

RENSETEKNOLOGIER FOR NYE PESTICIDRESTER (DMS OG METABOLITTER FRA ALACHLOR OG DIMETHACHLOR) PÅ VANDVÆRKER



Foto: A. H. Thomsen, M. J. Hedegaard og T. F. Hummelshøj

RENSETEKNOLOGIER FOR NYE PESTICIDRESTER (DMS OG METABOLITTER FRA ALACHLOR OG DIMETHACHLOR) PÅ VANDVÆRKER

DATO: 18. september 2023

Projekt ID:

14.2020

Udgiver:

DANVA, Vandhuset, Godthåbsvej 83, 8660 Skanderborg

Udarbejdet af:

Peter Lysholm Tüchsen, Novafos
Anne H. Thomsen, DTU Sustain
Manuela Schliemann-Haug DTU Sustain
Liselotte Clausen, HOFOR A/S
Mathilde J. Hedegaard, HOFOR A/S
Martin Bymose, DGE A/S
Louise Aahauge, Insatech A/S
Rasmus Boe-Hansen, Krüger
Hans-Jørgen Albrechtsen, DTU Sustain

Finansiering:

Vejledningen er finansieret af
VUDP, Vandsektorens Udviklings- og Demonstrationsprogram

Samarbejdspartnere:

Novafos A/S, HOFOR A/S, Krüger A/S, Insatech A/S, DGE A/S og DTU Sustain, Danmarks Tekniske Universitet

Kategori (Spildevand, drikkevand eller klimatilpasning):

Drikkevand

Indholdsfortegnelse

1	Sammenfatning	3
2	English summary	5
3	Introduktion	7
4	Projektets betydning for vandbranchen	8
4.1	Marked og/eller anvendelsesmuligheder	8
4.2	Næste skridt	9
4.3	Formidlingsplan	9
5	Projektet	11
5.1	Formål	11
5.2	Output	12
5.3	Projektresultater	12
5.4	Konklusion	15
6	Litteraturliste	17
	Ordforklaring	18
	Bilagsoversigt	20

1 Sammenfatning

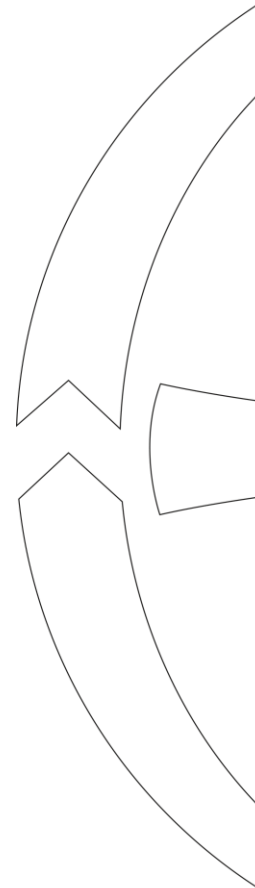
Pesticidrester i grundvandet udgør et stigende problem for den danske vandforsyningsbranche. I flere forsyninger er der spor af pesticidrester i mere end 90% af det drikkevand, der ender hos forbrugeren. Pesticidrester findes ikke blot hyppigt men også flere gange i koncentrationer over kvalitetskravet. Traditionelt er den danske vandforsyning baseret på simpel vandbehandling med iltning og sandfiltrering og ikke designet til at fjerne pesticidrester fra grundvandet. I takt med de seneste års massescreeninger og udvikling af nye analysemetoder i laboratorierne bliver grundvandet undersøgt for stadigt flere stoffer. Flere af de hyppigst fundne pesticidrester i grundvandet er først for nylig blevet tilføjet den obligatoriske kontrol. Og der foreligger derfor meget begrænset viden om stofferne i branchen.

Formålet med dette projekt var at evaluere relevante renseteknologier for seks nye pesticidmetabolitter (N,N-dimethylsulfamid (DMS),alachlor ESA,alachlor OA, dimethachlor ESA (CGA 354742), dimethachlor CGA 369873 og dimethachlor CGA 373464), og således give den danske vandforsyning en faglig platform for at kunne håndtere de nye forureninger. Projektet har udarbejdet dette overblik både gennem indsamling af viden fra litteraturen og ved udførelse af nye eksperimentelle undersøgelser. Projektet har indsamlet eksisterende viden i et litteraturstudie af international videnskabelig litteratur og erfaringsopsamlinger fra forskellige danske undersøgelser. De eksperimentelle undersøgelser i projektet har omfattet laboratorieforsøg og pilotundersøgelser af renseteknologier herunder granulært aktivt kul (GAC) og avancerede oxidations processer (AOP) med UV/H₂O₂.

I løbet af projektperioden kom det frem at dimethachlor CGA 373464 ikke var entydigt navngivet. Det stof, som i bekendtgørelsen var navngivet CGA 373464, viste sig i stedet at være [(2,6-dimethylphenyl)(2-sulfoacetyl)amino]acetic acid, mens den korrekte kemiske navn for CGA 373464 er [(2,6-dimethyl-phenyl)-methoxycarbonylmethylcarbamoyl]methanesulfonic acid. Efterfølgende vil der i rapporten derfor skelnes mellem den gamle CGA 373464(gl) og den korrekte CGA 373464.

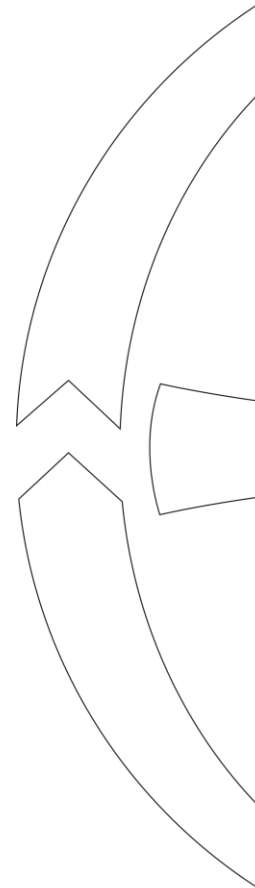
Litteraturstudiet viste, at der foreligger meget begrænset viden om mulighederne for at fjerne de nye pesticidmetabolitter med tilgængelige renseteknologier. Specielt nedbrydningsprodukterne til dimethachlor er slet ikke beskrevet i videnskabelig litteratur. På baggrund af den tilgængelige viden forventes det ikke, at de nye pesticidmetabolitter (primært DMS og metabolitter fraalachlor) kan fjernes via adsorption til traditionelt GAC. Da producenterne løbende udvikler og markedsføre nye adsorbenter, kan det ikke udelukkes, at stofferne kan fjernes via adsorption til andre produkter herunder μ GAC, PAC og resiner.

