at FC-kjedet ikke vil adsorberes direkte på den hydrofobe overflaten på grunn av hydrofobe interaksjoner, men adsorberes på grenseflaten til luftbobler som befinner seg på overflaten til adsorbenten (se figur 2.14). PFOS-molekyler foretrekker luft/vann-grenseflaten og senker som kjent overflate-spenningen. Det lange FC-kjedet strekker seg inn i luftboblen, mens den polare hodegruppen er i vannfasen. Senere vil det beskrives hvordan akustisk kavitasjon ved ultralyd brukes for å bryte ned PFOS-molekyler som er akkumulert på grenseflaten.



Figur 2.14: Figuren viser at PFOS-molekylene adsorberes ved hjelp av luftbobler i motsetning til hydrofobe interaksjoner ved et avgassingsforsøk. Figuren er hentet fra Meng et al. (2014), side 13785.

Dette betyr at det er uenighet blant forskerne om den godt innarbeidede hydrofobe interaksjonsteorien og teorien om påvirkning av luftbobler.

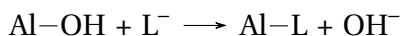
Både tiden vakuumavgassing foregår og trykket som brukes, påvirker fjerningen av PFOS. CNT og grafitt fikk en reduksjon av adsorpsjonen på henholdsvis 79 % og 74 % etter en vakuum-

avgassing på 0,01 atm over 36 timer. Adsorpsjonen går tilbake til normal når luft blir tilgjengelig igjen for den avgassede løsningen. Senkningen av adsorpsjonen er størst når både løsningen og adsorbentene er avgasset. Mengden av PFOS som blir fjernet synker med minkende antall luftbobler. Antall luftbobler er vanskelig å måle, så ofte brukes mengden løst oksygen (DO) før og etter avgassing som et mål på luft i systemet (Meng et al., 2014).

I de senere årene har det også blitt forsket på nanobobler som finnes på hydrofobe overflater. Boblene har en diameter på mindre enn 2 μm og har en høyde som er mindre enn 100 nm. Disse nanoboblene kan eksistere stabilt i opptil 4 dager. Det står foreløpig igjen en del forskning på dette området, selv om disse resultatene er med på å tydeliggjøre den mer diffuse hydrofobe interaksjon-tolkningen (Meng et al., 2014).

Ionebytte og ligander

De funksjonelle hodegruppene til PFC-molekyler kan adsorberes og dermed bytte ut og erstatte hydroksylgrupper i metalloksider eller i ioneutbytterharpikser via følgende reaksjonslikning (Du et al., 2014; Wang, Liu & Shih, 2012):



Ved elektrostatiske interaksjoner på overflater av jernoksid vil sulfonatgruppen i PFOS danne ytre-sfærekomplekser. Klor har blitt brukt som et utvekslingsanion i et ionutbytterharpiks for å adsorbere PFOS (Du et al., 2014).

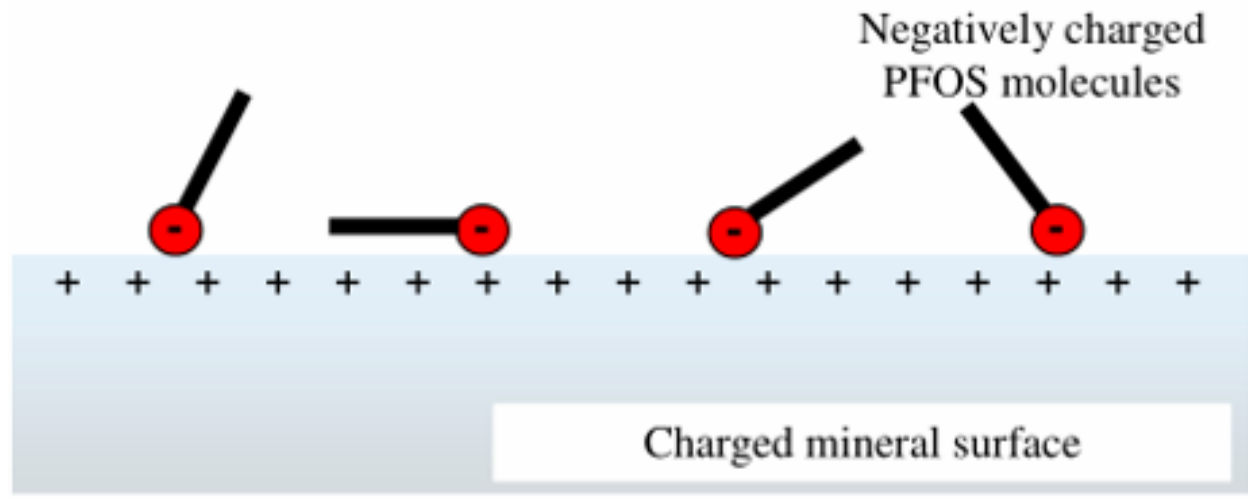
Hydrogenbånd

Vannmolekyler kan frastøtes PFC-molekyler på grunn av den hydrofobe halen. Det blir dermed vanskelig å danne hydrogenbånd med hydrogenatomer som inkluderes i funksjonelle grupper (-NH, -OH og -COOH) til sorbenter. Hydrogenbånd kan derimot dannes med de nevnte funksjonelle gruppene dersom det er et oksygenatom i den funksjonelle hodegruppen til PFC-molekylet som kan fungere som en akseptor. På den måten antar forskere at hydrogenbånd bidrar med sorpsjon av PFC, selv om det gjenstår mer forskning på dette feltet. Oksygenatomet i den funksjonelle hodegruppen kan danne hydrogenbånd med vannmolekyler fra bulkløsningen og vil være med på å konkurrere om sorpsjonen av PFC-molekyler (Du et al., 2014).

Endring i fri energi

På bakgrunn av mekanismene og interaksjonene som er nevnt kan endringen i den totale frie energien $\delta G_{adsorpsjon}$ forbundet med adsorpsjon av PFOS på en mineraloverflate deles inn i følgende 3 interaksjoner (se figur 2.15), dersom det antas at det er et monolag som dannes (Tang et al., 2010):

$$\begin{aligned} \delta G_{adsorpsjon} = & \text{(PFOS - overflate, elektrostatisk interaksjon)} \\ & + \text{(PFOS - PFOS, elektrostatisk interaksjon)} \\ & + \text{(ikke-elektrostatisk interaksjoner)} \end{aligned}$$



Figur 2.15: Figuren illustrerer 3 typer interaksjoner.

1) PFOS-overflate, elektrostatisk interaksjoner (tiltrekkende og frastøtende)

2) PFOS-PFOS, elektrostatisk frastøtning

3) Ikke-elektrostatisk interaksjoner, som for eksempel hydrofobe interaksjoner

Figuren er hentet fra Tang et al. (2010), som har adaptert fra Cappelletti et al. (2006), på side 2656.

1) PFOS - overflate: jamføres de elektrostatisk interaksjonene mellom PFOS og mineraloverflaten som i stor grad vil avhenge av pH som avgjør overflateladningen til sedimentet. Dersom pzc er høy og pH 'en er lav, men høyere enn pK_a , vil det føre til en forsterkning av de tiltrekken- de elektrostatisk interaksjonene. Dette skjer fordi pK_a -verdien til den funksjonelle gruppen til PFOS er meget lav og gjør at den normalt vil være negativt ladd. Ionestyrken fører til en kom- presjon av EDL, noe som medfører at den elektrostatisk interaksjonen blir redusert. Dersom en overflate er positivt ladd, vil det føre til en redusert adsorbent mengde av PFOS. En negativt ladd

overflate vil føre til en økning i adsorpsjon, fordi den frastøtende elektrostatiske interaksjonen svekkes (Tang et al., 2010).

2) PFOS - PFOS: er en elektrostatisk interaksjon som i utgangspunktet vil fungere ved frastøtning av de negativt ladde sulfonatgruppene. Dersom ionestyrken er høy vil, som tidligere beskrevet, den elektrostatiske interaksjonen svekkes, og PFOS-adsorpsjonen øker. I utgangspunktet er ikke PFOS - PFOS interaksjonen avhengig av pH, fordi molekylene har en konstant negativ ladning i det naturlige pH-intervallet (Tang et al., 2010).

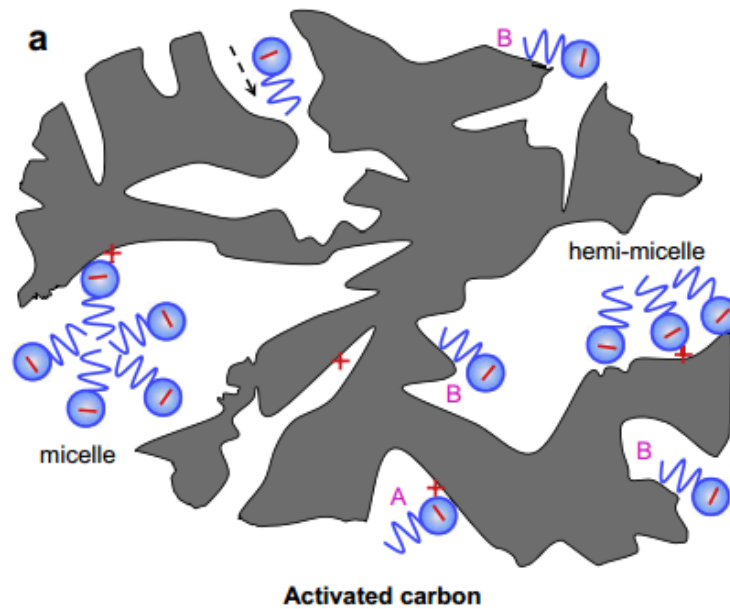
3) Ikke-elektrostatiske interaksjoner: dette gjelder i hovedsak de hydrofobe interaksjonene på grunn av fluorkarbonkjedet til PFOS-molekylene. De hydrofobe interaksjonene kan oppstå mellom de hydrofobe delene av PFOS-molekyler eller mellom et PFOS-molekyl og en hydrofob del av en overflate. Denne interaksjonen er lite påvirket av løsningskjemien i motsetning til de elektrostatiske interaksjonene. Der det eksisterer store hydrofobe interaksjoner mellom PFOS og en sorbent er det forventet at det foregår en stor adsorpsjon (Tang et al., 2010).

Ulike interaksjoner er også illustrert i figurene 2.16, 2.17 og 2.18 fra Yu et al. (2009) og Meng et al. (2014).

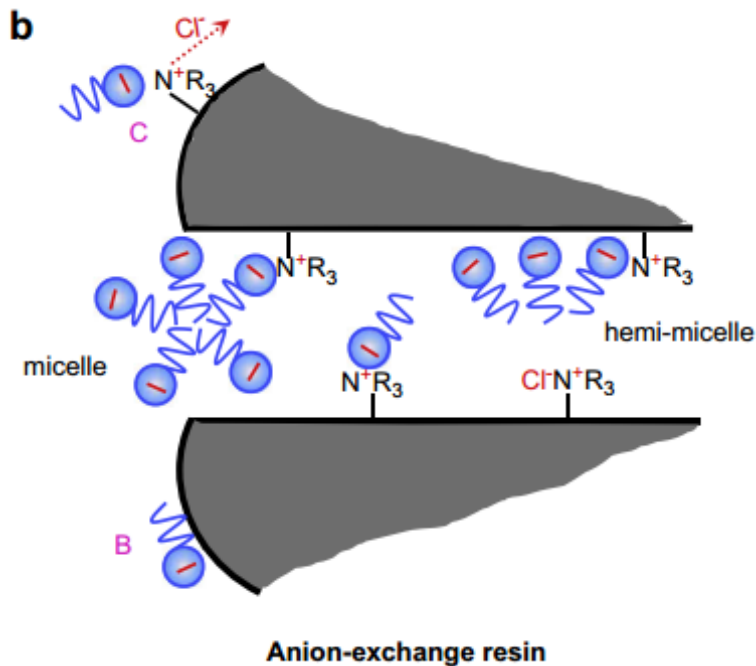
Løsemiddel

Påvirkningen av pH

Mange parametere er påvirket av pH-en i løsningen og det er demonstrert at pH påvirker den organiske anioniske sorpsjonen. Dette kommer blant annet av pH-avhengigheten for overflateladninger til leirer og organisk materiale (Higgins & Luthy, 2006). Trenden er at PFC-adsorpsjonen synker med økende pH. Det er derimot observert at dersom tovalente kationer er tilstede i løsningen, vil påvirkningen av pH være annerledes. Dette skjer når $[Ca^{2+}]$ eller $[Mg^{2+}]$ er tilstede, fordi ved økende pH, vil overflaten til adsorbenten utvikle basiske plasser som kan binde tovalente kationer. Dette resulterer i en større sorpsjon av PFCer ved økende pH på grunn av at de tovalente kationene bygger en positiv bro som gjør at negativt ladd PFOS vil binde seg (Du et al., 2014). Denne generelle trenden er et resultat av blant annet spesieringen til PFOS rundt pK_a -

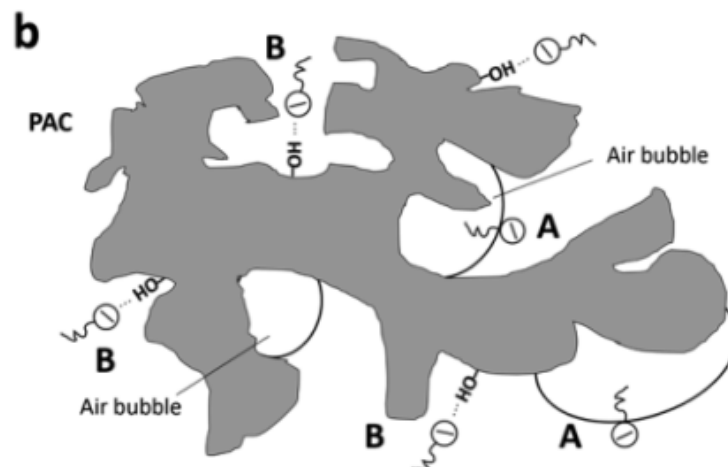


Figur 2.16: Figuren illustrerer sorpsjon på aktivert karbon. A. elektrostatisk interaksjon; B. hydrofobe interaksjoner. Figuren er hentet fra Yu et al. (2009), på side 1155.



Figur 2.17: Figuren illustrerer sorpsjon og ionebytte på et harpiks. B. hydrofobe interaksjoner; C. ionebytte. Figuren er hentet fra Yu et al. (2009), på side 1155.

verdien, i tillegg til overflateladningen til det organiske materialet ved den aktuelle pH-verdien. Tidligere er det nevnt at pK_a -verdien for PFOS er mye lavere enn for PFCAer (C1-C11) som nor-



Figur 2.18: Figuren viser at PFOS-molekylene adsorberes ved hjelp av luftbobler på PAC. A. bidrag fra luftbobler, B. hydrogenbånd. Figuren er hentet fra [Meng et al. \(2014\)](#), side 13790.

malt er lavere enn 3,5 ([Higgins & Luthy, 2006](#)). Siden pK_a -verdien for PFOS er -3,27, vil PFOS være på anionisk form ved de fleste normale pH-verdier ([Yu et al., 2009](#)). Påvirkningen av pH forsvinner med økende ionestyrke, fordi de elektrostatiske interaksjonene mellom PFOS - overflate minsker på grunn av kompresjon av EDL ([Tang et al., 2010](#)).

Ionestyrke

Jamføres påvirkningen av ionestyrke på sorpsjonen av PFOS, kan den både virke reduserende og økende. En overflate som har svak ladning vil være mest påvirket av PFOS - PFOS interaksjoner. Dermed vil en reduksjon av utstrekningen til EDL føre til økende adsorpsjon fordi de frastøtende kreftene reduseres. Dersom overflaten er sterkt positivt ladd, vil den tiltrekkende elektrostatiske interaksjonen mellom PFOS og overflaten ha en redusert adsorpsjon som følge av økende ionestyrke ([Tang et al., 2010](#)).

Påvirkning av uorganiske ioner

Uorganiske kationer og anioner i en løsning kan påvirke sorpsjonen av PFCer på ulike måter. De vanligste måtene er kompresjon av det elektriske dobbeltlaget, nøytralisering av overflate-ladningen, konkurranse om sorpsjonsplassene, utsalting og effekten av brobyggende tovalente kation. Affiniteten mellom sorbenten og PFCen øker når EDL blir mindre ved økende elektrolyttkonsentrasjon. De tovalente kationene kan også føre til at zetapotensialet (ζ) øker ved at de

nøytraliserer den negative overflateladningen til sorbenten og kan danne en bru mellom to negativt ladde grupper (Du et al., 2014). På grunn av at $[Mg^{2+}]$ har en høyere kovalent natur enn $[Ca^{2+}]$, vil $[Mg^{2+}]$ danne en bru mellom karboksylgruppen i PFOA, mens $[Mg^{2+}]$ kan danne bru for både sulfonatgruppen og karboksylgruppen til PFOS og PFOA (Wang & Shih, 2011). Wang et al. (2012) undersøkte hvordan salter påvirket sorpsjonen av PFOS og PFOA på bøhmitt, og fant en synkende trend av adsorpsjonen når NaCl var tilstede. Mulige forklaringer på dette var en reduksjon av de tiltrekkende elektrostatiske kreftene og at klorioner konkurrerte om sorpsjonsplassene (Wang et al., 2012).

Påvirkning av organiske forbindelser

I tillegg til uorganiske ioner, er det ofte store mengder med naturlig organisk materiale (NOM) og forurensninger av organiske forbindelser tilstede i vann. Disse forbindelsene påvirker PFC-adsorpsjonen (Du et al., 2014). Ulike typer forurensningsstoffer opptrer ofte sammen med PFOS, og noen av dem vil bli beskrevet nærmere nedenfor.

Sedimenter og porøse medier

Partikkelstørrelse

Yu et al. (2009) så på hvordan sorpsjonskinetikken ble påvirket av størrelsen til adsorbenten, og konkluderte med at små partikler ($< 0,1$ mm) som for eksempel PAC, brukte 4 timer på å nå likevekt. Større partikler (0,9 - 1,0 mm) som for eksempel GAC, brukte over 168 timer på å oppnå likevekt. Ionebytteharpiks (av anionetypen AI400) brukte også over 168 timer på å oppnå likevekt.

Overflateareal

Fordelingen av PFOS-molekyl på en overflate ved dannelse av et monolag er beregnet til å variere mellom 2,101 - 4 molekyler/nm², dersom det blir antatt at det ikke er noe mellomrom mellom molekylene. 2,101 molekyler/nm² gjelder der den lengsteaksen til molekylet ligger normalt på overflaten og 4 molekyler/nm² for molekyler orientert parallelt med overflaten (Johnson et al., 2007).

Deng et al. (2012) studerte CNTer med samme lengde, men med forskjellig spesifikt over-

flateareal, A_{SP} . Konklusjonen fra studien var at A_{SP} spiller en viktig rolle for adsorpsjon av PFCer på CNTer. Yu et al. (2009) forsket også på hvordan A_{SP} virket inn på sorpsjonen på PAC, GAC og AI400. A_{SP} for PAC er litt høyere for GAC, og sorpsjonskapasiteten blir dermed større for PAC.

Porestørrelse

Når det gjelder porestørrelse, kan mikroporer (< 2 nm) føre til blokkering av de store PFOS- og PFOA-molekylene. Intrapartikkelsorpsjonsplassene blir utilgjengelige på grunn av molekylstørrelsen eller hemi-micelle- og micelledannelse (Yu et al., 2009). Makroporer er store nok til at store PFC-molekyler kan sorberes og fører dermed til økt sorpsjonskapasitet (Du et al., 2014).

Binding i ulike miljøer

Påvirkning av NAPL, SDS og AO

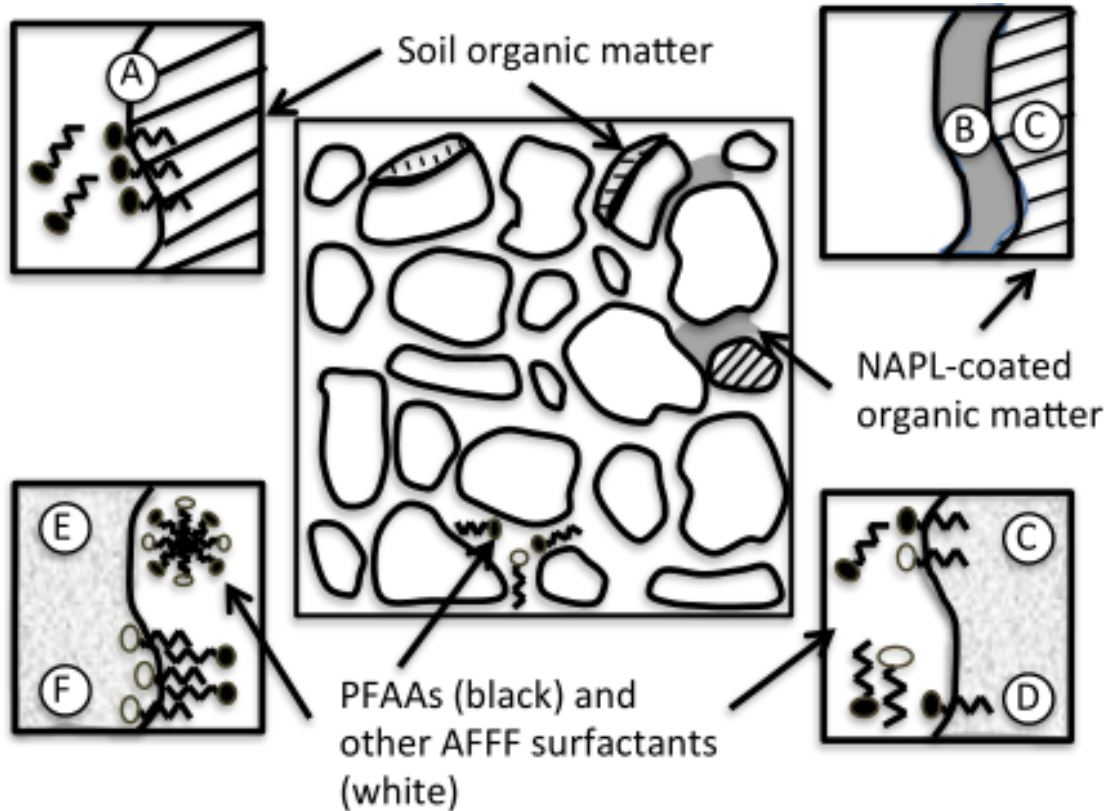
Tidligere er det nevnt at AFFF fører til PFAS-utslipp med høye konsentrasjoner rundt brannslukningsøvingfelt. På grunn av at AFFF ofte brukes i forbindelse med brannslukningsøvelser, av militæret og i hydrokarbonindustrien befinner det seg også flere andre typer forurensninger i grunnen som kan være med på å påvirke oppførselen til de perfluoreerte forbindelsene. Dette kan for eksempel være komponenter fra flydrivstoff eller klorerte løsemidler. Disse organiske stoffene kan holde seg i en ren organisk fase som NAPL (Non Aqueous Phase Liquid) (Moody & Field, 2000). Denne forurensningen kan for eksempel komme av olje. Olje kan gi ekstra sorpsjonsplasser eller blokkere sorpsjonsplasser, noe som medfører at den forventede oppførselen til PFASene kan avvike fra den virkelige (Jonker, Sinke, Brils & Koelmans, 2003). I en studie foretatt av Chen et al. (2009) hevdes det at olje er en sterk sorbent for PFOS. Andre resultater som studien viste, var at sorpsjonskapasiteten og ikke-lineæriteten til PFOS økte med synkende pH og økende innhold av $[Ca^{2+}]$. Sorpsjon med svart karbon (BC) viste seg å være avhengig av miljøforhold og konsentrasjonen av løste ioner i vannfasen. Basert på resultatene fra undersøkelsen foreslo Chen et al. (2009) også at NAPL økte sorpsjonen av PFAS, noe som videre fører til en retardasjon av spredningen til PFAS. Disse resultatene bør derimot undersøkes mer, før bastante konklusjoner kan slutes. Guelfo (2013) har i sin doktorgradsavhandling sett på problemstillingen om hvordan annen forurensning påvirker sorpsjon av perfluoralkylsyrer (PFAAer). I det følgende vil

hennes forskning bli presentert.

I studien ble det bruk tre ulike jordprøver der prøve A var siltig sand ($f_{OC} = 0,017$), prøve B var silt ($f_{OC} = 0,045$) og prøve C var sandig, leirig silt ($f_{OC} = 0,0008$). Prøve C hadde mest sannsynlig en positiv ladning fordi den hadde et høyt innhold av jernoksid. Trikloretylen (TCE) ble brukt som NAPL i studien. På brannslukningsøvingsfelt har det i tillegg til TCE blitt funnet benzen, toluen, etylbenzen og xylener, som har konkurrert mot PFAAer om sorpsjonsplassene (Guelfo, 2013). Dersom konsentrasjonen av disse komponentene er tilstrekkelig høy, vil disse danne NAPL og kan dermed fungere som en ekstra sorbent. Tidligere studier av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) og polyklorerte bifenyler (PCB) viste i noen tilfeller høyere affinitet og økt sorpsjon til NAPL i forhold til jord (Jonker et al., 2003). Som nevnt økte sorpsjonen av PFOS med tilsetning av olje, mens oppførselen ved tilstedeværelse av NAPL, natriumdodekylsulfat (SDS) og amfotært n,n dimetyldodekylamin n-oksid (AO) var usikker. NAPL, SDS og AO er hydrokarbonsurfaktanter fra AFFF som kan være tilstede i grunnvannet og har forskjellig påvirkning av PFAA-sorpsjonen. Andre resultater fra studien viste at sorpsjon av PFOS øker ved tilstedeværelse av kationiske surfaktanter og synker ved anioniske surfaktanter (Guelfo, 2013).

Studien til Guelfo (2013) viste også at NAPL og ikke-fluorerte AFFF-surfaktanter hadde forskjellig påvirkning av sorpsjon for langskjedete ($> 6 \text{ CF}_2$ -grupper) PFAAer. Figur 2.19 illustrerer ulike prosesser som kan oppstå under sorpsjon av PFAAer på områder som har AFFF-forurenset grunn.

Isotermene til PFAA ble tilpasset etter Freundlich's formel (2.5) der sorpsjonen var ikke-lineær med en r^2 -verdi $> 0,95$. De ulike sorpsjonsplassene har forskjellig fri energi og gir opphav i ikke-lineariteten. Der isotermen er lineær er det konstant fri energi ved sorpsjon. Det viste seg at K_{OC} økte med økende kjedelengde til de ulike PFAAene. K_d -verdien økte ved økende f_{OC} , noe som betyr at organisk materiale er viktig for sorpsjonen av PFAA. Van der Waals-kreftene (den hydrofobe effekten) er viktige ved PFAA-sorpsjon og kommer til syne via forholdet mellom lengden av kjedet og K_d -verdien. Kortkjedete PFAAer avviker fra dette og det er antatt at ionebytte spiller en større rolle for sorpsjonen av kortkjedete PFAAer. For disse kortkjedete molekylene var K_d -verdien høyere i den positivt ladde C-prøven enn i den negativt ladde A-prøven. En annen forklaring er at noen sorpsjonsplasser bare er tilgjengelig for mindre molekyler (sterisk effekt). Dette betyr at K_d -verdiene i teorien blir høyere for korte PFAAer, mens i virkeligheten synker



Figur 2.19: A) Konkurransen av sorpsjon mellom ulike PFAAer. B) Illustrerer NAPL som sorbent. C) AFFF surfaktanter og PFAA på sorpsjonssteder. D) Hydrokarbonsurfaktant som øker løseligheten til PFAAer. E) Hemimiceller av hydrokarbonsurfaktanter og PFAA som øker sorpsjonen. F) Hydrokarbonsurfaktanter som fungerer som sorbenter. Figuren er hentet fra [Guelfo \(2013\)](#), side 45.

Log K_d -verdier med økende lengde på kjedet fra C3 til C5. Fra C6 og høyere øker den. Det trengs videre studier på dette området for å bekrefte denne teorien ([Guelfo, 2013](#)). Henviser til [Guelfo \(2013\)](#) sine studier for mer utfyllende informasjon om studien. Nedenfor nevnes det i korte trekk hvordan de ulike komponentene påvirker PFAA-sorpsjonen.

Resultater fra NAPL-, SDS- og AO-studiene

Sorpsjon av PFAAer under påvirkningen av NAPL varierte mellom ulike PFAAer og jordprøver. [Guelfo \(2013\)](#) modifiserte en K_d -likning etter [Jonker et al. \(2003\)](#) til å inkludere NAPL:

$$K_d = f_{OC} * K_{OC} + f_{NAPL} * K_{NAPL} \quad (2.12)$$

f_{NAPL} er fraksjonen av NAPL i jorden, mens K_{NAPL} er fordelingskoeffisienten mellom NAPL og

vann (Guelfo, 2013). Guelfo (2013) konkluderte med at det er en trend som er avhengig av kjedelengden ved sorpsjon av PFAAer til NAPL. Denne trenden er derimot litt uklar for kjedelengden mellom C5-C8. Dodekan (DD) ble også undersøkt og brukt som en NAPL i studien. K_{NAPL} -verdiene til TCE og DD viste ingen vesentlig forskjell, noe som betyr at NAPL-type sannsynligvis ikke er en avgjørende faktor for PFAA sorpsjon til NAPL. Dessuten vil formel (2.12) (som inkluderer $f_{NAPL} * K_{NAPL}$) gi et underestimat av K_d -verdien for langkjedete molekyler. Det konkluderes med at det er jordens f_{OC} -verdi som er den mest avgjørende faktoren for PFAA-transport i grunnen med NAPL-forurensning (Guelfo, 2013).

Resultatene av prøvene med natriumdodekylsulfat (SDS) indikerer at SDS kan retardere transporten av kortkjedete PFAAer i negativt ladd jord, der effekten avhenger av f_{OC} . Økningen av sorpsjon avtok med økende kjedelengde, og for de lengste kjedene ble det observert en reduksjon (Guelfo, 2013).

Det ble tilsatt 100 mg/L amfotært n,n dimetyldodekylamin n-oksid (AO) til alle tre prøvene, noe som resulterte i en økning av PFAA-sorpsjonen i samtlige prøver. Sorpsjonen av langkjedete PFAAer økte betraktelig med innholdet av AO. Endringer i løseligheten, dannelse av hemimiceller og konkurranse om sorpsjonsplassene er måter AO påvirker sorpsjonen av PFAA. I tillegg vil lengden på PFAA-kjedet, overflateladning og f_{OC} være med på å påvirker grunnvannstransporten av PFAA med innhold av AO (Guelfo, 2013).

Retardasjon

For prøve A ble R regnet ut ved to ulike konsentrasjoner, 1 og 500 $\mu\text{g/L}$. Fra tabell 2.5 kan det sees at for lave konsentrasjoner av PFOS (1 $\mu\text{g/L}$), førte NAPL og ikke-fluorerte surfaktanter til en senkning av sorpsjonen. Dersom det var høye konsentrasjoner av PFOS (500 $\mu\text{g/L}$), økte sorpsjonen (Guelfo, 2013). R-verdien sier, som nevnt tidligere, noe om forholdet mellom transporten av forurensning relativt til hastigheten av sigevannet. Transporten uten påvirkning fra andre forurensninger er antatt å være avhengig av lengden på kjedet, med noen unntak. For kortkjedete PFAAer øker R-verdien med tilsettelse av TCE, SDS eller AO, mens for andre PFAAer, varierer R-verdien med konsentrasjonen til PFAA (Guelfo, 2013).

