



Laboratorieundersøgelse af GAC sorption

Sorption af 6 pesticidmetabolitter til
Aquasorb CS, Silcarbon K124 og FiltraSorb 400

Udarbejdet af: Thea Fisher Hummelshøj, Manuela Schliemann-Haug og
Hans-Jørgen Albrechtsen
Dato: 13.9.2023

Indhold

1. Forord.....	2
2. Introduktion	2
2. Baggrund	2
2.1 Pesticidmetabolitter	2
2.2 Aktivt kul	4
2.2.1 Typer af aktivt kul.....	5
2.2.2 Adsorptionskapacitet, -isotermer og –hastighed	5
2.2.3 Kultyper undersøgt i adsorptionsisotermforsøg.....	6
3. Adsorptionsisotermforsøg.....	7
3.1 Forsøgsopstilling	7
3.2 Princip	7
3.3 Estimering af K_d -værdier til at bestemme kulkoncentration i batchforsøg.....	8
3.4 Metode og materialer	9
3.4.1 Stamopløsninger med pesticid metabolitter	9
3.4.2 Startopløsninger med pesticid metabolitter.....	9
3.4.3 Stamopløsninger med aktivt kul	9
3.4.4 Opsætning og start af batchforsøg	10
3.4.5 Prøvetagning og analysemetoder	11
4. Resultater og diskussion	12
4.1 Karakterisering af de undersøgte kultyper	12
4.2 Adsorptionsisotermforsøg	13
4.2.1 Evaluering af forsøgenes gennemførelse.....	13
4.2 Adsorptionshastighed og procentfjernelse.....	14
4.2.1 DMS.....	14
4.2.2 Dimethachlor ESA	15
4.2.3 Alachlor ESA	16
4.2.4 Alachlor OA	16
4.2.5 CGA 369873.....	17
4.2.6 CGA 373464 (gl)	17
4.2.7 Diskussion af sorptionshastighed og ligevægtstid	18
4.3 Adsorptionsisoterm	19
4.4 K_d -værdier og adsorptionskapaciteter	20
4.4.1. Forskel i adsorptionskapacitet og K_d -værdier for de undersøgte kultyper.....	22
5. Konklusion.....	23
6. Referencer.....	24

1. Forord

Denne rapport beskriver laboratorieforsøg med fjernelse af pesticidmetabolitter sorption med aktivt kul, Arbejdspakke 5 "Laboratorieundersøgelse af GAC sorption", udført i projektet "Renseteknologier til nye pesticidrester" (projekt ID nr. 14.2020). Projekt er delvist finansieret af VUDP, Vandsektorens Udviklings- og Demonstrationsprogram, og er udført i et samarbejde mellem DTU Sustain, Novafos, HOFOR A/S, InsaTech A/S og DGE Miljø- og Ingeniørfirma A/S, Krüger Veolia Water Technologies og KU Plen, Institut for Plante- og Miljøvidenskab.

2. Introduktion

I vandværksboringerne er der siden 2018 fundet nye pesticidmetabolitter bl.a. N,N-dimethylsulfamid (DMS), alachlor ESA, alachlor OA, dimethachlor ESA, CGA 369873 og CGA 373464 (Miljøministeriet, 2019). DMS har siden 2019 været en af de hyppigst forekommende metabolitter (Thorling et al., 2021). Grundet den høje forekomst, er der gennem de seneste år udført flere adsorptionsforsøg og undersøgelser med aktivt kul i laboratorie- og fuldskalskala, for at fjerne DMS (Schliemann-Haug, 2019, Balsby and Jensen, 2018). Den overordnede konklusion er, at DMS ikke fjernes cost-effektivt i filtre med granulært aktivt kul (GAC). Der er derimod ingen viden fra dansk vandforsyning, om de fem andre metabolitter kan fjernes med GAC. Muligheden for at fjerne alachlor ESA, dimethachlor ESA, CGA 369873 og CGA 373464 er vurderet teoretisk (Thomsen et al., 2021), og dimethachlor ESA, CGA 369873 og CGA 373464 forventes ikke at kunne fjernes effektivt ved kulfiltrering. Alachlor ESA forventes at være udfordrende at fjerne. Vurdering er lavet på baggrund af estimerede adsorptionskapaciteter bestemt med (Q)SAR og dermed behæftet med en stor usikkerhed. Der er derfor behov for eksperimentelt at bestemme adsorptionskapacitet og fordelingskoefficient (K_d -værdi) for de nye metabolitter.

Der er derudover behov for at afklare, om der er kultyper, som egner sig bedre til at fjerne de 6 metabolitter. De overordnede formål med forsøgene er at:

- bestemme adsorptionskapacitet og K_d -værdi, for pesticidmetabolitterne DMS, alachlor ESA, alachlor OA, dimethachlor ESA, GCA 369873 og GCA 373464.
- undersøge om der er en betydelig forskel på adsorptionskapacitet og K_d -værdi for tre forskellige kultyper, som anvendes i aktivt kulfiltre.

2. Baggrund

2.1 Pesticidmetabolitter

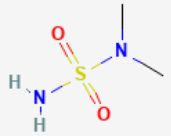
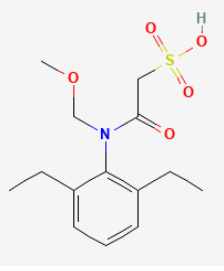
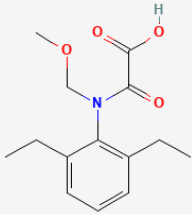
Gennem de seneste år er en række nye nedbrydningsprodukter fra pesticider fundet i grundvande, bl.a. N,N-dimethylsulfamid (DMS), alachlor ESA, alachlor OA, dimethachlor ESA, dimethachlor CGA 373464 og dimethachlor CGA 369873. Fælles for disse stoffer er, at de er meget polære og svære at nedbryde.

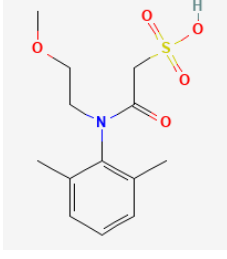
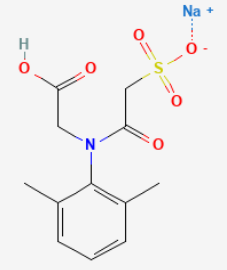
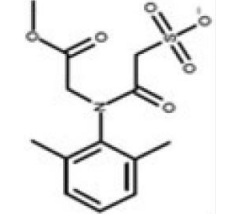
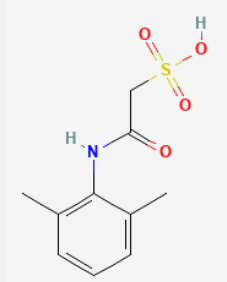
Alachlor ESA og alachlor OA er nedbrydningsprodukter fra moderstoffet alachlor og dimethachlor ESA, dimethachlor CGA 373464 og dimethachlor CGA 369873 er nedbrydningsprodukter fra moderstoffet dimethachlor. Stofferne alachlor og dimethachlor

tilhører gruppen "chloroacetanilide herbicides", som er en gruppe af anilid-herbicer, der er anvendt til dyrkning af bl.a. korn, kartofler og raps (Lambert, 2016)(Elsayed et al., 2015). Nedbrydningsprodukterne fra alachlor og dimethachlor er mere polære end moderstoffet og har syre-egenskaber. Overordnet minder den kemiske struktur af alachlor ESA, alachlor OA, dimethachlor ESA, CGA 373464 og CGA 369873 meget om hinanden. EFSA (Den Europæiske Fødevarsikkerhedsautoritet) har fejlagtigt anvendt et forkert kemisk navn (den forældede version, se tabel 1) for metabolitten CGA 373464 (Miljø- og Fødevarerministeriet (2020)). Derfor blev dette stof leveret, da der blev bestilt Dimethachlor CGA 373464, og dette stof har indgået i denne undersøgelse og er her betegnet CGA 373464 (gl). Dette stof ([2,6-Dimethylphenyl)(2-sulfoacetyl)amino]eddikesyre) er ligeledes en metabolit fra dimethachlor og monitoreres fortsat i boringskontrollen (Miljøministeriet, 2023) og påvises fortsat.

DMS er et nedbrydningsprodukt af tolylfluonid og dichlofluonid, som har været anvendt som svampemiddel i bl.a. frugtplantager og træbeskyttelse. DMS adskiller sig ved at være det mindste og mest polære molekyle og har ingen større hydrofob del. DMS har en negativ log K_{ow} , hvilket indikerer, at DMS er meget hydrofilt. Det forventes derfor også, at DMS er sværere at fjerne med aktivt kul end de øvrige nedbrydningsprodukter. Overblik over fysiske- og kemiske egenskaber og kemisk struktur for metabolitterne er givet i Tabel 1.

Tabel 1: Oversigt over fysisk-kemisk egenskaber for moderstofferne alachlor og dimethachlor, samt tilhørende nedbrydningsprodukter og nedbrydningsproduktet DMS. Kemisk struktur samt molvægt er hentet fra PubChem

Stofnavn	Struktur	MW [g/mol]	Syre/base (s/b)	Log K_{ow}
N,N-dimethylsulfamid (DMS)		124	s	-0,8 (ECHA, 2016) -1,16 (Konradt et al., 2021)
Alachlor ESA		312	s	1,82 ¹⁾ (Thomsen et al., 2021)
Alachlor OA/OXA		265	s	2,22 (Mackay et al., 1997)

<p>Dimethachlor ESA</p>		301	s	0,78 ¹⁾ (Thomsen et al., 2021)
<p>Dimethachlor CGA 373464 (gl/forældet)²⁾ [(2,6-Dimethylphenyl)(2-sulfoacetyl)amino]acetic acid sodium salt Stancode: 1897/2383 CAS.nr.1196157-87-5</p>		323	s	0,73 ¹⁾ (Thomsen et al., 2021)
<p>Dimethachlor CGA 373464 (gældende)²⁾ [(2,6-dimethyl-phenyl)-methoxycarbonylmethyl-carbamoyl]methanesulfonic acid Stancode: 2382 CAS.nr. -</p>		314	-	Ikke undersøgt
<p>Dimethachlor CGA 369873</p>		243	s	0,11 ¹⁾ (Thomsen et al., 2021)

1) Estimeret via (Q)SAR. Log K_{ow} værdierne er teoretisk og ikke eksperimentelt bestemt og dermed behæftet med større usikker (Thomsen et al., 2021). ²⁾EFSA (Den Europæiske Fødevarsikkerhedsautoritet) har fejlagtigt anvendt et forkert kemisk navn (den forældede version) for denne metabolit (Miljø- og Fødevareministeriet (2020)). Derfor er dette stof leveret, da der blev bestilt Dimethachlor CGA 373464, og dette stof har indgået i denne undersøgelse med betegnelsen CGA 373464 (gl).

2.2 Aktivt kul

Aktiv kulfiltrering har været anvendt i dansk drikkevandsbehandling siden slutningen af 1980'erne. Aktiv kulfiltrering anvendes på vandværker, som behandler forurenede grundvand, hvor efterbehandling af drikkevandet er nødvendigt. De første aktive kulfiltre i Danmark blev indført for bl.a. at fjerne BAM og klorerede opløsningsmidler. I takt med det stigende antal fund af metabolitter i grundvandet, bliver kulfiltre i dag indført for at fjerne disse metabolitter, da kulfiltrering er en relativt billig behandlingsteknologi og mange metabolitter adsorberes godt til aktivt kul (Arvin et al., 1998).

2.2.1 Typer af aktivt kul

Aktivt kul fremstilles af forskellige råmaterialer bl.a. kokosnødsaller, træ og brunkul. Aktivt kul fremstillet på biologisk råmateriale, såsom træ og kokosnødsaller, er oftest billigere, og samtidig mere bæredygtigt end kul fremstillet af bitumen og brunkul. Aktivt kul har et enormt indre overfladeareal, i størrelsesorden af 1000 m²/g, og samtidig mange mikroporer, hvilket medfører, at aktivt kul har en særlig evne til at adsorbere mikroforureninger. Fordelingen af mikro-, meso- og makroporer varierer afhængigt af råmaterialet. Aktivt kul baseret på kokosnødskal har flest mikroporer (2 nm), hvorimod aktivt kul baseret på bitumen har færre mikroporer, men flere mesoporer (2-50 nm) og makroporer (>50 nm) (Schaeffer & Potwora, 2008).