Laboratorieforsøg estimerede adsorptionskoefficienter og K_d -værdier for de 6 nye pesticidrester og tre forskellige GAC-typer. Resultaterne viste, at pesticidresternes evne til at adsorbere til GAC rangerer således: DMS \leq CGA 373464(gl) < CGA 369873 <alachlor OA \leq dimethachlor ESA <alachlor ESA. Undersøgelserne viste dermed, at DMS og CGA-metabolitterne til dimethachlor ikke forventes at kunne fjernes økonomisk effektivt via adsorption til traditionelt aktivt kul. Yderligere adsorptionsforsøg med forskellige nye kultyper og resiner viste, at DMS potentielt kan fjernes bedre med PAC. En resin viste desuden gode adsorptionsegenskaber for at fjerne DMS, men denne er imidlertid udgået fra leverandøren. Kolonneforsøg viste, at DMS ikke kan fjernes mere effektivt med de valgte resiner end med traditionelt GAC. Flere test med resiner er imidlertid nødvendige for at kunne vurdere om resiner er relevant til håndtering af DMS-forurenet grundvand.



Pilotundersøgelser af en avanceret oxidationsproces (AOP) med UV/H₂O₂ blev udført på fire forskellige lokaliteter, for at afdække renseteknologiens robusthed overfor forskellige pesticidrester og vandkvaliteter. Resultaterne viste, at AOP-renseteknologien (UV/H₂O₂) kan nedbryde både DMS, alachlor ESA og dimethachlor ESA. Den optimale dosering af H₂O₂ og UV afhænger af vandets kemiske sammensætning, og af hvilken pesticidrest, der skal fjernes. DMS var den pesticidrest, der krævede den højeste dosis og dimethachlor ESA var sammenlignet den pesticidrest, der krævede den laveste dosering for en tilstrækkelig nedbrydning (75 % af indløbskoncentrationen på 0,1 µg/L). Undersøgelserne af AOP-renseteknologien identificerede en række afledte biprodukter. Overordnet set dannes let omsætteligt organisk stof (AOC), hvilket kan medføre mikrobiologisk eftervækst. Der blev samtidig påvist dannelse af en række kendte stoffer herunder ammonium, nitrit og nitrosaminer. Non-target screening påviste desuden dannelse af en række forskellige transformationsprodukter. Det kan derfor konkluderes, at metoden ikke kan stå alene, men at den kræver en efterpolering af det behandlede vand. På denne baggrund anbefales det at undersøge, om biologisk aktive kulfiltre (BAC) som efterpolering kan være en løsning i forbindelse med AOP-renseteknologien.

Det samlede overblik over renseteknologier til nye pesticidrester viste, at der ikke er identificeret en enkelt renseteknologi, som er eksperimentelt undersøgt og dokumenteret til at kunne fjerne alle de aktuelle pesticidrester omkostningseffektivt. GAC er den mest undersøgte renseteknologi, men den er ikke en oplagt løsning til at fjerne alle pesticidrester. DMS og CGA 373464(gl) har fx lave adsorptionsegenskaber og eksperimentelt målte K_d-værdier ≤ 7.600 L/kg, og dermed 100 x lavere rensningseffektivitet end BAM, hvorfor de ikke forventes at kunne fjernes omkostningseffektivt med GAC. Resultaterne viser også, at nye renseteknologier som fx AOP (UV/H₂O₂) kan fjerne flere af de undersøgte stoffer, men at håndtering af transformations- og biprodukter bør undersøges nærmere. Der mangler fortsat meget viden om mange af de afledte effekter og omkostninger herunder økonomi, bæredygtighed og arbejdsmiljø samt standardisering og indsamling af dokumentation for at opnå en fyldestgørende sammenligning af renseteknologierne for de nye pesticidrester.



2 English summary

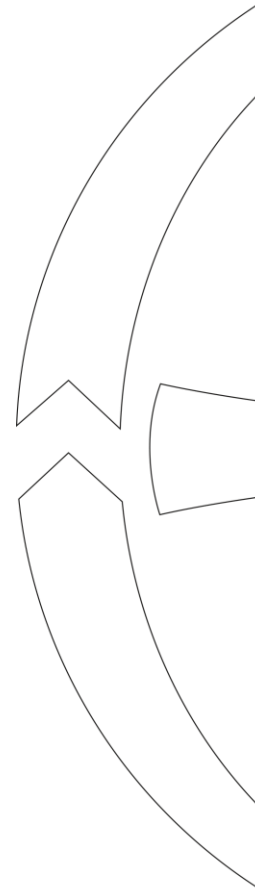
Pesticide metabolites continue to be widely detected in Danish groundwater, with recent investigations revealing findings in approximately half of all active extraction wells in the public water supply. These residues are not only frequently present but are also observed to exceed regulatory limits. This poses a challenge to the Danish water supply, which traditionally relies on a few treatment steps not designed to remove pesticide metabolites from groundwater. In recent years, as mass screenings have been rolled out and new analytical methods developed in laboratories, groundwater has been examined for an increasing number of substances. Several of the most frequently found pesticide metabolites in groundwater have only recently been included in mandatory monitoring, leading to a lack of comprehensive knowledge about these substances within the industry.

The objective of this project was to establish a comprehensive overview and evaluate relevant treatment technologies for six new pesticide metabolites (N,N-dimethylsulfamide (DMS), alachlor ESA, alachlor OA, dimethachlor ESA (CGA 354742), dimethachlor CGA 369873, and CGA 373464(gl)). The aim was to provide the Danish water supply with evidence-based knowledge to better managing these new contaminants. The project achieved this overview through both literature review and new experimental investigations. Existing knowledge was gathered through a literature study of international scientific literature and insights from various Danish studies. The project's experimental investigations included laboratory tests and pilot studies of treatment technologies, including granular activated carbon (GAC) and advanced oxidation processes (AOP) with UV/H₂O₂.

The literature study demonstrated limited information regarding the possibilities of removing the new pesticide metabolites using available treatment technologies. Particularly, degradation products of dimethachlor are not described in scientific literature. Based on the available knowledge, it is not expected that the new pesticide metabolites (primarily DMS and metabolites from alachlor) can be removed through adsorption onto traditional GAC. However, given ongoing development and marketing of new adsorbents by manufacturers, the removal potential of these substances through adsorption onto other products, including μ GAC and resins, cannot be ruled out.