Påvirkningen av sorpsjon i forbindelse med grunnvannstransport og tilstedeværelse av flere forurensninger er kompleks. Kjedelengden til PFAA-molekylet, PFAA-konsentrasjonen, over-

Tabell 2.5: *R-verdier for ulike PFAAer for jordprøve A. Konsentrasjonene på 1 og 500 µg/L er konsentrasjonen i vannfasen. R er retardasjonen, mens R+ er retardasjonen når det er en annen forurensning tilstede. Tabellen er hentet fra (Guelfo, 2013), side 61.*

	R	R+TCE	R+SDS	R+AO	R	R+TCE	R+SDS	R+AO
	1 µg/L	1 µg/L	1 µg/L	1 µg/L	500 µg/L	500 µg/L	500 µg/L	500 µg/L
PFBA	2.67	4.06	2.75	3.17	1.33	2.91	2.69	3.83
PFPeA	1.67	4.06	3.58	1.89	1.25	2.57	2.69	3.52
PFHxA	1.52	1.64	3.26	1.52	1.39	2.04	2.35	2.77
PFHpA	2.26	1.75	2.68	1.58	1.77	2.08	2.50	2.63
PFOA	3.18	4.27	3.36	1.73	2.06	2.70	2.80	4.40
PFNA	7.54	6.40	4.40	3.40	2.99	3.73	3.33	6.39
PFDA	32.82	18.80	11.58	10.14	5.42	9.45	7.14	18.13
PFBS	3.34	2.78	3.46	2.53	1.72	2.43	2.37	3.70
PFHxS	4.25	2.93	3.76	2.75	1.95	2.71	2.83	4.21
PFOS	18.47	9.54	9.08	12.15	5.27	9.95	5.63	10.58

flateladningen og f_{OC} -verdien til jorda er faktorer som innvirker. Studien til [Guelfo \(2013\)](#) konkluderer med at grunnvannstransporten av PFAAer avhenger av PFAA-konsentrasjonen, lengden på kjedet og karakteren til sedimentene (f_{OC} og overflateladning). SDS og AO endret sorpsjonen blant annet med konkurranse om sorpsjonsplassene, PFAA-løseligheten og dannelse av hemi-miceller. I tillegg kan det være andre mekanismer som påvirker sorpsjonen som må undersøkes for å få en bedre forståelse. Derfor er det viktig å ha stedsspesifikk informasjon om områder som skal undersøkes, for å kunne forutsi hvordan PFAA vil transporteres dersom områdene er forurenset med AFFF. Det gjenstår også mer forskning ved tilstedeværelse av flere forurensningsstoffer under forhold som ikke er i likevekt og hvordan transporten for PFAA er i grunnen ([Guelfo, 2013](#)).

Sedimenter og porøse medier

Det er gjort mange studier på sorpsjon av PFOS på ulike sedimenter og porøse medier. I det følgende kommer det en liten oversikt over noen resultater fra enkelte av disse studiene:

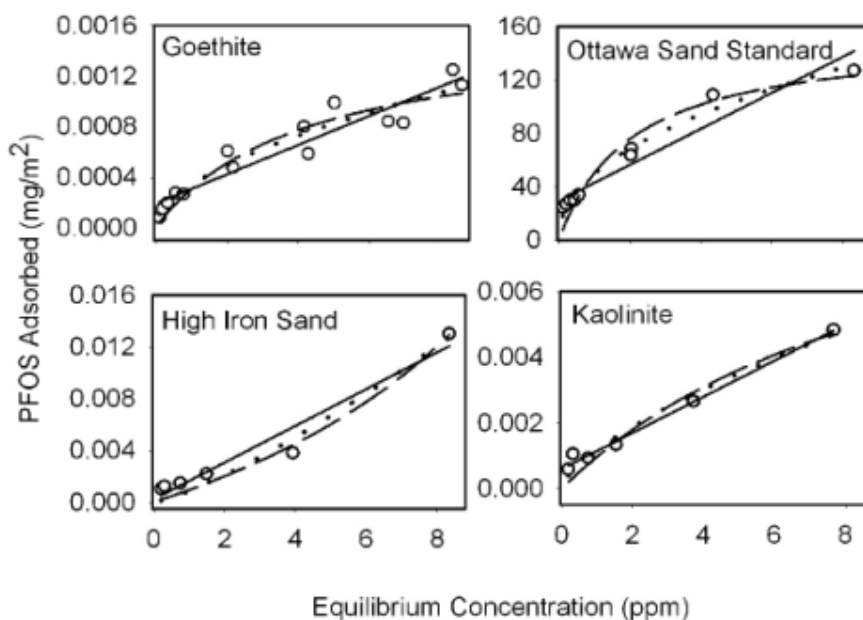
Sand:

Ottawasand

[Johnson et al. \(2007\)](#) så på adsorpsjonen for fire ulike sedimenter og den normaliserte overflateadsorpsjonen på disse. Resultatet viste at adsorpsjonen økte i følgende rekkefølge: gøtitt < kaolinit < jernbelagt sand < standard Ottawasand. Mineralsammensetningen til Ottawasanden

ble ikke oppgitt i forbindelse med undersøkelsene. Mengden PFOS adsorbent økte med økende likevevtskonsentrasjon for de ulike sedimentene, se figur 2.20. Likevevtskonsentrasjonen for Ottawasanden var rundt 8 ppm, og indikerer at et monolag med PFOS-molekyler dekker overflaten og at metning er oppnådd. Fordelingen av PFOS-molekyler på den mettede overflaten ble beregnet til 10 PFOS-molekyler/nm². Denne tettheten er større enn for monolaget beskrevet ovenfor, og kan indikere hemi-micelledannelse eller dannelse av flere lag. Estimeringer viser at monolaget allerede er dannet rundt 3 mg/m² med 4 molekyler/nm² orientert parallelt med overflaten. I naturlig miljø vil overflaten til Ottawasand være negativt ladd.

Basert på resultatene til studien konkluderte [Johnson et al. \(2007\)](#) at egenskapene til mineraloverflaten påvirker en stor del av adsorpsjonen.



Figur 2.20: Figuren viser ulike isotermer for gøtitt, Ottawasand, Jernbelagt sand og kaolinit. Heltrukken linje er lineær, prikket linje er Freundlich og stiplede linjer er Langmuir. Figuren er hentet fra Support Information til [Johnson et al. \(2007\)](#), side 5.

Jernbelagt sand

Fordelingen av PFOS-molekyler på overflaten til jernbelagt sand tilsier at det er flere lag som er dannet på grunn av at tettheten er $5,0 \cdot 10^{-3}$ molekyler/nm². Sanden består av kvartskorn som er til dels dekket av gøtittnanopartikler. Dette refereres også til som et belegg med jernoksid. Det

er ikke rapportert noen verdi for pH_{PZC} til jernbelagt sand, men den er forventet at overflateladningen til sanden er både positiv og negativ basert på mineralogien (Johnson et al., 2007).

Ulike mineraler:

Gøtitt

I studien til Johnson et al. (2007) nådde gøtitt, i likhet med Ottawasanden, likevevtskonsentrasjon ved 8 ppm. Dette gav en fordeling på $1,4 * 10^{-3}$ PFOS-molekyler/nm² på overflaten. Overflateladningen for gøtitt er forventet å være positiv ved nøytrale pH-verdier. PFOS adsorpsjonen ble redusert fra 32 % ved pH 4,1 til 16 % ved pH 8,6. For Tang et al. (2010) var løsningskjemien litt annerledes enn i studien til Johnson et al. (2007), noe som er med på å påvirke sorpsjonskapasiteten til mineralet. Som følge av forskjellig løsningskjemi, vil resultatene avvike litt fra hverandre. Rapportert maksimumsverdi av adsorbent mengde på gøtitt var $1,2 \mu\text{g}/\text{m}^2$ (Johnson et al., 2007) og $2,4 \mu\text{g}/\text{m}^2$ (Tang et al., 2010). Tang et al. (2010) rapporterte også at for dette tilfellet var den gjennomsnittlige intermolekulære avstanden mellom PFOS-molekyler 18 nm ved maksimal adsorpsjon. Avstanden er et resultat av elektrostatiske frastøtning og elektrolyttløsningen. Adsorpsjonen var avhengig av både pH og ionestyrke. Adsorpsjonen av PFOS økte ved høyt innhold av $[\text{H}^+]$ og $[\text{Ca}^{2+}]$, som et resultat av økt elektrostatiske tiltrekning mellom PFOS og gøtitt. $[\text{Ca}^{2+}]$ bindes til gøtittoverflaten og øker dermed overflateladningen (Tang et al., 2010).

Kaolinit

Fordelingen av molekyler på overflaten ble beregnet til $6,0 * 10^{-3}$ PFOS-molekyler/nm². Overflateladningen er forventet å være negativ under normale pH-verdier. Adsorpsjonen av PFOS på kaolinit ble redusert fra 39 % ved pH 2,2 til 26 % ved pH 7,4 (Johnson et al., 2007). Adsorpsjonen av PFOS ved pH 7 med en initialkonsentrasjon på $1,9 \mu\text{mol}/\text{L}$ PFOS og $5,0 \text{ g}/\text{L}$ leire, gav $77,6 \pm 3,3 \mu\text{g}/\text{g}$. Normalisert adsorpsjon på overflatearealet var $7,4 * 10^{-3}$ PFOS-molekyl/nm². Ved tilstedeværelse av humussyre (HA) sank PFOS-adsorpsjonen med 19,8 % for kaolinit grunnet opptatte sorpsjonsplasser og økt elektrostatiske frastøtning ved senkning av zeta-potensialet til partikkelen. Adsorpsjonsprosessen for både kaolinit og montmorillonit bestod av to steg. Stegene bestod av en hurtig yttersfærisk kompleksdannelse etterfulgt av en langsom ligandutbyttereaksjon med en eliminering av adsorbent H_2O -molekyler (Zhang et al., 2014).

Montmorillonitt

Studien til [Zhang et al. \(2014\)](#) viste at montmorillonitt har en lavere adsorpsjonskapasitet for PFOS enn det kaolinit har. Overflateladningen er forventet å være negativ ved normale pH-verdier. Ved samme betingelser som for kaoliniten nevnt ovenfor ble PFOS-adsorpsjonen på montmorillonitt $54,5 \pm 7,2 \mu\text{g/g}$. Normalisert adsorpsjon på overflaten var $0,7 * 10^{-3}$ PFOS-molekyler/ nm^2 . Dette vil si at montmorillonitt har færre aktive sorpsjonsplasser enn kaolinit. XRD-analyser indikerte at PFOS kunne adsorberes på et mellomlag inne i montmorillonitt-kolloidet. Dersom leirkolloidet ble dekket med HA, sank PFOS-adsorpsjonen med 25,3 % ([Zhang et al., 2014](#)).

Bømitt

[Wang et al. \(2012\)](#) studerte hvordan NaCl påvirker adsorpsjonen av PFOS og PFOA på bømitt. Resultatene viste at adsorpsjonen hadde en synkende trend med økende NaCl-konsentrasjon. Bømitt har en positiv overflate, slik at høyere ionestyrke fører til lavere elektrostatiske interaksjoner. Den estimerte maksimale adsorpsjonskapasiteten for adsorpsjon av PFOS på bømitt var $0,877 \mu\text{g}/\text{m}^2$. Likevekt ble oppnådd innen 48 timer ([Wang et al., 2012](#)). Innhold av HA som konkurrerte om sorpsjonsplassene førte til at mindre PFOS ble adsorbent på bømittoverflaten, og holdt seg i steden for mobilt i vannet. For en HA-modifisert overflate til bømitt er sorpsjonskapasiteten for PFOS på $0,174 \pm 0,032 \mu\text{g}/\text{m}^2$ ([Wang et al., 2015](#)).

Silika

[Tang et al. \(2010\)](#) undersøkte adsorpsjon på negativt ladd silika og resultatene viste at silika var lite påvirket av pH, ionestyrke og $[\text{Ca}^{2+}]$ -konsentrasjon. Dermed konkluderte [Tang et al. \(2010\)](#) med at det var de ikke-elektrostatiske interaksjonene som dominerte. Den høye adsorpsjonen på 5,6 - 6,0 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ silika (90 % fjernet fra vannløsningen) skyldes dermed mest sannsynlig hydrofobe interaksjoner mellom den hydrofobe delen av PFOS-molekyler og hydrofobe deler av silikaoverflaten. [Johnson et al. \(2007\)](#) beskrev en liknende trend. Den lille økningen av adsorpsjon ved pH 3 indikerer at elektrostatiske interaksjoner ikke er helt ute av bildet, men de er ikke med på å påvirke sorpsjonen i like stor grad. Økningen er et resultat av at den elektrostatiske fra-

støtningen reduseres. For en negativ overflateladning vil PFOS - PFOS interaksjoner og PFOS - overflateelektrostatiske interaksjoner virke frastøtende, derfor vil høy ionestyrke føre til reduksjon av begge de frastøtende kreftene (Tang et al., 2010). Forskningen til Hellsing et al. (2016) viste derimot at for en rensset, negativt ladd overflate var det ingen PFOS-sorpsjon. Det ble konkludert med at det var de elektrostatiske interaksjonene mellom den funksjonelle gruppen og mineraloverflaten som førte til frastøtningen.

Aluminiumoksid

Overflateladningen ved den aktuelle pH-verdien i undersøkelsene til Hellsing et al. (2016) ble antatt å være positiv. Sorpsjonen økte med økende konsentrasjon av PFOS på grunn av et tykkere lag ved grensesjiktet. Det ble dannet et hydrert lag bestående av 50 % PFASer (Hellsing et al., 2016). Wang & Shih (2011) forsket også på sorpsjon av PFOS på aluminiumoksid og viste at det tok 48 timer å oppnå likevekt. Maksimal adsorpsjonskapasitet var $0,252 \mu\text{g}/\text{m}^2$ ved en pH-verdi på 4,3. Ved en pH-økning, sank PFOS-adsorpsjonen på grunn av en reduksjon i den elektrostatiske interaksjonen. Adsorpsjonen sank også ved økende ionestyrke for $[\text{Na}^+]$, $[\text{K}^+]$, $[\text{Mg}^{2+}]$ og $[\text{Ca}^{2+}]$, på grunn av kompresjon av EDL (Wang & Shih, 2011).

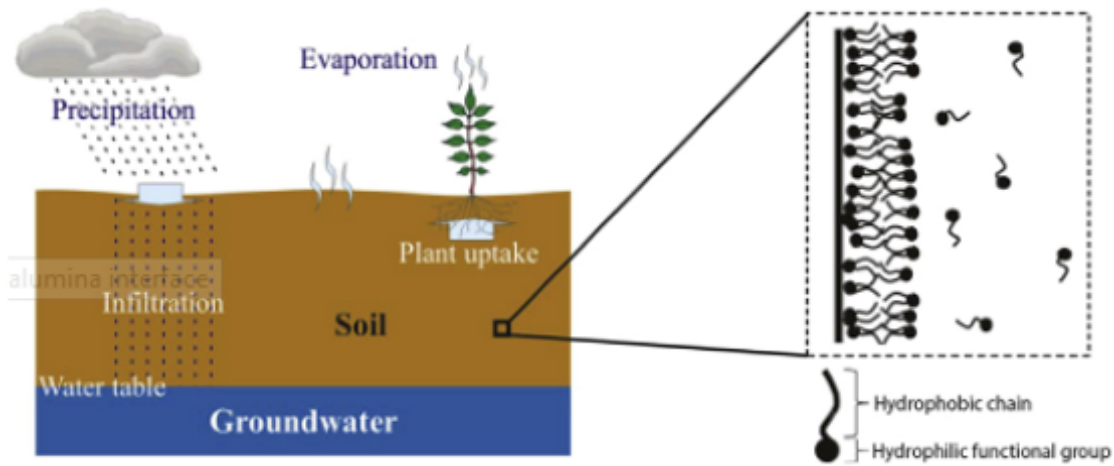
Umettet og mettet sone

Umettet sone:

Umettet sone har porer som er delvis fylt med luft og vann. Vannet blir holdt på plass av de kapillære kreftene (Krupka et al., 1999). Strømningen i den umettede sonen er et resultat av gravitasjonspotensialet og matrikspotensialet, $\psi(\theta_v)$ (trykkpotensial). Matrikspotensialet avhenger av det volumetriske vanninnholdet, og den hydrauliske konduktiviteten i umettet sone vil derfor variere med vanninnholdet (Brattli, 2009). Matrikspotensialet er negativt og definert som null ved vannspeilet. Strømningen brer seg ut som en film på partikkeloverflatene, og avhenger blant annet av partikkelstørrelsen og porerommet (Krupka et al., 1999).

Hellsing et al. (2016) brukte en nøytronspreder for å se hvordan ulike PFASer interagerer med silika og aluminiumoksid. Som beskrevet tidligere ble PFASene sorbert på overflaten til aluminiumoksidet, men ikke til silikaoverflaten. Det ble funnet at løselighetsgrensen som minker

med kjedelengden, påvirker sorpsjonen i stor grad. Adsorpsjonen kontrollerer tilgjengeligheten og mobiliteten til PFASene i grunnen. Kortkjedete PFASer har høyere utvaskingsevne, men mer forskning må gjøres på grenseflatene (Hellsing et al., 2016). Ved vann/luft-grenseflaten vil den funksjonelle gruppen være i vannfasen, mens kjedet vil være i luften, som påpekt av Meng et al. (2014). Aluminiumoksidet ble rensset med rent vann og PFASene desorberte. Dette viser at ved regnfall, kan vannløselige PFASer bli desorbert og følge med videre nedover mot grunnvannet eller bli tatt opp av planter, se figur 2.21 (Hellsing et al., 2016).



Figur 2.21: Figuren illustrerer at PFOS kan sige nedover i umettet sone eller tas opp av planter. Figuren er hentet fra Hellsing et al. (2016), side 385.

En studie foretatt av Xiao, Simcik, Halbach & Gulliver (2014) i et byområde i USA undersøker hvordan PFOS og PFOA migrerer nedover i profilet. Resultatene viste at konsentrasjonen i umettet sone økte nedover i jorden og bevegde seg nedover mot grunnvannsspeilet. En overvåkning av PFOS og PFOA i grunnvannet i perioden mellom 2009 - 2013 viser at det ikke var noen store variasjoner i konsentrasjonene, noe som betyr at det er lite eller ingen endring i utslipp fra kildene. Transporten i den vadose sonen er mer retardert enn nede i akviferen, og kan bruke flere år på å nå grunnvannsspeilet. Det vil si at der hvor det har foregått ukontrollerte utslipp av PFOS og PFOA i grunnen kan spredning av forurensning foregå i mange år etter at produksjonen stoppet. Ved bruk av formel (2.11) for retardasjon ble R estimert til å være 64 for PFOS og 18 for PFOA. Dette betyr at molekylene er 18 - 64 ganger tregere til å migrere nedover enn det perkolerende vann gjør. Retardasjonen i den vadose sonen kan komme av retensjonen til hygroskopisk og kapillært vann i mikroporer i jorden på grunn av adhesjon og kapillære krefter som motarbeider

gravitasjonskreftene. Dermed vil transporten nedover være størst når den umettede sonen har et vanninnhold mellom full metning og feltkapasitet. Dette kan for eksempel være etter et regnfall eller ved snøsmelting (Xiao et al., 2014).

Mettet sone:

Mettet strømming avhenger av poretrykket (p) og høyden over et bestemt referansenivå (z) (Brattli, 2009). I den mettede sonen er alle porene fylt med vann og ble det konkludert med at naturlige prosesser som dispersjon og fortykning var hovedprosessene som dempet konsentrasjonen av forurensningen i grunnvannet. Adsorpsjon til sedimenter i mettet sone har derimot en mer begrenset påvirkning på transporten av miljøgiftene. Studien til (Xiao et al., 2014) konkluderte også med at mennesker er mer eksponert for inntak av PFOS-forurensset grunnvann, enn PFOS-forurensset jord. For området rundt kildene i studien til Xiao et al. (2014) sank konsentrasjonen eksponentielt med distansen fra kilden. Konsentrasjonen i grunnvannet uttynnes av blant annet organisk materiale, adveksjon, dispersjon og adsorpsjon til sedimenter. R-verdiene for PFOS og PFOA var estimert til å være henholdsvis 1,7 og 1,2.

2.3 Transport - teori og modellering

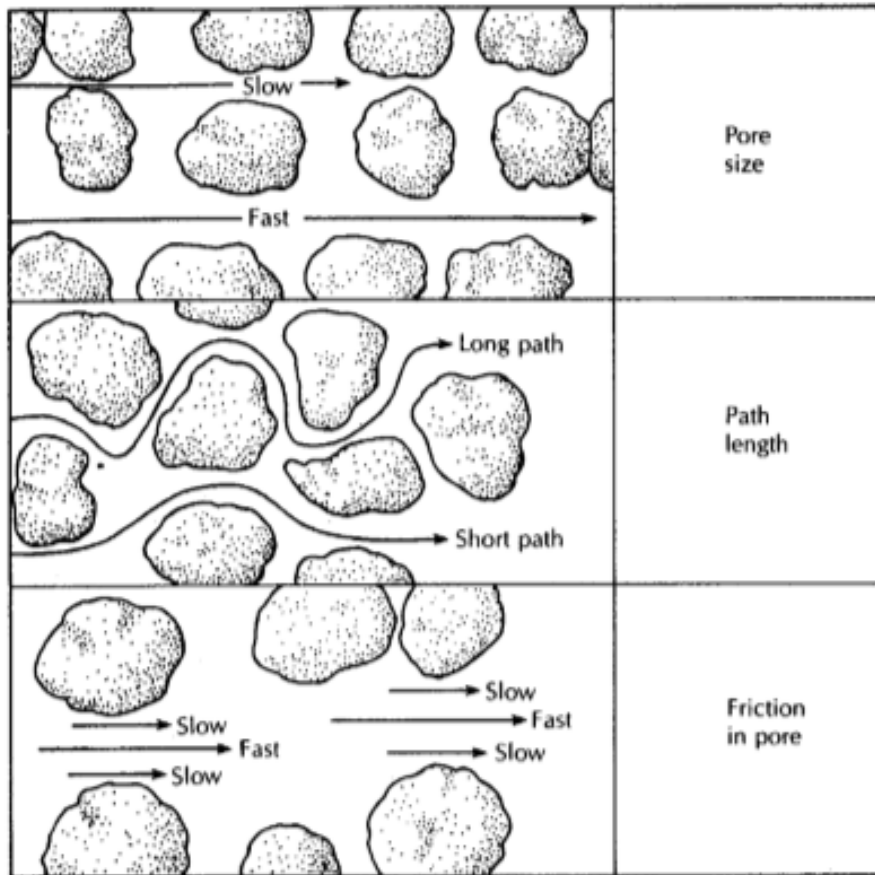
For å forstå transporten til PFCer i miljøet er det viktig å forstå interaksjonene mellom PFC-molekylene og mineraloverflatene og hva som påvirker sorpsjonen (Johnson et al., 2007). Det er tidligere i teoridelen sett på ulike faktorer og mekanismer som påvirker sorpsjonen av PFCer i grunnen og dermed er med på å avgjøre hvordan transporten av miljøgiftene vil forløpe. Det er også utviklet noen modeller for å simulere hvordan PFOS vil transporteres i miljøet basert på ulike input-parametere.

2.3.1 Massetransport - teori

Stoffer som transporteres med grunnvannet vil følge vannets bevegelser. Strømningsretningen er mot det største potensialfallet i akviferen. Hastigheten og bevegelsen påvirkes av størrelsen på porerommet mellom kornene og sedimentkorn som fungerer som hindringer (Brattli, 2009).

Det er ulike måter forurensning kan fraktes på i grunnvannet. De tre hovedprosessene for

massetransporten er adveksjon, diffusjon og dispersjon. Adveksjon er en prosess som går ut på at løste stoffer transporteres med strømmende grunnvann. Diffusjon går ut på at massetransporten går fra områder med høy konsentrasjon til områder med lav konsentrasjon (Fetter, 2001). Dispersjon deles inn i mekanisk og hydrodynamisk dispersjon. Det er et resultat av at spredningen foregår med forskjellig hastighet langs ulike strømningslinjer (se figur 2.22). Da det antas at denne kunnskapen er grunnleggende, henvises det til Fetter (2001) for større utdypning og utledninger av matematiske likninger for massetransporten. Den hydrauliske konduktiviteten er en parameter som brukes mye i grunnvannsstudier, og er nærmere beskrevet i Appendix A.



Figur 2.22: Figuren illustrerer hvordan dispersjon blir påvirket av ulike faktorer som porestørrelse, lengde på strømningsveien og friksjon. Figuren er hentet fra Fetter (2001), side 402.

2.3.2 Modellering

Det finnes ulike modeller for å evaluere “skjebnen” til ulike PFCer i miljøet. I det følgende er det nevnt tre eksempler. For nærmere utdypning henvises det til den refererte litteraturen.

[Gomis et al. \(2015\)](#) presenterer et verktøy som er utviklet av Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) og heter “OECD Overall Persistence (POV) and Long-Range Transport Potential (LRTP) Screening Tool” (versjon 2.2 kan lastes ned fra denne linken: <http://www.oecd.org/env/ehs/risk-assessment/oecdповandlrtpscreeningtool.htm>). Programmet bruker fysisk-kjemiske innsettingsparametere og nøyaktigheten av verktøyet avhenger av kvaliteten på innsettingsparameterene og miljøprosessen som blir vurdert i modellen ([Gomis et al., 2015](#)).

[Xiao et al. \(2014\)](#) foreslår å presentere romlige trender for konsentrasjoner av PFOS og mulige kilder i et geokjemisk kart basert på krigingmetoden.

[Franz et al. \(2012\)](#) utviklet en modell for tilbakeberegning av konsentrasjonen i jorden ved PFOS-punktkilden basert på konsentrasjonen i grunnvann eller overflatevann. Modellen simulerer også PFOS-transport fra jord til grunnvann til reseptoren. Programmet er brukervennlig og kjører i Excel, men har begrensninger (henviser til [Franz et al. \(2012\)](#) for nærmere utdypning).

2.4 Rensemetoder og behandling av PFOS

2.4.1 Metoder for å behandle og rense grunnen

PFOS har fysisk-kjemiske egenskaper som gjør den vanskelig å fjerne fra grunnen og å bryte ned. Konvensjonelle rensemetoder er derfor ikke like effektive for fluorkjemikalier (FCer) som for andre forurensningsstoffer ([Vecitis et al., 2009](#); [Pancras et al., 2016](#)). Mange ulike teknologier har blitt undersøkt. De fleste metodene har derimot blitt testet i laboratorier med deionisert vann og bør derfor undersøkes med feltprøver for større nøyaktighet ([Espana, Mallavarapu & Naidu, 2015](#); [Pancras et al., 2016](#)).

For rensing av sedimenter på områder forurenset med PFAS, er forbrenning og forflytting av massene til deponier de vanligste metodene. Grunnvann blir pumpet ut og renses ved adsorpsjon i et anlegg med GAC eller harpiks eller filtreres ut ved nanofiltrering (NF) eller revers

osmose (RO) (Pancras et al., 2016). Disse metodene fjerner PFOS, uten å ødelegge den. Metoden som destruerer PFOS mest effektivt er forbrenning. Ulike nedbrytende metoder det er forsket på inkluderer blant annet fotolyse og sonokjemisk pyrolyse. For å oppnå en optimal behandlingsmetode er det flere faktorer som spiller inn, som for eksempel PFOS-konsentrasjonen, innhold av metaller og organisk materiale osv. (Vecitis et al., 2009). PFAS sorberes til sediment i grunnen og fører til at PFAS-transporten i grunnvannet retarderes. Som en følge av dette må det trekkes ut et større volum av grunnvann for å få rensset grunnen (Pancras et al., 2016). I det følgende blir det gjennomgått ulike rensemetoder for PFOS i grunnen.

Rensing av PFOS i jord og sedimenter

Rensing av den vadose sonen foregår ved utgraving og forflytting av massene til et deponi eller et sted som behandler massene med andre teknologier. Flyttingen av masser er en kostnadsfull prosess og gir en risiko for spredning av forurensningen til andre områder (Pancras et al., 2016).

Forbrenning

Forbrenning er en termal metode og ødelegger PFOS-molekylet (Vecitis et al., 2009). Den termale stabiliteten er begrenset og brytes ned ved spalting av bindinger (Pancras et al., 2016). Ved forbrenning blir substansen som skal fjernes varmet opp til mer enn 1000 °C i minimum 2 sekunder. Overskuddsvarme fra forbrenningen kan omgjøres til brukbar energi. Undersøkelser utført i laboratorium viser at 99 % PFOS blir ødelagt ved 600 °C (Vecitis et al., 2009). Det dannes derimot noen biprodukter ved denne temperaturen. For å oppnå total nedbrytning av PFOS, må forbrenningstemperaturen være mellom 1000 - 1200 °C (Pancras et al., 2016). Materiale som er brukt til adsorpsjon av PFAS må enten regenereres hos en spesialist eller sendes til et forbrennesanlegg (Pancras et al., 2016).

Deponier

Deponier oppbevarer forurensede masser, og er ikke en metode som ødelegger PFOS-molekylene. På grunn av at PFOS ikke brytes ned naturlig, vil det være mulig at PFOS kan følge med sigevannet til deponier og fører til en videre spredning. Dessuten kan deponier inneholde andre PFOS-holdige produkter som for eksempel impregnerte tekstiler. Deponier må derfor være konstruert

slik at innholdet ikke vil gi utslipp av PFOS til miljøet rundt (Pancras et al., 2016).

Utvasking

Hellsing et al. (2016) nevnte at PFAS kan desorberes og perkolere nedover i grunnen med regnvann. Dette er en metode som kan konsentrere PFAS i vaskevann eller slam ved utvasking av materialer. Det er utført et forsøk som indikerer at det tar minst to vaskesykluser før materialet som ble undersøkt inneholdt konsentrasjoner under ønsket verdi (Pancras et al., 2016).

Stabilisering og immobilisering

En metode å behandle den vadose sonen in situ er å blande inn aktivert karbon og andre adsorberende materialer (f.eks. MatCARETM) i massene, for større adsorpsjon av PFOS. Dette stabiliserer forurensningen på den måte at den immobiliseres og ikke transporteres videre. Forurensningen blir derfor værende igjen i grunnen, og videre siging er retardert. Dette kan for eksempel også gjøres med masser som kjøres til deponier for å redusere konsentrasjonen i sigevannet (Pancras et al., 2016).

Behandling av PFOS-forurensset grunnvann

Den vanligste metoden å bruke for rensing av grunnvann er “pump and treat”-metoden. Grunnvannet pumpes opp og behandles før det pumpes tilbake til akviferen. Ulike behandlingsmetoder kan være adsorpsjon ved for eksempel GAC, ionebytte eller filtrering med NF eller RO for å fjerne PFOS fra vannet. For total destruksjon må PFOS-molekylene som samles opp forbrennes (Pancras et al., 2016). “Pump and treat”-metodene må ofte operere i flere år for å nå behandlingsmålene (Espana et al., 2015).

Adsorpsjon

Den mest brukte rensemetoden er adsorpsjon ved granulær aktivert karbon (GAC). For mer informasjon om adsorpsjonsprosessen, se delkapittelet om sorpsjon. I en studie av avløpsvann ble mer enn 90 % av PFOS-innholdet fjernet av GAC (Espana et al., 2015). Andre typer adsorbenter for fjerning av PFCer som er nevnt i litteratur, inkluderer blant annet PAC, karbon-nanorør, chitosan, gøtitt, silika, montmorillonitt, orgaisk-leire, aluminium, zeolitt osv. (Du et al., 2014;

Johnson et al., 2007; Wang & Shih, 2011; Yu et al., 2009; Zhang et al., 2014; Wang et al., 2012; Espana et al., 2015). Den organiske leira (for eksempel montmorillonitt) har en høyere adsorpsjonskapasitet (opptil 99,6 % adsorbert PFOS) enn aktivert karbon. Organisk-leire bruker mindre fysisk plass, trenger mindre vedlikehold og bruker dermed mindre materiale. Driftskostnadene blir derfor billigere enn for GAC (Espana et al., 2015). For PFOA og andre PFASer kan GAC være et ineffektivt adsorpsjonsmedium. Sorpsjonshastigheten øker med økende kjedelengde og mindre diameter på GAC-partikkelen. Et GAC-medium som er tilpasset for PFOS, vil dermed ikke fungere like bra for andre PFASer. Materiale som er brukt til adsorpsjon av PFAS må enten regenereres hos en spesialist eller sendes til et forbrenningsanlegg (Pancras et al., 2016).

