

Hur kan PFAS-ämnen avlägsnas i vattenverken?

En granskning av nya och
befintliga vattenreningstekniker

Vera Franke

Philip McCleaf

Karin Wiberg

Lutz Ahrens



Svenskt Vatten Utveckling

Svenskt Vatten Utveckling (SVU) är kommunernas eget FoU-program om kommunal VA-teknik. Programmet finansieras i sin helhet av kommunerna. Programmet lägger tonvikten på tillämpad forskning och utveckling inom det kommunala VA-området. Projekt bedrivs inom hela det VA-tekniska fältet under huvudrubrikerna:

Dricksvatten
Röret & Klimat
Avlopp & Miljö
Management

SVU styrs av en kommitté, som utses av styrelsen för Svenskt Vatten AB. För närvarande har kommittén följande sammansättning:

Anna Linusson, Ordförande
Daniel Hellström, Utvecklingsledare
Lena Blom
Tove Göthner
Bertil Johansson
Johan Olanders
Lisa Osterman
Petra Viklund
Hans Bertil Wittgren
Carl-Olof Zetterman

Svenskt Vatten
Svenskt Vatten
Kretslopp och vatten, Göteborgs Stad
Sveriges Kommuner och Landsting
Norrwater
Ovanåkers kommun
Örebro kommun
Luleå kommun
Sweden Water Research/VA SYD
SYVAB

Författarna är ensamt ansvariga för rapportens innehåll, varför detta ej kan åberopas såsom representerande Svenskt Vattens ståndpunkt.

Svenskt Vatten Utveckling
Svenskt Vatten AB
Box 14057
167 14 Bromma
Tfn 08-506 002 00
Fax 08-506 002 10
svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se
Svenskt Vatten AB är servicebolag till föreningen Svenskt Vatten.

Rapportens titel:	Hur kan PFAS-ämnen avlägsnas i vattenverken? En granskning av nya och befintliga vattenreningstekniker
Title of the report:	Removal of per- and polyfluoro alkyl substances (PFASs) in drinking water: review of treatment techniques and their practical application
Författare:	Vera Franke, Sveriges Lantbruksuniversitet, Philip McCleaf, Uppsala Vatten och Avfall AB, Karin Wiberg, Sveriges Lantbruksuniversitet, Lutz Ahrens, Sveriges Lantbruksuniversitet
Rapportnummer:	2017-20
Antal sidor:	62
Sammandrag:	PFAS-ämnen är globalt spridda fluorkemikaler som är ett växande hot mot människors hälsa. De är extremt svårnedbrytbara, kan ansamlas i levande organismer och kan vara giftiga. Hur kan PFAS-ämnena avlägsnas i vattenverken? Rapporten redovisar en omfattande litteraturgenomgång av både nuvarande och nya reningsmetoder, och bedömer deras reningseffektivitet, kostnader och energibehov.
Abstract:	PFAS globally spread environmental pollutants, which are highly persistent, toxic and bioaccumulative. A comprehensive literature study has been conducted, that evaluates conventional and new, promising drinking water treatment techniques. The report discusses their practical application and their efficiency to remove PFAS.
Sökord:	Högfluorerade ämne, PFAS-ämnen, PFAS, kemiska risker, reningsmetoder, dricksvatten
Keywords:	Perfluoro alkyl substances, polyfluoro alkyl substances, PFAS, chemical risks, treatment techniques, drinking water
Målgrupper:	Processingenjörer inom dricksvatten
Omslagsbild:	Krzysztof Puszczynski - Stock Snap
Rapport:	Finns att hämta hem som PDF-fil från Svenskt Vattens hemsida www.svensktvatten.se
Utgivningsår:	2017
Utgivare:	Svenskt Vatten AB © Svenskt Vatten AB
Om projektet	
Projektnummer:	SVU 17-102
Projektets namn:	Per- och polyfluoralkylerade ämne (PFAS) i dricksvatten, reningsmetoder och praktisk tillämpning
Projektets finansiering:	Svenskt Vatten Utveckling

Förord

I denna rapport sammanfattas nuvarande och nya behandlingstekniker för poly- och perfluoralkylämnen (PFAS) i dricksvatten. En omfattande litteraturstudie har genomförts med fokus på vetenskapliga publikationer som utvärderar tekniker som används i Sverige och i andra länder. Även nya, lovande tekniker som kan vara av värde för framtida dricksvattenbehandling diskuteras i rapporten.

Studien har genomförts av Vera Franke från Sveriges lantbruksuniversitet (SLU), tillsammans med Lutz Ahrens och Karin Wiberg från SLU och Philip McCleaf från Uppsala Vatten. Översättningen till svenska gjordes av Stefan Lines från Code Lines.

Uppsala, september 2017

Vera Franke, doktorand, Sveriges lantbruksuniversitet

Innehåll

Sammanfattning	6
Summary.....	7
Lista med förkortningar.....	8
1 Inledning.....	10
1.1 Syfte.....	10
1.2 Avgränsningar.....	10
2 Bakgrund	12
2.1 Vad är PFAS-ämnen och var kommer de ifrån?	12
2.2 Hur hamnar PFAS-ämnen i dricksvatten?	16
2.3 Varför bör vi vara oroliga? Hälsoeffekter och internationella riktlinjer.....	16
3 Reningsmetoder	19
3.1 Avlägsnande av PFAS-ämnen med konventionell vattenrening	20
3.2 Fysikaliska separationsprocesser.....	20
3.3 Kemiska omvandlingsprocesser	31
Sammanfattning och slutsatser	42
Referenser	44

Sammanfattning

PFAS-ämnen är globalt spridda fluorkemikalier som är ett växande hot mot människors hälsa. De är extremt svårnedbrytbara, kan ansamlas i levande organismer och kan vara giftiga. Hur kan PFAS-ämnena avlägsnas i vattenverken? Rapporten redovisar en omfattande litteraturgenomgång av både nuvarande och nya reningsmetoder, och bedömer deras reningseffektivitet, kostnader och energibehov.

PFAS-ämnen används bland annat i teflonpannor, vattenavstötande textilbeläggningar samt i brandskyddsmedel som släpps direkt ut i miljön. Ämnena är tillräckligt rörliga för att de ska kunna läcka ut från marken och förorena dricksvattentäkter. Därför är det viktigt att hitta reningsmetoder som kan avlägsna PFAS-ämnen i vattenverken. Rapportförfattarna på Sveriges lantbruksuniversitet och Uppsala Vatten har gått igenom ett stort antal metoder som bygger dels på nedbrytning, dels på fysisk separation av PFAS-ämnen. De drar slutsatsen att det inte går att avlägsna PFAS-ämnen med dagens vanligaste reningsmetoder som sandfiltrering, koagulering, UV-strålning och ozonering. Däremot har filter med granulärt (kornformigt) aktivt kol visat sig vara ett effektivt sätt att avlägsna PFAS-ämnen i konventionella fullskaliga reningsverk, men bara om kolet är färskt eller nyligen har blivit regenererat. Andra välfungerande metoder som har använts i fullskala är filtrering via jonbyte eller med membran under högt tryck, både nanofiltrering och omvänd osmos.

I småskaliga försök har också adsorptionsmaterial som kolnanorör och nya anjonbytare uppvisat hög förmåga att avlägsna PFAS-ämnen. För samtliga metoder som bygger på fysisk separation gäller att regenereringsutsläpp och restvätska med PFAS-ämnen måste hanteras på ett effektivt sätt. Det diskuteras exempelvis att kolfilter och jonbytarmassa kan lämnas till förbränning som leder till att PFAS-ämnena bryts ner.

Reningsmetoder som används i dag och bygger på nedbrytning är till exempel oxidation med ozon eller UV-ljus. Sådana metoder klarar inte att avlägsna PFAS-ämnen. Däremot finns det nya nedbrytningsmetoder som har fungerat väl, till exempel elektrokemisk och sonokemisk vattenrening. Men det behövs mer forskning för att säkerställa att de här metoderna går att genomföra tekniskt till en rimlig kostnad och att deras reningsförmåga är tillräckligt hög vid användning i fullskala.

Troligen kan ingen enskild metod avlägsna PFAS-ämnen i dagens vattenverk, utan det kan komma att behövas en kombination av flera reningsmetoder. Exempelvis kan membranfiltrering vara ett bra alternativ i vattenverk som får in höga PFAS-koncentrationer, förutsatt att den kopplas till en effektiv nedbrytningsmetod för behandling av det koncentrat av PFAS-ämnen som uppstår. Många fler kombinationsalternativ är tänkbara och behöver testas i fullskala. Arbetet med att utveckla metoder som kan användas i praktiken måste fortsätta. Dagens bristfälliga kunskapsläge gör det problematiskt att ta beslut om förändrade reningsprocesser i vattenverken.

Summary

Per- and polyfluoro alkylsubstances (PFASs) are man-made fluorochemicals that have been produced extensively for several decades. They are of increasing environmental concern due to their persistency, their ability to bioaccumulate and their potential toxicity. Uptake from drinking water can pose an important exposure route for humans living in contaminated drinking water source areas. This report gives an overview of problems that are faced in drinking water production concerning PFAS removal. Currently applied and novel treatment techniques were reviewed with regard to their PFAS removal efficiency. In general, currently applied drinking water treatment techniques such as sand filtration, coagulation, UV radiation or ozonation are not efficient to remove PFASs. Filtration through fresh granular activated carbon (GAC) filters has been shown to remove PFASs efficiently in conventional full-scale treatment plants. Most GAC types, however, show rather short break-through times for shorter-chain PFASs. Further successful methods applied in full-scale include ion exchange and high pressure membrane filtration. Various synthetic adsorption materials like carbon nanotubes and novel anion exchange resins have shown high PFAS adsorption capacities in small-scale trials. Successful novel destructive methods include electrochemical as well as plasma-based, photocatalytic and sonochemical treatment. More research is needed to prove their technical feasibility and removal efficiency in full-scale applications.

Lista med förkortningar

Förkortning	Innebörd
6:2 Cl-PFESA	Klorerad polyfluoralkyleter-sulfonsyra
6:2 FTSA	6:2 fluortelomer-sulfonsyra
AC	Aktivt kol
ACF	Aktiva kolfibrer
AFFF	Vattenbaserat filmbildande skum
AIX	Anjonbyte
AOPs	Avancerade oxidationsprocesser
BAC	Biologiskt aktivt kol
BDD	Borimpregnerad diamant
BV	Bäddvolym
CIC	Förbränningsjonkromatografi
CNT	Kol-nanorör
DAF	Flotation med upplöst luft
DOC	Upplöst organiskt kol
DOM	Upplöst organiskt material
EBCT	Kontakttid
ECOHR	Enzymkatalyserad oxidativ humifisering
EFSA	Europeiska myndigheten för livsmedelssäkerhet
EO	Elektrokemisk oxidation
Et-FOSA	N-etyl-perfluoroktansulfonamid
Et-FOSE	N-etyl-perfluoroktansulfonamidetanol
FASAA _s	Perfluorerade alkylsulfonamid-ättiksyror
FASAs	Perfluorerade alkylsulfonamider
FASE _s	Perfluorerade sulfonamidalkoholer
FOSA	Perfluoroktansulfonamid
FTSA _s	Fluortelomersulfonater
FTOH _s	Fluortelomeralkoholer
GAC	Granulärt aktivt kol
HDTMAB	Hexadecyltrimetylammoniumbromid
HMS	Hexagonal mesoporös kiseldioxid
IAEA	Internationella atomenergiorganet
MIEX	Magnetisk jonbyte
MIP	Molekylärt präglade polymerer
MWCO	Molekylviktsgräns
n:2 Cl-PFESA _s	Klorerade polyfluoralkyleter-sulfonsyror
n:2 FTAL _s	n:2 mättade fluortelomeraldehyder
n:2 FTCA _s	n:2 fluortelomersyror
n:2 FTUAL _s	n:2 omättade fluortelomeraldehyder
n:2 FTUCA _s	n:2 omättade fluorotelomersyror
n:2 FTXX	Fluortelomerer
NF	Nanofiltrering
NOM	Naturligt organiskt material

Förkortning	Innebörd
NPOC	Icke-rensningsbart organiskt kol
OC	Organiskt kol
OECD	Organisationen för ekonomiskt samarbete och utveckling
PAC	Aktivt kolpulver
PAHs	Polycykliska aromatiska kolväten
PAPs	Polyfluoralkylfosfatestrar
PCBs	Polyklorerade bifenyler
PFAAs	Perfluorerade alkylsyror
PFASs	Poly- och perfluoralkylämnen
PFBA	Perfluorbutansyra
PFBS	Perfluorbutansulfonat
PFCAs	Perfluorkarboxylsyror
PFDA	Perfluordekansyra
PFHxS	Perfluorhexansulfonsyra
PFNA	Perfluorononansyra
PFOA	Perfluoroktansyra
PFOS	Perfluoroktansulfonsyra
PFPeA	Perfluorpentansyra
PFPA	Perfluorfosforsyror
PFPIAs	Perfluorfosfinsyror
PFSA	Perfluorsulfonsyror
PFSIAs	Perfluoralkylsulfinsyror
diPAPs	Polyfluoralkylfosfat-diestrar
POPs	Beständiga organiska föroreningar
RO	Omvänd osmos
ScisoR®	Smart kombinerad in-situ-oxidation- och reduktion
SGI	Statens geotekniska institut
TDI	Tolerabelt dagligt intag
TOPA	Analys av oxiderbara prekursorer
UF	Ultrafiltrering
USEPA	USA:s federala miljöskyddsmyndighet
VUV	Vakuum-UV

1 Inledning

Poly- och perfluoralkylämnen (PFAS-ämnen) omfattar många olika syntetiska fluorkemikalier som framställts i stor omfattning sedan 1950 (Kissa, 2001). Eftersom de används i kommersiella produkter som Teflon-pannor, smuts- och vattenavstötande textilbeläggningar samt matförpackningar skulle vår vardag utan PFAS-ämnen definitivt se annorlunda ut. Dessa kemikalier är extremt stabila och kan vara giftiga och bioackumulerande. Därför är de ett hot mot både miljön och människors hälsa. Vattenbaserat filmbildande skum (AFFF), som används som brandsläckningsvätska, innehåller PFAS-ämnen och släpps ut direkt i miljön. PFAS-ämnena är tillräckligt rörliga i mark för att de ska kunna mobiliseras, dvs. läcka ut från marken och förorena grundvatten, dricksvattenkällor och områden där livsmedelsproduktion sker (KemI, 2015). De flesta befintliga vattenreningsmetoder är inte tillräckligt effektiva för att avlägsna PFAS-ämnen från vatten (Rahman et al., 2014; Appleman et al., 2014). Nyligen regenererade filter med granulärt aktivt kol (GAC) betraktas som ett förhållandevis billigt adsorptionsmaterial för många olika PFAS-ämnen. Eftersom GAC-filter i regel har installerats för att avlägsna ämnen som ger upphov till smak och lukt används filtren under lång tid, vilket leder till att mättnadspunkten för de flesta PFAS-ämnen överskrids och att genombrott av PFAS sker. Andra välfungerande reningsmetoder består av filtrering med membran (dvs. nanofiltrering eller omvänd osmos) och anjonbytare (AIX) (Appleman et al., 2014).

1.1 Syfte

PFAS-ämnen i dricksvatten kan utgöra en väsentlig exponeringskälla för människor, och en stor mängd av dessa ämnen kan inte avlägsnas med befintliga vattenreningsmetoder. Syftet med detta projekt har varit att insamla fakta för att inventera befintliga vattenreningsmetoder och granska hur effektiva de är i att avlägsna PFAS-ämnen från dricksvatten. En omfattande litteraturstudie har genomförts med fokus på metoder som för närvarande används i Sverige och andra länder. Dessutom presenteras nya lovande metoder som inom en snar framtid eventuellt kan användas inom vattenrening. Slutligen görs även en bedömning av reningsmetodernas socioekonomiska aspekter, så som kostnad och energiförbrukning.

1.2 Avgränsningar

Även om det finns flera olika sätt att avlägsna och/eller bryta ner PFAS-ämnen i vatten är det fortfarande mycket svårt att rena förorenat vatten. Även om de generella mekanismerna bakom detta har kartlagts i laboratoriestudier har inte utvecklingen av gångbara metoder som kan tillämpas i industriell skala kommit tillräckligt långt (Espana et al., 2015). Denna

rapport ger en översikt av hur effektiva befintliga metoder är på att avlägsna PFAS-ämnen från dricksvatten. Dessutom diskuteras lovande metoder som granskats i laboratorie- eller pilotstudier, med tonvikt på hur gångbara de är för att tillämpa i stor skala. Effektiviteten för en viss PFAS-reningsmetod samt reningskostnad och energibehov beror på olika faktorer, så som vattenkvalitet, storlek på reningsverk och halten av PFAS-ämnen. Sammanställningen av reningsmetoders förmåga att avlägsna PFAS och möjlighet att genomföras i stor skala som gjorts inom ramen för detta projekt (Tabell 3.2) har därför begränsats till en kvalitativ uppskattning.

2 Bakgrund

2.1 Vad är PFAS-ämnena och var kommer de ifrån?

PFAS-ämnena är extremt beständiga kemikalier som är resistenta mot nedbrytning i miljön. Bindningen mellan kol och fluor (C-F) är den starkaste kemiska bindningen mellan två atomer som man känner till, och hittills har inga biotiska eller abiotiska processer hittats som kan bryta ner PFAS-ämnena i miljön (Lemal, 2004; Merino et al., 2016). PFAS-ämnena som förekommer i vatten består generellt sett av en fullständigt (prefix: per) eller delvis (prefix: poly) fluorerad kolkedja i ena ändan och en polär funktionell grupp i den andra (se även Tabell 2.1). Huvudgruppen är hydrofil (polär) medan den fluorerade kolsvansen är vattenskyende (hydrofob; icke-polär; Ahrens och Bundschuh, 2014). I likhet med rengöringsmedel är PFAS-ämnena ytaktiva ämnen som tenderar att ansamlas i hydrofoba material, så som organiska material eller provtagningsbehållare. Vissa polära funktionella grupper ökar vattenlösligheten extra mycket. PFAS-ämnena med en funktionell grupp som kan avge en väteatom, t.ex. karboxyl- eller sulfonsyror, uppträder vanligtvis i sin anjoniska, dvs. negativt laddade form under normala miljöförhållanden (Jackson, 2013; Ahrens, 2011).

PFAS-ämnenas unika fysikalisk-kemiska egenskaper gör att de passar utmärkt i olika industri- och konsumtionsapplikationer, t.ex.:

- vatten, smuts- och fettavstötande ytor på mattor, möbler, läder och textilier, t.ex. utomhuskläder
- vidhäftningsfria kokkärl
- fettavvisande matförpackningar, t.ex. popcornlådor och restaurangförpackningar för hämtmat
- produkter från pappers- och färgframställning
- metallbelägnings- och halvledarindustrin samt i hydrauliska vätskor
- skidvalla
- brandbekämpningsmedel (vattenbaserat filmbildande skum; AFFF)

De vanligaste PFAS-ämnena är perfluoroktansulfonsyra (PFOS) och perfluoroktansyra (PFOA), men det finns många andra ämnen som ofta förekommer i tekniska blandningar, se Tabell 2.2. På den globala marknaden finns mer än 4 000 olika typer av PFAS-ämnena, och trots nationella riktlinjer och restriktioner som begränsar användningen ligger produktionen kvar på höga nivåer över hela världen (KemI, 2015). Som exempel kan nämnas att mängden PFOA och tillhörande salter som importeras in i EU uppskattas till över 1 000 ton. Dessutom uppskattas det att över 1000 ton framställs inom EU (KemI, 2015). Vidare ökar produktionen av andra PFAS-ämnena, framför allt prekursorer (föregångsämnen) och ämnen med korta kedjor (Prevedouros et al., 2006; Ahrens och Bundschuh, 2014).

2.1.1 Förklaring av nomenklatur: Hur kategoriseras PFAS-ämnena?

Ett flertal olika sätt att skilja på stora grupper med PFAS-ämnena har föreslagits. Den vedertagna nomenklaturen har definierats av Buck et al. (2011)

och används i denna rapport. Avsnittet nedan ger en överblick av indelningen baserat på olika egenskaper. Varje ämne beskrivs i Tabell 2.1.

PFAS-ämnen med långa och korta kedjor. PFAS-ämnen delas ofta upp efter kolkedjelängd. Långa kedjor avser perfluorerade karboxylsyror (PFCA) med kolkedjor som är längre än 8 (dvs upp till och med PFOA) och perfluorsulfonsyror (PFSA) med kolkedjor som är längre eller lika med C6 (dvs upp till och med perfluorhexansulfonsyra (PFHxS) och PFOS) enligt OECD:s definition (2017). Derivat med 8 perfluorerade kolatomer förekommer generellt sett i högre utsträckning i miljön än de med andra kedjelängder. Däremot har det nyligen förekommit rapporter om ämnen med 4C^F-atomer (Buck et al., 2011). I vissa fall har även liknande nivåer av perfluoroktansulfonamid (FOSA) uppmäts i ytvatten (Ahrens et al., 2009b; Busch et al., 2010).