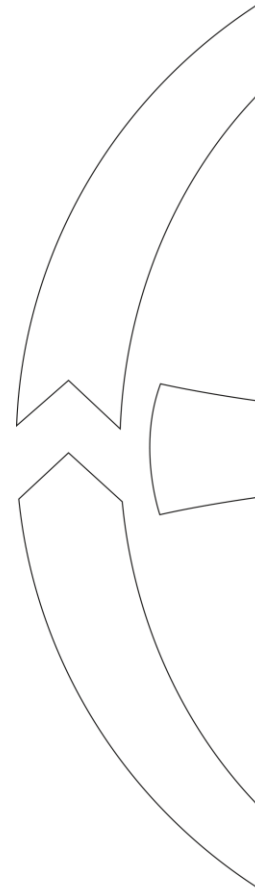
Laboratory experiments estimated adsorption coefficients and K_d values for the six new pesticide residues and three different types of GAC. The results showed the adsorption capabilities of pesticide metabolites in the following order: DMS \leq CGA 373464(gl) < CGA 369873 < alachlor OA \leq dimethachlor ESA < alachlor ESA. These investigations demonstrated that DMS and CGA metabolites of dimethachlor are not expected to be economically efficiently removed through adsorption onto traditional activated carbon. Additional experiments with various new carbon types and resins suggested that adsorption of DMS could potentially be improved using powdered activated carbon (PAC) and μ GAC. One resin exhibited favorable adsorption properties for DMS, but it was no longer available from the supplier. Column experiments showed that resin is not more efficient than traditional GAC in removing DMS, rendering this treatment technology still irrelevant for treating DMS-contaminated groundwater. Given μ GAC's potential for enhanced DMS adsorption, further investigation, potentially in pilot scale using a fluidized bed reactor design, is of interest.

Pilot studies of an advanced oxidation process (AOP) using UV/H₂O₂ were conducted at four different sites to assess the technology's robustness against various pesticide metabolites and water qualities. The results demonstrated that the AOP technology (UV/H₂O₂) can remove DMS, alachlor ESA, and dimethachlor ESA. The optimal dosing of H₂O₂ and UV depends on the water's chemical composition and the specific pesticide metabolite to be re-



moved. Among the residues, DMS required the highest dosage, while dimethachlor ESA required the lowest dosage for effective reduction (75% reduction from an inlet concentration of 0.1 µg/L). The AOP investigations identified several derived by-products. Predominantly, easily biodegradable organic substances (AOC) were formed, potentially leading to microbiological after growth. Concurrently, the formation of well-known compounds such as ammonium, nitrite, and nitrosamines were detected as a result of applying AOP technology. Non-target screening additionally revealed the creation of various transformation products. Considering these findings, it is recommended to further investigate whether biologically active carbon (BAC) filters can be implemented as a post-treatment step for AOP technology.

The comprehensive overview of treatment technologies for new pesticide metabolites indicated that there is no single technology that has been experimentally tested and documented to be cost-effective in removing all current pesticide metabolites. GAC is the most investigated treatment technology, but it is not a straightforward solution for eliminating all pesticide metabolites. For instance, DMS and CGA 373464(gl) exhibit low adsorption capabilities, with experimentally measured K_d values $\leq 7,600$ L/kg, 100 times lower than BAM. Consequently, GAC is not expected to be a cost-effective removal strategy. The results also highlighted that emerging treatment technologies like AOP (UV/H₂O₂) can remove several of the studied compounds, but the management of transformation and by-products requires further examination. Significant gaps in knowledge remain concerning the associated effects and costs, including economic viability, sustainability, occupational safety, standardization, and data collection, to achieve a comprehensive comparison of purification technologies for the new pesticide metabolites.



3 Introduktion

Undersøgelser af dansk grundvand i de seneste år har identificeret stigende forekomster af pesticidrester i vandindtagene til danske vandforsyninger. I 2020 blev mindst ét stof påvist i 51% af de undersøgte vandindtag, hvoraf 14% overskred kvalitetskravet på 0,1 µg/l (Thorling et al., 2021). Denne stigning skyldes hovedsageligt nye pesticidnedbrydningsprodukter, herunder DMS (N,N-dimethylsulfamid), der i 2020 udgjorde den hyppigst påviste pesticidsubstans i 32% af de undersøgte vandindtag (Thorling et al., 2021). Traditionel dansk drikkevandsbehandling er ikke designet til at fjerne pesticidrester, hvilket har tvunget vandforsyningerne til at ændre indvindingen for at overholde kvalitetskravet. Mange forsøger at fortynde problemet ved at reducere indvindingen eller lukke boringer med pesticidrester, hvilket reducerer både vandmængden og -kvaliteten.

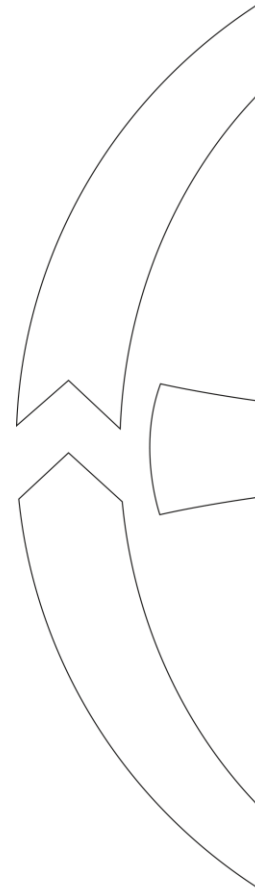
Flere af de påviste pesticidnedbrydningsprodukter er nyligt blevet tilføjet til listen over stoffer, der undersøges i grundvands- og vandforsyningsindtag, og der er begrænset viden om disse i vandbranchen. DMS blev tilføjet listen i 2018 og udgør en udfordring for flere forsyninger, især Novafos og HOFOR. Der mangler renseteknologier til fjernelse af disse stoffer. Aktive kulfiltre, anvendt til fjernelse af tidligere pesticidrester som BAM, har vist sig mindre effektive mod de nye nedbrydningsprodukter, bl.a. DMS. Dette fører til behovet for en samlet oversigt og vurdering af relevante renseteknologier, der kan gavne både vandbranchen og forbrugerne i håndteringen af disse nye pesticidrester.

Dette projekt bidrager til at skabe overblik samt evaluere relevante renseteknologier for seks nye pesticidmetabolitter (N,N- dimethylsulfamid (DMS),alachlor ESA,alachlor OA, dimethachlor ESA (CGA 354742), dimethachlor CGA 373464 og dimethachlor CGA 369873).

