STATENS GEOTEKNISKA INSTITUT

Rening av PFAS från grund- och ytvatten med biobaserat aktivt kol

Förstudie av potentialen för kostnadseffektiv PFAS-analys med förbränningsjonkromatografi och vattenrening med biobaserat aktivt kol.

Tuffo 2025-6 december 2025

Rapport inom SGI:s externa forsknings- och teknikutvecklingsprogram Tuffo

Författare	Jiebing Li	RISE Innventia AB
	Anders Reimann	RISE Innventia AB
	Martin Ragnar	Axolot Solutions AB
	Andrea Nodbrant	Axolot Solutions AB
	Sara Sahlin	Swedavia AB
	Therese Ahlin	Swedavia AB

Diarienr:	1.1-2104-0304
Totalt antal sidor	55

Hänvisa till detta dokument på följande sätt:

Li, J., Reimann, A., Ragnar, M., Nodbrant, A., Ahlin, T. 2025, Rening av PFAS från grund- och ytvatten med biobaserat aktivt kol, Tuffo 2025-6, Statens geotekniska institut, SGI, Linköping, 2025-12-04

Refer to this document as follows:

Li, J., Reimann, A., Ragnar, M., Nodbrant, A., Ahlin, T. 2025, Removal of PFAS from groundwater and surface water using bio-based activated carbon, Tuffo 2025-6, Swedish Geotechnical Institute, Linköping, 04/12/2025.

Foto på omslag: Adobe Stock

Förord

Detta är en projektrapport inom Statens geotekniska instituts externa forsknings- och teknikutvecklingsprogram Tuffo. Målet med Tuffo är att ta fram ny kunskap som kan bidra till att saneringstakten av förorenade områden i Sverige ökar samt till att miljökvalitetsmålet "giftfri miljö" kan uppnås.

I denna rapport redovisas forskningsstudien " Rening av PFAS från grund- och ytvatten med biobaserat aktivt kol ". RISE har varit projektledare för forskningsprojektet som har genomförts tillsammans med flera samverkanspartners. Forskningsprojektet, som är en förstudie, beviljades bidrag inom Tuffos utlysning 2020. Utlysningen 2020 var inriktad mot innovativa lösningar omfattande åtgärdsteknik som ligger nära praktisk tillämpning.

Projektet har finansierats av Statens geotekniska instituts forsknings- och utvecklingsprogram Tuffo, samt medfinansierande samverkanspartners; Axolot Solutions AB och Swedavia AB.

SGI har godkänt att forskningsprojektet har utförts i enlighet med den forskningsansökan som beviljats bidragsmedel men författarna svarar ensamma för föreliggande rapports resultat och slutsatser.

Statens geotekniska institut 2025

Innehållsförteckning

Förkortningar 6
Sammanfattning 8
Summary 11
1 Inledning 14
1.1 Bakgrund 14
1.2 Syfte och mål 17
2 Material och metod 18
2.1 Material 18
2.2 Beredning och karakterisering av ligninbaserad GAC och PAC 18
2.3 EC-förbehandling 18
2.4 Metodik för utvärdering av PFAS-adsorption 18
2.5 PFAS-reningsprocess 19
2.6 PFAS-kvantifiering med LC-MS/MS 19
2.7 PFAS-kvantifiering genom CIC-analys 19
3 GAC- och PAC-beredning från kraftlignin 20
3.1 Beredning och karakterisering av lignin- och lignin-biokol-GAC och PAC 20
3.2 PFAS-adsorption genom ligninbaserad GAC och PAC 22
3.3 PFAS-adsorptionsverifiering genom SEM-EDS-analys 25
3.4 Fastläggning av kortkedjiga PFAS med ligninbaserad AC 26
4 Förbehandling genom elektrokoagulering (EC) 28
4.1 EC-förbehandlingsförsök 28
4.2 DOC-borttagning genom EC-förbehandling 28
4.3 PFAS-borttagning genom EC-förbehandling 29
4.4 Påverkan av DOC-reduktion på PFAS-adsorptionskapaciteten för lignin-biokol-GAC 30
5 Etablering av CIC för PFAS-analys 32
5.1 CIC-analys etablering 32
5.1.1 IC-inställning 32
5.1.2 Inställning vid förbränning 33

5.2 CIC-analysverifiering med PFAS-standarder 33
5.3 Olika fluorinnehåll genom CIC-analys 34
6 Integrerad reningsteknik för PFAS-förorenat vatten 36
6.1 Processen "EC–PAC–AE" 36
6.2 Utvärdering av reningseffekt 37
6.2.1 LC-MS/MS utvärdering 37
6.2.2 Utvärdering av CIC-analys jämfört med LC-MS/MS 39
6.2.2.1 AOF-analys 39
6.2.2.2 EOF-analys 40
6.2.2.3 CIC-analys i allmänhet 40
6.2.3 Utvärdering av TOC 41
7 Slutsatser och förslag för framtida arbete 43
7.1 Sammanfattning 43
7.2 Slutsatser 43
7.3 Förslag för framtida arbete 44
7.3.1 Utvecklingspotential och förbättringar 44
7.3.2 Analysmetodutveckling viktig vid kommande PFAS-regeländring 45
7.3.3 Utmaningen med PFAS-strukturen PFBA 48
8 Tack 50
Referenser 51

Förkortningar

6:2 FTS	6:2 fluortelomersulfonat ($C_8F_{13}H_4SO_3H$)
AC	aktivt kol
AE	anjonbytare
AOF	adsorberbart organiskt fluor
CIC	förbränningsjonkromatografi
DOC	löst organiskt kol
EAOF	extraherbart AOF
EC	elektrokoagulation
EOF	extraherbart organiskt fluor
GAC	granulärt aktivt kol
LC-MS/MS	vätskekromatografi-tandem-masspektrometri
PAC	pulveriserat aktivt kol
PFAS	per- och polyfluoralkylsubstanser
PFBA	perfluorobutansyra (C_3F_7COOH)
PFBS	perfluorobutansulfonsyra ($C_4F_9SO_3H$)
PFCA	perfluoralkylkarboxylsyror
PFDA	perfluorodekansyra ($C_9F_{19}COOH$)
PFDoDA	perfluoroundekansyra
PFDoDS	perfluoroundekansulfonsyra
PFHpA	perfluoroheptansyra ($C_6F_{13}COOH$)
PFHpS	perfluorheptansulfonsyra
PFHxA	perfluorohexansyra ($C_5F_{11}COOH$)
PFHxS	perfluorohexansulfonsyra ($C_6F_{13}SO_3H$)
PFNA	perfluorononansyra ($C_8F_{17}COOH$)
PFNS	perfluoronane sulfoninsyra
PFOA	perfluoroktansyra ($C_7F_{15}COOH$)
PFOS	perfluoroktansulfonsyra ($C_8F_{17}SO_3H$)

PFPeA	perfluoropentansyra (C_4F_9COOH)
PFPeS	perfluorpentansulfonsyra
PFSA	perfluorsulfonsyra
PFUnDA	perfluorundekansyra
PFUnDS	perfluoroundekansulfonsyra
PFTrDA	perfluororidekansyra
PFTrDS	perfluorotridensulfonsyra
SEM-EDS	svepelektronmikroskopi och energidispersiv röntgenspektroskopi
SPE	fastfasextraktion
SSA	specifik yt-area
TF	totalt fluor
TOC	total organiskt kol
TOF	totalt organiskt fluor

Sammanfattning

Syntetiska per- och polyfluoralkylsubstanser, PFAS, har använts under många år och i en rad olika tillämpningar, inklusive att vara en ingrediens i det brandsläckningsskum som har använts till exempel vid brandövningar på flygplatser. PFAS är persistenta mot nedbrytning i naturen och påträffas därför i vår miljö, särskilt i mark och vatten, till exempel nära flygplatser där brandskum ofta använts. Det har bekräftats att PFAS har förorenat dricksvatten och kan påverka människors hälsa. Livsmedelsverket har utfärdat riktlinjer för att reglera nivån på elva PFAS (numera 90 ng/L) över vilka åtgärder ska vidtas för att rena PFAS från det förorenade vattnet. För närvarande är den mest använda storskaliga tekniken att rena PFAS genom att använda fossilbaserat granulärt aktivt kol (GAC) adsorption och för att analysera PFAS används oftast vätskekromatografi-tandem-masspektrometri (LC-MS/MS). Båda metoderna är dock kostsamma. Den förstnämnda är mindre effektiv för PFAS med en kort kolkedja och överbelastas lätt av lösta organiska föreningar (DOC), vilket minskar GAC-livslängden. Det medför ett behov av mer frekvent regenerering och därmed högre driftskostnader. Den senare analyserar huvudsakligen kända PFAS-strukturer, vanligtvis endast elva PFAS ($\sum_{11}$PFAS), men förbiser andra PFAS. Potentiellt utelämnas upp till cirka 5000 andra PFAS-ämnen vid analysen, som inte ingår i de standarder som används. Ett problem med detta är att branschen nu mer och mer använder PFAS med korta kedjor och andra varianter än de som ingår i standarderna, vilket gör att halterna inte kan mätas vid analys.

Syftet med detta projekt har varit att förbättra den nuvarande GAC-reningstekniken genom att ta fram ett nytt GAC/PAC material som är biokolsbaserat samt metodutveckla CIC-analysen (förbränningsjonkromatografianalysen) för PFAS. Målet var att ta fram effektivare reningsmetoder för PFAS samt förbättrad detektionsgrad för CIC-analysen (jämfört med LC-MS/MS-analys) och samtidigt uppnå en bättre kostnadseffektivitet.

Uppnått i detta projekt:

1. Projektet har framställt biobaserat aktivt kol (AC) i form av GAC samt pulveriserat aktivt kol (PAC) från bioförnybar lignin med och utan inblandning med biokol. Dessa ligninbaserade AC:s har visat sig ha liknande eller större yta och porositet jämfört med kommersiellt tillgängliga AC:s. De uppvisade också liknande eller bättre PFAS-adsorptionshastighet (kinetik) och kapacitet än motsvarande kommersiella AC:s. Av dessa visade sig lignin-biokol PAC vara det bästa för adsorption av kortkedjiga PFAS, särskilt PFBA. För att helt reducera bort PFBA från vattnet utan att använda en stor mängd AC användes en anjonbytare (AE) som en kompletterande adsorbent i ett efterföljande AC-steg genom att konstruera en "AC—AE" -process. Dessutom har SEM-EDS (svepelektronmikroskopi och energidispersiv röntgenspektroskopi) befunnits vara ett kraftfullt och informativt verktyg för undersökning av PFAS adsorption med AC.

2. Projektet har testat och jämfört olika variabler för elektrokoagulering (EC) för att ta bort DOC efter att ha mätt totalt organiskt kol (TOC) före och efter behandling av det PFAS-förorenade vattnet som samlats in från Swedavias flygplats Landvetter utanför Göteborg. Den bästa EC-behandlingen uppnåddes genom att använda aluminium vid pH 5.2 vilket resulterade i den största TOC-reduktionen från det förorenade vattnet. Vid denna EC-behandling togs också all PFOS bort och en betydande mängd PFOA, två av de mest förekommande PFAS-strukturerna i vattnet. Ovanstående EC-behandling har således verifierats som ett bra förbehandlingssteg till "AC—AE" -processen för att öka den totala PFAS-reduktionen, öka AC-livslängden och minska regenereringsfrekvensen och har därmed potential att minska den totala kostnaden för behandling av vatten.

3. Projektet har utvecklat en metod för PFAS-analys med hjälp av förbränningsjonkromatografi (CIC) genom modifiering av en TOC-analysator för att uppnå tillfredsställande PFAS-förbränning och optimering av jonkromatografiinställningarna för separation och kvantifiering av fluorid. Med hjälp av CIC kan alla fluorhaltiga strukturer detekteras direkt i provet eller vid behov efter relevant provförbehandling och utgör därmed ett potentiellt billigare alternativ till LC-MS/MS.

4. Projektet har tagit fram en PFAS-vattenreningsprocess med behandlingsstegen: "PFAS-förorenat vatten — EC—ligninbaserad PAC—AE". I kombination med CIC-analysen erhålls en komplett teknik för rening av PFAS-förorenat vatten som potentiellt kan vara mer kostnadseffektiv än traditionell vattenrening. I projektet har tekniken demonstrerats på PFAS-förorenat grundvatten från en flygplats där en reduktion av PFAS till halter <10-30 ng/L (detektionsgränser vid den genomförda LC-MS/MS) av PFOS, PFOA, PFBS eller PFBA uppnåddes. Detta innebär en PFAS-reduktion där halter som är cirka 1000 gånger lägre än ursprungshalterna i vattnet uppnåddes. Processen har också utvärderats med hjälp av CIC-analyser som visade kvantitativ förekomst av andra okända PFAS-strukturer i vattnet samt reduktion av dessa i processen. En jämförelse av analyser gjorda med LC-MS/MS och CIC med avseende på kända och okända PFAS har genomförts.

Den teknik som tagits fram skulle kunna vidareutvecklas och göras tillgänglig för samhället och tillämpas för rening av förorenat vatten och mark i Sverige och globalt. Slutligen föreslås följande framtida arbete utifrån konstaterat behov i detta projekt:

- Framställa skräddarsydd ligninbaserad AC med fler mesoporer och mindre hydrofobt material.
- Förbättra PFBA-adsorptionen samt undvika att PFBA möjligen ersätts av andra PFAS under själva adsorptionen.
- Förbättra den storskaliga EC-behandlingsprocessen för att nå samma PFAS-rengörande effekt som i det småskaliga experimentet.
- Optimera PFAS-reningsprocessen till mer praktiskt tillämpbar och platsspecifik tillämpning för Swedavia.
- Utveckla CIC-tekniken för att möta de nya kraven i och med implementering av EU:s dricksvattendirektiv (DWD) när det gäller analys av "PFAS Total".
- Utveckla en metodik där PFBA används som en indikator för PFAS-adsorptions- och elimineringsstudie.

Summary

Synthetic per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs, have been used for many years and in a variety of applications, including being an ingredient in the firefighting foam that has been used e.g., at airports. PFASs are persistent against degradation in nature and are now found in our environment, especially in soil and water, e.g., near airports where they are often used. It has been confirmed that PFAS have contaminated drinking water and can affect human health. The Swedish National Food Agency has issued guidelines to regulate the level of eleven PFAS (90 ng/L when this report was written) above which measures should be taken to remove PFAS from the contaminated water. Currently, the most widely used large-scale technology to purify PFAS is through fossil-based granular activated carbon (GAC) adsorption, and liquid chromatography-tandem-mass spectrometry (LC-MS/MS) is most used to analyze PFAS. However, both methods are costly, and the former is less effective for short-chain PFAS and is easily overloaded by dissolved organic compounds (DOCs), reducing GAC lifetime, and thus incurring more frequent regeneration and higher operating costs. The latter mainly analyzes known PFAS structures, usually only eleven PFAS ($\sum_{11}$PFAS), but overlooks other PFASs, potentially omitting up to about 5000 other PFAS substances in the analysis, which are not included in the standards used. A problem with this is that the industry is now increasingly using short-chain PFAS and other variants than those included in the standards, which means that the PFAS levels cannot be correctly measured in analysis.

The aim of this project has been to improve the current GAC purification technique by developing a new GAC/PAC material based on lignin, as well as optimizing the CIC analysis (Combustion Ion Chromatography) method for PFAS. The goal was to establish more efficient cleaning methods for PFAS and enhance detection rates for the CIC-method (compared to LC-MS/MS analysis) and at the same time achieve better cost-effectiveness.

What has been achieved in this project:

1. The project has produced bio-based activated carbon (AC) in the form of GAC and powdered activated carbon (PAC) from bio renewable lignin with and without blending with biochar. These lignin-based ACs have been shown to have similar or greater surface area and porosity compared to commercially available ACs. They also exhibited similar or better PFAS adsorption rate (kinetics) and capacity than corresponding commercial ACs. Among them, lignin-biochar PAC was found to be the best for adsorption of short-chain PFASs, especially PFBA. To completely remove PFBA from the water without using a large amount of AC, an anion exchanger (AE) was used as a supplemental adsorber in a subsequent AC step by constructing an "AC—AE" process. In addition, SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) has been found to be a powerful and informative tool for the investigation of PFAS adsorption with AC.

2. The project has tested and compared different variables for electrocoagulation (EC) to remove DOC after measuring total organic carbon (TOC) before and after treatment of the PFAS-contaminated water collected from Swedavia's Landvetter Airport outside Gothenburg. The best EC treatment was achieved by using aluminum at pH 5.2 which resulted in the greatest TOC reduction from the contaminated water. This EC treatment also removed all PFOS and a significant amount of PFOA, two of the most abundant PFAS structures in the water. The above EC treatment has thus been verified as a good pre-treatment step to the "AC—AE" - process to increase the total PFAS reduction, increase AC lifetime and reduce the regeneration frequency and thus has the potential to reduce the total cost of water treatment.