Størrelsen på det aktive kul varierer fra granulært aktivt kul (GAC) til mikrogranulært aktivt kul (μGAC) og pulveriseret aktivt kul (PAC) (Tabel 2). GAC anvendes oftest i kulfiltre til videregående vandbehandling, hvorimod μGAC og PAC endnu ikke anvendes i fuldskalaanlæg i Danmark.

Tabel 2: Kornstørrelse for de tre definitioner af aktivt kul GAC, μGAC og PAC (Sauvignet, 2019).

	GAC	μGAC	PAC
Kornstørrelse (mm)	Ca. 0,8-1,2	Ca. 0,3-0,8	Ca. 0,01-0,03

2.2.2 Adsorptionskapacitet, -isotermer og -hastighed

Kullets adsorptionskapacitet afhænger af forureningstype og vandmatrice. Ikke-polære stoffer med lav vandopløselighed binder langt bedre til aktivt kul end meget polære og ikke-vandopløselige stoffer (Arvin et al., 1998). Derudover kan særligt indhold af opløst organisk stof (NVOC) og kalcium i grundvandet reducere kapaciteten ved at konkurrere om adsorptionssites (Clausen et al., 2003). Temperatur og pH kan også påvirke sorptionen (Legros, n.d.).

Stoffers adsorptionskapacitet og adsorptionskoefficient bestemmes eksperimentelt, i enten pilot- eller laboratorieforsøg. I laboratoriet udføres batchforsøg, hvor forskellen i koncentration i vandet måles før forsøgets start og ved ligevægt efter tilsætning af kul. Adsorptionen kan herefter beskrives med adsorptionsisotermer, som enten Freundlich adsorption (Ligning 1) eller lineær adsorption (Ligning 2).

$$C_s = K_f \cdot C_v^{\frac{1}{n}} \quad (1)$$

Hvor C_s er adsorptionskapaciteten (μg/g), K_f er Freundlich fordelingskoefficient (L/g), C_v er koncentrationen (μg/L) i vandet ved ligevægt og $1/n$ er krumningen på kurven (enhedsløs). I tilfælde af, at $1/n = 1$, kan adsorptionen beskrives som lineær:

$$C_s = K_d \cdot C_v \quad (2)$$

Hvor K_d er sorptionskoefficienten (L/g).

Stoffets sorptions-hastighed til kullet er styret af diffusion. Overordnet forløber sorptionen i tre faser: 1. Diffusion af stoffet fra vandig fase til filmlaget omkring kulpartiklen. 2. Diffusion af stoffet gennem overfladen af filmlaget. 3. Diffusion igennem kullets indre struktur hen til adsorptionssite. Fase 2 er oftest den fase som tager længst tid og dermed bestemmende for

hastigheden (Legros, n.d.). Kullets kornstørrelse har indflydelse på sorptionshastigheden og mindre kornstørrelse vil øge sorptionshastigheden, idet stoffet diffusionsvej er kortere.

2.2.3 Kultyper undersøgt i adsorptionsisotermforsøg

Undersøgelsen omfattede 3 kultyper, der anvendes i dansk drikkevandsbehandling.

De tre kultyper, som blev undersøgt i projektet er:

1. Aquasorb CS (GAC-filter Hvidovre Vandværk (HOFOR) og Bagsværd Vandværk (Novafos))
2. Silcarbon K124 (GAC-filter Hjørring Vandselskab)
3. FiltraSorb 400 (oprindelig størrelse: μ GAC. Anvendes til decentral vandbehandling med aktiv-kulfiltre)

AquaSorb CS er én af de mest anvendte kultyper i dansk vandforsyning, og har været undersøgt i flere laboratorieforsøg med DMS. Det vil dermed være muligt at sammenligne resultater opnået i dette forsøg med tidligere laboratorieforsøg samt fuldskaladata. Silcarbon K124 blev i 2020 anvendt for første gang i Danmark til rensning af grundvand hos Hjørring Vandselskab. Silcarbon er udbredt i Tyskland til behandling af overfladevand med DMS, hvor produktet ifølge forhandleren har vist gode resultater til at fjerne DMS. Derfor undersøges adsorptionskapaciteten for Silcarbon K124 under danske drikkevandsforhold, dvs. grundvand, som indeholder komplekst organisk materiale, og sammenlignes med kapaciteten for AquaSorb CS. Silcarbon K124 og AquaSorb CS er begge baseret på kokosnød og de fysiske-kemiske egenskaber forventes derfor at være meget ens. FiltraSorb 400 er derimod baseret på bitumen og adskiller sig fra de to andre kultyper.

Før DMS forureningerne blev kendt, har FiltraSorb 400 været én af de mest anvendte kultyper til at rense grundvand, og er dermed oftest anvendt som referenceprodukt (Arvin et al., 1998). FiltraSorb 400 anvendes derudover i fuldskala til decentral vandbehandling i Danmark, med fokus på at fjerne desphenyl-chloridazon (DPC).

Aktivt kul fremstillet af kokosnødskaller har generelt et højere overfladeareal og en mindre gennemsnitlig porediameter end kul fremstillet af bitumen. Overfladeareal og gennemsnitlig porediameter for kokosnød er 800-1600 m^2/g og 2 nm og 900-1200 m^2/g og 2-4 nm for bitumen (Green & Robert, 2008). Egenskaber for de tre undersøgte kultyper, oplyst af producenten, er angivet i Tabel 3.

Tabel 3: Oversigt over fysiske- og kemiske egenskaber for de tre undersøgte kultyper indhentet fra producent.

Kultype	Råmateriale	Leverandør	Kornstørrelse	Overfladeareal (m^2/g)	Densitet (kg/m^3)	Iodinnummer (mg/g)
AquaSorb CS	Kokosnødskal	Jacobi Carbons	GAC	1050	510	Min. 1000
FiltraSorb 400	Bitumen	Chemviron	μ GAC	-	-	Min. 1000
Silcarbon K124	Kokosnødskal	Silcarbon	GAC – 0,424-1,7 mm	1100	500 +/- 25	Min. 1050

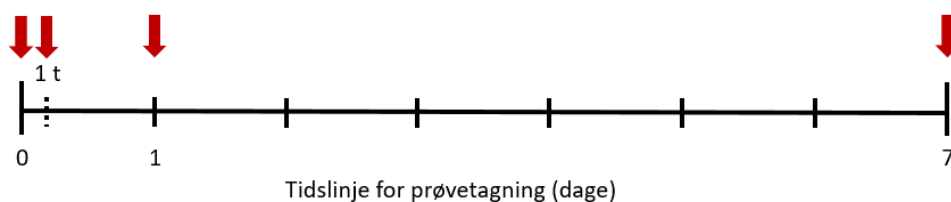
3. Adsorptionsisotermforøg

3.1 Forsøgsopstilling

Adsorptionskinetik, adsorptionsisoterm (k_d-værdier) og -kapacitet blev undersøgt for tre kultyper og seks pesticidmetabolitter (Tabel 4). Der blev udført batchforsøg, med vandig suspension af aktivt kul, vand og pesticidmetabolit, som blev roteret i 7 dage for at opnå ligevægt. Der blev udtaget prøver efter 1 time, 1 dag og 7 dage (Figur 1). Alle forsøg blev udført i duplikater.

Tabel 4: Overblik over adsorptionsforsøg. Der blev undersøgt tre kultyper og seks pesticidmetabolitter med varierende koncentration (1, 0,5, 2, 5 µg/L). Kulkoncentrationen blev fastholdt for hvert undersøgte pesticidmetabolit (400 mg/L eller 40 mg/L).

	DMS (µg/L)	Dimethachlor ESA (µg/L)	Alachlor ESA (µg/L)	Alachlor OA (µg/L)	CGA 369873 (µg/L)	CGA 373464 (g) (µg/L)
AquaSorb CS	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1
	2	2	2	2	2	2
	5	5	5	5	5	5
Filtratorb 400	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1
	2	2	2	2	2	2
	5	5	5	5	5	5
Silcarbon K124	0,5	0,5	0,5	0,5	1	1
	2	2	2	2	2	2
	5	5	5	5	5	5
Aktivt kul (mg/L)	400	400 og 40	40	40	40	40



Figur 1: Tidslinje for prøveudtagning. Der blev udtaget prøver til tiden 0, 1 time, 1 dag og 7 dage.

3.2 Princip

Der blev udført er standardiserede adsorptionsisotermforsøg, så resultaterne kunne sammenlignes med tilsvarende, tidligere forsøg på DTU Miljø (Schliemann-Haug 2019, Clausen et al. 2003).

Det aktive kul blev forbehandlet, nedknust og sorteret ved sigteanalyse (63-90 µm), så adsorptionskinetik og -kapacitet ikke blev påvirket af den oprindelig kornstørrelse og evt. urenheder. Kulkoncentrationen blev holdt konstant for hver metabolit, for at sikre fast forhold mellem kul og opløst organisk stof i vandet. Ved at fastholde kulkoncentrationen forventedes

samme antal sorptionssite at være tilgængelige for den undersøgte metabolit. Der blev undersøgt tre koncentrationer for hver metabolit for at sikre en målbar koncentration i vandfasen ved ligevægt til at bestemme K_d -værdier.

Der blev anvendt færdigbehandlet drikkevand fra Sjælsø Vandværk II, som forventedes ikke at indeholde de undersøgte metabolitter, så startkoncentrationen af metabolitterne kunne kontrolleres. Ydermere var forholdene i batchforsøgene tæt på forhold under fuldskala, da kulfiltrene oftest er placeret efter sandfiltrene. Vandet indeholdt ligeledes organisk stof og calcium, som konkurrerer om adsorptionssite, for at opnå en realistisk kapacitet, i forhold til forsøg med Milli-Q vand. NVOC-indholdet i det anvendte vand blev analyseret.

3.3 Estimering af K_d -værdier til at bestemme kulkoncentration i batchforsøg

Der blev udført indledende beregninger af forventede K_d -værdier for at sikre, at koncentrationen af pesticid metabolit var målbar i flaskerne ved ligevægt.

Ud fra tidligere estimerede K_{oc} værdier, for de undersøgte metabolitter (Anne Holm Thomsen, 2021), blev en forventet K_d -værdi estimeret ved at antage, at fraktionen af organisk stof (f_{oc}) er 1 for aktivt kul. Ud fra nedenstående ligning fremgår det, at K_{oc} værdien er lig med K_d -værdien.

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} = \frac{K_d}{1} = K_d$$

Koncentration af aktivt kul i batchforsøgene blev beregnet på baggrund af de estimerede K_d -værdier for at sikre, at metabolitkoncentrationen i vandet, ved ligevægt var over detektionsgrænsen (LOD). K_d -værdier, LOD og den teoretiske beregnet koncentration af aktivt kul er angivet i Tabel 5. Det var ikke muligt at finde en K_{oc} værdi foralachlor OA, og K_d -værdien foralachlor OA blev derfor antaget at være den samme som foralachlor ESA ud fra ligheden mellem de to stoffers fysisk-kemiske egenskaber.

Tabel 5: K_d -værdier estimeret fra tidligere bestemte K_{oc} -værdier (Anne Holm Thomsen, 2021), samt detektionsgrænsen (LOD) for de seks metabolitter og teoretisk beregnet koncentration af aktivt kul anvendt til forsøgene.