Linjära och grenade PFAS-ämnen. Beroende på framställningsprocess kan kolkedjelängden hos PFAS-ämnen antingen vara linjär eller grenad, vilket innebär att antalet atomer i molekylerna är detsamma, men att de har olika struktur (se två exempel i Tabell 2.1, vilket motsvarar grenade PFOA- respektive PFOS-ämnen). Beroende på struktur kan isomerer uppvisa olika fördelnings- och adsorptionsegenskaper, eller följa olika kemiska reaktionsmönster. Detta bör beaktas både när nya reningsmetoder utvecklas och när PFAS-ämnen analyseras. PFAS används oftast i tekniska blandningar, vilket innebär att både grenade och linjära isomerer med fluorerade kedjor med varierande längd förekommer i miljön.

PFAS-prekursorer. Prekursorer avser ämnen som kan brytas ner till mer beständiga slutprodukter, t.ex. PFCA- eller PFSA-ämnen. Definitionen av prekursorer avser vanligen en begränsning till endast de ämnen som bryts ner till PFCA- och PFSA-ämnen med långa kedjor.

Uppdelning efter funktionell grupp. I forskningsvärlden delas PFAS-ämnen generellt sett upp efter funktionell grupp. Följande undergrupper har definierats: perfluorerade alkylsyror (PFAA), sulfonamiderivat och fluorortelomerbaserade ämnen. Vissa av de mest studerade PFAS-ämnena tillhör gruppen PFAA. Inom vattenmiljön är anjon-formerna av PFCA- och PFSA-ämnen samt perfluoralkylsulfinsyror (PFSIA), perfluorfosforsyror (PFPA) och perfluorfosfinsyror (PFPIA) relevanta (se även Tabell 2.2, Ahrens och Bundschuh, 2014; Buck et al., 2011).

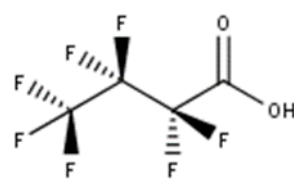
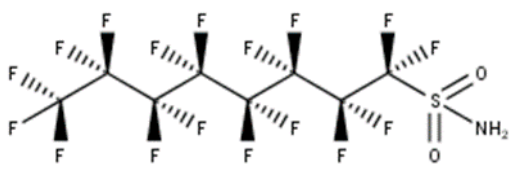
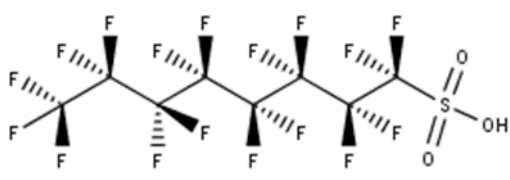
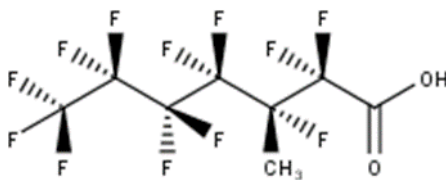
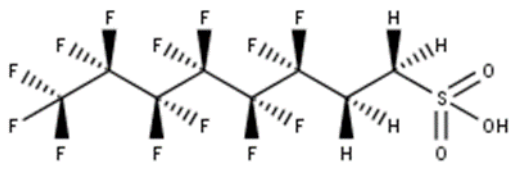
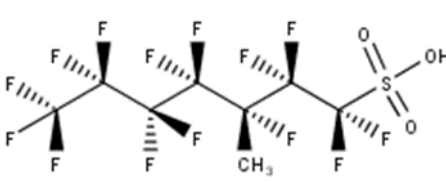
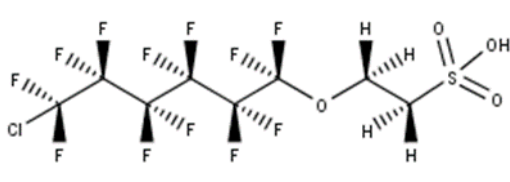
2.1.2 Förekomster och analys av PFAS

PFAA-ämnen eller deras salter återfinns i flera industri- och förbruknings-sammanhang. De släpps antingen ut direkt i miljön eller bildas från prekursorföreningar (Ellis et al., 2004; Scott et al., 2006). På grund av deras stabilitet och hydrofobicitet har de visat sig ansamlas i organismer och har uppmäts i vattenekosystem, även i avlägsna områden (se granskning av Espana et al., 2015). I samband med utfasningen av vissa PFOA- och PFOS-ämnen, vilket har genomförts på initiativ av vissa av de stora tillverkarna, har förhöjda nivåer av somliga ersättningsämnen med kortare kedjor, t.ex. perfluorbutansyra (PFBA) och perfluorbutansulfonat (PFBS), uppmäts i vattendrag (t.ex. Möller et al., 2010). PFCA- och PFSA-ämnen utgör också de slutgiltiga nedbrytningsprodukterna från abiotisk och biotisk nedbryt-

ning av vissa PFSA-prekursorer, t.ex. fluortelomerer (n:2 FTXX, t.ex. 6:2 FTSA), perfluorerade alkylsulfonamider (FASA-ämnen, t.ex. FOSA) och PFPA-ämnen (se Ahrens, 2011 och Buck et al., 2011). PFSIA-ämnen är intermediära nedbrytningsprodukter som bildas av kommersiellt använda PFAS-ämnen med molekyldelen $C_n F_{2n+1} SO_2 N$, t.ex. perfluorerade sulfonamidalkoholer (FASE-ämnen, Buck et al., 2011; Rhoads et al., 2008). De har uppmätts i utsläpp från avloppsreningsverk och i ytvatten (Ahrens et al., 2009a). Vidare används PFPA- och PFPIA- ämnen i ett stort antal kommersiella och industriella produkter, ofta i specifika blandningar (Howard och Muir, 2010).

Perfluoroktansulfonamidderivat, så som FASE-ämnen och perfluoretrade alkylsulfonamid-ättiksyror (FASAA-ämnen), används i ytbeläggningar, pappersförpackningar och andra specialiserade användningsområden (Buck et al., 2011). Vissa N-metyl- eller N-etyl-baserade FASA-ämnen säljs som kommersiella produkter, så är N-etyl- perfluoroktansulfonamid (Et-FOSA) insektsmedelet som kallas sulfuramid. Ett annat stort användningsområde är inom ytskydd, för vilket N-metyl- eller N-etyl-baserade FASE-ämnen framställs (3M, 1999). Dessa ämnen kan fungera som prekursorer till

Tabell 2.1 Exempel på PFAS-ämnen i olika undergrupper. En mer detaljerad sammanställning av ämnen som utgör hot mot vattenmiljön enligt Ahrens (2011) finns i Tabell 2.2.

Korta kedjor	Långa kedjor
 Perfluorbutansyra (PFBA)	 Perfluoroktansulfonamid (FOSA)
 Perfluorbutansulfonat (PFBS)	 Perfluoroktansulfonsyra (PFOS)
Grenad	Prekursor
 Perfluorheptan-trifluormetansyra	 6:2 Fluortelomersulfonate (6:2 FTSA)
 Perfluorheptan-trifluormetansulfonsyra	 Klorerad polyfluoralkyleter-sulfonsyra (6:2 Cl-PFESA)

mer stabila perfluorerade slutprodukter. Som exempel bryts N-etylaserad perfluoroktansulfonamidetanol (Et-FOSE) ner till slutprodukten PFOS (Rhoads et al., 2008). Fluortelomerbaserade polyfluorerade alkylsubstan- ser är produkter som bildas under telomeriseringsprocessen (Buck et al., 2011). Denna PFAS-grupp består av polyfluoralkyl-fosforsyrastrar (PAP- ämnen), fluortelomeralkoholer (FTOH), fluortelomersulfonater (FTSA), n:2-fluortelomersyror (FTCA), n:2-mättade fluortelomeraldehyder (FTAL- ämnen) och n:2-omättade fluortelomeraldehyder (FTUAL-ämnen; Ahrens och Bundschuh, 2014). 6:2 FTSA (dvs. sex perfluorerade kolatomer, C_6^F , plus två vätebundna kolatomer före sulfonatgruppen) anses vara en av de huvudsakliga initiala omvandlingsprodukterna från AFFF-ämnen (Zhang et al., 2016). I tillägg till gruppen med fluorerade ytaktiva ämnen finns även fluorerade polymerer, som klassas som fluorpolymerer, perfluorpolyetrar och fluorerade polymerer med sidokedja, vilket bl.a. diskuterats av Buck et al. (2011). Fokus i denna studie ligger primärt på per- och polyfluorerade PFAS-ämnen. I Tabell 2.2 återfinns en sammanställning av tänkbara struk- turer och nomenklatur för PFAS-ämnen som ofta uppmätts i vatten.

Vissa PFAS-ämnen regleras redan av olika myndigheter, medan andra fortfarande får framställas, vilket kan bli ett problem i framtiden. Ett exempel är den kommersiella produkten F-53B, som består av klorerade polyfluoralkyleter-sulfonsyror (Cl-PFESA). Dessa ämnen har använts inom den kinesiska krombelägningsindustrin i 30 år och de uppmättes nyligen i miljön, vilket orsakade stor oro (Liu et al., 2017). Detaljerade uppgifter om de blandningar som används är ofta bristfälliga, vilket innebär att det sällan

Tabell 2.2 Sammanställning av struktur och nomenklatur hos PFAS-ämnen som vanligtvis analyseras i dricksvatten. I vattenhaltiga miljöer mäts vanligtvis den fria anjonen. Observera att i denna studie används akronymer- na omväxlande för både syran och den anjoniska formen.

Föreningsundergrupp	Akronym	Förkortad molekylformel	typisk n ¹	typisk R ¹
PFAA				
Perfluorkarboxylsyror	PFCA	$C_n F_{2n+1} COOH$	1-17	
Perfluorsulfonsyror	PFSA	$C_n F_{2n+1} SO_3H$	3-9	
Perfluoralkylsulfinsyror	PFSIA	$C_n F_{2n+1} SO_2H$	3-9	
Perfluorofosforsyror	PFPA	$O=P(OH)_2 C_n F_{2n+1}$	4,6,8	
Perfluorofosfinsyror	PFPIA	$O=P(OH)(C_n F_{2n+1})_2$	4,6,8	
Sulfonamidderivat				
Perfluorerade alkylsulfonamider	FASA	$C_n F_{2n+1} SO_2NHR$	4	CH ₃
			8	H, CH ₃ , C ₂ H ₅
Perfluorerade sulfonamidalkoholer	FASE	$C_n F_{2n+1} SO_2N(CH_2CH_2OH)R$	4	CH ₃
			8	CH ₃ , C ₂ H ₅
Perfluorerade alkylsulfonamid-ättiksyror	FASAA	$C_n F_{2n+1} SO_2N(CH_2CH_2COOH)R$	8	CH ₃ , C ₂ H ₅
			8	H, CH ₃ , C ₂ H ₅
Fluortelomerbaserade ämnen				
n:2 Fluortelomeralkoholer	n:2 FTOH	$C_n F_{2n+1} CH_2CH_2OH$	4,6,8,10	
n:2 Fluortelomersulfonsyror	n:2 FTSA	$C_n F_{2n+1} CH_2CH_2SO_3H$	4,6,8,10	
n:2 Fluortelomersyror	n:2 FTCA	$C_n F_{2n+1} CH_2COOH$	4,6,8,10	
Polyfluoralkylfosfatestrar	PAPs	$C_n F_{2n+1} CH_2CH_2OP(=O)(OH)_2$		
Polyfluoralkylfosfat-diestrar	diPAPs	$(C_n F_{2n+1} CH_2CH_2O)2P(=O)OH$	6,8,10,12 ²	

¹ se även Ahrens och Bundschuh (2014) och Buck et al. (2011)

² diPAP-ämnen kan också bestå av kombinationer av kedjor med olika längd, se Eriksson (2016)

finns lämpliga analytiska standarder, särskilt för grenade isomerer (Rahman et al., 2014). Metoden som mäter total organfluorhalt med förbränningsjonkromatografi (CIC) kan ge en uppskattning av den inverkan som en ökande mängd nya och potentiellt okända PFAS-ämnen har (Miyake et al., 2007; Yeung och Mabury, 2016). Genom metoden Total Oxidizable Precursor Assay, TOPA, kan man uppskatta antalet oidentifierade prekursorer genom att jämföra PFAA-koncentrationer före och efter provbehandling med ett oxidationsmedel (Houtz och Sedlak, 2012). Nya analysmetoder, så som CIC och TOPA, kan i framtiden bli nödvändiga för att analysera och kvantifiera total PFAS-halt i dricksvatten (Banzhaf et al., 2016).

2.2 Hur hamnar PFAS-ämnen i dricksvatten?

Höga halter av PFAS-ämnen i jord samt i yt- och grundvatten påträffas ofta nära flygfält och avfallsupplag (Filipovic et al., 2015; Benskin et al., 2012). Vattenbaserade filmbildande blandsläckvätskor (AFFF) innehåller PFAS-ämnen, och användning av AFFF på brandövningsplatser och flygplatser har orsakat mycket kraftig förorening av yt- och grundvatten på flera platser i Sverige och i resten av världen (Naturvårdsverket, 2016). Flera vattenproducenter i Sverige har varit tvungna att stänga eller strypa vattentäkter på grund av att deras vattentäkter blivit förorenade av PFAS-ämnen (t.ex. Botkyrka, Uppsala och Rosersberg; KemI, 2013). Biologiskt slam från avloppsreningsverk eller pappersbruk som spritts på jordbruksmark kan också utgöra en källa för PFAS-ämnen i grundvatten (Banzhaf et al., 2016; Biegel-Engler et al., 2017).

Flera studier har visat att konventionella vattenreningsmetoder, t.ex. koagulering, sandfiltrering, sedimentering, kemisk oxidering, luftning och desinfektion, inte klarar av att avlägsna PFAS-ämnen när dricksvatten framställs (Post et al., 2012; Rahman et al., 2014, se även avsnitt 3.1). En ökning i koncentration av beständiga PFCA- och PFSA-ämnen har även uppmäts efter oxidativa reningsmetoder, vilket orsakas av nedbrytning av prekursorer (Appleman et al., 2014). Filter med granulärt aktivt kol (GAC) används ofta för att avlägsna grumlighet och lukt. Om filtren är nya eller nyligen regenererade kan de avlägsna PFAS-ämnen effektivt. Däremot har korta genombrottsstider observerats för PFAS-ämnen med korta kedjor, vilket innebär att GAC-filter måste regenereras ofta om de ska användas för att adsorbera PFAS-ämnen (Appleman et al., 2013). Andra exempel på väl fungerande reningsmetoder är filter med anjonbytarmassor, nanomembranfiltrering eller omvänd osmos. Dessa metoder har dock fortfarande vissa begränsningar, och dessutom behöver deras kostnads- och energieffektivitet förbättras (España et al., 2015).

2.3 Varför bör vi vara oroliga? Hälsoeffekter och internationella riktlinjer.

De PFAS-ämnen som studerats mest är PFOS, PFOA och PFHxS. Samtliga har visat sig vara bioackumulerande och giftiga (Domingo, 2012). Det finns

rapporter som tyder på att PFOS och PFOA kan orsaka levercancer och neurologiskt betingade defekter hos gnagare. Andra effekter som observerats är relaterade till immuno- och reproduktionstoxicitet (Johansson et al., 2008; Borg och Håkansson, 2012). Det har rapporterats att PFAS-ämnen med långa kedjor bioackumuleras i fisk och ansamlas i organismers fettvävnad på högre trofinivåer (Martin et al., 2003; Borg et al., 2013). PFOA har dessutom knutits till njur- och testikelcancer hos människor (Barry et al., 2013).

Den huvudsakliga exponeringsvägen för bakgrundspopulationen tros vara intag av föda, medan exponering via dricksvatten kan dominera i områden med förorenat vatten (Vestergren och Cousins, 2009). Direkta industriella utsläpp uppskattas vara huvudkällan till PFAS-ämnen i miljön, även om indirekta källor också bidrar till de koncentrationer som uppmätts (Prevedouros et al., 2006).

Regleringen av PFAS-ämnen omfattar framför allt perfluoralkylsulfon- och karboxylsyror med långa kedjor och deras respektive anjoner (OECD, 2017). Perfluoroktansulfonsyra (PFOS) och vissa besläktade ämnen har listats som ämnen som ska fasas ut och begränsas genom Stockholmskonventionen 2009 (POPs, 2016). Dessutom har EU nyligen offentliggjort en förordning som gäller PFOA, dess salter och besläktade ämnen i ett stort antal produkter (2017/1000). Lagen kommer att träda i kraft i juli 2020.

Sverige. Livsmedelsverket rekommenderar att summan av 11 PFAS-ämnen inte ska överstiga 90 ng/l (se Tabell 2.3; Ankarberg och Lindberg, 2016) i dricksvatten. För grundvatten och mark finns preliminära gränsvärden för PFOS utfärdade av Statens geotekniska institut (SGI). De värden som anges är 45 ng/l i grundvatten och 3 µg/kg (3 000 ng/kg) torrsvikt i känslig mark (för att skydda ekosystem), och 20 µg/kg torrsvikt för mindre känslig mark (för att skydda grundvattenkällor) (SGI, 2015).

Norge. Norges statliga föroreningsinspektion (Statens forurensningstilsyn – SFT) har föreslagit ett riktvärde på 100 ng/g mark, och från och med 2007 är det förbjudet att importera AFFF som innehåller PFOS (SFT, 2009).

Danmark. Danmarks motsvarighet till Naturvårdsverket, Miljøstyrelsen, rekommenderar att 12 PFAS-ämnen i dricksvatten övervakas, där perfluoroktansulfonamid (FOSA) ingår utöver de 11 som också omfattas av de svenska riktlinjerna (se Tabell 2.3). För grundvatten som används eller kommer att användas för att framställa dricksvatten har Miljøstyrelsen satt ett gränsvärde på 100 ng/l grundvatten, och för den s.k. känsligaste marken (i privata trädgårdar, förskolor och lekplatser) har ett gränsvärde på 400 µg/kg valts för summan av de 12 PFAS-ämnen i fråga (Miljøstyrelsen, 2015).

Tyskland. I rekommendationer från Tysklands motsvarighet till Naturvårdsverket, Umweltbundesamt, anges ett långsiktigt lägsta kvalitetsmål på 100 ng/l dricksvatten för summan av PFOS och PFOA, och ett försiktighetsvärde på 5 000 ng/l dricksvatten för summan av PFOS+PFOA, vilket motsvarar den nivå då vattnet inte längre får användas som dricksvatten (Umweltbundesamt, 2011).

Nederländerna. Det nederländska nationella institutet för folkhälsa och miljö (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu) har fastställt en högsta tillåten koncentration på 530 ng/l för PFOS i dricksvatten baserat på

EU:s tolerabla intag på 150 ng per kg kroppsvikt per dag för PFOS (se nedan).

Storbritannien. Dricksvatteninspektionen i Storbritannien (The Drinking Water Inspectorate – DWI) har fastställt en maximalt tillåten koncentration i dricksvatten på 1 000 ng/l för PFOS och 5 000 ng/l för PFOA (DWI, 2009).

USA. Under 2016 fastställde USA:s federala miljöskyddsmyndighet (USEPA – The United States Environmental Protection Agency) ett hälsoriktvärde på 70 ng/l som summan av PFOA och PFOS i dricksvatten (USEPA, 2016).

Europeiska Unionen. Med hänsyn till riktlinjerna för totalt intag fastställde den Vetenskapliga panelen för främmande ämnen i livsmedelskedjan vid den Europeiska myndigheten för livsmedelssäkerhet (EFSA) ett tolererbart dagligt intag på 150 ng och 1500 ng per kilo kroppsvikt för PFOS respektive PFOA (EFSA, 2008). PFOS finns också med som ett prioriterat ämne i direktivet 2013/39/EU som ska gälla och reglerar vattenkvaliteten i alla ytvatten i Europa (Pan et al., 2016).

Tabell 2.3 De 11 PFAS-ämnena som ingår i Livsmedelsverkets riktlinjer för dricksvatten. Summan av dessa 11 ämnen bör inte överstiga 90 ng/l (Ankarberg och Lindberg, 2016). Siffran inom parentes anger antalet fullt fluorerade kolatomer (C_x^F). Observera att dessa ämnen förekommer i sin deprotonerade (anjoniska) form i vatten.