3. The project has developed a method for PFAS analysis using combustion ion-chromatography (CIC) through modification of a TOC analyzer to achieve satisfactory PFAS combustion and optimization of ion chromatography settings for separation and quantification of fluoride. With the help of CIC, all fluorine-containing structures can be detected directly in the sample or, if necessary, after a certain sample pre-treatment and thus constitute a potentially cheaper alternative to LC-MS/MS.

4. The project has developed a PFAS water treatment process as "PFAS-contaminated water — EC — lignin-based PAC — AE" in combination with the CIC analysis as a complete technology for cleaning of PFAS-contaminated water that potentially could be more cost-effective than traditional treatment of contaminated water. In the project, the technology has been demonstrated on PFAS-contaminated groundwater from airports where a reduction of PFAS to concentrations <10-30 ng/L (detection limits of the implemented LC-MS/MS) from PFOS, PFOA, PFBS or PFBA was achieved. This means a PFAS reduction, where PFAS concentrations are about one thousand times lower than the original levels in the water, was achieved. The process has also been evaluated using CIC analyses that showed quantitatively the presence of other unknown PFAS structures in the water and their reduction in the process. A comparison of analyses performed using LC-MS/MS and CIC with respect to known and unknown PFAS has been conducted.

The technology that has been developed here could be further developed and made available to society for the remediation of contaminated water and soil in Sweden and globally. Finally, the following future work is proposed based on needs concluded in this project:

- Produce tailor-made lignin-based AC with more mesopores and less hydrophobic material.
- Improve PFBA adsorption and avoid PFBA being replaced by other PFASs during the adsorption itself.
- Improve the large-scale EC treatment process.
- Optimize the PFAS remediation process to a more practical and site-specific application for Swedavia.
- Develop the CIC technology to meet the new requirements with the implementation of the EU Drinking Water Directive (DWD) regarding the analysis of "PFAS Total".
- Develop a methodology where PFBA is used as an indicator for PFAS adsorption and elimination study.

1 Inledning

1.1 Bakgrund

Per- och polyfluoralkylsubstanser (PFAS) är syntetiska organiska fluorföreningar som tillsammans uppgår till över 4700 CAS-registrerade ämnen(OECD, 2018). De har olika kemiska funktionella grupper och har långa eller korta kolkedjor, de mest uppmärksammade är perfluoroktansulfonsyra (PFOS) och perfluoroktansyra (PFOA). De har använts i stor utsträckning över hela världen sedan 1950-talet i till exempel brandsläckningsskum och non-stickbeläggning. I Sverige har deras omfattande användning kartlagts under 2006 (Swedish Chemicals Agency, 2006). Idag är de dock erkända som en klass av miljöföroreningar. PFAS kan bioackumuleras i människor och orsaka en rad hälsoproblem. Olika riktvärden har därför utfärdats för att rekommendera så kallade åtgärdsnivåer främst för dricksvatten eller dess källor, i Sverige (90 ng/L av Σ_{11}PFAS) (Livsmedelsverket, 2016), EU (Vierke *et al.*, 2012) och USA (till exempel 70 ng/L för PFOA och PFOS (Xiao *et al.*, 2017)). I slutet av detta projekt, november 2022, fanns en ny ändring av den svenska PFAS-förordningen LIVSFS 2022:12 publicerad. Detta ligger dock utanför ramen för denna rapport. Idag överskrids riktvärdet i 3% av de vattenprover som tagits från olika dricksvattentäkter i Sverige (Gobelius *et al.*, 2018) och över en tredjedel av landets kommunala dricksvatten riskerar att eller har redan drabbats av PFAS (McCleaf *et al.*, 2017). På olika militärbaser och civila flygplatser, till exempel projektpartnern Swedavias flygplatser, har det PFAS-innehållande filmbildande skum (AFFF) som utvecklats för att snabbt släcka kolvätebränslebränder använts historiskt sett. Detta har lett till att mark, grundvatten och ytvatten förorenats av PFAS som riskerar att förorena dricksvattnet i områdena (Xiao *et al.*, 2017). Till exempel stängdes dricksvattentäkten i Kallinge av efter att PFAS-förorening spridits från den närliggande militärflygplatsen(Cousins *et al.*, 2016). Mickedala vattenverk utanför Halmstad hade samma problem 2019 (Hem & Hyra, 2019). Det finns alltså ett generellt samhällsbehov av rening av vatten från dessa PFAS-förorenade markområden.

Generellt inkluderar en komplett PFAS-reningsteknik PFAS-borttagning och analys. För PFAS-borttagning är effektivitet det viktigaste målet vid utredning och utveckling. Antalet PFAS-reningsstudier har ökat kraftigt de senaste åren. Flera nya litteraturöversikter kunde hittas (Vu and Wu, 2020)(Ahmed *et al.*, 2020)(Gagliano *et al.*, 2020) (Rahman, Peldszus and Anderson, 2014). Traditionella metoder som används för vattenrening har undersökts och jämförts och en slutsats (Vu and Wu, 2020) är att de flesta nuvarande behandlingstekniker, inklusive biologisk nedbrytning, sonokemisk nedbrytning, ozonering och kemisk oxidation/reduktion, inte energieffektivt kan förstöra PFAS. Vissa redoxbehandlingar kan fungera, men i processen bildas kortare biprodukter som fortfarande karakteriseras som PFAS. Adsorptionstekniken är dock enkel, effektiv, har låg energiförbrukning, är ekonomiskt genomförbar och miljövänlig (Vu and Wu, 2020). Kolhaltiga material (till exempel aktivt kol, AC), tillsammans med hartser, är därför de mest undersökta. Jämfört med hartser har AC ofta en lägre adsorptionskapacitet, men dess höga yt-area motiverar ytterligare förbättringar genom konstruerad design och modifieringar (Vu and Wu, 2020). Därför har AC-metoden, särskilt i form av granulärt aktivt kol (GAC) utvecklats gradvis, från batch- till kolonnexperiment, och slutligen till

fältexperiment och så småningom för praktiskt borttagning av PFAS i point-of-use/point-of-entry-skala (Herkert *et al.*, 2020)(Patterson, *et. al.*, 2019). I Sverige har PFAS-reningsstudier genomförts vid SLU, till exempel har GAC-adsorption jämförts med AE (McCleaf *et al.*, 2017) och i kombination med nanofiltrering (Franke *et al.*, 2019). GAC-adsorptionseffekterna efter långvarig fullskalig operation (Belkouteb *et al.*, 2020) samt pulveriserat aktivt kol (PAC) har dessutom testats för PFAS-stabilisering och solidifiering av förorenad mark (Sörengård, Kleja and Ahrens, 2019). Globalt har GAC använts i stor utsträckning för att behandla förorenat dricksvatten i många decennier (Xiao *et al.*, 2017). Avancerade kemiska behandlingsmetoder för vattenlösning har också undersökts (Ahmed *et al.*, 2020). Flera avancerade oxidationsprocesser, inklusive elektrokemisk oxidation, aktiverad persulfatoxidation, fotokatalys och UV-inducerad oxidation, är framgångsrika i nedbrytningen av PFAS. Dessutom har defluoreringsbehandling, vissa termiska och icke-termiska nedbrytningsprocesser också visat sig vara framgångsrika tekniker för PFAS-nedbrytning. De har dock alla vissa begränsningar, särskilt processkostnaderna som är högre än för fysikalisk behandling (till exempel sorption). Dessutom kan behandlingarna generera giftiga biprodukter och växthusgaser. Därför är borttagning med hjälp av GAC fortfarande den mest använda metoden.

För PFAS-analys finns det en teknisk utmaning för noggrannhet och precision i och med den mycket låga koncentrationen i de förorenade vattnen och riktvärden på ng/L-nivå. Hittills är den mest exakta och känsliga metoden som utvecklats vätskekromatografi–tandem-masspektrometri (LC-MS/MS). Denna metod bygger på PFAS-standarder och ger därmed resultat som direkt kan jämföras med riktvärden för summan av olika PFAS-strukturer. Idag kan mycket förbättrade detektionsgränser för spår-PFAS-nivåer uppnås (Barreca *et al.*, 2018) och det finns också applikationsriktlinjer tillgängliga för provtagning, extraktion och rening samt LC-MS/MS instrumentell analys och kvantifiering (The Baltic Marine Environment Protection Commission, 2020). Det finns utveckling av andra analysmetoder baserade på avvägning mellan selektivitet och inkludering (McDonough, Guelfo and Higgins, 2019). De svarar mot det aktuella industriella skiftet till kortkedjiga PFAS-alternativ och andra ersättningsföreningar (Dixit *et al.*, 2021) och den fortsatta upptäckten av nya och okända PFAS såväl som PFAS prekursorer/relevanta strukturer (Xiao *et al.*, 2017)(Herkert *et al.*, 2020) inte bara de som är kända och reglerade utan även andra fluorinnehållande föreningar måste inkluderas i analysen. Då skulle LC-MS/MS-metoden inte bli helt tillfredsställande längre. Bestämning av total fluorhalt (TF) har övervägts som ett alternativ till LC-MS/MS. Flera analysmetoder för TF-mätningar har jämförts (Schultes *et al.*, 2019) och förbränningsjonkromatografi (CIC) har erkänts och successivt utvecklats baserat på pionjärarbetet av Miyake et al. (Miyake, Yamashita, Rostkowski, *et al.*, 2007). Inte bara alla fluorerade föreningar kan inkluderas genom CIC-analys utan även organiska och oorganiska fluorerade föreningar kan särskiljas efter en provförbehandling med organiska lösningsmedel (Miyake, Yamashita, Rostkowski, *et al.*, 2007). CIC användes nyligen av IVL Svenska Miljöinstitutet som ett första försök att kvantifiera PFAS-utsläpp från användning av kosmetiska produkter i Sverige (Hansson, K., K. Pütz, 2020).

För PFAS-reningstekniker totalt sett använder den nuvarande mest moderna tekniken fossilbaserat GAC-filter för PFAS-behandling (Naturvårdsverket, 2019) och LC-MS/MS för PFAS-analys. En nackdel med båda metoderna är dock höga kostnader (Hem & Hyra, 2019)(Cousins *et al.*, 2016)(Naturvårdsverket, 2019). För den förstnämnda är dess regenerering efter PFAS-adsorptionen mycket kostsam (Naturvårdsverket, 2019)(Gagliano *et al.*, 2020). Lösta organiska föreningar (DOC) i naturligt förorenat vatten konkurrerar och upptar porutrymmen eller sorption-siter av GAC vilket gör dem otillgängliga för sorption av PFAS (Gagliano *et al.*, 2020). Detta minskar kapaciteten hos GAC och belastar GAC vilket ökar regenereringsbehovet och därmed driftskostnaden. Dessutom har GAC varit känt för att vara mindre effektivt för kortkedjiga PFAS (Gagliano *et al.*, 2020). Analysinstrumentet för LC-MS/MS- analysen är dyrt och en specialutbildad och skicklig operatör krävs för arbetet. Den nuvarande tekniken med GAC-lösningar och LC-MS/MS-analyser måste därför förbättras eller ersättas av en mer effektiv och mer kostnadseffektiv reningsteknik.

Lignin, som idag produceras industriellt som kraftlignin, är en biobaserad råvara som återvinns i Sverige genom en trämassaprocess. RISE Innventia AB har tidigare utvecklat en teknik för att framställa AC (GAC och PAC) från kraftlignin. Dessa AC har dock ännu inte testats för PFAS-borttagning. De har potential att skräddarsys för att ha god reningskapacitet för PFAS. Till exempel är det känt att PAC generellt är bättre än GAC för kortkedjig PFAS-borttagning (Murray *et al.*, 2019). Träbaserad PAC har rapporterats vara effektivare vid PFAS-rening än kokos-, kol- och bitumenbaserad PAC (Rahman, Peldszus and Anderson, 2014). PFAS-sorption av polyakrylonitril (PAN) baserad aktiv kolfiber (ACF) är bättre än kommersiell AC (Chen *et al.*, 2017) och ligninbaserade AC har redan visat bättre adsorptionskapacitet än sina kommersiella PAN-baserade AC-motsvarigheter för till exempel koldioxidadsorption (opublicerade resultat). När det gäller PFAS-analys kan CIC ge summan av alla fluorerade föreningar vilket är en fördel gentemot LC-MS/MS-analysen som diskuterats ovan. Analysinstrumentet och driften av CIC-tekniken är också billigare respektive enklare jämfört med LC-MS/MS-tekniken.

För ett vatten som endast är förorenat av PFAS är adsorption med hjälp av någon form av AC, som beskrivits ovan, ett kostnadseffektivt sätt att behandla PFAS. Men många förorenade naturliga vatten innehåller inte bara PFAS utan även ämnen som till exempel humusderivat, övergångsmetalljoner och – särskilt när det gäller flygfält – bränslerester. Många av sådana föroreningar skulle kunna fångas upp av AC – och har vanligtvis ofta en ännu bättre affinitet till kolet än PFAS, vilket utgör ett problem för användningen av AC som det enda behandlingssteget för sådant vatten. Om det appliceras skulle kolfiltret därför till stor del bli mättat med dessa andra föreningar, vilket gör AC till ett kostsamt rengöringssteg. Ur detta perspektiv skulle det vara av intresse att identifiera en förbehandlingsteknik som kan ta bort de flesta andra föroreningar som potentiellt finns i det förorenade naturliga vattnet före AC-behandlingen. Bland annat finns en sådan teknik i form av elektrokoagulering, som finns i många former, där ett exempel på marknaden är Axolot Solutions AB. Elektrokoaguleringen fungerar så att vattnet som ska renas passerar genom ett elektriskt fält där ytladdningar av inneslutna oljepartiklar och/eller kolloider är avskärmade så att partiklarna kan röra sig fritt och samlas (vid emulsioner) och därmed effektivt bryta emulsionen. En likström passerar också genom vattnet som ska behandlas

så att järn- eller aluminiumjoner släpps ut i vattnet under den stegvisa nedbrytningen av offerelektroden. Dessa joner är välkända för att kunna fungera som kärnor för aggregatbildning för att fälla ut föroreningar i konventionell teknik för avloppsrening och fungerar på samma sätt även i detta sammanhang. Dessutom sker elektroreduktion och elektrooxidation av ämnen i den elektrokemiska reaktorn. Vätgas frigörs genom dessa processer vid ytan av den inerta elektroden och bubblar upp genom vattnet på ett sådant sätt att de koagulerade och utfällda fasta ämnena förs upp till ytan och kan avlägsnas genom flotation. I denna process är det också känt att långkedjiga PFAS kan avlägsnas på ett effektivt sätt. EC har dock ännu inte använts i praktiken eller som förbehandling inför AC-behandling.

Idag finns PFAS-förorening i mark, grundvatten och ytvatten på olika flygplatser som ägs och drivs av Swedavia AB. Swedavia fasade ut användandet av AFFF-skummedel 2011 men på grund av PFAS:s persistenta egenskaper kvarstår problemet med PFAS-förorenade områden på flygplatserna, vilket orsakar förhöjda halter av PFAS i grundvatten och ytvatten. PFOS upptäcktes första gången på Göteborg Landvetter Airport 2006 i en nationell screening. Sedan dess har flera undersökningar av PFAS genomförts. Dessa undersökningar visar tydligt att mark och grundvatten är mycket förorenade med PFAS på brandövningsplatsen och PFAS transporteras med ytvatten långt nedströms flygplatsen så att halterna av PFOS i ytvatten överskrider miljökvalitetsnormerna (EQS) på 0,65 ng/L (Gobelius *et al.*, 2018). Swedavia tar PFAS på stort allvar och har etablerat reningsanläggningar på flera av flygplatserna med fossilbaserade kolfilter. Ytterligare åtgärder för att hantera dessa förorenade områden är nödvändigt, och det finns ett stort behov av att hitta alternativ till fullskalig schaktsanering till förmån för mer kostnadseffektiv hantering.

1.2 Syfte och mål

Syftet med detta projekt har varit att förbättra den nuvarande GAC-reningstekniken genom att ta fram ett nytt GAC/PAC material som är biokolsbaserat samt metodutveckla CIC-analysen (förbränningsjonkromatografianalysen) för PFAS. Målet var att ta fram effektivare reningsmetoder för PFAS samt förbättrad detektionsgrad för CIC-analysen (jämfört med LC-MS/MS-analys) och samtidigt uppnå en bättre kostnadseffektivitet.

2 Material och metod

2.1 Material

Det PFAS-förorenade vattnet som undersökts samlades in som en blandning av dagvatten och grundvatten på Göteborg Landvetter flygplats, Swedavia. LignoBoost kraftlignin från barrved producerades av pilotanläggningen på RISE Lignin Testbädd. Biokol levererades av RISE Division för hållbar energiomvandling efter pyrolys av björkbark. Fyra PFAS-standarder, PFBA, PFBS, PFOS och PFOA, köptes från VWR International. Kommersiell GAC-referens, Darco®, 20-40 mesh, erhölls från Sigma. SPE- column innehållande styren divinyl-bensen (SDVB) enkelpolymersorbentfas köptes från Agilent.