	DMS	Dimethachlor ESA	Alachlor ESA	Alachlor OA	CGA 369873	CGA 373464 (gl)
Estimeret K_d- værdier (L/kg)	3600 ¹⁾	3700	62200 ¹⁾	62200 ²⁾	10000 ¹⁾	9100 ¹⁾
LOD (µg/L)	0,05	0,10	0,10	0,10	0,50	0,50
Beregnet konc. aktivt kul (mg/L)	400	400	40	40	200	200

1) K_{oc} værdier estimeret via (Q)SAR

2) Ingen tilgængelig K_{oc} værdi. K_d -værdier antages derfor at være den samme som foralachlor ESA

3.4 Metode og materialer

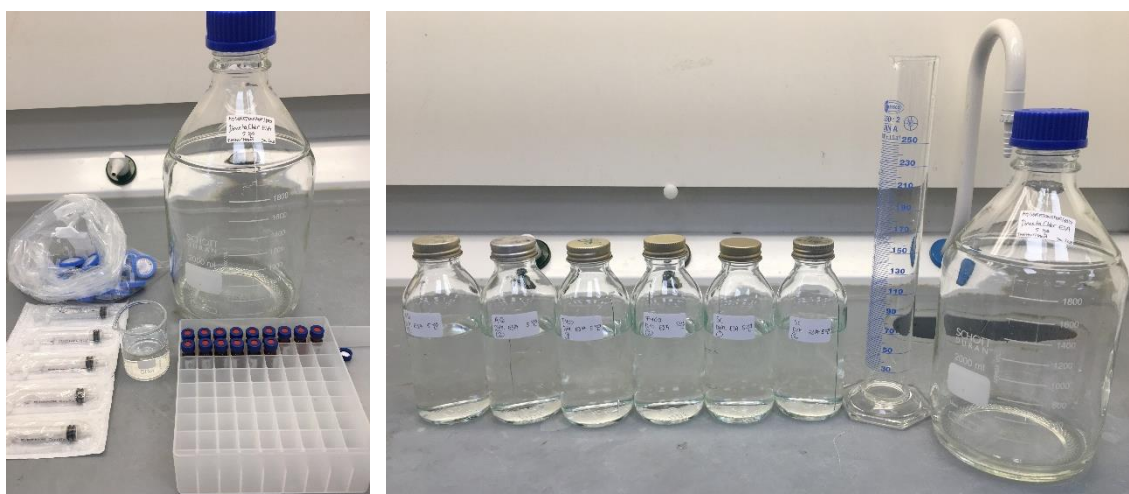
Fremstilling af de anvendte stamopløsninger, prøvetagning samt opstilling og start af de udførte adsorptionsforsøg gennemgås i det følgende afsnit.

3.4.1 Stamopløsninger med pesticid metabolitter

Stamopløsninger med pesticidmetabolitter (1 mg/L) blev fremstillet fra stamopløsninger med en koncentration på 1 g metabolit/L i metanol. 0,1 mL blev afpipetteret over i et hætteglas, hvorefter metanolen blev afblæst med nitrogen og 10 mL milli-Q vand tilsat. Herefter blev 2 mL afpipetteret videre over i 18 mL milli-Q vand (Appendix).

3.4.2 Startopløsninger med pesticid metabolitter

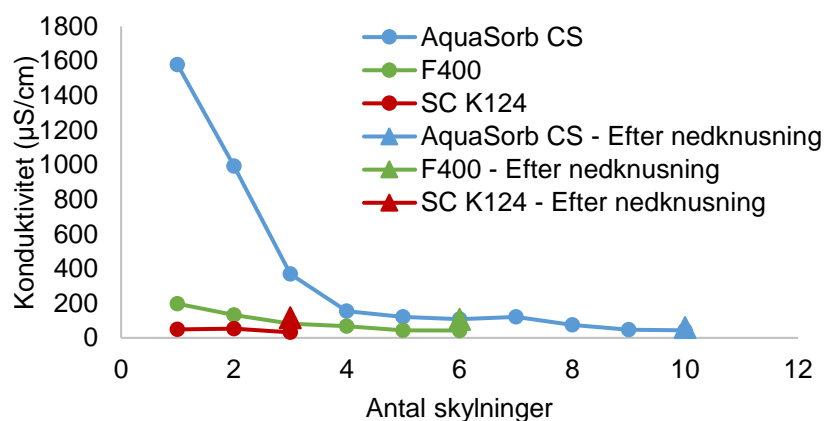
Ud fra stamopløsningerne (1 mg/L) blev seks startopløsninger med en koncentration på 0,5, 1 µg/L, 2 µg/L og 5 µg/L lavet ved at afpipettere 0,7 mL, 1,4 mL, 3,6 mL og 7 mL over i 1,4 L, 1,8 L og 1,4 L afgangsvand fra Sjælsø vandværk II. Herefter blev to prøver udtaget for hver opløsning og metabolitkoncentrationen analyseret (koncentrationen til t=0) (Figur 2).



Figur 2: Forberedelse af startopløsninger med metabolitter og prøvetagning af t=0 prøver for dimethachlor ESA.

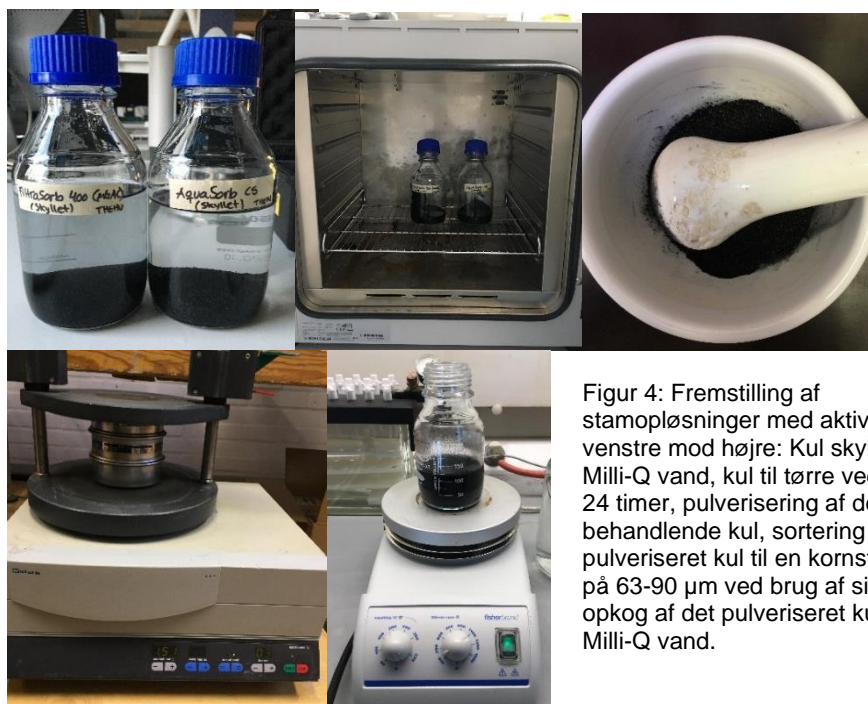
3.4.3 Stamopløsninger med aktivt kul

Der blev fremstillet tre stamopløsninger (20 g/L) for hver kulstype. De tre kulstyper blev skyllet i flere omgange med Milli-Q vand og konduktiviteten af skyllevandet blev målt for at sikre, at evt. urenheder og salte på overfladen blev udvasket, så det ikke påvirkede adsorptionskapaciteten. Konduktiviteten af skyllevandet af de tre typer kul er vist i Figur 3.



Figur 3: Konduktiviteten målt i skyllevandet under og efter forberedelsen af stamopløsninger med aktivt kul.

Herefter blev kullet tørret ved 100 °C i mindst 24 timer (Figur 4). Det tørre kul blev nedknust i en morter og derefter sigtet i et sigtetårn til den ønskede kornstørrelse på 63-90 µm (Figur 4). 4 g af det behandlende kul blev afvejet og 100 mL Milli-Q vand tilsat. Blandingen blev kogt i 15 min under omrøring med magnet (200 rpm) for at fjerne evt. tilstedeværende luft i porerne. Efterfølgende blev yderligere Milli-Q vand tilsat for at opnå en slutvolumen på 200 L. Stamopløsningerne blev opbevaret på køl (10 °C) ind til forsøget startede, og konduktiviteten blev igen målt, efter behandlingen, da det kan forventes, at yderligere ioner frigives under nedknusningen (Figur 3).

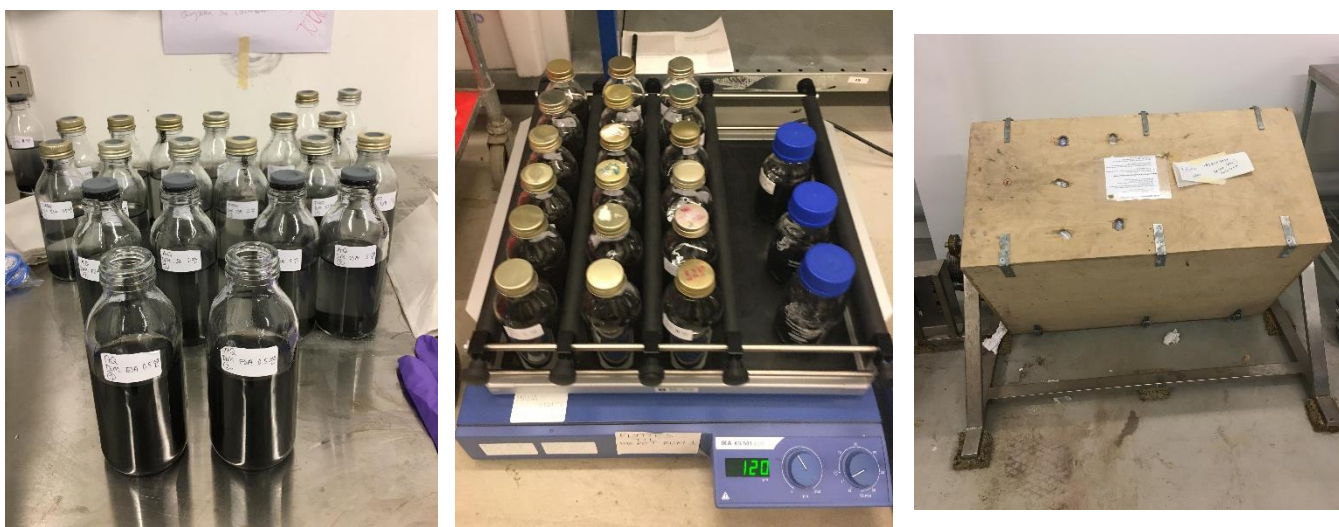


Figur 4: Fremstilling af stamopløsninger med aktivt kul. Fra venstre mod højre: Kul skyllet med Milli-Q vand, kul til tørre ved 100 °C i 24 timer, pulverisering af det behandlende kul, sortering af det pulveriseret kul til en kornstørrelse på 63-90 µm ved brug af sigtetårn, opkog af det pulveriseret kul med Milli-Q vand.

I forsøgene med DMS og dimethachlor ESA er stamopløsningen med kul (20 g/L) blevet anvendt. I forsøgene medalachlor ESA,alachlor OA og CGA 369873 blev der anvendt en fortynding (1 g/L) og i forsøget med CGA 373464 (gl) blev der anvendt en ny fortynding (1 g/L).

3.4.4 Opsætning og start af batchforsøg

200 mL af de forberedte startopløsninger blev afmålt med måleglas (250 mL) og fordelt i serumflasker (300 mL) (DMS, dimethachlor ESA, CGA 369873 og CGA 373464) eller BlueCap flasker (250 mL) (alachlor ESA ogalachlor OA). Stamopløsningen med aktivt kul blev forsigtigt vendt rundt 5 gange, for at sikre en homogen blanding. Hurtigt derefter blev kullet med pipette tilsat til flasken med startopløsning, for at opnå en koncentration på 400 mg kul/L eller 40 mg kul/L og tiden blev noteret (t=0). Serumflaskerne blev lukket med teflon prop og sikret med metallåg. BlueCap flaskerne blev lukket med PBTB-skruelåg med PTFT-coated indlæg. Flaskerne blev igen forsigtigt vendt rundt 3 gange og placeret på rystebord (120 pbm). Efter en time blev der udtaget prøver (t=1 time), og flaskerne blev derefter flyttet over i en roterkasse og vendt i 7 dage (Figur 5). Forsøget blev udført i 10 °C rum på DTU Miljø.



Figur 5: Opsætning og start af forsøg. Fra venstre: Serumflasker på rystebord under den første time af forsøget, roterkasse, serumflasker med metabolit og kul.