Filtrering

Tang, Fu, Criddle & Leckie (2007) utførte forsøk med revers osmose (RO) og nanofiltrering (NF) for å fjerne PFOS-molekyler fra avløpsvann. Metodene lar vann strømme igjennom og holder ønskede partikler igjen (Pancras et al., 2016). RO-membranene avviste 99 % av PFOS-molekylene, mens NF-membranene hadde en avvisnings på mellom 90 - 99 % (Tang et al., 2007). Den effektive fjerningen ved RO-membranen skyldes at porene i membranen er mindre enn i NF-membranen (Pancras et al., 2016). PFOS-molekylene fanges av et polyamidlag som membranen er laget av. Akkumulasjonen av PFOS-molekylene på membranen hindrer PFOS-molekyler og vannmolekyler å strømme igjennom membranen (Tang et al., 2007). Ulempen med metodene er at de ofte krever forbehandling med adsorpsjon, koagulering og filtrering, i tillegg til at fluksen synker ved høye PFOS-konsentrasjoner (> 1000 mg/L). En membranbioreaktor (MBR) som ble tilsatt PAC (30 mg/L) effektiviserte fjerningen av PFOS med 77,4 % (Espana et al., 2015).

Permeable Reaktive Barrierer (PRB)

Pancras et al. (2016) foreslår at PRBer og traktesystemer kan være egnede behandlingsmetoder for PFOS i grunnen, selv om det ikke er dokumentert noen erfaring med disse teknikkene. Det foregår forskning på dette området (Pancras et al., 2016).

Ionebytteharpiks (ion-exchange resins)

Ionebytteharpikser brukes for å fjerne PFOS fordi den har en stor overflate som molekylene kan

adsorberes på. For fjerning av PFOS vil det være mest effektiv med en harpiks med positivt ladde funksjonelle grupper som kan byttes ut når den negativt ladde funksjonelle gruppen til PFOS-molekylet tiltrekkes overflaten. Det finnes ulike typer funksjonelle grupper en harpiks kan bestå av, avhengig av hva som skal byttes ut. Utbyttingen er støkiometrisk og egner seg for lave konsentrasjoner og store volum av vann som må behandles (Pancras et al., 2016). Anion-byttere har høyere adsorpsjonskapasitet og PFA300-typen gav bedre resultat enn adsorpsjon ved GAC (F400) og ikke-ioniske utbytterharpikser gjorde. Kolonnene med ionebyttere må regenereres jevnlig med en blanding bestående av metanol og saltløsning (Du et al., 2014). Varmt vann kan også brukes for regenerering. Det PFOS-konsentrerte vannet må deretter forbrennes (Pancras et al., 2016). Porøse chitosan mikrobeads har en høy adsorpsjonskapasitet på rundt 5,5 mmol/g for PFOS. Dette er fordi miceller dannes i det porøse materialet. Anionbytteharpiks kan ha en adsorpsjonskapasitet på rundt 4 - 5 mmol/g på grunn av anionbytte (Du et al., 2014).

2.4.2 Nedbrytning av PFOS

Avanserte oksidasjonsprosesser (AOP)

PFCer vil være vanskelig å oksidere på grunn av de sterke CF_2 -båndene. Som tidligere nevnt er fluor det mest elektronegative elementet, vil motarbeide oksidering og har et reduksjonspotensiale på 3,6 V. Perfluoreringen vil redusere oksideringspotensialet for de ioniske hodegruppene ($-\text{SO}_3^-$) på grunn av en reduksjon i elektrontettheten til hodegruppene. Hydroksylradikaler kan genereres gjennom ozonering, sonolyse, hydrogenperoksidfotolyse eller foto-Fenton. Ved naturlige pH-verdier, vil PFOS og PFOA være i en tilstand som fører til at molekylene ikke har noe tilgjengelig hydrogen å reagere med. Dermed må hydroksylradikalene utføre en direkte elektronoverføring for å danne et hydroksylion som er mindre termodynamisk gunstig. Derfor vil PFOS og PFOA være vanskelig å behandle med AOP. PFOS og PFOA kan derimot brukes for å forbedre AOP av andre organiske forbindelser (Vecitis et al., 2009). For å prøve å forbedre oksideringsprosessene har reagenser som aktivert persulfat, Fenton's reagent, subkritisk vann og null-valente metaller blitt brukt. Noen av reagensene førte til vellykkede oksideringer av PFOS-molekylene, slik at de ble degradert til karbondioksid, fluorioner og andre kortkjedete mole-

kyler (Espana et al., 2015). De konvensjonelle AOP-prosessene vil derfor ikke egnes som behandlingsmetoder for PFOS (Vecitis et al., 2009). Dette gjelder AOP-prosesser som brukte ozon (O_3), O_3/UV , O_3/H_2O_2 og H_2O_2/Fe^{2+} fordi de ikke klarer å bryte ned PFOS og PFOA med mg/L-konsentrasjoner (Espana et al., 2015).

Sonokjemi

Sonokjemi er kjemiske reaksjoner som genereres ved akustisk kavitasjon av mikroskopiske bobler. Metoden har blitt brukt for å bryte ned klorkarboner og perfluorkarboner. Ved anvendelse av et ultralydfelt vil boblene kollapse etter en maksimal radiell utvidelse. Det foregår en kvasiadiabatisk kompresjon og PdV-energien omgjøres til kinetisk energi av gasmolekylene som blir fanget. Dette fører til at det dannes temperaturer opp mot 5000 K ved kollaps av boblene. Kjerne-temperaturen kan nå temperaturer større enn 10 000 K og det genereres sonoluminescens. Den varme dampen kolliderer med den kollapsende veggen til bobla og genererer en temperatur på grenseflaten på minst 800 K. Dette forårsaker en pyrolyse og dermed en forbrenning av kjemikalier (Vecitis et al., 2009). Pyrolysen som foregår i løpet av nanosekunder gir H^* og OH^* radikaler som reagerer med kjemikaliene på grenseflaten. PFOS oppholder seg på boble/vann-grenseflaten og vil dermed forbrennes på grunn av pyrolysen (Espana et al., 2015). Det er observert at nedbrytningsratene ved sonokjemisk nedbrytning er lavere der flere forbindelser er tilstede enn i DI-vann, som for eksempel med 61 % for PFOS og 56 % for PFOA på grunn av annen organisk forurensning, selv om organisk materiale har liten påvirkningseffekt. Også bikarbonat reduserer nedbrytningshastigheten (Pancras et al., 2016).

Reduksjon

Det finnes ulike måter å redusere PFOS på, der noen metoder har blitt forsket på i laboratorium på grunn av forholdene som må til for nedbrytningen av PFOS. En av metodene går ut på å bruke elementært jern, $Fe(0)$, ved høy temperatur (350 °C) og høyt trykk (20 MPa) for å redusere PFOS. Det lave reduksjonspotensialet ($E < -2,7$ V) til perfluorerte forbindelser gjør dem vanskelige å bryte ned (Vecitis et al., 2009). Det er bare $e_{(aq)}^-$ ($E = -2,87$ V) og alkalimetaller som har lavere standard reduksjonspotensiale. Det finnes også andre måter å redusere PFOS på som inkluderer blant annet alkalisk 2-propanol-fotolytisk reduksjon og reduksjon ved vitamin B12 (Vecitis et al.,

2009), men dette er dyre metoder (Pancras et al., 2016).

Fotolyse

Fotolyse går ut på at kjemiske bånd brytes ved hjelp av lys. UV-C-lysadsorpsjon fører til eksitering av molekyler. Eksiterte molekyler er mer mottakelige for andre kjemiske reaksjoner som ikke kan utføres i grunntilstand. Konkurransen om UV-lysadsorpsjonen av matriksen og løsemiddelet vil begrense fotolysen (Vecitis et al., 2009). Det finnes ingen bevis for at PFCAer og PFSAer brytes ned ved fotolyse i naturlig lys. På laboratorium har forsøk vist at PFOS kan nedbrytes av UV-fotolyse ved brukbare adsorpsjonsintervaller (Pancras et al., 2016). Det finnes ulike metoder for fotolyse med varierende effektivitet som inkluderer blant annet direkte fotolyse, persulfatfotolyse, alkali-isopropanolfotolyse og fotokatalyse (Vecitis et al., 2009).

“Air-sparged hydrocyclone” (ASH)

ASH er et system som har blitt utviklet av Kemco Systems, Inc. Vann forurenset med olje, fett og AFFF blir behandlet i ASH-systemet som kombinerer skumflotasjon med flyteegenskaper til en hydrosyklon. Vannet blir forbehandlet før det sendes igjennom systemet. Bobler dannes fra luft som presses inn i systemet. Partikler og oljedråper fester seg på boblene og skummet som dannes. Det flytende slammet fjernes og prosessen gjentas til sammen minst fire ganger for å oppnå ønsket rensing. Systemet er prøvd ut i storskala og har resultater på > 90 % AFFF fjerning. Systemet er mobilt og kan rense store volum med mange ulike forurensende forbindelser. Det er store kostnader som må til og metoden klarer ikke å oppnå 100 % fjerning av AFFF (Espana et al., 2015).

2.4.3 Oppsummering

Det er viktig med forskning og utvikling av rensemetoder for å fjerne PFOS og PFOA. De fleste metodene for å fjerne PFOS og PFOA er testet i laboratorier, og bør derfor undersøkes i felt for å blant annet finne ut hvor mye energi som kreves, effektiviteten under feltbetingelser, kapitale kostnader, overføring av forurensning og andre problemstillinger som oppstår under in situ fullskala feltprosjekter. GAC har vært den mest brukte teknologien så langt, men det er i senere

tid også tatt i bruk andre materialer som for eksempel MatCARETM. Kostnadene av behandlingsmetodene er varierende, med GAC som et av de billigste alternativene (España et al., 2015). Sonolyse, AOP, fotolyse, fotokatalyse og reduksjonsprosesser forbruker mye energi og tid for å oppnå behandlingskravene. Disse teknologiene blir derfor dyre i bruk (Pancras et al., 2016).

2.4.4 Alternativer til PFOS

På grunn av de skadelige effektene PFOS forårsaker ble det foreslått tiltak som for eksempel å redusere utslippene av miljøgiften og finne erstattende kjemikalier. I år 2000 annonserte 3M at produksjonen av PFOS og andre liknende kjemikalier av POSF skulle opphøre. Arbeidet for å finne en substitusjon begynte og resultatet ble en kortkjedet (C4) kjemikalie kalt PBSF (perfluorbutansulfonylfluorid). Andre fluorerte alternativ som kan erstatte PFOS var F-53, F-53B og perfluorbutan-sulfonamid med fosforisk syre (PFBSaPA) (Gomis et al., 2015). I Kina blir PHxSF (perfluorheksansulfonylfluorid) produsert som et alternativ til PFOS. Denne forbindelsen kan videre brytes ned til PFHxS (C6) (perfluorheksansulfonsyre) som er en kortere versjon av PFOS (Falk-Filipsson et al., 2015).

Utfasingen og erstatningen av PFOS og andre langkjedete (C6, C8 og C10) produkter med kortkjedete (C4) og liknende kjemikalier, har det blitt stilt spørsmål ved. Er disse fluorerte erstatningene mindre skadelige enn PFOS? Wang, Cousins, Scheringer & Hungerbühler (2013) kommenterer at det tidligere er gjort erfaringer der for eksempel PCB ble erstattet av en annen kortkjedet klorert paraffin. Denne paraffinen ble i 2013 vurdert av Stockholmkonvensjonen, noe som tyder på at den utgjør en potensiell fare for helse og miljø (Wang et al., 2013). I industrien har flourerte stoffer blitt behandlet som konfidensiell informasjon og derfor vært vanskelig å identifisere (Gomis et al., 2015). I en studie foretatt av Wang et al. (2013), ble det undersøkt 20 forskjellige fluorerte alternativ til blant annet PFCAer og PFSAer fordi det var lite publisert data på dette området. Konklusjonen var at de kortkjedete alternativene som er antatt å være mindre farlige er like resistente mot nedbrytning som de langkjedete molekylene. Den økte bruken av alternativene og nedbrytningsproduktene deres, fører også til en spredning i miljøet. Dersom det viser seg at disse alternativene faktisk er like farlige som de langkjedete molekylene, vil det ta lang tid før det merkes en respons etter reduksjonen av utslippene (Wang et al., 2013).

2.5 Anbefalinger til videre arbeid

Det gjøres mye forskning på PFOS, men det er fortsatt behov for mer:

- Bindingsmekanismene bør undersøkes nærmere for å kunne forstå hvordan PFOS vil oppføre seg, i tillegg til å undersøke nærmere hvordan luftbobler påvirker sorpsjonen i grunnen. Dette er særlig viktig å undersøke i umettet sone.
- Flere studier er utført i laboratorier med “rene” masser og deionisert vann. Da matriksen har stor påvirkning på sorpsjonen, bør studier også utføres med prøver fra felt. Sonokjemi, AOP og PRB har potensiale for å rense grunnen.
- Da de “ufarlige” alternativene til PFOS er like motstandsdyktige mot nedbrytning i miljøet, bør det også forskes mer på disse substansene.

Videre i laboratoriedelen av masteroppgaven vil det fokuseres på bindingskapasitet og sorpsjon i ulike miljøer, da særlig på umettet sone og teorien om luftbobler påvirkning av sorpsjon. Teorien om luftboblens påvirkning vil bli undersøkt nærmere i tidevanns- og kapillærsonen, der porene er delvis fylt med luft.

Kapittel 3

Metoder

Sandboksen ble laget for å simulere tidevannssonen. Den bestod av flere instrumenter og installasjoner for å få systemet til å fungere og for å kunne overvåke tidevannet på ulike måter. Det ble også utført innledende forsøk for å finne ulike parametere og en beskrivelse av sedimentegenskapene til forsøkssanden.

3.1 Instrumenter/installasjoner:

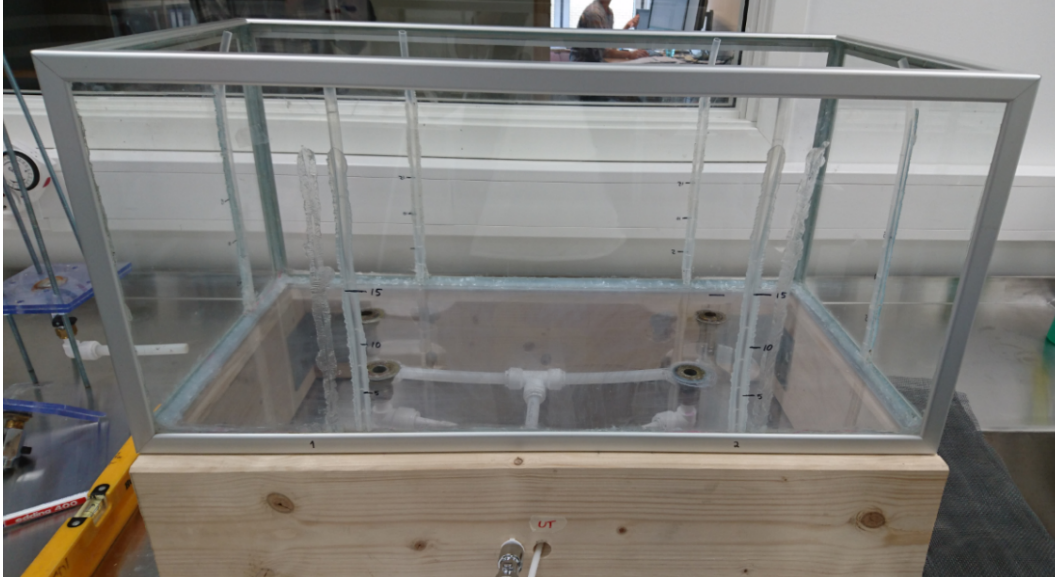
3.1.1 Vann-nivåmålinger:

Observasjonsrør

Det ble fuget fast seks slissede PE-slanger til veggene i sandboksen. Disse ble brukt som observasjonsrør for å observere vann-nivået. Det ble fuget fast to slanger på hver langsida og ett på hver kortsida (se figur 3.1). Det ble også målt opp høydekoter, som gjorde det enklere å vite hva slags nivå vannet sto ved på ulike tidspunkt. På denne måten kunne det observeres om vann-nivået i boksen var likt eller varierte. Dette var til stor fordel, da massene i boksen ble fuktet og gjorde det vanskelig å følge med på vannspeilet uten observasjonsrørene.

Diver

En diver ble satt ned i en miljøbrønn i det nedre høyre hjørnet for å ha en annen måte å kvalitets sjekke at oppsettet fungerte som det skulle. Diveren tok målinger av vann-nivået i sandboksen



Figur 3.1: Figuren viser observasjonsrørene og hvordan sandboksen ser ut uten innhold. Det er gjort oppmålinger med høydenivåer markert ved 5 cm, 10 cm og 15 cm fra bunnen og opp, for enklere å kunne observere vannspeilet i sandboksen når den er fylt opp med sand. Rørsystemet kan såvidt observeres i bunnen av sandboksen.

hvert femte minutt. En baro-diver ble satt utenfor sandboksen, for å kunne korrigere for lufttrykket inne på laboratoriet etter at forsøket var ferdig. Diveren ble tatt ut i en gang i blant for å sjekke om målingene av vannspeilet fungerte. En svakhet ved dette var at det bare var én diver, og at den sto i ett hjørne. Dersom vann-nivået varierte utover i boksen, vil ikke denne forskjellen merkes av diveren. For mer utfyllende informasjon om diverer henvises det til [Appendix A](#).

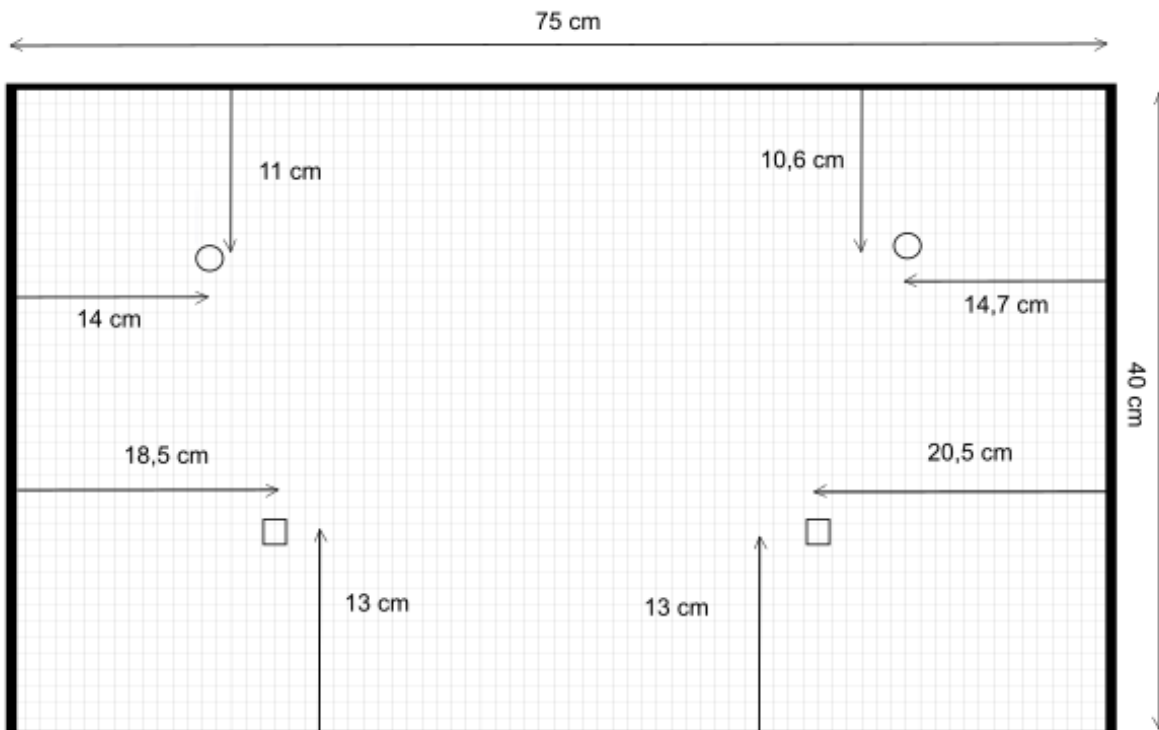
Tidevannssonen

Det er tidligere beskrevet hva tidevann er. I dette forsøket vil tidevannssonen være den sonen i profilet som er dekket med vann i løpet av én syklus på omtrent 12 timer (se figur [A.1](#)). I utgangspunktet er det ønskelig at tidevannssonen skal være rundt 15 cm for dette forsøket. I 2015 ble det tatt opp noen kjerneprøver fra Kjevik lufthavn (beskrives senere i teksten). På tidspunktet da kjerneprøvene ble tatt, varierte tidevannssonen med omtrent 20 cm mellom lav og høy vannstand (se figur [A.2](#)) ([Kartverket, 2017](#)).

3.1.2 Slangesystem:

Inn- og ut-dyser

Det ble lagd fire hull i bunnen av sandboksen. En illustrasjon av bunnen vises i figur 3.2. To av hullene (sirkler) ble brukt for å slippe vannet inn i sandboksen, mens de to siste hullene (firkanter) ble brukt for å la vannet gå ut av boksen. Hullene med lik funksjon ble koblet sammen ved hjelp av PE- og/eller silikonslanger og slangnippler før de ble koblet til hver sin dyse. Dyse-
ne kunne åpnes og lukkes, slik at vannstrømmen enkelt kan stenges av, dersom systemet måtte stoppes av ulike årsaker. På denne måten kunne pumpene kobles av, uten at alt vannet i sandboksen rant ut. Monteringen av hullene kunne føre til lekkasjer og er den mest risikable delen ved oppsettet. Derfor var det viktig å tette gjenger med gjengetape og fuge rundt potensielle sprekker og åpninger.



Figur 3.2: Figuren viser en illustrasjon over bunnen av sandboksen. Sirklene illustrerer hullene tilknyttet "INN"-dysen, mens firkantene illustrerer hullene tilknyttet "UT"-dysen.

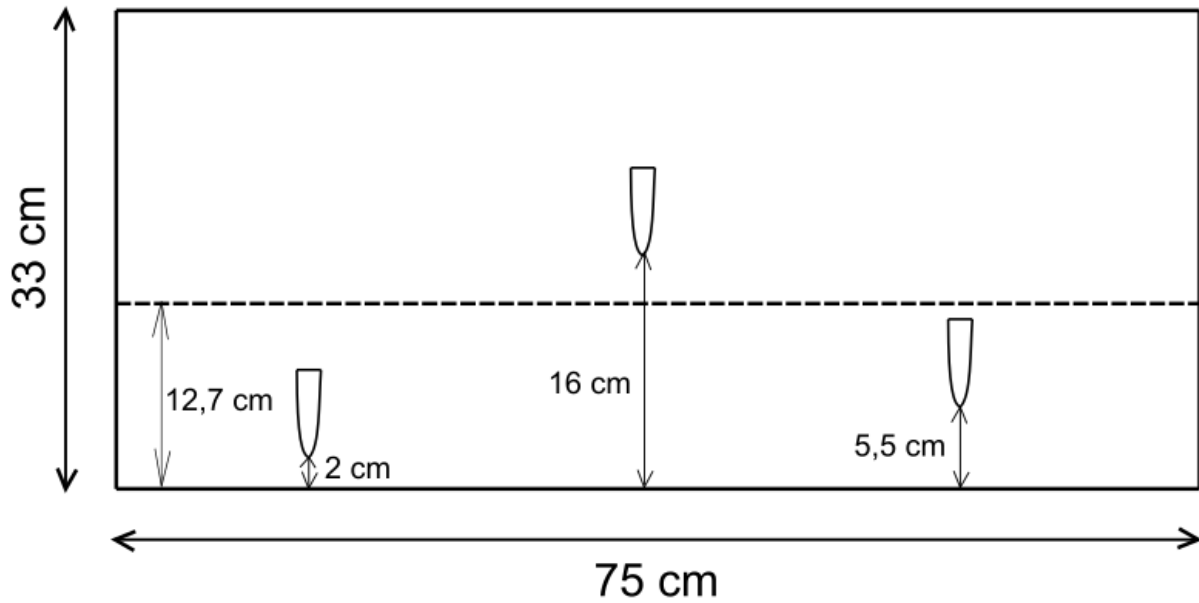
Slange/rørsystem

Rørsystemet er delt inn i to ulike systemer: “INN”- og “UT”-systemet. “INN”-systemet fører vannet inn i sandboksen, mens “UT”-systemet fører vannet ut av sandboksen. Slangene og rørene som ble brukt var av silikon eller PE-materiale. Slangene og rørene i “INN”-systemet bestod utelukkende av PE-materiale, mens “UT”-systemet hadde en kombinasjon av PE- og silikonslanger. Dette er fordi det antas at disse materialene ikke vil reagere med PFOSen som kjøres igjennom systemet. Gjengene hadde en relativt stor diameter (10 mm indre diameter) og måtte derfor kobles sammen med rør i riktig dimensjon. For å opplagre minst mulig vann i rørsystemet, ble slanger med mindre diameter koblet til de større rørene via nippler og overganger. “INN”- og “UT”-systemene ble lagd for at det ikke er det samme vannet som trekkes ut og inn av samme slange. På denne måten skapes det en sirkulasjon av vannet i sandboksen fra det pumpes inn til det blir pumpet ut igjen. Videre ble rørsystemet koblet til to peristaltiske pumper som beskrives senere i kapitlet.

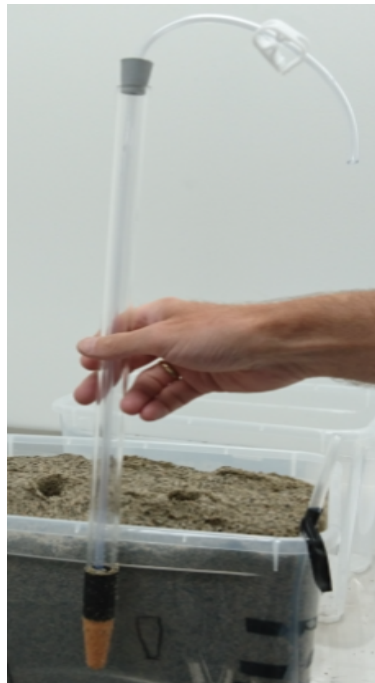
3.1.3 Prøvetakingsinstrument:

Lysimetre

Tre lysimetre ble satt ned i sanden ved ulike nivå som vist i figur 3.3. Lysimetrene brukes for å trekke ut porevann fra sedimenter i grunnen. På denne måten kan porevannet trekkes ut fra ulike nivåer i umettet sone, noe som gjør at konsentrasjonen av PFOS kan studeres ut i fra hvilket dyp man ønsker. Nr. 1 og nr. 2 ble satt i tidevannssonen, mens nr. 3 står i den kapillære sonen. Bunnen til lysimeter nr 1. er 2 cm over bunnen, bunnen til lysimeter nr. 2 er 5,5 cm over bunnen til boksen og lysimeter nr. 3 er 16 cm over bunnen. Figur 3.4 vise et bilde av hvordan et lysimeter ser ut. Bunnen er laget av en keramikk-kopp som har så små porer at det er mulig å danne et undertrykk ved hjelp av en håndpumpe (manometer) som gjør at porevannet kan suges ut fra sanden, ved å stille håndpumpen inn på ønsket trykk. Lysimeteret har et rør med en slange inne i seg. Denne slangen kan kobles til håndpumpa som nevnt ovenfor og vannet kan trekkes ut.



Figur 3.3: Figuren er sett fra siden og viser en illustrasjon over ulike nivåer lysimetrene (keramikkbunnen) ble satt ned i. Den stiplede linjen viser hvor høyt den gjennomsnittlige tidevannssonen går (12,7 cm).



Figur 3.4: Figuren viser hvordan et lysimeter ser ut. Nederst er det en keramikkbunn. Inne i røret er det en slange som går ut og kan bli koblet til en håndpumpe som kan suge porevannet ut.

Sandprøvetaking

Da forsøket var ferdig ble en del av sanden gravd ut fra sandboksen slik at prøvetaking fra ulike dyp skulle bli enklere. Sandprøvene ble tatt rundt lysimetrene ved de tilsvarende dypene som

lysimetrene var installert ved. Duplikater ble tatt ved alle dypene for å kunne reanalysere massene dersom noe går galt.

Det ble tatt to sandprøver fra hvert kolonneforsøk. Den ene ble tatt fra de øverste 10 cm (“kolonne ut”), mens den andre prøven var en blandprøve fra resterende masser i kolonna (“kolonne blandprøve”).

Alle sedimentprøvene ble lagt i jordprøveposer før de ble sendt til analyse.

3.1.4 Andre installasjoner:

Timere

Det ble koblet opp to timere, én til hver pumpe. Dette gjorde at opplegget kunne kjøre i ønsket tidsintervall. Dermed kunne tidevannssyklusen på 12 timer simuleres. Pumpene ble stilt inn til å pumpe i 5 timer og 45 minutter hver, slik at det hele tiden var 15 minutters pause mellom hver pumping for at vannet skulle få tid til å “sette” seg.

Overvåkningsrør

Det ble satt ned to overvåkningsbrønner med større dimensjoner enn observasjonsrørene. Den ene brønnen nede i høyre hjørne var en miljøbrønn som hadde en diver plassert inne i seg. Den andre overvåkningsbrønnen var plassert oppe i høyre hjørne og ble satt ned med det formål å ha en automatisk bryter i seg. Dersom vannet av en eller annen grunn kom over et visst nivå, ville bryteren kutte strømmen til “INN”-pumpen. Dette var for å unngå ødeleggende oversvømmelser dersom “UT”-pumpen sluttet å fungere.

3.2 Sedimentegenskaper og parameterundersøkelser:

3.2.1 Sedimentegenskaper:

En beskrivelse av mineralsammensetningen til sanden er gjort under resultatkapittelet, se tabell [4.1](#).

Tetthet

Tettheten ble funnet ved å ta forholdet mellom den totale vekten til massene og volumet av sanden (se likning (4.1)). En annen måte å finne tettheten på er vist i tabell B.2 i [Appendix B](#).

Tørresikting av vasket materiale

Våtsiktingen fulgte standarden til Vegvesenet R210 ([Statens Vegvesen, 2014](#)). Først ble det gjennomført en neddeling av prøven med et splitteapparat for å få en representativ prøve (se metode 101 Neddeling av prøver i standarden, R210 ([Statens Vegvesen, 2014](#))). I følge standarden er det den øvre kornstørrelsen til prøven som avgjør hvor mye prøvemateriale som skal testes. I dette tilfellet er den øvre grensen 2 mm for kornstørrelsen, noe som tilsvarer at minst 200 g prøvemateriale (se tabell B.3 i [Appendix B](#)) må testes. Prøven ble deretter vasket, siktet i to størrelser ($< 63 \mu\text{m}$ og $> 63 \mu\text{m}$) og satt til tørking ved 95°C i ett døgn. Deretter ble materialet siktet og veid etter standarden (metode 131 Sikteanalyse (tørresikting av vasket materiale)) ([Statens Vegvesen, 2014](#)).

Siktekurve

Ut ifra resultatene fra tørresiktingen av de vaskede massene, kan det lages en siktekurve for å se på kornfordelingen, graderingstall og for enklere å kunne gi en materialbetegnelse av prøvematerialet.

Kapillærsoneforsøk

Tørre masser ble tømt ned i en sylinder med en dyse i bunnen for å kunne sende vann inn i beholderen. Det ble også satt inn et observasjonsrør (tilsvarende de i sandboksen) på veggen i sylindere, slik at vannspeilet hele tiden kunne observeres. På denne måten var betingelsene for forsøket kontrollerte, og kapillærsonen ble målt etter at vannspeilet ble stabilisert ved et konstant trykk. Oppsettet stod et døgn for at kapillærsoget skulle rekke å trekke vannet oppover og dermed fukte massene.

3.2.2 Parameterundersøkelser:

Porositetsforsøk

Det ble utført tre ulike porositetsforsøk for å øke valideringen av porositeten til sandmassene.

Den første metoden gikk ut på å bruke to målesylindere, samt ha et kjent volum med vann og et kjent volum med sand. Deretter helles vannet over sanden, helt til vannspeilet synes ved toppen av sanden. Deretter kan volumet av vann som er helt over bli funnet ved å trekke fra vannet som var igjen i vannbeholderen. Det er dessverre mange feilkilder ved utførelsen av dette porositetsforsøket, som inkluderer at det er en del vann som henger igjen på veggene til sylindrene, det kan også være luftbobler nede i sanden, i tillegg til at det var vanskelig å observere når massene var mettet, uten å helle i for mye vann. Luftboblene kunne muligvis elimineres ved å dunke på målesylindren, men da ville massene få en annen pakning enn det som var originalt. På grunn av disse svakhetene ble det også testet ut to andre måter å måle porositeten på.