2.2 Beredning och karakterisering av ligninbaserad GAC och PAC

AC-förberedelserna genomfördes enligt den teknik som utvecklats tidigare inom Vinnova-projektet "LignActiv - Aktivt kol från kraftlignin" (2009-04389) med fysisk aktivering (CO_2 gas). Lignin eller en blandning av ligninet med biokol användes för att producera ligninbaserade AC som kallas lignin-AC respektive lignin-biokol-AC. Vanligtvis tillverkades ligninbaserad GAC först, och ligninbaserad PAC erhölls efter malning och siktning (100 mesh) av GAC. I ett fall gjordes lignin-biokol-PAC genom direkt aktivering av malda och siktade (100 mesh) blandningar av ligninet och biokolet. Specifik ytarea (SSA) och porositet mättes med BET-teknik (Brunauer, Emmett och Teller) med ASAP 2020 Accelerated Surface Area and Porosimetry System. Partikelutsikter och ytelementsammansättning analyserades med svepelektronmikroskopi (SEM) och energidispersiv röntgenspektroskopi (EDS).

2.3 EC-förbehandling

EC-förbehandlingen utfördes med ett AxoPur-system® i bänkskala med en varierande flödeskapacitet med användning av det PFAS-förorenade vattnet. Effekten av elektrodmaterial på rening såväl som ingående pH studerades genom att variera mellan järn- och aluminiumelektrod och ändra vattnets pH mellan 5,0 och 9,0 (med en saltsyra eller natriumhydroxidlösning) under studien. Reningseffektiviteten vid olika energiinflöden undersöktes också genom att ändra vattenflödet mellan 50 och 100 l/h och den tillsatta strömmen mellan 15 och 25 A. Natriumklorid tillsattes till vattnet så att vattnets konduktivitet nådde 3,0-4,0 mS/cm. Sex prover på 1 L vardera valdes ut och skickades från Axolot till RISE (kallat småskaligt experiment). För en uppföljande studie för genomförande av det storskaliga experimentet/försöket med AC skickades ett prov med större volym (50 L) från den experimentella uppsättningen med bäst resultat (Aluminium vid pH 5,2) från Axolot till RISE, tillsammans med de erhållna flockarna (kallat storskaligt experiment).

2.4 Metodik för utvärdering av PFAS-adsorption

Ett experiment utfördes vanligtvis enligt följande; 20 mg AC (GAC eller PAC) tillsattes till 50 ml av en 40 ppm standardlösning av blandad PFOS, PFOA, PFBS och PFBA (10 ppm per PFAS-struktur). Suspensionen skakades kontinuerligt upp till 48 timmar och lösningen provtogs med olika tidsintervall för PFAS-kvantifiering med LC-MS/MS. För undersökning av DOC-påverkan på PFAS-adsorptionen blandades 40 ppm

standardblandad PFAS-lösningen med 1:1 (V/V) volym av EC-förbehandlat PFAS-förorenat vatten, det vill säga 20 ppm PFAS efter blandningen, för identiska adsorptionsexperiment med 10 mg AC i stället. Det senare användes direkt (här kallat ”*ori DOC-prov*”) eller efter en utspädning med lika stor volym Milli-Q-vatten (här kallat ”*halv DOC-prov*”).

2.5 PFAS-reningsprocess

Efter det storskaliga EC-behandlingsexperimentet blandades 8 liter av den behandlade lösningen med lignin-biokol-PAC med en tillsats av 300 mg per liter lösning. Blandningen skakades kontinuerligt i 48 timmar följt av filtrering för att avlägsna PAC. Den klara lösningen blandades sedan med en kommersiell AE (DOWEX® 1x8) med en tillsats av 1,6 g (torkad vikt) per liter lösning. Suspensionen skakades i 2 timmar följt av filtrering för att avlägsna AE för att erhålla det slutliga renade (det vill säga PFAS-dekontaminerade) vattnet.

2.6 PFAS-kvantifiering med LC-MS/MS

En behandling med SPE-cartridge av vatten/lösningsprov utfördes enligt US EPA-metod 537, "Bestämning av utvalda perfluorerade alkylsyror i dricksvatten genom extraktion av fast fas och vätskekromatografi-tandem-masspektrometri (LC-MS/MS)", följt av LC-MS/MS-kvantifieringen genomfördes enligt metod i Ref. (Taniyasu *et al.*, 2005). Utgångsvattenprovet skickades även till ALS Scandinavia AB för analys.

2.7 PFAS-kvantifiering genom CIC-analys

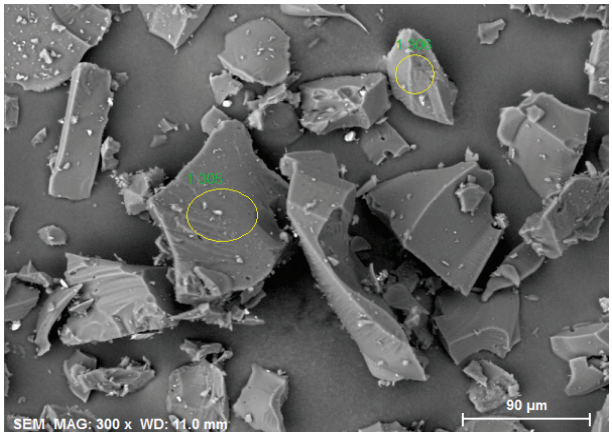
Shimadzu TOC-V-utrustning användes för CIC analys. Dess SSM-enhet (Solid Sample Combustion) modifierades genom införande av en vattenfälla vid förbränningsrörets utlopp och en flaska Milli-Q-vatten (för att tillföra vattenånga) vid syretillförselns inloppsledning. Prov placerades i SSM-enheten och förbränns enligt instrumentets TOC-analysinstruktion, och det absorberande vattnet vid vattenlåset överfördes till en IC-utrustning för bestämning av fluorkoncentration efter kalibrering mot en standard av oorganisk natriumfluorid enligt Ref. (Zimmer, Oltersdorf and Rentsch, 2009).

3 GAC- och PAC-beredning från kraftlignin

3.1 Beredning och karakterisering av lignin- och lignin-biokol-GAC och PAC

Lignin är ett fossilfritt material som är utmärkt för hållbar AC-beredning på grund av dess bioförnybarhet och sin höga kolhalt i strukturen. Av samma skäl är biokol från biomassa också en utmärkt råvara. Dessa två har använts i projektet för att framställa ligninbaserade AC, i både GAC- och PAC-former. Produkterna har sedan karakteriserats och jämförts med en kommersiell GAC och dess malda form (betraktad som en kommersiell PAC) när det gäller tillgänglig ytarea och porositet.

Lignin-GAC och lignin-biokol-GAC, framställda av enbart lignin respektive från en blandning av lignin med biokol, har partikelstorlekar runt 18-40 mesh eller 0.04-0.4 mm. Utseende samt ytelementkompositionen hos Lignin-GAC visas i figur 1. AC-beredningen har ansetts vara framgångsrik eftersom kolinnehållet uppgår till >90% och med mycket begränsade mängder andra element (<1% av summan Na, Si och S) utöver kol och syre.

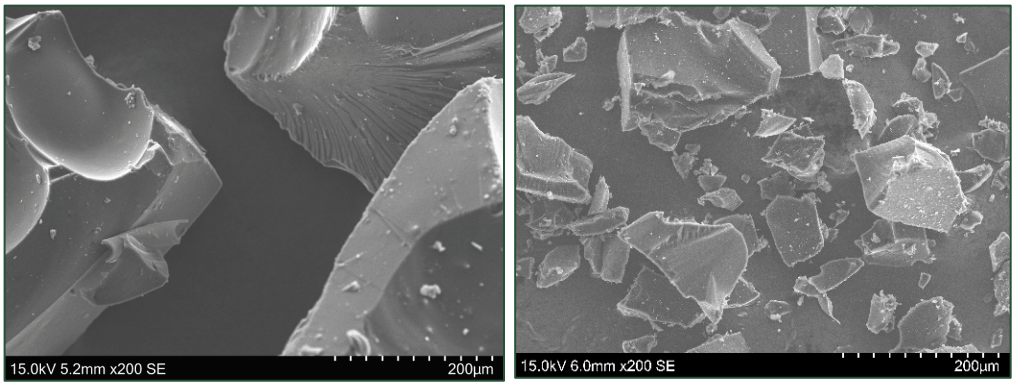


Atomic percent (%)

Spectrum	C	O	Na	Si	S
1 305	90.56	8.91	0.30	0.04	0.18
1 306	92.91	6.69	0.07	0.03	0.30
Mean value:	91.74	7.80	0.19	0.03	0.24
Sigma:	1.66	1.57	0.17	0.01	0.08
Sigma mean:	1.18	1.11	0.12	0.01	0.06

Figur 1. Utseende och ytelementsammansättning av lignin-GAC analyserat genom SEM-EDS (Spektrum 1305 och 1306 (gröna siffror) som visar C-, O-, Na-, Si- och S-atomernas innehåll analyserade i två positioner (två gula cirklar)).

Lignin-PAC framställdes genom malning och siktning (med 100 meshsikt) av motsvarande GAC. Figur 2 visar att det finns en skillnad i storlek på partiklarna, men att lignin-PAC och lignin-GAC har samma övergripande utseende.



Figur 2. Lignin-GAC (vänster) och lignin-PAC (det vill säga mald och siktad lignin-GAC) (höger).

Jämfört med den kommersiella GAC-referensen har lignin-GAC och lignin-biokol-GAC liknande eller något bättre specifik ytarea (SSA) (tabell 1). Därför borde de ha åtminstone liknande adsorptionskapacitet. Den kommersiella GAC har dock en mycket större extern yta (348 m^2/g) än båda ligninbaserade GAC:er (endast 20–80 m^2/g). Detta visas också av en mycket större mängd mesoporer i förhållande till den förras högre genomsnittliga porösa storlek på 44,3Å jämfört med den senares 20–30Å. Vid användning i vattenlösning för PFAS-adsorption, som ses i nästa avsnitt, skulle mesoporerna spela en viktig roll utöver SSA-värdena.

Tabell 1. Ytarea och porositetsjämförelse mellan ligninbaserad GAC och PAC med kommersiell GAC och PAC (n.a.: ej analyserat).

AC-prov	Partikel-storlek (mesh)	Specifik yta (SSA) (m^2/g)	Mikro-porer (m^2/g)	Yttre yta (m^2/g)	Genom-snittlig por (Å)
Lignin-GAC	< 18	570	490	79	20,9
Lignin-biokol-GAC	20-40	682	571	22.0	30.5
Kommersiell GAC	20-40	576	228	348	44,3
Lignin-PAC (mald GAC)	<100	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Lignin-biokol-PAC	<100	824	687	22.3	29.6
Kommersiell PAC (mald GAC)	<100	584	220	365	48,0

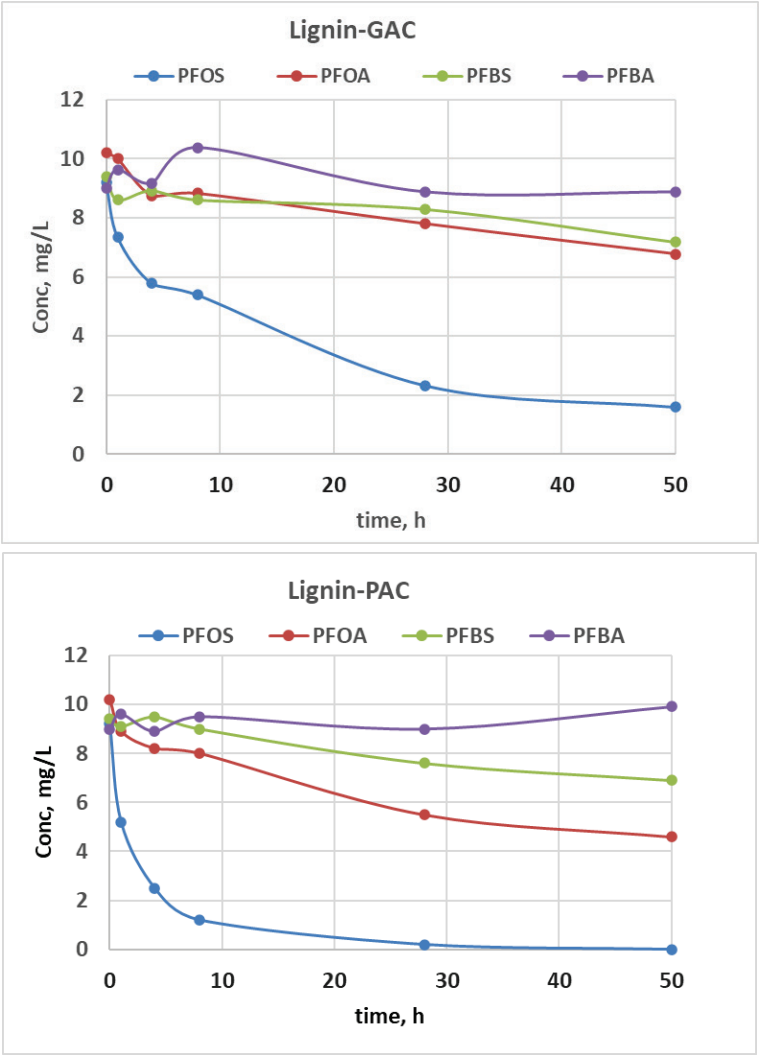
Den fysiska malningen och screeningen av GAC till PAC har inte förändrat SSA och porositeten mycket, vilket framgår av jämförelsen mellan den kommersiella GAC och dess PAC-form (tabell 1). Detta bör också gälla för lignin-PAC jämfört med dess föregångare lignin-GAC. Lignin-biokol-PAC tillverkades dock direkt av en lignin-biokolblandning efter en malning före karboniseringen och aktiveringen. I detta fall har den en uppenbart högre SSA än sin motsvarighet lignin-biokol-GAC (824 mot 682 m^2/g). Faktum är att den har den högsta SSA (824 m^2/g) bland alla AC:er som anges i tabell 1 medan mikroporerna fortfarande är den största portypen med mycket få mesoporer (genomsnittlig porös storlek är 29,6 Å).

3.2 PFAS-adsorption genom ligninbaserad GAC och PAC

De ligninbaserade AC-produkterna har sedan jämförts med den kommersiella GAC och PAC för adsorptionskinetik och kapacitet för fyra olika standard PFAS-strukturer, nämligen PFOS, PFOA, PFBS och PFBA, som representerar PFAS med olika funktionella grupper och olika kedjelängder. Det är första gången här som man redovisar användningen av de ligninbaserade AC:er för PFAS-adsorption.

Adsorptionen utvärderades genom att AC skakades med en blandad lösning av de fyra standard PFAS under vissa tidsintervall. Bland fyra undersökta PFAS-strukturer adsorberades PFOS snabbast (minskad koncentration från 10 ppm till 6 ppm efter 4 timmar) och mest fullständigt (reducerat till <2 ppm, eller mer än 80% borttagning) efter ca 50 timmar med lignin-GAC (figur 3). Lignin-GAC adsorberar även PFOA och PFBS, men med mycket långsammare hastigheter och cirka 10 % och 30 % av de laddade mängderna avlägsnades inom 4 timmar respektive efter 50 timmar. Den har dock mycket begränsad adsorptionskapacitet för PFBA, endast cirka 10 % borttagning efter 50 timmar. Efter malning absorberar däremot lignin-PAC PFOS mycket snabbare och mer fullständigt (~100 % borttagning efter 50 timmar) än lignin-GAC gör. Det gäller också för PFOA (>50 % borttagning efter 50 timmar). Detta är rimligt eftersom även om ytan och porositeten inte ändras väsentligt på grund av malningen (det vill säga på samma sätt som den kommersiella PAC kontra kommersiella GAC, tabell 1), blir mikroporerna som är ansvariga för adsorptionen mer tillgängliga för PFAS-strukturerna på grund av den mindre partikelstorleken hos PAC än GAC-motsvarigheten (Gagliano *et al.*, 2020). Denna storleksminskning skulle vara avgörande för lignin-AC:erna eftersom de, vilket diskuterats ovan, har en mindre mängd mesoporer jämfört med den kommersiella GAC. För PFBS som är en kortkedjig PFAS kan adsorptionsförbättring efter storleksminskningen också märkas. PFBA-adsorption för Lignin-PAC förbättras dock inte efter malningen och ingen adsorption erhålls efter 50 timmar. Detta kan också orsakas av att andra PFAS ersätter PFBA som adsorberats tidigare. PFBA verkar vara den mest resistenta mot adsorptionen.