3.4.5 Prøvetagning og analysemetoder

Koncentrationen af pesticidmetabolitter blev målt ved Liquid chromatography tandem-mass spectrometry (LC-MS/MS) analyse. Usikkerheden på denne type analyse er oplyst til at være 30 %. Inden hver prøvetagning blev flaskerne forsigtigt vendt 3 gange og 2 mL prøve blev udtaget med en 3 mL sprøjte og derefter filtreret gennem et 0.2 μm nylonfilter (Aqilent Captiva Econo Filter) ned i et hætteglas. Alle prøver blev opbevaret på køl ind til forsøgets afslutning, hvorefter prøverne blev analyseret. Prøvetagning foregik i 10 °C.

Fire prøver á 40 mL af det anvendte afgangsvand fra Sjælsø vandværk II, blev udtaget til analyse for NVOC-indhold på DTU Miljø.

Indre overfladeareal for det fraktioneret kul, samt oprindelige størrelse kul, blev analyseret med BET-analyse (Autosorb iQ/ASiQwin) på DTU Byg (Figur 6: BET-analyse).

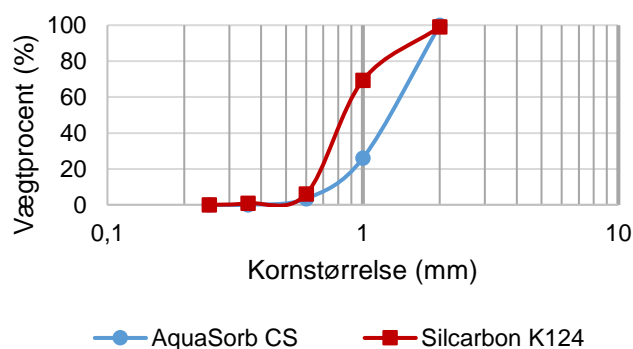


Figur 6: BET-analyse til at bestemme indre overfladeareal af de fraktionerede og det oprindelige størrelse aktivt kul.

4. Resultater og diskussion

4.1 Karakterisering af de undersøgte kultyper

Overfladearealet blev bestemt ved BET-analyse for både fraktioneret kul og kul i oprindelig kornstørrelse (Tabel 6). Derudover blev kornstørrelsesfordelingen bestemt for de to kultyper med oprindelige granulær kornstørrelse, AquaSorb CS og Silcarbon K124, ved sigteanalyse. Figur 7 viser vægtprocent som funktion af kornstørrelse (resultatet er afbildet enkeltlogaritmisk) og uensformighedstal (U), bestemt ud fra fraktilerne på kornkurvestørrelsen. Sigteanalysen blev lavet ud fra en kulprøve på 10 g.



Uensformigheds tal (U)	AquaSorb CS	Silcarbon K124
d ₆₀	1,46 mm	0,94 mm
d ₅₀	1,32 mm	0,88 mm
d ₁₀	0,72 mm	0,62 mm
U (d ₆₀ /d ₁₀)	2,04 mm	1,51 mm

Figur 7: Til venstre: Kornstørrelseskurver for AquaSorb CS og Silcarbon K124, som viser vægtprocenten af prøven, som ligger inden for kornstørrelsesintervallet. Til højre: Uensformighedstal og 60, 50 og 10 fraktilerne for kultyperne AquaSorb CS og Silcarbon K124.

Et lavt uensformighedstal indikerer en meget velsorteret prøve. Overordnet viste resultaterne, at Silcarbon K124 havde en mere ens kornstørrelse, som var mindre end AquaSorb CS. Mediankornstørrelsen for AquaSorb CS var 1,32 mm, hvorimod mediankornstørrelsen for Silcarbon K124 var 0,88 mm. Silcarbon K125 havde en overraskende lille mediankornstørrelse, næsten svarerende til kornstørrelsen på μ GAC.

BET-analysen viste markant forskel i det samlede indre overfladeareal for de tre kultyper og det specifikke overfladeareal blev generelt større efter nedknusning til mindre kornstørrelse (Tabel 6). Ved kullenes oprindelig kornstørrelse havde Silcarbon K124 det største overfladeareal, efterfulgt af FiltraSorb 400 og AquaSorb CS. For det nedknuste kul var overfladearealet for Silcarbon K124 igen størst, dernæst AquaSorb CS og til sidst FiltraSorb 400. For det nedknuste kul var overfladearealet for AquaSorb CS og FiltraSorb 400 i samme størrelsesorden, hvorimod overfladearealet for Silcarbon K124 var markant større. AquaSorb CS viste som den eneste kultype en væsentlig forskel mellem overfladeareal for det kommercielle kul og det nedknuste kul (16 %). Nedknusningen af AquaSorb CS kan i teorien have medført større adsorptionskapacitet i adsorptionsforsøgene end for det kommercielle kul.

Tabel 6: Mediankornstørrelse, samlet overfladeareal bestemt ved BET analyse og relativ større overfladeareal efter nedknusningen for de tre undersøgte kultyper.

Kultype	Median kornstørrelse (mm)	BET analyse Oprindelig kornstørrelse (m ² /g)	Nedknust kornstørrelse (µm)	BET analyse Nedknust (m ² /g)	Relativ større overfladeareal efter nedknusning (%)
AquaSorb CS	1,32	777	63-90 µm	904	16
FiltraSorb 400	Ca. 0,3-0,8 ¹⁾	824	63-90 µm	873	3,9
Silcarbon K124	0,88	1284	63-90 µm	1334	5,9

1) Kornstørrelsen er ikke analyseret. Værdien angiver intervallet for kornstørrelsen på µGAC.

Sammenlignes de samlede (inklusiv de indre) overfladearealer for de oprindelige kornstørrelser med analysen af kornstørrelserne, kan det større overfladeareal for Silcarbon K124 skyldes den større vægtprocent af korn med en mindre kornstørrelse end AquaSorb CS. Kornstørrelsen for FiltraSorb 400 blev ikke analyseret, men forventes at være i en størrelsesorden omkring 0,3-0,8 mm, hvilket kan forklare, at kultypen har et større overfladeareal end AquaSorb CS (oprindelig kornstørrelse).

Det målte overfladeareal for FiltraSorb 400 stemmer overens med tidligere bestemt overfladeareal for samme kultype, hvor overfladearealet blev bestemt til at være hhv. 863 m²/g (GAC) og 900 m²/g (nedknust, 45-63 µm)(Clausen et al., 2003).

4.2 Adsorptionsisotermforsøg

4.2.1 Evaluering af forsøgenes gennemførelse

Kontrollerne med metabolit i vandig opløsning uden kul viste et meget lille fald i metabolitkoncentration over 7 dage. Kontrollerne bekræftede dermed, at den observerede fjernelse skyldes adsorption til kullet. Foralachlor ESA blev alt stof sorberet meget hurtigt, og dette forsøg blev gentaget med en 10 gange lavere kulkoncentration. I dette forsøg og forsøget med CGA 373464 (gl) var der desværre stor variation på målingerne og med en vis usikkerhed om den initiale koncentration som resulterede i en vis usikkerhed på bestemmelserne

Efter forsøgenes afslutning var pH-værdien i flaskerne i alle forsøgene mellem 8,1 og 8,6, og pH-værdien var ikke påvirket af kultype. Forskellen i adsorptionskapacitet for de tre kultyper skyldes derfor ikke en stor forskel i pH-værdi.

Det det forventedes, at den største usikkerhed formentlig ville ligge i at udtage en repræsentativ prøve af de vandige suspensioner med kullet og dermed også når stamopløsningen med kul er blevet fortyndet. Variationen mellem duplikaterne i forsøget var dog ikke væsentlig og duplikaterne indikerede ikke større usikkerhed forbundet med doseringen af kul i vandig opløsning.

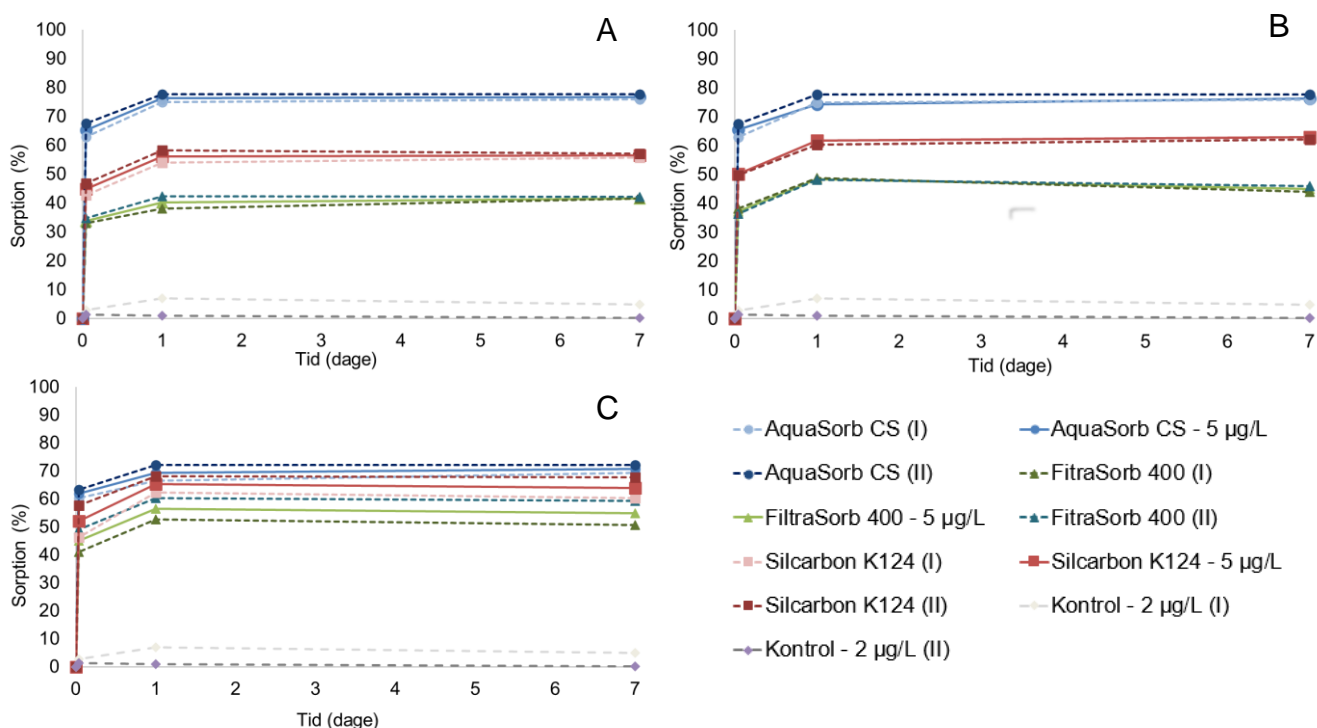
Den relative standardafvigelse (RSD) på analysen af metabolitkoncentration var for DMS lav og lå på 1,9 %. RSD blev bestemt ud fra 5 prøver, som er udtaget fra samme flaske. Usikkerheden på LC-MS-MS-analyse forventes derfor ikke at være betydelig for resultaterne.

4.2 Adsorptionshastighed og procentfjernelse

Koncentrationen af metabolit i vandfasen blev målt efter hhv. 1 time, 24 timer og 7 dage og sammenlignet med koncentrationen i startopløsningerne ($t=0$). Dermed kan adsorptionen, i procent, illustreres som funktion af tiden og fremgår i Figur 8-10. I de nedenstående afsnit gennemgås de undersøgte metabolitter enkeltvis.

4.2.1 DMS

Koncentrationen af DMS i vandfasen var ikke ændret væsentligt efter 24 timer (Figur 8) og DMS er dermed i ligevægt allerede efter et døgn. Dette resultat stemmer overens med et tidligere studie, som undersøgte adsorption af DMS til kultypen AquaSorb CS under samme forhold, hvor DMS ligeledes var i ligevægt efter et døgn (Schliemann-Haug, 2019). Det var dog forventet, at ligevægtstiden ville være længere end et døgn, da en stor del af det aktive kul udgøres af mikroporer. Dermed er diffusionshastigheden af metabolitten afgørende for ligevægtstiden, hvilket forventes at tage flere dage. Den korte ligevægtstid kan muligvis forklares med at DMS er et lille molekyle og dermed have hurtigere diffusionshastighed end større molekyler.