	Namn	Formel (C_x^F)
PFBA	Perfluorbutansyra	C_2F_5COOH (2)
PFPeA	Perfluorpentansyra	C_4F_9COOH (4)
PFHxA	Perfluorhexansyra	$C_5F_{11}COOH$ (5)
PFHpA	Perfluorheptansyra	$C_6F_{13}COOH$ (6)
PFOA	Perfluoroktansyra	$C_7F_{15}COOH$ (7)
PFNA	Perfluorononansyra	$C_8F_{17}COOH$ (8)
PFDA	Perfluordekansyra	$C_9F_{19}COOH$ (9)
PFBS	Perfluorbutansulfonsyra	$C_4F_9SO_3H$ (4)
PFHxS	Perfluorhexansulfonsyra	$C_6F_{13}SO_3H$ (6)
PFOS	Perfluoroktansulfonsyra	$C_8F_{17}SO_3H$ (8)
6:2 FTSA	6:2 Fluortelomer-sulfonsyra	$C_8H_4F_{13}SO_3H$ (6)

3 Reningsmetoder

Trots att det finns flera olika metoder för att avlägsna och/eller bryta ner PFAS-ämnena i vatten är det fortfarande väldigt svårt att rena förorenat vatten. Även om de generella mekanismerna bakom de olika renings- och nedbrytningsprocesserna har kartlagts i laboratoriestudier har inte utvecklingen av gångbara metoder som kan tillämpas i industriell (full) skala kommit tillräckligt långt (España et al., 2015). Tabell 3.1 ger en överblick av hur effektiva befintliga vattenreningsmetoder är på att avlägsna PFAS-ämnena från dricksvatten. I detta kapitel diskuteras även lovande metoder som studerats i laboratoriemiljö med tonvikt på hur praktiskt tillämpbara de är i full skala. Samtliga metoder som diskuteras har sammanställts i Tabell 3.2 och 3.3 i slutet av detta kapitel.

Tabell 3.1 Sammanställning över metoders effektivitet (%) vad gäller PFAS-rening enligt olika vetenskapliga studier. PFAS-koncentrationerna i vattnet efter respektive reningsmetod (C_{out}) anges också. Negativa värden på effektiviteten innebär att koncentrationen har ökat jämfört med nivån före rening. Total procentandel av PFAS-ämnena som avlägsnats vid behandlingen anges i sista kolumnen.

Reningsmetod	Avlägsnande [%]	C_{out} [ng/l] ¹	Totalt [%]
Vattenåtervinningsanläggning (Thompson et al., 2011)			17
Denitrifikation	-3,3 ± 10 (PFOA) till 10 ± 0,3 (PFHxA)	23,7 ± 2,9	
Förozoner, 2 mg/l	-22 ± 7,8 (PFHxA) till 1,2 ± 8,2 (PFOS)	26 ± 5,8	
Koagulering/flockning inkl. DAF	6,2 ± 0,90 (PFHxA) till 83 (PFNA) ²	19 ± 3,0	
Postzoner, 5 mg/l	-14 ± 0,30 (PFHpA) till 6,9 ± 12 (PFHxA)	21 ± 1,6	
Biologiskt aktivt kol	-26 ± 6,2 (PFHpA) till 93 (PFOS) ²	22 ± 0,2	
Ozoner, 2 mg/l	1,5 ± 1,5 (PFBS) till 16 ± 21 (PFHpA)	20 ± 3,0	
Vattenverk (Thompson et al., 2011)			~100
Klarning	-130 ± 110 (PFOA) till -87 ± 69 (PFDA)	210 ± 50	
Ultrafiltrering	9,6 ± 17 (PFBS) till 41 ± 16 (PFOS)	150 ± 48	
Omvänd osmos	fullständigt avlägsnande	under detektionsgräns	
Vattenverk (Appleman et al., 2014)			~100
Oxidation/Luftning/Desinfektion	obetydligt avlägsnande/bildning	uppgift saknas	
UV, 80 mJ/cm ²	± 0 (PFBS) till 35 (PFOS) ³	uppgift saknas	
Filtrering av flodbänk, tidsåtgång: 10d	-100 (PFBA) till 20 (PFHxA)	uppgift saknas	
Anjonbyte: 9 månader gammalt; Purolite FerriX A33e	-9,0 (PFBA) till >95 (PFOS)	uppgift saknas	
Granulärt aktivt kol; EBCT: 13 min; Calgon F600	-17 (PFBA) till >95 (PFOS)	uppgift saknas	
Omvänd osmos: 12 gfd flödes hastighet; ⁴ Hydranautics ESPA-membran	36 (N-MeFOSAA) till >99 (PFOS)	under detektionsgräns	

¹ Summan av uppmätta PFAS-ämnena som överstiger rapportgränsen för varje provtillfälle

² Endast ett prov analyserades

³ Resultatet ska tolkas med försiktighet eftersom det baseras på ett enda provtillfälle; högre UV-doser (>500 mJ/cm²) påvisade inget avlägsnande

⁴ Enhet: Gallons/fot²/dag

3.1 *Avlägsnande av PFAS-ämnen med konventionell vattenrening*

Thompson et al. (2011) jämförde två olika reningsmetoder: (i) denitrifikation, flera ozoneringssteg, koagulering/flockning, flotation med trycksatt luft (DAF), sandfiltrering, biologiskt aktiv kolfiltrering (BAC) samt desinfektion (vattenverk A) samt (ii) koagulering/ flockning och sedimentering, följt av ultrafiltrering (UF), omvänd osmos (RO), avancerad oxidation ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$) och stabilisering (vattenverk B; se Tabell 3.1). De visade att endast de filtreringssteg som använde DAF och BAC hade någon påverkan på PFOS samt de långkedjiga PFCA-ämnena PFNA och PFDA, och att påverkan var låg. PFBS kunde inte detekteras i vattenverkets intagsvatten; däremot uppmättes ca 1 ng/l i ozoneringsstegets utloppsvatten, vilket tyder på att PFAS-ämnen med korta kedjor har bildats, kanske genom oxidativ omvandling av prekursorer. En liten ökning av vissa ämnen efter BAC-filtreringen antogs vara knuten till desorption från den fasta fasen orsakad av att filtret använts i 1,5 år, och att dess adsorptionskapacitet kan ha varit förbrukad. I vattenverk B observerades hög reningseffektivitet med icke detekterbara halter ($<0,4\text{--}1,5$ ng/l) för alla PFAS-ämnen i RO-fasen. De RO-membran som användes i vattenverket förväntades avlägsna ämnen med en molekylvikt $>100\text{--}300$ Da ($=\text{g/mol}$). PFOS och PFOA har storleken 499 Da respektive 413 Da. Vid RO koncentreras vattenföroreningar (t.ex. PFAS-ämen) upp mångfaldigt (i den här studien sjufaldigt), och ofta kan en stor del av av det som tränger igenom membranet användas i produktionen (i den här studien 85 %), medan resten stöts bort.

Sammantaget drog författarna slutsatsen att GAC-filter, omvänd osmos och anjonbytesteknik är de enda befintliga metoderna som kan rena PFAS-ämnen i dricksvatten på ett tillfredsställande sätt (Takagi et al., 2011; Appleman et al., 2014; Rahman et al., 2014). Exempel på reningsmetoders effektivitet i full skala ges i Tabell 3.1.

3.2 *Fysikaliska separationsprocesser*

Nedbrytningsbaserade reningsmetoder som förmår bryta ner PFAS-ämnen klarar sällan av att avlägsna PFAS under de förhållanden som råder i vattenverk på grund av ämnenas beständighet samt låga koncentrationer. I dagsläget är dessa reningsmetoder inte heller ekonomiskt hållbara. Därför fokuserar vattenproducenterna framförallt på att avlägsna PFAS-ämnen genom att fysisk separation, vilket i sin tur leder till ytterligare utmaningar, t.ex. hur man ska regenerera och hantera förbrukade adsorbenter och på vilket sätt koncentrerade utsläpp ska behandlas.

3.2.1 *Adsorptionsmaterial*

Reningsmetoder för PFAS-ämnen i dricksvatten baseras oftast på adsorption, där adsorption med aktivt kol och jonbytarmassor är vanligaste metoderna (Lutze et al., 2011). Adsorbenternas beskaffenhet och molekylära struktur gör att adsorptionsprocessen i hög grad beror på elektrostatiska och/eller hydrofoba interaktioner (Du et al., 2014). Just elektrostatiska interaktioner

kan ha stor betydelse för PFAS-ämnen med laddade funktionella grupper. Sura ämnen, som PFCA och PFSA, har låga syrakonstanter (pK_a -värden) vilket betyder att de förekommer främst i sin joniska (laddade) form vid naturliga pH-värden ($pH = 5-8$). För dessa negativt laddade PFAS-ämnen visade det sig att adsorptionsförmågan hos t.ex. aktivt kol (Qiu, 2007) och mineraler (Johnson et al., 2007) förbättrades genom att öka antalet positivt laddade punkter på kolet. Detta innebär också att pH-värdet i vattnet har stor betydelse för adsorption av PFAS-ämnen. Genom att ändra pH-värdet ändras inte bara analyternas tillstånd (neutral (protonerad) eller anjonisk (deprotonerad)), utan även adsorbentens laddning.

Alla laddade ämnen påverkar sannolikt PFAS-adsorptionen. En ökning av salthalten (upp till 0,5 mol/l $CaCl_2$ vid pH 7) befanns öka både reningseffektivitet av PFOS från vatten och adsorption i sediment (You et al., 2010). Bivalenta katjoner som Ca^{2+} , Mg^{2+} och Cu^{2+} kan bilda kemiska föreningar med negativt laddat organiskt material i jord, vilket leder till minskad elektrostatisk repulsion och förbättrad PFAS-sorption (You et al., 2010). Adsorption av anjoniska ytaktiva medel, som PFAS, i lermineraler har visats öka tillsammans med ökande jonisk styrka när Na^+ tillsätts i lösningen. Adsorptionen fungerar som motjon till den negativt laddade adsorbentytan, vilket minskar den elektrostatiske repulsionen av t.ex. PFAA-ämnen i kaolinit (Pavan et al., 1999; Xiao et al., 2011). Ytterligare studier visade minskad PFOS-löslighet i vatten med ökande jonstyrka, vilket innebär högre sorption till hydrofoba ytor. Denna utsaltningsseffekt befanns endast vara relevant vid höga saltkoncentrationer ($C(NaCl) > 25$ mmol/l; Yu et al., 2008; Higgins och Luthy, 2006). Det tycks alltså vara så att högre halt av negativt laddade joner i vattnet minskar antalet effektiva sorptionspunkter på adsorbenter, och negativa joner tycks alltså konkurrera med PFAS-ämnen vid adsorption.

Den attraktion som uppstår mellan fluorerade alkylkedjor och hydrofoba ytor påverkar framförallt PFAS-ämnen med långa kedjor (Zhou et al., 2010b; Deng et al., 2010; Du et al., 2014). Higgins och Luthy (2006) visade att PFAS-adsorption var starkt knuten till organiskt kolinnehåll i sedimentadsorbenter. Förekomsten av naturligt organiskt material (NOM) och andra (hydrofoba) organiska föreningar är generellt sett huvudkällan till konkurrerande PFAS-adsorption. Förbehandling av råvatten med H_2O_2 för att minska koncentrationen av NOM har visats öka PFAS-adsorptionen (Zhao et al., 2011). Temperaturökning tycks minska effektiviteten hos laddade ytaktiva adsorptionsämnen, vilket sannolikt beror på molekylernas rörelseenergiökning (Pavan et al., 1999).

Koagulering/flockning med hjälp av aluminiumsalter, järnsalter eller polyelektrolyter är ett klassiskt sätt att avlägsna suspenderade partiklar och löst organiskt material från vatten (Baudequin et al., 2011). Den potentiella förmågan att avlägsna PFAS-ämnen påverkas även här både av hydrofoba och elektrostatiske interaktioner. Flera studier har visat att konventionell koagulering inte klarar av att avlägsna PFAS i full skala (Thompson et al., 2011; Rahman et al., 2014). Bao et al. (2014) observerade att koaguleringsbaserad rening av ytvatten med 100 mg/l alun ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$), PACl och järnklorid ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) endast avlägsnade 15% av totalhalt av PFOS

och PFOA. Liknande resultat rapporterades av Pramanik et al. (2015) som observerade att det naturliga koaguleringsmedlet *Moringa oleifera* (vilket inte ändrar lösningens pH-värde) avlägsnade 38% PFOS och 32% PFOA vid en koaguleringsdos på 5 mg/l (65% respektive 72% vid en dos på 30 mg/l). Författarna rekommenderade en kombination av koagulering med granulärt aktivt kol eller adsorption med pulveriserat aktivt kol, vilket befanns avlägsna > 95% PFOA och PFOS vid initiala koncentrationer på 520 ng/l respektive 280 ng/l (initial koncentration på löst organiskt kol = 4,5 mg/l; pH = 7,2). Lin et al. (2015) undersökte sorption och avlägsnande av C_4^F - C_{10}^F -PFCA-ämnen och PFOS för fyra olika flockulationsmedel med metallhydroxid via elektrokoagulering och visade att zink- och hydroxidflockar hade störst förmåga att avlägsna ämnena vid relativt låg energiförbrukning (< 0,18 Wh/l). Inom 20 minuter hade ämnena avlägsnats till nivåer under detektionsgränserna, och jämvikt uppnåddes inom 10 minuter för PFOA (initiala koncentration var 250 µg/l). På grund av toxiciteten hos zink måste fria zinkjoner noggrant övervakas i denna metod. Dessutom kan klorerade organiska ämnen bildas vid elektrokoagulering, vilket också måste hållas under kontroll (Mollah et al., 2004).

Aktivt kol. Kommersiellt tillgängligt aktivt kol används som adsorbent i stor utsträckning eftersom det är billigt och lätt att använda. Granulärt aktivt kol, vilket inledningsvis användes för att avlägsna lukt och smak från vatten, är fortfarande det mest effektiva konventionella sättet att avlägsna PFAS-ämnen i dagens vattenverk (Espana et al., 2015). Figur 3.1 visar hur ett kolfilter kan se ut i vattenverk.

Eftersom ytorna på aktivt kol är mycket hydrofoba är kolet effektivt för de flesta organiska ämnena. Färskt aktivt kol uppvisar hög förmåga att adsorbera PFAS-ämnen, framför allt för molekyler med långa kedjor (Du et al., 2014). Flera studier har påvisat hög förmåga att avlägsna PFOS vid µg/l-koncentrationer på > 90% (Qiu, 2007; Appleman et al., 2013). Kolmaterial aktiveras vid temperaturer över 750° C, där de blir hydrofoba och liknande (hydrofoba) föroreningar avlägsnas (Mattson och Mark, 1971). Zhi och Liu (2015) upptäckte att det finns ett positivt samband mellan adsorptionsaffiniteten hos PFOS och PFOA och hur basiska kolytorna är, vilket tyder på hög syra-neutraliserings- eller anjonbytesförmåga.

Det finns många olika kommersiellt tillgängliga kolmaterial, däribland Calgon Filtrasorb (F) 300, F400, F600, URV-MOD1, 1240C, 43765, och 43767 (sammanställning av Merino et al., 2016). F400 har fått stor uppmärksamhet, och Ochoa-Herrera et al. (2008) upptäckte en PFOS-adsorptionsförmåga på 112,1 mg/g vid mg/l-jämviktskoncentrationer, vilket innebär att det var det mest kostnadseffektiva adsorptionsmaterialet baserat på granulärt aktivt kol som testades i studien (jämfördes med F300 och Calgon URV-MOD 1). Senevirathna et al. (2010) påvisade en kapacitet på 0,18 µg/g vid 100 ng/l-jämviktskoncentration för F400.

I andra studier granskades det aktiva kolpulvret BioNuchar, aktiva kol-fibrer (ACF15, ACF20, ACF25), Ambersorb 563 och bambubaserat AC (Merino et al., 2016). Bambubaserat aktivt kolpulver har nyligen visats vara ytterst effektivt för att avlägsna PFOS och PFOA, vilket författarna menade beror på högre tvärsnittsyta och större mikroporer (Deng et al., 2015). Zhi



Figur 3.1 Filterbädd med aktivt kol. Bilden ha tagits i Bäcklösa vattenverk, Uppsala Kommun, av Nadine Belkouteb.

och Liu (2015) observerade att syntetiskt polymerbaserat aktivt kol och aktiva kolfibrer var mer effektiva på att avlägsna PFOS och PFOA från vattenlösningar än aktivt kol som framställts från naturliga material. Deras undersökning visade att adsorptionsaffiniteten för PFOS minskade enligt följande: Amborsorb > ACF15 > ACF20 > ACF25 > F400 > AquaNC > WVB > 1240C > BioNC > BPL, medan adsorptionsaffiniteten för PFOA minskade enligt följande: ACF15 > Amborsorb/ACF25 > 1240C > F400 > AquaNC > WVB > BioNC > BPL > ACF20.

I sin omfattande granskning kom Espana et al. (2015) fram till att rening med granulärt aktivt kol, vilket uppvisade långsam kinetik (ca 72 h för att nå jämvikt med PFOA och PFOS och korta genombrottsstider för PFAS-ämnen med korta kedjor), inte är långsiktigt lämpligt för att avlägsna PFOA och PFOS från vatten. Även om granulärt aktivt kol används i vattenverk måste det bytas ofta p.g.a. de korta genombrottsstiderna för PFAS-ämnen med korta kedjor (Appleman et al., 2013). Färskt aktiverat granulärt kol lyckades avlägsna PFOS och PFOA på ett effektivt sätt när det användes under mindre än ett år i ett vattenverk (i Japan) innan desorption observerades (Takagi et al., 2011). Dessutom leder regenerering sällan till att PFAS-ämnena desorberas fullständigt, vilket i sin tur leder till lägre avlägsnandeförmåga när granulärt aktivt kol återanvänds (Senevirathna et al., 2010; Du et al., 2015). Granulärt aktivt kol regenereras huvudsakligen med värmebehandling, där det hettas upp till 800–1 000° C i en syrefattig atmosfär (Narbaitz och Karimi-Jashni, 2009). Ca 10 % förloras vid transport eller regenerering och måste ersättas av nytt granulärt aktivt kol (Roll och Naylor, 2000).

Löst organiskt material har visats minska adsorptionsgraden för PFAS-ämnen vid användning av aktivt kol och andra kolbaserade adsorptionsmaterial p.g.a. konkurrerande adsorption (Deng et al., 2012). Dessutom har förekomsten av konkurrerande anjoner en negativ inverkan på adsorptionen hos joniseringsbara PFAS-ämnen. Campinas och Rosa (2006) fann att inverkan från ökad jonlösningsstyrka generellt sett minskar adsorptionsytorna hos aktivt kol. Bei et al. (2014) visade att inverkan av klorid på de

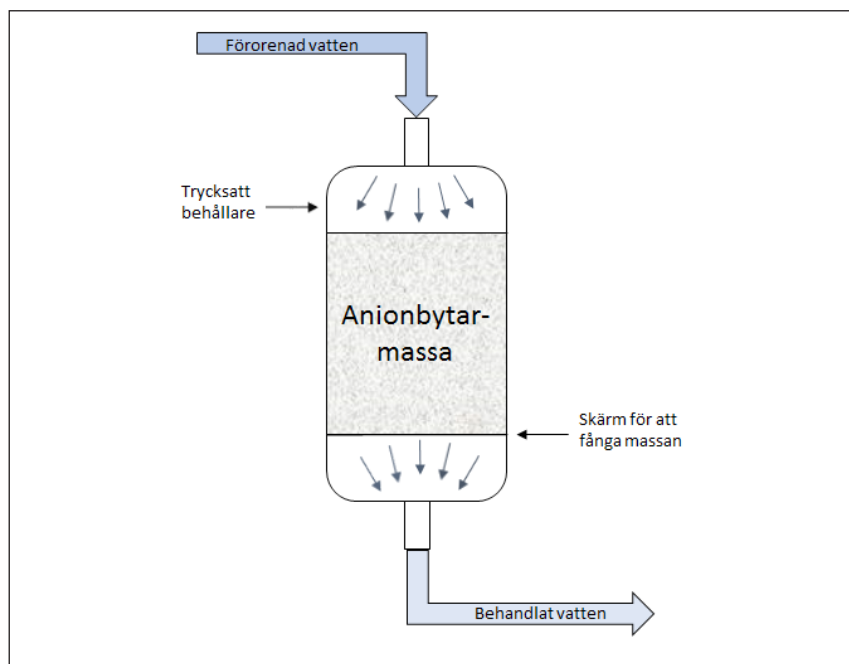
vanligt förekommande anjoner i vatten var lägre än motsvarande anjoner hos sulfat och kromat vid adsorption av PFOS i kolnanorör (se avsnitt 3.2.4). Ytterligare forskning behövs för att förstå vilken effekt löst organiskt material och kolbeläggningar har på adsorption av PFAS-ämnen. Dessutom har endast ett fåtal studier bekräftat adsorptionseffektiviteten hos kolbaserade material för PFAS-ämnen med korta kedjor och neutrala PFAS-ämnen samt på deras neutrala prekursorer.