Den andre metoden som ble brukt for å måle porositeten av sanden, gikk ut på å gjøre ulike veiinger (se tabell B.2 i [Appendix B](#)) for å tilslutt kunne regne ut hva fraksjonen av luftvolum massene har. Ved denne metoden helles sanden oppi målesylindren med vann og det røres rundt for at massene skal bli mettet og for å unngå luftbobler. Denne metoden vil i likhet med metoden beskrevet ovenfor gi en annerledes pakning enn det som er naturlig. På en annen side, har denne pakningen størst likhet med pakningen av kolonnene som nevnes senere i teksten.

Den siste metoden som ble brukt for å finne porositeten var ved bruk av et heliumporositetsinstrument. Denne metoden gikk ut på å pakke sanden i en liten sylinder og komprimere den til ønsket pakning, før helium ble presset inn i beholderen. Mengden helium som ble presset inn i porerommet til sandprøven ble avlest, og porositeten kunne tilslutt beregnes. Denne metoden ansees som en god metode for kjerneprøver av porøse bergarter, men er foreløpig ikke testet ut og verifisert for løsmasser ([Torsæter & Abtahi, 2000](#)).

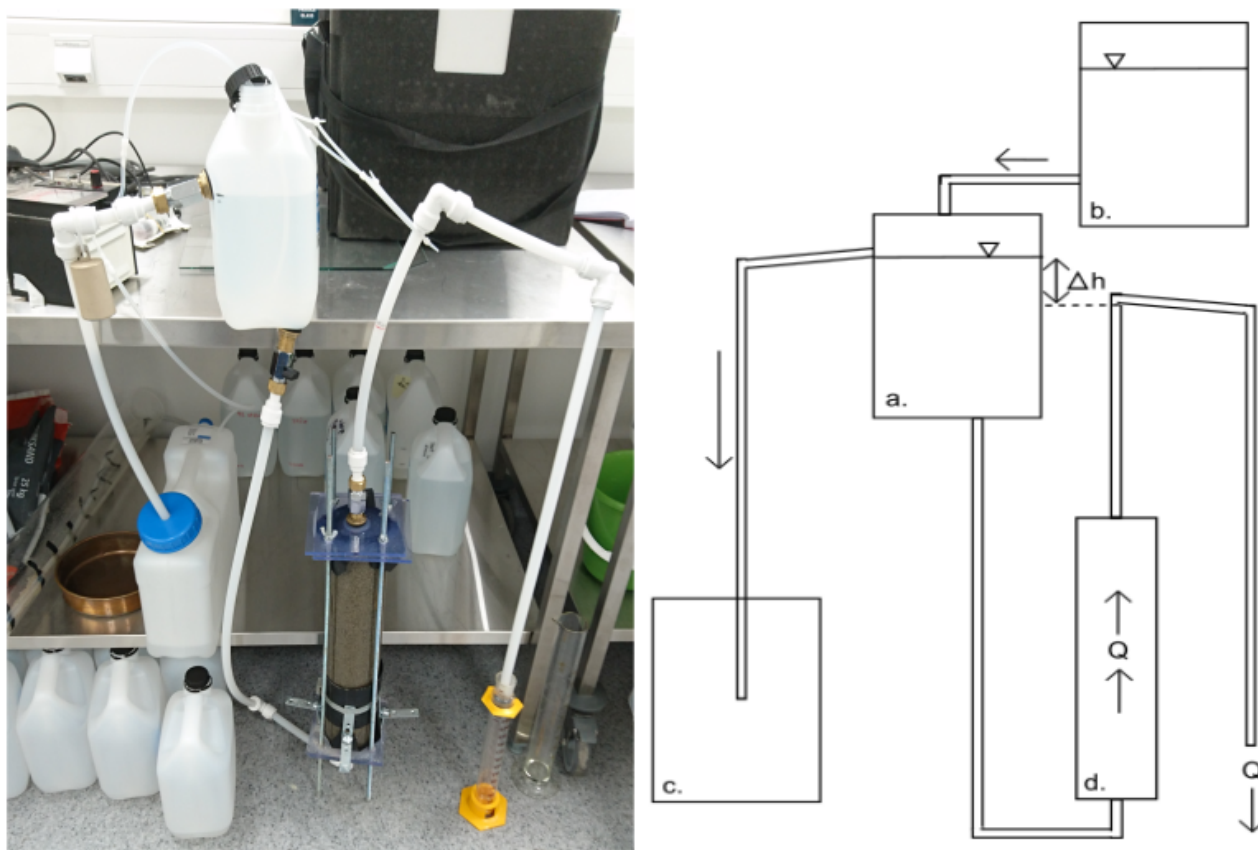
Kolonnetesting/permeabilitetsforsøk (mettet K_d og hydraulisk ledningsevne)

Det ble utført to kolonnetester for å finne mettet K_d til den samme blandingen av sand som ble brukt i sandboksen. Figur 3.5 viser oppsettet til kolonnen. Basert på tidligere studier ([Guelfo, 2013](#)), ble det antatt at det måtte kjøres igjennom en mengde med vann tilsvarende minst 3

porevolum for å oppnå likevekt i systemet.

Det ble utført to kolonnetester, der den ene var mettet og den andre var umettet. Begge kolonnetestene skulle i utgangspunktet være mettede, men en misforståelse førte til at den ene kolonnen ble tømt for vann og slapp dermed inn luft. Til tross for misforståelsen, viste resultatene fra den umettede kolonnen seg å være interessante.

For å finne når hele kolonnen var mettet med PFOS, må konsentrasjonen i den effluente strømmen være lik startkonsentrasjonen i vannet som sendes inn i systemet.



Figur 3.5: Figuren viser kolonnetestoppsettet for å finne mettet K_d . a. er hovedvanntanken med et konstant vann-nivå. b. er en påfyllingstank som sørger for at det hele tiden fylles på vann i hovedvanntanken. c. er utløpstanken som sørger for at det overflødige vannet (returvannet) fra tank a. renner vekk og samles opp. d. er kolonna som vannet renner igjennom.

Oppsettet er basert på “constant head”-prinsippet (Fetter, 2001). Prinsippet går ut på at det er et vann-nivå som holdes konstant. I dette oppsettet ble det gjort ved å slippe vann fra dunk b. på figur 3.5 ned i dunk a. med en høyere rate enn det vannet brukte på å renne igjennom kolonnen (punkt d. på figuren). Hovedkannen (tank a.) hadde et overløp for returvann, slik at det

overflødig vannet rant vekk dersom vann-nivået økte. For å sørge for at kolonnen var fullstendig mettet med vann uten luftbobler, ble vannet sendt inn nederst i kolonnen og hadde et utløp på oversiden av kolonnen. Trykkforskjellen som fikk vannet til å strømme igjennom ble holdt på et konstant nivå, Δh , gjennom hele forsøket.

K_d -verdien for mettet og umettet kolonne kan videre finnes ved å ta sedimentprøver av sanden og vannprøver fra vannet som kjørte igjennom kolonnen og bruke formel (2.8) for å beregne verdien.

I tillegg til å finne mettet og umettet K_d , ble den hydrauliske konduktiviteten funnet ved Darcy's likning (3.1) (Fetter, 2001):

$$Q = -K * A * I = -K * A * \frac{h_1 - h_2}{L} \quad (3.1)$$

der Q er strømningsraten, K er den hydrauliske konduktiviteten, A er tverrsnittarealet og I er den hydrauliske gradienten.

Viser til [Appendix A](#) der hydraulisk konduktivitet (som også kalles hydraulisk ledningsevne) blir beskrevet i større detalj. Det blir også nevnt andre måter å beregne den hydrauliske konduktiviteten på.

Alt vannet ble samlet direkte i prøveflasker (200 mL) under forsøksperioden for å unngå kryssforurensning og for å enklere kunne lokalisere tidspunktet som likevekt ble oppnådd ved.

I [Fetter \(2001\)](#) blir det nevnt at for et konstant trykkehøydeforsøk er det viktig å holde trykket mindre enn halvparten av lengden til kolonnen. Permeameteroppsett som har en for kraftig oppadstigende strømning kan på grunn av dette risikere å få kvikksandliknende egenskaper, noe som vil gjøre resultatene ugyldige. Dette er tatt hensyn til under forsøkene på laboratoriet.

3.3 Praktisk utførelse:

Metodikken er utarbeidet og tilpasset dette prosjektet. Da det ikke finnes noen liknende forsøk eller standardoppsett, har det gått mye tid med til å lage oppsettene som er spesifikke for prosjektet. Tiden har gått med til både å bygge oppsettene og til gjennomkjøring av forsøkene, med mye prøving og feiling. Det er brukt ca. 6 uker på labarbeid, i tillegg til å vedlikeholde og jevnlig bytte av vann på sandboksforsoeket.

3.3.1 Sandforsøket

Bygging av sandboksen

Sandboksen er laget av et akvarium, med dobbelt glassbunn for å kunne holde vekta av både vannet og sandmassene som skal fylle sandboksen. De fire hullene i bunnen som tidligere er beskrevet ble skåret ut med et diamantbor, før dysene ble fuget fast. Sandboksen ble deretter satt opp på et fundament av planker for å kunne koblet opp et rørsystem under sandboksen (som er delvis synlig i figur 3.1). Rørsystemet er nærmere beskrevet tidligere i dette kapitlet.

Dysene ble dekket med et grovt filter hver, før hele bunnen ble dekket med en finmasket filterduk. Dette ble gjort for at finstoff ikke skal føres ut av sandboksen. Sandboksen ble vatret for at bunnen skulle være så horisontal som mulig. Sandboksen ble deretter fylt med sandmassene. Lysimetrene og miljøbrønnene ble satt ned fortløpende etter hvilket nivå de skulle stå i. En diver ble satt ned i den ene miljøbrønnen, mens en baro-diver ble lagt utenfor sandboksen.



Figur 3.6: Figuren viser det ferdige oppsettet av sandboksen. Tre lysimetre står opp av sanden, mens det er en brønn i hvert hjørne på høyre side. To timere kan sees til venstre i bildet.

Til slutt ble det lagt plastfolie på toppen av sandboksen for å minimere evaporasjonen av vannet, slik at det til enhver tid er kontroll over hvor mye vann som er i sandboksen. Figur 3.6 viser sandboksen når den er ferdiginstallert.

Peristaltiske pumper og pumpedimensjonering

Det ble koblet opp to peristaltiske pumper av typen Pharmacia LKB Pump P-1 (figur A.3 i [Appendix A](#) viser en slik peristaltisk pumpe) til rørsystemet. En pumpe ble koblet til “INN”-dysen og pumpet vann inn i sandboksen. Den andre pumpa ble koblet til “UT”-dysen og pumpet vann ut fra sandboksen. Peristaltiske pumper har den fordelen at vannet ikke er i kontakt med selve pumpa, men blir trykket igjennom pumpa inne i en slange. Dermed er det ingen fare for å spre forurensningen utenfor systemet når den går igjennom pumpa. Det er heller ingen fare for kryssforurensning, dersom pumpene har blitt brukt til noe annet tidligere. Ulempen med pumpene var at de ikke var helt stabile i pumpingen sin. Dette medførte at det måtte kjøres pumpetester for å prøve å få lik rate inn som ut, i tillegg til at det innstillingene som sto oppført på pumpen for å få ønsket rate ikke stemte. Pumperatene ble funnet ved å kjøre 30 minutters pumpetester, for så å kontrollere pumperaten ved å kjøre pumpen i én time. Pumpene var heller ikke sterke nok til å få pumpet inn nok vann i løpet av 5 timer og 45 minutter når balanseratene var oppnådd, noe som gjorde at ønsket høyde på tidevannssonen ikke ble oppnådd. Alternativt kunne en kraftigere peristaltisk pumpe blitt brukt, men den var bare én kraftig pumpe som var tilgjengelig og ikke to.

Konsentrasjon og massebalanse

Konsentrasjon:

Vannet som skulle inn i sandboksen ble blandet i 20 L-plastkanner. Disse kannene ble byttet kontinuerlig og fylt på med nytt PFOS-holdig vann slik at det ikke skulle gå tomt under innpumpingen. Løsningen bestod av PFOS-konsentrat uttynnet med deionisert vann for å få ønsket konsentrasjon. Konsentratene ble både bestilt fra laboratoriet og blandet ut selv. UT-vannet ble prøvetatt jevnlig for å se om likevekt ble oppnådd.

Massebalanse:

Det ble ført regnskap på hvor mye vann som ble sendt igjennom sandboksen. Dette ble gjort for å senere kunne beregne massebalansen ved enden av forsøket, i tillegg til at det er greit å ha kontroll over mengden som er sendt inn og mengden som kommer ut. Vannet som ble pumpet ut, ble samlet opp i PE-plastkanner og prøveflasker.

Vann- og sedimentprøver

Alle vannprøver ble oppbevart i PFAS-godkjente PE-flasker før de ble sendt til analyse. Det ble tatt prøver av vannet som ble pumpet ut av sandboksen ved hvert porevolum (én fylling og én tømming). Dette vannet ble sendt direkte fra slangen som kommer fra "UT"-dysen og inn i prøvebeholderen, slik at det ikke skal være fare for kryssforurensning eller andre faktorer som kan påvirke analyseresultatet av prøven. Ved å sende prøver jevnlig for analysering er det enklere å estimere ca. når likevekt blir oppnådd ved å se på konsentrasjonen inn og ut av sandboksen.

Porevannet ble trukket ut av lysimetrene (ca. 1,5 dl for hver prøve) på slutten av forsøksperioden. Porevannet ble hentet fra forskjellige nivåer i tidevannssonen jamfør tidligere beskrivelser.

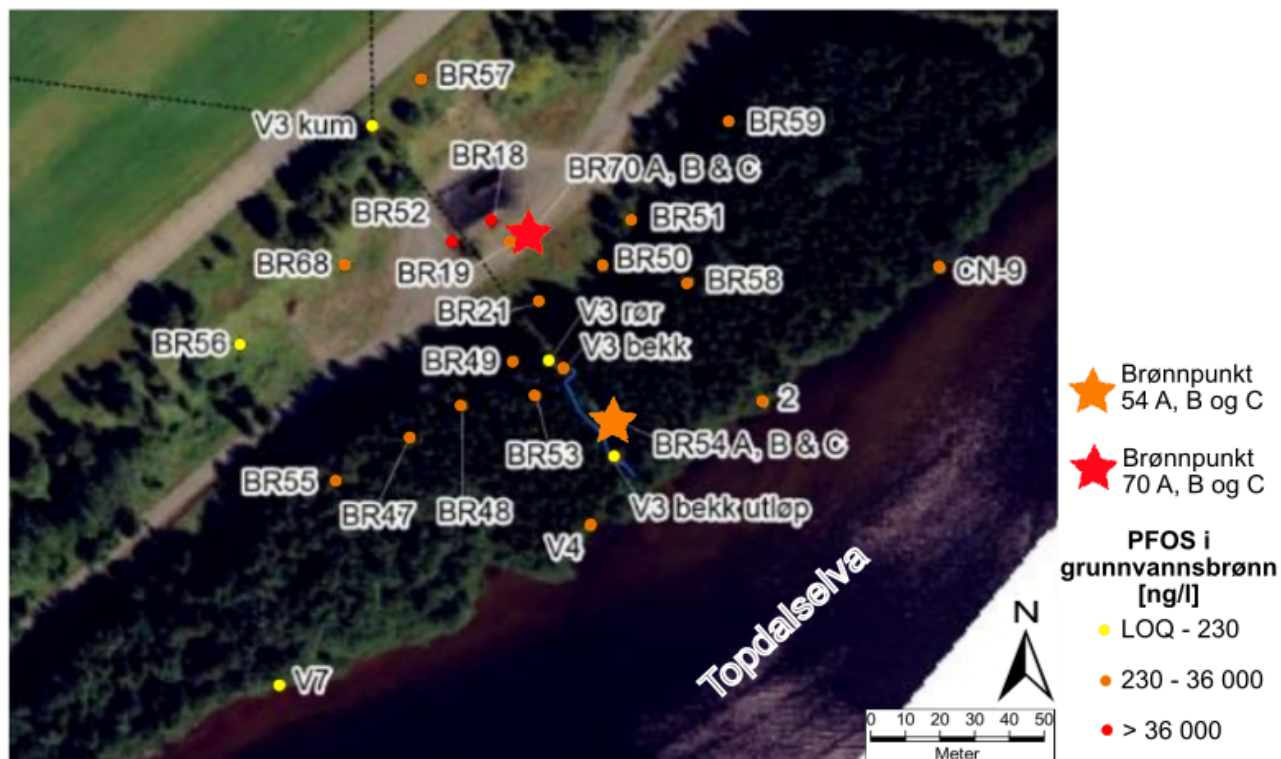
I likhet med porevannet ble det også tatt ut sedimentprøver fra forskjellige nivåer i sandboksen etter endt forsøk. Disse nivåene tilsvarte nivåene for porevannsuttakene for å kunne se på sammenhengen mellom konsentrasjonen i porevannet og sedimentet og videre beregne fordelingskoeffisienten, K_d .

3.3.2 Kjerneprøver fra felt

Den 15., 16. og 17. juni 2015 ble det utført fem kjerneboringer ved to brønner på Kjevik Lufthavn (se beliggenhet i figur 3.7). Boremetoden som ble brukt var Odex og det var brønn BR54 (to kjerneprøver) og brønn BR 70 (tre kjerneprøver) som ble prøvetatt.

Kjernene ble hentet ut fra ulike dyp rundt nivået som grunnvannsspeilet sto ved på ved uttakstidspunktet. Det dypeste nivået som ble prøvetatt var 40 cm under grunnvannsspeilet, mens det høyeste nivået lå 90 cm over grunnvannsspeilet.

Kjernene ble prøvetatt med intervall på 10 cm hver. For hvert intervall ble massene beskrevet med lukt, farge, fraksjon, fuktighet og andre observasjoner og tolkninger. Av praktiske årsaker ble kjernene lagt horisontalt og presset ut ovenifra og ned, slik at bunnen kom ut først. Sanden ble presset ut i prøveposer med en gang, slik at ikke skjedde noe form for kryssforurensning annet enn fra sidene av kjerneprøvebeholderen. En alternativ metode å åpne kjerneprovne hadde vært å snitte opp sidene og vippe opp røret, men mangel på utstyr førte til at den åpningsmetoden ble forkastet. Et lite utvalg fra tre av kjerneprovne ble sendt til lab for analysering.



Figur 3.7: Stjernene på figuren indikerer punktene der de to brønnene ligger hvor kjerneprøvene ble tatt. Bildet er modifisert og hentet fra [Været \(2016\)](#). Ellers viser figuren brønnpunktene til de resterende brønnene på Brannslukningsøvingsfelt 2 (BØF2), dersom ikke annet er spesifisert. Punktene indikerer også konsentrasjonen av PFOS i grunnvannet [ng/l]. Brannslukningsøvingsfeltet grenser til Topdalselva ned mot sørøst.

Kapittel 4

Resultater

Dette kapitlet vil ta for seg de objektive resultatene fra de ulike forsøkene som er utført på laboratoriet i løpet av forskningsperioden. Kommentarer og validiteten for resultatene vil også bli kommentert fortløpende i resultatkapitlet. Dette gjøres fordi diskusjonskapitlet vil fokusere på de fem hypotesene nevnt i det innledende [bakgrunnskapitlet](#).

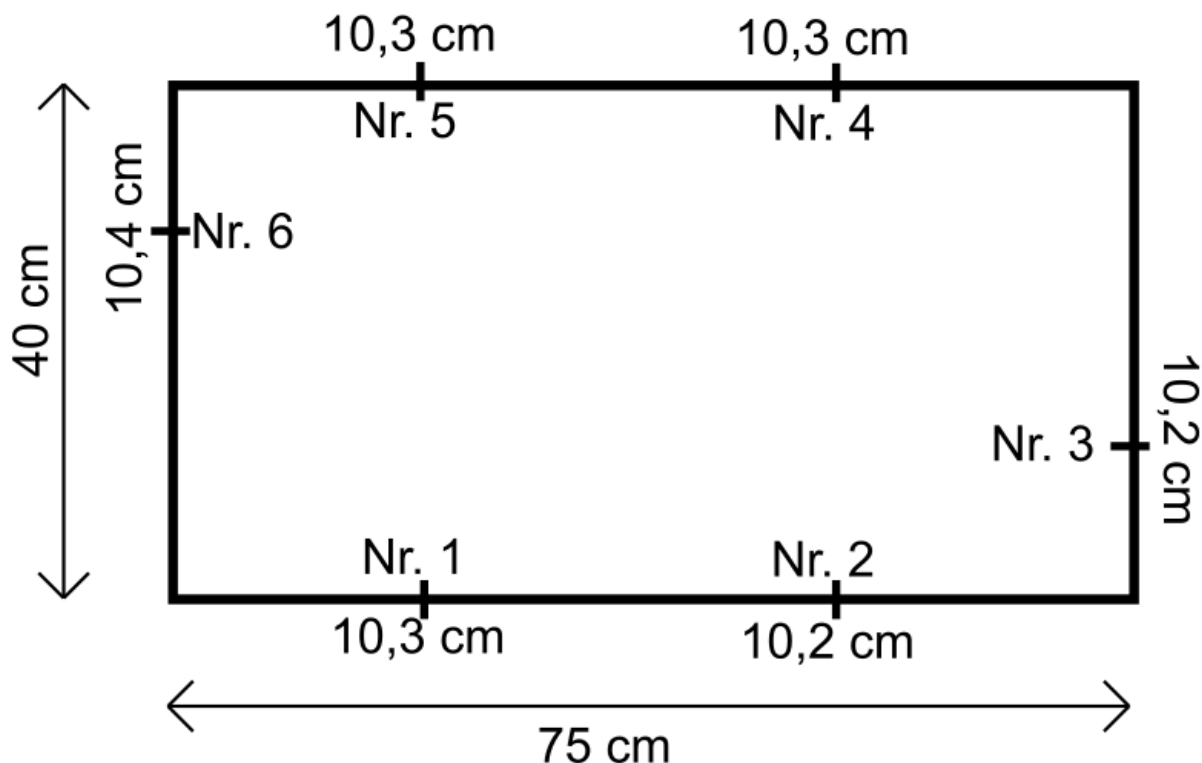
4.1 Instrumenter/installasjoner:

4.1.1 Vann-nivåmålinger:

Observasjonsrør

Til tross for at sandboksen ble vatret, ble det observert ulike nivå på vannspeilet til vannet i sandboksen. Variasjonen var på 1 - 2 mm (se figur [4.1](#)).

Kommentar: Denne variasjonen har kanskje med at dysene ikke ble helt nøyaktig likt installert, noe som har ført til at den ene inn-dysen står litt høyere opp av bunnen enn den andre. Det kan også være målefeil eller måleunøyaktigheter ved avlesning, i tillegg til at vatringen kan ha blitt unøyaktig. I og med at variasjonen er såpass liten, vil det ikke gi et vesentlig utslag i resultatene til forsøket.



Figur 4.1: Figuren viser en illustrasjon over bunnen av sandboksen, der alle observasjonsbrønnene er merket fra Nr. 1 til Nr. 6. Det er også vist hvor høyt vann-nivået stod [cm] på observasjonstidspunktet. Figuren viser variasjonen i de forskjellige observasjonsbrønnene.

Diverdata

Figur A.4 i [Appendix A](#) viser diverdataene fra et tidsintervall (november - februar) i forsøksperioden. Dataene skulle verifisere observasjonene fra observasjonsbrønnene. Grafen samsvarer godt med det som ble observert på laboratoriet.

Tidevannssonen

Av praktiske årsaker, som beskrives litt senere i resultatkapittelet, ble det ikke oppnådd en tidevannssone på 15 cm som ønsket. I følge diverdataene var den gjennomsnittelige tidevannssonen på 12,7 cm. Den maksimale tidevannssonen som ble målt i sandboksen var på 14,1 cm, og minimal tidevannssone var 11,8 cm.

Kommentar: Det at tidevannssonen ble mindre vil ikke påvirke resultater annet enn at det prak-

tisk sett blir en mindre tidevannssone å ta porevann- og sedimentprøver fra. Variasjonen i tidevannssonen kommer av de ustabile pumpene.

4.1.2 Slangesystem:

Slange/rørsystem

I "INN"-systemet ble det lagret 0,6 dl vann. Dette er en del vann, men på grunn av at vannet blir stoppet av den peristaltiske pumpen når den slutter å pumpe, vil ikke vannet renner ut igjen. Derfor vil det i teorien ikke ha noe å si at det er lagret en del vann i "INN"-systemet.

I "UT"-systemet ble det forsøkt å minimere vannet som ble lagret for å få størst mulig nøyaktighet på konsentrasjonen i vannet som kommer ut av systemet. Derfor ble det brukt noen silikonslanger med en mindre indre diameter. Det opplagrete vannet ble derfor målt til 0,25 dl.

4.1.3 Prøvetakingsinstrument:

Lysimetre

Lysimetrene fungerte bra, men trakk ut litt lite vann fra porene for å få til en analyse. Det ble satt på et trykk på 80 kPa for å suge ut vann fra porene. Porevannsprøvetakingen ble foretatt rett etter at sandboksen var tømt for vann og før nytt vann ble pumpet inn. Likevel var de 15 minuttene med pumpestopp ikke tilstrekkelig med tid for å få ut nok vann og pumpene måtte derfor slås av for en lengre periode. I tillegg til utvidet prøvetakingstid ble det også foretatt prøvetaking mellom flere sykluser for å få ut nok porevann. Resultatet til porevannkonsentrasjonene er vist i tabell [4.12](#) litt senere i resultatkapittelet.

4.2 Sedimentegenskaper og parameterundersøkelser:

4.2.1 Sedimentegenskaper:

Massene som er brukt

Massene som er brukt i laboratorieforsøket var fra Svelviksand AS - Kilemoen, og bestod av en blanding med 50 % Tørket sand 1-2 mm og 50 % Fugesand 0-2 mm basert på volum [L]. Denne

sammensetningen ble funnet basert på forsøk med kapillærsug, for å få en ønsket høyde på kapillærsonen.

Mineralogi/petrografisk undersøkelse

Fugemassene og den tørkede sanden er naturlig sand fra samme forekomst. Det er fra tidligere utført en punkttelling i tynnslip, der bergarts- og mineralsammensetningen ble studert (Muri, 2013). Sanden inneholder mest fragmenter av gneis, granitt, kvartsitt og kvarts (56 volum %), etterfulgt av feltspat (21 volum %) og mylonitt (10 volum %). Fullstendig analyse av mineralene i sanden er gitt i tabell 4.1.

Tabell 4.1: Tabell som viser bergarts- og mineralsammensetningen til blandesanden. Tabellen er modifisert etter prøvingsrapporten til Muri (2013).

Bergarts- og mineralsammensetning	Volum %
Gneis, granitt, kvartsitt, kvarts	56
Feltspatisk bergart, feltspat	21
Mylonitt, kataklasitt, mylonitt gneis	10
Gråvakke, sandstein, siltstein, leirstein	7
Kvartsrik bergart	4
Mafisk bergart	2
Krystallin kalkstein	0
Sum	100

Tetthet

Tabell 4.2: Tabellen viser massen av sand i fraksjonen mellom 0 - 2,0 mm ($M_{0-2,0}$) og massen av sand med en størrelse på 1,0 - 2,0 mm ($M_{1,0-2,0}$) brukt for å finne tettheten.

Masse	[kg]
$M_{0-2,0}$	0,460
$M_{1,0-2,0}$	0,456
M_{TOT}	0,916

Videre kan tettheten finnes ved formel (4.1):

$$\rho = \frac{M_{TOT}}{V_S} = \frac{0,916 \text{ kg}}{570 \text{ cm}^3} = 1607 \text{ kg/cm}^3 = 1,607 \text{ g/cm}^3 \quad (4.1)$$

Ved å bruke “Vann over sand”-metoden som tidligere ble beskrevet ble tettheten funnet til å være $1,69 \text{ g/cm}^3$ (se tabell B.2).

Kommentar: disse resultatene samsvarer med hverandre og kan stemme på grunn av at det er løsmasser og ikke en fast kjerne som har blitt analysert. Til sammenlikning har en kjerne med granitt en tetthet på $2,75 \text{ g/cm}^3$, noe som er litt høyere, men kjernen er kompakt og har tilnærmet ingen porevolum.

Tørresikting av vasket materiale

Siktingen på 2 mm ble gjort separat fra resten. Totalvekten for de tørre massene (0,063 - 2 mm) før siktingen var 357,3 g. Summen av vekten etter siktingen var 357,2 g. Dette gir et vekttap på 0,03 % som betyr at siktekurven vil være et gyldig resultat i følge standarden til Statens Vegvesen (Statens Vegvesen, 2014).

Tabell 4.3: Tabellen viser maskevidden [mm] og gjennomgangen % av massene som går igjennom hver sikt.

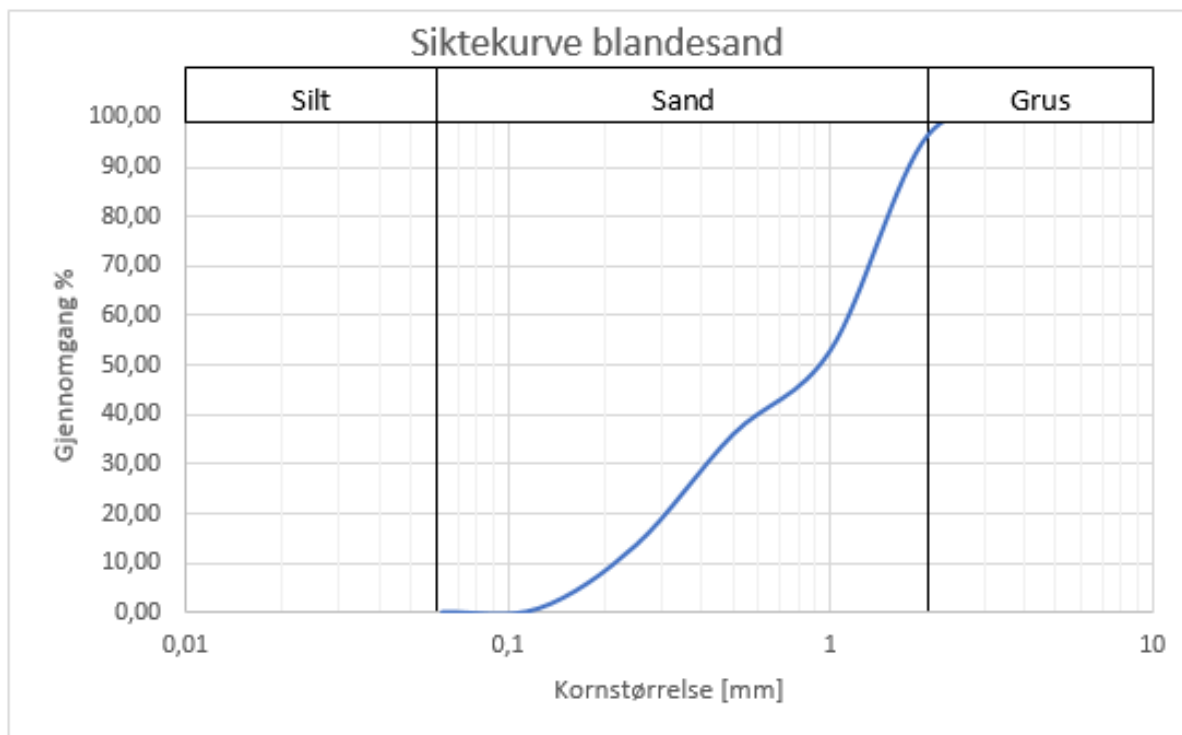
Maskevidde [mm]	Gjennomgang %
0,063	0,11
0,125	0,86
0,25	13,62
0,5	36,04
1	53,01
2	96,44
4	100,00

Siktekurve

Fra siktekurven vil verdier for d_{10} , d_{25} , d_{50} , d_{60} og d_{75} bli som vist i tabell 4.4: Graderingstallet, C_U , blir dermed som vist i formel (4.2) (Fetter, 2001):

$$C_U = \frac{d_{60}}{d_{10}} = \frac{1,2 \text{ mm}}{0,22 \text{ mm}} = 5,45 \quad (4.2)$$

Denne verdien indikerer at blandingen er “middels gradert” mot ensgradert. Middelkornstørrelsen er lik $d_{50} = 0,91 \text{ mm}$. Sorteringstallet, S_0 blir (Selmer-Olsen, 1954):



Figur 4.2: Figuren viser siktekurven til blandesanden ved prosentvis gjennomgang mot kornstørrelsen [mm]. De ulike fraksjonene er markert og deler grafen inn i silt, sand og grus. Den kumulative fordelingen er hentet fra tabell B.4 i Appendix B.