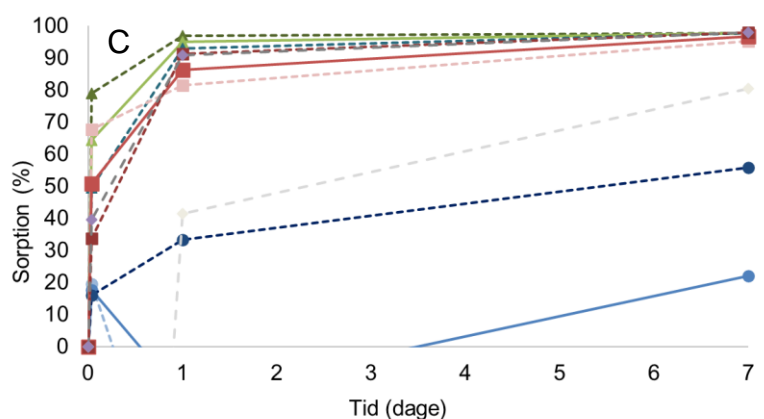
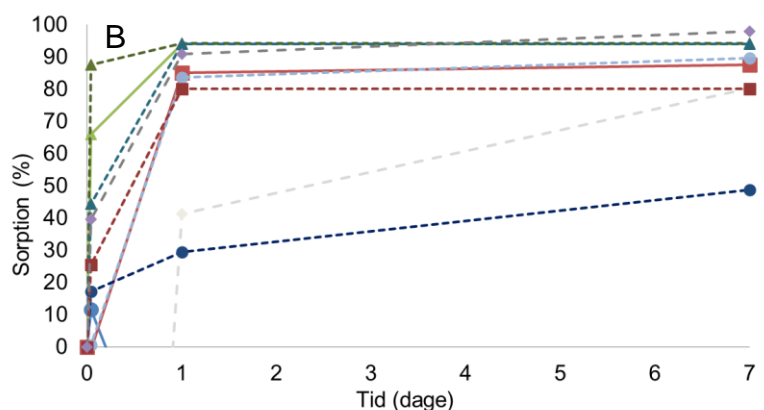
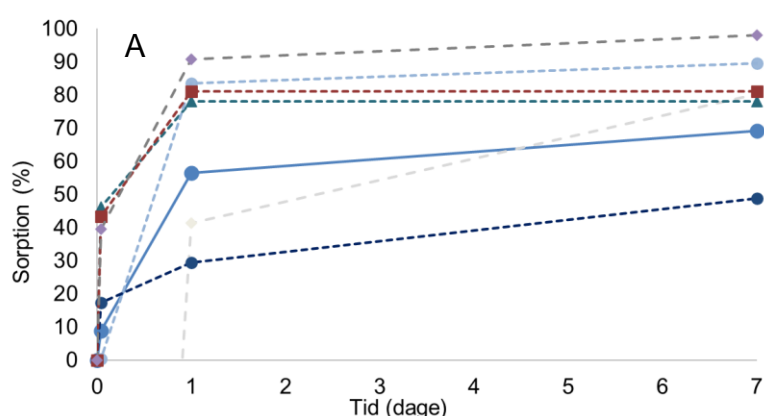
Figur 8: Sorption af DMS i procent som funktion af tiden (dage) for Aquasorb CS, FiltraSorb 400 og Silcarbon K124 og forskellige startkoncentrationer af DMS **A)** 0,5 µg/L, **B)** 2 µg/L **C)** 5 µg/L. Duplikaterne (I) og (II) er angivet med stiplede grafer. Gennemsnittet af duplikaterne er angivet som en fuldoptrukket graf.

Ved en DMS-koncentration på 0,5 µg/L og 2,0 µg/L ses en målbar forskel i adsorptionshastigheden mellem de undersøgte kultyper. Efter 1 time (DMS 0,5 µg/L) var sorptionen hhv. 65 %, 34 % og 45 % for AquaSorb CS, Silcarbon K124 og FiltraSorb 400. Forskellen på sorptionshastigheden kan skyldes forskellen i antal af mikroporer for de tre kultyper, hvor de to hurtigst sorberende kultyper, AquaSorb CS og Silcarbon K124, er fremstillet af kokosnød, og har op til 50 % flere mikroporer end kultyper som FiltraSorb 400, der er fremstillet af bitumen.

4.3.2 Dimethachlor ESA

Allerede efter 1 time var der ikke målbare koncentrationer af dimethachlor ESA i vandet (Figur 9). Dette skyldes, at den estimerede K_d -værdien for dimethachlor ESA var alt for lav og at der derfor var tilsat relativt for meget kul.

Undersøgelsen blev gentaget med en lavere koncentration af kul (40 mg/L), desværre med relativt stor variation på målingerne. De første målinger viste, at sorptionen var hurtigst til Filtrasorb 400, efterfulgt af Silcarbon K124 og langsomst til AquaSorb CS. af På trods af den lavere kulkoncentration var der efter 7 dage ikke målbare koncentrationer af Dimethachlor ESA i flaskerne med Silcarbon K124 og Filtrasorb 400. I flaskerne med AquaSorb CS var det muligt at måle metabolitten, men det kunne ikke vurderes om der var ikke opnået ligevægt efter 7 dage.



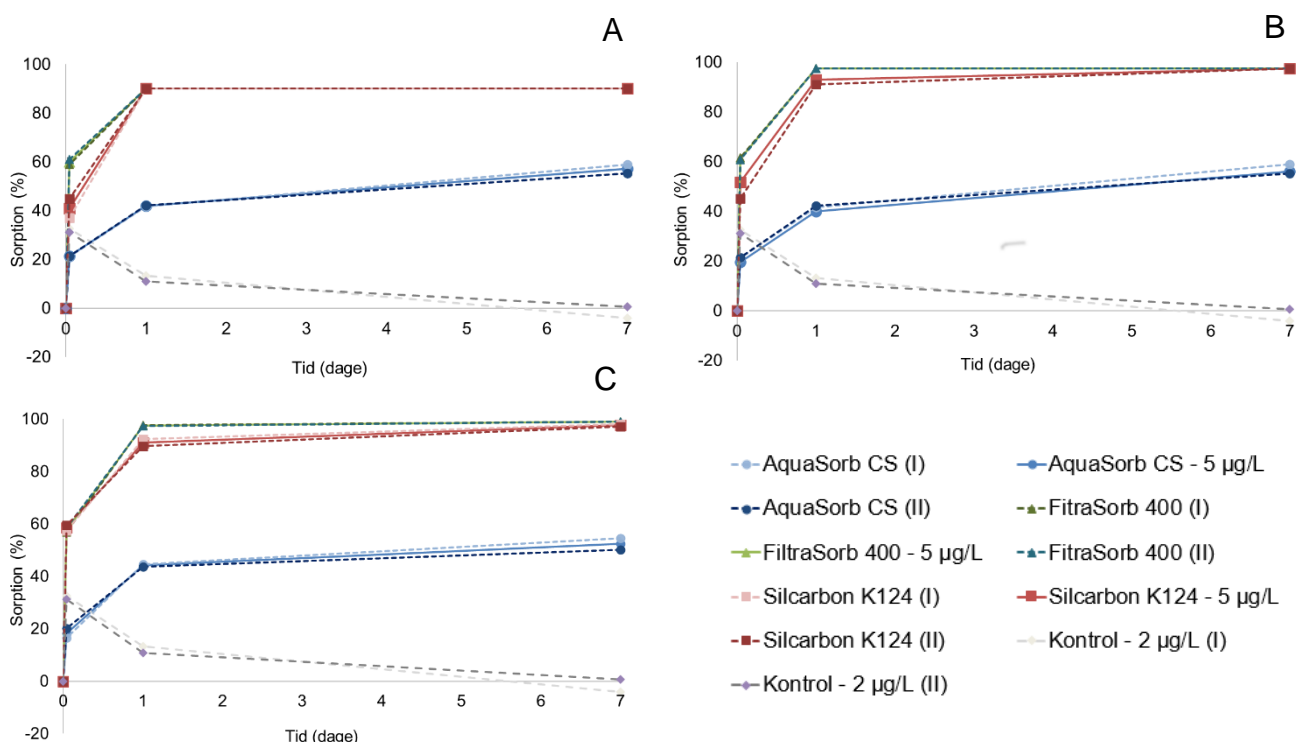
Figur 9: Sorption af Dimethachlor ESA i procent som funktion af tiden (dage) for Aquasorb CS, FiltraSorb 400 og Silcarbon K124 og forskellige startkoncentrationer af Dimethachlor ESA OA **A)** 0,5 µg/L, **B)** 2 µg/L **C)** 5 µg/L. Duplikaterne (I) og (II) er angivet med stiplede grafer. Gennemsnittet af duplikaterne er angivet som en fuldoptrukket graf. Resultaterne er fra anden forsøgsrunde med 40 mg/L kulkoncentration.

- AquaSorb CS (I)
- AquaSorb CS (II)
- AquaSorb CS - 5 µg/L
- ▲— FiltraSorb 400 (I)
- ▲— FiltraSorb 400 (II)
- ▲— FiltraSorb 400 - 5 µg/L
- Silcarbon K124 (I)
- Silcarbon K124 (II)
- Silcarbon K124 - 5 µg/L
- ◇— Kontrol - 2 µg/L (I)
- ◇— Kontrol - 2 µg/L (II)

4.2.3 Alachlor ESA

Efter 7 dage var der kun målbare koncentrationer af alachlor ESA i flaskerne med AquaSorb CS, samt Silcarbon K124 (5 µg/L) (Figur 10). Der var en yderligere fjernelse af alachlor ESA fra dag 1 til dag 7, så systemet er ikke ligevægt efter 1 døgn. I isotermforsøgene med alachlor ESA kan det derfor ikke konkluderes, hvorvidt sorptionsligevægten er opnået efter 7 dage.

Ved den laveste alachlor ESA koncentration (0,5 µg/L) var der tydelig forskel i adsorptionshastigheden mellem de undersøgte kultyper efter 1 time (Figur 10A). Sorptionen var hhv. 21 %, 60 % og 41 % for AquaSorb CS, Silcarbon K124 og FiltraSorb 400.



Figur 10: Sorption af alachlor ESA i procent som funktion af tiden (dage) for AquaSorb CS, FiltraSorb 400 og Silcarbon K124 og forskellige startkoncentrationer af alachlor ESA **A**) 0,5 µg/L, **B**) 2 µg/L **C**) 5 µg/L. Duplikaterne (I) og (II) er angivet med stiplede grafer. Gennemsnittet af duplikaterne er angivet som en fuldtrukket graf.