Zaggia et al. (2016) jämförde tre typer av granulärt aktivt kol tillverkade från stenkol och kokosnöt med anjonbytarmassor. I experimentet använde författarna filter med granulärt aktivt kol med flödeshastigheter på 10-11 m/h och kontakttider på 10–11 min. De upptäckte att PFOS och PFOA avlägsnades mest effektivt med kol ”C” som hade lägsta jodtalet (indikerar porositet av ett material; nät: 8 x 30, jodtal 900 mg/g) och det tog 24 respektive 20 månader att nå mättnadspunkten (0 % avlägsnande). Deras förklaring till att kol C var mest effektivt var att den högre mängden makro- och mesoporer i detta bituminösa kol är fördelaktig gentemot den porositet som de andra mikroporösa koltyperna som tillverkats från kokosnötsskal. Däremot observerades tidiga genombrott för PFBA, vilket överensstämmer med resultat från Rahman et al. (2014), där granulärt aktivt kol nådde mättnadspunkten på mindre än tre månader, varefter PFBA-urlakning observerades. McCleaf et al. (2017) undersökte effekterna av kedjelängd, funktionell grupp, och isomerstruktur vid avlägsnande av PFAS med F400 och anjonbytarmassor (Purolite® A600) i kolonn-experiment. Avlägsnandegraden för de 14 PFAS-ämnena var 62 % i kolonnen med granulärt aktivt kol och 66 % i kolonnen med anjonbytarmassor. Efter att 50 000 bäddvolymmer passerat kolonnerna visade kolonnen med anjonbytarmassa en högre genomsnittlig reningsgrad för C_8^F - C_{11}^F -PFCA-ämnen samt C_4^F - C_8^F -PFSA-ämnen och FOSA jämfört med kolonnen med granulärt aktivt kol. Å andra sidan gav granulärt aktivt kol en högre genomsnittlig reningseffektivitet för C_3^F - C_6^F och PFTeDA (C_{13}^F). Desorption av PFBA (C_3^F) och PFPeA (C_4^F) påvisades efter 50 000 bäddvolymmer i båda kolonnerna, till och med för PFHxA (C_5^F) i kolonnen med anjonbytarmassa. Xiao et al. (2011) rapporterade att förekomst av PFAS-ämnen med långa kedjor drastiskt minskar adsorptionen för PFAS-ämnen med korta kedjor till lermaterialet kaolinit. Författarnas förklaring till detta var att de hydrofoba interaktionernas styrka kan öka med mängden C_2^F -molekyldelar, och detta skulle även kunna förklara desorptionen av korta PFAS som observerade av McCleaf et al. (2017).

3.2.2 Rening med anjonbytarmassor

Porstorleken hos syntetiska anjonbytarmassor kan bestämmas på ett enklare sätt och är mer homogen än i granulärt aktivt kol (Senevirathna, 2010). Massor som används för att adsorbera svaga organiska syror, så som PFCA, PFSA och PFPA, består ofta av anjonbytarmassor med stark bas, och de funktionella grupperna ”kvartär amin” (typ 1) eller ”dimetyletanolamin” (typ 2). Typ 1-massor uppvisade högre stabilitet än typ-2 samt även starkare affinitet för svaga syror, vilka ofta finns närvarande i vatten (Wheaton och Lefevre, 2000). Typ 1 uppvisade dessutom högre kemisk och termisk stabilitet än typ 2-massor. Däremot var deras regenereringseffektivitet lägre än typ

2-massor, framför allt när monovalenta anjoner, som klorid och nitrat, hade förbrukat hartsen. Den funktionella gruppen av typ 2 var ofta tillräckligt basisk för att avlägsna de flesta svaga syrajoner som undersöktes. Attraktionen av PFAS-ämnen med anjonbytarmassor beror delvis på elektrostatiska interaktioner. Hos hydrofila ämnen med korta kedjor, t.ex. PFBA och PFBS, har elektrostatiska interaktioner större betydelse än hos PFAS-ämnen med långa kedjor, så som PFOA och PFOS, där det främst är massornas hydrofobicitet som påverkar adsorptionsförmågan.



Figur 3.2 Schematisk avbildning av konventionell vattenbehandling med jonbytare. För avlägsnande av PFAS behövs det anjonbytarmassa; det finns dock olika typer av jonbytarmassor som kan kombineras.



Figur 3.3 Jonbytaranläggning i Vänge Vattenverk, Uppsala kommun. Bild från Uppsala Vatten.

Bifunktionella massor. Så kallade bifunktionella massor framställs från två olika kvartära amingrupper – en med kort (2–3 kolatomer) och en med lång alkylkedja (4–6 kolatomer) (Zaggia et al., 2016). Dessa massor har framställts för att selektivt adsorbera hydrofoba anjoner, som perklorat och perteknetat (Lennotech BV, 2016), och kan användas för att fånga PFAS-

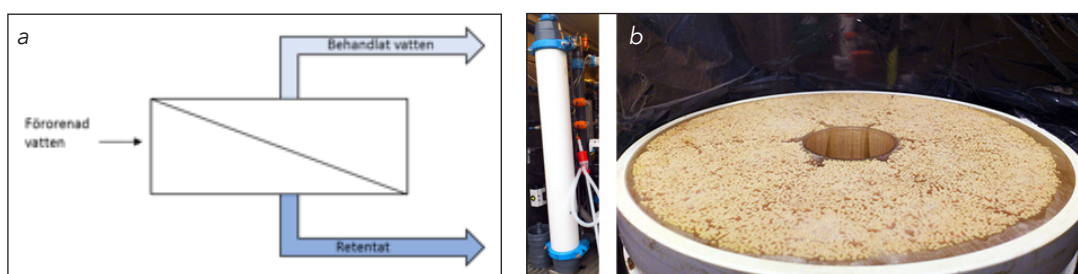
ämnen med både korta och långa kedjor. Zaggia et al. (2016) undersökte adsorptionen av PFBA, PFOA, PFBS och PFOS med tre starka anjonbyttarmassor från Purolite® och upptäckte lägre sorptionskapacitet hos A600E (icke-hydrofob) och A520E (något hydrofob) jämfört med A532E (mycket hydrofob). De två anjonbyttarmassor som undersöktes i full skala av Appleman et al. (2014) användes först för att avlägsna arsenik (Purolite® FerrIX A33e) och totalt organiskt kolinnehåll (magnetiskt jonbyte). FerrIX A33e-jonbyttarmassan lyckades minska koncentrationen av utvalda PFAS-ämnen. Reningseffektiviteten var medelgod till hög för PFHpA (46 %), PFNA (> 67 %), PFOA (75 %) och PFBS (81 %). PFHxS och PFOS avlägsnades i ännu högre grad (> 97 % respektive 92 %). Massan uppvisade högre avlägsnande av PFAS- än PFCA-ämnen. Magnetiskt jonbyte uppvisade liten eller ingen förmåga att avlägsna PFAS. Författarna spekulerade i att detta antingen berodde på den kontinuerliga regenereringsprocessen eller på för låg kapacitet.

Olika faktorer måste beaktas för att på ett effektivt sätt regenerera förbrukade anjonbyttarmassor. Massor som kombinerar jonbyte och hydrofob adsorption, så som Purolite® A532E ansågs inte vara regenererbara (Zaggia et al., 2016). Regenerering med vattenhaltiga oorganiska saltlösningar (10 % NaCl) lyckades återställa aktiva områden som mättats med nitrat, sulfat och andra konkurrerande anjoner. Däremot lyckades man desorbera PFAS-ämnen från Purolite® A532E med lösningar av 1 % metanol eller etanol. Ett lika reversibelt upptag av PFOS och PFBS på den hydrofoba hartsen Amberlite® IRA-458 påvisades av Carter och Farrell (2010), som använde regenereringslösningar med 320 mM NaOH (pH 13) eller 320 mM NaCl vid olika temperaturer mellan 7 och 50° C. En trolig förklaring till detta var, enligt författarna, PFOS- och PFBS-ämnernas låga löslighet i de koncentrerade regenereringslösningarna, och de rekommenderade därför ytterligare ett lösningsmedel, som t.ex. etanol. Detta skulle dock leda till en slask i form av en lösningsmedelsfraktion som kan vara svår att rena på plats. En utspädd lösning med ammoniakalter bestående av 0,5 % NH_4Cl och 0,5 % NH_4OH kunde på ett effektivt sätt regenerera den tämligen hydrofoba A520E-hartsen i en pilotstudie som utfördes av Zaggia et al. (2016). I sitt experiment använde författarna därför ett sköljningsmedel med denna sammansättning som ytterligare ett steg i en fyrstegsprocess efter backspolning med demineraliserat vatten, regenerering med 10 % NaCl och sköljning med demineraliserat vatten. De drog slutsatsen att även regenererbara massor blir irreversibelt mättade med PFAS-ämnen efter ett visst antal regenereringscykler, och endast rening (på annan plats) med 80 % etanol och 1 % NH_4Cl kan fullt återställa förmågan att avlägsna PFAS-ämnen. I batch-experiment presterade A520E-hartsen bäst, där reningsförmågan minskade med mindre än 15 % efter 3 cykler med mätning/regenerering. När anjonbyttarmassor används i större skala är det viktigt att beakta hur saltlösningen ska avyttras. Antingen dumpas den använda saltlösningen och de uppfångade organiska föroreningarna i havet eller i ytvatten, eller så överlämnas de till avloppsreningsverk, vilket kan leda till att miljöföroreningar återförs till miljön (Vaudevire och Koreman, 2012).

Polymerer utan jonbyte. Sorptionsförmågan för PFOS hos polymerer utan jonbyte (en makroretikulär tvärbunden aromatisk polymer (AmbXAD4) och en tvärbunden styren-divinylbensen (DowV49)) befanns vara 250 % högre än den hos granulärt aktivt kol (Senevirathna et al., 2010). Författarna rekommenderade därför AmbXAD4 (massor utan jonbyte) och Dow-MarathonA (jonbytarmassor av typ 1) för att avlägsna PFOS vid ng/l-nivåer. Regenerering av polymerer utan jonbyte genomförs med ångseparation, lösningsmedelsextraktion eller mikrovågsbestrålning. Senevirathna et al. (2010) upptäckte att massor utan jonbyte uppvisade långsammare sorptionskinetik (upp till 80 h) än då jonbytarmassor eller granulärt aktivt kol användes (4 h vardera).

3.2.3 Membranfiltrering

Permeabla membran är porösa separatorer som släpper igenom små ämnen, som t.ex. vattenmolekyler, och behåller större molekyler eller partiklar i det så kallade retentatet (Baudequin et al., 2011). Olika membrantyper används beroende på storleken på de molekyler som ska renas bort. Vid nanofiltrering används porstorlekar på 0,5–2 nm för att hålla kvar molekyler med en storlek på ca 1 nm, medan RO-membran med porstorlekar under 0,5 nm används för mindre molekyler eller salter (Lutze et al., 2011). Processerna i dessa högtrycksmembran (drifttryck 5–80 bar; J. Lozier, 2004) kännetecknas vanligtvis av en molekylviktsgräns på 200–2 000 Dalton (Da) vid nanofiltrering och mindre än 200 Da för omvänd osmos (Rahman et al., 2014).



Figur 3.4 (a) Schematisk avbildning av en membranbehandling; (b) pilotanläggning som har använts i Ringsjöverket i Sydvattens projekt GenoMembran; se även <http://sydvatten.se/membranteknik-for-sakrare-dricksvatten/>.

Högtrycksmembran används inte i stor utsträckning vid framställning av dricksvatten, utan endast för särskilda ändamål som avsaltning, mjukgörning eller för att avlägsna lokala föroreningar. När membranfiltreringsmetoder används blir ungefär 10–20 % av matarvattnet ett koncentrat (retentat), vilket kräver lämpliga reningsmetoder (Thompson et al., 2011). På grund av avstötningseffekten hos oorganiska och framför allt multivalenta joner kan man eventuellt behöva härda processvattnet och tillsätta vissa joner igen om det ska användas som dricksvatten.

Omvänd osmos. I flera studier har man kommit fram till att omvänd osmos är en mer effektiv reningsmetod för PFAS-ämnen i full skala än rening med granulärt aktivt kol, anjonbytarmassor och andra konventionella metoder (Appleman et al., 2014; Thompson et al., 2011; Quiñones och Snyder, 2009). Omvänd osmos (RO) utmärkte sig eftersom den ledde till att även PFAS-ämnen med korta kedjor (t.ex. PFBA) avlägsnades. RO-

membran kan vanligen rena bort > 99 % av PFAS i vatten (Tang et al., 2007). Direkta membranprocesser passar inte för vattenrening p.g.a. hög nedsmutsning (antingen täpps porerna igen eller så ansamlas ämnen på membranytan), varför förbehandling med filtrering, koagulering eller elektrokoagulering behövs (Baudequin et al., 2011; Yu et al., 2016). Omvänd osmos kan användas för att minska mängden regenereringsutsläpp som skapas vid jonbytarregenerering, vilket kräver förbränning, enligt förslag från Zaggia et al. (2016), som använde omvänd osmos tillsammans med vakuu-mindunstning för att minska vattenvolymen med över 95 %.

Nanofiltrering. Nanofiltrering (NF) kräver generellt sett mindre energi än omvänd osmos. Vid NF används högre vattenflöde samt lägre tryck än vid RO, vilket kan göra det till en billigare reningsmetod. Ofta används nanofiltrering för reduktion av olika joner eller metaller, som t.ex. i Smedofta Vattenverk i Vara kommun, se Figur 3.3. Bänkskalestudier som utförts av t.ex. Steinle-Darling och Reinhard (2008) och Appleman et al. (2013) uppvisar effektiv förmåga (> 95 %) i att avlägsna PFAS (PFAS-ämnen med molekylvikt > 300 Da). Steinle-Darling och Reinhard (2008) uppmätte en reningseffektivitet på 72 % för PFPeA ($M = 264$ g/mol) med NF270-membran. Ännu bättre rening (för PFOA) konstaterades för membranet NF90 (molekylviktsgräns = 90–200 Da) av Hang et al. (2015). Förändrad surhet (ändrat pH) visade sig ha stor inverkan på effektiv molekylviktsgräns för NF270, där en pH-minskning till 3 ökade membranens molekylviktsgräns med över 200 g/mol, vilket därmed minskade PFAS-reningen. Lösningens jonstyrka hade en oväsentlig inverkan på avstötning av PFAS.



Figur 3.5 Vattenbehandlingsanläggning i Björklinge vattenverk, Uppsala Kommun. Bild från Uppsala Vatten.

Den underliggande avstötningsmekanismen på membranytor är tämligen komplex och beror både på membranens porstorlek och på sorptionsfenomen (Yu et al., 2016). Avstötningseffekten hos omvänd osmos och nanofiltrering beror på membranens hydrofobicitet och ytladdning (Steinle-Darling och Reinhard, 2008). Steinle-Darling och Reinhard (2008) observerade att sorption av PFAS-ämnen förkom i membranen trots negativ ytladdning. Hydrofoba interaktioner ansågs orsaka detta, och PFAS-ämnen befanns adsorbera till sina oladdade perfluorerade svansar via van der Waals-interaktioner. De oladdade FOSA-ämnena befanns adsorbera direkt till membranet, vilket ledde till en avstötningsminskning över tid tills

ett jämviktstillstånd uppnåddes. Dessutom visade det sig att påväxter på membranet ("fouling") avsevärt minskade reningen för flera PFAS-ämnen, vilket skulle kunna förklaras med den (genom påväxt) förstärkta koncentrationspolariseringen som gör att PFAS-molekylerna inte kan åter diffundera och transporteras genom membranet. Appleman et al. (2013) hävdade att dessa resultat inte var representativa p.g.a. lägre vattenflöde, vilket gav lägre avstötning i experimenten med membran med påväxter. De fann ingen inverkan hos membranprover med påväxter vad gäller avstötning av PFAS i experimenten med NF270-membran. Tang et al. (2007) observerade förbättrad PFAS-avstötning efter ca 6 timmars experimenttid med 5 RO- och 2 NF-membran, och hävdade att detta berodde på ackumulation av PFAS i membranens polyamidlager, vilket hindrar genomflöde av både PFAS- och vattenmolekyler och leder till en flödesminskning. Generellt sett befanns membranens molekylviktgräns ha störst betydelse vid avstötning av PFAS (Tang et al., 2007; Steinle-Darling och Reinhard, 2008; Appleman et al., 2013).

Hur praktiskt genomförbara membranbaserade processer är beror bland annat på vilka alternativ som finns för att rena det förorenade koncentratet i fråga. Membrankoncentrat renas ofta enbart från näringsämnen och avyttras sedan i närliggande vattendrag (Thompson et al., 2011). Membranbaserade processer förbrukar mer energi än metoder som bygger på ozonering och adsorption med granulärt aktivt kol (Loi-Brügger et al., 2008). Membranbaserade processer kan relativt enkelt kombineras med befintliga metoder. Detta gör det möjligt att använda dem i större skala samt uppnå kontinuerlig separation vid relativt låg energiförbrukning (Espana et al., 2015).

3.2.4 Nya metoder som använder fysikalisk separation

Kolnanorör. Hos artificiella kolmaterial som kolnanorör (CNT) går det att anpassa både porstorlek och yta, vilket gör dem till intressanta adsorbenter (Deng et al., 2012; Du et al., 2014). Deng et al. (2012) kom fram till att PFOA-adsorption var lägre hos kolnanorör med enkel kol-vägg jämfört med aktivt kolpulver, framför allt vid lägre koncentrationer, medan Li et al. (2011) visade att kolnanorör med flera väggar kunde fungera som effektiva adsorbenter för att avlägsna PFOS när de kombinerades med elektrolytiska hjälpmedel. Chen et al. (2011) uppskattade genom modellering att tre olika typer av kolnanorör hade förmåga att adsorbera PFOS på över 500 mg/g och att de nådde jämvikt inom 2 timmar. I likhet med granulärt aktivt kol kan kolnanorörfilter också regenereras genom värmebehandling. Däremot förväntas kolnanorörfilter uppvisa lägre viktförlust vid denna behandlingsmetod jämfört med granulärt aktivt kol (Su och Lu, 2007). Massproduktion skulle kunna minska den initialt höga kostnaden för kolnanorör till ca 80 dollar/kg (Upadhyayula et al., 2009). Många studier tyder alltså på hög potential för kolnanorör som vattenreningsmaterial, men det finns också risker. Kolnanopartiklar utgör ett miljöhot och de anses vara giftiga eftersom de kan ansamlas i näringskedjor via sina hydrofoba egenskaper och extremt hög stabilitet (Yang och Xing, 2010). När dricksvatten ska framställas kan ämnen som frigörs av kolnanorörfilter vid rening och regenerering ha en negativ inverkan när de ansamlas i vattenmiljön.

Elektrosorption. Eftersom användningen av adsorbenter i stor skala inte har varit särskilt framgångsrik har det lett till försök där elektrosorption istället har testats för att avlägsna vattenföroreningar. Vid elektrosorption sätts jonföreningar i rörelse mot en elektrod med motsatt laddning (Yuen och Hameed, 2009) och man kan därmed ackumulera laddade föroreningar och sedan adsorbera dem med t.ex. aktivt kol. En elektrosorptionsmetod för att avlägsna PFOA från vatten har patenterats (Welcker, 2007) och använts i laboratorieexperiment med aktivt kol, där 100 % PFOA avlägsnades när den kombinerades med tillsats av aktivt kol. Det går att regenerera elektroderna antingen via strömreversering eller genom att skölja elektroderna. Det kan dock uppstå problem dels p.g.a. att adsorptionsförmågan försämras av nötning, avbränning och utspolning vid termisk regenerering, dels p.g.a. stora investeringskostnader för kemisk regenerering (Yuen och Hameed, 2009). I sin granskning av elektrosorptionsprocesser med aktivt kol kom Yuen och Hameed (2009) fram till att metoden inte är ekonomiskt försvarbar och att den är olämplig att använda i stor skala.

Andra (naturliga) sorbenter

Mineralmaterial erbjuder ett antal billiga och effektiva. Bland lermineralerna smektit (ex. montmorillonit), kaolin och glimmer, så har montmorillonit en den relativt sett högsta katjonbyteskapaciteten. Lermineraler finns i överflöd både i vatten- och markområden, och de interagerar både genom katjoniska och anjoniska bindingar. Enligt en hypotes som Johnson et al. (2007) lade fram sker sorptionen av anjoniska PFAS-ämnen till lermineral huvudsakligen genom elektrostatiske interaktioner med en attraktion mellan de negativt laddade PFAS-huvudgrupperna och de positivt laddade mineralytorna. Higgins och Luthy (2006) observerade dock att PFAS-adsorption dominerades stort av sorption till organiskt material medan adsorptionen till mineralytor var obetydlig. Den mest granskade mineralytan i deras studie var montmorillonit, som har uppvisat en adsorptionsförmåga på upp till 1,71 mmol/g för PFOS i batchexperiment (om det katjoniska ytaktiva ämnet hexadecyltrimetyl-ammoniumbromid tillsattes). Däremot observerades betydligt lägre värden hos sulfonföreningar med kortare kedjor och karboxylater med kolkedjelängder upp till 10 (Zhou et al., 2010a). Den naturliga montmorillonitformen (natriummontmorillonit) nådde en PFOS-adsorption på 0,239 mmol/g i deras studie.