Tabell 4.4: Tabellen viser ulike kornstørrelser i mm som tilsvarer 10 %, 25 %, 50 %, 60 % og 75 % siktegjennomgang.

Blandesand 50/50	[mm]
d_{10}	0,22
d_{25}	0,36
d_{50}	0,91
d_{60}	1,2
d_{75}	1,4

$$S_0 = \log\left(\frac{d_{75}}{d_{25}}\right) = \log\left(\frac{1,4 \text{ mm}}{0,36 \text{ mm}}\right) = 0,59 \quad (4.3)$$

Et lavt sorteringstall, S_0 , indikerer en bratt kornkurve og en godt sortert jordart, noe som kan sees fra figur 4.2. Basert på denne siktekurveanalysen kan prøven klassifiseres som en friksjonsjordart.

Kommentar: Siktekurven for blandesanden har en knekk på midten. Denne knekken kan kom-

me av at det er to ulike sandstørrelser som har blitt blandet for å få den ønskede sandmassen. Derfor blir denne siktekurven resultatet av sandblandingen, fordi to siktekurver slås sammen.

Kapillærsoneforsøk

I utgangspunktet var målet å finne en kapillærsoner på ca. 20 cm. Ved å bruke sandblandingen med 50 volum% av fugesand (0-2 mm) og 50 volum% med tørket sand (1-2 mm) ble kapillærsonen ca. 23 cm høy og ble målt et døgn etter at vannet hadde stabilisert seg ved et konstant trykk.

Kommentar: Sandboksen er 33 cm høy og ved å ha en tidevannssone på 12 cm, betyr det at en kapillærsoner på 23 cm, vil føre til at massene helt opp til toppen av sandkassen er fuktet. Ved et helt ideelt scenario, burde det være en tørr sone ovenfor kapillærsonen, slik at det hadde gått an å måle PFOS-konsentrasjonen helt øverst i kapillærsonen. Det er derimot ikke mulig med dette oppsettet på grunn av praktiske begrensninger. Kapillærsonen vil heller ikke ha en jevn horisontal grense, men varierer med fraksjonen til løsmassene i grunnen dersom det skulle finnes linser med finere eller grovere masser enn det som er rundt.

4.2.2 Parameterundersøkelser:

Porøsitetsforsøk

Vann over sand-metoden:

Basert på likning (4.4) blir porøsiteten, n , lik 32 %.

Tabell 4.5: Tabellen viser volumet av vann (V_V) og volumet av sand (V_S) brukt i porøsitetsforsøket.

Volum	[mL = cm ³]
V_S	570
V_V	180

$$n = \frac{V_V}{V_S} = \frac{180 \text{ mL}}{570 \text{ mL}} = 0,316 \quad (4.4)$$

Fraksjon av luftvolum-metoden:

Fra tabell B.2 kan volumet av luftrommet (porene) i sedimentprøven finnes ved å ta volumet

av vann (430 mL) og sand (300 mL) for seg selv og trekke fra totalvolumet (625 mL) som vist i likningen under:

$$V = (430 \text{ mL} + 300 \text{ mL}) - 625 \text{ mL} = 105 \text{ mL} \quad (4.5)$$

Deretter kan porøsiteten regnes ut på følgende måte:

$$n = \frac{V_A}{V_S} = \frac{105 \text{ mL}}{300 \text{ mL}} = 0,35 \quad (4.6)$$

Dermed blir porøsiteten $n = 35 \%$.

Heliumporøsitetmetoden:

Det ble utført tre målinger av porøsiteten til blandesanden. I tabell B.5 i [Appendix B](#) er porøsiteten beregnet for komprimerte og ukomprimerte masser.

Gjennomsnittet blir dermed for komprimerte masser:

$$n = \frac{52,68\% + 53,92\% + 54,17\%}{3} = 53,59\% \quad (4.7)$$

For ukomprimerte masser:

$$n = \frac{57,67\% + 56,26\% + 56,02\%}{3} = 56,65\% \quad (4.8)$$

Porøsiteten varierer derfor mellom 53,6 % og 56,7 %.

Kommentar: I [Fetter \(2001\)](#) blir det argumentert for at en ideell sandkulepakning med runde, homogene og løst pakket masser vil maksimalt kunne ha en porøsitet på 48 %. Dermed vil resultatet fra heliumporøsitetmålingene ikke kunne brukes videre i arbeidet på grunn av at porøsiteten er $> 48 \%$. Dette vil, i tillegg til det faktum at prøvene ikke er ideelle, si at porøsitetmålinger av løsmasser med heliumporøsitetsapparatet antakeligvis ikke gjelder. Apparatet er i utgangspunktet lagd for å teste kjerneprøver av porøse bergarter. Resultatet fra heliumporøsitetstesten er derfor ikke brukbare og forkastes. I [Appendix B](#), tabell B.6 er det oppgitt ulike porøsitetsintervall for noen utvalgte løsmassetyper.

Resultatene på 32 % og 35% samsvarer bedre, og porøsiteten befinner seg mest sannsynlig i intervallet mellom 32 - 35 %.

Permeabilitetsforsøk (hydraulisk konduktivitet)

Basert på de målte resultatene fra kolonneforsøkene og Darcy's likning (3.1), blir den hydrauliske ledningsevnen for den mettede kolonnen:

$$K = \frac{Q * L}{A * \Delta h} = \frac{0,22 \text{ cm}^3/\text{s} * 44,3 \text{ cm}}{60,8 \text{ cm}^2 * 2,4 \text{ cm}} = 6,65 * 10^{-4} \text{ m/s} \quad (4.9)$$

Den hydrauliske ledningsevnen for den umettede kolonnen blir:

$$K = \frac{Q * L}{A * \Delta h} = \frac{0,056 \text{ cm}^3/\text{s} * 44,3 \text{ cm}}{60,8 \text{ cm}^2 * 2,4 \text{ cm}} = 1,69 * 10^{-4} \text{ m/s} \quad (4.10)$$

Ved Gustafsson empiriske metode (A.3) blir den hydrauliske ledningsevnen:

$$K = E(Cu) * d_{10}^2 = 6,95 * 10^{-4} \text{ m/s} \quad (4.11)$$

Kommentar: Fra resultatene samsvarer den hydrauliske ledningsevnen ved Darcy's lov for den mettede kolonnen godt med den hydrauliske konduktiviteten fra Gustafsson's metode. Den umettede kolonnen er i samme størrelsesorden, men mindre enn de to andre. Dette kommer av at porene inneholder luft og senker dermed strømmingen igjennom kolonnen, da luft vil fungere som en barriere i strømningsveien. Det er derfor viktig å pakke kolonnen ordentlig med mettede masser for å unngå at luftbobler forstyrrer det mettede systemet.

Kolonnetesting (umettet og mettet K_d)

Tabell 4.6: Resultater av PFOS-konsentrasjonen i porevannet fra umettet kolonneforsøk.

Antall porevolum vann	Prøvenavn	PFOS-konsentrasjon [ng/L]
1	Kol 06	55
2	Kol 11	57 000
6	Kol 31	100 000

Kommentar: Fra tabellene 4.6 og 4.8 kommer det frem at likevekt i vannet ble oppnådd etter et mindre antall porevolum vann for mettet kolonne med høyere strømningshastighet, mens den

Tabell 4.7: Resultater av PFOS-konsentrasjonen i sandprøvene fra umettet kolonneforsøk. K_d er regnet ut ved bruk av formel (2.8) og PFOS-konsentrasjonen fra Kol 30. Retardasjonen, R , er regnet ut ved formel (2.11).

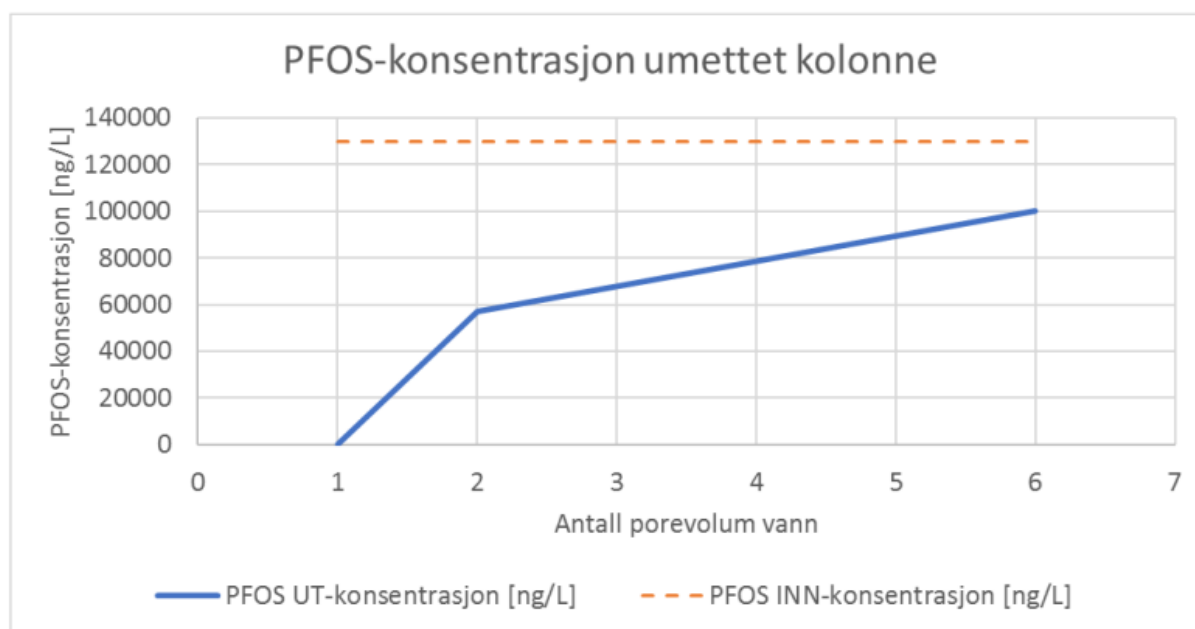
Prøvenavn	$\mu\text{g/kg tv}$	K_d [L/kg]	R
Kolonne 1 ut	30	0,3	2,53
Kolonne 1 blandprøve	81	0,81	5,12

Tabell 4.8: Resultater av PFOS-konsentrasjonen i porevannet fra mettet kolonneforsøk.

Antall porevolum vann	Prøvenavn	PFOS-konsentrasjon [ng/L]
1	Kol2 06	43 000
2	Kol2 11	130 000
6	Kol2 30	130 000

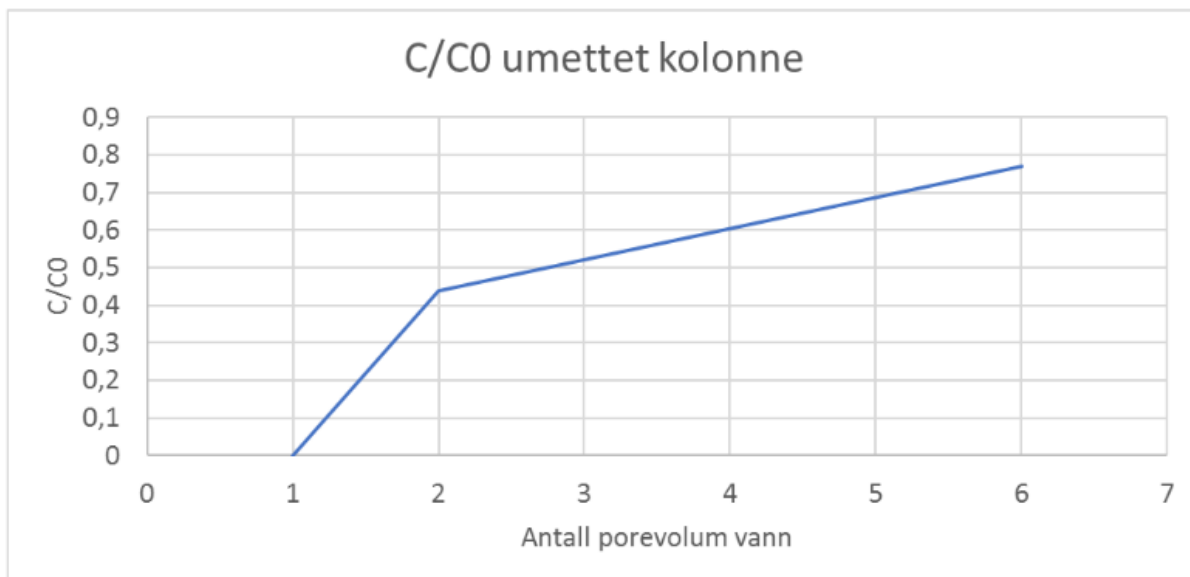
Tabell 4.9: Resultater av PFOS-konsentrasjonen i sandprøvene fra mettet kolonneforsøk. K_d er regnet ut ved bruk av formel (2.8) og PFOS-konsentrasjonen fra Kol2 30. Retardasjonen, R , er regnet ut ved formel (2.11).

Prøvenavn	$\mu\text{g/kg tv}$	K_d [L/kg]	R
Kolonne 2 ut	15	0,12	1,59
Kolonne 2 blandprøve	21	0,16	1,82

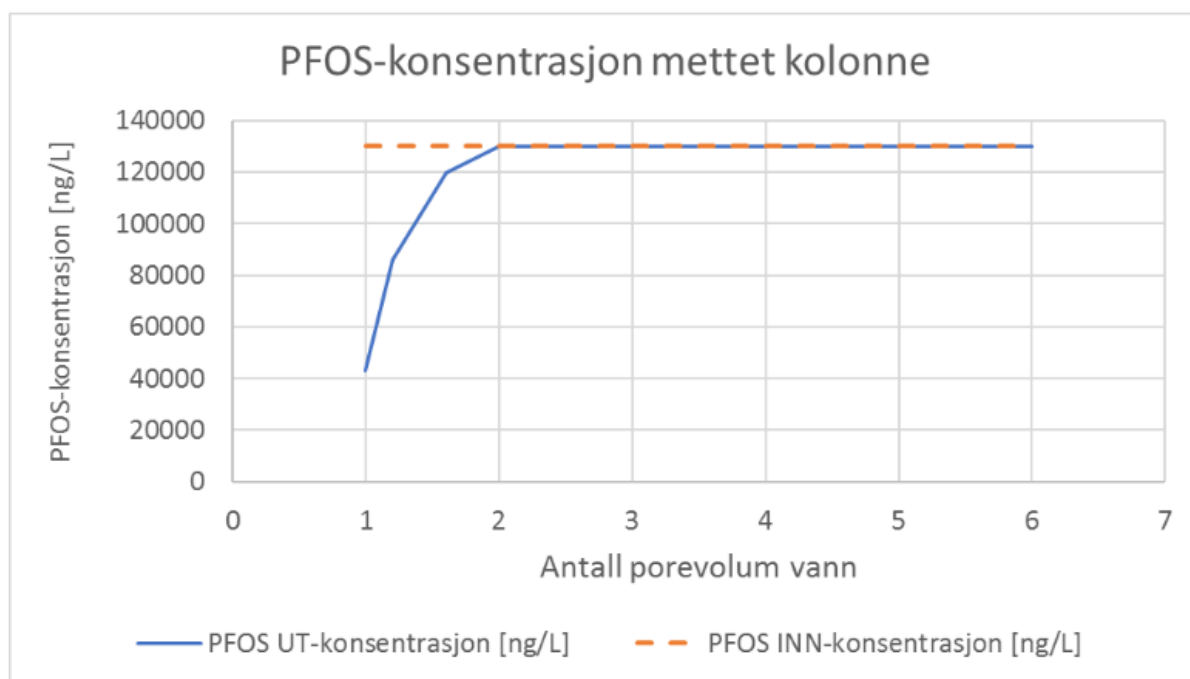


Figur 4.3: Grafen viser PFOS-konsentrasjonen som funksjon av antall porevolum vann som er sendt igjennom den umettede kolonnen. Likevekt blir ikke oppnådd iløpet av forsøksperioden.

umettede kolonnen ikke oppnådde likevekt iløpet av forsøksperioden (se også grafene i figur 4.3 og figur 4.4 for umettet kolonne og i figur 4.5 og figur 4.6 for mettet kolonne). K_d -verdien

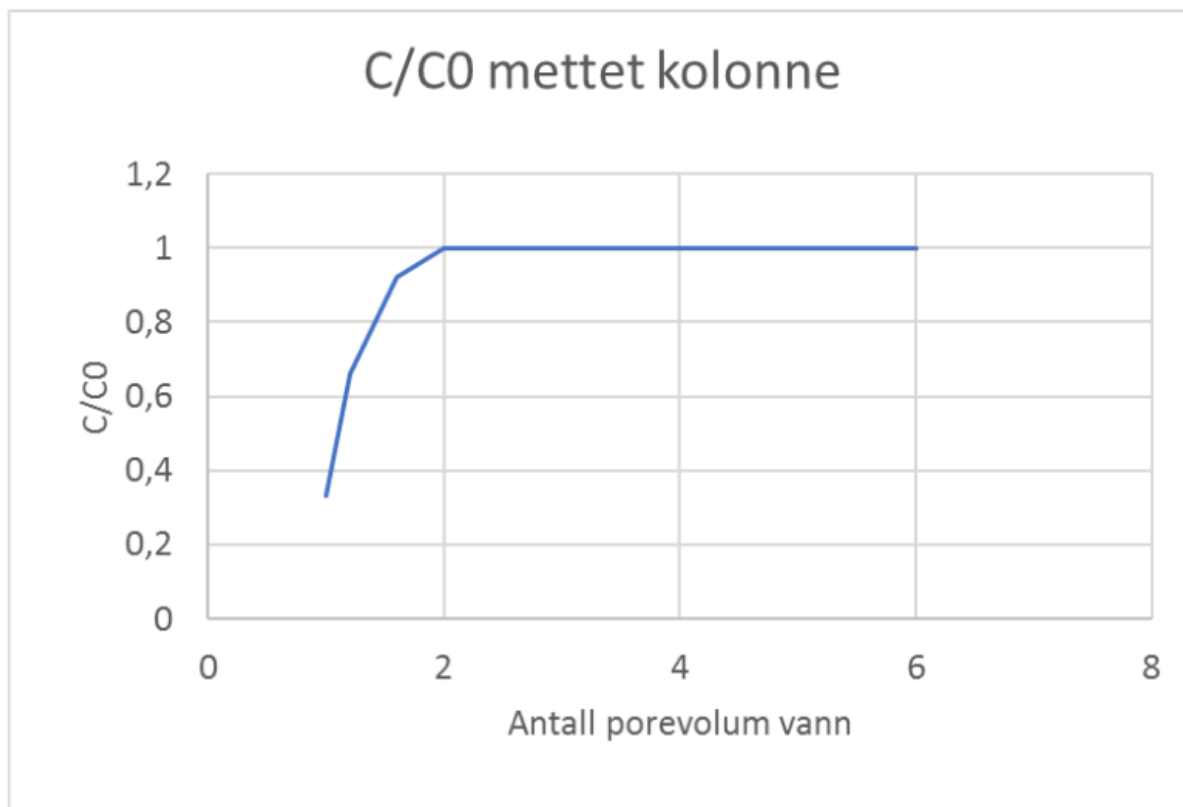


Figur 4.4: Grafen viser C/C_0 -forholdet mellom INN-konsentrasjonen og UT-konsentrasjonen mot antall porevolum ved umettet kolonne.



Figur 4.5: Grafen viser PFOS-konsentrasjonen som funksjon av antall porevolum vann som er sendt igjennom den mettede kolonnen. Likevekt blir oppnådd mellom 1 og 2 porevolum og er på 130 000 ng/L.

er høyere der luft var tilstede i den umettede kolonnen. Retardasjonen er følgende høyere for umettet kolonne, enn for mettet kolonne.



Figur 4.6: Grafen viser C/C_0 -forholdet mellom INN-konsentrasjonen og UT-konsentrasjonen mot antall porevolum ved mettet kolonne.

Fra sedimentprøvene i tabell 4.7 og tabell 4.9 er det tydelig at kolonnene ikke har blitt fullstendig mettet på PFOS, i og med at konsentrasjonen fra de øverste 10 cm ikke samsvarer med konsentrasjonen fra blandprøvene. Det er større forskjell på den umettede kolonnen enn den mettede kolonnen. Dette kan ha noe å gjøre med at den umettede kolonnen var lenger unna likevekt enn det den vannmettede kolonnen var etter endt forsøksperiode. Det er allikevel en interessant observasjon at vannprøvene fra den mettede kolonnen indikerer at likevekt ble oppnådd mellom 1 - 2 porevolum, selv om sandprøvene ikke kan verifisere dette.

4.3 Praktisk utførelse:

4.3.1 Sandboksforsøket:

Pumpedimensjonering

Målet var å finne en rate som pumpet inn så mye vann at det ble oppnådd en tidevannssone på 15 cm i løpet av 5 timer og 45 minutter. I realiteten ble dette vanskelig å få til da pumpene verken var kraftige eller stabile. En balanse i pumpingen ble oppnådd når pumperaten på "INN"-pumpen ble stilt på 6,8 (tilsvarende en teoretisk mengde på 360 mL/t), mens pumperaten på "UT"-pumpen ble stilt på 7,5 (tilsvarende en teoretisk mengde på 410 mL/t) (se skjemaet på figur A.3. Dette førte til at sandboksen ble pumpet tørr" mellom hver syklus, slik at det ikke ble samlet opp noe restvann i sandboksen. Med denne pumpedimensjoneringen ble tidevannssonen som nevnt 14,1 cm på det høyeste.

Konsentrasjon og massebalanse

Konsentrasjon:

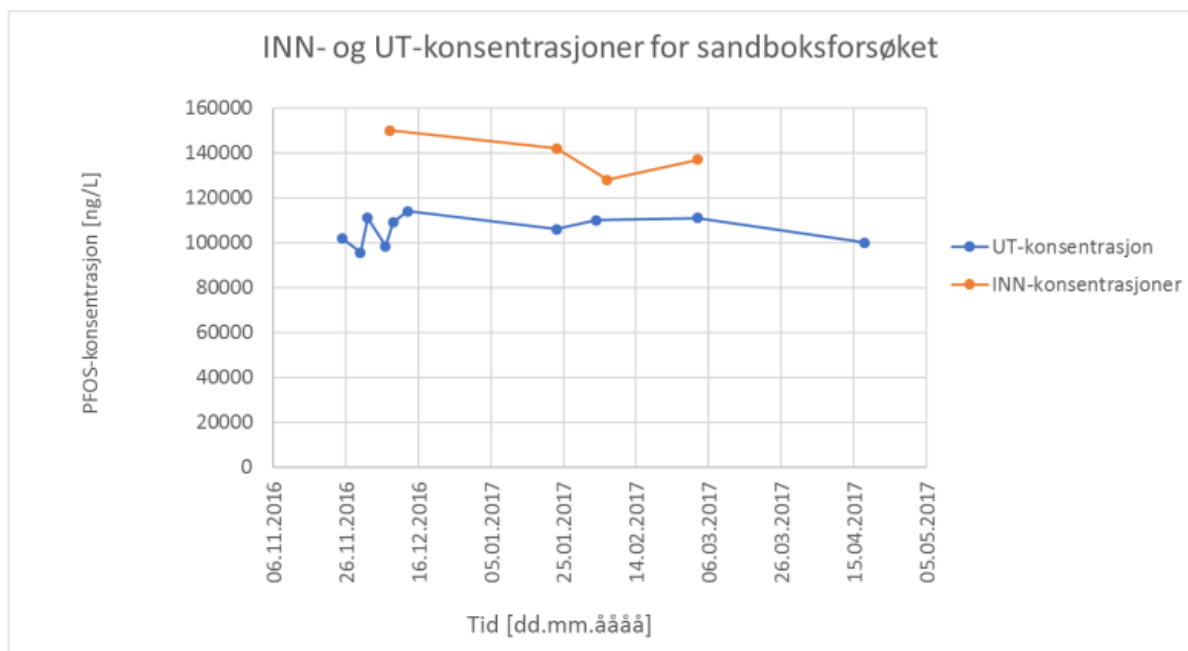
Den ønskede konsentrasjonen for sandboksforsøket var 200 $\mu\text{g/L}$. Konsentratet fra laboratoriet var oppgitt som 10 mg/L. Konsentratet kan fortynnes til ønsket konsentrasjon ved å bruke formel (4.12) fra Zumdahl & DeCoste (2012) (der konsentrasjon (C) benyttes isteden for molar konsentrasjon (M)):

$$V_1 * C_1 = V_2 * C_2 \quad (4.12)$$

Der V_1 og C_1 er henholdsvis volum og konsentrasjon ved start, mens V_2 og C_2 er volum og konsentrasjon etter uttyningen.

Dersom $V_1 = 1 \text{ L}$, $C_1 = 10 \text{ mg/L}$ og $C_2 = 200 \mu\text{g/L}$ vil likning (4.12) gi et sluttvolum på $V_2 = 50 \text{ L}$. Det betyr at for hver liter med konsentrert løsning av PFOS vil det gi 50 L med den fortynnede konsentrasjonen. Derfor blir blandingen 49 L deionisert vann og 1 L PFOS-konsentrert løsning.

Kommentar: Av resultatene kommer det tydelig frem at "INN"-konsentrasjonen ikke er på 200 $\mu\text{g/L}$, men varierer mellom 128 - 150 $\mu\text{g/L}$ for de ulike konsentratene. Det kan være flere grun-



Figur 4.7: Grafen viser INN-konsentrasjonen [ng/L] og UT-konsentrasjonen [ng/L] mot tid [dd.mm.åååå] ved sandboksforøket. UT-konsentrasjonene er fra prøver tatt sent i UT-pumpingssyklusen.

ner for disse avvikende resultatene, noe som diskuteres nærmere under delkapitlet om [feilkilder](#). Det burde også vært tatt en siste INN-konsentrasjonsprøve for å kunne sammenlikne best mulig. UT-konsentrasjonene varierte med hvor i UT-pumpingssyklusen prøvene ble tatt fra. I grafen er verdiene som ble tatt sent under UT-pumpingen brukt (se videre diskusjon om dette under [diskusjonskapitlet](#)). I løpet av forsøksperioden ble det brukt tre ulike parti med PFOS-konsentrat. De to første var fra laboratoriumet og var henholdsvis på 10 mg/L og 40 mg/L. Det siste PFOS-konsentratet var på 200 mg/L og ble blandet forsøkslaben. Denne kommentaren gjelder også for blandeforholdene til kolonneforsøkene, da løsningene til kolonneforsøkene også ble blandet fra de samme konsentratene som ble brukt i sandboksforøket.

Konsentrasjonene brukt i sandboksforøket og kolonneforsøkene er så lave at CMC-verdien ($8 \text{ mM} * 500,13 \text{ g/mol} = 4,001 \text{ g/L}$ ([Harada et al., 2005](#))) ikke overskrides (se tabell 2.1 og delkapitlet om [tensider og miceller](#)). Dannelse av hemi-miceller vil heller ikke være aktuelt, da de høyeste konsentrasjonene er mindre enn 0,001 av CMC-verdien. Dermed er det ingen fare for at løsningen vil få et skifte i ulike egenskaper som nevnt i [teorikapitlet](#) på grunn av micelle- og hemi-micelledannelse.

Massebalanse:

Massebalansen ble beregnet ved å ta mengden vann som ble sendt inn i sandboksen ganget med konsentrasjonen av PFOS i vannet og trekke i fra mengden PFOS som kom ut av systemet. Resultatene er vist i tabell 4.10. Den siste UT-vannprøven ble tatt som en blandprøve fra de 7 siste syklusene da det ikke ble tatt noen av den siste syklusen.

Tabell 4.10: *Mengden PFOS som var igjen i sandboksen etter endt forsøk.*

Mengde PFOS inn [g]	Mengde PFOS ut [g]	Mengde PFOS igjen i sandboksen [g]
0,0835	0,0667	0,0168

Kommentar: Resultatene fra PV-vannprøvene som ble tatt etter at vannet hadde vært igjennom sandboksen viste at konsentrasjonen varierte med når i UT-pumpingen prøvene ble tatt. Dersom prøven er tatt tidlig, vil den være påvirket av vannet som var lagret i "UT"-slangesystemet og vannet som ligger i filterlaget og på glasset på bunnen av sandboksen. Vannet som kommer ut i slutten av UT-pumpingen vil derfor være mer representativt å ta analyser av, fordi det er nærmere porevannet som har vært igjennom sanden og oppover i sandprofilet. Systemet oppnådde ikke likevekt.

Vann- og sedimentprøvetaking

Sedimentprøver fra sandboksen er vist i tabell 4.11, mens resultatene fra porevannanalysene er fremstilt i tabell 4.12. Fra formel (2.8) og (2.11) kan fordelingskoeffisienten, K_d , og retardasjonsfaktoren, R , beregnes fra konsentrasjonene til porevannet og sandprøvene. Resultatet er vist i tabell 4.13.

Tabell 4.11: *Resultater fra sedimentprøvene ved ulike nivå i sandboksen.*

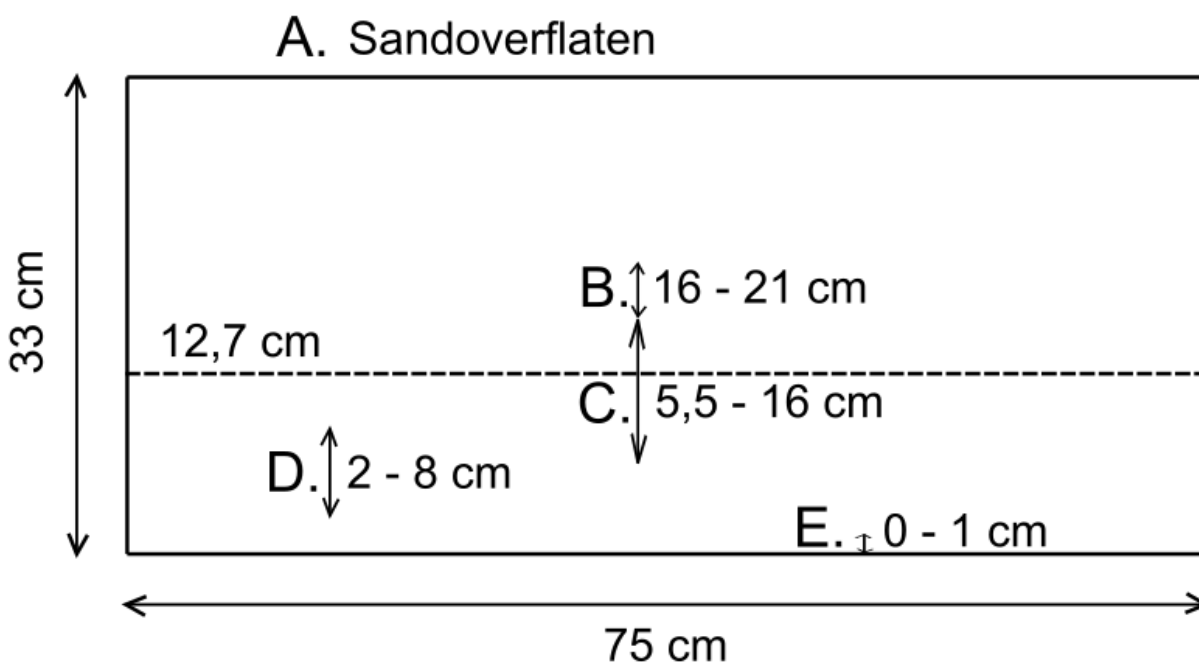
Prøvenavn	Resultat [$\mu\text{g}/\text{kg}$ tørrvekt]	Nivå i sandboksen
P1	0,2	Sandoverflate
P2	24	16 - 21 cm
P3	310	5,5 - 16 cm
P4	130	2 - 8 cm
P5	130	0 - 1 cm

Tabell 4.12: Resultater fra porevannet trukket ut av lysimeterene fra forskjellige nivå i sandboks-forsøket.

Prøvenavn	Total PFOS [ng/l]	Lineær [ng/l]	Forgrenet [ng/l]	Nivå i sandboksen
V1	11000	6400	4500	2 - 8 cm
V2	58000	39000	20000	5,5 - 16 cm
V3	430	200	230	16 - 21 cm

Tabell 4.13: Verdiene av fordelingskoeffisienten og retardasjonen ved ulike nivå i sandboksen.