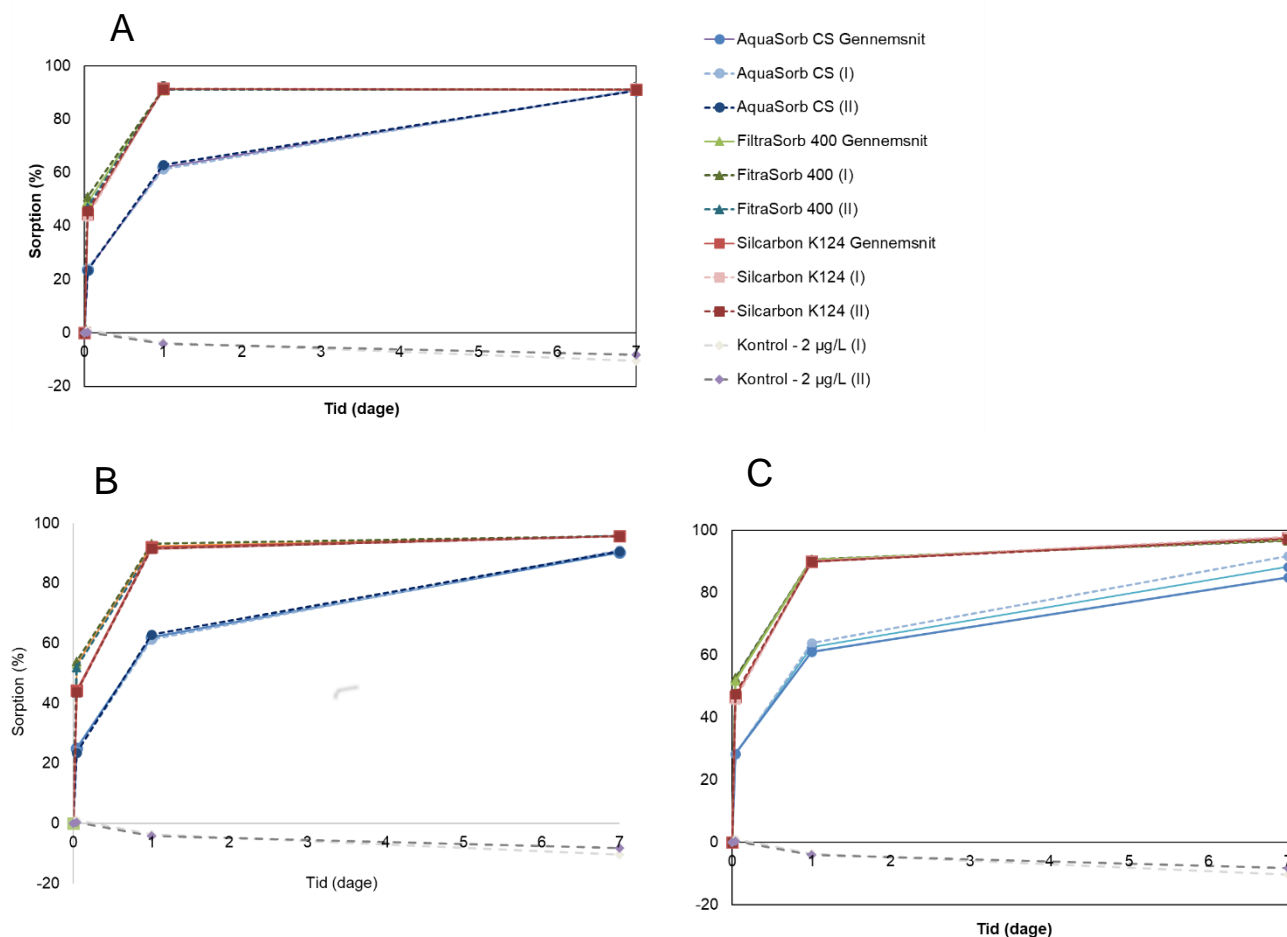
4.2.4 Alachlor OA

Efter 7 dage var der kun målbare koncentrationen af alachlor OA i alle flasker med AquaSorb CS, samt Silcarbon K124 (5 µg/L) (Figur 11). Der ses ligeledes en fjernelse mellem dag 1 og dag 7, og det kan derfor ikke konkluderes, om der er opnået sorptionsligevægt efter 7 dage.

Der ses en negativ sorption for AquaSorb CS efter 1 time, og der kan ikke konkluderes på sorptionshastigheden i dette punkt. Adsorptionen af alachlor OA til de to andre kultyper viste ingen særlig forskel i sorptionshastighed efter 1 time, hvor sorptionen af alachlor OA for begge kultyper var 39 % (Figur 11A). Overordnet set var sorptionen langsomst til AquaSorb CS.

4.2.5 CGA 369873

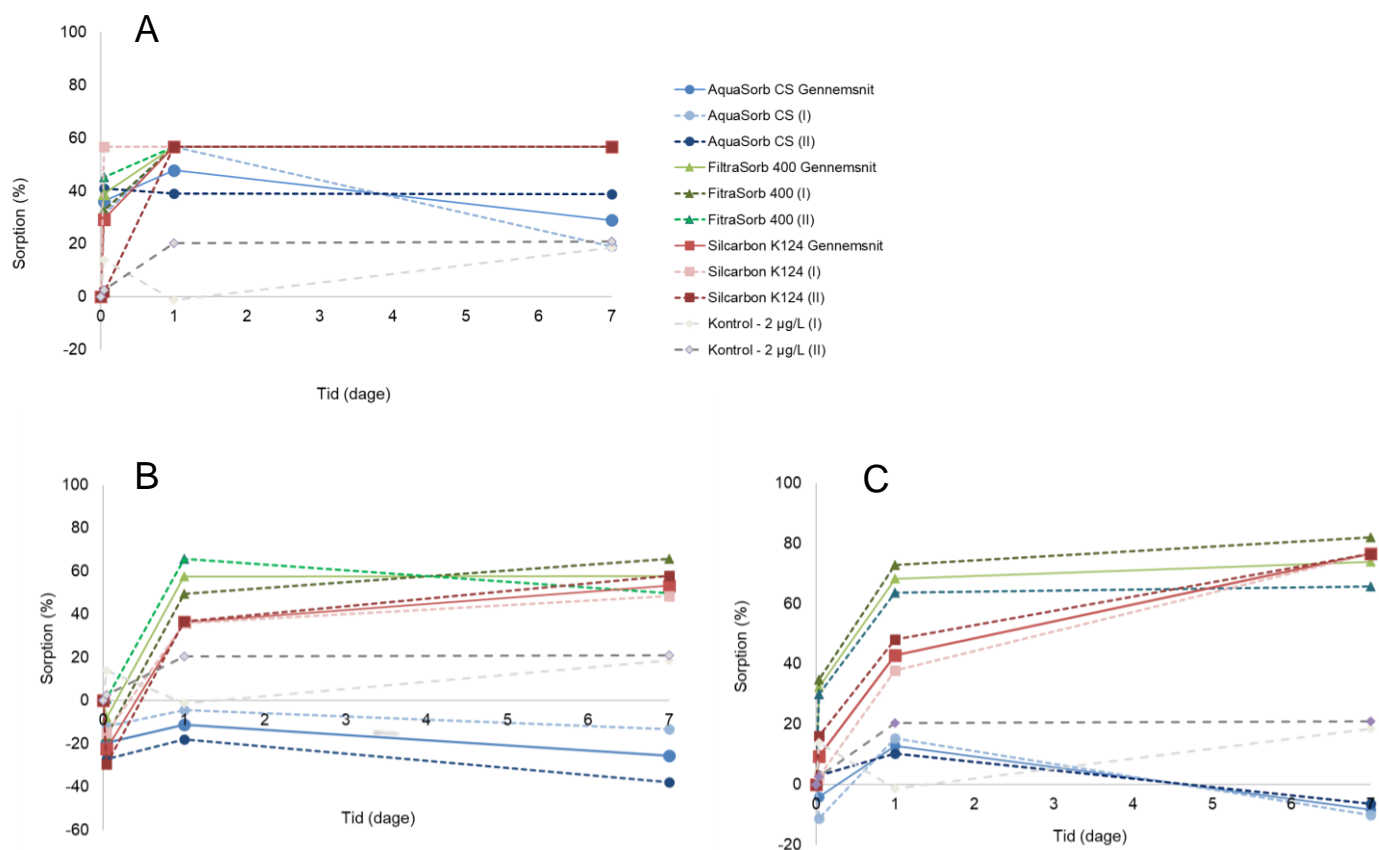
Efter 7 dage var det kun muligt at måle koncentrationer af CGA 369873 i AquaSorb CS (2 og 5 µg/L), FiltraSorb 400 (5 µg/L) og Silcarbon K124 (5 µg/L) (Figur 12). Der var ikke opnået ligevægt i nogen af flaskerne med AquaSorb CS, hvor sorptionen steg fra dag 1 til 7 (Figur 12). I flaskerne med FiltraSorb 400 og Silcarbon K124 steg sorptionen i flaskerne med 2 og 5 µg/L så det kan ikke konkluderes om der er opnået ligevægt i disse flasker efter 7 dage. Generelt var sorptionen lige hurtig til FiltraSorb 400 og Silcarbon, men langsommere til AquaSorb CS. Efter 1 time i flaskerne med 1 µg/L var 24% sorberet til AquaSorb CS, 49% til FiltraSorb 400 og 45% til Silcarbon K124.



Figur 12: Sorption af CGA 369873 i procent som funktion af tiden (dage) for Aquasorb CS, FiltraSorb 400 og Silcarbon K124 og forskellige startkoncentrationer af CGA 369873 **A)** 1 µg/L, **B)** 2 µg/L **C)** 5 µg/L. Duplikaterne (I) og (II) er angivet med stiplede grafer. Gennemsnittet af duplikaterne er angivet som en fuldoptrukket graf.

4.2.6 CGA 373464 (gl)

Her er der stor variation på målingerne, navnlig for flaskerne med AquaSorb CS, og der er indikation på at den initiale koncentration var usikker (Figur 13). Generelt sorberes kun 60-80% og ved 0,5 µg/L er sorptionen stabil mellem dag 1 og 7, hvilket tyder på at der er opnået sorptionsligevægt. For de højere koncentrationer steg sorptionen til FiltraSorb 400 og Silcarbon K124 fra dag 1 til dag 7, så det kan ikke konkluderes om der er opnået fuld ligevægt. For flaskerne med Aquasorb CS var der stor variation på målingerne så de er vanskelige at tolke. Sorption til Aquasorb CS var generelt langsomst, og sorptionen var lidt hurtigere til FiltraSorb 400 end til Silcarbon K124.



Figur 13: Sorption af CGA 373464 i procent som funktion af tiden (dage) for Aquasorb CS, FiltraSorb 400 og Silcarbon K124 og forskellige startkoncentrationer af CGA 373464 **A)** 1 µg/L, **B)** 2 µg/L **C)** 5 µg/L. Duplikaterne (I) og (II) er angivet med stiplede grafer. Gennemsnittet af duplikaterne er angivet som en fuldoptrukket graf.

4.2.7 Diskussion af sorptionshastighed og ligevægtstid

Undersøgelserne er designet, så alt det tilsatte stof ideelt sorberes ved den laveste koncentration (dvs. 100% sorption) for at dokumentere, at kullet kan fjerne den pågældende metabolit til meget lave koncentrationer. Ved de højere koncentrationer stiles der efter, at kullet mættes, så der forbliver en vis koncentration tilbage i vandfasen. Når denne koncentration forbliver stabil over tid, er der opnået ligevægt mellem opløst og sorberet metabolit og dermed er kullets maksimale sorptionskapacitet nået. For at dokumentere, at der er opnået ligevægt, måles koncentrationen efter 7 dage.

For mange af de undersøgte metabolitter reduceres koncentrationen til under detektionsgrænsen i løbet af forsøgene (100% sorption), dvs. at kullets sorptionskapacitet var større end forventet. Dette afspejler den ringe viden om sorptionen af disse stoffer, så det er vanskeligt at estimere det optimale forhold mellem metabolit og kul. Undtagelsen er DMS, hvor estimerne har været optimale. Ved 100% sorption er der overskydende sorptionskapacitet i kullene og det er ikke muligt at bestemme den maksimale sorptionskapacitet, men det kan fastslås, at den er større end sorptionen, der er observeret ved den højeste metabolitkoncentration.

Målingerne på dag 7 viste i mange tilfælde en svag stigning i sorptionen i forhold til målingen på dag 1. Det vil sige, at der ikke er opnået ligevægt på dag 1. Hvorvidt der opnås ligevægt efter dag 1, men inden dag 7, kan ikke afgøres. Imidlertid øges sorptionen mellem dag 1 og

dag 7 relativt lidt, ofte mindre end 10%. Estimatet af sorptionskapacitet er derfor næppe væsentligt under den maksimale sorptionskapacitet.

For mange af metabolitterne er sorptionen langsommere end forventet, idet en ligevægtstid på 7 døgn ofte benyttes i litteraturen. I en tidligere undersøgelse af BAM i dansk drikkevand blev der imidlertid først opnået fuld ligevægt efter ca. 16 døgn (Clausen et al., 2003) – men sorptionen øges kun meget lidt i den sidste del af perioden.

