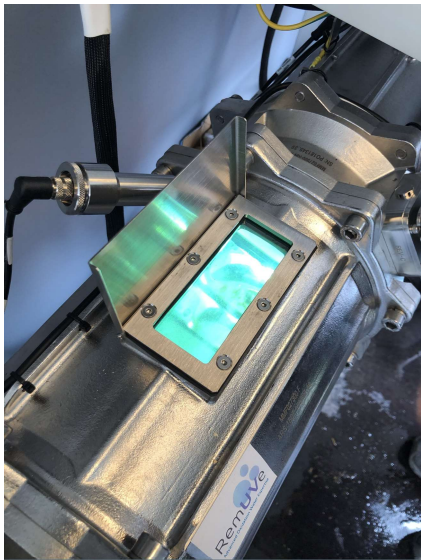


Teknisk rapport

Renseteknologier for nye pesticidrester på vandværker

– DMS og metabolitter fraalachlor og dimethachlor



Billeder: 1) Anne H. Thomsen, 2) og 3): Mathilde J. Hedegaard, 4): Thea F. Hummelshøj

Anne H. Thomsen¹, Peter L. Tüchsen², Thea F. Hummelshøj¹, Manuela A. M. Schliemann-Haug¹,
 Mathilde J. Hedegaard³, Ronny Rahbek⁴, Martin Bymose⁵, Rasmus Boe-Hansen⁶, Bo Lindhardt²,
 Liselotte Clausen³ og Hans-Jørgen Albrechtsen¹

¹ DTU Sustain, Danmarks Tekniske Universitet, ² Novafos, ³ HOFOR A/S, ⁴ Insatech A/S
 og ⁵ DGE Miljø- og Ingeniørfirma ⁶ Krüger Veolia.

Forskning udført med finansiel støtte fra Vandsektorens Udviklings- og Demonstrationsprogram
 (VUDP-Projekt ID 14.2020) af VUDP Foreningen, Vandsektorens forening til forbedring af
 vandsektorens effektivitet og kvalitet

Forord

Denne rapport udgør en samlet teknisk opsamling og dokumentation for VUDP-projektet: "Renseteknologier for nye pesticidrester (DMS og metabolitter fra alachlor og dimethachlor) på vandværker" (ID: 14.2020). Projektet er fra 1. december 2020 og udført med støtte fra VUDP (Vandsektorens Udviklings- og Demonstrationsprogram). Projektet er et samarbejde mellem Novafos, HOFOR, Insatech, DGE, Krüger Veolia A/S og DTU Sustain. Projektet er initieret af InSa-Drikkevand: Innovationssamarbejdet til sikring af rent drikkevand – med fokus på pesticider.

Projektgruppen har bestået af:

- Peter L. Tüchsen og Bo Lindhardt, Novafos
- Mathilde J. Hedegaard og Liselotte Clausen, HOFOR A/S
- Ronny Rahbek, Mathias Schouw og Louise V. Aahuage, Insatech A/S
- Martin Bymose, DGE Miljø- og Ingeniørfirma
- Rasmus Boe-Hansen, Krüger A/S
- Anne H. Thomsen og Hans-Jørgen Albrechtsen, DTU Sustain

Der har desuden været nedsat en følgegruppe, hvor der løbende har været afholdt møder til sparing og kommentering på projektet og dets fremdrift.

Følgegruppen har bestået af:

- Christina Jönsson, Styrelsen for patientsikkerhed
- Robert Jensen, Danske Vandværker
- Nina Tuxen, Region Hovedstaden
- Charlotte Weber og Niels Philip Jensen, Kommunernes Landsforening
- Rasmus Moes og Hele K. Jørgensen, Miljøstyrelsen

Sammenfatning

Pesticidrester påvises meget udbredt i det danske grundvand, hvor de seneste undersøgelser har påvist fund i ca. halvdelen af alle aktive indvindingsboringer i den almene vandforsyning. Pesticidrester findes ikke blot hyppigt men også flere gange i koncentrationer over kvalitetskravet. Dette udfordrer den danske vandforsyning, der traditionelt set er baseret på få vandbehandlingstrin, og som ikke er designet til at fjerne pesticidrester fra grundvandet. I takt med de seneste års udrulning af massescreeninger og udvikling af nye analysemetoder bliver grundvandet undersøgt for stadig flere stoffer. Flere af de hyppigst fundne pesticidrester i grundvandet er først for nyligt blevet tilføjet den obligatoriske kontrol. Og der foreligger derfor meget begrænset viden om stofferne i branchen.

Formålet med dette projekt var at etablere et samlet overblik over samt 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 avanceret oxidations processer (AOP) med UV/H₂O₂.

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 fra alachlor) kan fjernes via adsorption til traditionelt GAC. Da producenterne løbende udvikler og markedsføre nye adsorbenter, kan det dog ikke udelukkes, at stofferne kan fjernes via adsorption til andre produkter herunder μ GAC 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 rangeres 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 og μ GAC. En resin viste desuden gode adsorptionsegenskaber for af rense DMS, men denne er imidlertid udgået fra leverandøren. Kolonneforsøg viste, at resiner ikke fjerner DMS bedre end traditionelt GAC, og derfor er resiner heller ikke relevant for håndtering af DMS i grundvand. Da μ GAC har vist potentiale for større adsorption af DMS, vil det være relevant at undersøge i pilotskala, hvor et design som fluidiseret bed reaktor kan medføre hydrauliske fordele.

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 (UV/H₂O₂) renseteknologien i det undersøgte koncentrationsniveau kan fjerne både DMS, alachlor ESA og dimethachlor ESA. Optimering af H₂O₂ og UV dosering viste, at vandkvaliteten har betydning for processen, og at doseringen afhænger af hvilken pesticidrest, der skal fjernes. DMS var den pesticidrest, der krævede den højeste dosis, og dimethachlor ESA var den pesticidrest, der krævede den laveste dosis for en tiltrækkelig fjernelse (75 % af indløbskoncentrationen på 0,1 μ g/L). Undersøgelserne af AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien identificerede en række afledte effekter. Overordnet set steg indholdet af let omsætteligt organisk stof (AOC), hvilket kan medføre mikrobiologisk eftervækst. Der blev samtidigt påvist dannelse af kendte stoffer som ammonium, nitrit og nitrosaminer. Non-target screening påviste endvidere dannelse af en række forskellige transformationsprodukter. AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien kan derfor ikke "stå alene", da drikkevandskravene ikke er opfyldt efter behandlingen, og en efterfølgende vandbehandling er derfor nødvendig. På denne baggrund anbefales det at undersøge om biologisk

aktive kulfiltre (BAC) som efterpolering kan være en løsning i forbindelse med AOP (UV/H₂O₂) 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 kosteffektivt. GAC er den mest undersøgte renseteknologi, men den er ikke en oplagt løsning til at fjerne alle pesticidrester herunder DMS og dimethachlor CGA 373464 (g/l.), der har lave adsorptionsegenskaber med eksperimentelt målte K_d-værdier ≤ 7.600 L/kg, hvorfor de ikke forventes at kunne fjernes kosteffektivt med GAC. Overblikket viste også, at nye renseteknologier som RO-membranfiltrering og AOP (UV/H₂O₂) forventes at kunne fjerne alle pesticidrester men, at håndtering fx spildevand og efterpolering bør undersøges nærmere. Der mangler fortsat meget viden om mange af de afledte effekter ved og omkostninger herunder økonomi, bæredygtighed og arbejdsmiljø samt standardisering og indsamling af dokumentation for at opnå en fyldestgørende vurdering af renseteknologierne for de nye pesticidrester.

Indhold

Forord	2
Sammenfatning	3
Indhold	5
1. Indledning	6
1.2 Baggrund.....	6
1.3 Formål	7
1.4 Metode	7
2. Pesticidrester	8
2.1 DMS	9
2.2 Alachlor og dimethachlor.....	10
3. Overblik over renseteknologier	11
3.1 Adsorption	11
3.2 Membranfiltrering	12
3.3 Kemisk oxidation	12
3.4 Alternative metoder	12
4. Litteraturstudie af internationale erfaringer	14
4.1 Adsorption	14
4.2 Membranfiltrering	16
4.3 Kemisk oxidation og avanceret oxidations processer (AOP).....	18
4.4 Alternative renseteknologier	19
5. Opsamling på danske erfaringer	21
6. Laboratorieforsøg med adsorption	24
6.1 Formål og metode	24
6.2 Resultater	24
7. Laboratorie- og pilotundersøgelser af aktivt kul og resiner til DMS	27
7.1 Formål og metode	27
7.2 Resultater	27
8. Pilot-test med AOP (UV/H₂O₂)	32
8.1 Formål og metode	32
8.2 Resultater	32
9. Oversigt over renseteknologier til at fjerne pesticidrester	37
9.1 Diskussion.....	38
10. Konklusion	41
Referencer	43
Bilag	48

1. Indledning

Pesticider/biocider og deres nedbrydningsprodukter (metabolitter) ender i grundvandet som følge af erhvervsmæssig og privat brug i bl.a. landbrug, gartneri såvel som haver og træbeskyttelse. Indholdet af pesticidrester (pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter) monitoreres i den nationale grundvandsovervågning (GRUMO), hvor der udtages prøver løbende og jævnt fordelt over hele landet. I de seneste år er der gjort et stigende fund af pesticidrester i grundvandet. I perioden 2018-2020 fandt man pesticidrester i 61 % af de undersøgte GRUMO-indtag (Thorling et al., 2021). Til sammenligning fandt man i perioden 2016-2018 pesticidrester i 42 % af de undersøgte GRUMO-indtag (Thorling et al., 2019). Det er ikke alene hyppigheden af fund der stiger, men samtidig også koncentrationen hvormed pesticidresterne findes. I Danmark, hvor vandforsyningen er baseret udelukkende på grundvand, udgør pesticidrester således en stigende udfordring for forsyningen af drikkevand.

1.2 Baggrund

I drikkevandsbekendtgørelsen er kvalitetskravet for pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter i drikkevand fastsat til 0,1 µg/l for enkeltstoffer og 0,5 µg/l for summen heraf (BEK nr. 1023 af 29/06/2023) (Miljøministeriet, 2023). De seneste års undersøgelser af grundvand har påvist pesticidnedbrydningsprodukter i en stigende andel af indtagene til danske vandforsyninger. I 2020 blev der fundet mindst ét stof i 51 % af alle de undersøgte vandforsyningsindtag, og i 14 % var der pesticidnedbrydningsprodukter over kvalitetskravet på 0,1 µg/l (Thorling et al., 2021). Det er primært en række nye pesticidnedbrydningsprodukter, der har bevirket denne stigning, heriblandt DMS (N,N-dimethylsulfamid), der i 2020 var det hyppigst fundne pesticidstof, påvist i 32 % af alle de undersøgte vandforsyningsindtag (Thorling et al., 2021). Den traditionelle danske drikkevandsbehandling er ikke designet til at fjerne pesticidrester. Derfor har den stigende andel af fund og fundkoncentrationerne betydet, at vandforsyningerne må ændre deres indvinding for at overholde kvalitetskravet. Flere forsyninger forsøger at fortynde sig ud af problemet, ved at reducere indvindingen eller ved helt lukke boringer med pesticidrester. Denne strategi betyder ikke alene, at en større mængde af det producerede drikkevand har spor af pesticidrester men samtidig, at den totale vandressource, som vandforsyningerne kan udnytte, er blevet mindre.

Flere af de pesticidnedbrydningsprodukter, man finder i vandforsyningerne, er først for nyligt blevet tilføjet listen over stoffer, som undersøges i grundvands- og vandforsyningsindtag (fx nedbrydningsprodukterne fra alachlor og dimethachlor), og der er derfor meget begrænset kendskab til stofferne i vandbranchen. DMS blev tilføjet pesticidlisten i juli 2018 og har siden været et udbredt problemstof for flere forsyninger specielt hos Novafos og HOFOR, hvor hhv. 69 % og 37 % af vandindvindingsboringerne indeholder DMS (intern opgørelse). På flere vandværker hos HOFOR og Novafos er det ikke muligt at fortynde sig ud af problemet med pesticidrester for at overholde kvalitetskravet. Det har derfor været nødvendigt at afdække mulighederne for at fjerne pesticidresterne med tilgængelige renseteknologier. Forsyningerne har igangsat enkelte projekter med DMS, men ved projektets begyndelse forelå der endnu ikke en relevant renseteknologi. De andre pesticidrester (fx nedbrydningsprodukterne fra alachlor og dimethachlor) har aldrig været undersøgt i forbindelse med dansk drikkevandsbehandling. I Danmark har aktive kulfiltre været anvendt som udvidet vandbehandling til forureninger med pesticidrester fx BAM. Da de nye pesticidrester ofte er mere polære end deres moderstof, vil deres evne til at adsorbere forventes at være tilsvarende lavere. Derfor er det usikkert, om de kan fjernes effektivt ved brug af aktivt kul. Indledende undersøgelser af DMS har imidlertid ikke vist lovende fjernelse i aktive kulfiltre (Schliemann-Haug, 2019). Der er i dag ikke tilstrækkelig viden, til at forsyningerne kan håndtere forureningerne med de nye pesticidrester. Derfor er der et aktuelt og stigende behov for et samlet beredskab med overblik over og evaluering af relevante renseteknologier – til fælles gavn for vandbranchen og -kunderne.

1.3 Formål

Formålet med projektet var at etablere et samlet overblik over samt at 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), 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. I projektet blev der både opsamlet eksisterende viden og erfaringer, og der er udført eksperimentelle undersøgelser, der har bidraget med ny viden om tilgængelige renseteknologier.

1.4 Metode

Til at besvare formålet blev der i projektet anvendt en række forskellige metoder fra dataindsamling i litteraturstudie til dataproduktion i eksperimentelle undersøgelser. Projektet har indhentet viden om renseteknologier fra både danske og udenlandske erfaringer. Derudover har projektet udført eksperimentelle undersøgelser i laboratoriet såvel som i pilot-skala på vandværker.

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. Der blev søgt på hvert af de seks pesticidrester i kombination med relevante nøgleord så som: Removal, treatment, drinking water, adsorption, activated carbon, membrane filtration, nanofiltration, ultrafiltration, reverse osmosis, oxidation, photocatalytic, advanced oxidation, biological degradation, ion exchange, resins, electrolysis, og electrochemical process. Ydermere, blev der foretaget en bredere søgning på moderstofferne samt typen af nedbrydningsprodukter, herunder acetanilide herbicide metabolites, chlorinated acetanilide herbicide og chloroacetamide herbicides. Al litteratursøgning blev foretaget på engelsk, hvilket kan have begrænset omfanget af søgeresultater. Enkelte referencer på andre sprog end engelsk blev gennemgået og medtaget i litteraturstudiet med forbehold. Der blev desuden indhentet danske erfaringer i direkte kontakt med relevante forsyninger samt indsamling af interne, faglige rapporter, offentliggjorte, eksterne præsentationer mm.

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 kulturer 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 endvidere 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.

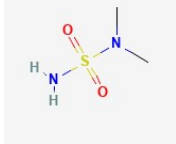
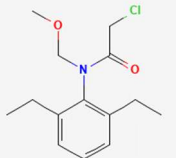
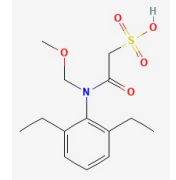
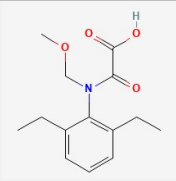
Projektet udførte ligeledes proof-of-concept med demonstration af avanceret kemisk oxidationsproces (AOP), der anvender H₂O₂ og UV til fjernelse af DMS, alachlor ESA og dimethachlor ESA på fire forskellige lokaliteter (en kildeplads og tre vandværker). AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien blev undersøgt i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

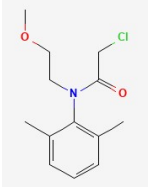
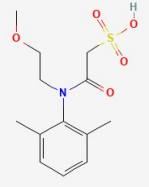
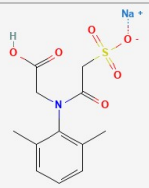
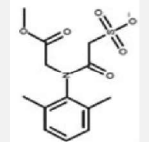
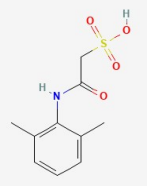
Metoderne for de eksperimentelle undersøgelser i projektet er nærmere beskrevet i de enkelte afsnit samt i bilag til denne rapport hhv. Bilag 1: Laboratorieundersøgelser af adsorption (AP5), Bilag 2: Pilotundersøgelser med ionbyttere/GAC/µGAC til at fjerne DMS (AP2) og Bilag 3: Pilot-test med AOP (AP3).

2. Pesticidrester

Projektet har undersøgt seks forskellige pesticidnedbrydningsprodukter (N,N- dimethylsulfamid (DMS), alachlor ESA, alachlor OA, dimethachlor ESA (CGA 354742), dimethachlor CGA 373464 og dimethachlor CGA 369873) herefter benævnt pesticidrester. De undersøgte pesticidrester blev fundet i Danmark i takt med massescreening af grundvand og udvidelsen af kontrolprogrammet i drikkevandsbekendtgørelsen. I 2018 blev DMS fundet i dansk drikkevandsforsyning, og allerede samme år blev stoffet inkluderet i den obligatoriske boringskontrol. Forekomsten af DMS i de almene vandværkers indvindingsboringer blev første gang opgjort i februar 2019, hvor GEUS kunne rapportere om fund af DMS i næsten 1/3 af de undersøgte 1565 boringer (GEUS, 2019). Nedbrydningsprodukterne fra alachlor og dimethachlor blev senere inkluderet i massescreeningen i 2019. Her blev alachlor ESA, dimethachlor ESA og dimethachlor CGA 369873 fundet flere gange, og hvert stof blev i et enkelt tilfælde påvist over kravværdien (Miljøstyrelsen, 2020a). Stofferne blev efterfølgende inkluderet i den obligatoriske boringskontrol i efteråret 2019.