Prøvenavn	K_d -verdi [L/kg tørrvekt]	R	Nivå i sandboksen
K_{d1}	55,81	284,84	16 - 21 cm
K_{d2}	5,34	28,18	5,5 - 16 cm
K_{d3}	11,82	61,1	2 - 8 cm

Figur 4.8: Sandboksen med konsentrasjonen av PFOS fra porevannet og sedimentene, samt K_d og R i de ulike nivåene. Den stiplede linja indikerer gjennomsnittlig tidevann (12,7 cm). Sediment- og porevannsprøvene er hentet fra tabell 4.11 og 4.12, mens K_d - og R-verdiene er hentet fra tabell 4.13.

A. P1: 0,2 $\mu\text{g/kg tv}$




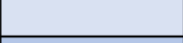








B. P2: 24 $\mu\text{g/kg tv}$, V3: 430 ng/L, K_{d1} : 55,81 L/kg tv, R = 284,84

C. P3: 310 $\mu\text{g/kg tv}$, V2: 58 000 ng/L, K_{d2} : 5,34 L/kg tv, R = 28,18

D. P4: 130 $\mu\text{g/kg tv}$, V1: 11 000 ng/L, K_{d3} : 11,82 L/kg tv, R = 61,1

E. P5: 130 $\mu\text{g/kg tv}$

4.3.2 Kjerneprøver

Fraksjoner:	Farge	Kornstørrelse [mm]	Fuktighet	Farge
Organisk		Jord		
Grus		1 - 2	Tørt	
Sand (grov)		0,5 - 1	Lite	
Sand (medium)		0,25-0,5	Noe	
Sand (fin)		0,125-0,25	Fuktig	
Silt		0,0625-0,125	Bløt	
Leire		< 0,0625	Mettet	

Figur 4.9: Forklaringsoversikt over tolking av kjernene: fraksjoner, kornstørrelse [mm] og fuktighet.

Dyp i fht GVS på daverende tidspunkt (cm)	Konsentrasjon Tørrstoff	Fraksjon (tolket)	Prøvenavn	Fuktighet
+50			54 B8	
+45			54 B7	
+40	14 µg/kg tv		54 B6	
+35	75,70 %		54 B5	
+30			54 B4	
+25			54 B3	
+20	3,2 µg/kg tv		54 B2	
+15	89,20 %		54 B1	
+10	2,7 µg/kg tv			
+5	87,40 %			
GVS -5	9,7 µg/kg tv			
-10	81,50 %			
-15				
-20				
-25	85 µg/kg tv			
-30	81,00 %			

Figur 4.10: Kjernelogg for kjerneprøvepunkt 54B.

54 B8-54 B6: Prøvene består av organisk, mørk brun jord uten småsteiner.

54 B6-54 B3: Oransje, medium sand i 54 B6 som gradvis går over mot brun, medium sand i 54 B3.

Det er et mørkere brunt lag med finsand i prøve 54 B5.

54 B3-54 B2: Lys brun, medium sand mot grov sand. Overgang mot grovere masser.

54 B1: Grå, mørke masser, medium sand med noe finsand og silt.

Dyp i fht GVS på daverende tidspunkt (cm)	Konsentrasjon Tørrstoff	Fraksjon (tolket)	Prøvenavn	Fuktighet
+47			54 C9	
+45			54 C8	
+40			54 C7	
+35			54 C6	
+30	3 µg/kg tv		54 C5	
+25	94 %		54 C4	
+20	5,2 µg/kg tv		54 C3	
+15	83,90 %		54 C2	
+10	5,7 µg/kg tv		54 C1	
+5	95,50 %			
GVS -5	21 µg/kg tv			
-10	88 %			
-15				
-20				
-25	7,5 µg/kg tv			
-30	82,30 %			
-35				
-40				

Figur 4.11: Kjernelogg for kjerneprøvepunkt 54C.

54 C9-54 C7: Organisk, mørk brun jord. Hard og kompakt.

54 C7-54 C6: Oransje lag med medium sand, og et lag med organisk, mørk brun jord. Hard og kompakt.

54 V6-54 C2: Lys brun, medium sand, med litt oransje. Noen sporadiske linser med mørkere og finere materiale.

54 C2-54 C1: Lys brun/oransje, grov sand mot veldig grov.

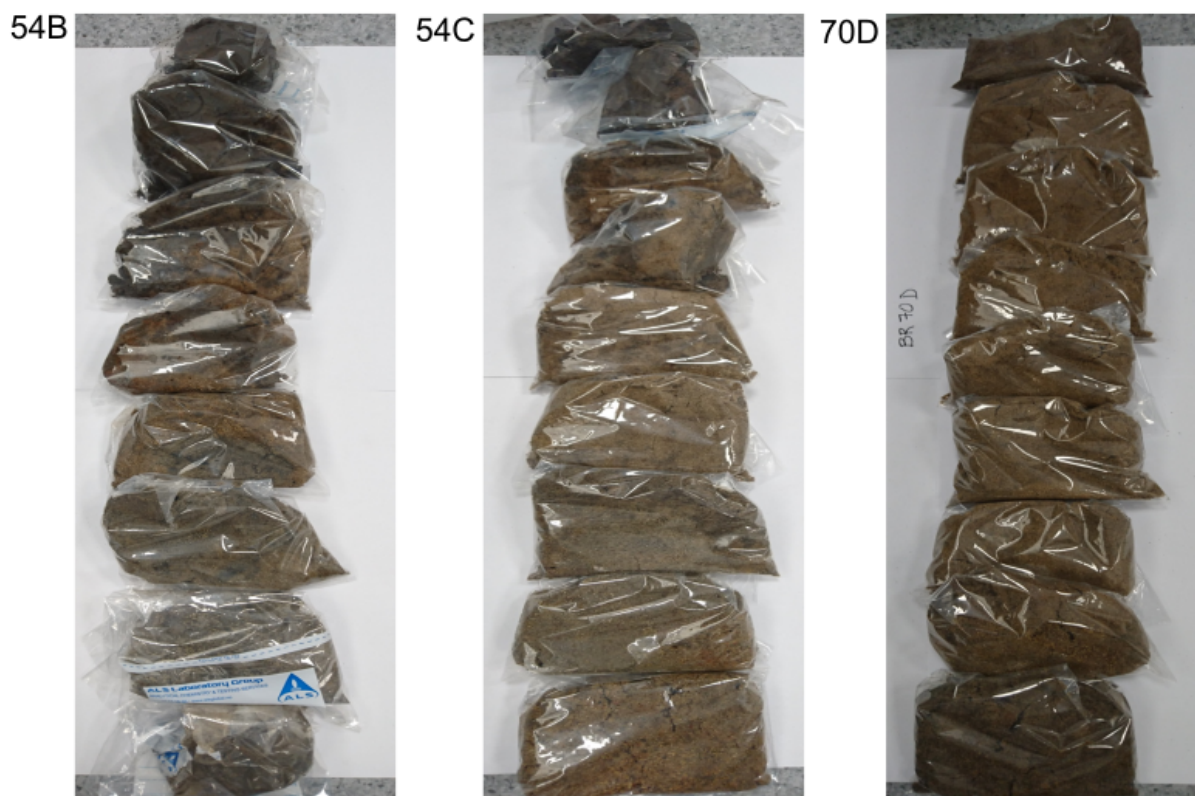
Dyp i fht GVS på daverende tidspunkt (cm)	Konsentrasjon, Tørrstoff	Fraksjon (tolket)	Prøvenavn	Fuktighet	
+90		[Dotted pattern]	70D9		
+80	1500 µg/kg tv, 95,80 %		70D8		
+70			70D7		
+60			70D6		
+50			70D5		
+40			70D4		
+30			70D3		
+20	40 µg/kg tv, 83 %		70D2		
+10			70D1		

GVS

Figur 4.12: Kjernelogg for kjerneprøvepunkt 70D.

70 D9-70 D3: Medium sand mot finsand og silt. Lys brun mot oransje.

70 D2-70 D1: Medium sand mot finsand og silt. Lys brun mot oransje. Noen mørke flekker som kan minne om forurensning.



Figur 4.13: Bilde av kjernene 54B, 54C og 70D.

Kapittel 5

Diskusjon

Rensetiltak har tidligere vært mindre effektive enn det de var dimensjonert for. Resultatene fra laboratorieforsøkene viser at det kan skyldes luftinnhold i fluktusjonssonen. Dette samsvarer med resultatene fra luftbobleteorien postulert av [Meng et al. \(2014\)](#).

Laboratorieundersøkelsene har ført til økt kunnskap om luft sin påvirkning av transport og fordeling av PFOS i grunnen. Dermed vil risikoen for feildimensjonering av fremtidige renseanlegg bli mindre.

Diskusjonskapittelet tar for seg de 5 innledende hypotesene. Det blir sett på hvordan resultatene utført ved laboratorieforsøkene er med på å støtte eller forkaste hypotesene. Resultatene vil så langt det lar seg gjøre bli relatert til feltforhold og usikkerhetene med overgangen fra laboratorium til in-situ-forhold.

5.1 Øker K_d i tidevannssonen kontra mettet sone?

Resultatene fra sandboks- og kolonneforsøkene viser at K_d -verdien øker i tidevannssonen kontra i mettet sone. K_d -verdiene fra umettet sone ble funnet ved sandboksforsøket, mens K_d for mettet sone ble funnet fra kolonneforsøkene. K_d -verdiene i tidevannssonen er på henholdsvis 5,34 og 11,82 L/kg. I umettet sone over fluktusjonssonen er K_d -verdien på 55,81 L/kg. Fra mett et kolonneforsøk er verdiene på 0,12 og 0,16 L/kg. Grovt sett betyr dette at fordelingskoeffisienten øker oppover i profilet fra mett et til umettet sone. Det betyr også at parameteren varierer innad i umettet sone.

5.1.1 Sandboksforsøket

Sandboksforsøket viser at PFOS akkumuleres i fluktuasjonssonen. PFOS-molekylene trekkes oppover i fluktuasjonssonen med hvert porevolum vann som sendes igjennom sandboksen. De kapillære kreftene fører til en videre forflytting av miljøgiften oppover i kapillærsonen. Det observeres at K_d -verdien er lavere i den øvre delen av tidevannssonen enn i den nedre delen. Forholdet i den nedre delen av tidevannssonen er derfor annerledes innad i fluktuasjonssonen. I den nedre delen er porevannkonsentrasjonen på 11 000 ng/L, mens sedimentkonsentrasjonen er på 130 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Den lave K_d -verdien for den øvre delen av tidevannssonen forklares med at særlig porevannskonsentrasjonen, i tillegg til sedimentkonsentrasjonen er betraktelig høyere. Konsentrasjonen i porevannet på 58 000 ng/L, mens sedimentkonsentrasjonen er på 310 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Den øvre delen av tidevannssonen vil dreneres først, slik at luft fyller porerommene. Porevannet vil danne en film på mineraloverflaten. Vannfilmen får dermed en stor overflate som grenser til luft. I [teorikapittelet](#) ble det beskrevet at PFOS-molekylet tenderer å favorisere luft/vann-grensesjiktet. På grunn av lufttilgangen vil konsentrasjonen av det overflateaktive molekylet derfor bli høyt i tidevannssonen.

5.1.2 Kolonneforsøkene

Den mettede kolonnen hadde en K_d -verdi på 0,11 og 0,16 L/kg tv, mens umettet K_d varierte mellom 0,3 og 0,81 L/kg tv. Dette betyr at K_d -verdien i tidevannssonen fra sandboksforsøket er større enn i mettet sone. Luftinnholdet i den umettede kolonnen fører til høyere K_d - og R-verdier. Dette betyr at PFOS-molekylene bruker lengre tid på å transporteres i soner fylt med luft.

Hydraulisk konduktivitet og retardasjon

Den mettede kolonnen hadde en høyere konduktivitet ($6,65 \cdot 10^{-4}$ m/s) enn den umettede kolonnen ($1,69 \cdot 10^{-4}$ m/s). Den økte overflaten mellom luft og vann fører til at K_d - og R-verdien øker. For umettet kolonne ble retardasjonen 2,53 og 5,12. Mettet kolonne har en retardasjon på 1,59 og 1,82. Vannmetningen i den mettede kolonnen er større enn i den umettede kolonnen. Varierende vannmetning har ført til at [Krupka et al. \(1999\)](#) endret formel [2.11](#) for den umettede

sonen til å være en funksjon av det volumetriske vanninnholdet:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d \quad (5.1)$$

der R er retardasjonsfaktoren, ρ er bulk tettheten til jordprøven og θ er volumetrisk vanninnhold [cm^3 vann/ cm^3 total].

Store porerom fylt med vann vil transportere molekyler raskere langs strømningslinjer i midten av poren. Dette fører til mindre kontakttid og sorpsjon mellom PFOS-molekylet og partikkeloverflaten. I mettet sone er PFOS-molekylene mobile og befinner seg i vannfasen. Dette fører til en lav K_d -verdi. I tidevannssonen varierer vannmetningen med tiden. Dette bidrar ytterligere til at K_d -verdien varierer i fluktusjonssonen.

5.1.3 Laboratorie- og feltforhold

Undersøkelser av feltforholdene ved Kjevik Lufthavn viser at området består av sandig jord på 1-2 meters dyp, og silt og leire ved større dyp (Nordskog, 2012). Figurene 4.10, 4.11, 4.12 og 4.13 gir en beskrivelse av kjerneprøvene fra Brannslukningsøvingsfelt 2 (BØF2). Medium sandfraksjon (0,25 - 0,5 mm) er den dominerende størrelsen til massene. I [teorikapittelet](#) ble det diskutert hvordan sorpsjonen varierer med ulike mineraltyper. En analyse av mineralsammensetningen til kjerneprøvene er derfor nødvendig for å kunne sammenlikne laboratorie- og feltforhold. Mangelen på en sedimentkarakteristika fra felt gjør det dermed vanskelig å sammenlikne resultatene fra sandboksforøket med feltforholdene. Dette kan være utgangspunkt for en videre studie. Det ble ikke tatt noen porevannsprøver under prøvetakingstidspunktet for kjerneprøvene. Uten porevannanalyser kan ikke K_d -verdier beregnes og sammenliknes. Dette er også et utgangspunkt for videre studier. Kjerneprøvene diskuteres nærmere senere i kapitlet.

I felt er det ulike faktorer som påvirker fordelingen av PFOS, som nevnt i [teorikapittelet](#). Tidevannssonen vil ha større svingninger og variere mer under feltforhold. Dette er et resultat av variasjon i lufttrykket, temperatur, saltinnhold og vind fører til endringer i vannstanden. Laboratorieforholdene var kontrollerte og stasjonære, til tross for ustabile pumper som førte til en "naturlig" svingning. Det var ikke innhold av organisk materiale eller andre forurensning i laboratoriemassene. Dermed vil K_d -verdien fra laboratorieforsøket være avvikende fra K_d -verdien i

felt.

5.1.4 Sammenheng med annen litteratur og andre fagretninger

Det er tidligere nevnt at det er begrenset med litteratur som tar for seg hvordan tidevannssonen påvirker spredningen av PFOS i grunnen. Derimot er det gjort en undersøkelse i 2006 av bløtdyr i tidevannssonen og i områder med grunn sjøbunn langs kysten (Nakata, Kannan, Nasu, Cho, Sinclair & Takemura, 2006). Studien viste at det var høyere konsentrasjon av PFOS i bløtdyr i sonen med grunn sjøbunn enn i tidevannssonen. Organismene (fjæremark, musling, østers og slamkrypere) som lever og livnærer seg i fluktusjonssonen kan dermed gi en god indikasjon på hvordan PFOS oppfører seg i tidevannssonen (Nakata et al., 2006). Videre påstår Nakata et al. (2006) at hulrom i tidevannssonen huser små organismer og blir påvirket av tidevannet. Disse hulene blir fylt med næringsrikt porevann, som i teorien også inneholder forhøyede konsentrasjoner av miljøgifter. Videre forskning på hvordan PFOS-opptaket i disse organismene varierer med plassering i tidevannssonen, kan bidra til å øke forståelsen for fordelingen av PFOS i tidevannssonen. På denne måten kan studier innenfor økologien og biologien være med på å fremme videre forskning på dette området.

Studien til Nakata et al. (2006) konkluderte med at det ikke var betydelig opptak av PFOS i bløtdyrene i tidevannssonen. I senere tid er det derimot funnet betydelige PFOS-konsentrasjoner i muslinger og sneiler fra tidevannssonen (Li, Gao, Wang & Pan, 2014). Studien til (Li et al., 2014) viser en bioakkumulerende trend med høyere konsentrasjoner i organismene enn i sedimentene i tidevannssonen. Det er viktig å ta i betraktning at Nakata et al. (2006) er en gammel kilde og at det er utført mye forskning siden den gangen.

Guelfo (2013) utførte også mettet kolonnetester, men hadde andre forutsetninger, som for eksempel andre typer sedimenter (beskrevet i teoridelen), annen lengde på kolonnene og ulike strømningshastigheter. K_d -verdiene fra Guelfo (2013) sitt studium ble på 0.22, 0.32, 0.61, 2.4 og 4.4 L/kg, mens K_d -verdiene fra mettet og umettet kolonne ved Norconsult var på henholdsvis 0.12, 0.16, 0.3 og 0.81 L/kg. Guelfo (2013) sin prøve A oppnådde likevekt etter 7 porevolum vann, mens prøve C oppnådde likevekt etter 10 porevolum med vann. Prøve B oppnådde likevekt like etter 2 porevolum. Kolonneforsøkene ved Norconsult hadde en gjennomkjøring av 6 porevolum med vann. Den mettede kolonnetesten oppnådde likevekt mellom 1 - 2 porevolum, mens den

umettede kolonnen ikke oppnådde likevekt etter 6 porevolum vann. Trenden viser derimot at den mettede K_d -verdien er lavere enn K_d -verdiene oppnådd i umettet sone. Til tross for ulike forutsetninger for forsøkene viser resultatene at K_d -verdiene i mettet sone befinner seg innenfor et lite størrelseintervall på 0.12 - 4.4 L/kg.

Grovt sett er fordelingskoeffisientene til [Guelfo \(2013\)](#) høyere enn verdiene fra Norconsult sine kolonneforsøk. Dette kan komme av at kolonnene til [Guelfo \(2013\)](#) inneholdt organisk materiale, i tillegg til et høyt innhold av andre PFAAer. Disse faktorene bidrar til økt adsorpsjon av PFOS i motsetning til de rene massene brukt på Norconsult. Kolonneforsøket til [Guelfo \(2013\)](#) studerte hvordan gjennombruddet i kolonnene avhenger organisk materiale og de ulike PFAA-enes kjedelengdene. Studien konkluderte med at sorpsjonen økte med organisk materiale og økende kjedelengde. Dette konkluderte [Higgins & Luthy \(2006\)](#) også med.

5.1.5 Rensetiltak

K_d - og R-verdier som ikke tilsvarer alle feltforholdene, vil føre til feilberegninger av driftstid i forbindelse med dimensjonering av rensertiltak. Et forslag er å ta flere horisontale og vertikale prøver i nærheten av hverandre for å sammenlikne K_d -verdiene over en periode på flere tidevannsykluser. Deretter kan K_d -snittet beregnes og rensertiltaket dimensjoneres. På denne måten vil realistiske K_d -verdier for fluktuasjonszonen brukes for å bedre estimatet for tidsbruken et rensertiltak må være i drift.

5.2 Kan PFOS bli trukket opp i kapillærsonen?

Prøveanalysene fra sandboksforøket viser at PFOS er trukket opp i kapillærsonen. PFOS ble kun tilført systemet via pumpene koblet til bunnen av sandboksen. På sandoverflaten var PFOS-konsentrasjonen på 0,2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tv. I kapillærsonen er det registrert en konsentrasjon på 24 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tv. Vannet trekkes opp i kapillærsonen via kapillærkrefter (se [Appendix A](#) for mer utfyllende teori om kapillærsonen) og PFOS kan bindes til mineraloverflatene. Dette betyr at forurenset grunnvann kan føre til akkumulering av miljøgifter i umettet sone langt unna kildeområdet.

5.2.1 Sandboksforsøket

Plastfolien som dekket toppen av sandboksen for å unngå fordampning, var våt av kondens på undersiden. Dette indikerer at det kan ha foregått en fordampning av vann og PFOS ut fra systemet. Denne fordampningen antas å være neglisjerbar og tas ikke hensyn til under massebalansen. Det kan derimot regnes som en feilkilde. Dråpene kan også føre til forhøyede konsentrasjoner av PFOS på sandoverflaten, dersom dråper fra kondensvann inneholder PFOS drypper ned på sandoverflaten igjen. Alternativt blir PFOS mer konsentrert på overflaten når vannet fordampes.

5.2.2 Laboratorie- og feltforhold

Fluktuasjonssonen som tidevannet skaper gjør at den kapillære sonen dekker et større område i profilet enn det stasjonært grunnvannsspeil ville gjort. Den kapillære sonen i sandboksen gikk over høyden til boksen. Dermed ble det vanskelig å undersøke hvordan konsentrasjonen blir fordelt i utover kapillærsonen. En fremtidig studie av hvordan konsentrasjonen mot dypet er ved stasjonært vann og ved påvirkning av tidevann kan bidra til å øke kunnskapen om hvordan tidevannssonen sprer PFOS oppover i profilet. Profilet bør inkludere en upåvirket og tørr sone øverst for å undersøke om fordampningen av vannet transporterer PFOS ytterligere oppover i de tørre massene.

Strømningsforholdene på BØF2 er undersøkt av [Været \(2016\)](#). Strømningen er i retning sørøst mot en liten bekk som renner ut i Topdalselva på nedsiden av BØF2 (se figur 3.7). Grunnvannet som strømmer forbi kildeområdet blir forurenset med PFOS og transporterer miljøgiften videre mot Topdalselva. Siden vannstanden i elva er påvirket av tidevann, så vil grunnvannet også bli påvirket av tidevannet. Resultatene fra kjerneprøvene (54B og 54C) viser at det er innhold av PFOS i massene over grunnvannsspeilet ved prøvetakingstidspunktet. Disse to kjerneprøvepunktene ligger nedstrøms kildeområdet. Kjerneprøvene er derfor potensielt påvirket av at PFOS-molekyler er transportert oppover i den kapillære sonen. Denne spredningen kommer av kapillære krefter og fluktuasjonen med tidevannet. Flere kjerneprøver burde vært analysert og i forskjellige avstander fra kildeområdet for å verifisere påstanden.

En annen faktor som påvirker feltforholdene er effekten av nedbør og infiltrasjon i variasjon

med årstidene. I laboratoriet er forholdene kontrollerte og stabile, mens grunnvannsstanden vil variere betraktelig i løpet av året. Spesielt vil nedbør og snøsmelting om våren vil føre til en forhøyet infiltrasjon av vann fra overflaten og nedover i grunnen. Dette vil føre til en økt vannstand og større fuktighet i umettet sone fra overflaten. PFOS-molekyler vil sige nedover i umettet sone med regn- og smeltevannet som infiltrerer grunnen. Dette er en prosess som reduserer PFOS-konsentrasjonen i umettet sone. Dette fungerer som en motsetning til kapillærkreftene som øker PFOS-konsentrasjonen i umettet sone. Denne effekten vil derimot ikke opptre i laboratorieresultatene og resultatene fra kjerneprøvene må settes i en større sammenheng på grunn av påvirkningen fra feltforholdene. Sandboksforøket ble gjort enkelt for å begrense påvirkningen av ulike faktorer som blant annet infiltrasjon av nedbør og organisk materiale.

5.2.3 Sammenheng med annen litteratur og andre fagretninger

Ved at PFOS blir transportert opp i den kapillære sonen kan røtter nedover i jordsmonnet potensielt ta opp PFOS. En undersøkelse av PFOS-opptak i hvete fra Kina utført av [Zhao, Guan, Zhang, Zhang, Tan, Quan & Chen \(2013\)](#) viste at opptaket av PFOS økte med eksponeringstiden. Opptaket var også påvirket av temperatur, konsentrasjon, saltinnhold og pH-verdi. Dette viser at PFOS blir tatt opp av planter og kan akkumuleres videre i næringskjeden. En videre studie av hvordan PFOS er fordelt i floraen på området til Kjevik kan gi indikasjoner på hvor PFOSen har spredd seg.

5.3 Kan forsøket gi K_d for tidevannssonen og i kapillærsonen?

5.3.1 Sandboksforøket

Forsøket gav K_d -verdier for både tidevannssonen og kapillærsonen. Resultatene fra sandboksforøket er fremstilt i tabell [4.13](#). Kapillærsonen (16 - 21 cm) hadde en K_d -verdi på 55,81 L/kg tv. Den øvre delen av tidevannssonen (5,5 - 16 cm) hadde en K_d -verdi på 5,34 L/kg tv, mens K_d -verdien i den nederste delen av tidevannssonen (2 - 8 cm) var på 11,82 L/kg tv. Som tidligere nevnt, betyr dette at K_d -verdien er stedsspesifikk og varierer innenfor tidevannssonen og mellom tidevannssonen og kapillærsonen.

5.3.2 Sammenheng med annen litteratur og andre fagretninger

Da K_d -verdien er spesifikk og kun gjelder for feltforholdene under prøvetakingstidspunktet, er det vanskelig å sammenlikne K_d -verdier fra annen litteratur. Verdiene i tabell 2.4 gir ingen tilleggsinformasjon om feltforholdene eller vannmetningen under prøvetakingstidspunktet. Det var kun én sandboks som inngikk i forsøket. Resultatene må derfor vurderes på en kritisk måte, da det ikke er noen kvalitetssikring som kan verifisere resultatene. Alternativt kunne det ha blitt tatt flere prøver fra samme nivå i sandboksen, for å se om resultatene samsvarer. Det burde vært satt opp flere parallelle sandboksforøk for best mulig kvalitetssikring. Tendensen viser derimot at alle tre K_d -verdiene fra sandboksforøket er innenfor verdiene som er oppgitt i tabell 2.4 og er større enn K_d i mettet sone.

5.4 Finner man samme mønster av PFOS-konsentrasjon i kjernene fra Kjevik som man gjør i sanden i boksforøket?

Prøveanalysene fra sandboksforøket og kjernene fra Kjevik gav ikke et entydig resultat på fordelingen av PFOS i grunnen. Tendensen viser derimot at det skjer en akkumulering av PFOS i tidevannssonen både på laboratoriet og under feltforhold. Dette betyr at fluktusjonssonen bidrar til en økt retardasjon av PFOS-transporten i grunnen.

5.4.1 Kjernelogger fra felt

Kjerneprøve 70D er lokalisert på kildeområdet (se figur 3.7 og er påvirket av infiltrasjon fra overflaten. Prøveanalysene på 1500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tv og 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tv verifiserer infiltrasjonspåvirkningen i kildeområdet. Kjerneprøvene ved brønn 54 ligger nedstrøms kildeområdet. Disse kan i større grad sammenliknes med resultatene fra sandboksforøket. Kjerneloggen fra brønn 54B viser høyest konsentrasjon i mettet sone (85 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tv). Like under overflaten er konsentrasjonen på 14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tv, noe som indikerer at det foregår en infiltrasjon fra overflaten. Grunnvannsspeilet står for lavt til at kapillærkrefter utgjør et vesentlig bidrag til økning i konsentrasjonen like under overflaten. Konsentrasjonen er derimot betraktelig mindre enn ved brønn 70D. PFOS-konsentrasjonen kan komme av overvann som renner på bakken nedover mot Topdalselva og

infiltrerer grunnen underveis. Vinden er en annen mekanisme som kan transportere og spre brannslukningsskum over store avstander under øvelse. Tidligere er det nevnt at planterøtter trekker PFOS opp av grunnvannet. Bladene avsettes på bakken og vil med tiden råtne. PFOS akkumulert i bladene vil dermed reinfiltre grunnen med regn- og smeltevann.

5.4.2 Kjernelogger og sammenheng med sandboksforøket

Begge kjernene (54B og 54C) viser en tendens til å akkumulere PFOS i fluktuasjonssonen, i likhet med resultatet fra sandboksforøket. Kjerneloggen for kjerne 54C samsvarer best med resultatene fra sandboksforøket. Den høyeste konsentrasjonen finnes rett under daværende grunnvannsspeil (21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tv) og er dermed med i tidevannssonen. Konsentrasjonen i mettet sone (7,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tv) er mindre enn i tidevannssonen, men større enn i kapillærsonen (3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tv). Kjerne 54B har en konsentrasjon på 9,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tv rett under daværende grunnvannsspeil. For et større sammenlikningsgrunnlag, burde det vært tatt flere kjerneprøver fra BØF2. I tillegg burde flere sedimentprøver blitt analysert nedover i profilet. Prøveintervallene var på 10 cm, men kunne blitt redusert til 5 cm for større nøyaktighet. Porevannsprøver fra felt burde blitt tatt for å finne K_d -verdier for kapillær- og tidevannssonen, i tillegg til mettet sone. Deretter kunne resultatene fra laboratorie- og feltforhold blitt sammenliknet.

5.4.3 Tidevannssonen i felt

Fra figur [A.2](#) kommer det frem at tidevannssonen har en variasjon på ca. 20 cm. For kjerneprøvene 54B (kl. 08.30, den 17.06.15) og 54C (kl 09.34, den 17.06.15) var grunnvannsspeilet på vei ned ved prøvetidspunktet. Grunnvannsspeilet var også på vei ned for 70D (kl 09.02, den 16.06.17). Det ble ikke foretatt noen direkte grunnvannsstandmålinger, annet enn målinger relativt til kjerneprøvene under prøvetakingstidspunktene. Dermed blir det vanskelig å si hva det gjennomsnittlige grunnvannsnivået ved de forskjellige prøvepunktene var. Tidevannssonen vil som nevnt i [Appendix A](#) også variere med ulike faktorer i løpet av et år.

5.4.4 Laboratorie- og feltforhold

En sedimentkarakteristika av sandmassene fra kjerneloggene burde blitt utført for å sammenlikne sorpsjonsegenskapene til massene fra laboratoriet og massene fra felt. En petrografisk analyse av mineralene fra kjernene i felt hadde ført til at teorien fra litteratursøket og sanden fra laboratoriet og felt kunne blitt sammenliknet. Det er tidligere diskutert mange ulike faktorer som påvirker bindingen under feltforhold. Sanden fra sandboksforøket har en større konsentrasjon av PFOS enn sanden fra kjerneprøve 54B og 54C. Kjerne 70D har den høyeste målte konsentrasjonen, grunnet nærheten til kildeområdet. Tendensene viser akkumulering i tidevannssonen, men må verifiseres med flere analyser.

5.5 Hvordan kan dette redusere usikkerheter i rensetiltak i felt?

Resultatene fra laboratorieforsøkene har ført til en økt kunnskap om luftinnholdet sin påvirkning av PFOS-sorpsjonen i fluktuasjonssonen. Teorikapittelet tok for seg ulike faktorer som PFOS-sorpsjonen avhenger av. Økt bevissthet om at K_d -verdier varierer og er stedsspesifikk kan bidra til å redusere usikkerheter ved fremtidig dimensjonering av rensetiltak i felt.

5.5.1 Effektivitet og ressursbruk

Et av de største problemene ved rensetiltakene for PFOS fra tidlige prosjekter er at metodene ikke er like effektive som forventet (Guelfo, 2013). En grunn for dette kan ha vært at K_d -verdier beregnes uten viten om prosessene som skjer i fluktuasjonssonen til grunnvannsspeilet. Dette betyr at retardasjonen som foregår i fluktuasjonssonen ikke blir tatt hensyn til og resulterer i at anlegg må forlenge driftstiden. Til tross for forlenget driftstid vil renseanleggene hindre videre spredning av PFOS til miljøet. Den forlengede tiden fører videre til økt bruk av ressurser og en betydelig økning av utgifter ved å opprettholde driften.

5.5.2 K_d -variasjon innad i umettet sone

Det er diskutert at K_d -verdier innad i den umettede sone er varierende med blant annet vannmetning og tid. Ved å ta utgangspunkt i K_d -verdier fra tidevannssonen, kan realistiske estimate-

ringer av driftstiden og totalutgiften beregnes. Denne K_d -verdien er større en verdien i mettet sone, som tidligere har blitt brukt ved dimensjonering av rensetiltak.