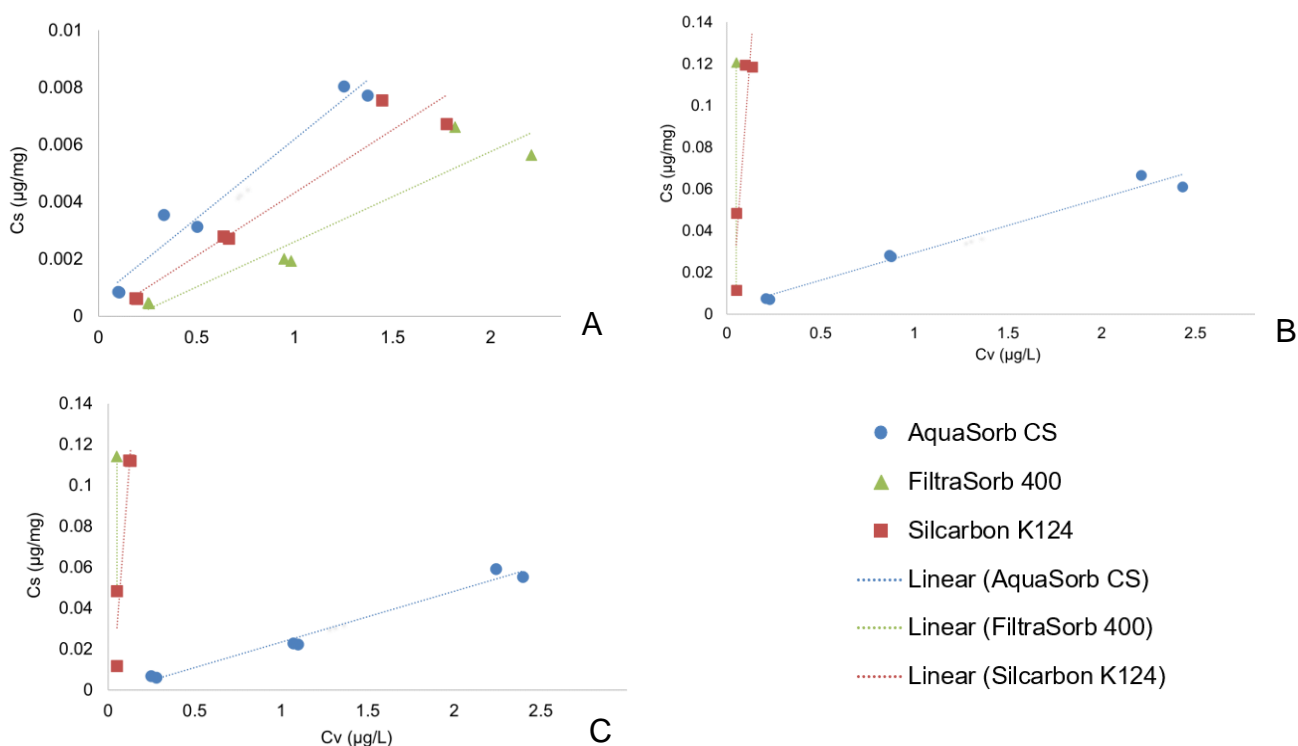
De forskellige kul har forskellige sorptionshastigheder – og mønstret er forskelligt for de forskellige metabolitter. DMS adskiller sig fra de øvrige metabolitter med hurtigst sorption til AquaSorb CS, efterfulgt af sorption til Silcarbon K124 og derefter FiltraSorb 400. For de øvrige metabolitter er sorptionen derimod langsomst til AquaSorb CS, og hurtigst til FiltraSorb 400 og Silcarbon K124. Begge de to sidstnævnte er baseret på kokosnødska.

4.3 Adsorptionsisoterm

Den initiale koncentration, samt koncentrationen ved ligevægt, af pesticidmetabolitterne i vandfasen er målt, og derudfra kan isoterpunkterne for de undersøgte metabolitter plottes (Eksempler vises i Figur 14).

Alle isoternerne i de udførte forsøg er lineære, hvor $1/n$ er lig med 1, og ikke Freundlich isoterner (jf. afsnit 2.2.2). Sorptionen af de undersøgte stoffer kan derfor beskrives ud fra K_d -værdien, som aflæses direkte ud fra hældningen af de lineære isoterner.

Sorptionen af DMS til AquaSorb er større end for FiltraSorb 400 (Figur 14A). Forskellen mellem AquaSorb CS og Silcarbon K124 er dog mindre tydelig. For alachlor ESA og alachlor OA ses sorptionen større for kultyperne Silcarbon K124 og FiltraSorb 400 (Figur 14B og 14C). Det er dog ikke muligt at skelne mellem sorptionen for disse to kultyper, da begge kultyper resulterede i en total sorption af alachlor ESA og alachlor OA, hvilket også afspejles i de næsten lodrette isoterner.



Figur 14: Lineære adsorptionsisoterner fra batchforsøg med kultyperne AquaSorb CS, FiltraSorb 400 og Silcarbon K124 for stofferne **A)** DMS, **B)** Alachlor ESA og **C)** Alachlor OA.

4.4 K_d -værdier og adsorptionskapaciteter

K_d -værdi (L/kg) samt adsorptionskapacitet C_s ($\mu\text{g/g}$) for de 3 kultyper og 6 metabolitter kan bestemmes ved ligevægt. K_d -værdi bestemmes ud fra en lineær regression af fordelingen mellem sorberet metabolit og metabolit i vandfasen (C_s/C_v). For de stoffer, som var målbare i vandfasen efter ligevægt, blev en K_d -værdi for hver af de undersøgte metabolitter og tilhørende kultype bestemt ret præcist. K_d -værdierne er bestemt ud fra 6 uafhængige flasker.

Adsorptionskapacitet, mængde af metabolit adsorberet på kullet, beregnes ligeledes ved ligevægt, og er bestemt ud fra den højeste undersøgte metabolitkoncentration (5 $\mu\text{g/L}$) ($n=2$). K_d -værdier samt adsorptionskapaciteter bestemt i dette studie fremgår af Tabel 7 og 8.

Tabel 7: K_d -værdier (L/kg) bestemt ud fra adsorptionsisotermforsøg for de undersøgte metabolitter og kultyper.

Kultype	K_d -værdi (L/kg)					
	DMS	Dimethachlor ESA	Alachlor ESA	Alachlor OA	CGA 369873	CGA 373464 (gl)
AquaSorb CS	7.600 \pm 1.900	≥ 264.000 ^{1) *)}	312.000 \pm 4000	24.000 \pm 3000	22.000 \pm 6.000 ³⁾	2.800 ⁵⁾
F400	2.300 \pm 700	$\geq 2.000.000$ ^{1) x)}	$\geq 2.413.000$ ¹⁾	$\geq 2.283.000$ ¹⁾	77.000 \pm 5.000 ⁴⁾	6.500 \pm 5.000 ³⁾
Silcarbon K124	4.000 \pm 800	$\geq 1.100.000$ ^{1) x)}	1.060.000 \pm 253.000 ²⁾	704.000 \pm 363.000 ²⁾	103.000 \pm 18.000 ⁴⁾	5.600 \pm 3.000 ³⁾

1) Koncentration i vandet under kvantificeringsgrænsen efter 7 dage. Koncentrationen i vand (C_v) er sat til 0,05 $\mu\text{g/L}$ da denne værdi ligger midt i mellem 0,0 og detektionsgrænsen på 0,1 $\mu\text{g/L}$. Værdien er bestemt ud fra højeste koncentration 5 $\mu\text{g/L}$ ($n=2$).

2) Koncentration i vandet under kvantificeringsgrænsen efter 7 dage for 0,5 $\mu\text{g/L}$ og 2 $\mu\text{g/L}$. Værdien bestemt ud fra højeste koncentration 5 $\mu\text{g/L}$ ($n=2$).

3) Koncentration i vandet under kvantificeringsgrænsen efter 7 dage for 1 $\mu\text{g/L}$. Værdien bestemt ud fra 2 og 5 $\mu\text{g/L}$ ($n=4$).

4) Koncentration i vandet under kvantificeringsgrænsen efter 7 dage for 1 $\mu\text{g/L}$ og 2 $\mu\text{g/L}$. Værdien bestemt ud fra højeste koncentration 5 $\mu\text{g/L}$ ($n=2$).

5) Koncentration i vandet efter 7 dage højere end startkoncentrationen undtagen én flaske. Værdien er baseret på denne flaske ($n=1$).

*) Data fra forsøg med 400 mg/L kul

x) Data fra forsøg med 40 mg/L kul

DMS har de laveste K_d -værdier i denne undersøgelse (gennemsnitlig 4.600 L/kg) efterfulgt af CGA 373464 (gl) (gennemsnitlig 4.900 L/kg). Dernæst kommer CGA 369873 (gennemsnitlig 67.000 L/kg), alachlor OA (gennemsnitlig 1.000.000 L/kg), dimethachlor ESA (gennemsnitlig 1.100.000 L/kg), alachlor ESA (gennemsnitlig 1.300.000 L/kg) (Tabel 7). Rangorden stemmer stort set overens med tidligere teoretiske vurderinger, men adskiller sig for dimethachlor ESA, hvor stoffet estimeredes til at have anden laveste K_d -værdi (Thomsen et al., 2021). De teoretisk vurderede K_d -værdier var desuden generelt betydelig lavere end i denne laboratorieundersøgelse.

Den for K_d -værdier observerede rangorden er i overensstemmelse med adsorptionskapaciteten med undtagelse for dimethachlor ESA. Selvom K_d -værdierne for dimethachlor ESA ligger på et lignende niveau som alachlor OA og alachlor ESA, er adsorptionskapaciteten kun halv så stor (Tabel 8).

Tabel 8: Adsorptionskapacitet ($\mu\text{g/g}$) bestemt ud fra adsorptionsisotermforsøg for de undersøgte metabolitter og kultyper. Kommentarer fra Tabel 7 er gældende.

Adsorptionskapacitet ($\mu\text{g/g}$)						
Kultype	DMS	Dimethachlor ESA	Alachlor ESA	Alachlor OA	CGA 369873	CGA 373464 (gl)
AquaSorb CS	$7,9 \pm 0,2$	≥ 13 ^{1) *)}	$64 \pm 4,0$	$57 \pm 3,0$	9 ± 4 ³⁾	2 ⁵⁾
F400	$6,1 \pm 0,7$	≥ 63 ^{1) x)}	≥ 121 ¹⁾	≥ 114 ¹⁾	$15 \pm 0,1$ ⁴⁾	7 ± 2 ³⁾
Silcarbon K124	$7,1 \pm 0,6$	≥ 51 ^{1) x)}	$119 \pm 0,7$ ²⁾	$112 \pm 0,2$ ²⁾	$15 \pm 0,1$ ⁴⁾	6 ± 4 ³⁾

Størrelsesordenen for K_d -værdien for DMS, bestemt i dette studie med kultypen AquaSorb CS (7.600 L/Kg), er tæt på K_d -værdien for DMS beregnet ud fra fuldskaladata (9500 L/kg), hvor AquaSorb CS ligeledes blev anvendt (Schliemann-Haug, 2019, Tabel 9).

Alachlor ESA har den højeste K_d -værdi og adsorptionskoefficient af de undersøgte metabolitter, efterfulgt af alachlor OA. Et tidligere studie, som har undersøgt adsorptionen af alachlor ESA og alachlor OA med PAC, både i laboratorie- samt fuldskala viste overordnet samme tendens, hvor fjernelsen af alachlor ESA var en smule højere end alachlor OA. Studiet viste ligeledes, at omkring 34 % blev fjernet, for begge stoffer i fuldskalaanlæg med PAC målt over 3 år (Gustafson et al., 2003).

I en tidligere undersøgelse (Clausen et al., 2003) af sorption af atrazin og BAM til tre kultyper blev K_d -værdien eksperimentelt bestemt til 2.540.000 L/kg for atrazin og 1.680.000 L/kg for BAM (Tabel 9). Da disse stoffer kan fjernes cost-effektivt i fuldskalaanlæg vurderes det, at dimethachlor ESA, alachlor ESA og alachlor OA med K_d -værdier i samme størrelsesorden (Tabel 7) kan fjernes cost-effektivt med aktivt kul.