AC:er som listas i tabell 1 har också testats för PFAS-adsorption. Liknande adsorptionskapacitet för PFAS-strukturer observerades beroende på eventuella sura grupper och kedjelängder på PFAS-molekylerna. Precis som för lignin-PAC sjunker PFAS-adsorptionskinetiken och kapaciteten för alla GAC:er och PAC:er i följande ordning; PFOS>PFOA>PFBS>PFBA. Det överensstämmer med tidigare erfarenhet att AC adsorberar företrädesvis PFAS med sulfonsyragrupper (PFOS eller PFBS) till samma kedjelängdsmotsvarigheter med karboxylsyragrupper (PFOA eller PFBA) (McCleaf *et al.*, 2017). Långkedjiga PFAS (PFOS eller PFOA) adsorberas lättare och mer fullständigt än sina kortkedjiga motsvarigheter (PFBS eller PFBA). Den PFAS med kortast kedja och med karboxylsyragrupp som testats, PFBA, adsorberas i princip inte alls av de AC:erna som testats utom lignin-biokol-PAC som har högst SSA (se nedan).



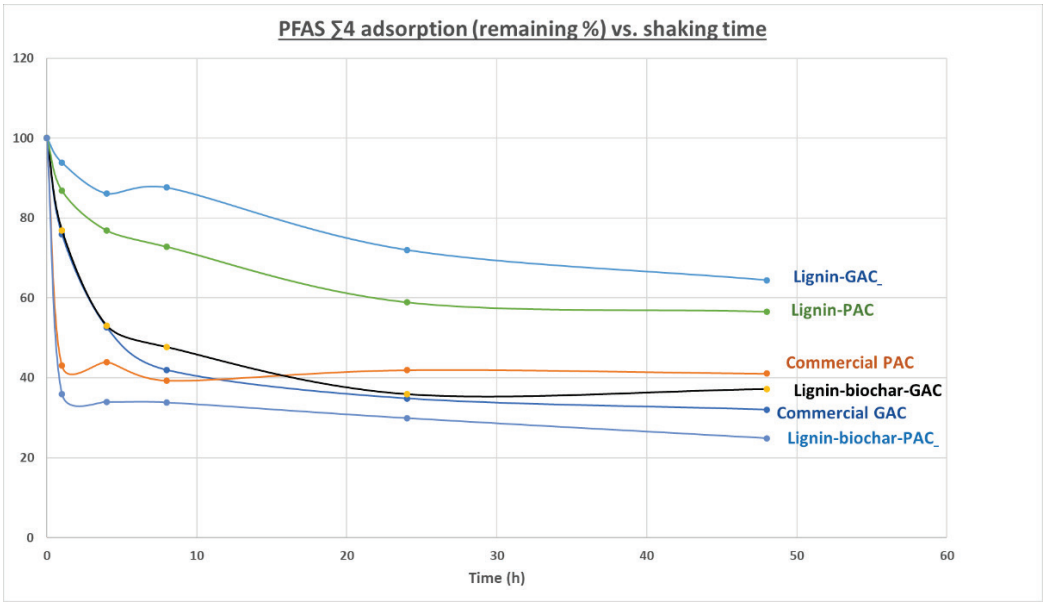
Figur 3. PFAS-adsorption av olika PFAS i en lösning med ligninbaserad GAC (övre diagrammet) och PAC (mald GAC) (nedre diagrammet).

När en blandning av alla fyra PFAS används för att beräkna total PFAS-adsorptionskinetik och kapacitet (figur 4) observerades följande adsorptionshastighetsordning inom 8 timmar; Lignin-biokol-PAC>Kommersiell PAC>Kommersiell GAC>Lignin-biokol-GAC>Lignin-PAC>Lignin-GAC. Adsorptionskapacitetsordningen efter 48 timmar blev följande; Lignin-biokol-PAC>Kommersiell GAC>Lignin-biokol-GAC>Kommersiell PAC>Lignin-PAC>Lignin-GAC.

Följande slutsatser kunde dras:

- Testade ligninbaserade PAC:er har bättre adsorptionshastighet och adsorptionskapacitet än sina GAC-motsvarigheter
- Tillverkade ligninbaserade AC:er kan vara bättre än de kommersiella AC-motsvarigheterna, i flera fall;
    - till exempel har lignin-biokol-GAC bättre både adsorptionskinetik och kapacitet än kommersiell GAC och
    - lignin-biokol-PAC har bättre adsorptionskinetik och kapacitet än kommersiell PAC.

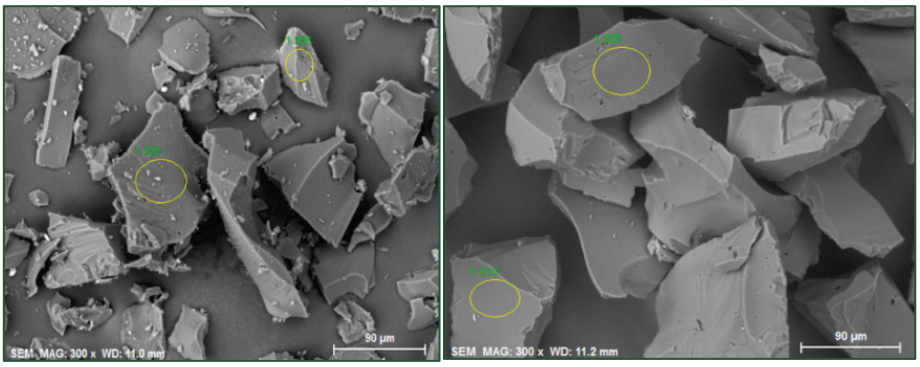
Det kan noteras att under den ligninbaserade AC-beredningen har endast fysisk aktivering (med CO_2 gas) testats. Resultaten har redan visat bättre PFAS-adsorption av AC:erna än de testade kommersiella AC:erna, särskilt efter användning av det blandade ligninet med biokol som råvara. Om en alternativ kemisk aktivering, till exempel med KOH (natriumhydroxid) skulle genomföras, kommer förmodligen en ännu bättre ligninbaserad AC när det gäller SSA och porositet att erhållas.



Figur 4. Total PFAS-adsorption för olika ligninbaserade och lignin-biokolbaserade GAC och PAC jämfört med kommersiell GAC och PAC (dvs. mald GAC).

3.3 PFAS-adsorptionsverifiering genom SEM-EDS-analys

PFAS-adsorptionen av lignin-GAC och lignin-biokol-GAC har verifierats genom SEM-EDS-analys efter 48 timmars adsorption. För det första finns det förändringar i ytelementsammansättningen hos lignin-GAC som kunde observeras efter PFAS-adsorptionen, genom ökade procentandelar av C- och S-atomer och F-atomer men minskad O-atomprocent (figur 5). Dessa förändringar kan relateras till ytadsorptionen av PFAS som består av kol- och svavelatomer och fluoratomer.



Atomic percent (%)

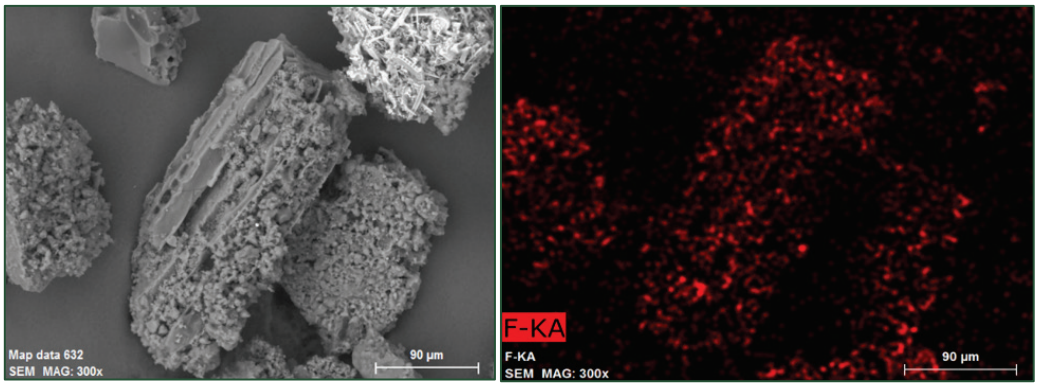
Spectrum	C	O	Na	Si	S
1 305	90.56	8.91	0.30	0.04	0.18
1 306	92.91	6.69	0.07	0.03	0.30
Mean value:	91.74	7.80	0.19	0.03	0.24
Sigma:	1.66	1.57	0.17	0.01	0.08
Sigma mean:	1.18	1.11	0.12	0.01	0.06

Atomic percent (%)

Spectrum	C	O	F	Na	Si	S
1 309	95.25	4.02	0.20	0.00	0.00	0.53
1 310	95.13	4.33	0.23	-	-	0.31
Mean value:	95.19	4.17	0.22	0.00	0.00	0.42
Sigma:	0.09	0.22	0.02	0.00	0.00	0.15
Sigma mean:	0.06	0.15	0.01	0.00	0.00	0.11

Figur 5. Ytelementsammansättning på lignin-GAC före (vänster) och efter (höger) PFAS-adsorption (Spektrum 1305, 1306, 1309 och 1310 (gröna siffror) som visar C-, O-, F-, Na-, Si- och S-atomernas innehåll analyserade i fyra positioner (fyra gula cirklar)).

Ytfluoratomer visualiserade som röda färgprickar (mappning för att mäta elementarfördelningar) av lignin-biokol-GAC efter PFAS-adsorptionen visar fluoratomens (uteslutande från PFAS-molekyler) fördelning och densitet över olika GAC-partiklar (figur 6). Bilden indikerar att PFAS har adsorberats väl. Det är intressant att en partikel i det övre högra hörnet av fotot inte adsorberar nästan någon PFAS eftersom fluoratomernas röda prickar knappt syns. En förklaring skulle kunna vara att denna partikel är en oorganisk askpartikel från biokolet. SEM-EDS bedöms vara en kraftfull analysteknik för undersökning av PFAS-adsorption av AC.



Figur 6. Adsorption av PFAS som orsakar anrikning av fluorelement vid ytan av lignin-biokol-GAC.

3.4 Fastläggning av kortkedjiga PFAS med ligninbaserad AC

Som nämnts i introduktionsdelen är AC:s begränsade adsorptionseffektiviteten för kortkedjiga PFAS en utmaning inom området. Ett forskningsfokus i detta projekt har varit hur man kan fastlägga kortkedjiga PFAS mer effektivt. För testade AC:er som listas i tabell 1 är adsorptionen av kortkedjiga PFAS, nämligen PFBS och PFBA, mycket sämre än av långkedjiga PFAS, dvs PFOS och PFOA. Det mest extrema fallet är PFBA; endast den bästa ligninbaserade AC, nämligen lignin-biokol-PAC, kan adsorbera PFBA i märkbar mängd. Vilket framgår av figur 4 återstod mer än 1/4 (25%) av totalhalten av alla fyra PFAS efter 48 timmars adsorption för samtliga testade AC:er som faktiskt orsakades av den intakta PFBA (se exempel i figur 3). PAC fungerar generellt bättre för kortkedjig PFAS-borttagning, speciellt för PFBA. PFBA-adsorption för lignin-biokol-PAC är dock fortfarande mycket begränsad, endast cirka 5 % av PFBA fastlades efter 48 timmar. Med andra ord måste en stor mängd AC appliceras för att helt ta bort PFBA.

AE testades också för att ta bort de fyra olika PFAS som testades (tabell 2). Vid hög PFAS-koncentration, 10 000 ppb (10 ppm), och en laddad AE-mängd på 30 mg, liknar PFAS-adsorptionsordningen med AE den för AC:er som redovisas ovan det vill säga PFOS>PFOA>PFBS>PFBA. När PFAS-koncentrationen är mindre, 100-167 ppb, kan AE adsorbera dem i samma utsträckning, 85 % för alla fyra PFAS när man använder 46 mg för 167 ppb, eller helt när man använder 50 mg AE och 100 ppb. Det är svårt att exakt kvantifiera PFBA med LC-MS/MS när PFAS-halterna är höga (10 000 ppb). En högre PFBA-koncentration än den ursprungliga observerades efter AE-adsorptionen (uppmätt redan efter provutspädning) (tabell 2). Detta kan möjligen bero på påverkan från föroreningarna från den använda AE, till exempel de kloridjoner som ersatts av PFAS från AE.

Tabell 2. PFAS-reningseffektivitet för 3 ml blandad PFAS-lösning med AE efter 20 min skakning vid olika PFAS-koncentrationer och AE-laddningar.

Koncentration PFAS-blandning (ppb)	AE laddning (mg, våt)	PFAS-reduktion (%)			
		PFOS	PFOA	PFBS	PFBA
10 000	30	96	62-100	22-36	<0*
167	46	85	85	85	85
100	50	100	100	100	100

* en högre PFBA-koncentration observerades än ursprunglig, vilket indikerar att något ämne förekommer som stör analysen eller osäkerheten i analysmetoden

Enligt litteraturen har PFAS-behandlingsstudier genomförts bland annat vid SLU, till exempel har GAC jämförts med AE (McCleaf *et al.*, 2017). I allmänhet är AE dyrare än AC. Denna studie visar dock att AE verkar mer kapabel än AC att ta bort PFBA. Användning av ligninbaserade AC kan ta bort alla PFAS men kräver en tillräckligt stor mängd. En kombination av ligninbaserade AC:s med AE som en "AC—AE"-process, det vill säga med ett första steg av AC-adsorption följt av ett AE-adsorptionssteg, skulle kunna vara bättre och AE skulle då fungera för att säkerställa fullständig borttagning av alla PFAS, särskilt den kortkedjiga PFBA.

4 Förbehandling genom elektrokoagulering (EC)

Förbehandlingen genom elektrokoagulering syftar till att avlägsna de flesta andra ämnen än PFAS för att producera ett så ”rent” PFAS-kontaminerat vatten som möjligt innan poleringssteget av PFAS genomförs med AC. Förutsättningar för att EC-behandlingen ska fungera är att vattnet som ska behandlas har en viss minimikonduktivitet (>1 mS/cm). Om så inte är fallet kan salt tillsättas för att öka konduktiviteten. Elektrokoagulering är i allmänhet en bredspektrumbehandlingsteknologi som kan ta bort de flesta typer av föroreningar från vattnet, inklusive suspenderade fasta ämnen, mikroorganismer, fosfor, övergångsmetalljoner, emulgerad olja/fett samt en hel del organiska ämnen så länge de inte är för små och för polära. Den senare kategorin innehåller vanligtvis ämnen som glykol, ättiksyra och glukos. Dessutom är långkedjiga PFAS, särskilt PFOS, kända för att effektivt kunna avlägsnas genom elektrokoagulering (Lin *et al.*, 2015).

Vid elektrokoaguleringsbehandlingen väljs en lämplig elektrod, vanligtvis järn eller aluminium. Dessutom eftersträvas ett optimalt pH, vanligtvis neutralt. Slutligen ställs också strömmen och spänningen in så att det önskade resultatet erhålls.

4.1 EC-förbehandlingsförsök

EC-förbehandlingsparametrarna varierades enligt beskrivningen i tabell 3. Alla parametrar kan påverka reningseffektiviteten, och detta utvärderas både visuellt och med kemisk analys. Vattnets konduktivitet påverkar spänningen och därmed också processens energiförbrukning. Dessutom höjs vattnets pH något i EC-processen.

Tabell 3. Experimentell uppsättning för förbehandling med EC.

Uppsättnings led	Blank	A	B	C	D	E	F
Elektrodmaterial	-	Al	Al	Al	Fe	Fe	Fe
pH_{in}	5.0	5.2	5.2	6.7	6.7	7.6	7.6
pH_{out}	-	6.1	5.9	7.2	7.5	8.1	8.0
Konduktivitet [mS/cm]	0.17	3.0	3.0	3.2	3.2	4.0	4.0
I [A]	-	25	15	25	25	25	15
U [V]	-	25	13	23	20	12	6.7
Q [L/h]	-	70	70	50	50	100	70
Polymermängd [g/m^3]	-	17	17	24	24	12	17
Energikonsumtion [kWh/m^3]	-	8.9	2.8	12	10	3.1	1.4

4.2 DOC-borttagning genom EC-förbehandling

DOC-kvantifiering har utförts genom TOC-analys. Det ursprungliga PFAS-förorenade vattnet innehöll 39,6 mg/L TOC. TOC-innehållet förändrades efter de olika EC-behandlingarna som utförts (tabell 4). Den största TOC-reduktionen eller DOC-rengöringen uppnås genom EC-behandlingsuppsättning A (till 11,78 mg/L) som utförs med aluminiumelektrod vid pH 5,2 följt av EC-behandling C (till 12,09 mg/L) med aluminiumelektrod vid pH 6,7.

Tabell 4. TOC- och oorganiska kolvärden (IC) för PFAS-förorenat vatten före och efter olika EC-behandlingar.