5.5.3 Laboratorie- og feltforhold

Resultatene fra sandboksforsøket viste at PFOS akkumulerer i tidevannssonen. Kjerneprøvene kunne ikke verifisere dette, men tendensene viser en PFOS-akkumulering i tidevannssonen under feltforhold. Analysen fra kjerne 70D viser en høy PFOS-konsentrasjon i umettet sone. Dette betyr at det tar lang tid før PFOS transporteres ned til grunnvannet. En problemstilling som må jobbes videre med blir dermed: hvordan kan PFOS sin egenskap om å favorisere grenseflaten mellom luft og vann benyttes og utnyttes på best mulig måte i forbindelse med rensetiltak av grunnen og grunnvannet?

5.6 Kritisk refleksjon og feilkilder

Apparaturen og oppsettet til laboratoriumseksperimentene ble tilpasset forsøkenes spesifikke formål. Under installering oppstod det problemer som måtte løses underveis for å få ønsket resultat. Disse problemene skaper grunnlag for feilkilder og unøyaktighet i prosjektet. Resultatene gir derimot gode indikasjoner og viser trender for hvordan PFOS oppfører seg i fluktuasjonsssonen. Problemene har ført stor tidsbruk på forbedring og forandring av instrumentoppsettene.

Det er allerede nevnt en del feilkilder som har oppstått underveis. Videre vil det følge en punktvis oversikt over ulike problemer som har oppstått og hvordan det har blitt løst:

1. Sandboksen ble tømt og fylt tre ganger før forsøksstart. Første tømning var grunnet lekkasje i bunnen. Lekkasjen ble tettet med fuging og gjengetetting. Den andre gangen var det installasjon av tensiometre og lysimetre. Det ble installert tre tensiometere for å måle poretrykket (suget) nedover i profilet til sandboksen (Fetter, 2001). Hensikten var å se på vannmetningen og metningsgraden i tidevannssonen og kapillærsonen. Tensiometerne fungerte ikke, og de måtte graves opp. Dette førte til forstyrrelser til pakkingen av sanden. Dermed ble sandboksen tømt og fylt på nytt for tredje gang. Tømmingen og fyllingen førte til at oppsettet kunne forbedres mellom hver gang, som for eksempel å måle opp høydekoter for observasjonsrørene.

2. Analyser av PFOS-løsningen til sandboksforsøket var ikke samsvarende med den ønskede teoretiske sluttkonsentrasjonen (200 $\mu\text{g/L}$). Konsentrasjonen utblandet fra konsentratet ble mindre enn bestilt fra leverandør. Inn-konsentrasjonen var dermed redusert til 150 $\mu\text{g/L}$. Dette ble oppdaget etter at forsøket ble startet. Det ble bestemt at de senere blandningene skulle prøve å oppnå en konsentrasjon på 150 $\mu\text{g/L}$, da det var denne konsentrasjonen som det opprinnelige blandeforholdet endte på. Det ble foreslått at det skjer en lagdeling av konsentratet og at konsentratflasken burde vendes før uttynningen skjer. Dessuten analyserte ikke det ene laboratoriet for forgrenet PFOS, noe som kan ha vært grunnen for at konsentrasjonen er mellom 25 % - 33 % mindre enn det den i teorien skulle være.

En annen grunn for den avvikende konsentrasjonen er at PFOS-molekyler kan adsorberes inne i systemet av rør og vannkanner. En undersøkelse av overflatene i disse systemene burde bekrefte eller avkrefte dette.

3. Blandeforholdet måtte justeres underveis fordi konsentratet hadde forskjellig konsentrasjon (10, 40 og 200 mg/L). Variasjon i blandeforholdet kan føre til beregningsfeil av ulike blandeforhold for å oppnå samme konsentrasjon (150 $\mu\text{g/L}$).
4. Det ble observert bobler i konsentratflasken og i INN-plastkannen etter at de ble ristet. Favoriseringen av luft/vann-grensesjiktet fører i teorien til at PFOS-molekyler samler seg på overflaten til boblene. Dette kan føre til at konsentrasjonen i væsken ikke er jevnt fordelt. Dersom beholderene hadde blitt "vendt" forsiktig, ville bobledannelsen blitt unngått ved tidspunktet for blandingen av løsningen. Boblene forsvinner med tiden. Konsentrasjonsfordelingen innad i løsningen og påvirkningen av luftbobledannelsen bør studeres i nærmere detalj.
5. En kritisk refleksjon over analyseresultatene fra laboratorier er vesentlig. Det ble sendt inn to prøver av INN-konsentrasjonen til den umettede kolonnen (Kol1 Inn1 og Kol1 Inn2). I tillegg ble det analysert én prøve av INN-konsentrasjonen til den mettede kolonnen (Kol2 Inn1) (se tabellene [B.7](#), [B.8](#) og [B.9](#)). Resultatene fra analysene ble forskjellige, til tross for like blandeforhold av samme konsentrat. Kol1 Inn2 og Kol2 Inn1 har tilsvarende verdier for den totale PFOS-konsentrasjonen. Derimot har de et ulikt forhold mellom fordelingen

av lineær og forgrenet PFOS. I teorien burde forholdet vært likt da løsningene er blandet ut fra samme konsentrat. Totalverdiene for perfluorheksansulfonat (PFHxS) og perfluorheptansulfonat (PFHpS) samsvarer. De lineære og forgrenede verdiene til PFHxS Kol1 Inn2 samsvarer ikke med det totale innholdet av PFHxS i vannprøven. Analysen fra Kol1 Inn1 viser lavere verdier enn analysene fra Kol1 Inn2 og Kol2 Inn1. Dette skyldes antakelig en uttunningsfeil utført ved laboratoriet. Resultatene fra Kol1 Inn1 ble derfor forkastet.

Eksempelet viser at analyseresultater må vurderes på en kritisk måte, da samme prøver kan få ulike resultat. Duplikat- og blindprøver kan sendes inn for å kvalitetssjekke resultatene. Dette vil ikke bli gått nærmere inn på, men er en viktig læring for fremtidige undersøkelser, da dette kan føre til en stor feilkilde og gir dermed en stor usikkerhet. På en annen side kan resultatene vise tendenser og gi indikasjoner, til tross for at analysene kan være unøyaktige. Det ble kun sendt inn én duplikatprøve for kvalitetssikring.

6. Variasjonen i UT-konsentrasjonen fra begynnelsen av forsøksperioden (22.11.16 - 26.12.16) til sandboksforøket skyldes antakelig at det var forskjell på når i UT-pumpingscyklusen prøvene ble tatt. Dette var det ingen kunnskap om før senere i forsøksperioden. Senere ble vannprøvene tatt fra slutten av syklusen.
7. Pumperatene oppgitt på grafen samsvarte ikke med virkelig pumperate. I tillegg pumpet pumpene med en ustabil rate. En høyere pumperate ble brukt for å pumpe vannet ut av sandboksen, slik at det ikke ble en netto oppsamling av vann i sandboksen. Det gikk mye tid med til pumpe testing for å finne pumperater som førte til en balanse i systemet.
8. En silikautfelling ble observert når deionisert vann kom i kontakt med silikonslanger. Partiklene var uønskede i forsøket og problemet ble fjernet ved å bytte silikonslangene til PE-slanger. Det var derimot noen små partier med silikonslanger som ikke kunne byttes av praktiske årsaker. Dette regnes som en feilkilde og det er uvisst hvordan disse utfelte partiklene påvirker sorpsjonen av PFOS. Utfellingen bør undersøkes nærmere.
9. Det ble foretatt ulike porøsitetstester for å øke validiteten av resultatet. Alle forsøkene ga ulike resultat. Heliumsforsøket samsvarte ikke med de to andre porøsitetsforsøkene. Derfor er det mer sannsynlig at porøsiteten er i området 32 - 35 % enn mellom 54 - 56 %.

10. Av praktiske årsaker ble kjerneprøvene presset ut av beholderen i en horisontal stilling. Dette fører til at prøvene blir forstyrret eller forurenset fra andre steder i profilet. Splitting av røret ville gjort at den ene massene i den ene halvdel ville vært uforstyrret. 5 cm med masse ville gitt tilstrekkelig mengde for å analysere sedimentene. Derimot ble 10 cm masse prøvetatt og førte derfor til færre intervall nedover i profilet.
11. Problemer oppstod også for kolonneforsøkene. Kolonnene ble pakket og komprimert med mettede masser og vann. Dette var for å unngå lagdelende sedimentasjon og luftbobler. Det er vanskelig å etterlikne en naturlig pakning når den pakkes i laboratorium. Det ble observert at de største partiklene sedimenterte nederst, til tross for at det ble rørt rundt for å få en jevnere sedimentasjon.

Andre problemer som oppsto for det mettede kolonneforsøket, var at en misforståelse førte til at kolonnen ble tømt for vann og slapp inn luft til massene. Dette skjedde etter at alle innledende tester var utført og forsøket var klart til å gå. Resultatene ble derfor litt annerledes enn forventet (Kol1), og forsøket måtte utføres på nytt med en ny pakning av kolonna under mettede omstendigheter (Kol2). Allikevel gav den umettede kolonnen interessante resultater og viste tydelige tendenser til luftens påvirkning.
12. De ustabile pumpene førte til at tidevannssonen ikke ble så høy som ønsket. Det gav ingen feilkilder resultatmessig, men fluktuasjonssonen som ble prøvetatt ble mindre. Dette fører videre til at det blir vanskeligere å undersøke tidevannssonen i nærmere detalj.
13. Det er brukt ulike materialer i forsøksoppsettene, noe som fører til en usikkerhet i forsøket angående bindingen til overflatene. Hovedmaterialene er PE-plast, silikon og glass. Resultatene er derimot såpass entydige og tydelige at det overgår usikkerheten for materialtypene.
14. Vannsvinn fra sandboksforøket skyldes fordampning og en lekkasje. Fordampningen ble fanget av en plastfolie som dekket åpningen over sandboksen. Lekkasjen førte til at 5 L vann rant ut av UT-slangen, fordi den ikke ble satt på plass i UT-kannen etter en prøvetaking den 14.02.2017.

Kapittel 6

Konklusjon

6.1 Konklusjon fra laboratoriedelen

Basert på resultatene fra sandboksforsøket, kolonneforsøkene og observasjoner av PFOS - konsentrasjoner i kjerneprøvene, kan det konkluderes med at det er en tydelig trend til PFOS - akkumulasjon i soner med tilgang på luft.

1. Øker K_d i tidevannssonen kontra mettet sone?

Ja, K_d øker i tidevannssonen kontra i mettet sone. Favoriseringen av grensesjiktet mellom luft og vann, gjør at PFOS-molekylene akkumuleres i tidevannssonen på grunn av tilgangen på luft.

2. Kan PFOS blir trukket opp i kapillærsonen?

Ja, basert på resultatene fra sandboksforsøket, kan PFOS bli trukket opp i kapillærsonen ved hjelp av kapillære krefter. Forurenset grunnvann kan føre til videre spredning av miljøgiften i umettet sone langt unna kildeområdet.

3. Kan forsøket gi K_d for tidevannssonen og i kapillærsonen?

Ja, K_d -verdier for tidevannssonen og kapillærsonen har blitt beregnet. K_d -verdien varierer i hele den umettede sonen, noe som er viktig å ta hensyn til ved beregning av retardasjonsfaktoren og dimensjonering av renseanlegg.

4. Finner man samme mønster av PFOS-konsentrasjon i kjernene fra Kjevik som man gjør

i sanden i boksforsøket?

Prøveanalysene fra sandboksforsøket og kjernene fra Kjevik gav ikke et entydig resultat på fordelingen av PFOS i grunnen. Tendensen viser derimot at det skjer en akkumulering av PFOS i tidevannssonen både på laboratoriet og under feltforhold. Det anbefales å fortsette med videre undersøkelser på dette området.

5. Hvordan kan dette redusere usikkerheter i rensetiltak i felt?

Teorikapittelet tok for seg ulike faktorer som påvirker sorpsjonen av PFOS i grunnen. Blant disse er mineralsammensetningen, væskeløsningen, organisk materiale og andre forurensninger beskrevet. Laboratorieresultatene har ført til en økt kunnskap om luftinnholdet sin påvirkning av PFOS-sorpsjonen i fluktuasjonssonen. Luften bidrar til økt retardasjon av PFOS-transporten i grunnen. K_d -verdien varierer innad i umettet sone og er stedsspesifikk. Økt bevissthet om disse faktorene kan bidra til å redusere usikkerheter ved fremtidig dimensjonering av rensetiltak i felt.

Kapittel 7

Anbefalinger til videre arbeid

Hovedfokuset til masteroppgaven har vært hvordan PFOS oppfører seg i fluktusjonssonen der luft er tilstede. Det er allerede nevnt noen punkter til videre arbeid basert på teoridelen. Laboratorieundersøkelsene har avdekket noen hull og gitt inspirasjon til å føre forskningen på dette området videre.

- Det første og viktigste punktet er: hvordan kan vi på best mulig måte klare å benytte egenskapen som PFOS har med å favorisere grenseflaten mellom luft og vann? Dette er ingen begrensning, men en mulighet for å tenke nytt. Er det mulig å lage en ny teknologi eller endre installeringer som gjør at vannet i kontakt med luft i fluktusjonssonen kan pumpes ut? Videre går det an å studere om PFOS nede i grunnvannet vil feste seg på luftbobler og bli med oppover mot grunnvannsspeilet dersom grunnvannet luftes. Dette kan gjøres både som felt- og laboratorieundersøkelser. Dersom dette er suksess: hvordan og med hva kan den øvre delen av umettet sone “skylles” med for å få PFOS til å sige raskere nedover mot grunnvannsspeilet? Finnes det noe løsning som gjør at PFOS desorberes fra sedimenter og organisk materiale, slik at det fortere kan pumpes ut med grunnvannet?
- En videre studie med fokus på hvordan bobledannelse påvirker konsentrasjonen av PFOS i resten av løsningen i beholderen. Da ulike beholdere ble ristet under laboratorieforsøkene ble det dannet bobler. Dersom luftboblene inneholder mye PFOS på grenseflaten, vil konsentrasjonen fra prøvene bli påvirket av om flaskene ristes eller vendes forsiktig. PFOS-sorpsjonen til overflatene av beholderene bør også studeres.

- Akustisk kavitasjon har stort potensiale som rensemethode, men det er til dags dato ikke kjent om det er gjort noen fullskala feltundersøkelser på dette område. Er det mulig å danne sjokkbølger i grunnen som vil føre til at bobler kollapser, og som ikke er skadelig for fauna og flora?
- Et annet forslag er en videre studie på kjerneprøver og hvordan K_d -verdien varierer nedover i profilet i umettet sone under feltforhold. En analyse av mineralsammensetningen og organisk innhold kan gjøre at teori, laboratoriumsresultater og feltforhold kan sammenliknes. Porevannsprøver kan bli tatt fra ulike dyp over en periode for å beregne en generell K_d -verdi basert på snittet. På denne måten kan resultatene fra laboratoriet og resultatene fra felt sammenliknes i større grad og usikkerheter mellom de ulike forholdene kan studeres nærmere. Det er viktig med mange prøveintervall, slik at oppførselen i fluktuasjonssonen kan studeres i nærmere detalj og med større oppløsning. Er det en matematisk korrelasjon mellom det volumetriske vanninnholdet og K_d i tidevannssonen? Hvordan er forskjellen på PFOS-fordelingen oppover i profilet ved stasjonært vann og ved påvirkning av tidevann?
- En studie av flora og fauna i nærområdene til forurensningskildene kan bidra til å øke forståelsen på hvor PFOSen har spredd seg og hvordan PFOS-opptaket varierer mellom de ulike artene.
- Et annet videre studium kan ta for seg om PFOS-molekyler vil transporteres med vandedamp oppover i den umettede sonen. Profilet bør inkludere grunnvannspeilet og opp til terrengoverflaten. Vil PFOS kunne feste seg på de tørre massene øverst i profilet?

Referanseliste

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry [ATSDR] (2015). Draft toxicological profile for perfluoroalkyls. *Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES*, pp 1–574. ATSDR, Atlanta.
- Ahrens, L. & Bundschuh, M. (2014). Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review. *Environmental toxicology and chemistry*, 33(9), pp 1921–1929. Wiley Online Library.
- Ahrens, L., Yeung, L. W., Taniyasu, S., Lam, P. K., & Yamashita, N. (2011). Partitioning of perfluorooctanoate (PFOA), perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctane sulfonamide (PFOSA) between water and sediment. *Chemosphere*, 85(5), pp 731–737. Elsevier.
- Amundsen, C. E., Forfang, I., Aasen, R., Eggen, T., Sørheim, R., Hartnik, T., & Næs, K. (2008). Screening of polyfluorinated organic compounds at four fire training facilities in Norway, TA2444. *Rapport*, pp 1–89. Oslo, Statens forurensningstilsyn.
- Andersson, A.-C., Andersson, O., & Gustafson, G. (1984). Brunnar: undersökning - dimensionering - borring - drift. *Rapport R42:1984*. Stockholm: Byggeforskningsrådet.
- Brattli, B. (2009). Fysisk og kjemisk hydrogeologi. *Kompendium, Tredje utgave*. Institutt for geologi og bergteknikk, Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet.
- Buck, R. C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J. M., Cousins, I. T., de Voogt, P., Jensen, A. A., Kannan, K., Mabury, S. A., & van Leeuwen, S. P. (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integrated environmental assessment and management*, 7(4), pp 513–541. Wiley Online Library.

- Campbell, T. Y., Vecitis, C. D., Mader, B. T., & Hoffmann, M. R. (2009). Perfluorinated surfactant chain-length effects on sonochemical kinetics. *The Journal of Physical Chemistry A*, *113*(36), pp 9834–9842. ACS Publications.
- Chang, S.-C., Noker, P. E., Gorman, G. S., Gibson, S. J., Hart, J. A., Ehresman, D. J., & Butenhoff, J. L. (2011). Comparative pharmacokinetics of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in rats, mice, and monkeys. *Reproductive Toxicology*, *33*(4), pp 428–440. Elsevier.
- Chen, H., Chen, S., Quan, X., Zhao, Y., & Zhao, H. (2009). Sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on oil and oil-derived black carbon: influence of solution pH and [Ca²⁺]. *Chemosphere*, *77*(10), pp 1406–1411. Elsevier.
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., & Tchobanoglous, G. (2012). *MWH's water treatment: principles and design*. John Wiley & Sons.
- Deng, S., Zhang, Q., Nie, Y., Wei, H., Wang, B., Huang, J., Yu, G., & Xing, B. (2012). Sorption mechanisms of perfluorinated compounds on carbon nanotubes. *Environmental pollution*, *168*, pp 138–144. Elsevier.
- Department of Environmental Regulation [DER] (2016). Interim Guideline on the Assessment and Management of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). *Contaminated Sites Guidelines*, pp 1–29. Department of Environment Regulation (DER), Government of Western Australia.
- Du, Z., Deng, S., Bei, Y., Huang, Q., Wang, B., Huang, J., & Yu, G. (2014). Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents — a review. *Journal of hazardous materials*, *274*, pp 443–454. Elsevier.
- Environmental Protection Agency [EPA] (2016). Health effects support document for perfluorooctane sulfonate (PFOS). *Contaminated Sites Guidelines*, (822-R-16-002), pp 1–245. United States Environmental Protection Agency, Office of Water (4304T).
- Espana, V. A. A., Mallavarapu, M., & Naidu, R. (2015). Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA): A critical review with an emphasis on field testing. *Environmental Technology & Innovation*, *4*, pp 168–181. Elsevier.

- Falk-Filipsson, A., Fischer, S., Ivarsson, J., Forsberg, J., & Delvin, M. (2015). Occurrence and use of highly fluorinated substances and alternatives - Report from a government assignment. *Report 7/15*, pp 1–112. Arkitektkopia, Swedish Chemicals Agency, Stockholm.
- Fetter, C. W. (2001). *Applied hydrogeology* (4th ed.). Prentice Hall, New Jersey.
- Franz, T., Dawe, A., & McDonald, L. (2012). Modelling of (PFOS) fate and transport. [Online] <http://docz.io/doc/2169487/modelling-of-pfos-fate-and-transport#expanded:> on [Lest: 30.09.2016].
- Giesy, J. P. & Kannan, K. (2002). Peer reviewed: perfluorochemical surfactants in the environment. *Environmental science & technology*, 36(7), pp 146A–152A. ACS Publications.
- Gomis, M. I., Wang, Z., Scheringer, M., & Cousins, I. T. (2015). A modeling assessment of the physicochemical properties and environmental fate of emerging and novel per- and polyfluoroalkyl substances. *Science of the Total Environment*, 505, pp 981–991. Elsevier.
- Guelfo, J. L. (2013). *Subsurface fate and transport of poly- and perfluoroalkyl substances*. PhD dissertation, Colorado School of Mines.
- Harada, K., Xu, F., Ono, K., Iijima, T., & Koizumi, A. (2005). Effects of (PFOS) and (PFOA) on L-type Ca²⁺ currents in guinea-pig ventricular myocytes. *Biochemical and biophysical research communications*, 329(2), pp 487–494. Elsevier.
- Harrad, S. (2010). *Persistent organic pollutants*. John Wiley & Sons.
- Hellsing, M. S., Josefsson, S., Hughes, A. V., & Ahrens, L. (2016). Sorption of perfluoroalkyl substances to two types of minerals. *Chemosphere*, 159, pp 385–391. Elsevier.
- Hiemenz, P. C. & Rajagopalan, R. (1997). *Principles of Colloid and Surface Chemistry, Third edition, Revised and Expanded*, volume 14. CRC press.
- Higgins, C. P. & Luthy, R. G. (2006). Sorption of perfluorinated surfactants on sediments. *Environmental Science & Technology*, 40(23), pp 7251–7256. ACS Publications.

- Johnson, R. L., Anschutz, A. J., Smolen, J. M., Simcik, M. F., & Penn, R. L. (2007). The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(4), pp 1165–1170. ACS Publications.
- Jones, K. C. & De Voogt, P. (1999). Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environmental pollution*, 100(1), pp 209–221. Elsevier.
- Jonker, M. T., Sinke, A. J., Brils, J. M., & Koelmans, A. A. (2003). Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to oil contaminated sediment: unresolved complex? *Environmental science & technology*, 37(22), pp 5197–5203. ACS Publications.
- Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Fillmann, G., Kumar, K. S., Loganathan, B. G., Mohd, M. A., Olivero, J., Wouwe, N. V., Yang, J. H., et al. (2004). Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries. *Environmental science & technology*, 38(17), pp 4489–4495. ACS Publications.
- Kartverket (2015). Hva er tidevann og vannstand? [Online] <http://www.kartverket.no/sehavniva/Tidevann-og-vannstand/Hva-er-tidevann-og-vannstand/> [Lest: 15.05.2017].
- Kartverket (2017). Vannstands- og tidevannsinformasjon, Kristiansand lufthavn, Kjevik (Vest-Agder). [Online] <http://www.kartverket.no/sehavniva/sehavniva-lokasjonside/?cityid=745873&city=Kristiansand%20lufthavn,%20Kjevik#> [Lest: 07.06.2017].
- Kissa, E. (2001). *Fluorinated surfactants and repellents*, volume 97. CRC Press.
- Klima- og forurensningsdirektoratet [KLIF] (2008). SFTs arbeid med perfluorerte forbindelser 2008-2009, TA2395. *Revidert handlingsplan*, pp 1–10. Oslo: Statens forurensningstilsyn.
- Klima- og forurensningsdirektoratet [KLIF] (2010). Environmental screening of selected “new” brominated flame retardants and selected polyfluorinated compounds 2009, TA2625. *Statlig program for forurensningsovervåking*, (Rapportnr. 1067/2010), pp 1–157. Oslo: Miljødirektoratet.
- Kronberg, B., Holmberg, K., & Lindman, B. (2014). *Surface chemistry of surfactants and polymers*. John Wiley & Sons.

- Krupka, K. M., Kaplan, D., Whelan, G., Serne, R., & Mattigod, S. (1999). Understanding variation in partition coefficient, K_d , values. *Volume II: Review of Geochemistry and Available K_d Values, for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (3H), and Uranium*. Washington: U.S. Environmental Protection Agency and U.S. Department of Energy.
- Lallas, P. L. (2001). The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. 95(3), pp 692–708. *American Journal of International Law*.
- Li, X., Gao, Y., Wang, Y., & Pan, Y. (2014). Emerging persistent organic pollutants in Chinese Bohai Sea and its coastal regions. *The Scientific World Journal*. Hindawi Publishing Corporation.
- Lindstrom, A. B., Strynar, M. J., & Libelo, E. L. (2011). Polyfluorinated compounds: past, present, and future. *Environmental Science Technology*, 45 (19), pp 7954–7961. American Chemical Society.
- Meng, P., Deng, S., Lu, X., Du, Z., Wang, B., Huang, J., Wang, Y., Yu, G., & Xing, B. (2014). Role of air bubbles overlooked in the adsorption of perfluorooctanesulfonate on hydrophobic carbonaceous adsorbents. *Environmental science & technology*, 48(23), pp 13785–13792. ACS Publications.
- Milinovic, J., Lacorte, S., Vidal, M., & Rigol, A. (2015). Sorption behaviour of perfluoroalkyl substances in soils. *Science of the Total Environment*, 511, pp 63–71. Elsevier.
- Miljøstatus (u.å.a). PFOS, PFOA og andre PFCer. Miljøstatus - Miljøinformasjon fra offentlige myndigheter. [Online] <http://www.miljostatus.no/Tema/Kjemikalier/Noen-farlige-kjemikalier/PFOS-PFOA-og-andre-PFCs/> [Lest: 23.10.2016].
- Miljøstatus (u.å.b). Prioritetslisten, PFOS og PFOS-relaterte forbindelser. Miljøstatus - Miljøinformasjon fra offentlige myndigheter. [Online] <http://www.miljostatus.no/prioritetslisten#PFOS-og-PFOS-relaterte-forbindelser> [Lest: 23.10.2016].
- Minnesota Mining and Manufacturing Company [3M Company] (2000). Sulfonated perfluorochemicals in the environment: Sources, dispersion, fate and effects. *Supplemental notice*, (OPPT-2002-0043-0005), pp 1–51. 3M Center.

- Moody, C. A. & Field, J. A. (2000). Perfluorinated surfactants and the environmental implications of their use in fire-fighting foams. *Environmental science & technology*, 34(18), pp 3864–3870. ACS Publications.
- Mørk, P. C. (2004). Overflate og kolloidkjemi: grunnleggende prinsipper og teorier, pp 1–229. Trondheim: Instituttet for kjemisk prosessteknologi, Fakultetet for naturvitenskap og teknologi, NTNU.
- Muri, O. (2013). Prøvingsrapport petrografisk analyse (NBTL) nr (P) 13199. *Prøvingsrapport - Undersøkelse av tilslag fra Kilemoen*, pp 1–7. Multiconsult AS og Norsk betong- og tilslagslaboratorium AS, Trondheim.
- Nakata, H., Kannan, K., Nasu, T., Cho, H.-S., Sinclair, E., & Takemura, A. (2006). Perfluorinated contaminants in sediments and aquatic organisms collected from shallow water and tidal flat areas of the Ariake Sea, Japan: environmental fate of perfluorooctane sulfonate in aquatic ecosystems. *Environmental science & technology*, 40(16), pp 4916–4921. ACS Publications.
- Nordskog, A. M. (2012). Leaching of PFCs from soil polluted by firefighting activities. *Master Thesis*, pp 1–172. University of Oslo - faculty of mathematics and natural sciences, Department of Geosciences.
- Olsen, G. W., Burris, J. M., Ehresman, D. J., Froehlich, J. W., Seacat, A. M., Butenhoff, J. L., & Zobel, L. R. (2007). Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in retired fluorochemical production workers. *Environmental health perspectives*, pp 1298–1305. JSTOR.
- Organisation for Economic Co-operation and Development, Environmental Directorate [OECD] (2002). Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts: ENV/JM/RD (2002) 17/FINAL. Organisation for Economic Co-operation and Development.
- Pancras, T., Schrauwen, G., Held, T., Baker, K., Ross, I., & Slenders, H. (2016). Environmental fate and effects of poly-and perfluoroalkyl substances (PFAS). *Report 8/16*, pp 1–121. NICOLE, concawe.

- Paul, A. G., Jones, K. C., & Sweetman, A. J. (2008). A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate. *Environmental Science & Technology*, 43(2), pp 386–392. ACS Publications.
- Posner, S. (2013). *Per and Polyfluorinated Substances in the Nordic Countries: Use, Occurrence and Toxicology*. Nordic Council of Ministers.
- Riess, J. G. (2005). Understanding the fundamentals of perfluorocarbons and perfluorocarbon emulsions relevant to in vivo oxygen delivery. *Artificial cells, blood substitutes, and biotechnology*, 33(1), pp 47–63. Taylor & Francis.
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., & Imboden, D. M. (2005). *Environmental organic chemistry*. John Wiley & Sons.
- Selmer-Olsen, R. (1954). Om norske jordarters variasjon i korngradering og plastisitet, pp 1–141. Oslo: I kommisjon hos Aschehoug.
- Statens Vegvesen, S. (2014). Laboratorieundersøkelser: Håndbok R210. *Retningslinje - Håndbok R210*, ISBN: 978-82-7207-693-0, pp 1–431. Oslo: Statens vegvesen, Vegdirektoratet.
- Suthersan, S., Quinnan, J., Horst, J., Ross, I., Kalve, E., Bell, C., & Pancras, T. (2016). Making Strides in the Management of “Emerging Contaminants”. *GROUND WATER MONITORING AND REMEDIATION*, 36(1), pp 15–25. WILEY-BLACKWELL 111 RIVER ST, HOBOKEN 07030-5774, NJ USA.
- Tang, C. Y., Fu, Q. S., Criddle, C. S., & Leckie, J. O. (2007). Effect of flux (transmembrane pressure) and membrane properties on fouling and rejection of reverse osmosis and nanofiltration membranes treating perfluorooctane sulfonate containing wastewater. *Environmental science & technology*, 41(6), pp 2008–2014. ACS Publications.
- Tang, C. Y., Fu, Q. S., Gao, D., Criddle, C. S., & Leckie, J. O. (2010). Effect of solution chemistry on the adsorption of perfluorooctane sulfonate onto mineral surfaces. *water research*, 44(8), pp 2654–2662. Elsevier.

- Torsæter, O. & Abtahi, M. (2000). Experimental reservoir engineering laboratory work book. *Laboratory work book*, pp 1–98. Trondheim: Department of Petroleum engineering and Applied Geophysics, Norwegian University of Science and Technology.
- United Nations Environmental Programme [UNEP] (2009). The new POPs under the Stockholm Convention. [Online] <http://chm.pops.int/Convention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx> [Lest: 22.10.2016].
- van Essen Instruments (2017a). Groundwater is our business. [Online] <http://www.vanessen.com/images/PDFs/VEI-DiverBookletMetric.pdf> [Lest: 22.05.2017].
- van Essen Instruments (2017b). Technology sheet. [Online] <http://www.vanessen.com/images/PDFs/Mini-Diver-DI5xx-TechSheet-en-m.pdf> [Lest: 22.05.2017].
- Vecitis, C. D., Park, H., Cheng, J., Mader, B. T., & Hoffmann, M. R. (2009). Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA). *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 3(2), pp 129–151. Springer.
- Været, L. (2016). Kristiansand lufthavn, Kjevik. Supplerende undersøkelser 2015. Oppsummering av resultater. *Notat*, pp 1–14. Norconsult AS.
- Wang, F., Liu, C., & Shih, K. (2012). Adsorption behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on boehmite. *Chemosphere*, 89(8), pp 1009–1014. Elsevier.
- Wang, F. & Shih, K. (2011). Adsorption of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on alumina: Influence of solution pH and cations. *Water Research*, 45(9), pp 2925–2930. Elsevier.
- Wang, F., Shih, K., & Leckie, J. O. (2015). Effect of humic acid on the sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorobutane sulfonate (PFBS) on boehmite. *Chemosphere*, 118, pp 213–218. Elsevier.
- Wang, Z., Cousins, I. T., Scheringer, M., & Hungerbühler, K. (2013). Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSAs) and their potential precursors. *Environment international*, 60, pp 242–248. Elsevier.