Den højeste K_d -værdi for DMS bestemt i dette adsorptionsisotermforsøg var omkring 7.600 L/kg, hvilket er 200-300 gange lavere end for atrazin og BAM. DMS vurderes ikke at kunne fjernes cost-effektivt, som det også tidligere er konkluderet ud fra både laboratorieforsøg samt fuldskaladata (Balsby & Jensen, 2018)(Quinzanos & Hedegaard, 2020)(Schliemann-Haug, 2019). Metabolitten CGA 373464 (gl) og formodentlig også CGA 269873 vurderes heller ikke at kunne fjernes cost-effektivt, baseret på resultaterne i denne undersøgelse og Thomsen et al., (2021).

Tabel 9: Tidligere bestemte K_d -værdier for DMS, BAM og atrazin bestemt ud fra laboratorieforsøg og fuldskaladata og anvendt kultype.

	DMS		BAM	Atrazin
K_d-værdi (L/kg)	2500/9500	5000	1.680.000	2.540.000
Note	Eksperimentel bestemt/fuldskaladata Kultype: AquaSorb CS	Beregnet ud fra litteratur	Kultype: Lurgi Hydradin	Kultype: Norit ROW 0.8
Reference	(Schliemann-Haug, 2019)	(Schmidt & Brauch, 2008)	(Clausen et al., 2003)	(Clausen et al., 2003)

4.4.1. Forskel i adsorptionskapacitet og K_d -værdier for de undersøgte kultyper

Der er en væsentlig forskel på adsorptionskapacitet og K_d -værdi for de tre undersøgte kultyper. Overordnet indikerer resultaterne, at AquaSorb CS er bedst til at adsorbere DMS, dernæst Silcarbon K124 og til sidst FiltraSorb 400 (Tabel 7). For de øvrige undersøgte 5 metabolitter var det omvendt, idet FiltraSorb 400 og Silcarbon K124 havde en væsentlig større sorptionskapacitet og K_d -værdi. I de fleste tilfælde var kapaciteten størst for FiltraSorb 400. Denne forskel kan skyldes at både AquaSorb CS og Silcarbon K124 er fremstillet af kokosnødskal, som forventes at have flere mikroporer end kultyper fremstillet af bitumen som FiltraSorb 400

DMS opfører sig tydeligvis anderledes end de øvrige undersøgte metabolitter. En af de store forskelle er molekylestørrelsen, molvægten for DMS er 124 g/mol, hvorimod den er 243 - 323 g/mol for de andre metabolitter (Tabel 1). Dette kan være årsagen til at i modsætning til de øvrige metabolitter blev sorptionslignevægten for DMS opnået hurtigt, inden for et døgn. Dette kan skyldes, at DMS med en mindre molvægt diffunderer hurtigere ind i porerne.

Den markante forskel i sorptionsegenskaber mellem AquaSorb CS og Silcarbon K124 på den ene side og FiltraSorb 400 på den anden side kan skyldes, at både AquaSorb CS og Silcarbon K124 er baseret på kokosnødskal og forventes at have mere end 50% flere mikroporer i forhold til FiltraSorb 400, der er baseret på bitumen (jf. afsnit 2.2.1). Det kan tænkes, at større molekyler, som fx organisk materiale, simpelthen ikke kan diffundere ind i mikroporerne og dermed er der flere tilgængelige adsorptionssites til mindre molekyler som DMS. FiltraSorb 400 har en højere adsorptionskapacitet for større molekyler (undtagen CGA 363464), hvis molvægt er mindst dobbelt så høj som DMS, end de to andre kultyper. Den højere kapacitet ift. de større molekyler kan skyldes den større andel af mesoporer frem for små porer, da de større molekyler ikke kan diffundere ind i de små porer. CGA 363464 var det største undersøgte molekyle og viste meget dårlig til ingen sorption. Der ses ikke sammenhæng mellem sorptionskapaciteten og det samlede overfladeareal bestemt ved BET (jf. afsnit 4.1). Silcarbon K124, som havde det største samlede overfladeareal havde ikke højest adsorptionskapacitet for nogle af de undersøgte metabolitter. Ligeledes havde FiltraSorb 400 højest sorptionskapacitet foralachlor ESA ogalachlor OA på trods af det betydelig mindre samlede overfladeareal (omkring 35 % mindre end overfladearealet for Silcarbon K124). Resultaterne indikerer, at kullets samlede overfladeareal derfor ikke er afgørende for sorptionskapaciteten.

På trods af, at der var væsentlig forskel på de bestemte K_d -værdier for DMS, for hver af de tre kultyper (FiltraSorb 400: 2.300 L/kg, Silcarbon K124: 4.000 L/kg, AquaSorb CS: 7.600 L/kg), er K_d -værdierne, uanset kultype alligevel så lav (<8.000 L/kg), at det ikke ændrer på den nuværende konklusion, at DMS ikke forventes at fjernes cost-effektivt ved kulfiltrering med GAC.

5. Konklusion

Der blev udført standardiserede isotermforsøg for 6 nye pesticidmetabolitter, og 3 kultyper, for at bestemme adsorptionskapacitet og K_d -værdi. Derudover blev de tre kultyper karakteriseret. Projektet viste følgende:

- Efter homogenisering af kullene til 63-90 μm havde Silcarbon K124 et væsentligt større samlet overfladeareal (1334 m^2/g) end AquaSorb CS (904 m^2/g) og FiltraSorb 400 (873 m^2/g)
- Undersøgelserne har tilvejebragt eksperimentelt baserede k_d -værdier og sorptionskapaciteter for 6 metabolitter i fht. 3 kultyper – hvilket giver et langt bedre grundlag for vurdering af mulighederne for disse metabolitter. Det eksisterende ringe datagrundlag for de nye metabolitter var en udfordring i forhold til at estimere det optimale forhold mellem koncentrationen af metabolit og kul i forsøgene
- Tiden til sorptionslignevægt afhang af både den undersøgte metabolit og kultype. Der blev opnået sorptionslignevægt for DMS på 1 døgn, hvorimod flere af de andre metabolitter ikke med sikkerhed var i lignevægt efter 7 dage. Denne forskel kan skyldes, at DMS har en væsentligt mindre molekylestørrelse og dermed har højere diffusionshastighed end de andre undersøgte metabolitter
- Der var væsentlig forskel på sorptionskapacitet og K_d -værdi for de tre kultyper. AquaSorb CS havde en væsentlig større kapacitet og K_d -værdi for DMS sammenlignet med FiltraSorb 400 og Silcarbon K124. For de øvrige undersøgte 5 metabolitter var det omvendt, idet FiltraSorb 400 og Silcarbon K124 havde en væsentlig større sorptionskapacitet og K_d -værdi. I de fleste tilfælde var kapaciteten størst for FiltraSorb 400. Denne forskel kan skyldes at både AquaSorb CS og Silcarbon K124 er fremstillet af kokosnødskal, som forventes at have flere mikroporer end kultyper fremstillet af bitumen som FiltraSorb 400
- Sorptionskapaciteten for metabolitterne for de tre kultyper blev bestemt til:
 - DMS: 6,1-7,9 $\mu\text{g}/\text{g}$
 - Dimethachlor ESA: 13,2 - ≥ 63 $\mu\text{g}/\text{g}$
 - Alachlor ESA: 63 - ≥ 121 $\mu\text{g}/\text{g}$
 - Alachlor OA: 57- ≥ 114 $\mu\text{g}/\text{g}$
 - CGA 369873: 9 - ≥ 15 $\mu\text{g}/\text{g}$
 - CGA 373464 (gl) ([[(2,6-Dimethylphenyl)(2-sulfoacetyl)amino]acetic acid sodium salt): 2 - ≥ 7 $\mu\text{g}/\text{g}$
- De observerede sorptionskapaciteter for DMS er lidt højere – men dog i samme størrelsesorden som observeret i andre undersøgelser med fuldskalaforsøg af DMS, som dokumenterer, at med disse sorptionskapaciteter kan DMS ikke fjernes cost-effektivt med aktivt kul. I forhold til disse værdier er det usikkert, om CGA 373464 (gl) – og måske også CGA 369873 - kan fjernes cost-effektivt med aktivt kul. Derimod forventes metabolitterne alachlor ESA, alachlor OA og dimethachlor ESA, cost-effektivt at kunne fjernes med aktivt kul

6. Referencer

- Arvin, E., Andersen, J. N., Albrechtsen, H.-J., Arcangeli, J. P., & Boe-Hansen, Rasmus Stamer, C. (1998). Vandrensning ved hjælp af aktiv kulfilter. Miljøprojekt nr. 391. Miljø- og Energiministeriet, Miljøstyrelsen. ISBN 87-7909-003-6.
- Balsby, I. L. ; & Jensen, N. M. D. ; (2018). Potentielle rensningsmetoder for Desphenyl-chloridazon og N , N-Dimethylsulfamid fra drikkevand.
- Clausen, L., Kagstrup, T., Christensen, T. J., Corfitzen, C., Albrechtsen, H.-J., & Arvin, E. (2003). Rensning af grundvand med aktivt kul for BAM og atrazin. Miljøstyrelsen, 859.
- ECHA. (2016). Regulation (EU) n°528/2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products: Tolyfluanid.
- Elsayed, O. F., Maillard, E., Vuilleumier, S., Millet, M., & Imfeld, G. (2015). Degradation of chloroacetanilide herbicides and bacterial community composition in lab-scale wetlands. *Science of the Total Environment*, 520, 222–231. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.061>
- Green, D. W., & Robert, J. H. (2008). Perry's Chemical Engineers Handbook.
- Gustafson, D. I., Carr, K. H., Carson, D. B., Fuhrman, J. D., Hackett, A. G., Hoogheem, T. J., Snoeyink, V. L., Curry, M., Heijman, B., Chen, S., Hertl, P., & Van Wesenbeeck, I. (2003). Activated carbon adsorption of chloroacetanilide herbicides and their degradation products from surface water supplies. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, 52(6), 443–454. <https://doi.org/10.2166/aqua.2003.0041>
- Konradt, N., Kuhlen, G. J., Rohns, H.-P., Schmitt, B., Fischer, U., Binder, T., Schumacher, V., Wagner, C., Kamphausen, S., Müller, U., Sacher, F., Janknecht, P., Hobby, R., ElSherbiny, I. M. A., & Panglisch, S. (2021). Removal of Trace Organic Contaminants by Parallel Operation of Reverse Osmosis and Granular Activated Carbon for Drinking Water Treatment.
- Lambert, C. (2016). Chloroacetamide Herbicides. In *Bioactive Carboxylic Compound Classes: Pharmaceuticals and Agrochemicals*.
- Legros, E. (n.d.). Laboratory evaluation of granular activated carbon for liquid phase applications. Chemviron carbon, n.d.
- Mackay, D., Shiu, W. Y., Ma, K.-C., & Lee, S. C. (1997). Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals, Volume V. Pesticide Chemicals.
- Miljøministeriet, 2023. Drikkevandsbekendtgørelsen. Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg, BEK nr 1023 af 29/06/2023
- Quinzanos, S., & Hedegaard, M. J. (2020). Afrapportering af pilotforsøg med omvendt osmose på Dragør Vandværk. HOFOR
- Sauvignet, P. (2019). OPACARB FL - A simple solution for the removal of pesticides and their metabolites in drinking water & micropollutants in waste water.
- Schaeffer, K., & Potwora, R. (2008). Coconut Shell Versus Bituminous Coal Activated Carbon. *Water Conditioning & Purification International*.
- Schliemann-Haug, M. A. M. (2019). Treatment of polar organic micropollutants in drinking water: Investigation of N,N-DMS removal by activated carbon.
- Schmidt, C., & Brauch, H.-J. (2008). N,N-Dimethylsulfamide as Precursor for N-Nitrosodimethylamine (NDMA) Formation upon Ozonation and its Fate During Drinking Water Treatment. *Environmental Science & Technology*, 6340-6346.
- Thomsen, A. H., Kisbye-Bovin, E., Truelsen, S. F., Baun, A., & Albrechtsen, H.-J. (2021). Rensningsmuligheder for pesticider - med fokus på aktivt kul og membraner. *Orientering Fra Miljøstyrelsen*, ISSN: 01072722. Miljøstyrelsen
- Thorling, L., Nyrop Albers, C., Ditlefsen, C., Hansen, B., R. Johnson, A., & Troldborg, L. (2021). Grundvandsovervågning.