Resultat av olika EC-behandlingar	Beskrivning	TOC (mg/L)	IC (mg/L)
Obehandlat vatten	Ursprungsvatten	39.6	7.36±0.31
EC-behandling A	Al, pH 5.2	11.78	12.85
EC-behandling B	Al, pH 5.2	30.83±0.89	8.76±0.00
EC-behandling C	Al, pH 6.7	12.09	14.64
EC-behandling D	Fe, pH 6.7	26.94±0.99	7.14±0.21
EC-behandling E	Fe, pH 7.6	31.11±0.47	8.71±0.04
EC-behandling F	Fe, pH 7.6	54.49±0.07	11.28±0.80

4.3 PFAS-borttagning genom EC-förbehandling

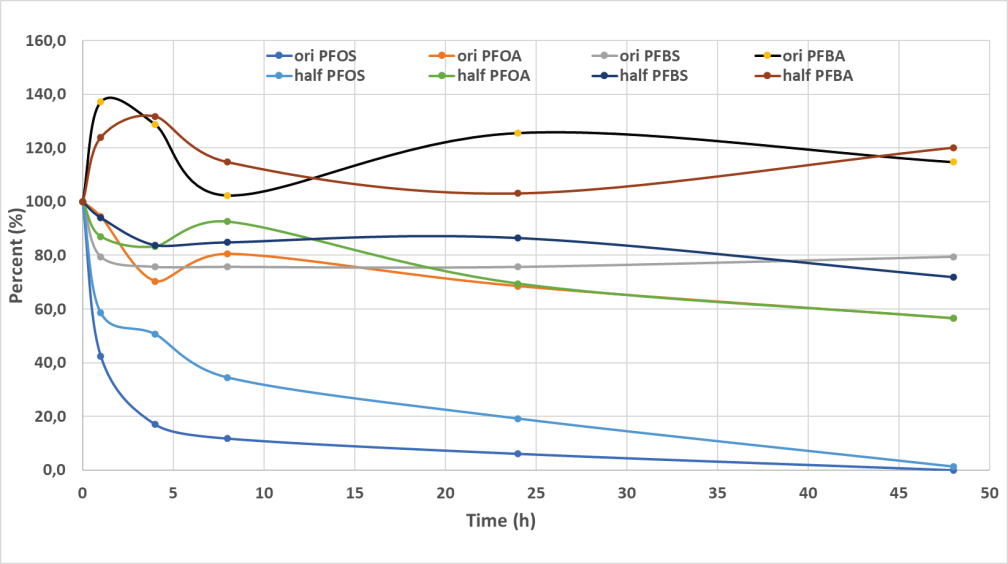
PFAS-halten i de EC-behandlade A- och C-lösningarna har också kvantifierats genom analys med LC-MS/MS. Jämfört med det ursprungliga PFAS-förorenade vattnet, har PFOS avlägsnats helt vid EC-behandling A och C. Detta beror sannolikt på flockning som behandlingen medför. För PFOA sågs också märkbara minskningar liksom för flera andra PFAS av de elva PFAS som är reglerade (tabell 5).

Tabell 5. PFAS-borttagning genom EC-behandlingar A och C som visas per signalområde i LC-MS/MS-analys (-: ännu ej identifierat).

PFAS-ämne	Ursprungsvatten	EC-behandling A	EC-behandling C
PFBA	0	0	10
PFPeA	-	208	121
PFHxA	138	134	93
PFHpA	69	73	62
PFOA	154	108	128
PFNA	-	-	-
PFDA	-	-	-
PFBS	13	17	13
PFHxS	40	35	36
PFOS	3070	0	0
6:2 FTS	-	-	-

4.4 Påverkan av DOC-reduktion på PFAS-adsorptionskapaciteten för lignin-biokol-GAC

Det primära syftet med EC-behandlingen var DOC-reduktion och att använda den som en förbehandling före AC-adsorptionen för att förlänga AC-livslängden. Vi har jämfört PFAS-adsorption för lignin-biokol-GAC vid två DOC-koncentrationer. Den ena kommer från en enkel blandning av den 40 ppm blandade standard-PFAS-lösningen med en lika stor volym EC-behandling A-lösning (med 11,78 mg/L TOC [tabell 4]), som kallas *ori DOC-provet*. Den andra med en halv DOC-koncentration som kommer från en blandning av den blandade PFAS-lösningen med en två gånger utspädd EC-behandling A-lösning (det vill säga med cirka 5,89 mg/L TOC) som kallas *halv DOC-provet*. Resultatet för adsorptionskinetiken och kapacitetsordningarna oavsett DOC-koncentrationerna blev återigen följande: PFOS>PFOA>PFBS>PFBA. (figur 7). Den högre DOC-koncentrationen underlättar (*ori DOC-provet*) PFAS-adsorptionskinetik vilket är mest uppenbart för PFOS och framgår av kurvan som kallas "*ori PFOS*" jämfört med "*halv PFOS*", näst tydligast för PFOA ("*ori PFOA*" vs. "*halv PFOA*" [figur 7]). Adsorptionskapaciteten verkar dock irrelevant för DOC-koncentrationen eftersom till exempel adsorptionskapaciteten i båda "*ori.* och *halv PFOS*" och "*ori.* och *halv PFOA*" nådde samma nivåer efter 48 timmar. Förändringstrenderna för PFBS och PFBA är dock inte så uppenbara.



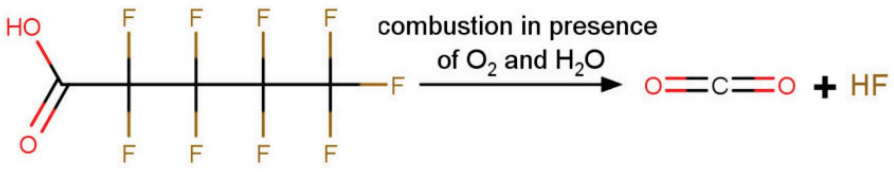
Figur 7. Adsorption av olika PFAS-strukturer genom lignin-biokol-GAC från lösningarna med 20 ppm PFAS med 11,78 mg/L TOC (*ori DOC-prov*) eller 5,89 mg/L TOC (*halv DOC-provet*) DOC-koncentrationen.

I princip kan DOC som finns i det förorenade vattnet i konkurrens uppta porutrymmen eller sorptionsplatser på GAC vilket gör dem otillgängliga för sorption av PFAS (Gagliano *et al.*, 2020). I litteraturen har denna negativa påverkan av DOC på PFAS-borttagning av AC observerats i flera studier (Gagliano *et al.*, 2020) medan den ifrågasätts i en SLU studie (Kothawala *et al.*, 2017). I denna studie här är DOC-strukturerna ännu inte kända men förväntas vara ganska komplicerade. De skulle kombinera eller komplexbildning med PFAS-strukturerna vilket gör att de senare lättare kan adsorberas av de ligninbaserade AC:erna (liknande resultat från flera andra AC:er visas inte här). Eftersom adsorptionen så småningom kommer att begränsas av ytan och porositeten är jämviktsadsorptionsnivån eller jämviktskapaciteten efter 48 timmar densamma oberoende av DOC-koncentrationen.

5 Etablering av CIC för PFAS-analys

5.1 CIC-analys etablering

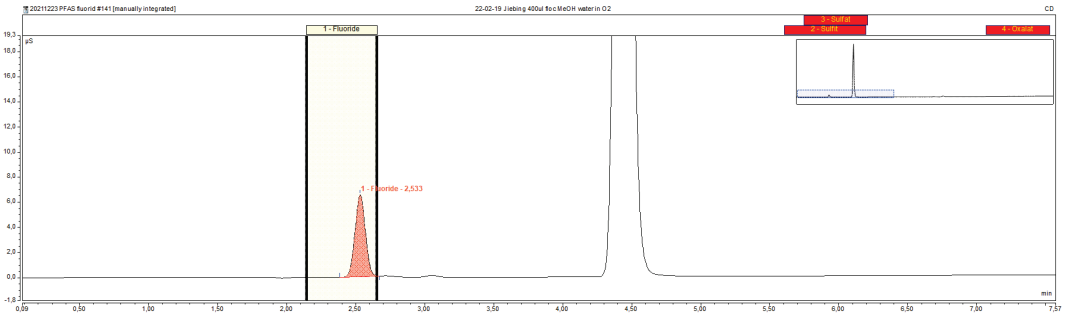
Förbränningsjonkromatografi (CIC) analys består av två steg, först en förbränning av organiskt fluor till oorganisk fluorid, som bildar vätefluorid i närvaro av vatten (figur 8), följt av jonkromatografiseparation och kvantifiering av den senare.



Figur 8. Förbränning av PFAS-struktur som omvandlar organiskt fluor till oorganisk fluorid.

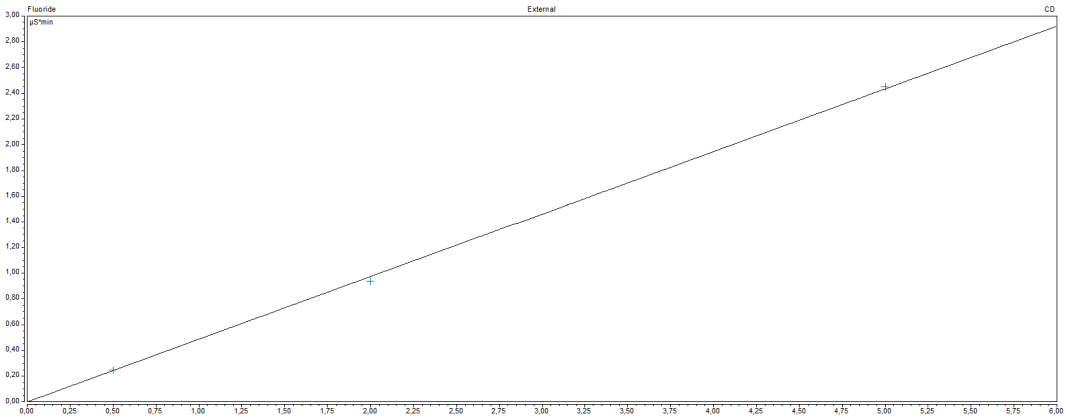
5.1.1 IC-inställning

Först sattes ett jonkromatografisystem upp för fluoridjoner. Vid analys av ett verkligt prov efter förbränning av PFAS finns det andra joner närvarande i lösningen, till exempel karbonatjoner som genereras från den koldioxid (CO_2) som bildas (figur 8). Andra joner kommer också att detekteras, till exempel kloridjoner. Alla dessa joner samt skillnad i sammansättning mellan den injicerade provlösningen och elueringslösningsmedlet som orsakar till exempel en negativ topp för vattendipp kommer att störa fluorseparationen och kvantifieringen i jonkromatografin (Zimmer, Oltersdorf and Rentsch, 2009). Efter optimering av elueringslösningskompositionen och konduktivitetsdetektorinställningarna erhålls en utmärkt baslinje och symmetrisk separation av fluoridjoner från det verkliga provet efter nedanstående PFAS-förbränning (figur 9).



Figur 9. Perfekt eluering och separation av fluoridjon (färgad topp) genom optimerad IC-kromatografi (elektrisk ledningsförmåga (Y-axel) och retentionstid (X-axel)).

Från standardnatriumfluoridlösningar har en perfekt linjär kalibrering erhållits mellan den elektriska ledningsförmågan (Y-axeln) och fluoridkoncentrationen (X-axeln) från 0 till 30 ppm (figur 10 visar endast linjen från 0 till 6 ppm).



Figur.10. Kalibreringskurva för IC-kvantifiering för oorganisk fluoridjon.

5.1.2 Inställning vid förbränning

Fullständig förbränning av PFAS och kvantitativ uppsamling av vätefluoriden som bildas vid IC-analysen efter förbränning är avgörande för en korrekt CIC-analys av PFAS. Det finns kommersiell CIC-utrustning tillgänglig. Analysator av totalt organiskt kol (TOC) är dock vanligare i laboratorier inom olika discipliner. TOC Analyzer har testats som förbränningsutrustning efter modifiering (Wang *et al.*, 2021) för PFAS-analys. Teorin baseras på att analysatorn helt kan förbränna en organisk struktur som ursprungligen användes för TOC-analys. En sådan modifiering innebär ytterligare nyttjande av utrustningen för CIC vilket kan spara en annars stor investering i kommersiell CIC-utrustning. Med hjälp av en normal förbränningsinställning i en vanlig TOC-analysator behövs dock flera förbränningar genomföras (upp till tio injektioner) per prov för att samla tillräckligt med fluor för IC-analysen efter förbränning (Wang *et al.*, 2021). I försöket användes en Shimadzu TOC-V-utrustning i laboratoriet som har en unik SSM-enhet (Solid Sample Combustion). Denna modifierades genom införande av en vattenfälla vid förbränningsrörets utlopp och en flaska Milli-Q-vatten vid inloppsledningen i syreflödet för att tillföra den vattenånga som behövs för bildandet av vätefluorid (figur 8). Upp till 1 g fast prov kan förbrännas per analys så att inga multipla förbränningar per prov skulle behövas, vilket är mycket enklare och mer praktiskt än den utrustning och metod som rapporteras i litteraturen (Wang *et al.*, 2021).

5.2 CIC-analysverifiering med PFAS-standarder

Fyra olika standarder av enskilda PFAS-strukturer och en blandning av dessa fyra har analyserats med hjälp av den modifierade SSM-utrustningen för förbränning. Först bestämdes deras TOC-värden och 80-90% kol-utbyte har observerats för de olika PFAS-strukturerna, vilket beräknades baserat på en kalibreringskurva för standardglukos (tabell 6). Detta indikerar att med de instrumentella förbränningsinställningarna med en temperatur på 900 °C och ett syreflöde på 0,5 L/min under 5 min, har inkommande PFAS förbränts nästan helt. Efter detta bestämdes fluorutbytet genom IC-analys efter uppsamling av förbränningsprodukterna via vattenfällan, och IC-analysen efter

förbränning visade på ett 72,7-90,3% (sex replikat) utbyte av fluor för PFOA och 90,5% för blandningen av fyra PFAS (PFOA, PFOS, PFBS och PFBA). Dessa analysresultat har verifierat att tillämpade CIC inställningar i denna studie innebär att analys av PFAS kan genomföras med en utbytesprocent som ligger i samma intervall som den som enligt litteraturen erhålls med bästa tillgängliga teknik eller i det fall då en kommersiell förbränningsutrustning används (Miyake, Yamashita, Rostkowski, *et al.*, 2007). Föreliggande studies resultat är det första vid användningen av en SSM-enhet för PFAS-förbränning. Erhållna utbytesvärden är högre än genomsnittet på 65% som rapporterades för olika PFAS när injektionstypen för vätskeprov av TOC Analyzer användes (Wang *et al.*, 2021). En anledning till de bättre resultatet är att den använda SSM-enheten tillämpar 900°C för förbränningen, i samma intervall som all kommersiell CIC-förbränningsutrustning (Miyake, Yamashita, Rostkowski, *et al.*, 2007), medan TOC-analysatorn för vätskeprovinjektion tillämpar en mycket lägre förbränningstemperatur (720°C). PFAS förbränns inte fullständigt vid den lägre temperaturen. Detta bekräftades när TOC-analys av PFAS testades genom vätskeprovinjektion vid 720 °C i samma utrustning varvid endast cirka 50% kolutbyte erhölls, betydligt mindre än ovan nämnda 80-90% kolutbyte som erhölls med hjälp av SSM.

Tabell 6. Resultat för TOC- och fluorhalts-utbyte bestämd med SSM-TOC respektive SSM-CIC-metoden.

PFAS-strukturer	TOC-utbyte (%) (kalibrerad med glukos)	Fluorutbyte (%)
PFOA	89.8	72.7-90.3*
PFOS	82.6	-
PFBS	86.4	-
PFBA	78.4	-
Blandning av ovan fyra PFAS-ämnen	-	90.5

* Värdeintervall för sex replikat.

5.3 Olika fluorinnehåll genom CIC-analys

I kombination med olika provförbehandlingar kan CIC användas för att bestämma olika fluorinnehåll (tabell 7). De vanligaste har varit TF och EOF, utförda med originalprover respektive cartridge-extrakt (Schultes *et al.*, 2019). Vanligtvis utförs EOF-analysen med samma cartridgeberikade PFAS-lösning som för LC-MS/MS-analysen och en jämförelse mellan resultaten från CIC och LC-MS/MS kan sedan göras för att erhålla en "fluormassbalans" (Schultes *et al.*, 2019). Vanligtvis ger CIC högre fluorhaltsvärden som inkluderar mer och fler PFAS, särskilt de ännu okända PFAS-strukturerna, än LC-MS/MS-metoden. CIC är också en snabbare metod då förbränning av det fasta provet görs direkt och också är mer kostnadseffektiv.

Tabell 7. Olika sätt att mäta fluorinnehåll med CIC.