I Ordforklaringen er der uddybet flere brancherelaterede termer og forkortelser, som er blevet anvendt i rapporten.

Parternes roller

Novafos har været projektansvarlig. DTU Sustain refererer til den projektansvarlige og forestår projektkoordinering og løbende drift af projektet, planlægning og gennemførelse af forsøg, undersøgelser og analyser. HOFOR har udført pilotundersøgelser af resiner og GAC på Hvidovre vandværk og vil give adgang til data. Novafos, Insatech, DGE og HOFOR har sammen gennemført afprøvning af AOP-processerne på en række vandværker og en kildeplads. Krüger har bidraget med ekspertise på teknologiområdet samt bidrage til planlægning af undersøgelserne og fortolkning af de opnåede resultater.



4 Projektets betydning for vandbranchen

Adskillige forsyninger er i dag nødsaget til at fortynde sig ud af problemet med pesticider for at overholde grænseværdien. I HOFOR og Novafos indeholder mere end 90% af drikkevandet spor af pesticider. På nogle vandværker vil fortynding være umuligt på sigt som følge af stigende koncentrationer af pesticider i råvandet. I visse tilfælde er man nødsaget til ikke alene at blande vand mellem forskellige boringer, men også på tværs af vandværker. Ved projektets start var de tilgængelige renseteknologier for DMS begrænsede – og mulighederne for rensning af metabolitter fraalachlor og dimethachlor var i store træk ukendte.

Anvendelse af videregående vandbehandling giver mulighed for, at de forurenede grundvandressourcer fortsat kan udnyttes. Det betyder, at eksisterende indvindings- og produktionsfaciliteter kan opretholdes, og at væsentlige vandressourcer ikke skal afskrives som ikke-egnede til vandforsyningsformål. Ydermere vil videregående vandbehandling forøge forsyningssikkerheden.

Videregående vandbehandling giver samtidig mulighed for at drikkevandets kvalitet forbedres, fordi forbrugernes eksponering overfor forurening mindskes.

Projektet har arbejdet med at etablere et videns- og beslutningsgrundlag for danske vandforsyninger, når de skal træffe beslutning om, hvorvidt videregående vandbehandling kan gavne deres forbrugere.

4.1 Marked og/eller anvendelsesmuligheder

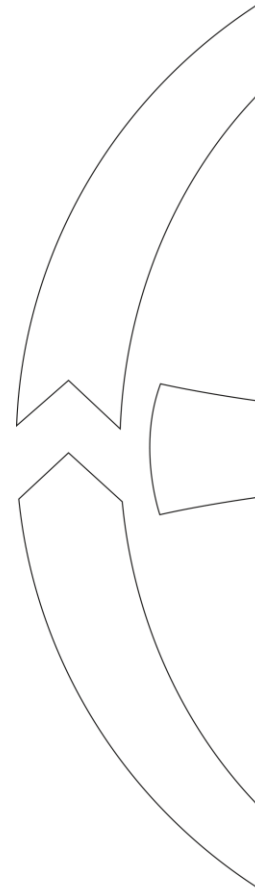
Den danske vandforsyningsstruktur bygger i store træk på decentral og bæredygtig vandproduktion. Det betyder i praksis, at videregående vandbehandling allerede er en nødvendighed for en række vandforsyninger og at behovet i fremtiden må forventes at være stigende. Projektet har løftet vidensniveauet og udvidet værktøjskassen ift. behandlingsmulighederne pesticider.

Projektets resultater har allerede givet direkte anledning til konkrete ansøgninger om kulfiltrering til fjernelse afalachlor ESA og har samtidig foranlediget yderligere undersøgelser af AOP i kombination med biologisk aktivt kulfiltrering (BAC) med henblik på mulig anvendelse i et konkret projekt.

Anvendelse af AOP og GAC er desuden relevant i forhold til regionernes afværgeindsats.

Dansk vandforsyning nyder international bevågenhed. Branchen er kendt for et højt vidensniveau og et stort fokus på vandkvalitet og bæredygtighed. De metoder og løsninger, der finder udbredelse i den danske vandbranche, har generelt gode muligheder for at kunne kommerialiseres internationalt. Dette gælder i særdeleshed for videregående behandling af miljøfremmede stoffer, som i de seneste år har haft stor international bevågenhed ikke mindst fra EU-kommissionen.

Det har stor betydning for vandbranchens danske ingeniørvirksomheder, der opererer internationalt, at det danske marked kan fungere som et udstillingsvindue for realiserede løsninger og teknologier, der kan eksporteres



4.2 Næste skridt

Projektets resultater udvider værktøjskassen af mulige løsninger til håndtering af pesticid-forureninger. Det betyder bl.a. at grundlaget for anlægsdesign er forbedret.

For Krügers vedkommende vil projektets resultater blive indarbejdet i den rådgivning, som ydes til den danske vandbranche og til internationale kunder. Herigennem ventes de at kunne sætte et positivt aftryk på flere fremtidige projekter i form af såvel bedre økonomi og som bæredygtighed.

For Insatechs/DGEs vedkommende vil de igangsatte undersøgelser med AOP i kombination med bl.a. BAC-filtre være et vigtigt skridt for at nå frem at gøre AOP-teknologi anvendelig indenfor dansk drikkevandsforsyning.

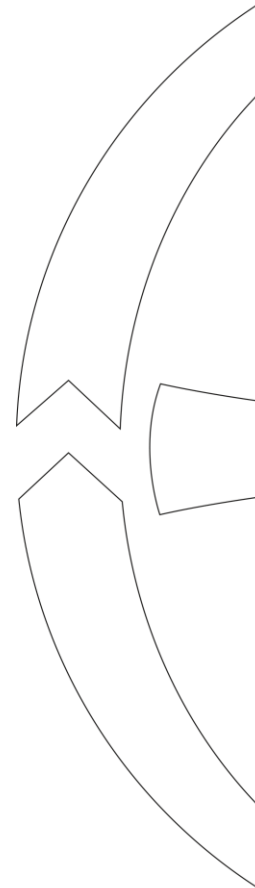
4.3 Formidlingsplan

Resultaterne er blevet formidlet både nationalt og internationalt bl.a. med præsentationer på:

- Dansk Vand Konference 2021, d. 23.-24. november 2021, Centralværkstedet Aarhus. Titel: "Rensning for DMS med UV/H₂O₂ og håndtering af biprodukter". Oplægsholder: Peter Lysholm Tüchsen, Novafos.
- Dansk Vand Konference 2021, d. 23.-24. november 2021, Centralværkstedet Aarhus. Titel: "UV/H₂O₂ til fjernelse af miljøfremmede stoffer i 4 vandtyper". Oplægsholder: Mathilde J. Hedegaard, HOFOR.
- ATV Vintermøde om Jord- og grundvandsforurening 2021, d. 6.-8. marts 2021. Titel: "Håndtering af uønskede biprodukter når drikkevand renses for DMS, alachlor ESA og dimethachlor ESA med UV og H₂O₂". Oplægsholder: Peter Lysholm Tüchsen, Novafos.
- ATV-møde om Non-target analyser, d. 10. maj 2022. Titel: "Nye udfordringer med mange miljøfremmede stoffer". Oplægsholder: Peter Lysholm Tüchsen, Novafos.
- Dansk Vand Konference; Århus 23-24.11.2022; "Titel på oplæg: Fjernelse af chloroacetanilider og DMS med tre forskellige kultyper - laboratorieundersøgelser"; Oplægsholder: Manuela Schliemann-Haug; Co-authors: Thea Fisher Hummelshøj og Hans-Jørgen Albrechtsen
- Dansk Vand Konference 2022, Centralværkstedet, Aarhus, 23.-24. november 2022; Titel: Renseteknologier for nye pesticidmetabolitter (DMS og metabolitter fra alachlor og dimethachlor) på vandværker. Oplægsholder: Hans-Jørgen Albrechtsen, DTU Sustain, Co-authors: Peter Lysholm Tüchsen, Novafos, Mathilde J. Hedegaard, HOFOR.

Internationalt

- NTS workshop on analytical techniques and implementation. Norman Network, d. 29.-30. November 2022. Titel: "Use of NTS to assess drinking water quality after AOP treatment". Oplægsholder: Peter Lysholm Tüchsen, Novafos.
- IWA Digital World Water Congress 2022, Poster title: "Removal of pesticide metabolites: N,N-dimethylsulfamide (DMS) removal from drinking water". M.A. Schliemann-Haug, T.F. Hummelshøj, A.H. Thomsen, P.L. Tüchsen, R. Rahbek, M. Hedegaard, L. Clausen, R. Boe-Hansen, S.K. Tisler, J.H. Christensen, H.-J. Albrechtsen.



- IWA World Water Congress and Exhibition 2022, d. 11.-15. september 2022: "Challenges with Emerging Contaminants In Groundwater And Possible Removal Options". Oplægsholder: Mathilde J. Hedegaard, HOFOR.

Præsentationer hvori projektresultater indgår:

- EnviNa og DANVA: Grundvandsseminar, Middelfart, 29-30 August 2022; Titel: 'DMS, PFAS og andre problemstoffer – kan det fjernes?'; Oplægsholder: Hans-Jørgen Albrechtsen, DTU Sustain
- ATV-møde om den næste forureningstrussel, d. 23. januar 2023. Titel: "Har vi lært noget af fortiden? – Vandforsyningernes udfordringer med at forberede sig til fremtidens forureninger". Oplægsholder: Liselotte Clausen, HOFOR.
- ATV Jord & Grundvand and DVV Meeting: Pesticidforurening - status, ny forskning og handlemuligheder - IBC Innovationsfabrikken; Kolding, Denmark, 29 Mar 2022;
- Titel: 'Muligheder for rensning af vandet når skaden er sket - og andre perspektiver', Oplægsholder: Hans-Jørgen Albrechtsen, DTU Sustain. <https://www.atv-jord-grundvand.dk/29-marts-2022-pesticidforurening-heldagsmoede/>
- Kurser i pesticider og punktkilder, Regionernes Videnscenter for Miljø og Ressourcer, Vejle 6-7.2.2023; AOP-resultater blev nævnt i oplæg med titel: Afværgemuligheder og teknikker; Oplægsholder: Manuela Schliemann-Haug

Desuden er resultaterne delvist offentliggjort i international peer reviewed tidsskrift:

- Tisler, S., Tüchsen, P. L., Christensen, J. H. (2020): Non-target screening of microplutants and transformation products for assessing AOP-BAC treatment in groundwater. Environ. Pol. Vol. 309 Art. 119758.

De tekniske rapporteringer af projektet dokumenterer systematisk projektets resultater og er til gavn for fremtidige undersøgelser på området (Se bilag 1-4).

I de næste par år vil projektets resultater indgå i Ph.d.-projekter på DTU Sustain, hvor centrale resultater vil blive formidlet og offentliggjort i international videnskabelig peer-reviewed litteratur. Fremadrettet vil resultaterne fortsat blive benyttet i undervisningen på DTU og danne grundlag for teknologivalg, - udvikling og implementering i vandforsyninger.

Endelig vil projektets resultater indgå i InSa-Drikkevand (innovationssamarbejdet mellem de 9 største vandforsyninger i Danmark og DTU Sustain) som både Novafos, HOFOR og DTU Sustain er medlemmer af. Krüger og Insatech/DGE vil ligeledes benytte den nye viden i udviklingen af deres fremtidige behandlingsstrategier.

5 Projektet

5.1 Formål

De seneste års undersøgelser af grundvand har påvist en række nye pesticidmetabolitter (navnlig N,N-dimethylsulfamid (DMS), alachlor ESA, alachlor OA, dimethachlor ESA (CGA 354742), dimethachlor CGA 373464 og dimethachlor CGA 369873). Disse stoffer er først påvist for nylig, og der er derfor ringe kendskab til stofferne i vandbranchen.

Formålet med projektet var at etablere et samlet overblik samt at evaluere de seks nævnte pesticidrester, for at give de berørte vandværker en faglig platform for at kunne håndtere forurening hermed.