Der er indledningsvist skabt et overblik over de fysiske- og kemiske egenskaber, samt kemisk struktur, for moderstofferne alachlor og dimethachlor, og de aktuelle nedbrydningsprodukter (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	Aktivt stof/ metabolit (a/m)	Relevant/ikke-relevant metabolit (jf. DVBEK) ¹⁾	Struktur	M _w (g/mol)	Syre/base (s/b)	Log K _{ow}
N,N-dimethylsulfamid (DMS) CAS nr.: 3984-14-3	m	Ikke-relevant	 (link)	124,17	b ²⁾	-0,8 (ECHA, 2016) -1,16 (Konradt et al., 2021)
Alachlor CAS nr.: 15972-60-8	a	-	 (link)	269,77	b ²⁾	2,8 (Mackay et al., 1997) 3,09 (PPDB)
Alachlor ESA CAS nr.: 142363-53-9	m	Relevant	 (link)	312,39	s	1,82 ³⁾ (Thomsen et al., 2021a)
Alachlor OA/OXA CAS nr.: 171262-17-2	m	?	 (link)	265,30	s	2,22 (Mackay et al., 1997)

Dimethachlor CAS nr.: 50563-36-5	a	-	 (link)	255,74	b ²⁾	2.17 (TGSC Information System)
Dimethachlor ESA CAS nr.: 1231819-32-1	m	Relevant	 (link)	301,36	s	0,78 ³⁾ (Thomsen et al., 2021a)
Dimethachlor CGA 373464 (gl.)⁴⁾ CAS nr.: 1196157-87-5	m	Relevant ⁵⁾	 (link)	323,30	s	0,73 ³⁾ (Thomsen et al., 2021a)
Dimethachlor CGA 373464 CAS nr.: intet	m	?	 (link)	314,33	s	
Dimethachlor CGA 369873 CAS nr.: 1418095-08-5	m	?	 (link)	243,28	s	0,11 ³⁾ (Thomsen et al., 2021a)

Noter:

- 1) Definition i Drikkevandsbekendtgørelsen og dertilhørende liste i Bilag 2 (BEK nr. 1383 af 03/10/2022), hvor "?" fremgår stoffet ikke af Drikkevandsbekendtgørelsens obligatoriske liste, og stoffet er således ikke kategoriseret som hverken relevant eller som ikke-relevant metabolit.
- 2) Meget svag base.
- 3) Estimeret via (Q)SAR og dermed behæftet med større usikker, da log K_{ow} værdierne er teoretisk og ikke eksperimentelt bestemt (Thomsen et al., 2021a).
- 4) EFSA's vurdering af moderstoffet dimethachlor (EFSA, 2008) har ved en fejl præsenteret CGA 373464 med et kemisk navn, der ikke matchede den kemiske struktur. På denne baggrund udsendte Miljøstyrelsen i november 2020 et notat (Miljøstyrelsen, 2020b), hvori det præciseredes, at betegnelsen CGA 373464 tilhører dimethachlorcarbonsulfonsyren (stancode 2382). Derfor er stoffet i indværende projekt benævnt CGA 373464 (gl.), hvilket refererer til det kemiske stof: [(2,6-Dimethylphenyl)(2-sulfoacetyl)amino]acetic acid sodium salt (stancode 1897). I litteratursøgning og erfaringsopsamling er der ikke skelnet mellem stofferne, men i laboratorieforsøg med adsorption er det CGA 373464 (gl.), der er indkøbt og undersøgt.
- 5) Den rene syreform [(2,6-Dimethylphenyl)(2-sulfoacetyl)amino]eddikesyre (CAS nr.: 1196533-13-7) er relevant.

2.1 DMS

N,N-dimethylsulfamid (forkortet DMS) er et nedbrydningsprodukt fra svampemidlerne tolylfluamid og dichlofluamid, som har været anvendt i Danmark primært i produktion af bær og som træbeskyttelse og udendørsmaling. Dichlofluamid har været godkendt til brug i frugt- og bærproduktion i perioden 1966-1974 og tolylfluamid har været godkendt til samme anvendelse i perioden herefter fra 1973-2007 (Miljøstyrelsen, 2018a). Tolylfluamid har desuden været anvendt i produktion af tomater og pryplanter samt som bejdsemiddel.

Foruden landbrugsmæssig anvendelse har dichlofluanid været godkendt som træbeskyttelse i perioden 1974-1999 (Miljøstyrelsen, 2018a). Tolyfluanid har aldrig været godkendt til denne anvendelse. Men det er kendt, at både tolyfluanid og dichlofluanid har været anvendt som svampebeskyttelse i maling, der ikke er godkendelsespligtigt. Fra 2018 blev tolyfluanid godkendt som svampemiddel i maling, men her er der hverken søgt eller godkendt produkter med denne anvendelse i EU. Dog kan stoffet være anvendt i biocid i kombination med andre aktivstoffer.

De to moderstoffer til DMS har haft stort set samme anvendelse, med der har generelt været et større og længerevarende salg af tolyfluanid sammenlignet med dichlofluanid. Ifølge Bekæmpelsesmiddelstatistikken var det samlede salg af tolyfluanid 172 tons imens det for dichlofluanid i samme periode var 43 tons (Nielsen et al., 2022). De reelle anvendelser har været højere, da Bekæmpelsesmiddelstatistikken ikke registrerer alle anvendelser f.eks. i maling og biocid.

DMS adskiller sig fra andre pesticidrester ved at være et relativt lille (124,17 g/mol) og meget polært molekyle. DMS har ingen større hydrofobisk del, som de andre undersøgte metabolitter, samt en negativ log K_{ow} , hvilket indikerer, at DMS er meget hydrofilt. Samtidig er DMS svagt negativt ladet ved neutral pH (7). DMS er således særdeles mobilt og sorption i jorden er vurderet så lav, at det er svært at bestemmes eksperimentelt. På en lokalitet i Marbæk er K_d -værdien for DMS estimeret til 0,003-0,06 L/kg (Frederiksen, 2022; Frederiksen et al., 2023) Det kan derfor forventes, at fjernelsesgraden af DMS adskiller sig fra de øvrige nedbrydningsprodukter, ved at være lavere.

Varslingssystemet for udvaskning af pesticider til grundvand (VAP) har efterfølgende identificeret en ny kilde til DMS, da det i januar 2023 kom frem, at cyazofamid potentielt kan nedbrydes til DMS (Badawi et al., 2023). Cyazofamid er et svampemiddel primært anvendt til kartofler, og stoffet har været godkendt frem til 2023, hvor Miljøstyrelsen med kort frist trak produkterne ud af markedet og indførte et forbud (Miljøstyrelsen, 2023).

2.2 Alachlor og dimethachlor

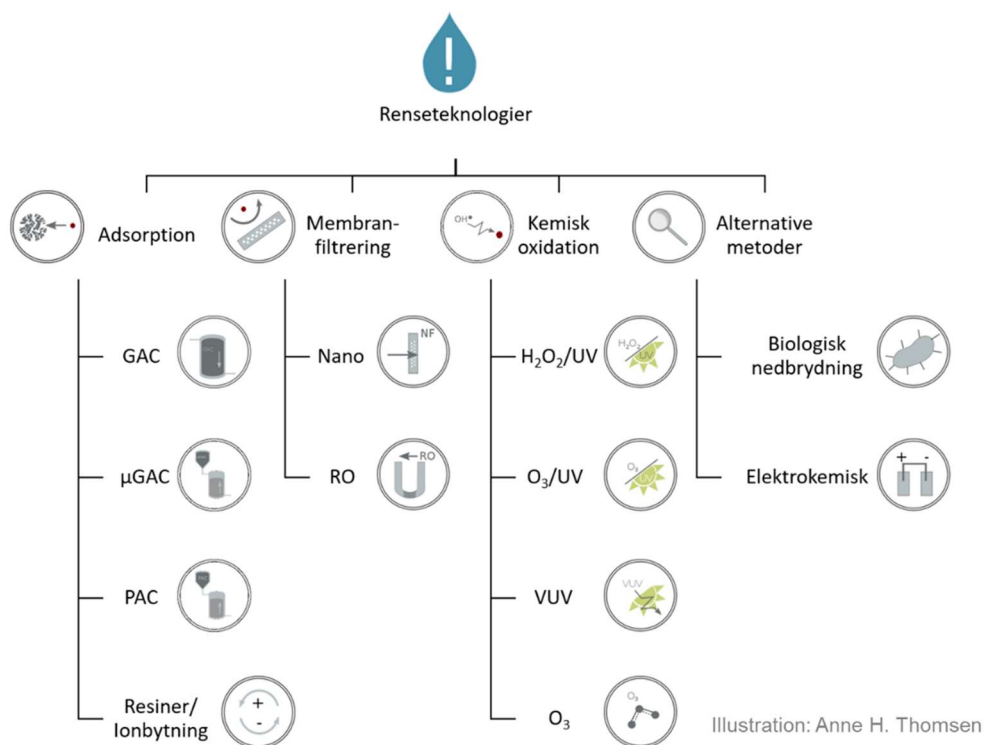
Moderstofferne alachlor og dimethachlor tilhører gruppen chloracetamider, som er en gruppe af anilide herbicider (ukrudtsmidler) anvendt til dyrkning af bl.a. korn, kål, kartofler og raps (Lambert, 2016; Elsayed et al., 2015). Alachlor ESA og OA/OXA er nedbrydningsprodukter fra ukrudtsmidlet alachlor, hvis primære anvendelse var i produktion af raps. Alachlor har været godkendt i til brug i Danmark i perioden 1970-1986. I 1986 blev det samlede salg af alachlor i Danmark opgjort til 116 tons (Nielsen et al., 2022). I 2007 fik stoffet afslag på fortsat godkendelse i EU. Dimethachlor ESA, CGA 373464 og CGA 369873 er nedbrydningsprodukter fra ukrudtsmidlet dimethachlor, som har været anvendt hovedsageligt i produktion af raps. Dimethachlor har været godkendt som pesticid i perioden 1981-1990. Det samlede salg af dimethachlor er i Danmark opgjort til ca. 161 tons (WSP rapport, 2022). Dimethachlor er stadig godkendt til brug i EU.

Nedbrydningsprodukterne alachlor ESA, samt alachlor OA, er hyppigere repræsenteret i grundvand end alachlor, hvilket stemmer overens med de lavere log K_{ow} værdier (Tabel 1) for nedbrydningsprodukterne (Frick & Dalton, 2007). Ydermere forekommer alachlor ESA hyppigere end alachlor OA. Begge nedbrydningsprodukter betegnes meget mindre skadelige end moderstoffet (USEPA, 1998).

Nedbrydningsprodukterne fra alachlor og dimethachlor er mere polære end deres moderstoffer, samt har syre-egenskaber. Dimethachlor er en smule mere polær end alachlor, grundet færre alkangrupper på den aromatiske ring, hvilket også gælder dimethachlor-metabolitterne. Overordnet minder den kemiske struktur af alachlor ESA, alachlor OA, dimethachlor ESA, dimethachlor CGA 373464 samt dimethachlor CGA 369873 meget om hinanden, hvilket indikerer, at fjernelsesgraden af moderstoffet direkte kan overføres til nedbrydningsprodukterne. I tilfælde af, at der kun er data tilgængeligt for moderstoffet, vil det være nødvendigt med forsøg, for at konkludere på fjernelsesgraden af nedbrydningsprodukterne.

3. Overblik over renseteknologier

Dette projekt har undersøgt en række relevante renseteknologier til at fjerne pesticidresterne fra drikkevand (Figur 1). Kendte og tilgængelige teknologier dækker de fire kategorier: Adsorption, Membranfiltrering og Kemisk oxidation, samt Alternative metoder, der dækker over renseteknologier, som er under udvikling og derfor endnu ikke tilgængelige på markedet, herunder bl.a. biologisk nedbrydning. Princippet for de fire kategorier med konkrete eksempler er kort beskrevet i afsnit herunder. Beskrivelserne af forskellige renseteknologier bygger på en intern rapport til HOFOR vedr. værket ved Islevdal udarbejdet af Krüger og NIRAS (Wagner et al., 2021).



Figur 1: Overblik over undersøgte renseteknologier til at fjerne DMS og metabolitter fra alachlor og dimethachlor.

3.1 Adsorption

Ved adsorption indfanges og bindes pesticidstoffer til en overflade af et fast stof i form af fx aktivt kul eller en polymer. Aktivt kul er effektivt til at adsorbere organisk stof, da det porøse materiale har et relativt stort overfladeareal per volumen. Effektiviteten hvormed et stof fjernes vil afhænge af både adsorbanten og stoffets egenskaber foruden vandets indhold af øvrige stoffer (NVOC). Aktivt kul kategoriseres ud fra dets kornstørrelse: Granular Activated Carbon (GAC) er granulater med typiske kornstørrelser på 0,1-1,2 mm. GAC findes også i en finere udgave kaldet µGAC med kornstørrelser på 0,3-0,8 mm. Powdered Activated Carbon (PAC) er endnu finere, da der er pulveriseret og har kornstørrelser helt ned til 10-30 nm.

GAC anvendes i traditionelle gravitationsdrevne filtertanke, hvor kapaciteten udnyttes igennem opholdstiden, og gennembrud af pesticidstoffer vil definere levetiden af GAC-filteret. Da PAC er pulveriseret anvendes dette i stedet i reaktortanke med efterfølgende kemisk udfældning, hvor effektiviteten afstemmes igennem dosering. µGAC kan benyttes i opstrøms fluid-bed kolonner, der opereres under samme princip som blødgørings-pelletkolonner, hvor en del af µGAC udskiftes løbende for at opretholde effektiviteten.

Polymeriske resiner og ionbyttere kan adsorbere pesticider gennem deres ensartede porestrukturer og overfladeladning, der tiltrækker ioniserede stoffer. Ionbyttere regenereres ved brug af en stærk syre for at genskabe dens adsorptionsegenskaber.

3.2 Membranfiltrering

Ved membranfiltrering fjernes pesticidstoffer i en fysisk proces ved at filtrere vandet igennem en membran, der tilbageholder stofferne. Det er membranernes egenskaber, struktur og porestørrelser, som ikke tillader at pesticiderne passerer. Det rensede vand, der løber igennem membranen, kaldes permeat, mens pesticiderne udskilles og ophobes i et koncentrat (rejekt-vand). Membraner kategoriseres efter deres porestørrelse og deres Molecular Weight Cut-Off (MWCO) kriterie. Nanofiltrering (NF) membraner har porestørrelser omkring 1-10 nm og har typiske MWCO på 200 g/mol. Derfor vil NF-membraner teoretisk set tilbageholde 90 % af molekyler med en molekylvægt på 200 g/mol. Omvendt osmose (på engelsk Reverse Osmosis) membraner (RO-membraner) har mindre porestørrelser end NF-membraner på omkring 0,1-1 nm og har et typisk MWCO kriterie på 100 g/mol. Både NF- og RO-membraner vil i praksis tilbageholde meget mindre molekyler end deres MWCO kriterier angiver, men tilbageholdelsen vil være reduceret og afhænger i disse tilfælde af molekylernes øvrige egenskaber og den specifikke membrantype fx dets overfladeegenskaber og ladning. NF- og RO-membraner tilbageholder typisk også i større eller mindre grad ladede ioner så som calcium, magnesium og hydrogenkarbonat, hvorfor vandet blødgøres som resultat af membranfiltrering. Det betyder, at teknologien kræver håndtering af mineral-tab via efterpolering. Alternativt kan en delstrøm af vandet ledes uden om membranfiltreringen for at undgå at skulle re-mineralisere, det vil dog ultimativt begrænse den totale fjernelse af en given pesticidforurening.

Filtrering gennem membraner leder til tryktab, og jo finere membraner desto større energibehov, for at overvinde tryktabet. Foruden energi kræver membranfiltrering forbehandling i form af for-filtrering (1-5 µm) samt tilsætning af antiscallanter og regelmæssig kemisk rengøring for at vedligeholde membranen. Derudover vil membranfiltrering medføre et relativt stort vandtab på 15-25 % (rejekt-vand), som skal håndteres og efterbehandles. Afhængigt af membrantype/-tæthed, opbygning og design af anlæg kan vandtabet reduceres, og udviklingen af nye Closed Circuit Reverse Osmosis (CCRO) membraner kan potentielt nedbringe vandtabet yderligere.

3.3 Kemisk oxidation

Ved kemisk oxidation nedbrydes pesticider ved oxidation til andre stoffer, som potentielt igen kan nedbrydes og dermed i teorien til sidst blive fuldt mineraliseret. Traditionel kemisk oxidation fjerner organiske mikroforeninger ved dosering af en stærk oxidant fx ozon (O_3), TiO_2 eller brintoverilte (H_2O_2). Avancerede oxidationsprocesser (AOP) genererer hydroxyl-radikaler ($*OH$), der med et højt oxidationspotentiale og ikke-selektive egenskaber kan oxidere langt flere og komplekse mikroforeninger. De reaktive $*OH$ -radikaler kan dannes på forskellige måder fx ved en oxidant (O_3 eller H_2O_2) i kombination med UV, gennem Fenton-reagens ($H_2O_2 + Fe^{2+}$) eller ved Vacuum-UV (VUV). Ved VUV dannes $*OH$ -radikalerne gennem lavtryks-kvivksølv lamper med en lyseemission ved en bølgelængde mindre end 200 nm (185 nm). Metoden anvendes ofte i kombination med UV-C med en bølgelængde på 180-280 nm (254 nm). Her dannes foruden $*OH$ -radikaler også ozon gennem fotolyse af ilt-molekyler. Da kemisk oxidation er en uspecifik renseteknologi, vil denne proces ikke alene oxidere pesticidrester men også andre stoffer, der måtte være til stede i vandet. Dette kan potentielt medføre dannelse af en lang række uønskede biprodukter, som vil afhænge af vandets oprindelige sammensætning, valg af kemisk oxidationsproces og doserings-forhold.

3.4 Alternative metoder

Ved biologisk nedbrydning udnyttes mikroorganismers evne til at omsætte og omdanne substrater til at fjerne pesticider. Dette kan enten forløbe som en direkte (metabolisk) nedbrydning, hvor mikroorganismer bruger pesticider som energikilde (primært substrat), eller som en indirekte (co-metabolisk) nedbrydning, hvor tilstedeværelse af uspecifikke enzymer initierer nedbrydningen af

andre stoffer (sekundært substrat). Ved biologisk nedbrydning kan pesticider omdannes til andre og lettere nedbrydelige stoffer, der teoretisk kan ende i en fuld mineralisering. Omdannelsesraten og dannelse af forskellige nedbrydningsprodukter afhænger af mange faktorer herunder tilgængelige substrater, mikroorganismer og de overordnede fysiske forhold. Traditionel dansk vandbehandling udnytter allerede flere biologiske nedbrydningsprocesser, fx nitrifikation til omdannelse af ammonium. Men da pesticider er langt mere komplekse stoffer, vil en mikrobiel omsætning teoretisk kunne resultere i langt flere og mere komplekse bi- og nedbrydningsprodukter.

Elektrokemiske processer omfatter flere forskellige metoder fx elektrokoagulering, elektrokemisk oxidation eller som en kombination heraf ved elektrolyse med ozon eller elektro-Fenton. I elektrokemiske processer produceres og doseres oxidanter løbende gennem et elektrisk felt. Ved elektro-Fenton kan Fe^{2+} anvendes som katalysator til at danne $\cdot\text{OH}$ -radikaler ved katoden, eller i kombination med dosering af ilt til at danne H_2O_2 .

4. Litteraturstudie af internationale erfaringer

Litteratursøgning i international litteratur har ikke været afgrænset til specifikke teknologier, men størstedelen af de tilgængelige data vedrørende de aktuelle nedbrydningsprodukter, omfatter adsorption, membranfiltrering og kemisk oxidation. Alle tre renseteknologier anvendes i drikkevandsbehandling internationalt, imens adsorption med kulfiltre er langt mest udbredt til videregående vandbehandling i Danmark. Membranfiltrering, samt avanceret oxidation ("Advanced Oxidation Processes" (AOP)) er med få undtagelser endnu ikke anvendte rensningsteknologier, i fuldskalaanlæg, i Danmark.

Litteraturstudiet viste overordnet set, at der er meget begrænset viden om mulighederne for at fjerne stofferne med de kendte renseteknologier. Det var generelt begrænset relevant litteratur omalachlor ESA ogalachlor OA, og derfor er der inkluderet viden om moderstoffetalachlor. Samtidig viste litteraturstudiet, at det ikke er muligt at finde viden om hverken dimethachlor eller dets metabolitter: dimethachlor ESA, dimethachlor CGA 373464 og dimethachlor CGA 369873. Der blev hverken fundet litteratur indeholdende CGA betegnelserne, de kemiske navne eller moderstoffet dimethachlor. I litteraturstudiet blev der ikke skelnet mellem CGA 373464 med det kemiske navn [(2,6-dimethylphenyl)-methoxycarbonylmethyl-carbamoyl]methanesulfonic acid (CAS nr.: intet) og CGA 373464 (gl.) med det kemiske navn [(2,6-Dimethylphenyl)(2-sulfoacetyl)amino]acetic acid sodium salt (CAS nr.: 1196157-87-5).