Hexagonal mesoporös kiseldioxid (HMS) befanns ha högre förmåga att adsorbera PFOS och PFOA än två zeolittyper (NaY och HY; Ochoa-Herrera et al., 2008). Däremot var adsorptionsförmågan högre hos aktivt kolpulver än HMS vid PFOS-koncentrationer på under 60 mg/l. Punyapalakul et al. (2013) hävdade att även om HMS är ungefär 10 gånger dyrare än aktivt kolpulver (nästan 250 dollar/kg) skulle det gå att använda HMS för att rena industriellt avfallsvatten från PFOS eftersom materialet går att regenerera med etanol. Tester med ett nytt mineralmaterial, MatCARE™, har varit framgångsrika vad gäller rening av vatten förorenat med AFFF (Das et al., 2013). PFAS-förorenad mark har sanerats med denna metod på flera flygplatser i Australien, och i jordsaneringsexperiment var PFOS-sorptionsförmågan hos det modifierade lermaterialet högre än hos det kommersiellt tillgängliga

materialet AC Hydriffin CC8*30. Författarna hävdade att denna adsorbent kan vara ett kostnadseffektivt alternativ för kraftigt förorenat vatten.

Zeoliter är en grupp mikroporösa aluminiumsilikater som har använts för absorptions- och katalysändamål. De har fått mycket uppmärksamhet på grund av hög intern yta, små porer och unik ytkemi (Tao et al., 2006). Ochoa-Herrera et al. (2008) granskade förmågan att adsorbera PFOS hos tre olika zeoliter: 13X, NaY och NaY80. Författarna jämförde den med motsvarande förmåga hos flera aktiva koltyper. Enligt författarna var PFOS-adsorptionen hos hydrofoba zeoliter som mest effektiv vid högre kiseldioxidinnehåll (t.ex. Si/Al = 80), medan reningsförmågan hos F400 ansågs vara mest effektiv. Zeoliter är ca 20 gånger dyrare än aktivt kol. Allmänt betraktas de dock ändå som billiga adsorbenter eftersom de uppvisar hög stabilitet (Gupta och Suhas, 2009).

Aktiverat avloppsslam har uppmärksammats som en alternativ adsorbent p.g.a. dess låga kostnad och förmåga att adsorbera organiska föroreningar. Omfördelning av PFOS- och relaterade PFOS-ämnen från vattenfasen till slam har föreslagits av flera forskningsgrupper (t.ex. Higgins et al., 2005; Ochoa-Herrera et al., 2008; Campo et al., 2014). Om förbrukat slam avyttras på avfallsdeponier skulle det dock kunna leda till att adsorberade ämnen återmobiliseras. Å andra sidan skulle inte förbränning av förorenat slam leda till att PFAS-ämnena destrueras totalt (Schröder och Meesters, 2005).

Kitosanbaserade adsorbenter. Tran et al. (2015) kom fram till att lignocellulosa och kitin/kitosan har goda förutsättningar att avlägsna organiska föroreningar från vatten eftersom de är billiga, har god absorptionsförmåga och kan modifieras på ett relativt enkelt sätt. Yu et al. (2008) undersökte användning av adsorbenter av typen kitosan-baserade molekylärt präglade polymerer (Molecularly Imprinted Polymers; MIP) för att selektivt avlägsna PFOS. Under den molekylära avgjutningen skapas särskilda ytor för ämnena i fråga, varför molekylärt präglade polymerer betraktas som selektiva adsorbenter. Författarna fann att PFOS kunde avlägsnas selektivt med goda resultat. Molekylärt präglade polymerer kunde regenereras fullständigt med en NaOH-/acetonblandning upp till fem gånger utan att förmågan att adsorbera PFOS försämrades. Mer forskning behövs för att undersöka hur dessa adsorbenter kan användas i stor skala, då deras livslängd är kort eftersom många av dem är biologiskt nedbrytbara.

3.3 Kemiska omvandlingsprocesser

3.3.1 Avancerade oxidationsprocesser

Avancerade oxidationsprocesser har använts för att avlägsna olika xenobiotika från dricksvatten, t.ex. läkemedel, fenoler, bekämpningsmedel och andra organiska miljöföroreningar (Ikehata et al., 2006; Pera-Titus et al., 2004; Ribeiro et al., 2015; Shu et al., 2013). För indirekta oxidationsprocesser framställs starka, oxiderande, icke-selektiva radikaler, framför allt hydroxylradikaler, $\cdot\text{OH}$, ozon, O_3 , eller sulfatradikaler, $\text{SO}_4^{\cdot-}$, för att mineralisera organiska ämnen till respektive salter *in-situ*. Radikalerna kan attackera dubbelbindningar, avlägsna H från C-H-bindningar (detta gäller

för $\cdot\text{OH}$; Neta et al., 1977) eller avlägsna elektroner från organiska molekyler som i sin tur omvandlas till radikaler (gäller för $\text{SO}_4^{\cdot-}$; Forsey, 2004).

Eftersom hela kolkedjan hos perfluorerade PFAS-ämnen är substituerad med fluor istället för väte är de motståndskraftiga mot oxidation (Schröder och Meesters, 2005). Fluor har en reduktionspotential på $E^0 = 3,6 \text{ V}$ (Wardman, 1989) och är den starkaste oorganiska oxidanten. Därför är det termodynamiskt ofördelaktigt att oxidera fluor i oxidationstillståndet (-1) till grundtillståndet $\text{F}_2(0)$ med en annan enkel-elektronoxidant (Vecitis et al., 2009). I studier där avancerade oxidationsprocesser har granskats för PFAS-nedbrytning, t.ex. kemisk oxidation, fotolys, och fotokatalys, har aktiverat persulfat, Fentons reagens, subkritiskt vatten, nollvärda metaller och/eller kombinationer av minst två av ovanstående använts (Espana et al., 2015).

Ozonering/UV. När ozonering används vid framställning av dricksvatten är det vanligtvis i desinfektionssyfte. Thompson et al. (2011) använde doser upp till 5 mg/l med 15 minuters kontakttid för att avlägsna PFAS i ett fullskaligt vattenverk. Kontakttider upp till 120 min vid $0,85 \text{ g/l}$ ozon visade sig inte ha någon effekt för avlägsnande av PFOA och PFOS i fullskaliga vattenverk (Takagi et al., 2011). Fotolys förlitar sig på en kombination av UV-strålning och ett oxidationsmedel, så som H_2O_2 eller ozon (foto-ozonering), för att framställa OH-radikaler (Adhikar et al., 2012). Det har gjorts försök där man visat att det går att bryta ner andra persistenta föroreningar (t.ex. klorfenoler) med hjälp av ozonering, foto-ozonering (O_3/UV) eller ozonering kombinerat med katalys ($\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ och $\text{O}_3 + \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$; Pera-Titus et al., 2004). Vid användning av O_3/UV visade det sig att perfluorerade ämnen i viss mån reagerade med sin hydrofila del, medan polyfluorerade PFAS-ämnen nästan kunde brytas ner helt av O_3 , O_3/UV och $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (Schröder och Meesters, 2005). Sammanfattningsvis kom författarna fram till att den hydrofoba linjära (icke-grenade) perfluorerade delen av PFAS-ämnena förblev oförändrad och att polyfluoroalkylämnena kan bilda mer beständiga och helt fluorerade molekyler när de genomgår den avancerade oxidationsbehandlingen. I en uppföljningsstudie visade Lin et al. (2012) att högre ozonkoncentrationer under alkaliska förhållanden ($\text{pH} = 11$) och förbehandling med ozon (15 min ozonering vid $\text{pH} = 7$) ledde till att 90 % PFOA och 85% PFOS avlägsnades ($C_0 = 50 \text{ }\mu\text{g/l}$ vardera). Med tanke på de låga koncentrationerna av PFAS-ämnen som förekommer vid framställning av dricksvatten skulle dock denna metod leda till en mycket hög energiförbrukning.

Oxidation av aktiverat persulfat. Persulfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) har mycket hög vattenlöslighet och är en stark oxidant ($E^0 = 2,1 \text{ V}$) som kan hettas upp så att det bildas sulfatradikaler, ($E^0 = 2,6 \text{ V}$) via UV-strålning, övergångsmetaller, väteperoxid, värme etc. (2010). Ljusaktiverad persulfat har visat sig bryta ner PFCA-ämnen med $\text{C}_4^{\text{F}}\text{-C}_8^{\text{F}}$ -kedjor till PFAS-ämnen med kortare kedjor (ner till) (Hori et al., 2005). En fördel med persulfat jämfört med andra fotokemiska oxidanter är att alla svavelhaltiga ämnen så småningom omvandlas till harmlösa sulfatjoner (Tsitonaki et al., 2010). Persulfat anses därför vara ett lovande kemiskt agens för att via *in-situ*-baserad kemisk oxidation avlägsna organiska föroreningar från mark och grundvatten. Företaget Arca-

dis använder detta i sin patenterade teknik, ScisoR[®], som baseras på flerfas-extraktion, dvs. avlägsnandet av skadliga ämnen delas upp i flera faser.

Energiförbrukningen vid persulfataktivering utgörs av höga driftstemperaturer (upp till 130° C) eller UV-strålning. I ett försök att bryta ner PFOA vid låga temperaturer upptäckte Lee et al. (2012) att det behövdes förlängda reaktionstider (dagar), och att högre persulfatdoser (upp till 200 mM) eller lägre pH-värden (< 2,5) var att föredra för att kunna katalysera sulfatradikaler via bestrålning. Dessutom lyckades de nästan helt bryta ner PFOA efter 72, 215 respektive 648 timmar vid 40, 30 respektive 20° C med verkningsgrader för defluorering på 67 %, 70 %, respektive 81 %. Hori et al. (2008a) upptäckte att värmeaktiveringen vid 80° C var optimal för att bryta ner PFOA (374 µM initial koncentration, 50 mM persulfat) där koncentrationerna understeg 1,52 µM (detektionsgräns) efter 6 h reaktionstid.

3.3.2 Andra nedbrytningsmetoder som testats i stor skala

Nedbrytning via aktiverat avloppsslam. Schröder (2003) försökte bryta ner PFOS och PFOA under anaeroba förhållanden med aktivt avloppsslam (redoxpotential < -300 mV). De lyckades dock inte detektera fluor i lösningarna, vilket var avgörande för att bevisa att de fluorerade alkylkedjorna brutits ner eller att mekanismer som mineralisering inträffat. Författarna kom fram till att det kan vara en alternativ reningsmetod att enbart adsorbera via avloppsslam, men att nedbrytningen av PFAS-ämnen inte var tillräcklig. Liknande slutsatser drogs av andra författare, och sammantaget är biologiskt slam lämpligt för att adsorbera men inte bryta ner PFAS-ämnen (Ochoa-Herrera et al., 2008; Zhou et al., 2010b).

Värmebehandling. Merino et al. (2016) har sammanställt tillgängliga värmebehandlingsmetoder, vilka består av termiska kemiska reaktioner, förbränning, sonokemi, sub- eller superkritisk hydrotermisk behandling med mikrovågor och elektrisk urladdning med hög spänning. I dagsläget är förbränning en av de vanligaste metoderna för att minska avfall och bryta ner föroreningar. Denna metod har visat sig minska PFAS-nivåer i avloppsslam och annat avfall vid temperaturer mellan 600 och 1 000° C (Loganathan et al., 2007; Yamada et al., 2005; Vecitis et al., 2009). Därför är förbränning vid mycket höga temperaturer sannolikt den mest energieffektiva värmebehandlingsmetoden för att avlägsna PFAS i fast avfall. Värmebehandling av vatten som förorenats med PFAS leder till att fluorerade kolväten bildas, däribland fluorbensen, difluorbensen och klorerade kolväten samt vissa klorerade aromatiska ämnen (Yamada et al., 2005). Reaktionsprodukter som förbränns tillsammans med annat avfall kan utgöra ett bekymmer eftersom vissa av dem avger starka växthusgaser (t.ex. CF₄, C₂F₆) eller mycket giftiga ämnen som polyklorerade dibenso-p-dioxiner och dibensofuraner (PCDD/F), vilket innebär att det är av yttersta vikt att behandla rökgaserna (Yamada et al., 2005; McKay, 2002). I avancerade värmebehandlingsmetoder har det visat sig att nedbrytningen av PFOS vid hydrotermisk vattenbehandling kan förbättras genom att tillsätta nollvärt järn i sub- eller superkritiskt vatten (vid 100–350° C eller > 350° C) (Hori et al., 2008b). Lee et al. (2010) upptäckte att järnaktiverat persulfat förbättrade energieffektiviteten

vid nedbrytning av PFOA med hjälp av hydrotermisk behandling med mikroångor eftersom det krävde drifttemperaturer på endast 90° C.

3.3.3 Nya nedbrytningsmetoder

Elektrokemisk oxidation. I en omfattande granskning sammanfattade Niu et al. (2016) aktuell kunskap om metoder som använder elektrokemisk oxidation för att avlägsna PFAS från avfallsvatten. De kom fram till att avståndet mellan de elektriskt laddade plattorna måste vara kort för att en tillräckligt stor mängd PFAS-ämnen ska förflytas till anoden. Elektrolyter används oftast för att öka ledningsförmågan hos elektrokemiska reaktorer och de anses generellt sett stimulera nedbrytningen av organiska miljöföroreningar. Zhuo et al. (2014) visade att elektrolyter främja nedbrytning av 6:2 FTSA i följande ordning: $\text{NaClO}_4 > \text{NaCl} > \text{NaSO}_4$. Författarna hävdade att anjoner som SO_4^{2-} kan breda ut sig på anodytan och hindra hydroxylradikaler från att uppstå, medan klorjoner kan främja nedbrytning genom att bilda reaktiva klorerade ämnen. Höga initiala PFAS-koncentrationer kan skapa fler intermediära ämnen medan reaktionen pågår. Detta kan förbruka fler hydroxylradikaler och därmed minska effektiviteten hos nedbrytningen av enskilda ämnen. Å andra sidan påvisade Zhuo et al. (2012) en kraftig minskning av pseudo-första ordningens konstant vid nedbrytning av PFOA på en tunn filmelektrod med borimpregnerad diamant (BDD) när den initiala PFOA-koncentrationen sänktes från 50 till 20 mg/L. Detta kan dock bero på att en lägre reaktantmassa överfördes till anodytan vid lägre koncentrationer. Även om nedbrytning av PFAS har studerats genom användning av Ti/SnO_2 -, Ce/PbO_2 -, och Ti/RuO_2 -elektroder, är tunna BDD-filmelektroder den elektrokemiska metod som studerats mest p.g.a. den relativt långa livslängden (Merino et al., 2016). De har även visat sig vara mer energieffektiva på att bryta ner PFCA-ämnen med längre kedjor (Lin et al., 2013). Zhuo et al. (2012) observerade att avlägsnande av PFOA med BDD-anoder skedde något snabbare vid pH = 3 än vid pH = 9, och man fick använda en strömdensitet på 0,59 mA/cm² för att bryta ner PFOA (97 % efter 2 h elektrolys).

BDD-elektroder anses vara de mest stabila och eftertraktade vid vattenrening, däremot är de svåra att använda i större skala på grund av att de är dyra och eftersom det råder brist på lämpliga substrat för att deponera diamantskiktet (Niu et al., 2016). En ännu viktigare faktor är att giftiga restprodukter kan bildas när vanligt vatten eller avfallsvatten renas med elektrokemisk oxidation. Trautmann et al. (2015) visade att det bildades perklorat och andra oorganiska restprodukter vid elektrokemisk rening av grundvatten med BDD-elektroder. Bagastyo et al. (2012) upptäckte att förbehandling behövdes när elektrokemisk oxidation med BDD-anoder användes i syfte att rena koncentrat som uppstått vid omvänd osmos i avfallsvatten som genomgått sekundär rening. Försiktighet måste vidtas om elektroder innehåller metalljoner som eventuellt kan frigöras. Lin et al. (2012) använde Ti/SnO_2 -Sb-Ce-elektroder för PFNA- och PFDA-elektrolys och uppmätte slutliga Sb-jonkoncentrationer som var 10 gånger högre än det amerikanska gränsvärdet på 0,06 mg/l.

Fotokatalys/ UV-Fentons process. Fotokatalys med halvledare är en heterogen fotokatalysprocess där ett oxiderande medel bestrålas och kombineras med ett halvledarmaterial med stort bandgap (fotokatalysatorn). Den mest använda fotokatalysatorn är titanoxid, TiO_2 (bandgap på 3,2 eV), som uppvisar hög kemisk stabilitet, är billig, och har hög fotokatalytisk aktivitet (Pastrana-Martinez et al., 2016, kapitel 3). Nedbrytning av PFOA i ett UV/ Pb-TiO_2 -system observerades ske 33 gånger snabbare än i UV/ TiO_2 -systemet (katalysatordos = 0,5 g/l; Pb:TiO_2 (vikt) = 1:100 och pH = 5) (Chen et al., 2016). De visade att Pb-impregnerat TiO_2 gav bättre resultat än UV/ Fe-TiO_2 och UV/ Cu-TiO_2 . Flera metalljoner (t.ex. Cu^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) har testats för att undersöka hur effektivt de kan oxidera PFOA via homogen fotokatalys. Järnjoner, Fe^{3+} befanns vara det mest fotoaktiva ämnet inom det nära-UV-området (Wang et al., 2008). Författarna kombinerade strålning på 254 nm hos en lågtrycks-UV-lampa med järnjoner (Fe^{3+}) och observerade att 79 % av total halt PFOA avlägsnades inom 4 h vid pH = 4 med 50 μM $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_3$ -koncentrationer (molförhållande PFOA: Fe^{3+} ca 1:1). Cheng et al. (2014) upptäckte att ett molförhållande på 1,8:-1,2:1 (PFOA: Fe^{3+}) var mest gynnsamt vid ett pH-värde på ~4 för strålningar på både 175 och 254 nm. Försök att bryta ner PFAS med Fentons reagens ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ för att framställa $\cdot\text{OH}$ och Fe^{3+}) blev verkningslösa (Schröder och Meesters, 2005). En variant av Fentons reagens lyckades dock bryta ner PFOA (89 % på 2,5 h) eftersom hydroperoxid och superoxid bildades när en hög koncentration av H_2O_2 samt olika initiatorer tillsattes (Mitchell et al., 2014). När jonfotokatalys kombinerades med väteperoxid (UV-Fentons process) observerade Tang et al. (2012) att 88 % av närvarande PFOA avlägsnades inom 1 h.

Metoder som baseras på Fentons reagens kräver generellt sett endast billiga kemikalier och låg energitillförsel, och kan installeras i befintliga anläggningar relativt enkelt. Däremot kan lagring och transport av H_2O_2 leda till höga kostnader. Dessutom måste lösningen vara sur (lågt pH) i reningsprocessen samt neutraliseras innan den avyttras, vilket leder till att det resulterande järnslammet måste avlägsnas före omhändertagandet. Dessutom har Fe^{3+} en tendens att bilda komplexa föreningar med karboxylsyror som inte till fullo kan brytas ner med hydroxylradikaler, vilket gör det omöjligt att helt mineralisera PFCA-ämnen (Oturán och Aaron, 2014).

Direkt fotolys. Till skillnad från fotokemiska metoder behöver ingen katalysator tillsättas vid direkt fotolys. Nedbrytningskapaciteten hos denna metod har studerats i stor omfattning, framför allt förmågan att bryta ner PFOA i lösningar med låga pH-värden. Fotolys är en process där kovalenta bindningar i molekyler bryts ner genom att de bestrålas med lämpliga våglängder. Även om en våglängd på 254 nm (fotonenergi = 471,1 kJ/mol) förmodligen kan klyva C-C-bindningarna i PFOA (genomsnittlig bindningsenergi = 374 kJ/mol) skulle en bestrålning på 185 nm (fotonenergi = 646,8 kJ/mol) behövas för att påverka C-F-bindningarna (552 kJ/mol); Giri et al., 2012). Qiu (2007) rapporterade att direkt UV-strålning på 254 nm inte påverkade PFOA-koncentrationer. Även Chen et al. (2007) rapporterade att PFOA endast bröts ner långsamt vid bestrålning med 254 nm. De observerade > 60 % nedbrytning av PFOA på 2 h med 185 nm vakuum-UV (VUV). Forskarna fann både fluorinoner och PFCA-ämnen

med korta kedjor (PFHpA, PFHxA, PFPeA, PFBA) i den behandlade lösningen, vilket kunde förklara massbalansen. De hävdade att PFCA-ämnena i sura och neutrala lösningar genomgår direkt fotolys. Initialt dekarboxyleras PFCA-ämnena av ljus på 185 nm, och de radikaler som då bildas reagerar med vatten och bildar PFCA-ämnena med korta kedjor (en CF_2 -molekyldel mindre än originalmolekylen). Vid högre pH-värden (i N_2 -atmosfär) initieras PFCA-nedbrytning av hydrerade elektroner (Wang och Zhang, 2014). Qu et al. (2016) rapporterade att fotonedbrytning av C_4^{F} - C_{12}^{F} -PFCA-ämnena initierades i vattenfasen med hjälp av en kvicksilverlampa med en effekt på 300 W och med en maximal strålning i UV-spektrumet (200–1 000 nm). Reaktionsförhållandena under experimentet som utfördes på laboratorienivå var milda, dvs. rumstemperatur, atmosfäriskt tryck och naturliga pH-värden. De rapporterade högre nedbrytningshastigheter för PFCA-ämnena med långa kedjor, medan ingen nedbrytning av trifluorättiksyra (C_3^{F} ; TFA) observerades. PFCA-ämnena omvandlades stegvis till PFCA-ämnena med korta kolkedjor. Slutprodukten rapporterades vara TFA, fluor och en liten mängd perfluorolefiner (C_nF_{2n}) i gasfas. Så gott som fullständig nedbrytning av flera PFCA-ämnena (C_4^{F} - C_{11}^{F}) observerades efter 16 h reaktionstid. När det gäller faktorer som påverkar UV-fotonedbrytning av PFOA i vatten rapporterade Giri et al. (2012) att organiska komponenter och bikarbonater minskade mineraliseringsförmågan avsevärt, medan lösningens pH-värde (3–10) inte hade någon stor inverkan. Nedbrytningshastigheter för PFOA i kranvatten (ej rensningsbart organiskt kolinnehåll, NPOC, på 80 µg/l) och i naturligt flodvatten (NPOC = 3,3 mg/l) var 2,5 respektive 3,4 gånger lägre än för ultrarent vatten. Överflödigt fritt löst syre i lösningen hade en viss negativ inverkan på mineraliseringen av PFOA. I en annan studie upptäckte Qu et al. (2016) att förekomsten av 20 mg/l humussyra dämpade fotolysen av PFPA, PFHpA, PFOA och PFDoDA, och man tolkade detta som en konsekvens av konkurrerande absorption av strålning genom humussyra.