Projektet var opbygget af en række arbejdsopgaver, der struktureret har bidraget til det overordnede formål:

AP 1 Afdækning af teknologier – publicerede data (DTU Sustain)

Litteraturstudiet tog afsæt i en omfattende gennemgang af tilgængelig videnskabelig litteratur om pesticidresterne og forskellige renseteknologier. Viden blev indsamlet med systematisk brug af flere søgemaskiner herunder Web of Science, DTU Find.it og Google Scholar. (Se Teknisk rapport)

AP 2 Pilotskalaundersøgelse af ionbytter og evt. GAC (HOFOR, Krüger)

Der blev udført nye eksperimentelle undersøgelser for at belyse mulighederne for at fjerne pesticidresterne med aktivt kul. I laboratorieforsøg blev K_d -værdier bestemt for alle seks pesticidrester for at vurdere deres evne til at adsorbere. Der blev her udført en række batchforsøg ved ligevægt med relevante lave koncentrationer af pesticidrester (0,5-5 µg/l), dansk drikkevand (NVOC ≈ 1-2 mg/L) og udvalgte kultyper fra HOFORs leverandører (40-400 mg/L). Mulighederne for at fjerne DMS via adsorption blev undersøgt nærmere. I laboratorieforsøg blev der undersøgt 12 forskellige adsorbenter herunder forskellige typer aktivt kul (GAC, PAC og µGAC), resiner og en ionbytter. Enkelte laboratorieforsøg undersøgte desuden muligheden at optimere fjernelsen af DMS ved pH-justering. Der blev desuden udført forsøg i pilot-skala med kolonner (0,6 m³/t, ved en opholdstid på ca. 1 time) på Hvidovre vandværk (Se Bilag 2. Laboratorie- og pilotundersøgelser af aktivt kul og resiner).

AP 3 Pilot-test AOP (UV/H₂O₂) (Novafos, Insatech/DGE)

Projektet udførte ligeledes proof-of-concept med demonstration af avanceret kemisk oxidationsproces (AOP), der anvender H₂O₂ og UV til fjernelse af DMS, alachlor ESA og dimethachlor ESA på fire forskellige lokaliteter (en kildeplads og tre vandværker). AOP-renseteknologien (UV/H₂O₂) blev undersøgt i forhold til optimal dosering af H₂O₂ og UV, fjernelse af pesticidresterne samt dannelse af

uønskede biprodukter. Sidstnævnte blev undersøgt ved traditionelle kommercielle analyser af vandkvalitet, men som noget nyt også ved brug af non-target analyseværktøj til evaluering af relaterede nedbrydningsprodukter (Se Bilag 3. Pilot-test af avanceret kemisk oxidation med UV og H₂O₂).

AP 4 Opsamling på nyeste danske afprøvninger (DTU Sustain)

Resultater for metabolitterne i danske undersøgelser af renseteknologier er samlet og integreret med litteraturgennemgangen samt resultaterne fra dette projekt (Se Teknisk rapport).

AP 5 Laboratorieundersøgelse af GAC sorption (DTU Sustain)

Der er udført laboratorie-batchforsøg for at fastlægge sorptionslignevægt (K_d) og -kapacitet for metabolitterne for udvalgte kultyper (Se Bilag 1. Laboratorieundersøgelse af GAC sorption).

5.2 Output

Med projektet er skabt et overblik over og evaluering af relevante renseteknologier med systematisk dokumentation og erfaring. Dette omfatter anvendelighed (om der er reel dokumentation for, at metoden kan fjerne stofferne), fordele og ulemper, samt vurdering af eventuelle risici for forbrugerne. Resultaterne er præsenteret dels i rapporter, dels i tabeller med overblik over teknologierne (Se Teknisk rapport og Bilag 1-3).

5.3 Projektresultater

Fra litteratur og erfaringer

Litteraturstudie af internationale erfaringer, DTU Sustain (se Teknisk rapport):

Det internationale litteraturstudie har givet et overblik over undersøgte renseteknologier til at fjerne de seks pesticidrester (N,N-dimethylsulfamid (DMS), alachlor ESA, alachlor OA, dimethachlor ESA (CGA 354742), dimethachlor CGA 369873 og dimethachlor CGA 373464). Litteraturstudiet har overordnet givet indblik i følgende:

- Viden og erfaringer om de seks pesticidrester i international litteratur er, på lige fod med Danmark, meget begrænset om renseteknologier for de undersøgte pesticidrester og især for nedbrydningsprodukter fra dimethachlor.
- Samtlige nedbrydningsprodukter forventes at kunne fjernes:
 - I høj grad (88-97%) ved membranfiltrering (NF/RO) uden bypass af vand.
 - I nogen til høj grad (60-99%) ved kemisk oxidation ved brug af ozon (O₃).

- Adsorption kan i begrænset omfang fjerne DMS (8-85 %), erfaringer viser hurtigt gennembrud i GAC, hvorfor dette forventes ikke at være en kost-effektiv renseteknologi for DMS sammenlignet med fx BAM-fjernelse i GAC.
- Adsorption med aktivt kul, særligt PAC, kan forventes at reducere koncentrationerne af nedbrydningsprodukterne fra alachlor og dimethachlor:
 - Nedbrydningsprodukterne fra alachlor kan fjernes i begrænset omfang (24%) med GAC og i nogen til høj grad (50-90 %) med PAC.
- Alachlor kan fjernes med både polymeriske resiner, elektrokemiske processer og AOP, men det kan ikke konkluderes, hvorvidt disse renseteknologier også kan fjerne de aktuelle nedbrydningsprodukter fra alachlor.
- Der er ingen tilgængelig viden om mulighederne for at fjerne nedbrydningsprodukterne fra dimethachlor med tilgængelige renseteknologier, hvorfor vurderingen heraf beror på teoretiske vurderinger.

Opsamling på danske erfaringer, DTU Sustain (Se Teknisk rapport):

- Tilgængelige danske erfaringer omfatter udelukkende stoffet DMS.
- De fleste undersøgelser af DMS anvender traditionel GAC. Erfaringerne fra både laboratorieforsøg og GAC i fuldskala i drift på danske vandværker viser, at DMS ikke kan fjernes lige så kosteffektivt med denne renseteknologi som fx BAM. For at opnå en tilstrækkelig fjernelse af DMS vil man skulle udskifte GAC-materialet ofte, hvilket øger omkostningerne betydeligt.
- Membranfiltrering er undersøgt i pilotskala på et dansk vandværk, hvilket viser, at DMS kan fjernes effektivt, men at der under danske forhold er essentielle afledte effekter, der skal løses, før implementering af denne renseteknologi herunder risiko for antiskalant i drikkevand, remineralisering og håndtering af spildevand.
- Kemisk oxidation er undersøgt med ozon og forskellige AOP-renseteknologier herunder UV/H₂O₂, LPHO-UV og VUV. Alle renseteknologier har vist effektiv fjernelse af DMS.
- Overordnet set supplerer viden fra danske erfaringer den internationale litteratur, men tilføjer ikke væsentlig ny viden om mulighederne for at fjerne stofferne.