4.1 Adsorption

Udenlandsk litteratur inden for adsorption blev indsamlet og dækkede "activated carbon" (AC), "granular activated carbon" (GAC) og "Powdered activated carbon" (PAC). Der blev ikke fundet studier med anvendelse af "micro granular activated carbon" (µGAC). Udover aktivt kul, omfatter adsorptionsteknologi bl.a. også resiner (Tabel 2).

Tabel 2: Overblik over tilgængelig udenlandsk litteratur inden for adsorption. I tilfælde af, at der ikke har været tilgængelig veldokumenteret litteratur, er det angivet med 'nej' ud fra 'litteratur'. Fjernelsen af stofferne er angivet i procent, så vidt det har været muligt. Der er indsamlet noter om relevante forhold som type af kul, type af vand, koncentrationen af det relevante stof, samt om data kommer fra laboratorieforsøg, pilot- eller fuldskalaanlæg.

Stof		AC/GAC	PAC	µGAC	Resiner
DMS	Litteratur	Ja	Nej	Nej	Nej
	Fjernelse	1) Hurtigt gennembrud 2) Hurtigt gennembrud, kapaciteten af kul: 0,9-1,8 mg/kg 3) 8-85 % (indtil gennembrud)			
	Noter	1) Labskala, DMS 25 µg/L, GAC Filtrasorb 300 (Chemviron) + data fra Tyske fuldskalaanlæg 2) F300 (Chemviron), CC 8x30 (Continental), GAC 1240 EN (Cabot), grundvand, DMS 0,9 µg/L 3) Pilotskala, DMS 1 µg/L, 70 % riverbank filtreret vand + 30 % grundvand, GAC filter 750 L Filtrasorb F-400 (Chemviron)			
	Referencer	1) (Schmidt & Brauch, 2008) 2) (Bethmann, Müller & Baldauf, 2012) 3) (Konradt et al., 2021)			
Alachlor	Litteratur	Ja	Ja	Nej	Ja
	Fjernelse	1) 40-98 % 2) 72 %	1) 72 % og 98 % 2) 70 % og 99 % 3) 93 % og 100 %		Indikationer på fjernelse afalachlor
	Noter	1) Labskala, GAC 500 (Calgon),alachlor + demineraliseret vand, kontakttid 24 timer, varierende masse ratio af GAC:alachlor 1-25, volumen 40 mL 2) GAC, flodvand, "Empty Bed Contact Time" (EBCT) 2.8 min	1) PAC (Norit HDB) 20 mg/L, overfladevand (DOC 10,7 mg/L, 176 mg/L CaCO3),alachlor ESA 2 µg/L, pH 6,9, kontakttid hhv. 20 min og 240 min 2) PAC (Calgon WPL) 20 mg/L,		Polymer resiner (Amberlites XAD-4 og XAD-7), pH 3-7,alachlor 100-800 mg/L, demineraliseret vand, højeste

			overfladevand (DOC 10,7 mg/L, 176 mg/L CaCO ₃), alachlor ESA 2 µg/L, 3) PAC (Calgon WPL) 20 mg/L, overfladevand (DOC 7 mg/L, 80 mg/L CaCO ₃), alachlor ESA 2 µg/L, pH 8,0, kontaktid hhv. 20 og 240 min.		adsorption til XAD-7 ved pH 6,5-7, T=20 °C
	Referencer	1) (Bourgeois, Klinkhamer & Price, 2012) 2) (Miltner, Fronk & Speth., 1987)	1 og 2) (Gustafson et al., 2003)		(Kyriakopoulos, Hourdakis & Doulia, 2003; Kyriakopoulos & Doulia, 2007)
Alachlor ESA	Litteratur	Ja	Ja	Nej	Nej
	Fjernelse	1) 24 % 2) Forventes at være kosteffektivt at fjerne med GAC	1) 26 % og 43 % 2) 30 % og 64 % 3) 55 % og 97 % 4) 34 %		
	Noter	1) Gennemsnit af fjernelses procent baseret på data fra 33 fuldskalaanlæg i USA målt gennem 3 år (ARP monitoreringsprogram) 2) Baseret på modellering, LogCe værdier estimeret ved QSAR. Behæftet med større usikkerhed end eksperimentelle data.	1) PAC Norit HDB (20 mg/L), overfladevand (DOC 10,7 mg/L, hardness 176 mg/L CaCO ₃), alachlor ESA 2 µg/L, pH 6,9, kontaktid hhv. 20 min og 240 min 2) PAC (Calgon WPL) 20 mg/L, overfladevand (DOC 10,7 mg/L, 176 mg/L CaCO ₃), alachlor ESA 2 µg/L, 3) PAC (Calgon WPL) 20 mg/L, overfladevand (DOC 7 mg/L, 80 mg/L CaCO ₃), alachlor ESA 2 µg/L, pH 8,0, kontaktid hhv. 20 og 240 min. 4) Gennemsnit af fjernelses procent baseret på data fra 33 fuldskalaanlæg i USA målt over 3 år (ARP monitoreringsprogram)		
	Referencer	1) (Gustafson et al., 2003) 2) (Zhang and Hofmann, 2012)	1, 2, 3 og 4) (Gustafson et al., 2003)		
Alachlor OA	Litteratur	Ja	Ja	Nej	Nej
	Fjernelse	1) 25 % 2) Forventes at være kosteffektivt at fjerne med GAC	1) 24 % og 30 % 2) 28 % og 55 % 3) 51 % og 90 % 4) 34 %		
	Noter	1) Gennemsnit af fjernelses procent baseret på data fra 33 fuldskalaanlæg i USA målt gennem 3 år (ARP monitoreringsprogram) 2) Baseret på modellering, LogCe værdier estimeret ved QSAR. Behæftet med større usikkerhed end eksperimentelle data.	1) PAC Norit HDB (20 mg/L), overfladevand (DOC 10,7 mg/L, 176 mg/L CaCO ₃), alachlor ESA 2 µg/L, pH 6,9, kontaktid hhv. 20 min og 240 min 2) PAC (Calgon WPL) 20 mg/L, overfladevand (DOC 10,7 mg/L, 176 mg/L CaCO ₃), alachlor ESA 2 µg/L, 3) PAC (Calgon WPL) 20 mg/L, overfladevand (DOC 7 mg/L, 80 mg/L CaCO ₃), alachlor ESA 2 µg/L, pH 8,0, kontaktid hhv. 20 og 240 min. 4) Gennemsnit af fjernelses procent baseret på data fra 33 fuldskalaanlæg i USA målt over 3 år (ARP monitoreringsprogram)		
	Referencer	1) (Gustafson et al., 2003) 2) (Zhang and Hofmann, 2012)	1, 2, 3 og 4) (Gustafson et al., 2003)		
Dimethachlor	Litteratur	Nej	Nej	Nej	Nej
Dimethachlor ESA	Litteratur	Nej	Nej	Nej	Nej
Dimethachlor CGA 373464 og CGA 369873	Litteratur	Nej	Nej	Nej	Nej

Ud fra den gennemgåede litteratur kan det konkluderes, at DMS er svært at fjerne økonomisk effektivt med aktivt kul, og studier med data fra fuldskalaanlæg viser lave fjernelser ved brug af GAC-filtre. Der er ikke udenlandsk litteratur med data om brug af μ GAC og PAC til at fjerne DMS. Studier har vist, at nedbrydningsprodukterne fra alachlor bliver fjernet mere effektivt ved brug af PAC end GAC, hvilket derfor kan tænkes også at være tilfældet for DMS. Uden egentlig viden om PAC til at fjerne DMS er det dog usikkert om dette vil være en kosteffektiv metode. Der er ligeledes ingen tilgængelig litteratur om resiner til at fjerne DMS.

Alachlor ESA og alachlor OA er vanskelige at fjerne ved traditionel brug af AC og GAC-filtre, da deres gennemsnitlige fjernelse i fuldskalaundersøgelser er 25% af en forurening. PAC har en højere gennemsnitlig fjernelse i fuldskalaundersøgelser (34%). Teoretisk forventes alachlor OA at være en smule svære at fjerne med aktivt kul end alachlor ESA, hvilket også bekræftes af data fra fuldskalaanlæg med PAC, der viste, at 26-55 % alachlor ESA og 24-51 % alachlor OA blev fjernet ved en kontaktid på 20 min. Nedbrydningsprodukterne af alachlor og dimethachlor er generelt mindre tilbøjelige til at absorbere til aktivt kul end moderstofferne (Gustafson et al., 2003; Hladik, Roberts & Bouwer, 2005). Nedbrydningsprodukterne er syre med højere opløselighed i vand end moderstofferne (Tabel 1). Stoffer med lavere log K_{ow} har en tendens til en lavere fjernelse ved brug af PAC, og udskiftning af sidekæden -Cl (moderstofferne) til -OH (nedbrydningsprodukterne) resulterer i lavere affinitet for PAC (Hladik, Roberts & Bouwer, 2005).

Polymeriske resiner (XAD-4 og XAD-7) kan adsorbere alachlor, dog er laboratorieundersøgelserne foretaget ved relativt høje koncentrationer af alachlor. Adsorptionen under neutral pH (XAD-7) sker primært ved binding med alachlors hydrofobe del, og det kan forventes, at stoffer, der er mindre hydrofobe, vil være sværere at fjerne med denne type resiner (Kyriakopoulos, Hourdakakis & Doulia, 2003). Stoffernes ladning, resinernes egenskaber og vandets pH har en stor indflydelse på adsorptionen, og dermed kan en pH-ændring bidrage til højere adsorption.

Der blev ikke fundet data på nedbrydningsprodukter fra dimethachlor, men ud fra nedbrydningsprodukternes lavere log K_{ow} værdi, vil det forventes, at dimethachlor ESA, dimethachlor CGA 373464 og dimethachlor CGA 369873 er en anelse sværere at fjerne sammenlignet med nedbrydningsprodukterne fra alachlor.

Resultaterne fra den tilgængelige internationale litteratur stemmer overens med en teoretisk vurdering i en nyere dansk undersøgelse, hvor det konkluderes, at DMS, dimethachlor ESA, CGA 373464 og CGA 369873 ikke forventes at fjernes effektivt med aktivt kul, samt, at der vil være udfordringer forbundet med at fjerne alachlor ESA (Thomsen et al., 2021a).

Kultype, vandmatrice samt pH har stor indflydelse på effektiviteten af adsorption (Tabel 2). Vand med højere DOC og hårdhed reducerer generelt effektiviteten. Derfor kan det undersøges, om der med fordel kan implementeres forbehandling i form af fx blødgøring inden brug af fx aktivt kul. Det skal i øvrigt bemærkes, at den tilgængelige litteratur om adsorption til at fjerne pesticidstofferne er fra 2003, hvorfor der kan være nye kultyper og resiner på markedet, der kan have en større effektivitet.

Samlet set vurderes adsorption med aktivt kul, både GAC og PAC, ikke at kunne fjerne nogle af de aktuelle stoffer fuldstændigt, men særligt PAC forventes at kunne reducere koncentrationen af nedbrydningsprodukterne. Dette gælder særligt for alachlor ESA og alachlor OA.

4.2 Membranfiltrering

International litteratur om membranfiltrering er indsamlet og omfatter "nanofiltrering" (NF) og "Reverse osmosis" (RO). Der blev ikke fundet studier med "ultrafiltrering" (UF), men det forventes ikke, at denne type membraner kan fjerne stofferne specielt DMS tilstrækkeligt. Der er generelt meget begrænset litteratur om membranfiltrering til at fjerne pesticider (Tabel 3).

Tablet 3: Overblik over tilgængelig udenlandsk litteratur inden for membranfiltrering. I tilfælde af, at der ikke har været tilgængelig veldokumenteret litteratur, er det angivet med 'nej' ud fra 'litteratur'. Fjernelsen af stofferne er angivet i procent, så vidt det har været muligt. Der er indsamlet noter om relevante forhold som type af kul, type af vand, koncentrationen af det relevante stof, samt om data kommer fra laboratorieforsøg, pilot- eller fuldskalaanlæg.

Stof		NF	RO
DMS	Litteratur	Ja	Ja
	Fjernelse	1) 76 % 2) 30 % 3) 69-83 % 4) 28-34 %	1) 95-97 % 2) >95 %
	Noter	1) NF90, drikkevand blandet med Milli-Q, DMS 20 µg/L 2) NF270, DMS 12 µg/L 3) NF90, 4) NF270,	1) LPRO (TMH10A), 70 % riverbank filtreret vand + 30 % grundvand, DMS 1 µg/L 2) LPRO
	Referencer	1) (Schmidt and Brauch, 2008) 2) (Brauch, 2009) 3) og 4) (Lipp, Sacher & Baldauf, 2010)	1) (Konradt et al., 2021) 2) (Klöpffel, 2012)
Alachlor	Litteratur	Ja	Nej
	Fjernelse	1) 89 % 2) 71 %, 85 %, 99 %	
	Noter	1) Labskala, Hollow Fiber NF membrane (HNF-1), varighed af testperiode 5 timer,alachlor 0.02-17 mg/L. 2) Test af 3 typer af membraner: Spiral-wound CA membran, Hollow fiber nylon amid, Spiral-wound thin composite, overfladevand,alachlor 1,65 µg/L	
	Referencer	1) (Jung et al., 2005) 2) (Miltner, Fronk & Speth., 1987)	
Alachlor ESA	Litteratur	Nej	Nej
Alachlor OA	Litteratur	Ja	Nej
	Fjernelse	95 %	
	Noter	NF90, OIBP (HMA, Toray), OIBP (XLE,Dow)	
	Referencer	(Gaid et al., 2019)	
Dimethachlor	Litteratur	Nej	Nej
Dimethachlor ESA	Litteratur	Nej	Nej
Dimethachlor CGA 373464 og CGA 369873	Litteratur	Nej	Nej

NF-membraner kan fjerne 28-76% af DMS og 71-99% afalachlor. RO-membraner kan fjerne 95-97 % af DMS. Der blev ikke fundet litteratur med RO-membraner for de resterende stoffer. Generelt vil større molekyler, med lav opløselighed, tilbageholdes bedst. Baseret på teoretiske MWCO-kriterier er det forventeligt, at NF-membraner effektivt fjerner molekyler med en molvægt > 200 g/mol og RO-membraner effektivt fjerner molekyler > 100 g/mol. Da nedbrydningsprodukterne fraalachlor og dimethachlor er større end DMS, forventes alle RO-membraner effektivt at kunne fjerne alle de undersøgte nedbrydningsprodukter. Det forventes i øvrigt, at alle stoffer undtagen DMS, kan fjernes med NF-membraner.

Det kan være vanskeligt at sammenligne resultater på tværs af studier inden for membranfiltrering, da det ikke blot er membrantype, vandmatrice og stofkoncentration, der påvirker tilbageholdelsen, men også de forskellige operative forhold, som fx moduldesign, flow-hastighed, temperatur osv. som også have stor indflydelse på, hvorvidt membraner kan fjerne et stof effektivt.

4.3 Kemisk oxidation og avanceret oxidations processer (AOP)

Der er meget begrænset international litteratur om kemisk oxidation til at fjerne nedbrydningsprodukterne fra alachlor og dimethachlor, og derfor indgår kun moderstoffet alachlor og DMS med resultater (Tabel 4). Andre typer af AOP er bl.a. heterogen fotokatalyse, foto-fenton proces med UV, TiO₂/Vacum, Non-thermal plasma og VUV/UV. Disse teknologier anvender overordnet samme princip, oxidation med *OH-radikaler, som har vist, at moderstoffet alachlor kan fjernes (Pérez *et al.*, 2018; Yang *et al.*, 2015). Resultaterne er primært baseret på laboratorieforsøg og viser bl.a., at <90 % af alachlor blev fjernet med VUV/UV (Yang *et al.*, 2018) og 80% af alachlor blev fjernet med non-thermal plasma (Wardenier *et al.*, 2019). En del af disse teknologier er relativt nye, og resultaterne er primært opnået under betingelser, der fortsat er langt fra de forhold, som kan forventes under drikkevandsbehandling, hvorfor de ikke er inkluderet (Tabel 4). Det udelukker ikke, at ovenstående teknologier kan være potentielle fremtidige løsninger til at fjerne nedbrydningsprodukter.

Tabel 4: Overblik over tilgængelig udenlandsk litteratur inden for kemisk oxidation og avanceret oxidation processer. I tilfælde af, at der ikke har været tilgængelig veldokumenteret litteratur, er det angivet med 'nej' ud fra 'litteratur'. Fjernelsen af stofferne er angivet i procent, så vidt det har været muligt. Der er indsamlet noter om relevante forhold som type af kul, type af vand, koncentrationen af det relevante stof, samt om data kommer fra laboratorieforsøg, pilot- eller fuldskalaanlæg

Stof		H ₂ O ₂ , KnMO ₄ , ClO ₂	Ozon (O ₃)	UV/H ₂ O ₂
DMS	Litteratur	Ja	Ja	Ja
	Fjernelse	<10 %	1) >99 % 2) 73-100 %	1) 38 % og 48 % 2) 57 % og 61 %
	Noter	Drikkevand, DMS 20 µg/L, pH 7-8. Gælder også UV-lys (254 nm)	1) Laboratorieforsøg, kontakttid 2 timer, O ₃ 0,5 mg/L samt 5,9 mg/L, 30-50 % DMS omdannet til NDMA 2) Fuldskalaanlæg i Tyskland, DMS 0,067-1,4 µg/L, 29-44 % DMS omdannet til NDMA (en del af NDMA efterfølgende fjernet i biologisk sandfilter + GAC-filter)	1) Laboratorieforsøg hollandsk vandværk, DMS 0,250 µg/L og 1,10 µg/L, UV-dosis 700 mJ/cm ² , H ₂ O ₂ 10 mg/L 2) Pilotskalafor søg hollandsk vandværk, DMS 0,5 og 1,0 µg/L, UV-dosis 730 mJ/cm ² , H ₂ O ₂ dosis 10 mg/L
	Referencer	(Schmidt & Brauch, 2008)	1 og 2) (Schmidt & Brauch, 2008).	1 og 2) (Hofman-Caris, Harmsen and Wols, 2015)
Alachlor	Litteratur	Ja	Ja	Ja
	Fjernelse	<24%	1) 79-96 % 2) 63 %	1) 55 % 2) 52 % og 61 % 3) 97 %
	Noter	Overfladevand. Resultater gælder også koagulation med 15 mg/L alum koagulant.	1) Grundvand, alachlor 145 µg/L, O ₃ 2,6-9,3 mg/L, kontakttid 0,22 timer 2) Generel fjernelse ved konventionel brug af O ₃ i drikkevandsbehandling	1) Reviewstudie fra Holland, grundvand (250 mg/L HCO ₃ ⁻ , 1,7 mg/L DOC, pH 8), 400 mJ/cm ² 2) Kroatisk studie, grundvand, 600 mJ/cm ² , pH 8, 0,3 mM (10,2 mg/L) H ₂ O ₂ og 0,3 mM (57,6 mg/L) S ₂ O ₈ ²⁻ 3) Serbisk studie, demineraliseret vand, 600 mJ/cm ² , 1 mg/L H ₂ O ₂
	Reference	(Miltner, Fronk & Speth., 1987)	1 og 2) (Miltner, Fronk & Speth., 1987)	1) (Wols and Hofman-Caris, 2012) 2) (Cvetnic et al., 2017) 3) (Molnar et al., 2020)
Alachlor ESA	Litteratur	Nej	Nej	Nej
Alachlor OA	Litteratur	Nej	Nej	Nej
Dimethachlor	Litteratur	Nej	Nej	Nej
Dimethachlor ESA	Litteratur	Nej	Nej	Nej
Dimethachlor CGA 373464 og CGA 369873	Litteratur	Nej	Nej	Nej

Baseret på den tilgængelige internationale litteratur om kemisk oxidation, kan det ikke vurderes at de relevante stoffer fjernes effektivt ved kemisk oxidation. Behandling med ozon (O₃) har vist den største effektivitet, hvor O₃ fjernede 73-100 % af DMS og 63-96 % af alachlor. Kemisk oxidation med O₃ vil

imidlertid resultere i dannelsen af det kræftfremkaldende nedbrydningsprodukt N-Nitrosodimethylamin (NDMA), hvis der er aminer i vandet, hvorfor denne rensningsmetode kan være problematisk.