Fotoreduktiva reaktioner. Park et al. (2009) rapporterade att hydrerade elektroner som genererats från UV-fotolyserat jodid ($\lambda = 254$ nm) reduktivt defluorerade PFBA, PFHxA, PFOA, PFBS, PFHxS och PFOS i vatten. Författarna hävdade att hydrerade elektroner, som har en reduktionspotential på $E^\circ = -2,9$ V, kan initiera bildning av motsvarande radikala anjoner. Detta leder i sin tur till att fluoratomer byts ut mot väteatomer på PFAS-molekylerna om reaktionerna äger rum i vattenhaltiga lösningar. De observerade ofullständig defluorering av produkter i gasfas, vilket tyder på en reduktiv klyvning av den laddade huvudgruppen före fullständig defluorering. Med samma tillvägagångssätt visade Qu et al. (2010) att 95 % PFOA kunde avlägsnas i industriellt avfallsvatten när 0,3 mM kaliumjodid tillsattes efter 12 h. Systemet kunde förbättras ytterligare med snabbare kinetik och 94 % nedbrytning av PFOA efter 6 h i en stängd behållare i kväveatmosfär och pH = 10 (Qu et al., 2014). Med hjälp av sulfid, SO_3^{2-} , i kombination med en lågtrycks-UV-lampa ($\lambda = 254$ nm) lyckades Song et al. (2013) fullständigt avlägsna PFOA på ca 1 h med en defluoreringsgrad på 89 % efter 24 h i N_2 -atmosfär. Fotolys av SO_3^{2-} under alkaliska förhållanden skapade hydrerade sulfitradikaler, och författarna föreslog att radikalerna var ansvariga för defluoreringen av PFOA. Författarna hävdade vidare att varken UV-

bestrålning eller SO_3^{2-} hade förmågan att på egen hand bryta ner PFOA i samma utsträckning under samma förhållanden. De kunde vidare visa att PFOA-mineralisering uppnåddes genom mediering av hydrerade elektroner som genererats från fotoomvandlingen av SO_3^{2-} . Det återstår mycket forskning kring avancerade reduktionsprocesser innan de kan användas i stor skala. Det behövs en bättre förståelse av effekter av jonstyrka, organiskt material och syre i processerna samt mer kunskap om de allmänna reaktionsmekanismerna (Vellanki et al., 2013).

γ -bestrålning. Vid vattenrening med γ -bestrålning skapas både oxiderande och reducerande ämnen via elektronstrålar från en radioaktiv källa. När Zhang et al. (2014) använde γ -bestrålning med en ^{60}Co γ -källa för att på ett effektivt sätt mineralisera höga koncentrationer av PFOA i vattenhaltiga lösningar drog de slutsatsen att både hydroxylradikaler och hydrerade elektroner låg bakom nedbrytningen, medan ingen av radikalerna på egen hand lyckades mineralisera PFOA. Enligt Internationella atomenergiorganet (IAEA) har flera tillvägagångssätt införts för att hantera biologiskt och kemiskt riskavfall i vatten (IAEA, 2009). Till skillnad från kemisk desinficering leder inte behandling med γ -bestrålning till att några farliga biprodukter bildas. Dessutom behövs inga ytterligare kemikalier och metoden är relativt okänslig mot naturligt organiskt material samt höga elektrolytkoncentrationer. Trots de låga underhållskraven behövs dock välutbildad personal för att hantera den radioaktiva källan, och innan γ -bestrålning kan användas som reningsmetod måste strategier för att hantera förbrukade radioaktiva källor tas fram.

Sonokemisk nedbrytning. Vid sonokemisk behandling utsätts vattenhaltiga media för akustiska fält (ultraljud). Kavitationsbubblor bildas som sedan bryts ner adiabatiskt (dvs. genom en process som sker utan värmeöverföring) och därigenom startar kemiska reaktioner (Moriwaki et al., 2005). I ångkärnan förekommer temperaturer på upp till 10 000 Kelvin (9 727° C) tillsammans med höga tryck, vilket leder till att organiska ämnen pyrolyseras (Vecitis et al., 2009). Dessutom bildas mycket reaktiva intermediära ämnen, t.ex. $\cdot\text{OH}$ samt väte- och syreatomer. Dessa tenderar att genomgå oxidationsreaktioner främst med föreningar i gränssytan mellan bubblorna och ångvattnet, t.ex. med tensider (Rodriguez-Freire et al., 2015). Delvis mineralisering av PFAS vid låga mg/l-koncentrationer har rapporterats i bänkskalestudier som genomförts i rumstemperatur och vid frekvenser mellan 200 och 500 kHz (Moriwaki et al., 2005; Vecitis et al., 2008; Fernandez et al., 2016). Forskare har kunnat visa att den konkurrerande sorptionen av flyktiga organiska ämnen eller andra anjoniska tensider i bubblans gränsområde minskade nedbrytningshastigheten för PFAS, medan förekomsten av katjoniska tensider, reaktiva radikalproducerande ämnen som persulfat och perjodat, samt användningen av argon istället för kväve eller luft ökade nedbrytningshastigheten (Lin et al., 2016; Thi et al., 2014). Effekten av oorganiska saltkoncentrationer vid sonokemisk behandling kan vara både positiv och negativ, då salt kan påverka flera faktorer som t.ex. lösligheten hos både målämnen- och gaser, radikalkoncentrationer samt reaktionsmekanismer (Uddin et al., 2016). Cheng et al. (2010) upptäckte att elektrolyter minskar den sonokemiska reaktionskinetiken hos PFOS och PFOA i

enlighet med Hofmeister-serien: $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- \sim \text{Cl}^- \pm 0 > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$. Författarnas förklaring till detta var jonerna kan påverka gränsytan mellan bubblorna och vattnet. Cheng et al. (2008) använde en kombination av ozonering och sonokemi för att rena förorenat grundvatten, och upptäckte att löst organiskt material inte hade någon betydande påverkan på nedbrytningshastigheterna. Cheng et al. (2008) använde framgångsrikt sonolys i kombination med persulfat för att bryta ner perfluorerade karboxylsyror vid atmosfärstryck. Även om karboxylsyrans funktionella grupp angreps under reaktionen hade persulfat ingen faktisk inverkan på perfluoroalkyleter-sulfonater. Lösningens pH-värden (från 4 till 11) hade endast en försumbar inverkan (Cheng et al., 2010). Campbell et al. (2009) undersökte effekten av olika kolkedjelängder hos PFCA och PFSA på sonokemisk kinetik. De upptäckte att ämnen med korta kedjor påverkades mindre av behandlingen. Forskarnas slutsats var att denna skillnad kan bero på den lägre ytaktiviteten hos de kortkedjiga PFAS-ämnena. Fernandez et al. (2016) rapporterade att perfluorerade PFAS-ämnena påverkades mer av sonolys än de polyfluorerade PFAS-ämnena med samma kolkedjelängd, och hänvisade till samma förklaring som Campbell et al. (2009).

Kulmalning. En framgångsrik mekano-kemisk metod för att bryta ner PFAS är kulmalning under alkaliska förhållanden. Zhang et al. (2013) bekräftade att PFBS, PFHxS, PFOS, PFOA, PFDA och PFDoDA bröts ner inom 4 h, vilket fastställdes genom att identifiera och F- som nedbrytningsprodukter. Experimenten utfördes i laboratorieskala, där pH-värdet hos vattenhaltiga lösningar som innehöll PFAS justerades till alkalisk nivå med kaliumhydroxid (KOH) och maldes med rostfria stålklubbor i malningsbehållare på 100 ml. PFOA avlägsnades till 100 % på 3 h och med 97 % fluoridåtervinning. Det tog 6 h att avlägsna 99,99 % PFOS. Desulfonering ägde rum före defluorering. Mer forskning behövs dock för att bekräfta hur gångbar kulmalning är i större skala, och en fördjupad analys av påverkande faktorer bör göras. Zhang et al. (2013) använde mycket höga PFAS-koncentrationer (2–8 g/l), vilket innebär att reningsmetoden måste utvärderas på nytt med miljömässigt relevanta (mycket lägre) PFAS-koncentrationer.

Enzymkatalyserad oxidativ humifieringsreaktion. Enzymkatalyserade reaktioner har använts för att bryta ner beständiga organiska miljöföroreningar så som polyklorerade bifenyl (PCB), polycykliska aromatiska kolväten (PAH), nonylfenol och triklosan (Colosi et al., 2007; Johannes och Majcherczyk, 2000; Bilal et al., 2017). Colosi et al. (2009) rapporterade att PFOA brutits ner i ett pepparrotsperoxidas- och H_2O_2 -medierat system med 4-metoxifenol som samsubstrat. Författarna föreslog att mekanismen bakom avlägsnandet på 68 % på 6 h antingen berodde på dekarboxylering via Kolbe-Schmitt reaktionen följt av en stegvis omvandling av molekyl $-\text{CF}_2$ till CO_2 och F^- , eller att radikaler abstraheras från en dubbelbindning med fragmentering av molekyl som följd. Luo et al. (2015) undersökte nedbrytning av PFOA i ett laccas-katalyserat system med 1-hydroxibenzotriazol. Enligt författarna avlägsnades 50 % på 157 dagar med en defluoreringsgrad på 28 %, vilket tyder på en kombination av reaktionsmekanismer som dekarboxylering medierad av fria radikaler, omstruktureringar samt syntesreaktioner. Enzymatisk nedbrytning av PFAS kan vara ett miljövän-

Tabell 3.2 Sammanställning av reningsmetoders förmåga att avlägsna PFAS och möjlighet att genomföras i stor skala.

Behandlingsmetod ¹	Material	Avlägsnande ²	Kostnad ³	Driftskostnad	Begränsningar ⁴	Referens
Fysikaliska separationsprocesser						
Koagulering	Al- och Fe-salter	+	€	€		Rahman et al. (2014)
Koagulering	M. oleifera-frön	+	€	€		Pramanik et al. (2015)
Elektrokoagulering	Zinkhydroxid	+++	€€	€€€€	a), b)	Lin et al. (2015)
GAC	Agglomererad GAC t.ex. Calgon F400	+++	€	€€	-	Ochoa-Herrera et al. (2008); Zhi och Liu (2015)
GAC	Naturligt GAC t.ex. BioNuchar	++	€	€€	-	Zhi och Liu (2015)
PAC	Bituminöst kolbaserat AC	+++	€	€€	a)	Zhi och Liu (2015); Pramanik et al. (2015)
GAC	Bambu-AC	++++	€	€€€€		Deng et al. (2015)
CNT	Kolnanör	++++	€	€€€€	a), b)	Upadhyayula et al. (2009); Bei et al. (2014)
Elektrosorption	Elektrosorption/GAC	+++	€€€	€€€€	b)	Welcker (2007)
AIX	Bifunktionella massor	+++	€€	€€	a)	Zaggia et al. (2016); McCleaf et al. (2017)
AIX	Icke-joniska massor	++	€€	€€€	a)	Senevirathna et al. (2010)
Membran	Omvänd osmos	++++	€€	€€€	a)	Appleman et al. (2014)
Membran	Nanofiltrering MWCO<90 Da	++++	€€	€€	a)	Appleman et al. (2014)
Membran	Nanofiltrering MWCO>90 Da	+++	€€	€€	a)	Appleman et al. (2014)
Avancerade redoxprocesser						
EO	Borimpregnerade diamantelektroder	+++	€€€	€€€€	b), c)	Niu et al. (2016); Soriano et al. (2017)
In-situ-oxidation	Aktiverat persulfat	+++	€€€	€€€€ ⁵	b), c)	Hori et al. (2008a); Lee et al. (2012)
In-situ-oxidation	Ozon	++	€€€	€€€€	b), c)	Lin et al. (2012)
Fotolys	Fotokatalys	++	€€€	€€€€	a), b), c)	Wang et al. (2008)
Fotolys	Direkt fotolys	++	€€€	€€€€	b), c)	Qu et al. (2016)
Fotoreduktion	Kaliumjodid + UV	+++	€€€	€€€€	b), c)	Qu et al. (2010); Song et al. (2013)
Termisk nedbrytning	Förbränning av fast avfall	+++	€	€	a), c)	Vecitis et al. (2009); Yamada et al. (2005)
Sonokemisk	Ultraljud	++++	€€€	€€€€	b), c)	Vecitis et al. (2009); Fernandez et al. (2016)
Plasmareaktion	Coronarurladdning	++++	€€€	€€€€	b), c)	Vecitis et al. (2009); Fernandez et al. (2016)

¹ GAC: Granulärt aktivt kol, PAC: Aktivt kolpulver, AIX: anjonbyte, CNT: kolnanör, EO: elektrokemisk oxidation

² Förmåga att avlägsna PFAS: + – låg, ++ – medelhög, +++ – hög, ++++ – mycket hög

³ Kostnader (kapital och driftkostnad): € – låg, €€ – medelhög, €€€ – hög, €€€€ – mycket hög

⁴ Processbegränsningar: a) Produktion av avfall, b) Inte testat i stor skala, c) Eventuell bildning av transformationsprodukter/toxiska biprodukter

⁵ Energiförbrukning beror på persulfativering

ligt tillvägagångssätt. Ofta är dock reaktionerna specifika, och en blandning av enzymer skulle förmodligen behöva användas. Mer forskning behövs för att kunna garantera att denna metod kan bryta ner tillräckligt många olika PFAS-ämnen på ett effektivt sätt.

Plasmareaktioner. Plasmabaserade vattenreningsmetoder bygger på elektrisk urladdning och bildning av radikaler som $\cdot\text{OH}$, väte- och syreatomer samt och hydrerade elektroner som oxiderar kemiska föroreningar utan att tillsätta ytterligare kemikalier (Stratton et al., 2017). Hydrerade elektroner är viktiga reaktanter, och klyvningar av C-C-bindningar inträffar direkt i gränssytan mellan plasma och vatten eftersom PFAS-ämnen tros adsorberas i gränssytan mellan gas och vätska, där de eventuellt får kontakt med plasman (Takeuchi et al., 2014; Stratton et al., 2017). Schneider et al. (2016) föreslog att plasmabehandling av PFOA leder till angrepp av C_7 -kedjan snarare än en uppbrytning som börjar i kedjans ände, vilket är den föreslagna mekanismen för avancerade oxidationsprocesser (se avsnitt 3.3.1). Generellt sett uppvisade denna behandlingsmetod hög nedbrytningseffektivitet, och Hayashi et al. (2015) lyckades bryta ner 98 % PFOA ($C_0 = 41,4 \text{ mg/l}$, defluoreringsgrad = 95 %) och 100 % PFOS ($C_0 = 60 \text{ mg/l}$, defluoreringsgrad = 70%) med hjälp av syrebubblor efter 3 respektive 8 h. I ett mer utvecklat experiment lyckades Stratton et al. (2017) minska mängden PFOA i en vattenlösning med 90 % (volym = 1,4 l; $C_0 = 8,3 \text{ mg/l}$) efter 30 min behandling (höghastighetsprocess med 77 W). De föreslog dock även en högeffektiv process med 4 W, där 25 % avlägsnande uppmättes på samma tid. De upptäckte att liknande resultat kunde erhållas för PFAS-ämnen i förorenat grundvatten ($C_0 = 250$ (PFOS) till 990 (PFOA) ng/l), vilket innebär att eventuella samföroreningar och det totala organiska kolinnehållet på 0,67 mg/l hade obetydlig påverkan på behandlingen.

Tabell 3.3 Tekniska parametrar som måste beaktas för reningsmetoderna sammanställda i Tabell 3.2. För in-situ metoder ska det idealt sett inte uppkomma avfall (inget krav på regenerering). Avfallsvatten [%] beskriver andelen vatten som blir avfall i reningsteget.

Behandlingsmetod	Regeneration	Typ av avfall	Avfallsvatten [%]	Kommentarer
Fysikaliska separationsprocesser				
Koagulering	Engångsanvändning	Slam	Uppgift saknas	-
Elektrokoagulering	Engångsanvändning	Slam	Uppgift saknas	-
GAC	Termisk desorption off-site	Mättat kolfilter	Uppgift saknas	5-10 % av kolet förstörs under regenerering eller förloras under transporten och måste ersättas av nytt aktivt kol (Roll och Naylor, 2000)
PAC	Engångsanvändning	Mättat PAC	Uppgift saknas	-
CNT	Termisk desorption off-site	Mättat CNT filter	Uppgift saknas	Inte testat i stor skala
Elektrosorption	Omvänd polaritet / Sköljning med organiskt lösningsmedel	Mättat kolfilter	Uppgift saknas	Inte testat i stor skala
AIX	Salttvätt	Mättad saltlösning med betydlig högre PFAS halter	2-5 %	Salttvätt är i vissa fall inte tillräckligt för att ta bort PFAS från jonbytesmassor
Membran	Backward flush / forward flush / chemical cleaning	Avfallsvatten/Retentat med 3-10 gånger högre PFAS halter	10-30 %	Separat behandlingssteg kan vara nödvändig för att förhindra "fouling"
Avancerade redoxprocesser				
EO	Omvänd polaritet / Sköljning med organiskt lösningsmedel	Accumulated particles or metals on electrodes	-	Inte testat i stor skala
In-situ-oxidation	-	-	-	Inte testat i stor skala
Fotokatalys	-	Järnslam	-	Inte testat i stor skala; pH värde måste vara låg för processen
Direkt fotolys	-	-	Uppgift saknas	Inte testat i stor skala
Fotoreduktion	-	-	-	Inte testat i stor skala
Termisk nedbrytning	Förbränning	Förbränningsrester	Uppgift saknas	Leder inte nödvändigtvis till total nedbrytning av föroreningar, framförallt inte metaller
Sonokemisk	-	-	-	Inte testat i stor skala
Plasmareaktion	-	-	-	Inte testat i stor skala

Sammanfattning och slutsatser

Syntetiska PFAS-ämnen används i stor utsträckning i industri- och konsumtionsvaror och -produkter. Ämnena uppvisar extremt hög kemisk och fysikalisk stabilitet. Eftersom framför allt perfluorerade ämnen, men även vissa polyfluorerade ämnen, är mycket persistenta kan PFAS-ämnen påverka ekosystem och förorena dricksvattenkällor under icke överskådlig tid. De flesta vattenreningsmetoder som används i dag klarar inte av att avlägsna PFAS-ämnen, och eftersom kunskapen om alternativa metoder är tämligen begränsad blir det problematiskt att ta beslut kring förändrade reningsprocesser i vattenverken. Filtrering genom granulärt aktivt kol har visat sig vara en effektiv metod men bara om kolet är färskt eller nyligen regenererat. Korta genombrotstider har observerats, framför allt hos ämnen med korta kedjor, vilket innebär att filter med granulärt aktivt kol måste regenereras ofta för att reningsmetoden ska fungera.

Bland adsorptionsmaterial verkar syntetiska kolbaserade material vara de mest lovande för PFAS-rening av vatten. Även om det i en relativt snar framtid kan bli kostnadseffektivt att tillverka kolnanorör behöver fler experiment utföras i stor skala för att kunna garantera att materialet kan regenereras på ett effektivt sätt och att reningsmetoderna som tagits fram är säkra och hållbara. Idag är granulära och pulveriserade versioner av aktivt kol de mest lämpade materialen för adsorption av PFAS-ämnen inom dricksvattenproduktion. Andra sorbenter har generellt sett uppvisat låg adsorptionsförmåga jämfört med granulärt aktivt kol. En fördel med granulärt aktivt kol är att termisk reaktivering är en gångbar regenereringsmetod som också leder till att PFAS-ämnena bryts ned. Metoden är således fördelaktig även när det gäller avfallshantering. Förbränning vid temperaturer på över 900° C har visat sig destruera PFAS-ämnen på ett fullgott sätt. Vid andra regenereringsmetoder går det inte att garantera att PFAS-ämnena förstörs helt och hållet i sorbenten, vilket minskar den maximala adsorptionsförmågan. Även om granulärt aktivt kol i dagsläget är den mest praktiska och kostnadseffektiva adsorbenten är den allmänna uppfattningen bland forskare att materialet inte är idealiskt för att avlägsna PFAS, på grund av korta genombrotstider för korta PFAS-ämne och därmed stort behov att byta filtren ofta, och att alternativa metoder bör tas fram.