Typ av fluoranalys	Förbehandling av prov	Prov för CIC-analys
Totalt fluor (organiskt plus oorganiskt F) (TF)	Ingen	Fast för direkt förbränning
Totalt organiskt fluor (TOF)	Lösningstvätt för att avlägsna fluoridjoner	Torkat fast ämne för förbränning
Adsorberbart organiskt fluor (AOF)	Lösning som passerar genom en adsorbent	Torkad adsorbent för förbränning
Extraherbart organiskt fluor (EOF)	Lösning som passerar genom en cartridge följt av lösnings-medelseluering av cartridge	Torkat lösningsmedel för förbränning
Extraherbart AOF (EAOF)	Lösning som passerar genom en adsorbent följt av lösnings-medelseluering av adsorbenten	Torkat lösningsmedel för förbränning

6 Integrerad reningsteknik för PFAS-förorenat vatten

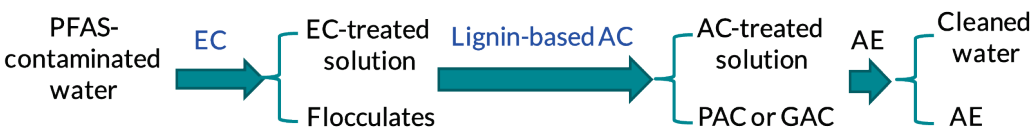
6.1 Processen "EC–PAC–AE"

Vattenprovet som samlades in från Swedavia Göteborg Landvetter flygplats analyserades först med LC-MS/MS-metoden (tabell 8). Vattnet är förorenat av PFAS på grund av tidigare användning av PFAS-innehållande brandsläckningsskum. Summan av 11 PFAS (Σ_{11}PFAS) uppgick till 23,8 µg/L. PFAS har en primär spridning via dagvattensystemet vilket orsakar förhöjda halter i vattendrag nedströms. Koncentrationen av enbart PFOS i det förorenade vattnet är cirka 18 µg/L, vilket också vida överstiger miljökvalitetsnormen på 0,65 ng/L för ytvatten (Gobelius *et al.*, 2018).

Tabell 8. PFAS-halter uppmätta i det undersökta vattnet.

PFAS struktur	Koncentration (µg/L)	Avvikelse (µg/L)
PFBA	0,165	±0.066
PFPeA	0,552	±0.221
PFHxA	0,810	±0.243
PFHpA	0,267	±0.080
PFOA	0,581	±0.174
PFNA	0,063	±0.019
PFDA	0,018	±0.007
PFBS	0,139	±0.042
PFHxS	2,74	±0.822
PFOS	17,7	±5.30
6:2 FTS	0,728	±0.291
Σ_{11}PFAS (summa)	23,8	±7.13

För att rena detta vattenprov från PFAS har en "EC—AC—AE" process upprättats, som visas i figur 13, baserat på resultatet från de testade ligninbaserade AC-preparaten och resultaten från EC-förbehandlingsutvärderingen. För EC-förbehandlingen användes metodinställning A som hade den högsta effektiviteten för DOC (TOC)-reduktion. För AC-adsorptionssteget användes den bästa ligninbaserade AC, nämligen lignin-biokol-PAC, genom suspensionsskakning. Som referensexperiment provades användning av lignin-biokol-GAC genom kolonndrift. Den EC-behandlade lösningen i detta fall var dock för klibbig och hade hög förekomst av kolloider som blockerade kolonnen snabbt. Försöken fortsatte därför endast med den ligninbaserade PAC genom suspensionsskakning. På grund av okänd PAC-förbrukning av den återstående DOC efter EC-förbehandlingen var PAC-laddningen 300 mg per liter lösning. Av samma anledning var AE-laddningen i det efterföljande AE-steget 1,6 g per liter lösning.



Figur.13. "EC—PAC—AE" reningsprocess för PFAS.

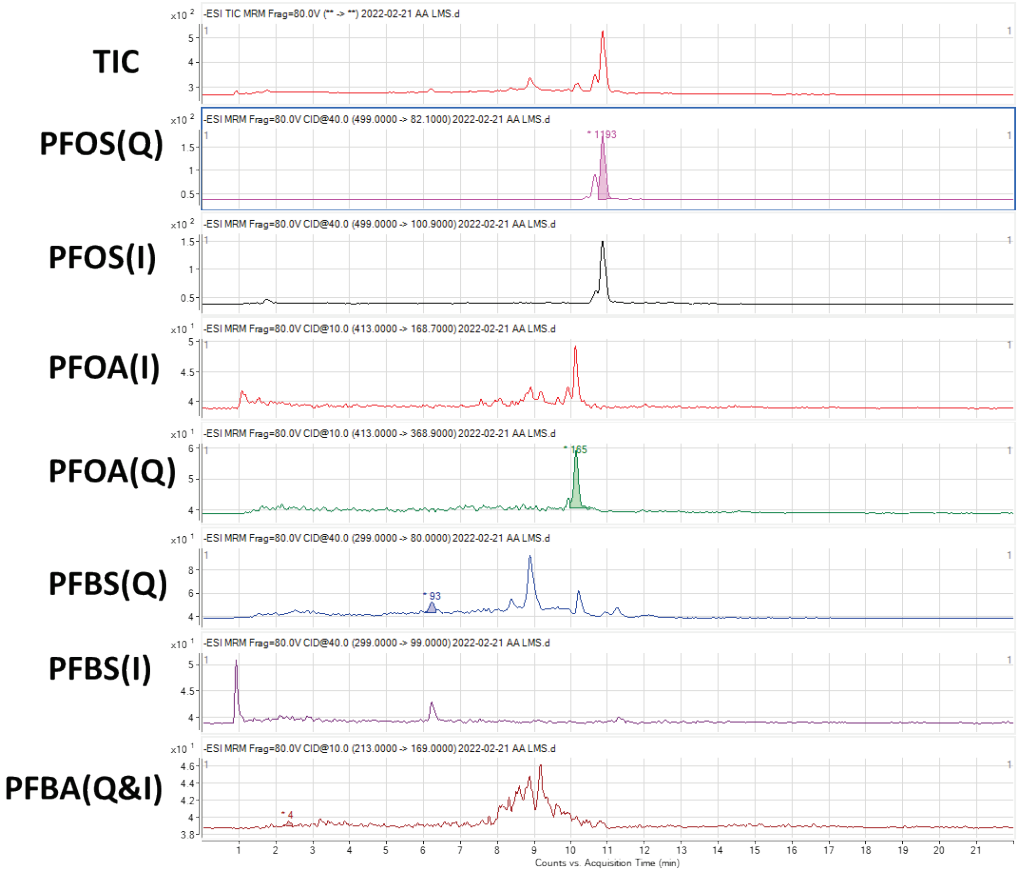
6.2 Utvärdering av reningseffekt

6.2.1 LC-MS/MS utvärdering

LC-MS/MS analys genomfördes för alla lösningar som erhölls under processen av det storskaliga experimentet. Proverna injicerades efter en SPE PFAS-anrikning på 1250 gånger (från 500 ml lösning till 0,4 ml extrakt). LC-MS/MS - kromatogrammen för den EC-behandlade lösningen visas i figur 14. Till skillnad från de tidigare småskaliga EC-behandlingsstudierna som nämns i avsnitt 4.3 finns alla testade fyra PFAS, nämligen PFOS, PFOA, PFBS och PFBA, fortfarande kvar efter behandlingen. Jämfört med ursprungsvattenprovet kan man dock se betydande PFAS-reduktion. Minskningen av PFOS och PFOA, de två mest omnämnda och vanligaste PFAS-strukturerna, är 81 respektive 46 % (tabell 9). Avlägsnandet av PFOS är mindre än den som observerades i den småskaliga studien där reduktionen var fullständig, kanske på grund av ofullständig borttagning av de flockar som bildades vid genomförandet i större skala med 40 L. Närvaron av de återstående flockar kan också vara orsaken till de ovan nämnda kolloiderna som sågs och som blockerade den testade GAC-kolonnen.

Det finns inga detekterbara halter av PFAS från de fyra analyserade PFAS-strukturerna vid LC-MS/MS från vare sig den AC-behandlade lösningen eller det slutligt renade vattnet vilket innebär fullständig rening av alla dessa PFAS redan efter AC-steget. De fastställda gränserna för den här testade LC-MS/MS-analysen är 10-30 µg/L per PFAS. Eftersom SPE-cartridge anrikar 1250 gånger bör de ursprungliga PFAS-koncentrationerna i den AC-behandlade lösningen och det renade vattnet därmed vara <8-24 ng/L. I det här projektet har vi satt upp ett mål för PFAS-rening ner till låga nivåer, <10 ng/L. Vi kan konstatera att vi har nått vårt mål mer eller mindre. Målet sattes i förhållande till Livsmedelsverkets rekommenderade åtgärdsgräns för dricksvatten på 90 ng/L för 11 olika PFAS-ämnen (PFAS-11) (Livsmedelsverket, 2016).

.



Figur 14. Resultat från LC-MS/MS av EC-behandlad lösning efter 1250 gånger anrikning med SPE-cartridge.

Tabell 9. Jämförelse av PFAS-koncentration efter olika reningssteg, uttryckt som topparea efter koncentration genom SPE och LC-MS/MS-analys samt beräknat procentuellt borttag.

	Start-vatten	EC-behandlad lösning	PAC-behandlad lösning	Renat vatten
PFOS	3070	597	0	0
PFOA	154	82.5	0	0
PFBS	13	46.5	0	0
PFBA	-	2	0	0
(%) PFOS borttaget vid behandlingssteget	0	80.6	100	100
(%) PFOA borttaget vid behandlingssteget	0	46.5	100	100
Ackumulerad reduktion (%) PFOS	0	80.6	100	100

6.2.2 Utvärdering av CIC-analys jämfört med LC-MS/MS

6.2.2.1 AOF-analys

CIC-analys av AOF har utförts på de lösningar som tagits längs reningsprocessen som fluorinnehållet efter en lignin-biokol-PAC-adsorption som utfördes genom en liknande PAC-skakning som PAC-steget i reningsprocessen. Efter skakningen förbränns PAC (adsorbenten) direkt genom CIC-analys för att erhålla AOF-värden. Utgångsvattnet innehöll 37,9 µg/l fluor som AOF, och EC-behandlingen minskade AOF till 19,4 µg/L (tabell 10), vilket indikerar ett betydande avlägsnande (18,5 µg/L) av totala PFAS, det vill säga av alla adsorberbara fluorinnehållande strukturer. I princip ingen AOF kunde mätas i övriga uttagna lösningar med CIC vid den maximala förbränningsmängden av PAC på ca 100 mg för att undvika annars ofullständig förbränning, motsvarande en PFAS-koncentrationsgräns på cirka 0,6 µg/L i de analyserade lösningarna. Detta överensstämmer med slutsatsen från LC-MS/MS-analysen att PFAS till stor del har försvunnit redan efter PAC-behandlingssteget.

Tabell 10. Fluorhalter analyserade med CIC och beräknade fluormassbalanser från ursprungligt-PFAS-förorenat vatten och EC-behandlad lösning.

Prov	Typ av fluor-analysmetod	F-värde (µg/l)	Beräknade värden		
			Kända PFAS (från PFOS LC-MS/MS-värde) (µg/l)	Okända PFAS (µg/l)	Okända över kända PFAS (%)
Startvatten	AOF	37.9	15.5	22.4	145
	EOF	19.3	15.5	3.8	25
EC-behandlad lösning	AOF	19.4	3.01	16.4	545
	EOF	16.2	3.01	13.2	439

För att göra en fluormassbalans har fluorkoncentrationerna från de kända PFAS i utgångsvattnet och den EC-behandlade lösningen beräknats utifrån LC-MS/MS-analysresultaten enligt en metod som rapporterats i litteraturen (Schultes *et al.*, 2019). För att förenkla beräkningen beräknas endast PFOS, den vanligaste och mest väl kvantifierade PFAS, som "Kända PFAS" eftersom de andra har mycket lägre koncentrationer, särskilt efter EC-behandlingen. Med LC-MS/MS finns därför 15,5 µg/L fluor i utgångsvattnet och endast 3,01 µg/L återstod efter EC-behandlingen, vilket innebär en reduktion av PFAS-koncentrationen med 12,5 µg/L avseende PFOS. Eftersom

den totala PFAS-halt som bestäms av CIC inkluderar bidrag från både kända PFAS-standarder eller riktlinjereglerade föreningar (i vårt förenklade fall endast PFOS) som reflekteras av de beräknade värdena från LC-MS/MS-analys och i princip alla andra "oidentifierade" kemiska strukturer, kan de senare beräknas utifrån skillnaderna mellan resultaten från de två metoderna. Därför är de "oidentifierade" eller "okända PFAS" i utgångsvattnet och EC-renat vatten 22,4 respektive 16,4 µg/L. Dessa värden är 145 % respektive 545 % över de "kända PFAS" (i vårt förenklade fall endast den vanligaste PFOS), uttryckt som "Okänd över kända PFAS", vilket innebär hög förekomst av okända PFAS i båda proverna. Här kan den högre andelen okända jämfört med kända PFAS efter EC-behandlingen också innebära att EC-behandlingen inte tar bort de okända PFAS:erna lika bra som PFOS så att procentkvoten mellan det mindre reducerade okända och det mer reducerade "kända" PFOS ökar. Baserat på EC-behandlingsprincipen är dessa EC-resistenta okända PFAS sannolikt kortkedjiga PFAS- eller PFAS-derivatmolekyler som inte är gynnsamma för att bilda flockar som kan avlägsnas.

6.2.2.2 EOF-analys

CIC-analys av EOF har också utförts på de lösningar som tagits längs reningsprocessen som fluorinnehåll efter SPE-extraktioner (tabell 10). Det fanns 19,3 µg/L extraherbart fluor i det förorenade startvattnet. Efter EC-behandling återstår 16,2 µg/l av dessa fluor, vilket indikerar ett visst avlägsnande (3,1 µg/l) av den totala PFAS-halten, det vill säga av alla strukturer som innehåller extraherbart fluor. I huvudsak kunde ingen fluor detekteras i den AC-behandlade lösningen och det renade vattnet efter förbränning av 0,3 ml av de anrikade extrakten efter 1250 gånger anrikning av de två lösningarna, vilket indikerar att EOF-innehållet är lägre än detektionsgränsen på ca 0,2 µg/L i utgångslösningsproverna uppmätt genom CIC-analysen. Detta är återigen i överensstämmelse med slutsatsen från LC-MS/MS-analysen att PFAS till stor del har tagits bort redan efter PAC-behandlingssteget.

Efter liknande beräkningar från fluormassbalansen utifrån LC-MS/MS-resultaten går det att se att utgångsvattnet innehåller 3,8 µg/L okända PFAS, 25 % mer än PFOS-värdet beräknat av LC-MS/MS-resultatet. EC-behandlingslösningen innehöll 13,2 µg/L okända PFAS eller 439 % över PFOS-värdet (tabell 10). Här observerades ett märkligt resultat då koncentrationen av okända PFAS "ökade" efter EC-behandlingen, från 3,8 till 13,2 µg/L. Utifrån att ovan nämnda AOF-värde av "okända PFAS" var 22,4 respektive 16,4 µg/L för de två lösningarna bedömdes att 19,3 µg/L för EOF för utgångsvattnet bakom detta beräknade 3,8 µg/L EOF "okänt PFAS" var för lågt och felaktigt. Eftersom det fanns en begränsad mängd SPE-extraherat prov som bereddes (endast 0,4 ml) vilket endast räckte för en EOF-analys (0,3 ml behövdes för varje prov), kan ett felaktigt EOF-värde ha erhållits eftersom inget dubbelprov fanns att analysera. Fler analyser behöver göras och osäkerheten i CIC-analysen behöver också utredas vidare i framtiden.

6.2.2.3 CIC-analys i allmänhet

Även om ett ”konstigt” värde från EOF-analysen erhölls och att det tyvärr saknades replikat för analysen, verkar de andra värdena från både AOF- och EOF-analyserna vara tillförlitliga eftersom de inkluderade okända PFAS-strukturerna från AOF- och EOF -analyserna liknar varandra, men med små skillnader. De generellt högre AOF än EOF-

värdena sett från antingen utgångsvattnet eller den EC-behandlade lösningen indikerar en högre PAC-adsorptionseffekt för alla fluorinnehållande strukturer än SPE-cartridge som har antagits kunna extrahera alla PFAS för LC-MS/MS-analysen. Detta skulle kunna förklara PAC-behandlingens höga effektivitet i reningsprocessen så att en PFAS-rening redan har erhållits efter PAC-processteget (se ovan).