AOP med $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ har vist, at DMS fjernes med 61 %. Dog sker fjernelsen ved høje UV-doser (op til 800 mJ/cm^2). Kemisk oxidation ved så høje koncentrationer og energimængder vil uden tvivl medføre dannelse af biprodukter, hvorfor AOP vil kræve efterfølgende behandling af vandet med f.eks. biologisk aktivt kulfilter, for både at fjerne uønskede biprodukter, letomsætteligt organisk stof og overskydende oxidant (fx H_2O_2).

UV/ H_2O_2 kunne ligeledes fjerne 61 % afalachlor. Det kan ikke forventes, at resultaterne kan overføres direkte til metabolitterne, men er den kemiske struktur meget lig hinanden og fjernelsen afalachlor indikerer, at det også er muligt at fjernealachlor ESA,alachlor OA, dimethachlor ESA, dimethachlor CGA 373464 og dimethachlor CGA 369873 (Tabel 1). For endeligt at kunne konkludere om nedbrydningsprodukter kan fjernes, vil det kræve data fra laboratorie- eller pilotforsøg.

Både vandmatrice og pH har stor indflydelse på effektiviteten af AOP (Tabel 4). Pesticidstoffer og organisk stof generelt (NOM) konkurrerer om hydroxylradikalerne og alkalinitet påvirker fjernelsen negativt. Det kan derfor undersøges om optimering eller implementering af forbehandling inden AOP kan være en fordel.

Ud fra nyere litteratur gennemgået i denne rapport, er det relevant at nævne $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ som alternativ til H_2O_2 i AOP. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ er mere stabilt, og opløseligt, end H_2O_2 og samtidig anses $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ for at være relativt ikke skadeligt samt miljøvenligt. Ydermere er $\bullet\text{SO}_4^-$ radikalen mindre påvirket af pH, samt mere reaktiv end $\bullet\text{OH}$ og kan resultere i en højere nedbrydning gennem flere forskellige reaktionsveje (Molnar et al., 2020; Cvetnic et al., 2017).

4.4 Alternative renseteknologier

Disse renseteknologier er enten relativt nye, eller ikke typisk anvendt i drikkevandbehandling, og der er ikke fundet studier med de relevante metabolitter. Der vil derfor i nedenstående afsnit kort gennemgås alternative renseteknologier, der har vist indikationer på fjernelse af moderstoffetalachlor.

Biologisk nedbrydning Flere studier konkluderer, at moderstoffetalachlor kan blive biologisk nedbrudt, primært af svampearter, heriblandt *C. globosum* og *P. marquandii* via aerobe nedbrydningsveje (Badriyha et al., 2003; Staba et al., 2015). Derudover, er der indikationer på, at actinobakterier også kan nedbryde klorerede stoffer, herunder slægten *Streptomyces*, som kan nedbrydealachlor, dog under anaerobe forhold (Elsayed et al., 2015). Da det primært er carbonatomet, bundet til klor, der angribes ved biologisk nedbrydning, og i mindre grad carbonatomer i den aromatiske ring, kan det på trods af en bevistalachlor fjernelse, ikke forventes, at nedbrydningsprodukterne afalachlor og dimethachlor kan fjernes ved biologisk nedbrydning, da kloratomet her er substitueret (Zablotowicz et al., 1995; Mangiapan et al., 1997).

Elektrokemiske metoder Elektrokemiske metoder bygger overordnet på samme teknologi som mange AOPs hvor f.eks. H_2O_2 genereres, og der dannes radikaler, som nedbryder stofferne. Studier viser, at photoelektro-fenton PFE proces med boron-doped diamond (BDD) anode, er den bedste tilgængelige elektrokemiske teknologi til at fjernesalachlor (Pipi et al., 2014). Denne teknologi er dog begrænset af, at pH-værdien skal være 3. Da principperne bag elektrokemiske metoder minder om AOP, vil det forventes, at elektrokemiske metoder kan fjerne DMS og højst sandsynligt også nedbrydningsprodukter fraalachlor og dimethachlor. Der forventes som udgangspunkt ikke en fuldstændig fjernelse, men en reduktion i koncentration.

Delkonklusioner: Erfaringsopsamling fra litteraturstudie

- **Der er meget begrænset viden og erfaring** om rensmuligheder især for nedbrydningsprodukter fra dimethachlor, som slet ikke er beskrevet i litteraturen.
- Adsorption til traditionel **GAC forventes ikke at være en kost-effektiv renseteknologi til at fjerne DMS eller nedbrydningsprodukterne fra alachlor**. Der kan potentielt opnås en større adsorption ved brug af andre kultyper eller resiner, men der mangler viden herom.
- Det forventes, at tilgængelige **RO-membraner kan fjerne samtlige metabolitter**, men der kun få studier, der har udført pilotundersøgelser.
- **Kemisk oxidation kan delvist fjerne DMS**, men oxidation (primært via O₃) medfører dannelse af toksisk biprodukt (NDMA). Der mangler generelt mere viden om nye AOP renseteknologier.
- **Alternative renseteknologier** som biologisk nedbrydning og elektrokemiske metoder er pt. ikke undersøgt tilstrækkeligt til at være relevante i drikkevandsbehandling.

5. Opsamling på danske erfaringer

Der blev indsamlet erfaringer fra danske undersøgelser af renseteknologier til at fjerne de seks nye pesticidrester (Tabel 5). Erfaringerne indsamlet og præsenteret i denne rapport dækker over projekter og undersøgelser, der er foretaget før og i projektperioden frem til december 2022, og som omhandler et eller flere af de seks pesticidrester. En liste over alle identificerede erfaringer med korrekt navnebetegnelse, tidsperiode mm. fremgår af Bilag 4: Overblik over nyeste danske erfaringer (AP4).

Metabolitterne fraalachlor og dimethachlor er ikke tidligere blevet undersøgt i danske projekter, hvorfor der ikke er tilgængelige erfaringer om muligheden for at fjerne disse i dansk drikkevandsbehandling. Mulighederne for at fjerne DMS er imidlertid blevet undersøgt i en række nyere danske undersøgelser. De fleste undersøgelser omhandler fjernelse via adsorption til aktivt kul eller oxidations processer, men der er også foretaget enkelte undersøgelser med membranfiltrering (RO) og biologisk nedbrydning (Tabel 5).

Tabel 5: Overblik over danske undersøgelser og erfaringer med at fjerne DMS og nedbrydningsprodukterne fraalachlor og dimethachlor med forskellige renseteknologier.

Stof		Adsorption	Kemisk oxidation	Membranfiltrering	Alternative
DMS	Erfaringer	Ja	Ja	Ja	Ja
	Fjernelse	<ol style="list-style-type: none"> 1) 68% 2) K_d-værdi: 2227-2496 3) Gennembrud: 27 dage 4) Gennembrud: 2-3 uger 5) Gennembrud: 6 måneder 6) Dårlig tilbageholdelse 7) Gennembrud: 3-4 måneder 	<ol style="list-style-type: none"> 1) >99% 2) 70% 3) 76% 4) 84% 5) 54-90% 	<ol style="list-style-type: none"> 1) 84% ±8% 	<ol style="list-style-type: none"> 1) 35 % 2) ?
	Noter	<ol style="list-style-type: none"> 1) Laboratorieforsøg med GAC 2) Adsorptions-forsøg med GAC 3) Pilotforsøg med GAC og resiner ved Frederiksberg og Hjørring. 4) Pilotskala decentral kulfiltrering med GAC. 5) Fuldskala GAC i drift på Hvidovre vandværk. 6) Fuldskala GAC i drift på Bagterp vandværk. 7) Fuldskala GAC i drift på Bagsværd vandværk. 	<ol style="list-style-type: none"> 1) Laboratorieforsøg med Ozon (>1,5 mg/L) 2) Laboratorieforsøg med H_2O_2/UV 3) Pilotforsøg med H_2O_2/UV på DTU Risø vandværk 4) Pilotforsøg med LPHO UV 5) Laboratorieforsøg med VUV 	<ol style="list-style-type: none"> 1) Pilotforsøg på Dragør vandværk 	<ol style="list-style-type: none"> 1) Laboratorieforsøg med mikrobiologisk nedbrydning (MOB) 2) Laboratorieforsøg og pilotforsøg med mikrobiologisk nedbrydning (MOB og AOB)
	Referencer	<ol style="list-style-type: none"> 1) (Balsby & Jensen, 2018) 2) (Schlieman-Haug et al., 2019) 3) (Jensen & Musovic, 2022) 4) Kommunikation med VandCenter Syd. 5) Kommunikation med HOFOR. 6) Kommunikation med Hjørring Vandselskab. 7) Kommunikation med Novafos. 	<ol style="list-style-type: none"> 1) (Kaarsholm, 2019) 2) (Kaarsholm, 2020) 3) (Bymose, Rahbek & Schouw, 2020) 4) (Rüting & Breda, 2022) 5) (Klausen, 2023) 	<ol style="list-style-type: none"> 1) (Quinzanos & Hedegaard, 2020) 	<ol style="list-style-type: none"> 1) (Thomsen et al., 2021b) 2) (DANVA, 2023b)
Alachlor ESA	Erfaringer	Nej	Nej	Nej	Nej
Alachlor OA	Erfaringer	Nej	Nej	Nej	Nej
Dimethachlor ESA	Erfaringer	Nej	Nej	Nej	Nej
Dimethachlor CGA 373464 og CGA 369873	Erfaringer	Nej	Nej	Nej	Nej

Forskellige laboratorieforsøg har undersøgt DMS-fjernelse med aktivt kul. Et bachelor projekt har undersøgt forskellige kultyper til at fjerne DMS, og resultaterne viste, at DMS-fjernelse ikke afhang af kultypen, og at kun ved en relativ lang kontakttid (30 minutter) og med en høj kulkoncentration (10 g-

GAC/L) kan 68-92% af DMS fjernes med GAC (Balsby & Jensen, 2018). Laboratorieforsøg på DTU har estimeret adsorptionskoefficient for DMS til aktivt kul og fundet en K_d -værdi på 2227-2496, hvilket er 170 gange lavere end adsorptionskoefficienten for BAM (Schliemann-Haug, 2019).

Fjernelse af DMS med aktivt kul har endvidere været undersøgt i fuldskala på tre forskellige danske vandværker: Hvidovre (HOFOR), Bagsværd (Novafos) og Bagterp (Hjørring Vandselskab). Her har eksisterende GAC-filtre behandlet vand med DMS, hvorved tilbageholdelsen er blevet evalueret. Erfaringerne fra disse tre vandværker viste alle en umiddelbar fjernelse, men at der efter en relativ kort periode på 3-6 måneder blev observeret et gennembrud af DMS. På baggrund af disse erfaringer bør GAC-materialet udskiftes ofte, og derfor er denne renseteknologi ikke vurderet økonomisk effektiv til at fjerne DMS. Hjørring vandselskab har påfyldt nyt GAC-materiale (Silcarbon K124) i eksisterende GAC-filtre på Bagterp vandværk. Erfaringerne tyder indtil videre på en forbedring fra tidligere anvendt GAC (AquaSorb CS), men det har ikke været muligt at indsamle konkrete data herom.

I forsøg på at optimere den utilstrækkelige fjernelse af DMS i traditionelle GAC-filtre har Teknologisk Institut sammen med Frederiksberg Forsyning og Hjørring Vandselskab undersøgt en række forskellige nye adsorbenter samt en blanding heraf i pilotskala på to vandværker (Jensen & Musovic, 2022). Resultaterne viste, at blødgøring som forbehandling ikke havde en effekt på fjernelsen af DMS med de undersøgte GAC-materialer. Pilotundersøgelserne viste desuden gennembrud af DMS i kolonnerne efter blot 27 dage, og at gennembruddet var uafhængig af startkoncentrationen af DMS i vandet (Jensen & Musovic, 2022). Samlet set har projektet indtil nu ikke identificeret nye adsorbenter, der kan fjerne DMS mere effektivt. Det har ikke været muligt at få yderligere kendskab til resultater eller erfaringer med de forskellige adsorbenter til fjernelse af DMS undersøgt hos Teknologisk Institut (DANVA, 2023a).

DTU Sustain har udført laboratorieundersøgelser med vand fra Skovmølleværket, Svendborg Forsyning for at afdække mulighederne for at fjerne DMS ved oxidation med ozon (O_3). Resultaterne viste, at DMS kan fjernes effektivt ved tilsætning af 1,5 mg O_3/L , men at det er forbundet med en lang kontakttid samt en høj risiko for dannelse af NDMA (Kaarsholm, 2019). Ved ozonering af 2,3 $\mu g/L$ DMS blev der målt en koncentration af NDMA på 0,9 $\mu g/L$ i vandet, og dermed produktion af kræftfremkaldende biprodukt, hvilket gør denne renseteknologi problematisk.

Fjernelse af DMS er desuden blevet undersøgt med forskellige AOP renseteknologier. Low-Pressure High-Output UV-Advanced Oxidation Process (UV-AOP) er blevet undersøgt i pilotskala i et samarbejde mellem EuroWater og WEDECO. Resultaterne viste, at DMS kan fjernes effektivt med en 84 % reduktion af startkoncentrationen (Rütting & Breda, 2022). Til sammenligning med BAM blev der observeret en lavere reduktion af DMS ved samme dosering af UV. I pilotundersøgelserne blev der samtidig målt en lille stigning i NO_2^- , men der blev ikke målt dannelse af NDMA ($<0,001 \mu g/L$) (Rütting & Breda, 2022).

En anden AOP med Vakuum-UV (VUV) er blevet undersøgt i forskellige danske M.Sc. projekter på Aalborg Universitet. Fjernelsen af DMS er undersøgt med et VUV-anlæg fra UltraAqua og forskellige typer drikkevand fx fra Middelfart og Esbjerg. Resultaterne viste, at ca. 90 % af DMS blev fjernet under en kontakttid på 10-30 min og ved en UV-dosis på 5.000-10.000 J/m^3 (kommunikation med UltraAqua, 2021). VUV bliver undersøgt nærmere i et nyt dansk projekt (VUDP, 2023), som skal dokumentere fjernelsen af både DMS, DPC, alachlor ESA og dimethachlor ESA. Indledende undersøgelser til dette projekt har vist, at DMS reduceres med 54 % gennem passage af VUV-anlægget, og at der ikke dannes nitrosaminer (Klausen, 2023).

AOP med H_2O_2/UV har været undersøgt i både laboratorie- og pilotskala i Danmark. I laboratorieforsøg på DTU Sustain med vand fra Skovmølleværket, Svendborg Forsyning er metoden med dosering af H_2O_2 og kviksølv mellemtryks-lamper blevet undersøgt ved forskellige doser af H_2O_2 og UV. Resultaterne viste, at 1 $\mu g/L$ DMS kan reduceres op til 70 %, afhængigt af dosis (Kaarsholm, 2020). Samtidig viste laboratorieundersøgelserne, at renseteknologien danner nitrit, og at dannelsen af nitrit falder med højere H_2O_2 -dosis. Insatech og DGE har udført indledende pilotforsøg med H_2O_2/UV renseteknologien på DTU Risø vandværk. Det mobile pilotanlæg var udstyret med et forfilter, da undersøgelserne blev udført direkte på råvand med 0,3-0,3 $\mu g/L$ DMS. Resultaterne viste, at

renseteknologien i pilotskala kunne fjerne op til 76 % af DMS, men at den sammenlignet med fx BAM og klorerede opløsningsmidler, krævede en højere dosis af H₂O₂ og UV (Bymose, Rahbek & Schouw, 2020).

Pilotforsøg med membranfiltrering på Dragør vandværk (HOFOR) har vist, at DMS kan fjernes effektivt med RO-membraner (Quinزانos & Hedegaard, 2020). Undersøgelser med varierende DMS-koncentrationer viste, at renseteknologien var robust og leverede en stabil vandkvalitet, hvor RO-membranen fjernede 84% ±8% af en given DMS-forurening. Da RO-membraner samtidig blødgør vandet (fra 25 dH til <1 dH) blev det estimeret, at en nødvendig bypass af vand for at undgå remineralisering vil medføre en maksimal fjernelse af DMS på 50-70 % af en given forurening (Quinزانos & Hedegaard, 2020).

Alternative renseteknologier som biologisk nedbrydning er blevet undersøgt i to danske projekter. Biologisk nedbrydning har ikke vist lovende resultater mht. fjernelse af DMS (Thomsen et al., 2021b). Undersøgelser foretaget på DTU Sustain observerede en mindre fjernelse af DMS i sandfiltre i relation til metanoxydation, men potentialet var ikke stort nok til at processen vurderes relevant i dansk vandbehandling. Lignende undersøgelser er blevet foretaget på Teknologisk Institut, men erfaringerne fra dette projekt er ikke tilgængelige (DANVA, 2023b).

Opsamlingen på danske erfaringer viste overordnet, at muligheden for at fjerne DMS via adsorption til aktivt kul er blevet undersøgt i adskillige projekter, og at det på denne baggrund er vurderet, at DMS ikke kan fjernes tilstrækkeligt kosteffektivt ved denne renseteknologi i dansk drikkevandsbehandling. Erfaringerne viser samtidig, at oxidationsprocesser potentielt kan fjerne DMS, men at der er behov for yderligere dokumentation fx af fjernelse og dannelse af biprodukter i pilot- og fuldskala. De danske erfaringer supplerer den tilgængelige viden indsamlet i litteraturstudiet, og resultaterne er i god overensstemmelse med vurderingen heri om mulighederne for at fjerne DMS med de forskellige renseteknologier.