Nya anjonbytarmassor som designats särskilt för att avlägsna PFAS är en lovande framtids teknik under förutsättning att regenereringsutsläpp kan behandlas på plats. Omvänd osmos har uppvisat hög förmåga att avlägsna PFAS vid användning i stor skala. Däremot är det även här viktigt att man finner lösningar för att kunna behandla restvätska på ett effektivt sätt. Det finns för närvarande ingen enkel metod för att helt bryta ner PFAS-ämnen. En lösning som förespråkats har varit att lämna mättad jonbytarmassa till förbränning istället för regenerering. Det kan vara ekonomiskt för mindre anläggningar men måste utredas från fall till fall.

För UV-strålning och ozonering gäller generellt att den behandling som idag utförs vid befintliga vattenreningsverk (som installerats ffa för att

uppnå desinficering) inte har någon effekt på PFAS-ämnena. De oxidationsprocesser som varit framgångsrika i liten skala är persulfatoxidation, en kombination av UV-strålning med ett oxiderande medel och/eller katalys samt elektrokemisk behandling. Dessutom är användningen av elektriska urladdningar på gränssytan mellan gas och vatten en intressant och ny mineraliseringsmetod som bör undersökas ytterligare. Det behövs dock en bättre förståelse för underliggande reaktionsmekanismer samt inverkan av parametrar som t.ex. vattenkvalitet för metoder som använder sig av nedbrytningsteknik. Ökad kunskap kring detta kommer också att bidra till möjligheten att optimera förhållanden mellan reaktanter och analyter.

Troligtvis förmår ingen av de utforskade behandlingsalternativen att på egen hand avlägsna PFAS under de förhållanden som råder i svenska vattenverk idag. En kombination av flera reningsmetoder kan leda till att PFAS avlägsnas på ett mer effektivt sätt. Membranfiltrering förmår att avlägsna en stor del av organiska föroreningar, inklusive PFAS, och om man kopplar denna metod till en effektiv nedbrytningsteknik för att behandla koncentratet kan membranfiltrering vara ett bra alternativ i vattenverk som har in höga PFAS-koncentrationer i råvattnet. Membranfiltrering vid högt tryck har fördelen att kunna avskilja samma grad PFAS oavsett halter i råvattnet, medan avskiljningsgraden för GAC påverkas av variationer i inkommande PFAS-halter. Nackdelen med membranfiltrering vid högt tryck är högre driftkostnader p.g.a. tryckstegring och högre vattenförluster associerade med retentatet. Det finns fler kombinationsalternativ som är tänkbara och som borde testas i stor skala. Det är även viktigt att förvärva kunskap kring bildning av potentiellt toxiska (t.ex. klorat eller nitrosaminer) eller mer beständiga nedbrytningsprodukter (t.ex. PFCA- och PFSA-ämnen från prekursor nedbrytning) i samband med nedbrytningsbehandlingar. Behandlingsmetoder som baserats på avancerade nedbrytningsprocesser som varit framgångsrika i laboratorieskala bör undersökas med avseende på hur effektiva de är vid storskalig användning. Pilotstudier är dock värdefulla eftersom de kan bidra till att öka förståelsen för vilken inverkan olika parametrar har på behandlingseffektiviteten, t.ex. utformningen av genomflödesreaktorer samt inverkan av andra kemiska ämnen i vattnet.

Referenser

3M. Fluorochemical use, distribution and release overview, 1999. URL <http://www.chemicalindustryarchives.org/dirtysecrets/scotchgard/pdfs/226-0550>. USEPA Administrative Record AR226-0550.

D. L. Adhikar, C. Sato, and S. K. Lamichhane. Contamination of trichloroethylene in drinking water system and its degradation. *The Himalayan Physics*, 3, 2012.

L. Ahrens. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *J. Environ. Monit.*, 13(1):20–31, 2011.

L. Ahrens and M. Bundschuh. Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review. *Environ. Toxicol. Chem.*, 33(9):1921–1929, 2014.

L. Ahrens, S. Felizeter, R. Sturm, Z. Xie, and R. Ebinghaus. Polyfluorinated compounds in waste water treatment plant effluents and surface waters along the river Elbe, Germany. *Mar. Pollut. Bull.*, 58(9):1326–1333, 2009a.

L. Ahrens, M. Plassmann, Z. Xie, and R. Ebinghaus. Determination of polyfluoroalkyl compounds in water and suspended particulate matter in the river Elbe and North Sea, Germany. *Front. Environ. Sci. Engin. China*, 3(2): 152–170, 2009b.

E. H. Ankarberg and T. Lindberg. Riskhanteringsrapport – Risker vid förorening av dricksvatten med PFAS. Technical report, Livsmedelverket, 2016.

T. D. Appleman, E. R. Dickenson, C. Bellona, and C. P. Higgins. Nanofiltration and granular activated carbon treatment of perfluoroalkyl acids. *J Hazard Mater*, 260:740–746, 2013.

T. D. Appleman, C. P. Higgins, O. Quiñones, B. J. Vanderford, C. Kolstad, J. C. Zeigler-Holady, and E. R. Dickenson. Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in U.S. full-scale water treatment systems. *Water Res.*, 51:246–255, 2014.

A. Y. Bagastyo, D. J. Batstone, I. Kristiana, W. Gernjak, C. Joll, and J. Radjenovic. Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrate on boron-doped diamond anodes at circumneutral and acidic pH. *Water Res.*, 46(18): 6104–6112, 2012.

S. Banzhaf, M. Filipovic, J. Lewis, C. J. Sparrenbom, and R. Barthel. A review of contamination of surface-, ground-, and drinking water in Sweden by perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Ambio*, 2016.

- Y. Bao, J. Niu, Z. Xu, D. Gao, J. Shi, X. Sun, and Q. Huang. Removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from water by coagulation: Mechanisms and influencing factors. *J. Colloid Interface Sci.*, 434:59–64, 2014.
- V. Barry, A. Winquist, and K. Steenland. Perfluorooctanoic acid (PFOA) exposures and incident cancers among adults living near a chemical plant. *Environ. Health Perspect.*, 2013.
- C. Baudequin, E. Couallier, M. Rakib, I. Deguerre, R. Severac, and M. Pabon. Purification of firefighting water containing a fluorinated surfactant by reverse osmosis coupled to electrocoagulation–filtration. *Sep. Purif. Technol.*, 76(3):275–282, 2011.
- Y. Bei, S. Deng, Z. Du, B. Wang, J. Huang, and G. Yu. Adsorption of perfluorooctane sulfonate on carbon nanotubes: influence of pH and competitive ions. *Water Sci. Technol.*, 6910.1039/C002242J(7):1489, 2014.
- J. P. Benskin, B. Li, M. G. Ikononou, J. R. Grace, and L. Y. Li. Per- and polyfluoroalkyl substances in landfill leachate: Patterns, time trends, and sources. *Environ. Sci. Technol.*, 46(21):11532–11540, 2012.
- A. Biegel-Engler, L. Vierke, P. Apel, E. Fetter, and C. Staude. Mitteilungen des Umweltbundesamtes zu per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) in Trinkwasser. *Bundesgesundheitsbl.*, 60:341–346, 2017.
- M. Bilal, M. Asgher, H. M. N. Iqbal, H. Hu, and X. Zhang. Bio-based degradation of emerging endocrine-disrupting and dye-based pollutants using cross-linked enzyme aggregates. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017.
- D. Borg and H. Håkansson. *Environmental and Health Risk Assessment of Perfluoroalkylated and Polyfluoroalkylated Substances (PFASs) in Sweden*. Swedish Environmental Protection Agency, 2012. ISBN 978-91-620-6513-3.
- D. Borg, B.-O. Lund, N.-G. Lindquist, and H. Håkansson. Cumulative health risk assessment of 17 perfluoroalkylated and polyfluoroalkylated substances (PFASs) in the Swedish population. *Environ. Int.*, 59:112–123, 2013.
- H. Bortel. Regionale Belastungen von Trinkwasser und Umwelt mit per- und polyfluorierten Chemikalien – ein Erfahrungsbericht. *Gesundheitswesen*, 78:V30, 2016.
- C. Buck, J. Franklin, U. Berger, J. M. Conder, I. T. Cousins, P. de Voogt, A. A. Jensen, K. Kannan, S. A. Mabury, and P. van Leeuwen. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integr. Environ. Assess. Manag.*, 7(4):513–541, 2011.
- J. Busch, L. Ahrens, Z. Xie, R. Sturm, and R. Ebinghaus. Polyfluoroalkyl compounds in the east Greenland arctic ocean. *J. Environ. Monit.*, 12(6):1242, 2010.

- T. Y. Campbell, C. D. Vecitis, B. T. Mader, and M. R. Hoffmann. Perfluorinated surfactant chain-length effects on sonochemical kinetics. *J. Phys. Chem. A*, 113(36):9834–98, 2009.
- M. Campinas and M. J. Rosa. The ionic strength effect on microcystin and natural organic matter surrogate adsorption onto PAC. *J. Colloid Interface Sci.*, 299(2):520–529, 2006.
- Campo, A. Masiá, Y. Picó, M. Farré, and D. Barceló. Distribution and fate of perfluoroalkyl substances in mediterranean spanish sewage treatment plants. *Sci. Total Environ.*, 472:912–922, 2014.
- E. Carter and J. Farrell. Removal of perfluorooctane and perfluorobutane sulfonate from water via carbon adsorption and ion exchange. *Sep. Sci. Technol.*, 45(6):762–767, 2010.
- J. Chen, P. yi Zhang, and J. Liu. Photodegradation of perfluorooctanoic acid by 185 nm vacuum ultraviolet light. *J. Environ. Sci.*, 19:387–390, 2007.
- M.-J. Chen, S.-L. Lo, Y.-C. Lee, J. Kuo, and C.-H. Wu. Decomposition of perfluorooctanoic acid by ultraviolet light irradiation with Pb-modified titanium dioxide. *J Hazard Mater*, 303:111–118, 2016.
- X. Chen, X. Xia, X. Wang, J. Qiao, and H. Chen. A comparative study on sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by chars, ash and carbon nanotubes. *Chemosphere*, 83(10):1313–1319, 2011.
- J. Cheng, C. D. Vecitis, H. Park, B. T. Mader, and M. R. Hoffmann. Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in landfill groundwater: Environmental matrix effects. *Environ. Sci. Technol.*, 42(21):8057–8063, 2008.
- J. Cheng, C. D. Vecitis, H. Park, B. T. Mader, and M. R. Hoffmann. Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in groundwater: Kinetic effects of matrix inorganics. *Environ. Sci. Technol.*, 44(1):445–450, 2010.
- J.-H. Cheng, X. yan Liang, S. wei Yang, and Y. you Hu. Photochemical defluorination of aqueous perfluorooctanoic acid (PFOA) by VUV/Fe³⁺ system. *Chemical Engineering Journal*, 239:242–249, 2014.
- L. M. Colosi, D. J. Burlingame, Q. Huang, and W. J. Weber. Peroxidase-mediated removal of a polychlorinated biphenyl using natural organic matter as the sole cosubstrate. *Environ. Sci. Technol.*, 41(3):891–896, 2007.
- L. M. Colosi, R. A. Pinto, Q. Huang, and W. J. Weber. Peroxidase-mediated degradation of perfluorooctanoic acid. *Environ. Toxicol. Chem.*, 28(2):264–271, 2009.
- P. Das, V. A. A. E., V. Kambala, M. Mallavarapu, and R. Naidu. Remediation of perfluorooctane sulfonate in contaminated soils by modified clay adsorbent—a risk-based approach. *Water. Air. Soil Pollut.*, 224(12), 2013.

- S. Deng, Q. Yu, J. Huang, and G. Yu. Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: Effects of resin properties and solution chemistry. *Water Res.*, 44(18):5188–5195, 2010.
- S. Deng, Q. Zhang, Y. Nie, H. Wei, B. Wang, J. Huang, G. Yu, and B. Xing. Sorption mechanisms of perfluorinated compounds on carbon nanotubes. *Environ. Pollut.*, 168:138–144, 2012.
- S. Deng, Y. Nie, Z. Du, Q. Huang, P. Meng, B. Wang, J. Huang, and G. Yu. Enhanced adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate by bamboo-derived granular activated carbon. *J. Environ. Manage.*, 282:150–157, 2015.
- J. L. Domingo. Health risks of dietary exposure to perfluorinated compounds. *Environ. Int.*, 40:187–195, 2012.
- Z. Du, S. Deng, Y. Bei, Q. Huang, B. Wang, J. Huang, and G. Yu. Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—a review. *J Hazard Mater*, 274:443–454, 2014.
- Z. Du, S. Deng, Y. Chen, B. Wang, J. Huang, Y. Wang, and G. Yu. Removal of perfluorinated carboxylates from washing wastewater of perfluorooctanesulfonyl fluoride using activated carbons and resins. *J Hazard Mater*, 286: 136–143, 2015.
- DWI. Guidance on the water supply (water quality) regulations 2000 specific to PFOS (perfluorooctane sulphonate) and PFOA (perfluorooctanoic acid) concentrations in drinking water. Technical report, DRINKING WATER INSPECTORATE, 2009.
- EFSA. Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food chain on perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. *The EFSA Journal*, (653):1–131, 2008.
- D. A. Ellis, J. W. Martin, A. O. D. Silva, S. A. Mabury, M. D. Hurley, M. P. S. Andersen, and T. J. Wallington. Degradation of fluorotelomer alcohols: a likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 38(12):3316–3321, 2004.
- Eriksson. *Contribution of polyfluoroalkyl phosphate esters (PAPs) and other precursor compounds to perfluoroalkyl carboxylates (PFCA) in humans and the environment*. PhD thesis, Örebro University, 2016.
- A. A. Espana, M. Mallavarapu, and R. Naidu. Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA): A critical review with an emphasis on field testing. *Environmental Technology and Innovation*, 4:168–181, 2015.
- E. Vaudevire and E. Koreman. Ion exchange brine treatment: closing the loop of NaCl use and reducing disposal towards a zero liquid discharge. Technical report, PWN Technologies, 2012.
- N. A. Fernandez, L. Rodriguez-Freire, M. Keswani, and R. Sierra-Alvarez. Effect of chemical structure on the sonochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2016.

- M. Filipovic, A. Woldegiorgis, K. Norström, M. Bibi, M. Lindberg, and A.-H. Österås. Historical usage of aqueous film foaming foam: a case study of the widespread distribution of perfluoroalkyl acids from a military airport to groundwater, lakes, soils and fish. *Chemosphere*, 129:39–45, 2015.
- S. P. Forsey. *In situ Chemical Oxidation of Creosote/Coal Tar Residuals: Experimental and Numerical Investigation*. PhD thesis, University of Waterloo, 2004.
- R. R. Giri, H. Ozaki, T. Okada, S. Taniguchi, and R. Takanami. Factors influencing UV photodecomposition of perfluorooctanoic acid in water. *Chemical Engineering Journal*, 180:197–203, 2012.
- V. Gupta and Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. *J. Environ. Manage.*, 90(8): 2313–2342, 2009.
- X. Hang, X. Chen, J. Luo, W. Cao, and Y. Wan. Removal and recovery of perfluorooctanoate from wastewater by nanofiltration. *Sep. Purif. Technol.*, 145:120–129, 2015.
- R. Hayashi, H. Obo, N. Takeuchi, and K. Yasuoka. Decomposition of perfluorinated compounds in water by dc plasma within oxygen bubbles. *Electr. Eng. Jpn.*, 190(3):767–772, 2015.
- C. P. Higgins and R. G. Luthy. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 40(23): 7251–7256, 2006.
- C. P. Higgins, J. A. Field, C. S. Criddle, and R. G. Luthy. Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge. *Environ. Sci. Technol.*, 39(11):3946–3956, 2005.
- H. Hori, A. Yamamoto, E. Hayakawa, S. Taniyasu, N. Yamashita, S. Kutsuna, H. Kiatagawa, and R. Arakawa. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant. *Environ. Sci. Technol.*, 39(7):2383–2388, 2005.
- H. Hori, Y. Nagaoka, M. Murayama, and S. Kutsuna. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water. *Environ. Sci. Technol.*, 42(19):7438–7443, 2008a.
- H. Hori, Y. Nagaoka, T. Sano, and S. Kutsuna. Iron-induced decomposition of perfluorohexanesulfonate in sub- and supercritical water. *Chemosphere*, 70(5):800–806, 2008b.
- H. Hori, Y. Nagano, M. Murayama, K. Koike, and S. Kutsuna. Efficient decomposition of perfluoroether carboxylic acids in water with a combination of persulfate oxidant and ultrasonic irradiation. *J. Fluorine Chem.*, 141:5–10, 2012.
- E. F. Houtz and D. L. Sedlak. Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. *Environ. Sci. Technol.*, 46(17):9342–9349, 2012.

- P. H. Howard and D. C. G. Muir. Identifying new persistent and bioaccumulative organics among chemicals in commerce. *Environ. Sci. Technol.*, 44(7):2277–2285, 2010.
- IAEA. *Radiation Treatment of Polluted Water and Wastewater: IAEA Tecdoc Series No. 1598*. International Atomic Energy Agency, 2009. ISBN 9201074085.
- K. Ikehata, N. J. Naghashkar, and M. G. El-Din. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. *Ozone: Science and Engineering*, 28(6):353–414, 2006.
- C. J. Lozier, M. Kitis. *Microbial Removal and Integrity Monitoring of High-Pressure Membranes*. AWWARE, 2004. ISBN 1843398508.
- A. Jackson. *Hydrolysis and Atmospheric Oxidation Reactions of Perfluorinated Carboxylic Acid Precursors*. PhD thesis, University of Toronto, 2013.
- C. Johannes and A. Majcherczyk. Natural mediators in the oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by laccase mediator systems. *Appl. Environ. Microbiol.*, 66(2):524–528, 2000.
- N. Johansson, A. Fredriksson, and P. Eriksson. Neonatal exposure to perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) causes neurobehavioural defects in adult mice. *Neurotoxicology*, 29(1):160–169, 2008.
- R. L. Johnson, A. J. Anschutz, J. M. Smolen, M. F. Simcik, and R. L. Penn. The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces. *J. Chem. Eng. Data*, 52(4):1165–1170, 2007.
- KemI. Brandskum som möjlig förorenare av dricksvattentäcker. Technical report, Kemikalieinspektionen, 2013.
- KemI. Occurrence and use of highly fluorinated substances and alternatives. Report from a government assignment 7/15, Swedish Chemicals Agency, Stockholm, 2015. ISSN 0284-1185.
- E. Kissa. *Fluorinated Surfactants and Repellents*. Taylor & Francis Inc, 2001. ISBN 082470472X.
- Y.-C. Lee, S.-L. Lo, P.-T. Chiueh, Y.-H. Liou, and M.-L. Chen. Microwave-hydrothermal decomposition of perfluorooctanoic acid in water by iron-activated persulfate oxidation. *Water Res.*, 44(3):886–892, 2010.
- Y.-C. Lee, S.-L. Lo, J. Kuo, and Y.-L. Lin. Persulfate oxidation of perfluorooctanoic acid under the temperatures of 20–40° C. *Chemical Engineering Journal*, 198-199:27–32, 2012.
- D. M. Lemal. Perspective on fluorocarbon chemistry. *J. Org. Chem.*, 69(1):1–11, 2004.
- Lenntech BV. Purolite A532E Strong base anion gel. Product data sheet, 2016.