Sammanfattningsvis är EOF- och AOF-resultaten efter CIC-analys mycket informativa och bedöms därför vara bättre än LC-MS/MS-analysen. Numera bedöms TF-analys, särskilt EOF mätt med CIC, av många som en bättre analys än LC-MS/MS (Schultes *et al.*, 2019). Det finns också en önskan att kunna täcka in alla möjliga PFAS i analyserna vilket framgår av de nya framtagna riktvärdesparametrarna. Från det nyligen släppta dricksvattendirektivet (DWD) som regleras av EU-kommissionen har man nu till exempel tänkt täcka in alla möjliga PFAS med en gräns på 500 ng/L "PFAS Totalt" i dricksvatten (European Commission, 2020). För denna "PFAS Total" bedöms CIC-analysen vara en viktig teknik som behövs nu och i framtiden utifrån behovet av att kunna analysera en hög andel oidentifierad extraherbart organisk fluor (EOF) som observerats globalt i prover från människor och miljö (Swedish Chemicals Agency, 2021). För att möta denna utveckling har det nyligen genomförts några åtgärder i Sverige av Kemikalieinspektionen på till exempel "Interlaboratory Comparison of Extractable Organofluorine (EOF)" som syftar till bland annat undersökningar av mätosäkerheten som inte bör överstiga 50 % (Swedish Chemicals Agency, 2021). På grund av begränsad projekttid har vi inte kunnat analysera osäkerheten i vår interna CIC-analys på EOF- och AOF-bestämningen.

6.2.3 Utvärdering av TOC

Vi har också systematiskt fastställt TOC-värden för lösningarna längs reningsprocessen direkt eller efter olika ytterligare behandlingar för att förstå DOC-koncentrationsförändringarna och hur de påverkas av olika behandlingar (tabell 11). PFAS bidrar också till TOC-värdena men deras koncentrationer är relativt sett mycket låga, så TOC-värdena återspeglar främst de andra DOC-ämnena som till exempel humusämnen och emulgerade oljerester som också fanns i det vatten som använts. Först sjönk de direktmätta TOC-värdena gradvis under processen, från 39,6 till 16,7 mg/L. En mycket lägre TOC-reduktion, från 39,6 till 39,1 mg/L, observeras för storskalig EC-behandling än den småskaliga EC-studien (avsnitt 4.2). Det var sannolikt återigen på grund av ofullständig flockning eller frånvaro av flockning i det storskaliga experimentet. Minskningen med cirka 20 mg/L TOC, från 39,1 till 19,0 mg/L, genom PAC-behandlingen innebär att DOC förbrukar adsorptionskapacitet på PAC. En ytterligare liten minskning, från 19,0 till 16,7 mg/L, åtföljdes av AE-behandlingen.

För det andra sänkte den extra lignin-biokol-PAC-skakningsbehandlingen TOC-värdena i processen, från 39,6, 39,1, 19,0 och 16,7 till 24,3, 15,5, 14,3 och 12,2 mg/L för startvatten, EC-behandlad lösning, PAC-behandlad lösning respektive renat vatten. PAC-steget i processen kan också ta bort PFAS effektivt vilket nämnts ovan. De TOC-haltsförändringar som observerats här innebär vidare att PAC också är mycket kapabel att ta bort andra DOC-strukturer. Från PAC-lösningen eller det renade vattnet kunde den extra PAC-skakningen endast avlägsna 4-5 mg/L TOC eftersom PAC-steget i processen redan har tagit bort det mesta (20 mg/L) av TOC.

För det tredje kunde en lignin-biokol-GAC-kolonnbehandling, på samma sätt som den extra lignin-biokol-PAC-skakningsbehandlingen, effektivt avlägsna TOC från vattnet och lösningarna. TOC-reduktionsgraden för lignin-biokol-GAC var lite högre för PAC-behandlad lösning och renat vatten eller lägre för utgångsvattnet och EC-behandlad lösning, det vill säga nära ovannämnda lignin-biokol-PAC.

För det fjärde minskade SPE-cartridgebehandlingen som utfördes för LC-MS/MS-analysen, som antas kunna extrahera alla PFAS, också TOC effektivt på samma sätt som lignin-biokol-GAC-kolonnen respektive lignin-biokol-PAC-skakningen. Detta bedöms innebära liknande kapacitet för alla tre typerna av adsorptioner eller extraktion när det gäller DOC-borttagning.

Den lägsta TOC-halten som observerades efter de olika behandlingarna från olika lösningar uppgick till 10,1-10,4 mg/L i det slutliga renade vattnet. Kvarvarande DOC vid denna nivå bedöms vara från den grupp av strukturer som är resistenta mot alla behandlingar.

Tabell 11. TOC-halter (mg/L) för olika lösningar längs reningsprocessen före och efter olika extra adsorptions- eller extraktionsbehandlingar.

	Ursprungligt PFAS-förorenat vatten	EC-behandlad lösning	PAC-behandlad lösning	Renat vatten
Före behandling	39.6	39.1	19.0	16.7
Efter adsorption av lignin-biokol-PAC skakning	24.3	15.5	14.3	12.2
Efter adsorption av lignin-biokol-GAC-kolonn	27.3	26.1	12.4	10.4
Efter SPE-cartridge	29.8	14.7	12.6	10.1

7 Slutsatser och förslag för framtida arbete

7.1 Sammanfattning

Syftet med detta projekt har varit att förbättra den nuvarande GAC-reningstekniken genom att ta fram ett nytt GAC/PAC material som är biokolsbaserat samt metodutveckla CIC-analysen (förbränningsjonkromatografianalysen) för PFAS. Målet var att ta fram effektivare reningsmetoder för PFAS samt förbättrad detektionsgrad för CIC-analysen (jämfört med LC-MS/MS-analys) och samtidigt uppnå en bättre kostnadseffektivitet.

Projektet har uppnått följande:

- Utvecklat ett ligninbaserat AC med en högre PFAS-adsorption i jämförelse med ett kommersiellt AC. Projektet har dessutom kombinerat metoden med en EC-förbehandling för att minska DOC-koncentrationen. Detta för att ytterligare förbättra effektiviteten av PFAS-rening, öka livslängden för det aktiva kolet och minska behovet -av regenerering.
- Utvecklat CIC-analysen dels som en fristående PFAS-analys, dels som en förstärkning för LC-MS/MS-analysen, och
- Utvecklat en "EC—Lignin-baserad AC"-process och CIC-analys för mer kostnadseffektiv PFAS-reningsteknik samt demonstrerat tekniken med hjälp av mycket PFAS-förorenat vatten där låga PFAS-nivåer uppnåtts efter rening, cirka 10 ng/L nivån.

7.2 Slutsatser

Följande slutsatser har kunnat dras:

- De ligninbaserade GAC och PAC som utvecklats har högre SSA än de kommersiella motsvarigheterna. Lignin-biokol-PAC visade sig ha den bästa PFAS-adsorptionshastigheten (kinetiken) och kapaciteten bland de testade sorbenterna. Detta gällde särskilt för PFBA som var den mest adsorptionsresistenta PFAS som testades. För att helt avlägsna PFBA måste en stor mängd ligninbaserad AC användas och helst behövs en efterföljande AE-adsorption.

- En optimerad EC-förbehandling, med aluminium vid pH 5,2, testades baserat på den högsta TOC-reduktionskapaciteten vilket också minskade PFAS-halterna effektivt, främst för PFOS och PFOA, som var de två vanligaste PFAS i det undersökta vattnet.

- En CIC-analysmetod har ställts upp baserat på en TOC-analysator med flera egenutvecklade instrumentinställningar. Det möjliggör optimering av olika förbränningsparametrar, såsom syreflödeshastighet och förbränningstid, för att säkerställa en fullständig PFAS-förbränning som verifieras med TOC-analys. Detta möjliggör fullständig absorption och därmed högt utbytesvärde av all fluorid som produceras. Det totala PFAS-fluorinnehållet har fastställts som både EOF och AOF inklusive både reglerade PFAS-strukturer och andra okända PFAS-strukturer. De förstärker LC-MS/MS-analysen efter beräkning av fluormassbalansen för att ge tydligare bilder av alla PFAS-strukturers innehåll och reningseffekten.

- Efter en process av "EC—PAC—AE" har det undersökta PFAS-förorenade vattnet effektivt rengjorts från 23,8 μg/L Σ_{11}PFAS till under cirka 10 ng/L nivå för PFOS, PFOA, PFBS eller PFBA.
- Sammanfattningsvis har innovativa fossilfria ligninbaserade AC:er utvecklats i projektet i kombination med innovativ EC-förbehandling för att uppnå bättre PFAS-reningseffektivitet. CIC-metoden har utvecklats som en billigare och mer lämplig analys för att inkludera okända eller oidentifierade PFAS än LC-MS/MS. En kombination av "EC—PAC—AE"-processen har demonstrerats tillsammans med CIC-analys på ett verkligt PFAS-förorenat vattenprov från Göteborg Landvetter flygplats (Swedavia) som bedöms kunna utgöra en mer kostnadseffektiv teknik.

7.3 Förslag för framtida arbete

7.3.1 Utvecklingspotential och förbättringar

Det finns mycket utvecklingspotential i både utvecklade metoder och etablerade processer, och vi har därför följande förslag för framtida arbete:

1. Förbättrad ligninbaserad AC

I princip alla beredda ligninbaserade AC saknar mesoporer som dock är viktiga för PFAS-adsorption från vattenlösning. Dessutom har alla testade AC:er visat dålig vätningsförmåga av vatten vid blandning med PFAS-lösning, särskilt vid användning av AC i GAC-form. Detta indikerar för hög hydrofobicitet av AC som bidrar till deras försämrade PFAS-adsorptionsprestanda. För ytterligare förbättring av ligninbaserad AC för PFAS-rening bör de därför skräddarsys med fler mesoporer och göras mindre hydrofoba.

2. Förbättrad adsorption av kortkedjig PFAS (i detta fall PFBA)

PFBA var den enda av de fyra testade PFAS där adsorptionen var begränsad. Det är också den sista som adsorberas/byts ut av AE när AE-kvantiteten inte är fulladdad. Det beror på PFBA:s korta kedja och dess karboxylsyragrupp (se vidare diskussion nedan). Dessutom är det så att PFBA ersätts på grund av konkurrens av de andra PFAS så att den blir den sista eller enda som återstår. PFBA:s adsorption bör förbättras och eventuell konkurrens av andra PFAS på adsorptionen för PFBA måste undersökas ytterligare.

3. Förbättrad EC-förbehandling

I det småskaliga experimentet fungerade EC bra för DOC-borttagning (vilket framgår av en betydande minskning av TOC) samt för en fullständig rening från PFOS. I experimentet i utökad skala kunde dock inte någon TOC-reduktion observeras och PFOS-reningsgraden var endast cirka 81%. Dessa skillnader relateras till en ofullständig separation av flockar eller fällningar vid behandling av den större volymen vatten. Detta bör förbättras i framtiden.

4. Förbättrad CIC-analys

Liksom LC-MS/MS och alla andra analysmetoder har CIC en viss analysosäkerhet. Den framtagna CIC-analysen saknar noggrann analys av dess osäkerhet och ett märkligt för lågt EOF-värde erhölls. Därför behöver metoden testas mer för att utvecklas vidare och kunna tillämpas praktiskt. Osäkerheten för den kommersiella LC-MS/MS bedöms också som ganska stor, med exempelvis en avvikelse på ±7,31 µg/L vid ett analysresultat på 23,8 µg/L Σ11PFAS (summa), det vill säga med upp till ±30 % avvikelse (Tabell 8). Det kan hänföras till de låga PFAS-halterna i proverna även efter den SPE-anrikning som utfördes före LC-MS/MS-analysen. Eftersom EOF-analysen använder samma PFAS-berikade prov som gjorts efter SPE-behandlingen kan osäkerheten i CIC-analysen också vara hög. Osäkerhetsminskningen skulle kunna förbättras genom utveckling av bättre PFAS-anrikning med bättre SPE-cartridge eller bättre bearbetningsprocess för att öka PFAS-koncentrationerna i de prover som används för CIC-analysen.

5. Förbättrad reningsprocess

Processen "Förorenat vatten — EC — PAC — AE" har ännu inte optimerats. För det första har stora mängder av både lignin-biokol-PAC och AE tillsats i de två sista stegen där PFAS-koncentrationen har reducerats till icke-detekterbara nivåer redan efter PAC-steget. Att summan av elva PFAS verkligen har nått <10 ng/L måste verifieras, men detta skulle vara svårt på grund av de höga detektionsgränserna för LC-MS/MS-metoden. För praktisk tillämpning måste lignin-biokol-PAC-tillsatsen minskas och optimeras baserat på kombinationen av det efterföljande AE-steget som också behöver optimeras. För det andra kan den bästa EC-behandlingen som används till stor del ta bort PFAS, särskilt den vanligaste, PFOS, på upp till 81-100%. Det finns således en möjlighet att tillämpa EC som ett huvudsteg eller till och med som en fristående process i det fall avlägsnandet av PFOS skulle vara det enda reningsmålet. För det tredje, eftersom EC, AC och AE alla effektivt skulle kunna avlägsna PFAS, bör kombinationen av dem testas med avseende på ordning och tillsatsmängder för att hitta den mest praktiska processen baserad på den förorenade vattenkompositionen.

Swedavia använder nu kommersiellt GAC och AE för att behandla det förorenade vattnet. De kunskaper som erhållits och den teknik som utvecklats i detta projekt bör användas i deras framtida arbete. Detta kräver i så fall analys av kompositionen i det ”riktiga” förorenade vattnet, av t.ex. DOC-innehåll, och en optimering utifrån deras svar på olika behandlingar som nämns i avsnitt 6.2.3 för TOC-ändringar för att upprätta en mer "provspecifik process" för praktisk tillämpning.

7.3.2 Analysmetodutveckling viktig vid kommande PFAS-regeländring

I dag är alla EU-kommissionens medlemsländer skyldiga att implementera det reviderade dricksvattendirektivet (DWD) som kommissionen offentliggjorde i januari 2021 (European Commission, 2020). Det finns två parametrar som definieras i det reviderade dricksvattendirektivet för att reglera PFAS-halten i dricksvattnet, "Summan av PFAS" och "PFAS Totalt". För det förstnämnda finns nu en gräns på 100 ng/L för summan av 20 individuella PFAS (Σ_{20}PFAS) med kolkedjelängder mellan C4 och C13 med antingen en karboxylsyra eller en sulfonsyra som funktionell grupp (vilka anges i tabell 12). För

”PFAS Totalt” anges ett gränsvärde på 500 ng/L baserat på summan av de PFAS som anses innehålla en perfluoralkylenhet med tre eller flera kolatomer (dvs. $-C_nF_{2n}^-$, $n \geqslant 3$) eller en perfluoralkyleterenhet med två eller flera kolatomer (dvs. $-C_nF_{2n}OC_mF_{2m}^-$, n och $m \geqslant 1$). Enligt direktivet (European Commission, 2020) ska kommissionen "Senast den 12 januari 2024 fastställa tekniska riktlinjer för analysmetoder för övervakning av per- och polyfluoralkylsubstanser under parametrarna ‘PFAS Total’ och ‘Summan av PFAS’, inklusive detektionsgränser, parametervärden och provtagningsfrekvens". Det finns därför ett behov av teknisk utveckling eftersom ett "parametriskt värde endast gäller när tekniska riktlinjer för övervakning av denna parameter har utvecklats" och att "medlemsstaterna sedan kan besluta att använda antingen en eller båda parametrarna, "PFAS Total" och/eller "Summan av PFAS" (European Commission, 2020).

För "Summan av PFAS" är LC-MS/MS den bästa tillgängliga metoden för analys. Det finns dock generella invändningar mot metoden som till exempel att:

- Den kommersiella analystjänst som användes i projektet inte innefattade alla de 20 enskilda PFAS (Σ_{20}PFAS), PFUnDS (perfluoroundekansulfonsyra) och PFTrDS (Perfluortrioxidsulfonsyra) saknades, vilket framgår av tabell 12.
- Den nuvarande svenska 90 ng/L-gränsen är baserad på summan av elva individuella PFAS (Σ_{11}PFAS) inklusive 6:2 FTS, men när ytterligare tio PFAS-strukturer kommer att inkluderas i den kommande Σ_{20}PFAS, kommer den dock märkligt nog att uteslutas (se tabell 12). 6:2 FTS är det vanligaste PFOS-alternativet och har använts i stor utsträckning vid galvanisering utöver produktion av brandskum i många länder under de senaste åren (Poulsen *et al.*, 2011). I vårt undersökta förorenade vatten är till exempel dess koncentration 0,728 µg/L, det vill säga rankad som den fjärde vanligaste PFAS-strukturen i detta fall (se tabell 12). Redan denna halt är högre än både de för närvarande reglerade 90 ng/L (Σ_{11}PFAS) och de kommande reglerade 100 ng/L (Σ_{20}PFAS) om den skulle inkluderas. Strukturen har tydligen inkluderats i den brandskumsreceptformulering som använts under flera år på flygplatsen. Dess förekomst i det förorenade vattnet bör inte förbises, och den bör heller inte uteslutas i den reglering av Σ_{20}PFAS som ska användas i framtiden.
- Med nuvarande LC-MS/MS finns fortfarande problem med noggrannheten för vissa PFAS-strukturer, till exempel för PFBA som nämns i avsnitt 3.4 och som beskrivs mer nedan, vilket ger kvantifieringsosäkerhet för flera olika PFAS (höga avvikelser som anges i tabell 8). För LC-MS/MS-analysen bedöms ytterligare utvecklingsbehov i enlighet med detta finnas.