Delkonklusioner: Erfaringsopsamling fra nyere danske undersøgelser

- **DMS er det eneste af de seks pesticidrester, der er blevet undersøgt** eksperimentelt i laboratorie- og pilotskala dansk drikkevandsbehandling.
- **Danske erfaringer bekræfter viden fra international litteratur** om mulighederne for at fjerne stoffet: at DMS ikke kan fjernes kosteffektivt med adsorption til **traditionel GAC**, men at DMS kan fjernes via kemisk oxidation eller RO-membranfiltrering.
- **Kemisk oxidation** ved tilsætning af ozon kan fjerne DMS, men at der samtidig dannes kræftfremkaldende NDMA, hvorfor denne renseteknologi ikke anses som relevant i dansk drikkevandsbehandling.
- Avanceret kemisk oxidation (UV-AOP, VUV eller UV/H₂O₂) kan fjerne DMS, men der er fortsat behov for at afdække afledte effekter i form af biprodukter og energiforbrug.
- **RO-membranfiltrering** kan fjerne DMS, men der er behov for at afdække afledte effekter i form af øget vandforbrug, udledningstilladelser og remineralisering.

6. Laboratorieforsøg med adsorption

Litteraturstudiet og erfaringsopsamlingen tydeliggjorde, at der foreligger meget begrænset viden om nedbrydningsprodukternes adsorptionsegenskaber og mulighederne for at fjerne dem med aktivt kul (Tabel 2 og Tabel 5). Specielt nedbrydningsprodukterne fra dimethachlor er dårligt beskrevet i tilgængelig videnskabelig litteratur. En standardiseret undersøgelse af stoffernes adsorptionsegenskaber vil derfor muliggøre sammenligning imellem ikke alene de nye nedbrydningsprodukter men også med andre og mere kendte stoffer som fx BAM, der kan fjernes effektivt med aktivt kul. Dette vil ultimativt styrke vurderingen af stoffernes rensesmuligheder ved adsorption til aktivt kul.

Laboratorieforsøg med adsorption er afrapporteret separat og i flere detaljer i Bilag 1: Laboratorieundersøgelser af adsorption (AP5). Nedenstående er et uddrag af denne delrapport.

6.1 Formål og metode

Formålet med disse undersøgelser var at bestemme adsorptionskapaciteten samt K_d -værdien, for de seks nye pesticidmetabolitter DMS,alachlor ESA,alachlor OA, dimethachlor ESA, CGA 369873 og CGA 373464 (gl.) samt at undersøge, om der er en betydelig forskel på adsorptionskapaciteten, samt K_d -værdien, for tre forskellige kultyper på markedet.

Der blev udført en række laboratorieundersøgelser opstillet som batchforsøg med tilsætning af nedbrydningsprodukter og forskellige kultyper (Tabel 6). I laboratorieforsøgene blev kulmaterialerne forbehandlet via nedknusning og kogning for at sikre en ensartet/homogen overflade og kornstørrelse (63-90 μm). Kulmaterialerne blev tilsat som suspenderet opløsning og doseret ud fra stoffernes teoretiske fordelingskoefficienter, således at en koncentration i vandfasen kunne bestemmes inden for den kemiske analyses måleområde (400 eller 40 mg-AC/l). Batchforsøgene blev udført som dobbeltbestemmelser (duplikater) under tre forskellige pesticid-koncentrationer (0,5 $\mu\text{g/l}$, 2 $\mu\text{g/l}$ og 5 $\mu\text{g/l}$). Der blev udtaget prøver efter 1 time, 1 døgn og 7 døgn. De målte ligevægtskoncentrationer i vandfasen blev anvendt til at estimere koncentrationen adsorberet til det aktive kulmateriale og dermed bestemme K_d -værdierne for nedbrydningsprodukterne.

Tabel 6: Oversigt over de tre undersøgte kultyper indhentet fra producent (leverandør) (Bilag 1).

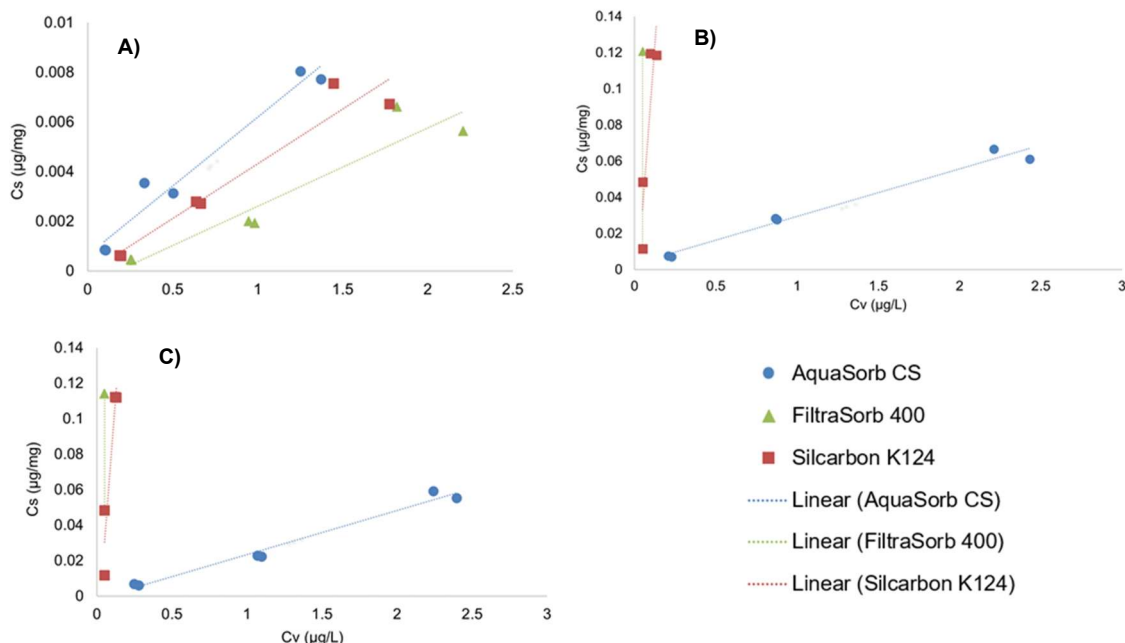
Kultype	Råmateriale	Leverandør	Kornstørrelse	Overfladeareal (m ² /g)	Densitet (kg/m ³)	Iodin-nummer (mg/g)
AquaSorb CS	Kokosnødskal	Jacobi Carbons	GAC	1050	510	Min. 1000
FiltraSorb 400	Bitumen	Chemviron	μGAC	-	-	Min. 1000
Silcarbon K124	Kokosnødskal	Silcarbon	GAC – 0,424-1,7 mm	1100	500 +/- 25	Min. 1050

6.2 Resultater

De målte koncentrationer af pesticidmetabolitter i vandfasen viste, at DMS var i ligevægt efter en relativ kort kontakttid på 1 time. Resultaterne pegede på, at ligevægtstiden afhænger af nedbrydningsproduktet, og at den generelt er længere for større molekyler. For tre af de undersøgte nedbrydningsprodukter (dimethachlor ESA, CGA 373464 (gl.) og CGA 369873) kunne der ikke bestemmes en ligevægt efter 7 dage. Alle forsøg viste lineær adsorptionsisotermer ($1/n = 1$), hvor K_d -værdien blev estimeret via hældningen på kurverne for de målte ligevægtskoncentrationer (Figur 2). Metode og databehandling er yderligere beskrevet i Bilag 1.

Resultaterne viste overordnet, at adsorptionen af DMS og CGA 373464 (gl.) til aktivt kul var markant lavere end adsorptionen af alle de øvrige metabolitter. Stofferens evne til at adsorbere til aktivt kul følger samme rangordning, som blev opstillet på baggrund af deres fysisk- kemiske stofegenskaber (Thomsen et al., 2021a). Resultaterne viste dog samtidig, at adsorptionsegenskaberne generelt

underestimeres ved brug af teoretiske fordelingskoefficienter til organisk stof i jord. Det betød, at flere af stofferne var fuldt adsorberet til det aktive kulmateriale under forsøgsopstillingen, og der kunne således ikke påvises koncentrationer af pesticidmetabolitter i vandfasen i alle adsorptions batchforsøg som fx for dimethachlor ESA. De estimerede K_d -værdier skal derfor tolkes som konservative estimater og tilskrives en større usikkerhed (Tabel 7).



Figur 2: Lineære adsorptionsisotemer fra batchforsøg med kultyperne AquaSorb CS, FiltraSorb 400 og Silcarbon K124 for stofferne A) DMS, B) Alachlor ESA og C) Alachlor OA (Bilag 1).

Tabel 7: K_d -værdier (L/kg) bestemt i adsorptionsisotermforsøg for metabolitter og kultyper (Bilag 1).						
Kultype	DMS	Dimethachlor ESA	Alachlor ESA	Alachlor OA	CGA 369873	CGA 373464 (gl.)
AquaSorb CS	7.600 ± 1.900	≥ 264.000 ¹⁾	312.000 ± 4.000	24.000 ± 3.000	22.000 ± 6.000 ³⁾	2.800 ⁵⁾
F400	2.300 ± 700	≥ 2.000.000 ¹⁾	≥ 2.413.000 ¹⁾	≥ 2.283.000 ¹⁾	≥ 77.000 ⁴⁾ ± 5.000	6.500 ³⁾ ± 5.000
Silcarbon K124	4.000 ± 800	≥ 1.100.000 ¹⁾	1.060.000 ²⁾ ± 253.000	704.000 ²⁾ ± 363.000	103.000 ⁴⁾ ± 18.000	5.600 ³⁾ ± 3.000

Noter:

- 1) Koncentration i vandet under kvantificeringsgrænsen efter 7 dage. Koncentrationen i vand (C_v) er sat til 0.05 µg/L da denne værdi ligger midt i mellem 0.0 og detektionsgrænsen på 0.1 µg/L. Værdien er bestemt ud fra højeste koncentration 5 µg/L (n=2).
- 2) Koncentration i vandet under kvantificeringsgrænsen efter 7 dage for 0,5 µg/L og 2 µg/L. Værdien bestemt ud fra højeste koncentration 5 µg/L (n=2).
- 3) Koncentration i vandet under kvantificeringsgrænsen efter 7 dage for 1 µg/L. Værdien bestemt ud fra 2 og 5 µg/L (n=4).
- 4) Koncentration i vandet under kvantificeringsgrænsen efter 7 dage for 1 µg/L og 2 µg/L. Værdien bestemt ud fra højeste koncentration 5 µg/L (n=2).
- 5) Koncentration i vandet efter 7 dage højere end startkoncentrationen undtagen én flaske. Værdien er baseret på denne flaske (n=1).

På baggrund af de estimerede K_d -værdier for de nye pesticidmetabolitter i laboratorieforsøgene kan stoffernes evne til at adsorbere til aktivt kul rangordnes således: DMS < CGA 373464 (gl.) < CGA 369873 < alachlor OA ≤ dimethachlor ESA ≤ alachlor ESA. Den laveste adsorption blev observeret for DMS. K_d -værdierne for DMS blev i batchforsøgene estimeret i samme størrelsesorden som tidligere undersøgelser inklusiv erfaringer fra fuldskala-undersøgelser (Schmidt & Brauch, 2008; Schliemann-Haug, 2019; Hedegaard, 2020). Adsorptionen var samtidig størst for nedbrydningsprodukterne til alachlor, hvor K_d -værdierne blev estimeret i omtrent samme størrelsesorden som for BAM og Atrazin (Clausen et al., 2003).

Sammenligning af K_d -værdierne bestemt for de forskellige kultyper viste, at adsorptionen af DMS var størst for kultypen AquaSorb CS. For de øvrige nedbrydningsprodukter viste samme kultype imidlertid den relativt laveste adsorption. Det var ikke muligt at skelne mellem adsorptionen af de to andre kulmaterialer (FiltraSorb F400 og Silcarbon K124) for de øvrige nedbrydningsprodukter.

De estimerede K_d -værdier og adsorptionskapaciteter i disse laboratorieundersøgelser understøtter, at DMS ikke kan fjernes kosteffektivt med aktivt kul, som det også er beskrevet i international litteratur og tilgængelige danske erfaringer (Afsnit 4. Litteraturstudie af internationale erfaringer og Afsnit 5. Opsamling på danske erfaringer). Samtidig viste undersøgelserne som noget helt nyt, at det forventes, at alachlor ESA, alachlor OA og dimethachlor ESA kan fjernes kosteffektivt med aktivt kul. Nedbrydningsprodukterne fra dimethachlor med undtagelse af dimethachlor ESA, havde noget lavere adsorptionskapaciteter, og det forventes derfor ikke, at de kan fjernes lige så kosteffektivt med aktivt kul som nedbrydningsprodukterne fra alachlor. Grundet udfordringer i forsøgsopstilling og en underestimering af K_d -værdien fra fysiske- kemiske stofegenskaber, kunne adsorptionsforsøgene dog ikke entydigt afdække, hvorvidt det er kosteffektivt at fjerne dimethachlor CGA 369873 med aktivt kul. Det sidste nedbrydningsprodukt fra dimethachlor, CGA 373464 (gl.) forventes ikke at kunne fjernes kosteffektivt med aktivt kul, da stoffets estimerede K_d -værdi er i samme størrelsesorden som DMS.

Delkonklusioner: Laboratorieforsøg med adsorption

- Nedbrydningsprodukterne fra **alachlor og dimethachlor har generelt set større K_d -værdier end DMS**, og vil derfor være lettere at fjerne via adsorption.
- På baggrund af de estimerede K_d -værdier forventes det, at **alachlor ESA, alachlor OA og dimethachlor ESA kan fjernes** med aktivt kul. Stoffernes K_d -værdier og adsorptionskapaciteter er i samme størrelsesorden som fx BAM og atrazin, der har vist kost-effektiv fjernelse via adsorption til aktivt kul.
- Det er uvist i hvilket omfang CGA 369873 kan fjernes kosteffektivt med aktivt kul, da de teoretiske K_d -værdier underestimerede deres adsorption. Men de estimerede K_d -værdier tyder på af stoffet ikke kan fjernes med GAC.
- På baggrund af de estimerede K_d -værdier forventes det, at **dimethachlor CGA 373464 (gl.) og DMS ikke kan fjernes** kosteffektivt ved adsorption til aktivt kul.
- **Kultypen har betydning for fjernelsen.** AquaSorb CS er potentielt bedre til adsorption af mindre molekyler som fx DMS hvorimod FiltraSorb 400 har vist en mere effektiv adsorption af større molekyler (de øvrige nedbrydningsprodukter).

7. Laboratorie- og pilotundersøgelser af aktivt kul og resiner til DMS

Da HOFOR i hovedstadsområdet er specielt udfordret af grundvandsforureningen med DMS, har projektet undersøgt muligheder for at fjerne netop DMS nærmere. På Hvidovre vandværk etablerede HOFOR tilbage i 1997 GAC-filtre for at fjerne pesticidnedbrydningsproduktet BAM. Efter fund af DMS på Hvidovre, blev kulmaterialet i GAC-filtrene udskiftet med henblik på at optimere fjernelsen af DMS. De første undersøgelser konkluderede imidlertid et relativt hurtigt gennembrud, hvorfor denne kultype blev vurderet utilstrækkelig til at fjerne DMS økonomisk effektivt. Beregningerne viste, at det ville kræve en øget opholdstid (fra 20 min til ca. 1 time) samt en hyppigere udskiftning af kulmaterialet (produktionspris fra 0,5 kr/m³ til 6-10 kr/m³) for at fjerne DMS med de eksisterende GAC-filtre (Hedegaard, 2020). Der er begrænset tilgængelig viden og erfaringer i videnskabelig litteratur om mulighederne for at fjerne DMS med adsorption til andre typer aktivt kul (Tabel 2). Det er derfor relevant at afdække, om andre kultyper kan fjerne DMS mere effektivt. Ny forskning har endvidere indikeret, at polymeriske resiner kan anvendes til at fjerne fx aminer, og dermed potentiel DMS.

Laboratorie- og pilotundersøgelser af aktivt kul og resiner til DMS er afrapporteret separat og i flere detaljer i Bilag 2: Pilotundersøgelser med ionbyttere/GAC/ μ GAC til at fjerne DMS (AP2). Nedenstående er et uddrag af denne delrapport.

7.1 Formål og metode

Formålet med disse undersøgelser var at afdække mulighederne for at fjerne DMS via adsorption ved at sammenligne den effektive fjernelse (K_d -værdier) på tværs af forskellige adsorbenter (Tabel 8) herunder forskellige typer aktivt kul (GAC, PAC og μ GAC) og polymeriske resiner (med og uden ionbytning). I laboratorieforsøg blev der udført indledende undersøgelser af PAC og resiner, og i denne forbindelse blev det undersøgt, om pH justering kan optimere fjernelsen af DMS. I et opfølgende laboratorieforsøg blev nye resiner og μ GAC undersøgt for at fjerne DMS. Derudover blev der udført pilotforsøg med kolonner opstillet på Hvidovre vandværk, hvor to resiner blev undersøgt til at fjerne DMS.

Tabel 8: Undersøgte produkter til fjernelse af DMS (Bilag 2).

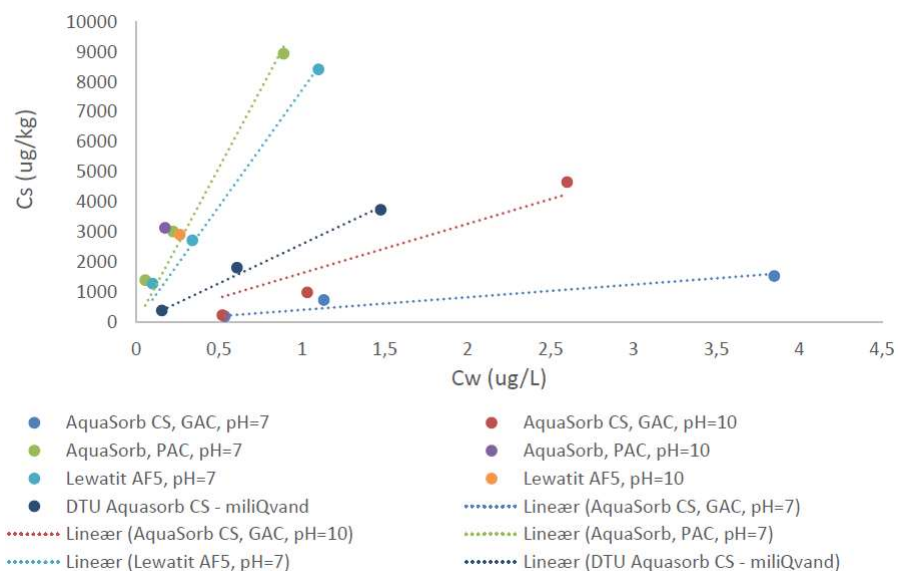
Leverandør	Aktivt kul			Resiner (uden ionbytning)	(Kat-)Ionbytter resiner
	GAC	μ GAC	PAC		
Wendt og Sørensen	AquaSorb CS	AquaSorb CS 30x60	AquaSorb CS 8X30	Resinex AD-3015	Resinex K-8H
		AquaSorb CX 30x60		Resinex AD-3004	
Krüger		Chemviron μ GAC			
Aquadan				PGW6002E	
				MN202	
Lanxess				Lewatit AF5	Lewatit Monoplus S 108

7.2 Resultater

Resultaterne fra laboratorie- og pilotundersøgelserne er præsenteret for hvert af de undersøgte kultyper og resiner, og K_d -værdierne er sammenlignet med tidligere undersøgelser af Aquasorb CS. Metode og resultater er yderligere beskrevet i Bilag 2.