- X. Li, S. Chen, X. Quan, and Y. Zhang. Enhanced adsorption of PFOA and PFOS on multiwalled carbon nanotubes under electrochemical assistance. *Environ. Sci. Technol.*, 45(19):8498–8505, 2011.
- H. Lin, J. Niu, S. Ding, and L. Zhang. Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-sb}$, $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-sb}/\text{PbO}_2$ and $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-sb}/\text{MnO}_2$ anodes. *Water Res.*, 46(7):2281–2289, 2012.
- H. Lin, J. Niu, J. Xu, H. Huang, D. Li, Z. Yue, and C. Feng. Highly efficient and mild electrochemical mineralization of long-chain perfluorocarboxylic acids (c9-c10) by $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-sb-ce}$, $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-sb}/\text{ce-PbO}_2$, and Ti/BDD electrodes. *Environ. Sci. Technol.*, 47(22):13039–13046, 2013.
- H. Lin, Y. Wang, J. Niu, Z. Yue, and Q. Huang. Efficient sorption and removal of perfluoroalkyl acids (PFAAs) from aqueous solution by metal hydroxides generated in situ by electrocoagulation. *Environ. Sci. Technol.*, 49(17): 10562–10569, 2015.
- J.-C. Lin, C.-Y. Hu, and S.-L. Lo. Effect of surfactants on the degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by ultrasonic (US) treatment. *Ultrason. Sonochem.*, 28:130–135, 2016.
- Y. Liu, T. Ruan, Y. Lin, A. Liu, M. Yu, R. Liu, M. Meng, Y. Wang, J. Liu, and G. Jiang. Chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acids in marine organisms from bohai sea, china: Occurrence, temporal variations, and trophic transfer behavior. *Environ. Sci. Technol.*, 51(8):4407–4414, 2017.
- B. G. Loganathan, K. S. Sajwan, E. Sinclair, K. S. Kumar, and K. Kannan. Perfluoroalkyl sulfonates and perfluoro- rocarboxylates in two wastewater treatment facilities in kentucky and Georgia. *Water Res.*, 41(20):4611–4620, 2007.
- A. Loi-Brügger, S. Panglisch, G. Hoffmann, P. Buchta, R. Gimbel, and C.-J. Naegele. Removal of trace organic substances from river bank filtrate – performance study of RO and NF membranes. *Water Science and Technology: Water Supply*, 8(1):85, 2008.
- Q. Luo, J. Lu, H. Zhang, Z. Wang, M. Feng, S.-Y. D. Chiang, D. Woodward, and Q. Huang. Laccase-catalyzed degradation of perfluorooctanoic acid. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2(7):198–203, 2015.
- H. Lutze, S. Panglisch, A. Bergmann, and T. C. Schmidt. Treatment options for the removal and degradation of polyfluorinated chemicals. In *The Handbook of Environmental Chemistry*, pages 103–125. Springer Science and Business Media, 2011.
- J. W. Martin, S. A. Mabury, K. R. Solomon, and D. C. G. Muir. Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Toxicol. Chem.*, 22(1):196–204, 2003.
- J. S. Mattson and H. B. Mark. *Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution*. M. Dekker, 1971.

- P. McCleaf, S. Englund, A. Östlund, K. Lindegren, K. Wiberg, and L. Ahrens. Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests. *Water Res.*, 2017.
- G. McKay. Dioxin characterisation, dioxination and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review. *Chemical Engineering Journal*, 86(3):343–368, 2002.
- N. Merino, Y. Qu, R. A. Deeb, E. L. Hawley, M. R. Hoffmann, and S. Mahendra. Degradation and removal methods for perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in water. *Environ. Eng. Sci.*, 33(9):615–649, 2016.
- Miljöstyrelsen. Perfluoroalkylated substances: PFOA, PFOS and PFOSA. Evaluation of health hazards and proposal of a health-based quality criterion for drinking water, soil and ground water. <http://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2015/apr/perfluoroalkylated-substances-pfoa-pfos-and-pfosa/>, Environmental project no. 1665, 2015, 2015.
- S. M. Mitchell, M. Ahmad, A. L. Teel, and R. J. Watts. Degradation of perfluorooctanoic acid by reactive species generated through catalyzed H_2O_2 propagation reactions. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 1(1):117–121, 2014.
- Y. Miyake, N. Yamashita, M. K. So, P. Rostkowski, S. Taniyasu, P. K. Lam, and K. Kannan. 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. *J. Chromatogr. A*, 1154(1-2):214–221, 2007.
- A. Möller, L. Ahrens, R. Surm, J. Westerveld, F. van der Wielen, R. Ebinghaus, and P. de Voogt. Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the river rhine watershed. *Environ. Pollut.*, 158(10):3243–3250, 2010.
- M. Mollah, P. Morkovsky, J. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, and D. Cocke. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *J. Hazard Mater.*, 114(1-3):199–210, 2004.
- H. Moriwaki, Y. Takagi, M. Tanaka, K. Tsuruho, K. Okitsu, and Y. Maeda. Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid. *Environ. Sci. Technol.*, 39(9):3388–3392, 2005.
- R. Narbaitz and A. Karimi-Jashni. Electrochemical regeneration of granular activated carbons loaded with phenol and natural organic matter. *Environ. Technol.*, 30(1):27–36, 2009.
- Naturvårdsverket, Högfluorerade ämnen (PFAS) och bekämpningsmedel. En sammantagen bild av förekomsten i miljön. Rapport 6709, Mars 2016.
- P. Neta, V. Madhavan, H. Zemel, and R. W. Fessenden. Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, 99(1):163–164, 1977.

- J. Niu, Y. Li, E. Shang, Z. Xu, and J. Liu. Electrochemical oxidation of perfluorinated compounds in water. *Chemosphere*, 146:526–538, 2016.
- V. Ochoa-Herrera, R. Sierra-Alvarez, and . Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge. *Chemosphere*, 72(10):1588–1593, 2008.
- OECD. Organisation for Economic Co-operation and Development: OECD portal on perfluorinated chemicals, 2017. URL http://www.oecd.org/ehs/pfc/#Background_on_Perfluorinated_Chemicals. Last checked 2017-05-23.
- M. A. Oturan and J.-J. Aaron. Advanced oxidation processes in water/ wastewater treatment: Principles and applications. a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23):2577–2641, 2014.
- C.-G. Pan, Y.-S. Liu, and G.-G. Ying. Perfluoroalkyl substances (PFASs) in wastewater treatment plants and drinking water treatment plants: Removal efficiency and exposure risk. *Water Res.*, 106:562–570, 2016.
- H. Park, C. D. Vecitis, J. Cheng, W. Choi, B. T. Mader, and M. R. Hoffmann. Reductive defluorination of aqueous perfluorinated alkyl surfactants: Effects of ionic headgroup and chain length. *J. Phys. Chem. A*, 113(4):690–696, 2009.
- L. Pastrana-Martinez, S. Carabineiro, J. Buijnsters, J. Figueiredo, J. Faria, and A. Silva. *Smart Materials for Waste Water Applications*. Scrivener Publishing LLC, 2016.
- P. C. Pavan, E. L. Crepaldi, G. de A. Gomes, and J. B. Valim. Adsorption of sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite-like compound. Effect of temperature, pH and ionic strength. *Colloids Surf., A*, 1999.
- M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Giménez, and S. Esplugas. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Catal., B*, 47(4):219–256, 2004.
- POPs. Secretariat of the Stockholm Convention, 2016. URL <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ListingofPOPs>.
- G. B. Post, P. D. Cohn, and K. R. Cooper. Perfluorooctanoic acid (PFOA), an emerging drinking water contaminant: A critical review of recent literature. *Environ. Res.*, 116:93–117, 2012.
- B. K. Pramanik, S. K. Pramanik, and F. Suja. A comparative study of coagulation, granular- and powdered-activated carbon for the removal of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment. *Environ. Technol.*, 36(20):2610–2617, 2015.
- K. Prevedouros, I. T. Cousins, R. C. Buck, and S. H. Korzeniowski. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ. Sci. Technol.*, 40(1):32–44, 2006.

- P. Punyapalakul, K. Suksomboon, P. Prarat, and S. Khaodhiar. Effects of surface functional groups and porous structures on adsorption and recovery of perfluorinated compounds by inorganic porous silicas. *Sep. Sci. Technol.*, 48(5): 775–788, 2013.
- Y. Qiu. *Study on treatment technologies for perfluorochemicals in wastewater*. Phd thesis, Kyoto University, 2007.
- R. Qu, J. Liu, C. Li, L. Wang, Z. Wang, and J. Wu. Experimental and theoretical insights into the photochemical decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids. *Water Res.*, 104:34–43, 2016.
- Y. Qu, C. Zhang, F. Li, J. Chen, and Q. Zhou. Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water. *Water Res.*, 44(9):2939–2947, 2010.
- Y. Qu, C.-J. Zhang, P. Chen, Q. Zhou, and W.-X. Zhang. Effect of initial solution pH on photo-induced reductive decomposition of perfluorooctanoic acid. *Chemosphere*, 107:218–223, 2014.
- O. Quiñones and S. A. Snyder. Occurrence of perfluoroalkyl carboxylates and sulfonates in drinking water utilities and related waters from the United States. *Environ. Sci. Technol.*, 43(24):9089–9095, 2009.
- M. F. Rahman, S. Peldszus, and W. B. Anderson. Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review. *Water Res.*, 50:318–340, 2014.
- K. R. Rhoads, E. M.-L. Janssen, R. G. Luthy, and C. S. Criddle. Aerobic biotransformation and fate of n -ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (n -EtFOSE) in activated sludge. *Environ. Sci. Technol.*, 42(8):2873–2878, 2008.
- A. R. Ribeiro, O. C. Nunes, M. F. Pereira, and A. M. Silva. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched directive 2013/39/EU. *Environ. Int.*, 75:33–51, 2015.
- L. Rodriguez-Freire, R. Balachandran, R. Sierra-Alvarez, and M. Keswani. Effect of sound frequency and initial concentration on the sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS). *J Hazard Mater*, 300:662–669, 2015.
- R. R. Roll and W. Naylor. Wastewater technology fact sheet- Granular activated carbon adsorption and regeneration. Technical report, United States Environmental Protection Agency, 2000.
- J. Schneider, F. Holzer, M. Kraus, F.-D. Kopinke, and U. Roland. Water dissociation in a radio-frequency electromagnetic field with electrodeless—decomposition of perfluorooctanoic acid and tetrahydrofuran. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 25(5):055003, 2016.

- H. F. Schröder. Determination of fluorinated surfactants and their metabolites in sewage sludge samples by liquid chromatography with mass spectrometry and tandem mass spectrometry after pressurised liquid extraction and separation on fluorine-modified reversed-phase sorbents. *J. Chromatogr. A*, 1020(1):131–151, 2003.
- H. F. Schröder and R. J. Meesters. Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes—a follow up of degradation products using flow injection–mass spectrometry, liquid chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–multiple stage mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1082(1):110–119, 2005.
- B. F. Scott, C. Spencer, S. A. Mabury, and D. C. G. Muir. Poly and perfluorinated carboxylates in North American precipitation. *Environ. Sci. Technol.*, 40(23):7167–7174, 2006.
- S. Senevirathna. *Development of Effective Removal Methods of PFCs (Perfluorinated Compounds) in Water by Adsorption and Coagulation*. PhD thesis, Graduate School of Engineering, Kyoto University, 2010.
- S. Senevirathna, S. Tanaka, S. Fujii, C. Kunacheva, H. Harada, B. Shivakoti, and R. Okamoto. A comparative study of adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) onto granular activated carbon, ion-exchange polymers and non-ion-exchange polymers. *Chemosphere*, 80(6):647–651, 2010.
- SFT. Screening of polyfluorinated organic compounds at four fire training facilities in Norway. Technical report, Statens forurensningstilsyn, 2009.
- SGI. Preliminära riktvärden för högfluorerade ämnen (PFAS) i mark och grundvatten; Rapport från ett regeringsuppdrag. Technical report, Statens geotekniska institut, Linköping, 2015. Michael Pettersson and Märta Ländell and Yvonne Ohlsson and Dan Berggren Kleja and Charlotta Tiberg.
- Z. Shu, J. R. Bolton, M. Belosevic, and M. G. E. Din. Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H₂O₂ Advanced oxidation process. *Water Res.*, 47(8):2881–2889, 2013.
- Z. Song, H. Tang, N. Wang, and L. Zhu. Reductive defluorination of perfluorooctanoic acid by hydrated electrons in a sulfite-mediated UV photochemical system. *J Hazard Mater*, 262:332–338, 2013.
- Á. Soriano, D. Gorri, and A. Urtiaga. Efficient treatment of perfluorohexanoic acid by nanofiltration followed by electrochemical degradation of the nf concentrate. *Water Res.*, 112:147–156, 2017.
- E. Steinle-Darling and M. Reinhard. Nanofiltration for trace organic contaminant removal: Structure, solution, and membrane fouling effects on the rejection of perfluorochemicals. *Environ. Sci. Technol.*, 42(14):5292–5297, 2008.

- G. R. Stratton, F. Dai, C. L. Bellona, T. M. Holsen, E. R. V. Dickenson, and S. M. Thagard. Plasma-based water treatment: Efficient transdollaration of perfluoroalkyl substances in prepared solutions and contaminated groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 51(3):1643–1648, 2017.
- F. Su and C. Lu. Adsorption kinetics, thermodynamics and desorption of natural dissolved organic matter by multiwalled carbon nanotubes. *J Environ Sci Health Part A*, 42(11):1543–1552, 2007.
- S. Takagi, F. Adachi, K. Miyano, Y. Koizumi, H. Tanaka, I. Watanabe, S. Tanabe, and K. Kannan. Fate of perfluoro-octanesulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment processes. *Water Res.*, 45(13):3925–3932, 2011.
- N. Takeuchi, Y. Kitagawa, A. Kosugi, K. Tachibana, H. Obo, and K. Yasuoka. Plasma–liquid interfacial reaction in decomposition of perfluoro surfactants. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 47, 2014.
- C. Y. Tang, Q. S. Fu, C. S. Criddle, and J. O. Leckie. Effect of flux (transmembrane pressure) and membrane properties on fouling and rejection of reverse osmosis and nanofiltration membranes treating perfluorooctane sulfonate containing wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 41(6):2008–2014, 2007.
- H. Tang, Q. Xiang, M. Lei, J. Yan, L. Zhu, and J. Zou. Efficient degradation of perfluorooctanoic acid by UV–fenton process. *Chemical Engineering Journal*, 184:156–162, 2012.
- Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, and K. Kaneko. Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications. *Water Res.*, 106(3):896–910, 2006.
- L.-A. P. Thi, H.-T. Do, and S.-L. Lo. Enhancing decomposition rate of perfluorooctanoic acid by carbonate radical assisted sonochemical treatment. *Ultrason. Sonochem.*, 21(5):1875–1880, 2014.
- J. Thompson, G. Eaglesham, J. Reungoat, Y. Poussade, M. Bartkow, M. Lawrence, and J. F. Mueller. Removal of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl acids at water reclamation plants in South East Queensland, Australia. *Chemosphere*, 82(1):9–17, 2011.
- V. S. Tran, H. H. Ngo, W. Guo, J. Zhang, S. Liang, C. Ton-That, and X. Zhang. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Bioresour. Technol.*, 182:353–363, 2015.
- A. M. Trautmann, H. Schell, K. R. Schmidt, K.-M. Mangold, and A. Tiehm. Electrochemical degradation of perfluoro-alkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in groundwater. *Water Sci. Technol.*, 71(10):1569–1575, 2015.
- A. Tsitonaki, B. Petri, M. Crimi, H. Mosbæk, R. Siegrist, , and P. Bjerg. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40(1): 55–91, 2010.

M. H. Uddin, B. Nanzai, and K. Okitsu. Effects of Na_2SO_4 or NaCl on sonochemical degradation of phenolic compounds in an aqueous solution under Ar: Positive and negative effects induced by the presence of salts. *Ultrason. Sonochem.*, 28:144–149, 2016.

Umweltbundesamt. Provisional evaluation of PFT in drinking water with the guide substances perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) as examples. <http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/pdfs/pft-in-drinking-water.pdf>, 2011.

V. K. Upadhyayula, S. Deng, M. C. Mitchell, and G. B. Smith. Application of carbon nanotube technology for removal of contaminants in drinking water: A review. *Sci. Total Environ.*, 408(1):1–13, 2009.

USEPA. Drinking water health advisories for PFOA and PFOS, 2016. URL <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/drinking-water-health-advisories-pfoa-and-pfos>. (Accessed 27 January 2017).

C. D. Vecitis, H. Park, J. Cheng, B. T. Mader, and M. R. Hoffmann. Kinetics and mechanism of the sonolytic conversion of the aqueous perfluorinated surfactants, perfluorooctanoate (PFOA), and perfluorooctane sulfonate (PFOS) into inorganic products. *J. Phys. Chem. A*, 112(18):4261–4270, 2008.

C. D. Vecitis, H. Park, J. Cheng, B. T. Mader, and M. R. Hoffmann. Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA). *Front. Environ. Sci. Eng. China*, 3(2):129–151, 2009.

B. P. Vellanki, B. Batchelor, and A. Abdel-Wahab. Advanced reduction processes: A new class of treatment processes. *Environ Eng Sci*, 30(5):264–271, 2013.

R. Vestergren and I. T. Cousins. Tracking the pathways of human exposure to perfluorocarboxylates. *Environ. Sci. Technol.*, 43(15):5565–5575, 2009.

Y. Wang and P. Zhang. Effects of pH on photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid in different atmospheres by 185nm vacuum ultraviolet. *J. Environ. Sci.*, 26(11):2207–2214, 2014.

Y. Wang, P. Zhang, G. Pan, and H. Chen. Ferric ion mediated photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) by 254nm UV light. *J Hazard Mater*, 160(1):181–186, 2008.

P. Wardman. Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 18(4):1637, 1989.

K. E. Welcker, 2007.

R. M. Wheaton and L. J. Lefevre. DOWEX Ion exchange resins- Fundamentals of ion exchange. Technical report, Dow Liquid Separations Offices, 2000.

- F. Xiao, X. Zhang, L. Penn, J. S. Gulliver, and M. F. Simcik. Effects of monovalent cations on the competitive adsorption of perfluoroalkyl acids by kaolinite: Experimental studies and modeling. *Environ. Sci. Technol.*, 45(23):10028–10035, 2011.
- T. Yamada, P. H. Taylor, R. C. Buck, M. A. Kaiser, and R. J. Giraud. Thermal degradation of fluorotelomer treated articles and related materials. *Chemosphere*, 61(7):974–984, 2005.
- Yang and B. Xing. Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application. *Chem. Rev.*, 110(10):5989–6008, 2010.
- W. Y. Yeung and S. A. Mabury. Are humans exposed to increasing amounts of unidentified organofluorine? *Environ. Chem.*, 13(1):102, 2016.
- C. You, C. Jia, and G. Pan. Effect of salinity and sediment characteristics on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate at sediment-water interface. *Environ. Pollut.*, 158(5):1343–1347, 2010.
- Q. Yu, S. Deng, and G. Yu. Selective removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution using chitosan-based molecularly imprinted polymer adsorbents. *Water Res.*, 42(12):3089–3097, 2008.
- Y. Yu, C. Zhao, L. Yu, P. Li, T. Wang, and Y. Xu. Removal of perfluorooctane sulfonates from water by a hybrid coagulation–nanofiltration process. *Chemical Engineering Journal*, 289:7–16, 2016.
- F. K. Yuen and B. Hameed. Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 149(1-2):19–27, 2009.
- A. Zaggia, L. Conte, L. Falletti, M. Fant, and A. Chiorboli. Use of strong anion exchange resins for the removal of perfluoroalkylated substances from contaminated drinking water in batch and continuous pilot plants. *Water Res.*, 91: 137–146, 2016.
- K. Zhang, J. Huang, G. Yu, Q. Zhang, S. Deng, and B. Wang. Destruction of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) by ball milling. *Environ. Sci. Technol.*, page 130528163422000, 2013.
- S. Zhang, X. Lu, N. Wang, and R. C. Buck. Biotransformation potential of 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2 FTSA) in aerobic and anaerobic sediment. *Chemosphere*, 154:224–230, 2016.
- Z. Zhang, J.-J. Chen, X.-J. Lyu, H. Yin, and G.-P. Sheng. Complete mineralization of perfluorooctanoic acid (PFOA) by γ -irradiation in aqueous solution. *Sci. Rep.*, 4:7418, 2014.
- D. Zhao, J. Cheng, C. D. Vecitis, and M. R. Hoffmann. Sorption of perfluorochemicals to granular activated carbon in the presence of ultrasound. *J. Phys. Chem. A*, 115(11):2250–2257, 2011.

- Y. Zhi and J. Liu. Adsorption of perfluoroalkyl acids by carbonaceous adsorbents: Effect of carbon surface chemistry. *Environ. Pollut.*, 202:168–176, 2015.
- Q. Zhou, S. Deng, Q. Yu, Q. Zhang, G. Yu, J. Huang, and H. He. Sorption of perfluorooctane sulfonate on organo- montmorillonites. *Chemosphere*, 78(6):688–694, 2010a.
- Q. Zhou, S. Deng, Q. Zhang, Q. Fan, J. Huang, and G. Yu. Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated sludge. *Chemosphere*, 81(4):453–458, 2010b.
- Q. Zhuo, S. Deng, B. Yang, J. Huang, B. Wang, T. Zhang, and G. Yu. Degradation of perfluorinated compounds on a boron-doped diamond electrode. *Electrochim. Acta*, 77:17–22, 2012.
- Q. Zhuo, X. Li, F. Yan, B. Yang, S. Deng, J. Huang, and G. Yu. Electrochemical oxidation of 1H, 1H, 2H, 2H- perfluorooctane sulfonic acid (6: 2 FTS) on DSA electrode: Operating parameters and mechanism. *J. Environ. Sci.*, 26(8):1733–1739, 2014.



Box 14057 • 167 14 Bromma
Tfn 08 506 002 00
Fax 08 506 002 10
svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se