Fra eksperimentelle undersøgelser:

Laboratorieforsøg med adsorption, DTU Sustain (Se Bilag 1):

- Ligevægten mellem GAC og vand opnås hurtigt for DMS, hvorimod fuld ligevægt for de øvrige pesticidrester først opnås efter mere end 7 dage.
- Der er bestemt en K_d-værdien for DMS på 2.300-7.600 L/kg, for dimethachlor CGA 373464 (gl.) på 5.000-8.000 L/kg, og for dimethachlor CGA 369873 på 22.000-103.000 L/kg, og på baggrund heraf forventes det, at DMS, dimethachlor CGA 369873 og CGA 373464 (gl.) ikke kan fjernes kosteffektivt via adsorption til GAC.

- Resultater fra adsorptionsforsøg har vist, at nedbrydningsprodukterne fra alachlor har K_d -værdier i samme størrelsesorden som fx BAM og Atrazin, hvorfor det forventes, at alachlor ESA (312.000-2.413.000 L/kg) og alachlor OA (24.000-2.283.000 L/kg) kan fjernes effektivt via adsorption til GAC.
- Adsorptionsforsøg har også vist, at dimethachlor ESA har K_d -værdier på ≥ 264.000 - $2.000.000$ L/kg, hvorfor det også forventes at kunne fjernes med GAC.
- Undersøgelser af tre forskellige kultyper har vist, at AquaSorb CS potentielt er bedre til at fjerne DMS, hvorimod FiltraSorb 400 er bedre til at fjerne de øvrige pesticidrester.

Laboratorie- og pilotundersøgelser af aktivt kul og resiner til DMS, HOFOR (Se Bilag 2)

- Der er ikke identificeret andre typer af aktivt kul (GAC), der mere kosteffektivt forventes at kunne fjerne DMS sammenlignet med traditionelt kul.
- En polymerisk resin (Lewatit AF5) viste 24 gange højere K_d -værdi og dermed en markant højere fjernelse af DMS end traditionel GAC (Aquasorb CS), men produktet er udgået fra markedet, hvorfor dette ikke kunne efterprøves i pilot-kolonner.
- En ændring af pH kan øge K_d -værdien for DMS, men det forventes ikke at være tilstrækkeligt eller realistisk ift. en praktisk anvendelse i dansk vandbehandling.

Pilot-test med AOP (UV/H₂O₂), Novafos (Se Bilag 3):

- AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien med mellemtryks UV og tilsætning af H₂O₂ kan fjerne de tre pesticidrester: DMS, alachlor ESA og dimethachlor ESA i det undersøgte koncentrationsniveau.
- DMS kræver generelt en højere H₂O₂ og UV-dosis for en effektiv fjernelse (75 % reduktion af indløbskoncentrationen) sammenlignet med alachlor ESA og dimethachlor ESA.
- AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien danner en række biprodukter i form af ammonium, nitrit, nitrosaminer, AOC og uidentificerede organiske stoffer (Tisler et al., 2022).
- På baggrund af de identificerede afledte effekter anbefales det at undersøge om efterpolering fx i form af BAC kan implementeres i kombination med AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien.

5.4 Konklusion

Projektet har samlet viden fra international litteratur, danske erfaringer og suppleret med nye eksperimentelle undersøgelser for at give et overblik over relevante renseteknologier for seks nye pesticidrester. Resultaterne har vist, at der pt. ikke findes én renseteknologi, der er dokumenteret til at kunne fjerne alle seks pesticidrester kosteffektivt i dansk drikkevandsbehandling.

Danske erfaringer om DMS-fjernelse bekræfter international litteratur, og tyder på at DMS er den sværeste pesticidrest at fjerne, da den samlet set har den laveste adsorption til GAC og samtidig kræver det største energiforbrug (dosis UV/H₂O₂) for at fjerne det med AOP.

Projektet har genereret helt ny viden om nedbrydningsprodukterne tilalachlor og dimethachlor. Som renseteknologi er GAC velkendt og har generelt lave omkostninger, men som resultaterne i dette projekt konkluderer, er renseteknologien ikke en oplagt løsning til alle pesticidrester herunder DMS, og dimethachlor CGA 369873 og CGA 373464 (gl.). I modsætning er AOP (UV/H₂O₂) en ny renseteknologi, der har vist god fjernelse for de undersøgte pesticidrester, men de afledte effekter og overordnede omkostninger kræver yderligere undersøgelser. Opsamlingen har således pointeret, at der fortsat mangler meget viden om mange afledte effekter, økonomi, bæredygtighed og arbejdsmiljø for en fyldestgørende sammenligning af de forskellige renseteknologier til at fjerne pesticidrester i dansk drikkevandsbehandling.

Nedenstående tabel opsummerer de væsentligste resultater i hvert af de gennemførte arbejdsopgaver.

Arbejdsopgave	Væsentlige resultater
Litteraturstudie af internationale erfaringer (se Teknisk rapport)	Det internationale litteraturstudie viser, at der er begrænset viden om renseteknologier til at fjerne de undersøgte pesticidrester. Membranfiltrering og kemisk oxidation forventes at være effektive metoder, mens adsorption med aktivt kul har begrænset effekt for visse nedbrydningsprodukter. Der er behov for mere forskning på området, især for dimethachlor og dets nedbrydningsprodukter.
Opsamling på danske erfaringer (Se Teknisk rapport)	De danske erfaringer viser, at DMS-fjernelse er udfordrende med traditionel GAC, men membranfiltrering og kemisk oxidation (ozon og AOP-teknologier) er effektive metoder. Der er dog væsentlige ulemper forbundet med begge metoder. Dette supplerer den internationale viden om stoffjernelse uden væsentlige nye opdagelser.
Laboratorie- og pilotundersøgelser af aktivt kul og resiner til DMS (Se Bilag 2)	Traditionelt aktivt kul (GAC) er den mest omkostningseffektive metode til at fjerne DMS. En polymerisk resin (Lewatit AF5) viste højere DMS-fjernelse end GAC, men er ikke længere tilgængelig på markedet. En ændring af pH forventes ikke at være realistisk til praktisk anvendelse i dansk vandbehandling.

Pilot-test med AOP (UV/H ₂ O ₂) (Se Bilag 3):	AOP (UV/H ₂ O ₂) teknologien fjerner effektivt pesticidrester, men kræver højere dosis for DMS. Processen danner biprodukter som ammonium og nitrosaminer. Metoden kan derfor ikke stå alene, men kræver en efterbehandling. Det anbefales derfor at igangsætte undersøgelser af efterpolering med BAC.
Laboratorieforsøg med adsorption (Se Bilag 1):	DMS opnår hurtig ligevægt med GAC, mens de andre pesticidrester tager mere end 7 dage. DMS, dimethachlor CGA 369873 og CGA 373464 forventes ikke at kunne fjernes kosteffektivt med GAC pga. deres K _d -værdier. Alachlor ESA og alachlor OA forventes at kunne fjernes effektivt med GAC, ligesom dimethachlor ESA. AquaSorb CS er potentiel bedre til at fjerne DMS, mens FiltraSorb 400 er bedre til de øvrige pesticidrester.