Tabell 12. Jämförelse av uppmätta halter i det undersökta förorenade vattnet och dagens svenska reglering av elva PFAS och kommande EU-reglering av tjugo PFAS med hjälp av värdena (µg/L) erhållna i detta projekt med den kommersiella LC-MS/MS-analysen (- ingår ej i förordningen).

PFAS-strukturer			Svensk reglering	Kommande EC-reglering
Kedjans längd	Funktionell grupp	Förkortat namn	$_{11}$PFAS	$_{20}$PFAS
C4	Karboxylsyra	PFBA	0,165	0,165
	Sulfonsyra	PFBS	0,139	0,139
C5	Karboxylsyra	PFPeA	0,552	0,552
	Sulfonsyra	PFPeS	-	0,134
C6	Karboxylsyra	PFHxA	0,81	0,81
	Sulfonsyra	PFHxS	2,74	2,74
C7	Karboxylsyra	PFHpA	0,267	0,267
	Sulfonsyra	PFHpS	-	0,128
C8	Karboxylsyra	PFOA	0,581	0,581
	Sulfonsyra	PFOS	17,7	17,7
C9	Karboxylsyra	PFNA	0,063	0,063
	Sulfonsyra	PFNS	-	0,022
C10	Karboxylsyra	PFDA	0,018	0,018
	Sulfonsyra	PFDS	-	<0.010
C11	Karboxylsyra	PFUnDA	-	<0.010
	Sulfonsyra	PFUnDS	-	Ingår inte i analysen
C12	Karboxylsyra	PFDoDA	-	<0.010
	Sulfonsyra	PFDoDS	-	<0.025
C13	Karboxylsyra	PFTrDA	-	<0.025
	Sulfonsyra	PFTrDS	-	Ingår inte i analysen
6:2 fluortelomersulfonat		6:2 FTS	0,728	-
Summa (Σ_{11}PFAS eller Σ_{20}PFAS)			**23,8**	**23.4**

För "PFAS Totalt" bedöms CIC vara en av de lämpligaste metoderna att applicera. Det finns dock ett analysosäkerhetsproblem. Vissa åtgärder har nyligen genomförts i Sverige av Kemikalieinspektionen som syftar till att bland annat undersöka mätosäkerheten som

inte bör överstiga 50% (Swedish Chemicals Agency, 2021). Den mycket låga PFAS-koncentrationen i utgångsvattnet bedöms vara en verklig utmaning för både CIC och LC-MS/MS metoderna eftersom de använder samma SPE-extrakt för analysen. Utveckling av bättre SPE-cartridge eller SPE-behandlingsförfarande för att anrika PFAS-strukturer mer effektivt är nödvändigt eftersom ju högre PFAS-koncentration extraktet innehåller, desto mer tillförlitlig blir analysen. Dessutom är det nödvändigt att säkerställa fullständig förbränning och fullständig insamling av alla fluorider som produceras i CIC-analysen, vilket gjordes i projektet via interna modifieringar av SSM-enheten. Dock kontrollerades aldrig osäkerheten i den interna utrustningen eller metoden.

7.3.3 Utmaningen med PFAS-strukturen PFBA

PFBA har i detta projekt visat sig vara den mest problematiska PFAS bland fyra testade PFAS för både adsorption och analys. PFBA tillhör "Kortkedjiga PFAS" som är de stora utmaningarna för PFAS-förorenat vatten främst eftersom konventionell adsorption, jonbyte och membranfiltrering är mindre effektiva för att avlägsna dem än de långkedjiga homologerna (Li *et al.*, 2020). Å andra sidan är de mer utbredda, mer persistenta och mobila i vattensystemen. Per definition avser "kortkedjiga PFAS" PFAS med mindre än sju kolatomer och en karboxylsyragrupp (kallade PFCAs) och PFAS med mindre än sex kolatomer och en sulfonsyragrupp (kallade PFSAs) (Li *et al.*, 2020). I praktiken är de så svåra att ta bort kostnadseffektivt att även en sådan kommentar som "Vi kan inte rena vatten från kortkedjiga PFAS" nyligen har gjorts av seniortoxikolog Dr. Anna Lennquist från Chemsec (International Chemical Secretariat)(International chemical secretariat, 2021). Även om det testade lignin-biokol-PAC i den här studien är det bästa bland alla testade AC:er för PFBA-adsorptionen, är adsorptionen fortfarande ganska dålig så antingen krävs en stor PAC-mängd eller ett efterföljande AE-steg för att reducera PFBA ytterligare. Som redan diskuterats ovan kommer ytterligare utveckling eller optimering av PFBA-adsorption att behövas.

Det finns en allmän regel att PFAS-adsorptionen med AC ökar med ökande kolkedjelängd och PFSA är mer hydrofob och därmed lättare adsorberad än sin PFCA-motsvarighet med samma koltal (Li *et al.*, 2020). I detta sammanhang är PFBA den mest resistenta PFAS bland de elva PFAS som regleras idag i Sverige och de tjugo PFAS som regleras i EU eftersom strukturen har den kortaste kolkedjan med en karboxylsyrafunktionell grupp (tabell 12). Därför skulle ren PFBA-standard kunna användas som indikator för att utvärdera den allmänna PFAS-adsorptionseffektiviteten med AC. Om PFBA kunde elimineras skulle alla andra reglerade PFAS i ett förorenat vatten också kunna elimineras under behandlingen. Enligt Ref. (Li *et al.*, 2020) skulle PFAS-adsorptionen av AC kunna förbättras genom modifiering av AC-ytan, genom en kombination av andra kolhaltiga material med AC och en tillsats av vissa katjoner. Utifrån våra resultat kan vissa DOC-strukturer i det förorenade vattnet hjälpa till med PFAS-adsorptionskinetiken (se avsnitt 4.4). För undersökning av PFAS-adsorption kan den mycket informativa SEM-EDS-analysen som illusterades (avsnitt 3.3) i detta projekt också rekommenderas.

När det gäller PFBA-analys har LC-MS/MS-metoden visat sig sakna noggrannhet utöver de generellt höga PFAS-kvantifieringsosäkerheter som diskuterats ovan. I LC-MS/MS-analysen följs vanligtvis två fragmenteringsvägar för varje PFAS, en för kvantifiering

(markerad med Q) och en annan för identifieringssäkring (markerad med I) i figur 14 i avsnitt 6.2.1. PFBA-analysen saknar dock den andra fragmenteringsvägen för identifiering/verifiering. Därför observerades falsk PFBA-koncentrationsökning efter genomförande av AE-adsorption som indikerar att något ämne förekommer i vårt prov som stör analysen eller osäkerheten i analysmetoden vilket diskuteras i avsnitt 3.4. För att förbättra extraktionseffektiviteten för SPE som också nämnts ovan och för att förstärka LC-MS/MS-analysen skulle dessutom en annan typ av analys, såsom GC-MS, också vara nödvändig i framtida studier för att bättre kunna analysera PFBA, särskilt när man använder PFBA som en indikator för PFAS-absorptionen som också diskuterats ovan.

8 Tack

Författarna vill särskilt tacka Lars Norberg, Erika Back och Sofia Regnell Andersson från RISE Innventia AB för utvärdering av PFAS standard-adsorptionen, syrekolvsförbränning respektive SEM-EDS samt en del av TOC-analysexperimentet.

Referenser

Ahmed, M. B. *et al.* (2020) 'Advanced treatment technologies efficacies and mechanism of per- and poly-fluoroalkyl substances removal from water', *Process Safety and Environmental Protection*, 136, pp. 1–14. doi: 10.1016/j.psep.2020.01.005.

Barreca, S. *et al.* (2018) 'Online Solid-Phase Extraction LC-MS/MS: A Rapid and Valid Method for the Determination of Perfluorinated Compounds at Sub ng·L-1 Level in Natural Water', *Journal of Chemistry*, 2018, p. 3780825. doi: 10.1155/2018/3780825.

Belkouteb, N. *et al.* (2020) 'Removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in a full-scale drinking water treatment plant: Long-term performance of granular activated carbon (GAC) and influence of flow-rate', *Water Research*, 182, p. 115913. doi: 10.1016/j.watres.2020.115913.

Chen, W. *et al.* (2017) 'Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on polyacrylonitrile fiber-derived activated carbon fibers: In comparison with activated carbon', *RSC Advances*, 7(2), pp. 927–938. doi: 10.1039/c6ra25230c.

Cousins, I. T. *et al.* (2016) 'The precautionary principle and chemicals management: The example of perfluoroalkyl acids in groundwater', *Environment International*, 94, pp. 331–340. doi: 10.1016/j.envint.2016.04.044.

Craig Patterson, Jonathan Burkhardt, Donald Schupp, E. Radha Krishnan, Stephen Dyment, Steven Merritt, Lawrence Zintek, D. K. (2019) 'Effectiveness of point-of-use/point-of-entry systems to remove per- and polyfluoroalkyl substances from drinking water', *Water Sci*, 1(2), pp. 1–12. doi: 10.1002/aws2.1131.Submit.

Dixit, F. *et al.* (2021) 'PFAS and DOM removal using an organic scavenger and PFAS-specific resin: Trade-off between regeneration and faster kinetics', *Science of the Total Environment*, 754, p. 142107. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142107.

European Commission (2020) *Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the quality of water intended for human consumption*. Available at: https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj.

Franke, V. *et al.* (2019) 'Efficient removal of per- And polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: Nanofiltration combined with active carbon or anion exchange', *Environmental Science: Water Research and Technology*, 5(11), pp. 1836–1843. doi: 10.1039/c9ew00286c.

Gagliano, E. *et al.* (2020) 'Removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption: Role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration', *Water Research*, 171, p. 115381. doi: 10.1016/j.watres.2019.115381.

Gobelius, L. *et al.* (2018) 'Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Swedish Groundwater and Surface Water: Implications for Environmental Quality Standards and Drinking Water Guidelines', *Environmental Science and Technology*, 52(7), pp. 4340–4349. doi: 10.1021/acs.est.7b05718.

Hansson, K., K. Pütz, and R. V. (2020) *Kvantifiering av PFASemissioner från kosmetiska produkter*. Available at: https://www.ivl.se/download/18.76f7d594170e40598b01bb/1584605955289/C475.pdf.

Hem & Hyra (2019) *Höga halter PFAS kräver dyra kolfilter.* Available at: https://www.hemhyra.se/nyheter/halmstad-hoga-halter-pfas-kraver-dyra-kolfilter/.

Herkert, N. J. *et al.* (2020) 'Assessing the effectiveness of point-of-use residential drinking water filters for perfluoroalkyl substances (pfass)', *Environmental Science and Technology Letters*, 7(3), pp. 178–184. doi: 10.1021/acs.estlett.0c00004.

International chemical secretariat (2021) *EU puts 200 PFAS out of business – but thousands remain*. Available at: https://chemsec.org/eu-puts-200-pfas-out-of-business-but-thousands-remain/.

Kothawala, D. N. *et al.* (2017) 'Influence of dissolved organic matter concentration and composition on the removal efficiency of perfluoroalkyl substances (PFASs) during drinking water treatment', *Water Research*, 121, pp. 320–328. doi: 10.1016/j.watres.2017.05.047.

Li, F. *et al.* (2020) 'Short-chain per- and polyfluoroalkyl substances in aquatic systems: Occurrence, impacts and treatment', *Chemical Engineering Journal*, 380(June 2019). doi: 10.1016/j.cej.2019.122506.

Lin, H. *et al.* (2015) 'Efficient Sorption and Removal of Per fl uoroalkyl Acids (PFAAs) from Aqueous Solution by Metal Hydroxides Generated in Situ by Electrocoagulation', *Environmental Science and Technology*, 49, pp. 10562–10569. doi: 10.1021/acs.est.5b02092.

Livsmedelsverket (2016) 'Risker vid förorening av dricksvatten med PFAS', *Riskhateringesrapport*, p. 7.

McCleaf, P. *et al.* (2017) 'Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests', *Water Research*, 120, pp. 77–87. doi: 10.1016/j.watres.2017.04.057.

McDonough, C. A., Guelfo, J. L. and Higgins, C. P. (2019) 'Measuring total PFASs in water: The tradeoff between selectivity and inclusivity', *Current Opinion in Environmental Science and Health*, 7, pp. 13–18. doi: 10.1016/j.coesh.2018.08.005.

Miyake, Y., Yamashita, N., Rostkowski, P., *et al.* (2007) 'Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water', *Journal of Chromatography A*, 1143(1–2), pp. 98–104. doi: 10.1016/j.chroma.2006.12.071.

Miyake, Y., Yamashita, N., So, M. K., *et al.* (2007) 'Trace analysis of total fluorine in human blood using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach for the determination of known and unknown organofluorine compounds', *Journal of Chromatography A*, 1154(1–2), pp. 214–221. doi: 10.1016/j.chroma.2007.03.084.

Murray, C. C. *et al.* (2019) 'Removal of per- and polyfluoroalkyl substances using super-fine powder activated carbon and ceramic membrane filtration', *Journal of Hazardous Materials*, 366(June 2018), pp. 160–168. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.11.050.

Naturvårdsverket (2019) *Vägledning om att riskbedöma och åtgärda PFAS-föroreningar inom förorenade områden*. Available at: https://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer6400/978-91-620-6871-4.pdf?pid=24088.

OECD (2018) *Toward a new comprehensive global database of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs): Summary Report on Updating the OECD 2007 List of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)*, *Series on Risk Management*. Available at: http://www.oecd.org/officialdocuments/publicdisplaydocumentpdf/?cote=ENV-JM-MONO(2018)7&doclanguage=en.

Poulsen, P. B. *et al.* (2011) 'Substitution of PFOS for use in non-decorative hard chrome plating', *Danish Environmental Protection Agency*, (1371). Available at: http://www2.mst.dk/udgiv/publications/2011/06/978-87-92779-10-6.pdf.

Rahman, M. F., Peldszus, S. and Anderson, W. B. (2014) 'Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A

review', *Water Research*, 50, pp. 318–340. doi: 10.1016/j.watres.2013.10.045.

Schultes, L. *et al.* (2019) 'Total Fluorine Measurements in Food Packaging: How Do Current Methods Perform?', *Environmental Science and Technology Letters*, 6(2), pp. 73–78. doi: 10.1021/acs.estlett.8b00700.

Sörengård, M., Kleja, D. B. and Ahrens, L. (2019) 'Stabilization and solidification remediation of soil contaminated with poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs)', *Journal of Hazardous Materials*, 367(December 2018), pp. 639–646. doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.01.005.

Swedish Chemicals Agency (2006) *Perfluorinated substances and their uses in Sweden.* Available at: https://www.kemi.se/global/rapporter/2006/rapport-7-06.pdf.

Swedish Chemicals Agency (2021) 'PM 5-21 Interlaboratory Comparison of Extractable Organofluorine (EOF) analysis of water, effluent and sludge'.

Taniyasu, S. *et al.* (2005) 'Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acids, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota', *Journal of Chromatography A*, 1093(1–2), pp. 89–97. doi: 10.1016/j.chroma.2005.07.053.

The Baltic Marine Environment Protection Commission (2020) *Guideline on the determination of Perfluoroalkylated substances (PFAS) in seawater.* Available at: http://www.helcom.fi/Lists/Publications/Guideline on the determination of Perfluoroalkylated substances (PFAS) in seawater.pdf.

Vierke, L. *et al.* (2012) 'Perfluorooctanoic acid (PFOA)-main concerns and regulatory developments in Europe from an environmental point of view', *Environmental Sciences Europe*, 24(5), pp. 1–11. doi: 10.1186/2190-4715-24-16.

Vu, C. T. and Wu, T. (2020) 'Recent progress in adsorptive removal of per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) from water/wastewater', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(0), pp. 1–40. doi: 10.1080/10643389.2020.1816125.

Wang, J. *et al.* (2021) 'Quantification of per- and polyfluoroalkyl substances with a modified total organic carbon analyzer and ion chromatography', *AWWA Water Science*, 3(4), pp. 1–11. doi: 10.1002/aws2.1235.

Xiao, X. *et al.* (2017) 'Sorption of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) Relevant to Aqueous Film-Forming Foam (AFFF)-Impacted Groundwater by Biochars and Activated Carbon', *Environmental Science and Technology*, 51(11), pp. 6342–6351. doi: 10.1021/acs.est.7b00970.

Zimmer, M., Oltersdorf, A. and Rentsch, J. (2009) 'Online process control of acidic texturisation baths with ion chromatography', *Talanta*, 80(2), pp. 499–503. doi: 10.1016/j.talanta.2009.07.019.

STATENS
GEOTEKNISKA
INSTITUT

Statens geotekniska institut

581 93 Linköping

www.sgi.se

E post: sgi@sgi.se

Växeln: 013–20 18 00