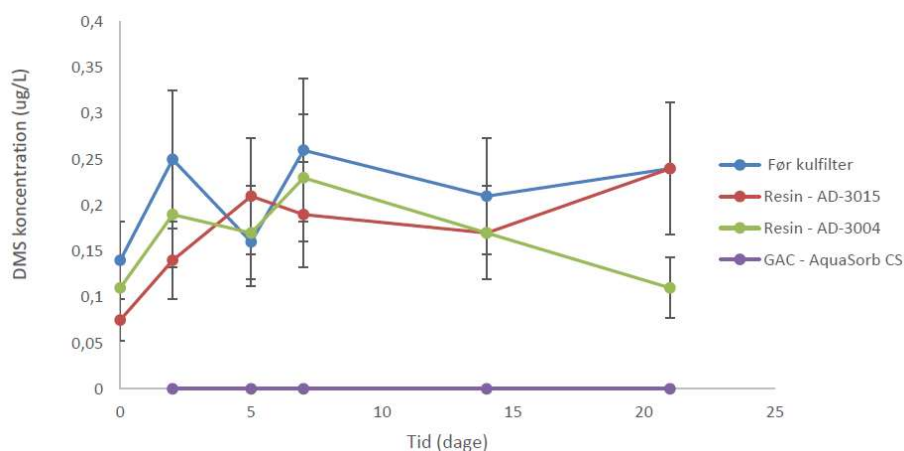
Aktivt kul De første indledende laboratorieforsøg viste, at den traditionelle GAC kultype (AquaSorb CS) har en lavere adsorptionskapacitet og K_d -værdi for at fjerne DMS sammenlignet med PAC og resiner (Figur 3). Adsorptionskoefficienten (K_d -værdien) for den undersøgte resin Lewatit AF5 var 18 gange større og den undersøgte PAC, AquaSorb 8x30, var 24 gange større end K_d -værdien for GAC. Derudover viste resultaterne, at en justering af pH fra 7 til 10 medførte en øget adsorption af DMS for alle de undersøgte adsorbenter (Figur 3). Laboratorieforsøgene blev foretaget på drikkevand med et naturligt indhold af organisk stof (NVOC). Derfor var det forventeligt, at adsorptionen var lavere

sammenlignet med tidligere undersøgelser fra DTU foretaget på Milli-Q vand (Schliemann-Haug, 2019). K_d -værdien var ca. 6 gang lavere i forsøgene med drikkevand sammenlignet med tidligere forsøg på DTU med Milli-Q vand. Samtidig var K_d -værdierne hele 18 gange sammenlignet med K_d -værdierne estimeret i standardiserede laboratorieforsøg med Milli-Q vand fra indeværende projekt.



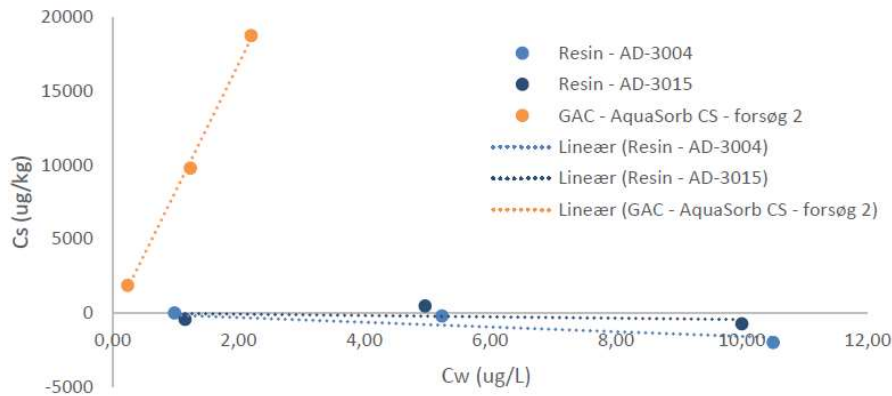
Figur 3: Adsorptionskoefficienter for de undersøgte produkter ved neutral og hævet pH (pH 7 og 10). Hvert punkt på kurverne repræsenterer den gennemsnitlige koncentration i vandfasen for triplikat/duplikat-flaskerne (C_w), og den tilsvarende koncentration i produktet (faste fase, C_s). For hvert datasæt er adsorptionskoefficienten beregnet som hældningskoefficienten for den lineære regression mellem datapunkterne. Resultater DTU AquaSorb CS er fra Schliemann-Haug, 2019 (Bilag 2).

Resiner På baggrund af de indledende resultater blev det besluttet at undersøge resiner til at fjerne DMS i pilotkolonner på Hvidovre vandværk. Da resinen Lewatit AF5, som viste gode adsorptionsegenskaber i laboratorieundersøgelserne ikke længere blev fremstillet, blev der i stedet udvalgt to nye polymeriske resiner Resinex AD-3015 og Resinex AD-3004. Der blev opstillet tre pilotkolonner en med hver resin og en tredje med den traditionelle GAC kultype, AquaSorb CS. Resultaterne viste, at disse to resiner ikke fjernede DMS, da DMS-koncentrationen i udløb fra kolonnen var omtrent den samme som i indløb (Figur 4). Til sammenligning fjernede GAC-kolonnen DMS fuldstændigt i hele forsøgsperioden på tre uger.



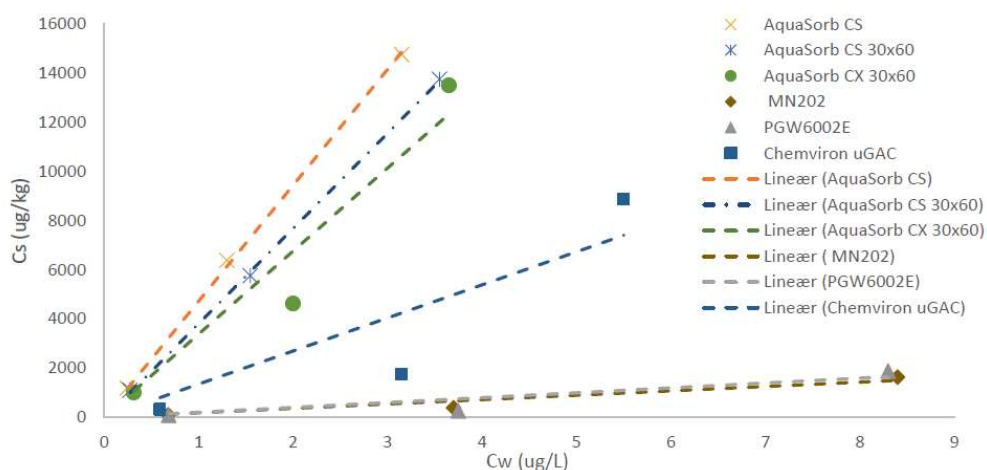
Figur 4: Koncentrationen af DMS før pilotkolonner (blå) på Hvidovre vandværk, efter pilotkolonner med polymeriske resiner, Resinex AD-3015 (rød) og Resinex AD-3004 (grøn), samt efter pilotkolonne med almindeligt GAC-kul (AquaSorb CS) (lilla) (Bilag 2).

Opfølgende laboratorieforsøg bekræftede, at de to undersøgte resiner (AD-3004 og AD-3015) ikke kan fjerne DMS (Figur 5). Laboratorieforsøgene målte ingen adsorption af DMS til de undersøgte resiner, da ligevægtskoncentrationen i vandfasen var lig den totale dosering af DMS.



Figur 5: Adsorptionskoefficienter for resin-produkterne Resinex AD-3004 og Resinex AD-3015, som også blev afprøvet i pilotkolonne, sammenholdt med resinet Lewatit AF5, der tidligere havde udvist fjernelsespotentialer. Hvert punkt på kurverne repræsenterer den gennemsnitlige koncentration i vandfasen for triplikat/duplikat-flaskerne (Cw), og den tilsvarende koncentration i produktet (faste fase, Cs) (Bilag 2).

μGAC Laboratorieforsøg med μGAC undersøgte endvidere tre forskellige μGAC kultyper AquaSorb CS 30x60, AquaSorb CX 30x60 og Chemviron μGAC. Da disse kultyper har en gennemsnitlig mindre kornstørrelse end traditionel GAC, er det forventeligt, at de vil have en højere adsorptionskapacitet. Resultaterne viste imidlertid ikke større adsorptionskoefficienter (K_d -værdier) for de undersøgte μGAC end for traditionel GAC. For de to μGAC kultyper hhv. AquaSorb CS og CX 30x60 var K_d -værdien omtrent den samme som ved traditionel GAC, og for Chemviron var K_d -værdien lavere.



Figur 6: Adsorptionskoefficienter for resin-produkterne MN202 og PGW6002E fra Aquarden, samt for almindeligt GAC-kul sammenholdt med forskellige μGAC-produkter, der har en mindre kornstørrelse (AquaSorb CS 30x60, AquaSorb CX 30x60 og Chemviron μGAC). Hvert punkt på kurverne repræsenterer den gennemsnitlige koncentration i vandfasen for triplikat/duplikat-flaskerne (Cw), og den tilsvarende koncentration i produktet (faste fase, Cs) (Bilag 2).

I laboratorieforsøgene med μGAC blev der også undersøgt to nye resiner PGW 60002E og MN202. Begge resiner viste en relativt lav adsorption af DMS med K_d -værdier betydeligt lavere end traditionel GAC (Figur 6).

Kationbytttere Laboratorieforsøg undersøgte endvidere to resiner med kationbytttere Lewatit Monoplus S108 og Resinex K-8H. Begge ionbytttere blev undersøgt under relativt høje koncentrationer på ca. 4 µg/L, og viste her ingen målbar fjernelse af DMS (Tabel 9). Den ene ionbytter blev undersøgt med lavere DMS-koncentrationer (0,6 og 1,4 µg/L). Her blev der målt et fald i pH fra 7,5 til 5,3 som resultat af H⁺ blev frigivet fra resinen under ionbytning, og DMS-koncentrationen blev reduceret med >90 % og ≥ 40 % fra hhv. 0,6 µg/L og 1,4 µg/L. I laboratorieforsøgene blev der på baggrund af disse reduktioner i DMS beregnet en fjernelseskapaletet for ionbytter resinen Lewatit Monoplus S108 på 0,14 µg/g.

Tabel 9: Fjernelse af DMS af forskellige ionbytttere, ved forskellige koncentrationer og doseringer (Bilag 2)

Koncentration	Antal flasker	Lewatit Monoplus S 108		Resinex K-8H	
		20 mL	100 mL	20 mL	100 mL
0,6	2	92%±1%	91%±1%	Ikke testet	
1,4	3	49%±5%	40%±2%	Ikke testet	
3,9	3	0%	0%	0 %	0 %

Sammenlignes alle K_d-værdier estimeret på tværs af forskellige kultyper og resiner, kan der ikke identificeres en oplagt adsorbent til effektivt at fjerne DMS (Tabel 10). De undersøgte µGAC kultyper viste ikke en øget adsorption af DMS i laboratorieforsøg. Det er dog muligt, at effekten af µGAC vil være målbar ved ændring af design fra batchforsøg til pilot-kolonner. En resin viste umiddelbart en forbedret adsorption af DMS, men denne er ikke længere tilgængelig på markedet. De øvrige resiner med eller uden ionbytning viste ikke en forbedret adsorption af DMS.

Tabel 10: K_d-værdier for fjernelse af DMS ved de undersøgte adsorbenter under givne testforhold (Bilag 2).

Adsorbent	Forsøg	DMS (µg/l)	pH	K _d -værdi (L/kg)	Kapacitet (µg/g)
GAC					
AquaSorb CS	Batch	0,6-4,9	7-7,6	421	
	Batch	0,6-4,9	>10	1641	
	Batch	0,7-9,1	7-7,6	4715	
	Batch	1,0-9,7	7-7,6	8379	
	Pilot	0,2	7	-	-
µGAC					
AquaSorb CS 30x60	Batch	0,7-9,1	7	3848	
AquaSorb CX 30x60	Batch	0,7-9,1	7	3377	
Chemviron µGAC	Batch	0,7-9,1	7	1345	
PAC					
AquaSorb CS 8X30	Batch	1, 5, 10	7	10309	
	Batch	1, 5, 10	>10	-	
Resiner					
Lewatit AF5	Batch	0,6-4,9	7	7725	
PGW6002E	Batch	0,7-9,1	7	198	
MN202	Batch	0,7-9,1	7	178	
Resinex AD-3015	Pilot	0,2	7	-	0
Resinex AD-3004	Pilot	0,2	7	-	0
Ionbytter resiner					
Resinex K-8H	Batch	3,9	5,4	-	-
Lewatit Monoplus S 108	Batch	0,6-3,9	5,4	-	0,14

Delkonklusioner: Laboratorie- og pilotundersøgelser af aktivt kul og resiner til at fjerne DMS

- Der er overordnet set **ikke identificeret nogen adsorbent**, der mere kosteffektivt end traditionelt GAC (Aquasorb CS) kan fjerne DMS.
- **Det er relevant at undersøge μ GAC** under realistiske, hydrauliske forhold for at afdække om der er fordele ved denne renseteknologi, da dette ikke er muligt af belyse gennem laboratorieforsøg i batch.
- **En polymerisk resin (Lewatit AF5) har udvist bedre fjernelseskapacitet**, men dette produkt er desværre gået ud af produktion. De øvrige resiner (Resinex AD-3004, Resinex AD-3015) og kationbyttere (MN202 og PGW6002E) har ikke vist kost-effektiv fjernelse af DMS i hverken laboratorie- eller pilotforsøg.
- Justering af **pH fra neutral 7 til pH > 10 kan i mindre grad øge adsorptionen af DMS** (faktor 4), men det vurderes ikke tilstrækkelig for en effektiv fjernelse eller relevant i dansk vandbehandling.

8. Pilot-test med AOP (UV/H₂O₂)

Som belyst i litteraturstudiet har hollandske undersøgelser vist, at AOP med UV/H₂O₂ kan reducere koncentrationen af DMS i grundvand (Hofman-Caris, Harmsen & Wols 2015). Tidligere danske undersøgelser af AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien – RemUVe® har vist lovende resultater i forhold til at fjerne DMS (Bymose, Rahbek, & Schouw, 2020). Det er imidlertid uvist, hvorvidt teknologien kan fjerne andre pesticidrester, og i hvilket omfang der dannes uønskede biprodukter i processen.

Pilot-test med AOP (UV/H₂O₂) er afrapporteret separat og i flere detaljer i Bilag 3: Pilot-test med AOP (AP3). Nedenstående er et uddrag af denne delrapport.

8.1 Formål og metode

Formålet med undersøgelser var at udføre et proof-of-concept med demonstration af AOP (UV/H₂O₂) – Remuve® teknologien, at vurdere robustheden overfor forskellige danske vandtyper samt at dokumentere renseteknologiens effektivitet, hvilket også inkluderer undersøgelser af, hvorvidt der dannes uønskede biprodukter.

Undersøgelserne havde følgende delmål:

- Kortlægge effekten af AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien i forhold til at fjerne DMS, alachlor ESA og dimethechlor ESA – Proof-of-concept.
- Undersøge dannelse af uønskede biprodukter gennem brug af både direkte analyser af kendte problemstoffer (target analyser) og afdækning af ukendte biprodukter (via non-target screening analyser).
- Vurdere robustheden overfor forskellige vandtyper.

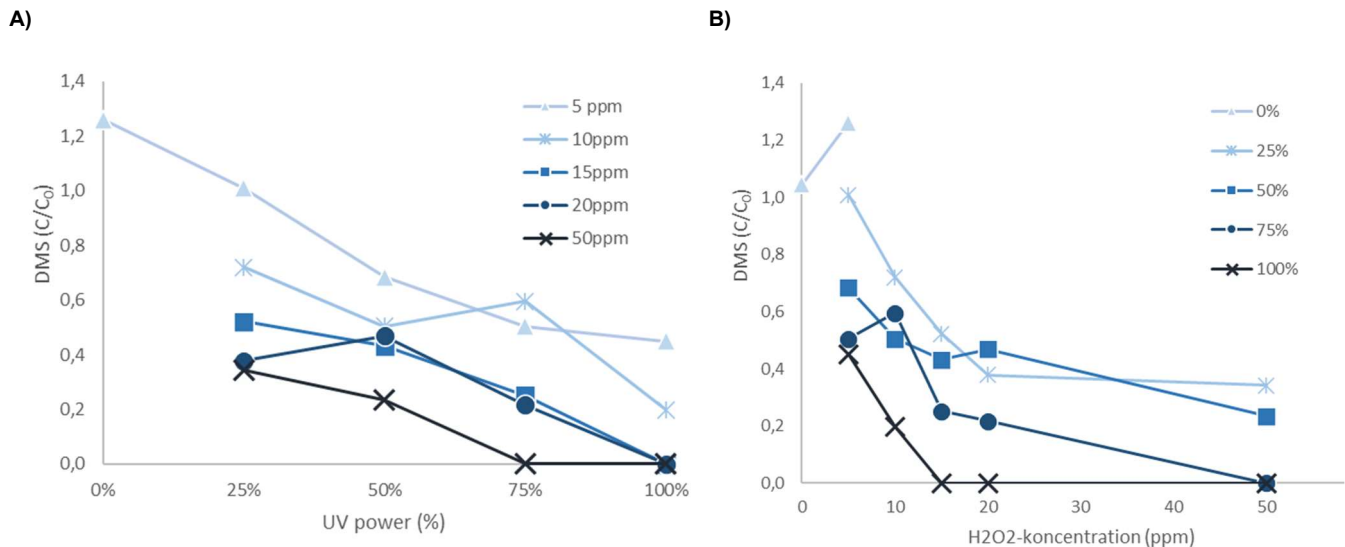
Der blev udført pilottest med AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien på fire forskellige lokaliteter hhv. tre vandværker og en kildeplads. På Pilegården vandværk, Femhøj vandværk og ved Solhøj kildeplads blev pilottestene udført fra en test-trailer designet til at rense 5 m³/t. Test-traileren bestod af H₂O₂-dosering gennem en membranpumpe og en mini-Coriolis masseflowcontroller, efterfulgt af en specialdesignet UV-reaktor med mellemtryks-lamper. På Bagsværd vandværk blev der udført pilottest med en semi-mobil test-container designet til at rense 2,5 m³/t. Test-containeren bestod af samme H₂O₂ og UV behandlingstrin, men blev den blev desuden udstyret med efterpoleringstrin i form af GAC/BAC-filtrering, hvilket blev undersøgt i et separat projekt, som ikke er afrapporteret i indeværende rapport. Pilottestene blev udført i perioden maj-juni 2021. På to lokaliteter (Pilegården og Femhøj) blev der foretaget supplerende pilottest i december 2021. Der blev tilrettelagt et prøvetagningsprogram for pesticidrester og dannelse af biprodukter ved en række forskellige kombinationer af H₂O₂ og UV-doseringer. En mindre delmængde af prøver blev desuden undersøgt for afledte effekter fra AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien i form af AOC (Assimilerbart Organisk Kulstof) og Non-target screening. Prøvetagningsplan og analyseprogram, samt beskrivelse af de fire lokaliteter er beskrevet yderligere i Bilag 3: Pilot-test med AOP (AP3).