- Xiao, F., Simcik, M. F., Halbach, T. R., & Gulliver, J. S. (2014). Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in soils and groundwater of a US metropolitan area: Migration and implications for human exposure. *Water Research*, 72, pp 64–74. Elsevier.
- Yu, J., Lv, L., Lan, P., Zhang, S., Pan, B., & Zhang, W. (2012). Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 225, pp 99–106. Elsevier.
- Yu, Q., Zhang, R., Deng, S., Huang, J., & Yu, G. (2009). Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: kinetic and isotherm study. *Water Research*, 43(4), pp 1150–1158. Elsevier.
- Zareitalabad, P., Siemens, J., Hamer, M., & Amelung, W. (2013). Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater—a review on concentrations and distribution coefficients. *Chemosphere*, 91(6), pp 725–732. Elsevier.
- Zhang, R., Yan, W., & Jing, C. (2014). Mechanistic study of (PFOS) adsorption on kaolinite and montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 462, pp 252–258. Elsevier.
- Zhao, H., Guan, Y., Zhang, G., Zhang, Z., Tan, F., Quan, X., & Chen, J. (2013). Uptake of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by wheat (*Triticum aestivum* L.) plant. *Chemosphere*, 91(2), pp 139–144. Elsevier.
- Zumdahl, S. & DeCoste, D. J. (2012). *Chemical principles*. Nelson Education, 7th edition. ISBN: 978-1-111-98900-2.

Tillegg A

Appendix A - Utfyllende teori og supplemerende figurer

A.1 Zeta-potensialet og “Zero point of charge”

Zeta-potensialet (ζ) brukes for å beskrive overflateladningen til en partikkel og er en størrelse på det elektriske potensialet/ladningen som ligger på skjærplanet mellom overflaten til partikkelen og bulkløsningen (Mørk, 2004; Crittenden, Trussell, Hand, Howe & Tchobanoglous, 2012). Det elektriske dobbeltlaget og zeta-potensialet er vist i figur A.5.

“Zero point of charge” (ZPC) er den pH-verdien (pH_{zpc}) der den elektrostatiske overflateladningen til en partikkel nøytral. De fleste leir- og silikatmineraler har en negativ overflateladning ved naturlige pH-verdier (Krupka et al., 1999). ZPC bestemmes eksperimentelt (Brattli, 2009). Dersom pH'en i løsningen er lavere enn pH_{zpc} , vil overflaten til mineralet ha en positiv ladning og dermed reagere med anioner. Når pH'en i bulkløsningen er høyere, vil mineralene kunne ta opp kationer (Krupka et al., 1999). En oversikt over noen ZPC-verdier er vist i tabell B.10 (Brattli, 2009).

A.2 Hydraulisk konduktivitet, K.

Den hydrauliske konduktiviteten, K, uttrykker hvordan et geologisk materiale lar seg gjennomstrømme via porerommene. Både væskens og jordartens strømmingsegenskaper må derfor tas

med i vurderingen av den hydrauliske konduktiviteten, som også kalles hydraulisk lednings-
evne. Benevningen er [m/s] og i [Fetter \(2001\)](#) kan flere utledninger studeres ([Fetter, 2001](#)). Det
er ulike metoder som brukes for å finne K. Dette inkluderer laboratoriemetoder, brønnhulltes-
ter, pumpeforsøk og Darcy-cellen ([Brattli, 2009](#)). Blant de mest brukte formlene er Darcy's lov,
Gustafsson og Hazen ([Fetter, 2001](#); [Andersson, Andersson & Gustafson, 1984](#)):

Darcy's lov ([Fetter, 2001](#)):

$$K = -\frac{Q}{A} \frac{dl}{dh} \quad (\text{A.1})$$

Der Q er strømningsraten, K er den hydrauliske konduktiviteten, A er tvernsnittsflaten og (dh/dl)
= I er den hydrauliske gradienten. Det negative tegnet kommer på grunn av fallende trykk i den
hydrauliske gradienten.

Hazen ([Fetter, 2001](#)):

$$K = C * (d_{10})^2 \quad (\text{A.2})$$

d_{10} er den effektive kornstørrelsen og C er en koeffisient som baseres på tabell [B.11](#) i appendix.
Formelen baserer seg på kornfordelingskurven og er derfor en laboratoriebaset metode.

Gustafsson ([Andersson et al., 1984](#)):

$$K = E(Cu) * (d_{10})^2 \quad (\text{A.3})$$

$$Cu = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (\text{A.4})$$

$$E(Cu) = 10,2 * 10^6 * \frac{e^3}{1+e} * \frac{1}{g^2(Cu)} \quad (\text{A.5})$$

$$e = 0,8 \left(\frac{1}{2 \ln(Cu)} - \frac{1}{Cu^2 - 1} \right) \quad (\text{A.6})$$

$$g(Cu) = \frac{1,30}{\log(Cu)} \frac{Cu^2 - 1}{Cu^{1.8}} \quad (\text{A.7})$$

Cu er korngraderingstallet og E(Cu) er en dimensjonsløs funksjon. Dette er en empirisk formel
som baseres på kornfordelingskurven og data fra prøvepumpinger.

A.3 Diverer

Diverer er et måleinstrument som brukes for å logge vannstanden. Den er enkel å installere i brønner og brukes derfor ofte for å overvåke grunnvannsstanden. Den har stor nøyaktighet, er kostnadseffektiv og kan brukes i langtidsovervåking. Den har en membran som måler totaltrykket [Pa] som er summen av atmosfæretrykket og vanntrykket. Det betyr at det i tillegg til en diver nede i brønnen, må være en diver som bare måler atmosfæretrykket, for å korrigere for endringer i atmosfæretrykket. Diveren som måler atmosfæretrykket kalles en baro-diver. Figur A.6 viser hvordan en diver ser ut. Dimensjonen kan derimot variere etter bruksområde og nøyaktighet (van Essen Instruments, 2017a).

Både baro-diveren og diveren i miljøbrønnen har en nøyaktighet på $\pm 0,5$ cm H₂O.

A.4 Kapillærsonen

Vannmolekyler fra grunnvannsspeilet vil bli trukket oppover i profilet av et sug som dannes av overflatespenningen mellom luft/vann-grensesnittet og den molekylære tiltrekningen mellom fast fase og væskefase. Kreftene som trekker vannet oppover kalles kapillære krefter og beskrives ofte ved hårrørsteorien (henviser til Fetter (2001), side 223, for dypere utfylling av denne teorien) og følgende formel:

$$h_c = \frac{2\sigma \cos\lambda}{\rho_w g R} \quad (\text{A.8})$$

Der h_c er den kapillære stighøyden [m], σ er overflatespenningen til væsken [kg/s²], λ er vinkelen meniskusen danner med stigerøret [grader], ρ_w er tettheten til væsken [kg/m³], g er gravitasjonskonstanten [m/s²] og R er radiusen til stigerøret [m].

I denne sonen, kalt kapillærsonen, vil porerommene ha et atmosfærisk trykk og være fylt med luft og vanndamp. Væsketrykket vil derimot være negativt, slik at vannet stiger oppover langs mineralkornene helt til vannsøylen tangerer de kapillære kreftene med gravitasjonskreftene. Fra formel (A.8) kan det sees at radiusen til røret (R), som tilsvarer poreåpningene til sedimentet, påvirker hvor høyt den kapillære sonen strekker seg. Ved store porer vil kapillærsonen være liten, mens ved små porer blir den høy. Dette gjør at kapillærsonen ofte har en ujevn øvre

grense på grunn av forskjellig fraksjon på massene i grunnen (Fetter, 2001).

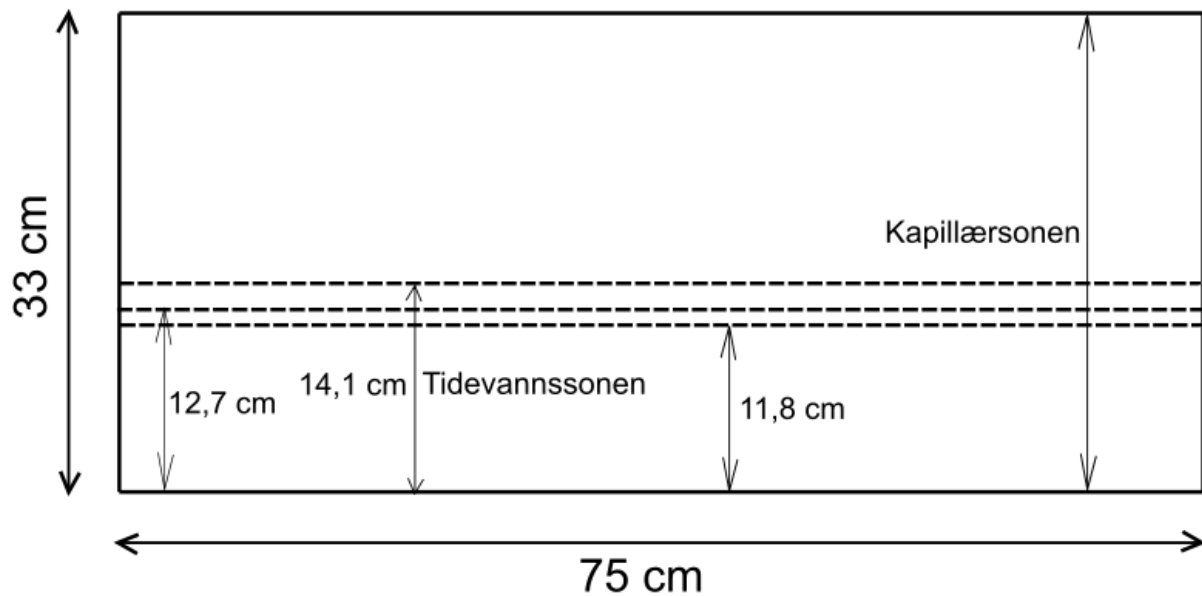
I følge Brattli (2009) representerer kornstørrelsen d_{15} [mm] gjennomsnittlig porediameter i jordarten. I teorien blir derfor stighøyden for sand $< 0,5$ m, mens for leire er den > 15 m.

A.5 Tidevann

I løpet av ett døgn vil de fleste vannstandsmålinger over hele verden registrere to høyvann og to lavvann. Dette fenomenet kalles tidevann og én syklus varer derfor i omtrent 12 timer. Tidevannet oppstår på grunn av tiltrekningskreftene mellom sola, jorden og månen. Ellers vil vannstanden også påvirkes av vinden og endringer i lufttrykk, vanntemperatur og saltinnhold (Kartverket, 2015).

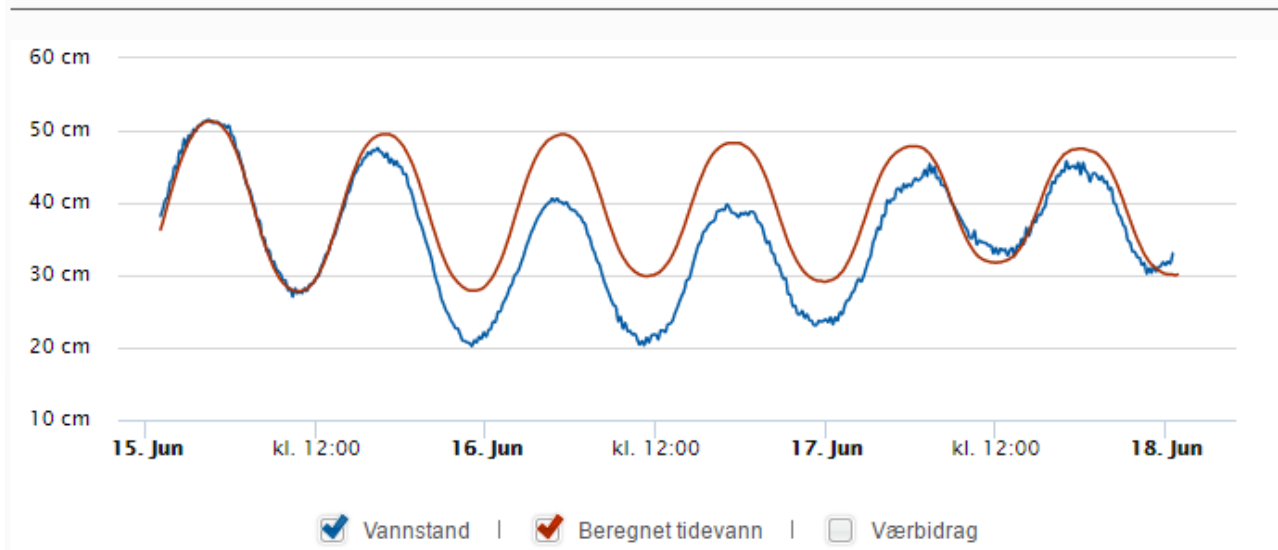
A.5.1 Tidevanns- og kapillærsonen i sandboksforøket

Tidevannssonen og kapillærsonen er i sandboksforøket definert som vist i figur A.1. Kapillærsonen overgikk høyden av sandboksen. Tidevannssonen er definert som den maksimale sonen som ble vannmettet (14,1 cm) under en innpumping. I teksten har tidevannssonen og fluktua-sjonssonen samme betydning.



Figur A.1: Figuren viser tidevannssonen og kapillærsonen i forbindelse med sandboksforsoket. Minimum tidevann observert var 11,8 cm og maksimum var 14,1 cm. Gjennomsnittet av tidevannsmålingene var på 12,7 cm.

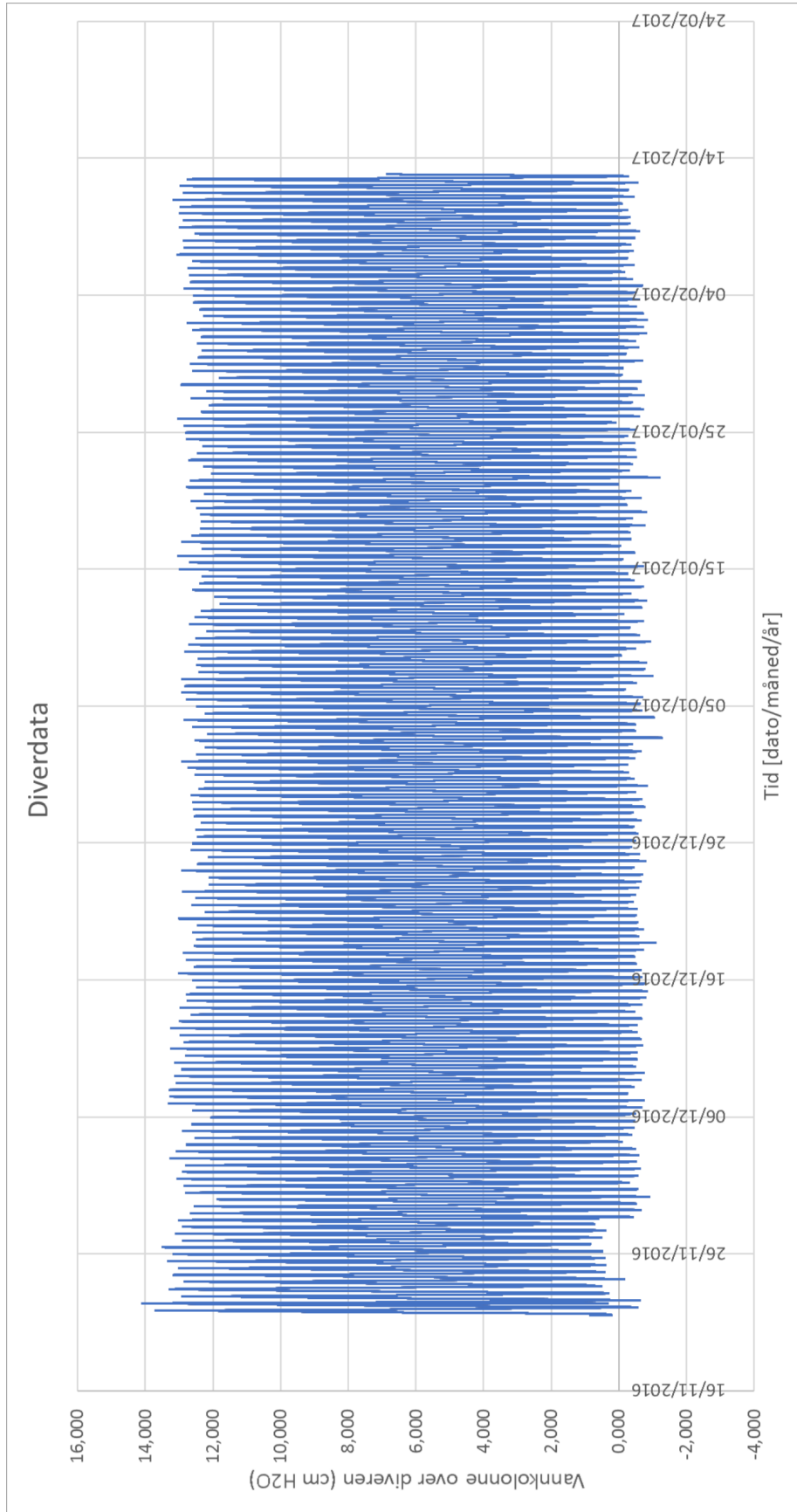
15. juni - 17. juni 2015



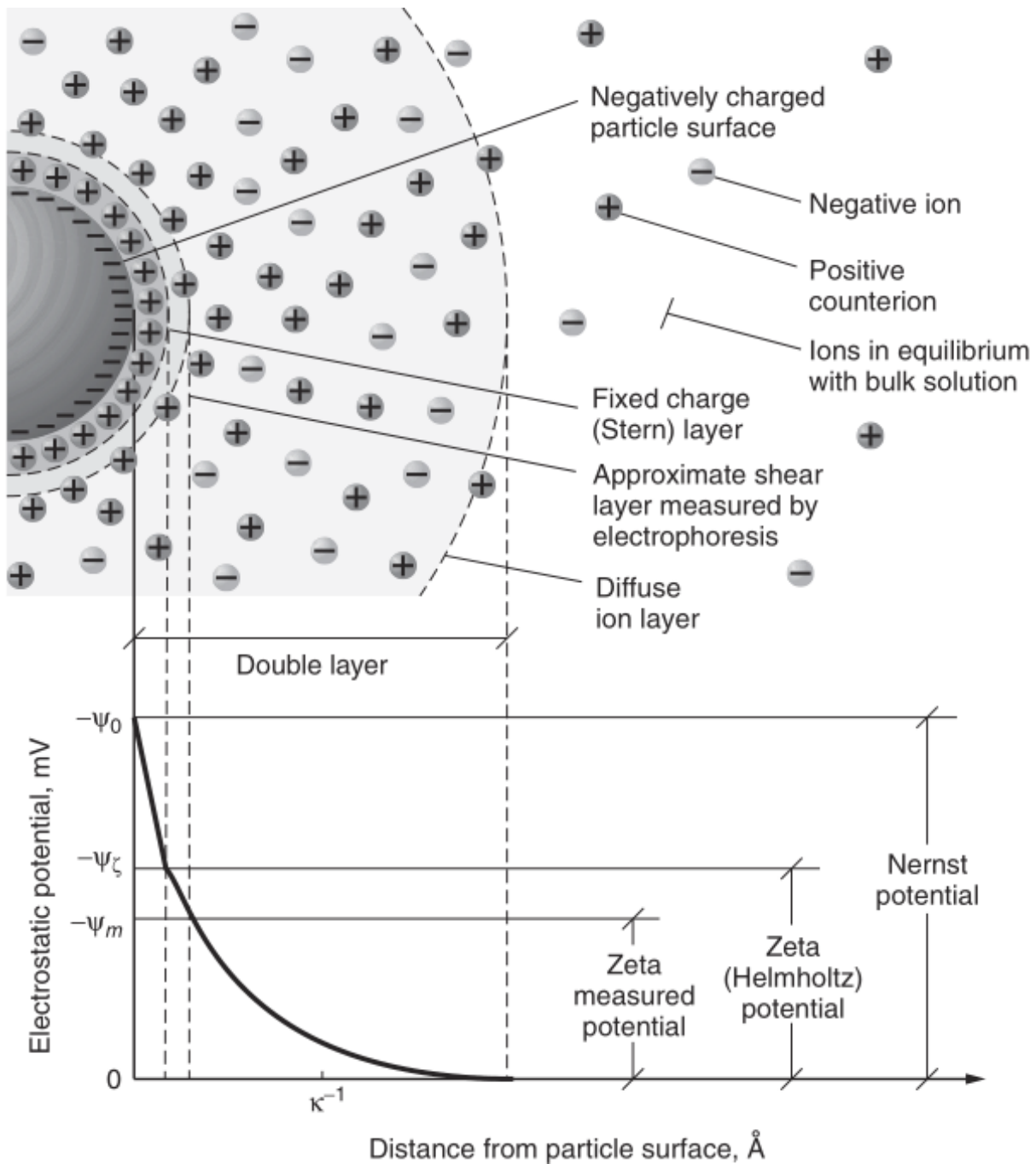
Figur A.2: Figuren viser vannstand og beregnet tidevann ved Kjevik Lufthavn den 15. juni - 17. juni 2015. Vannstandsmålingene har et referansenivå med sjøkartnull. Figuren er hentet fra (Kartverket, 2017).



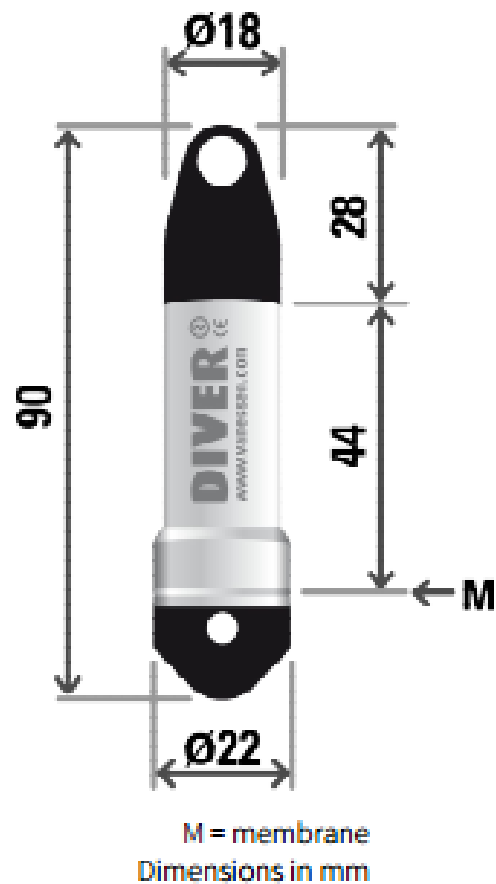
Figur A.3: Figuren viser en peristaltisk pumpe av typen Pharmacia LKB Pump P-1. Denne pumpen er koblet til "INN"-dysen.



Figur A.4: Figuren viser diverdata over en periode fra forsøksperioden. Høyden er vist i cm over diveren. Høyden er korrigert med dataene fra baro-diveren. De negative verdiene kan forklares med begrensning i oppløsningen til sensoren. Dette kan komme av undertrykk i rommet forårsaket av trekkskapet.



Figur A.5: Figuren er hentet fra [Crittenden et al. \(2012\)](#), side 549, og viser strukturen til det elektriske dobbeltlaget. Figuren viser også hvordan det elektrostatiske potensialet, ψ [mV], oppfører seg mot avstanden [\AA] fra overflaten på partikkelen. For mer utfyllende informasjon henvises til [Crittenden et al. \(2012\)](#).



Figur A.6: Figuren viser en diver og dens dimensjoner oppgitt i mm (van Essen Instruments, 2017b).

Tillegg B

Appendix B - Tabeller

Tabell B.1: Oversikt over ulike adsorbenter, adsorbater, initiell konsentrasjon [C_0], pH, likevektstid [t_{equi}], adsorpsjonshastighetskonstanten [k_2] og adsorpsjonskapasiteten [q_m]. Tabellen er modifisert fra (Du et al., 2014), side 445.

Adsorbenter	Adsorbater	C_0 [mg/L]	pH	t_{equi} [h]	k_2 [g/mg/h]	q_m [mg/g]
Powdered activated carbons	PFOS	20–300	5–7	3–5	0.01–8.06	374–550
	PFOA	20–300	5–7	4–5	0.03–0.36	175–524
Granular activated carbons	PFOS	15–250	4.4–7.2	48–168	$1.4 \cdot 10^{-4}$	160–229
	PFOA	15–250	5–7.2	168	$1.7 \cdot 10^{-4}$	112–161
Anion-exchange resins	PFOS	20–400	3–5	48–168	$1.3 \cdot 10^{-5}$ $- 3.2 \cdot 10^{-4}$	210–2575
	PFOA	20–250	5	168	$2.4 \cdot 10^{-5}$	1206
Non-ion resins	PFOS	0.01–5	6.4–6.9	10–90	-	37–41
	PFOA	0.01–5	6.4–6.9	21–96	-	38–46
Hexagonal mesoporous silica (HMS)	PFOS	25–30	6.8–7	5	0.16	300
	PFOA	25–300	6.8–7	3	0.07	39
Modified HMSs	PFOS	25–300	6.8–7	2–5	0.05–1.34	371–627
	PFOA	25–300	6.8–7	2–5	0.28–0.78	63–142
Zeolites	PFOS	15–300	6.8–7.2	3–5	1.15–3.69	8–126
	PFOA	25–300	6.8–7	3	3.05–7.92	34–37
Hydrotalcite	PFOS	1–1000	-	1	31.77	998
	PFOA	1–1000	-	1	6.39	1033
Montmorillonite (Mt)	PFOS	50–500	3–6.3	24	$5 \cdot 10^{-3}$	83–99
HDTMAB–Mt	PFOS	50–500	3–6.3	32	$2.4 \cdot 10^{-3}$	276–990
Maize straw–originash	PFOS	1–500	7	48	$2.2 \cdot 10^{-3}$	811
Crosslinked chitosan bead	PFOS	46–371	3	100	-	2745
Quaternized cotton	PFOS	95–459	5–9	12	-	1647
	PFOA	78–380	5–9	4	-	1280
Aminated rice husk	PFOS	0–250	5	8	$4.4 \cdot 10^{-4}$	1322
	PFOA	0–207	5	5	$3 \cdot 10^{-3}$	1028
Chitosan-based MIP	PFOS	20–550	5	32	$6 \cdot 10^{-4}$	1452
Amine modified palygorskite	PFOS	1–500	-	-	-	50

Tabell B.2: *Tabell over parametere som trengtes for å regne ut porøsiteten til blandesanden.*

Parameter	Verdi
Volum av sand [mL]	300
Vekt av sylinder [g]	645,6
Vekt av sylinder og sand [g]	1152,2
Vekt av sand [g]	$1152,2 - 645,6 = 506,6$
Tettheten til sand [g/mL = g/cm ³]	$506,6 / 300 = 1,69$
Volum av vann [mL]	430
Volum av sand og vann i sylinder [mL]	625
Volum av luft (porer) [mL]	$(430 + 300) - 625 = 105$
Fraksjon av porer [%]	$(105 / 300) * 100 = 35$

Tabell B.3: *Tabellen er hentet fra Statens Vegvesen (2014) (tabell 131 - 1, side 53) og viser minimum prøvemengde i forhold til prøvestørrelsen for de vaskede massene som skal siktes.*

Øvre kornstørrelse (D) [mm]	Prøvestørrelse [kg]
90	80
63	40
45	20
32	10
22	5
16	2,6
11	1,4
8	0,6
≤ 4	0,2

Tabell B.4: *Tabell over kumulativ fordeling til siktekurven for blandesanden.*

Blandesand [mm]	Prosent	[g]	Kumulativ
0,063	0 %	0,4	799,7
0,063	0 %	2,3	799,3
0,125	0 %	82	797
0,25	11 %	200	715
0,5	36 %	90	515
1	47 %	355	425
2	91 %	70	70
4	100 %	0	0
8	100 %	0	0
16	100 %	0	0
32	100 %	0	0

Tabell B.5: Tabell over resultatene fra heliumporøsitetstørket for blandesanden.

Målte verdier	1. Måling		2. Måling		3. Måling	
	Komprimert	Ukomprimert	Komprimert	Ukomprimert	Komprimert	Ukomprimert
V_1 [cm ³]	60,90	71,00	60,90	71,00	60,90	71,00
V_2 [cm ³]	32,70	43,30	32,80	43,10	32,70	43,10
h_{rot} [cm]	7,66	7,66	7,66	7,66	7,66	7,66
h_1 (topp av sand til prøven) [cm]	2,65	2,03	2,34	2,10	2,31	2,24
h_2 (topp av sand til prøven) [cm]	2,41	2,08	2,37	2,08	2,39	2,19
h_3 (topp av sand til prøven) [cm]	2,48	1,92	2,48	2,27	2,34	2,12
$h_{g/.snitt}$ (topp av sand til prøven) [cm]	2,51	2,01	2,40	2,15	2,35	2,18
d [cm]	3,84	3,84	3,84	3,84	3,84	3,84
Beregnete verdier						
h [cm]	5,15	5,65	5,27	5,51	5,31	5,48
V_k [cm ³]	28,20	27,70	28,10	27,90	28,20	27,90
V_b [cm ³]	59,59	65,44	60,97	63,79	61,53	63,44
V_p [cm ³]	31,39	37,74	32,87	35,89	33,33	35,54
n [%]	52,68	57,67	53,92	56,26	54,17	56,02

Der V_k (steinvolum) = $V_1 - V_2$, V_p (porevolum) = $V_b - V_k$ og n (porøsiteten) = $(V_p / V_b) * 100$

Tabell B.6: En tabell over porøsitetintervall for ulike sedimenter. Hentet fra *Fetter (2001)*, tabell 3.4 på side 75.

Fraksjon	Porøsitet [%]
Godt sortert sand eller grus	25 - 50
Sand og grus, mikset	20 - 35
Morene	10 - 20
Silt	35 - 50
Leir	33 - 60

Tabell B.7: Tabell over Inn-konsentrasjoner til umettet kolonneforsøk, vannanalyse nr. 1 (Kol1 Inn1). PFHxS er perfluorheksansulfonat, PFHpS er perfluorheptansulfonat og PFOS er perfluoroktylsulfonat.

Kol1 Inn1 [ng/L]	PFHxS	PFHpS	PFOS
Total	96	690	92000
Lineær	86		57000
Forgrenet	10		35000

Tabell B.8: Tabell over Inn-konsentrasjoner til umettet kolonneforsøk, vannanalyse nr. 2 (Kol1 Inn2). PFHxS er perfluorheksansulfonat, PFHpS er perfluorheptansulfonat og PFOS er perfluoroktylsulfonat.

Kol1 Inn2 [ng/L]	PFHxS	PFHpS	PFOS
Total	120	860	130000
Lineær	<10		94000
Forgrenet	<10		36000

Tabell B.9: Tabell over Inn-konsentrasjoner til mettet kolonneforsøk, vannanalyse nr. 2 (Kol2 Inn1). PFHxS er perfluorheksansulfonat, PFHpS er perfluorheptansulfonat og PFOS er perfluoroktylsulfonat.

Kol2 Inn [ng/L]	PFHxS	PFHpS	PFOS
Total	120	800	130000
Lineær	110		82000
Forgrenet	12		48000

Tabell B.10: *En oversikt over noen ZPC-verdier for ulike mineraler. Tabellen er hentet fra [Brattli \(2009\)](#), side 166.*

Mineral	pH	Kildehenvisning
Kvarts	2 - 3,5	Murray & Parks, 1980
Albitt	2,0	Murray & Parks, 1980
Kaolinitt	<2 - 4,6	Murray & Parks, 1980
Montmorillonitt	≤ 2,5	Murray & Parks, 1980
Kalkspat	9,5	Parks, 1967
$\gamma - Al_2O_3$	8,5	Stumm & Morgan, 1981
- Al(OH) ₃	5,0	Stumm & Morgan, 1981
Hematitt - Fe ₂ O ₃	8,5	Davis & Kent, 1990
Magnetitt	6,5	Drever, 1988
Gøthitt - FeOOH	7,3	Davis & Kent, 1990
Gibbsitt	ca. 9	Drever, 1988

Tabell B.11: *C-koeffisient for hydraulisk konduktivitet til Hazen's metode. Tabellen er modifisert etter [Fetter \(2001\)](#)*

Type geologisk materiale	Størrelse [cm]
Veldig fin sand, dårlig sortert	40 - 80
Fin sand med betydelig finstoff	40 - 80
Medium sand, godt sortert	80 - 120
Grov sand, dårlig sortert	80 - 120
Grov sand, godt sortert, ren	120 - 150