6 Litteraturliste

Thorling, L., Ditlefsen, C., Ernstsens, V., Hansen, B., Johnsen, A.R., & Troldborg, L., 2019: Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2018. Teknisk rapport, GEUS 2019.

Thorling, L., Albers, C.N., Ditlefsen, C. Hansen, B., Johnsen, A.R., Mortensen, M.H. & Troldborg, L., 2021: Grundvand. Status og udvikling 1989–2020. Teknisk rapport, GEUS 2021.

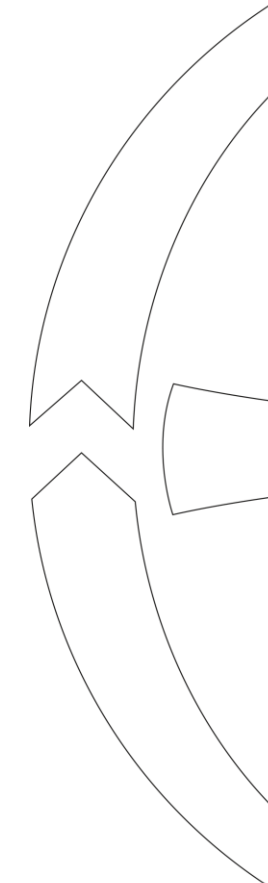
Tisler, S., Tüchsen, P. L., Christensen, J. H. (2020): Non-target screening of micropollutants and transformation products for assessing AOP-BAC treatment in groundwater. Environ. Pol. Vol. 309 Art. 119758.

Ordforklaring

Nedenstående ordforklaring er sorteret i alfabetisk rækkefølge

μGAC	Mikrogranuleret aktivt kul. Dette er en form for aktivt kul i meget små granuler, der bruges til at fjerne forurenende stoffer fra vand eller luft.
AOC	Assimilerbart organisk kulstof. Dette refererer til den del af det organiske kulstof i vand, som mikroorganismer kan bruge som næringsstof. Skal være under 10 μg/L i drikkevand for at undgå eftervækst i ledningsnettet.
AOP (UV/H ₂ O ₂)	Advanced Oxidation Process (Avanceret Oxidationsproces) med UV-lys og brintperoxid. Dette er en teknologi til fjernelse af forurenende stoffer fra vand ved hjælp af en kombination af UV-lys og brintperoxid for at danne reaktive hydroxylradikaler.
BAC	Biologisk Aktiveret Kul. Dette refererer til kul, der bruges som en filtreringsmetode for at fjerne forurenende stoffer fra vand ved hjælp af biologiske processer på overfladen af kulpartiklerne.
BAM	2,6-dichlorbenzamid er et nedbrydningsprodukt fra pesticiderne dichlorbenil og chlorthiamid, der blev brugt i perioden fra 1965 til 1997, hvor stofferne blev forbudt. Pesticiderne er ukrudtsmidler og blev solgt under handelsnavnene Prefix, Casoron G, Prefix G og Prefix Garden
DMS	DMS er en forkortelse for N,N-dimethylsulfamid. DMS er et nedbrydningsprodukt fra pesticidet tolylfluanid, der blev trukket tilbage fra det danske marked i 2007. Tolylfluanid var godkendt i Danmark i perioden fra 1973 til 2007, hvor det blev anvendt ved frugt- og planteavl og i trævareindustrien.
GAC	Aktivt kul. Dette er et adsorbentmateriale, der bruges til at fjerne forurenende stoffer fra væsker eller gasser ved adsorption.
K _d -værdien	Fordelingskoefficienten. Dette er et mål for, hvor meget af et stof der fordeler sig mellem to faser, for eksempel mellem vand og faste partikler.
LPHO-UV	Lavtryks-højintensitets-UV. Dette refererer til en type ultraviolet (UV) belysningsteknologi med lavt tryk og høj intensitet, ofte brugt til desinfektion af vand.
Metabolitter	Dette er nedbrydningsprodukter eller biprodukter af kemiske forbindelser i levende organismer eller reaktioner i miljøet.
NF/RO	Nanofiltrering og omvendt osmose. Dette er membranfiltreringsteknikker, der bruges til at fjerne partikler og opløste stoffer fra væsker ved at tvinge dem gennem en semipermeabel membran.
PAC	Pulveriseret Aktivt Kul. Dette er en form for aktivt kul, der er fint pulveriseret og bruges til adsorption af forurenende stoffer i vand eller luft.

Polymeriske resiner	Kunstige materialer lavet af polymere (store molekyler sammensat af gentagne enheder), der bruges til en række formål, herunder vandbehandling.
VUV	Vacuum Ultraviolet (Vakuum-Ultraviolet). Dette refererer til ultraviolet lys i det vakuumområde af elektromagnetisk spektrum.



Bilagsoversigt

Teknisk rapport:

Thomsen, A. H., Tüchsen P. L., Hummelshøj, T. F., Schliemann-Haug, M. A. M., Hedegaard, M. J., Rahbek, R., Bymose, M., Boe-Hansen, R., Lindhardt, B., Clausen, L., & Albrechtsen, H-J. (2023). Renseteknologier for nye pesticidrester på vandværker – DMS og metabolitter fra alachlor og dimethachlor. Teknisk rapport.

Bilag 1:

Hummelshøj, T. F., Schliemann-Haug, M. A. M., & Albrechtsen, H-J. (2023). Laboratorieundersøgelse af GAC sorption – sorption af 6 pesticidmetabolitter til AquaSorb CS, Silcarbon K124 and FiltraSorb 400.

Bilag 2:

Hedegaard, M. J., & Clausen, L. (2023). Laboratorie- og pilotundersøgelser af aktivt kul og resiner til sorption af DMS.

Bilag 3:

Tüchsen, P. L., Schliemann-Haug, M. A. M., Thomsen, A. H., Rahbek, R., Clausen, L., Hedegaard, M. J., Boe-Hansen, R., Hummelshøj, T. F., & Albrechtsen, H-J. (2023). Pilot-test af avanceret kemisk oxidation med UV og H₂O₂ til fjernelse af pesticidmetabolitter.