8.2 Resultater

Pilottestene blev udført med naturligt forekommende koncentrationsniveauer af DMS, alachlor ESA og dimethachlor ESA på de forskellige lokaliteter. Resultaterne viste indledningsvist, at koncentrationerne af pesticidrester i indløbsvandet var lavere end forventet ($\leq 0,06 \mu\text{g/L}$). Dette betød ultimativt, at AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien ikke blev undersøgt fuld ud med hensyn kapacitet og optimering.

Overordnet blev DMS ($0,06 \mu\text{g/L}$) fjernet til under detektionsgrænsen ($0,01 \mu\text{g/L}$) med AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien (Figur 7). Dosering alene med H₂O₂ fjernede ikke DMS. H₂O₂-dosering i kombination med UV fik derimod koncentrationen af DMS til at falde. Resultaterne viste, at fjernelsen af DMS generelt steg ved øget dosering af H₂O₂ og UV. Ved en UV-dosering på 100 % ($0,9 \text{ KW/m}^3$) blev der observeret en fuld fjernelse af DMS ved H₂O₂-doseringer $\geq 15 \text{ ppm}$. Den optimale dosering for

en 75 % reduktion af indløbskoncentrationen (0,06 µg/L) blev vurderet til at være 15 ppm H₂O₂ og 75 % UV.



Figur 7: DMS-koncentration som funktion af UV-dosering (A) og H₂O₂-koncentration (B) efter AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien målt på Solhøj kildeplads. Hvor C/C₀ er en normaliseret koncentration (dvs. forhold mellem udløbskoncentration: C og indløbskoncentrationen: C₀) (Bilag 3).

DMS blev fjernet i pilottestene på alle tre lokaliteter med DMS i råvandet, og renseteknologien var således robust over for de undersøgte vandtyper. Optimeringen af H₂O₂ og UV-dosering for en effektiv fjernelse af DMS (75 % reduktion af indløbskoncentrationen) afhæng af vandkvaliteten herunder bl.a. af vandets UVT. Resultaterne indikerede desuden en tendens til, at en højere startkoncentration af DMS krævede en større energitilførsel for at fjerne DMS ved AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien, men dette skal undersøges nærmere (Tabel 11).

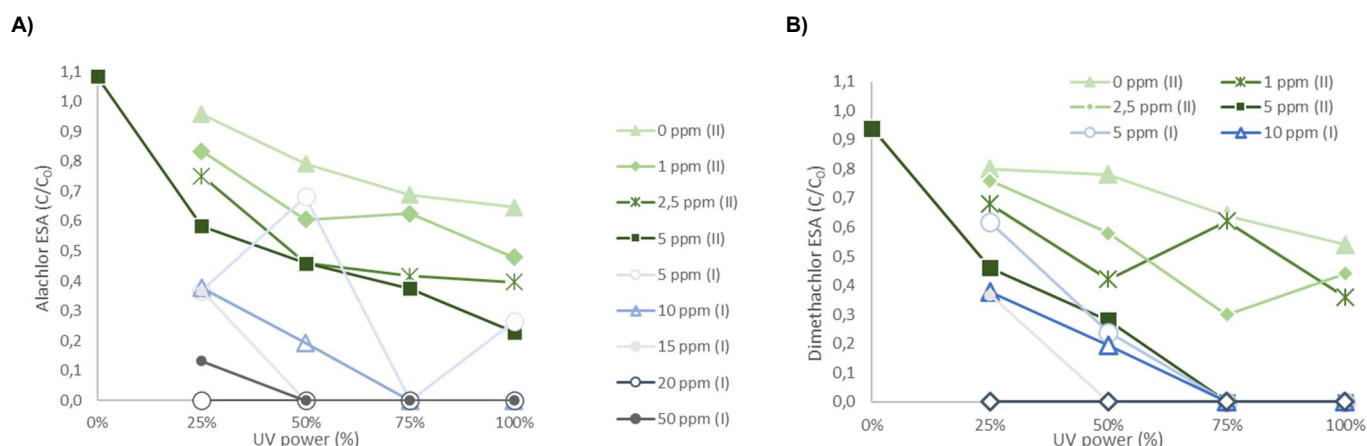
Tabel 11: Minimum dosering med AOP (UV/H₂O₂) for at fjerne DMS fra de undersøgte lokaliteter angivet med DMS-indløbskoncentration (udarbejdet på baggrund af resultater i Bilag 3).

Lokalitet	DMS Indløbskoncentration (µg/L)	Minimum behandling ¹⁾ (UV/H ₂ O ₂)
Solhøj Kildeplads	0,06-0,07	50 ppm/75% eller 15-20 ppm /100%
Bagsværd	0,01-0,02	5-50 ppm/50%
Femhøj (runde I)	0,01-0,02	≥5 ppm/25%
Femhøj (runde II)	0,023	≥5 ppm/100%

Noter:

- 1) For at opnå en DMS-udløbskoncentration under detektionsgrænsen (0,01 µg/L)

Resultater fra pilotforsøgene viste også, atalachlor ESA og dimethachlor ESA kan fjernes effektivt med AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien (Figur 8).



Figur 8: Pesticidkoncentrationen som funktion af UV-dosering efter AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien målt på for A) Alachlor ESA på Pilegaarden og B) Dimethachlor ESA på Femhøj. Hvor C/C₀ er en normaliseret koncentration (dvs. forhold mellem udløbskoncentration: C og indløbskoncentrationen: C₀) (Bilag 3).

Der er blevet målt lave koncentrationer af dimethachlor OA, CGA 62826 (nedbrydningsprodukt af metalaxyl) og dimethachlor CGA 369873 på Femhøj vandværk. Ingen af stofferne blev påvist i koncentrationer over detektionsgrænsen i udløbsvandet, hvorfor det blev konkluderet, at AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien har potentiale til at fjerne disse stoffer, men dette bør undersøges nærmere.

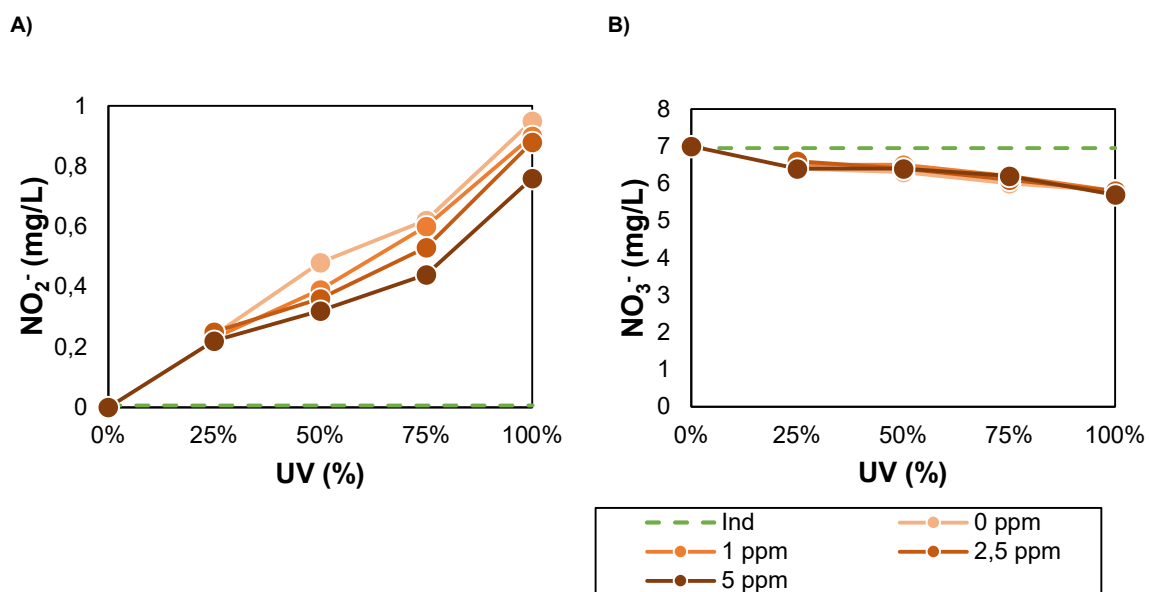
Vandets UV-Transmittans (UVT), som angiver hvor godt UV-lyset passerer igennem vandet, var afgørende for AOP (UV/H₂O₂) renseteknologiens effektivitet. Ved lavere UVT krævedes større UV-intensitet (og/eller kontakttid) for at opnå samme dosis og dermed effekt ved behandling. Således viste resultaterne, at det vil det være mere omkostningsfyldt at fjerne en given pesticidrest fra vand med en lavere UVT. I pilotforsøgene blev der identificeret dannelse af en række kendte biprodukter ved brug af AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien (Tabel 12).

Tabel 12: Afledte effekter af AOP (UV/ H₂O₂) renseteknologien herunder reduktion og dannelse af biprodukter, samt ingen effekt (uændret) for en række forskellige vandkvalitetsparametre (udarbejdet på baggrund af resultater præsenteret i Bilag 3).

Parameter	Reduceres	Dannes	Uændret	Kommentar
Tilstandsparametre				
pH			X	
Ledningsevne			X	
Turbiditet	X			Potentiel scavenger
Farve	X			Potentiel scavenger
UVT				
AOC		X		
Kemiske hovedbestanddele				
NVOC	X			Scavenger
Bromid			X	
Jern			X	Potentiel scavenger
Magnesium, Mg ²⁺			X	
Mangan, Mn ²⁺			X	Potentiel scavenger
Ammonium+ammoniak, NH ₄ ⁺		X		
Nitrit, NO ₂ ⁻		X		
Nitrat, NO ₃ ⁻			X	
Chlorid, Cl ⁻			X	Potentiel scavenger
Flourid, F ⁻			X	
Organiske mikroforureniger				

Trifluoreddikesyre, TFA			X	
Clordifluormethan			X	
Tetrachlorethylen	X			
Trichlorethylen, TCE	X			
PFAB			X	
Nitrosaminer		X		
THM			X	
Ukendte biprodukter	X	X		Non-target Screening
Pesticider og nedbrydningsprodukter				
DMS	X			
Alachlor ESA	X			
Dimethachlor ESA	X			

AOC-analyserne viste en tydelig tendens til at der i AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien dannes mere AOC og dermed medfører en øget risiko for mikrobiel eftervækst. Samtidig blev der observeret en dannelse af nitrit på samtlige af de undersøgte lokaliteter. Ved UV-doser over 25 % blev der målt nitritkoncentrationer over kvalitetskravet på 0,1 mg/L i udløbsvandet fra AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien (Figur 9). Generelt så nitritkoncentrationen ud til at stige med højere UV-dosis. Foruden dannelse af nitrit blev der observeret en stigning i koncentrationen af ammonium som resultat af AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien. Samtidig blev der målt et fald i koncentrationen af nitrat.



Figur 9. Koncentrationen af a) Nitrit (NO₂⁻) og B) Nitrat (NO₃⁻) som funktion af UV-doseringen ved forskellige doseringer af H₂O₂ på Femhøj Vandværk (Bilag 3).

Non-target screening fandt 105-413 stoffer i råvandet på de forskellige lokaliteter. Overordnet set blev en stor del af disse stoffer fjernet i AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien (53-37 % afhængigt af lokalitet samt H₂O₂ og UV-dosis). Det samlede antal af stoffer steg imidlertid som resultat af AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien, da flere nye stoffer blev dannet. Der blev fundet 87-189 biprodukter på de forskellige lokaliteter. Non-target analyserne viste samtidig, at kun 26 af de dannede biprodukter var ens på de undersøgte lokaliteter efter endt AOP (UV/H₂O₂) behandling. Resultaterne pegede således på, at biprodukter fra AOP (UV/H₂O₂) renseteknologi i stort omfang afhænger af hvilke stoffer, der er til stede i råvandet inden behandling. Af de i alt 890 stoffer fundet med NTS blev 48 stoffer identificeret. I råvandet blev der identificeret 30 stoffer, hvoraf 23 også var til stede efter AOP (UV/H₂O₂) behandling. Efter AOP (UV/H₂O₂) behandlingen blev yderligere 18 stoffer identificeret i

andet. De identificerede stoffer er nedbrydningsprodukter til pesticider, sødemidler (og deres nedbrydningsprodukter) samt nedbrydningsprodukter fra industrien. Den resultaterne fra non-target og suspekt screening er yderligere beskrevet og den komplette liste over identificerede stoffer kan findes i Bilag 3 og i Tisler, Tüchsen, & Christensen, 2022.

Resultaterne viste, at AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien kan fjerne DMS, alachlor ESA og dimethachlor ESA i de undersøgte koncentrationer. DMS var den pesticidrest, der krævede mest energi dvs. den højeste dosis af H₂O₂ og UV for at opnå en effektiv fjernelse (75 % reduktion af indløbskoncentrationen). DMS-koncentrationer over 0,02 µg/l kan kun fjernes fuldstændigt ved en kombination af 15 ppm H₂O₂ og 100 % UV eller 50 ppm og 75 % UV. Til sammenligning var dimethachlor ESA den pesticidrest, der krævede laveste dosis for fjernelse til under detektionsgrænsen på 0,01 µg/L. Her kunne 0,05 µg/L fjernes fuldstændigt (<0,01 µg/L) med 5 ppm H₂O₂ og 75 % UV. Fjernelsen af pesticidrester med AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien var overordnet set robust over for de undersøgte forskellige vandtyper, som dog alle var på den østlige del af Sjælland med lignende geologi og begrænset indhold af de undersøgte pesticidrester. Der er derfor behov for yderligere undersøgelser for at styrke denne konklusion ift. robusthed. AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien medførte dannelse af en række uønskede biprodukter i form af ammonium, nitrit, nitrosaminer, AOC samt ukendte nedbrydningsprodukter påvist ved suspekt og non-target analyse. På denne baggrund anbefales det at undersøge om implementering af biologisk aktive kulfiltre som efterpolering kan løse disse problemer. Derudover anbefales det at monitorere bromid/bromat, ammonium/nitrit, nitrosaminer samt AOC. I tilfælde af en vandkvalitet med lav UVT anbefales det desuden at undersøge mulighederne for optimering af vandbehandling forud for AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien.

Delkonklusioner: Pilotundersøgelser af AOP (UV/H₂O₂)

- AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien **kan fjerne de undersøgte pesticidrester** (DMS, alachlor ESA og dimethachlor ESA) effektivt i dansk vandbehandling.
- **DMS kræver en højere UV/H₂O₂ -dosis** for en effektiv fjernelse sammenlignet med alachlor ESA og dimethachlor ESA.
- AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien danner **biprodukter i form af ammonium, nitrit, nitrosaminer, AOC og ukendte miljøfremmede stoffer.**
- Non-target screening har fundet 87-189 stoffer i udløb fra AOP (UV/H₂O₂) behandling, heraf blev 41 stoffer identificeret.
- På baggrund af de identificerede afledte effekter anbefales det, at man undersøger implementering af **efterpolering fx i form af BAC efter AOP (UV/H₂O₂) renseteknologien.**

9. Oversigt over renseteknologier til at fjerne pesticidrester

I dette projekt er der indsamlet viden fra danske og internationale erfaringer med renseteknologier til at fjerne DMS og metabolitter fra alachlor og dimethachlor. Projektet har gjort dette både gennem et litteraturstudie og gennem udførelse af nye laboratorie- og pilotskalaundersøgelser med to forskellige renseteknologier. Resultaterne fra projektet er samlet i en tabel over renseteknologier til at fjerne nye pesticidrester (Tabel 13). Der er ikke identificeret en enkelt renseteknologi, som er eksperimentelt undersøgt og dokumenteret til at kunne fjerne alle de aktuelle pesticidrester kosteffektivt.

Tabel 13: Samlet overblik over renseteknologier til at fjerne DMS og metabolitter fra alachlor og dimethachlor baseret på resultater fra international litteraturstudie, danske erfaringer og nye laboratorieundersøgelser med adsorption, pilottest med kul og resiner samt AOP pilottest udført i dette projekt markeret med grøn.

Renseteknologi		Primære begrænsninger					
		DMS	Alachlor ESA	Alachlor OA	Dimethachlor ESA	Dimethachlor CGA 373464 og CGA 369873	
Adsorption	AC/GAC	-/+	+	+	+	-/+ ¹⁾	Hurtigt gennembrud og dermed hyppig udskiftning af kulfilter.
	PAC	o	+	+	(+)	(+)	Kullet kan ikke regenereres.
	µGAC	-/+	o	o	o	o	
	Resiner	-	(+)	(+)	(+)	(+)	
Membranfiltrering	NF	+	++	++	(++)	(++)	Vandspild og håndtering af spildevand. Kræver remineralisering af behandlet vand. Brug af kemisk antiscalant.
	RO	++	(++)	(++)	(++)	(++)	
	NF/RO m. bypass	+	(+)	(+)	(+)	(+)	Ved at indføre bypass vand, kan vandspildet nedbringes og remineralisering undgås. Bypass vand vil begrænse massefjernelsen (ca. 50 % ved danske vandtyper).
Kemisk oxidation	H ₂ O ₂ , KnMO ₄ , ClO ₂	-	(-)	(-)	(-)	(-)	
	Ozon	++	(++)	(++)	(++)	(++)	Dannelse af biprodukter, særligt det kræftfremkaldende stof N-Nitrosodimethylamin (NDMA), ved DMS fjernelse. Kræver derfor efterfølgende behandling med fx kulfilter.
	UV/H ₂ O ₂	+	+	(+)	+	(+)	Dannelsen af biprodukter, produktion af nitrit samt evt. bromat. Dannelse af biologisk let-omsætteligt kulstof (AOC). Overskud af H ₂ O ₂ . Kræver efterfølgende behandling med fx kulfilter.
Biologisk nedbrydning		-	o	o	o	o	Uvist om men forventeligt at der dannes uønskede biprodukter.
Elektrokemiske metoder		(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	Samme udfordringer med biprodukter som ved andre AOP. Mindre forbrug og overskud af H ₂ O ₂ , der efterfølgende skal fjernes.
Kombinationer af renseteknologier							
AOP UV/H₂O₂ efterfulgt af adsorption (BAC)		Adsorption reducerer biprodukter dannet under UV/H ₂ O ₂ , samt overskydende H ₂ O ₂ , og evt. reducerer pesticidrester					
PAC efterfulgt af GAC-filter		Højere fjernelse samt forlænger levetiden på GAC-filter (Gustafson et al., 2003)					

LPRO parallelt med GAC-filter	Undgår at re-mineralisere, forlænger levetiden på GAC-filter (Konradt et al., 2021)
Adsorption til resiner efterfulgt af PAC	Resiner reducerer primært NOM, samt evt. pesticider og PAC virker dermed mere effektivt til adsorption af pesticidrester (Humbert et al., 2008)

Forklaringer:

- + Dokumenteret fjernelse
- ++ Dokumenteret høj eller fuldstændig fjernelse
- dokumenteret ingen fjernelse
- /+ dokumenteret, at stoffet kan fjernes, men vurderes ikke at være kosteffektivt
 - o Ikke tilstrækkelig litteratur til at vurdere en potentiel fjernelse (der foreligger ingen erfaringer fra internationalt litteratur eller danske undersøgelser).
- () Forventning ud fra teoretisk vurdering baseret på tilgængelige data om stoffer med overordnet ens kemisk struktur, data om rensningsteknologier som bygger på samme princip, og/eller værdier som molvægt samt $\log K_{ow}$

Note:

- 1) Laboratorieundersøgelser af GAC sorption med CGA 373464 (gl.) [(2,6-Dimethylphenyl)(2-sulfoacetyl)amino]acetic acid sodium salt (CAS.nr.1196157-87-5, Stancode: 1897).

GAC er den mest undersøgte renseteknologi, og den eneste hvor der pt. foreligger viden om alle pesticidresterne. På baggrund af de tilgængelige danske og internationale erfaringer samt nye adsorptionsforsøg foretaget i dette projekt vurderes denne renseteknologi ikke at være kost-effektiv til at fjerne alle pesticidrester. Det kan imidlertid fortsat være relevant at indsamle mere og konkret dokumentation for, hvor ofte et givent GAC-materialet skal udskiftes, da renseteknologien overordnet set har mange fordele herunder, at den er nem i drift, har et lavt energi- og kemikalieforbrug, samt at den ikke danner uønskede biprodukter. Hvis flowet sænkes i almindelige GAC-filtre for at optimere adsorptionen, kan der potentielt opstå udfordringer med dannelse af nitrit, hvorfor denne justering ikke alene kan løse udfordringerne. Nye GAC-materialer og øvrige adsorbenter (herunder PAC/ μ GAC og resiner) kan potentielt gøre renseteknologien mere økonomisk effektiv, men der er pt. ikke identificeret relevante produkter på det danske marked.

På baggrund af projektets resultater er det vurderet, at membranfiltrering og kemisk oxidation enten via ozon eller UV/H₂O₂ er de tilgængelige renseteknologier, der pt. kan fjerne alle de undersøgte metabolitter økonomisk effektivt. Dog mangler der fortsat dokumentation for nogle pesticidrester, primært dimethachlor metabolitterne. Hvor membranfiltrering er forbundet med udfordringer i form af øget ressourceforbrug og håndtering af koncentrat (spildevand), er kemisk oxidation forbundet med håndtering af kemikalier og dannelse af uønskede biprodukter. For en retvisende og relevant sammenligning af de to renseteknologier, er der imidlertid derfor behov for en større dokumentation og kvantificering af fordele og ulemper. Derudover er der essentielt at inddrage andre og mere generelle vandforsyningsparametre, fx ved implementering af membranfiltrering er det nødvendigt at vurdere den tilgængelige vandressource, hvis forsynings sikkerheden skal opretholdes i takt med et øget vandspild.

Resultaterne tyder på, at det er relevant og nødvendigt at kombinere forskellige renseteknologier for at fjerne alle de nye pesticidrester økonomisk effektivt og uden uønskede afledte effekter og biprodukter. Fx at en AOP-renseteknologi kombineres med en efterpolering i form af biologisk aktive kulfiltre (BAC), som barriere for uønskede biprodukter, eller alternativt membranfiltrering, der kombineres parallelt med GAC, for at undgå remineralisering og samtidig forlænge levetiden af GAC-materialet (Tabel 13).

9.1 Diskussion

Da pesticidresterne først for nyligt er påvist i dansk grundvand og inkluderet i den obligatoriske boringskontrol, er viden om stofferne meget begrænset i branchen. Tilgængelig international litteratur og danske erfaringer om stofferne har da også vist, at der foreligger meget begrænset viden om mulighederne for at fjerne pesticidresterne. De tilgængelige undersøgelser har primært haft fokus på at vurdere muligheden for at fjerne stofferne, ved sammenligning af koncentrationer før og efter

behandling, og har i meget mindre grad haft til formål at indsamle og dokumentere afledte effekter så som dannelse af biprodukter, driftsomkostninger, miljømæssig bæredygtighed og arbejdsmiljø. Der er derfor foretaget en mere generel sammenligning af renseteknologierne baseret på resultaterne af indeværende projekt (Tabel 14). Oversigten er udarbejdet på baggrund af foreliggende viden indsamlet og genereret i projektet.

Tabel 14: Oversigt og kvalitativ sammenligning af forskellige tilgængelige rensningsteknologier til at fjerne pesticidrester (DMS og metabolitter tilalachlor og dimethachlor) i dansk drikkevandsbehandling. *Anvendelighed* angiver i hvilket omfang renseteknologien forventes at kunne fjerne stoffet, og *Stadie* angiver hvilket vidensniveau der ligger til grund for vurderingen af anvendelighed.

Renseteknologi	Anvendelighed	Stadie	Fordele	Ulemper	Økonomi	Bæredygtighed
Adsorption						
GAC	(DMS) Alachlor Dimethachlor	Fuldskala	Kendt teknologi Ingen dannelse af biprodukter	Hurtigt gennembrud ved DMS	Lave driftsomkostninger Hyppig udskiftning af kul ved DMS	Lavt energiforbrug Forbrug/regenerering af kul højt ved DMS
µGAC/PAC	Ukendt	Idé	Lavere hydraulisk opholdstid (end GAC) Ingen dannelse af biprodukter	Ændring af reaktor design	Lave driftsomkostninger	Regenerering af µGAC/forbrug af PAC
Membranfiltrering	DMS Alachlor Dimethachlor	Pilotskala	Kendt teknologi Fjerner samtlige forureninger Blødgøring af vandet	Potentiel afsmitning Begrænset reduktion % ved remineralisering Afskaffelse af koncentrat Udvidelse af bygningsareal Øget vandforbrug	Høje driftsomkostninger	Højt energiforbrug Forbrug af kemikalier Øget indvinding
Kemisk oxidation						
Ozon	DMS Alachlor Dimethachlor	Laboratorie/pilotskala	Kendt teknologi	Dannelse af biprodukter Håndtering af kemikalier	Mellem/lave driftsomkostninger	Stort forbrug af kemikalier
AOP (UV/H ₂ O ₂)	DMS Alachlor Dimethachlor	Pilotskala	Kendt teknologi	Dannelse af biprodukter Håndtering af kemikalier	Høje driftsomkostninger	Højt energiforbrug Stort forbrug af kemikalier
Alternative						
Biologisk	Ukendt	Laboratorie	Mulig total mineralisering af forurening	Teknologi ikke udviklet Dannelse af biprodukter ved delvis nedbrydning	Lave driftsomkostninger	Evt. forbrug af substrat Bio-reaktor
Elektrokemisk	Ukendt	Idé	Ingen dosering af kemikalier	Dannelse af biprodukter	Mellem/høje driftsomkostninger	Energiforbrug

Selvom langt de fleste renseteknologier i et vist omfang er undersøgt på pilotskala, er der begrænset viden om renseteknologiernes økonomi og bæredygtighed. Disse parametre er derfor kvalitativt estimeret ud fra en mere generel sammenligning på tværs af renseteknologierne og er ikke specifikt vurderet for hver enkelt pesticidrest.

Opsamling af muligheder for at fjerne nye pesticidrester har vist, at der overordnet mangler en standardisering af dataindsamlingen for at lave en fyldestgørende sammenligning af de forskellige renseteknologier. For den bedste sammenligning skal undersøgelser foretages i pilot- eller fuldskala under relevante danske drikkevandsforhold. Derudover er der brug for kvantificering af ressource- og energiforbrug så de samlede omkostninger ved renseteknologierne kan estimeres. Derudover er det nødvendigt at indsamle viden om renseteknologiernes robusthed under forskellige vandkvaliteter, samt at vurdere implementeringsmuligheder, drift og arbejdsforhold ved renseteknologierne.

Et andet centralt aspekt i en sammenligning af renseteknologierne er en grundig vurdering af deres afledte effekter i form af dannelse af biprodukter. På baggrund af teoretiske vurderinger af pesticidresterne og andre relevante stoffer i vandet kan der evt. udvikles et analyseprogram til at monitorere for stoffer, der kan dannes af renseteknologierne. Nye non-target analysemetoder kan også hjælpe med en kortlægning af biprodukter, som demonstreret i dette projekt. Dog er databehandlingen og fortolkningen af resultaterne omkostningsfulde. Alternativt kunne toksikologiske test som fx bioassay (genotoksicitet) anvendes i en sundhedsmæssig risikovurdering af vandet, før under og efter anvendelse af en given renseteknologi. Hvis en renseteknologi giver anledning til produktion af uønskede biprodukter, bør det undersøges om disse kan elimineres ved for- og/eller efterbehandling og i så fald om teknologien forsat er relevant.

10. Konklusion

Fra litteratur og erfaringer

Litteraturstudie af internationale erfaringer:

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:

- 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 ligeså 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 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:

- 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:

- 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 imidlertid 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):

- 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.
- 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.

Samlet overblik over renseteknologier for nye pesticidrester:

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 til alachlor og dimethachlor. Som renseteknologi er GAC velkendt og har generelt lave omkostninger, men som resultaterne i denne rapport konkluderer, at 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 flere af 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.

Referencer

Badawi, N., Karan, S., Haarder, E. B., Bollmann, U. E., Albers, C. N., Kørup, K. (2023). Ekstraordinær afrapportering af cyazofamid-test på VAP-marken i Jydeved inklusiv understøttende laboratorieforsøg. Monitoreringsperiode april 2020 til juni 2022. Varslingsystem for udvaskning af pesticider til grundvand. GEUS, De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland Afdeling for Geokemi og Aarhus Universitet, Institut for Agroøkologi.

Badriyha, B. N., Ravindran, V., Den, W., & Pirbazari, M. (2003). Bioadsorber efficiency, design, and performance forecasting for alachlor removal. *Water Research*, 37(17), 4051–4072.
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00266-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00266-5)

Balsby, I., & Jensen, N. (2018). Potentielle rensningsmuligheder for Desphenyl-chloridazon og N,N-Dimethylsulfamid fra drikkevand. Bacheloropgave: Ingeniørhøjskolen Aarhus Universitet.

Bethmann, D., Müller, U., & Baldauf, G. (2012). Spurenstoffentfernung aus weichen Brunnenwässern—Maximierung der Ausbeute und Minimierung der Einsatzmenge an Antiscalants beim Betrieb einer Umkehrosmoseanlage. *Kurzfassung des Abschlussberichtes*.

Brauch, H. (2009). Möglichkeiten und Grenzen der Entfernung von PSM Metaboliten. I Pflanzenschutzmittel-Metaboliten - Vorkommen und Bewertung (s. 60-69). Augsburg: Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU).

Bymose, M., Rahbek, R., & Schouw, M. (2020). Fjernelse af pesticider og chlorerede opløsningsmidler i vand med UV-H₂O₂ AOP. MUDP Rapport. Miljøstyrelsen 2020.

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. Miljøministeriet, Miljøstyrelsen. Miljøprojekt, 859. Digital ISBN 87-7972-980-0.

Cvetnic, M., Ukcic, S., Kusic, H., Bolanca, T., & Bozic, A. L. (2017). Photooxidative Degradation of Pesticides in Water; Response Surface Modeling Approach. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 20(1). <https://doi.org/10.1515/jaots-2016-0172>

DANVA (2023a). Identifikation af robust filtermateriale til effektiv reduktion af problematiske pesticidrester i drikkevand. Projektbeskrivelse på DANVAs hjemmeside. Link: <https://www.danva.dk/viden/vudp/projektuddelinger/identifikation-af-robust-filtermateriale-til-effektiv-reduktion-af-problematiske-pesticidrester-i-drikkevand/> (sidst besøgt: d. 24/8-2023).

DANVA (2023b). Pesticidfjernelse - Stimulering af co-metabolsk pesticidfjernelse i eksisterende sandfiltre på danske vandværker. Projektbeskrivelse på DANVAs hjemmeside. Link: <https://www.danva.dk/viden/vudp/projektuddelinger/pesticidfjernelse/> (sidst besøgt d. 24/8-23).

ECHA (2016). Regulation (EU) no. 528/2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products: Evaluation of active substances Assessment report Tolyfluanid. January 2016.

EFSA (2008). Conclusion on Pesticide Peer Review: Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance dimethachlor. Issued on 17 September 2008. EFSA Scientific Report (2008) 169, 1-111 Conclusion on the peer review of dimethachlor. European Food Safety Authority.

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>

Frick, E. A. and Dalton, M. S. (2007). Alachlor and Two Degradates of Alachlor in Ground And Surface Water, Southwestern Georgia And Adjacent Parts Of Alabama And Florida, 1993-2005. Proceedings of the 2007 Georgia Water Resources Conference, March 27-29, 2007, Athens, Georgia. Georgie Tech Library.

- Frederiksen, M. (2019). Transport og skæbne af pesticid/biocidmetabolitten DMS: Kobling mellem transport, sorption, kilder og spredning. Præsentation til ATV Vintermøde 2022 den 08-03-2022. Rambøll og DTU Miljø.
- Frederiksen, M., Albers, C. N., Mosthaf, K., Janniche, G. A. S., Tuxen, N., Kern-Jespersen, H., ... Bjerg, P. L. (2023). Long-term leaching through clayey till of N,N-dimethylsulfamide, a Persistent and Mobile Organic Compound (PMOC). *Journal of Contaminant Hydrology*, 257, 104218. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2023.104218>
- Gaid, K., Sauvignet, P., Cotte, C., & Decerle, D. (2019). Metolachlor and alachlor metabolites which treatments and how effective? *Eau, L'Industrie, Les Nuisances*, (423), 110–121.
- GEUS (2019). Forekomst af N,N-dimethylsulfamid (DMS) og 1,2,4-triazol i de almene vandværkers boringskontrol. GEUS-NOTAT nr.: 05-VA-19-01. Dato 28/2-2019. J.nr. GEUS: 014-00250. GEUS – Geokemisk Afdeling.
- Gustafson, D. I., Carr, K. H., Carson, D. B., Fuhrman, J. D., Hackett, A. G., Hoogheem, T. J., ... 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>
- Hedegaard, M. J., 2020, Vandbehandlingsmetoders effektivitet overfor DMS – forsøg med aktiv kulfiltrering på Hvidovre vandværk og membranfiltrering på Dragør vandværk. Abstrakt hentet: https://www.miljoeogressourcer.dk/filer/lix/5107/Mathilde_J__rgensen_Hedegaard__HOFOR.pdf
- Hladik, M. L., Roberts, A. L., & Bouwer, E. J. (2005). Removal of neutral chloroacetamide herbicide degradates during simulated unit processes for drinking water treatment. *Water Research*, 39(20), 5033–5044. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.008>
- Hofman-Caris, R., Harmsen, D., & Wols, B. (2015). Additional UV/H₂O₂ treatment for removal of polar organic micropollutants at Drinking water production site Heel. Nieuwegein: KWR - Watercycle Research Institute.
- Humbert, H., Gallard, H., Suty, H., & Croué, J. P. (2008). Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activated carbon (PAC). *Water Research*, 42(6-7), 1635–1643. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.012>
- Jensen, J. B., & Musovic, S. (2022). Identification of most efficient filtration materials for removal of problematic pesticides in drinking water. Abstrakt til Dansk Vand Konference 2022. Teknologisk Institut.
- Jung, Y. J., Kiso, Y., Adawih binti Othman, R. A., Ikeda, A., Nishimura, K., Min, K. S., ... Arijji, A. (2005). Rejection properties of aromatic pesticides with a hollow-fiber NF membrane. *Desalination*, 180(1-3), 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.087>
- Kaarsholm, K. (2019). Notat vedr. fjernelse af DMS ved behandling med ozon. DTU Miljø.
- Kaarsholm, K. (2020). UV/H₂O₂ behandling for DMS i vand fra Skovmølleværket. DTU Miljø.
- Klausen, M. M. (2023). Kemikaliefri Vakuump-UV baseret avanceret oxidation til fjernelse af miljøfremmede stoffer i vand – muligheder og udfordringer: Eksempler fra drikkevand og spildevand, og indledende data på PFAS nedbrydning(ARP). Præsentation til ATV møde d. 20. april 2023. Link: <https://www.atv-jord-grundvand.dk/wp-content/uploads/2023/04/Moede-02-23-Morten-Moeller-Klausen-Kemikaliefri-vakuump-UV-baseret-oxidation.pdf> (sidst besøgt: 24/8-23).
- Klüpfel, A. (2012). Nanofiltration bei der Aufbereitung von Trink- und Schwimmbeckenwasser - Foulingmechanismen und Rückhalt anthropogener Kontaminanten (Dissertation). Karlsruhe: Schriftenreihe des Lehrstuhls für Wasserchemie und Wassertechnologie und der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT); Harald Horn.

- Konradt, N., Kuhlen, J. G., Rohns, H. P., Schmitt, B., Fischer, U., Binder, T., ... Panglisch, S. (2021). Removal of trace organic contaminants by parallel operation of reverse osmosis and granular activated carbon for drinking water treatment. *Membranes*, 11(1), 1–18. <https://doi.org/10.3390/membranes11010033>
- Kyriakopoulos, G. L., & Doulia, D. (2007). Morphology of polymeric resins in adsorption of organic pesticides. *Fresenius Environmental Bulletin*, 16(7), 731–734.
- Kyriakopoulos, G., Hourdakakis, A., & Doulia, D. (2003). Adsorption of pesticides on resins. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 38(2), 157–168. <https://doi.org/10.1081/PFC-120018446>.
- Lambert, C. (2016). Chloroacetamide Herbicides. *Bioactive Carboxylic Compound Classes: Pharmaceuticals and Agrochemicals*. John Wiley & Sons, Ltd, Hoboken, NJ (2016), pp. 293-302.
- Lipp, P., Sacher, F., & Baldauf, G. (2010). Removal of organic micro-pollutants during drinking water treatment by nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination and Water Treatment*, 13(1-3), 226–237. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1063>
- Mackay, D., Shiu, W. Y., & Ma, K. C. (1997). *Illustrated handbook of physical-chemical properties of environmental fate for organic chemicals (Vol. 5)*. CRC press.
- Mangiapan, S., Benfenati, E., Grasso, P., Terreni, M., Pregolato, M., Pagani, G., & Barcelo, D. (1997). Metabolites of alachlor in water: Identification by mass spectrometry and chemical synthesis. *Environmental Science and Technology*, 31(12), 3637–3646. <https://doi.org/10.1021/es970380x>
- Miljøministeriet (2023a). Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg, BEK nr 1023 af 29/06/2023, Drikkevandsbekendtgørelsen. <https://www.retsinformation.dk/eli/ta/2023/1023>
- Miljøstyrelsen (2018). Notat. Screening for N,N-dimethylsulfamid (CAS nr 3984143) - nedbrydningsprodukt fra tolylfluorid (CAS nr 731271) - i grundvandsovervågningen.
- Miljøstyrelsen (2020a). Fagligt notat om resultater af massescreening 2019. Den 17. februar 2020. Revideret den 13. marts 2020. Miljø- og Fødevareministeriet.
- Miljøstyrelsen (2020b). Notat: CGA 373464 – Nedbrydningsprodukt af Dimethachlor. Den 10. november 2020. Miljø- og Fødevareministeriet.
- Miljøstyrelsen (2023). Miljøstyrelsen tilbagekalder godkendelse af 3 produkter med cyazofamid. Nyhed på Miljøstyrelsens hjemmeside den 01/02-2023. link: <https://mst.dk/service/nyheder/nyhedsarkiv/2023/feb/miljoestyrelsen-tilbagekalder-godkendelser-af-3-produkter-med-cyazofamid/> (sidst besøgt d. 24/8-2023).
- Miltner, R., C. Fronk, AND T. Speth. (1987). Removal of Alachlor from Drinking Water. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/600/D-87/124 (NTIS PB87181087), 1987.
- Molnar Jazić, J., Đurkić, T., Bašić, B., Watson, M., Apostolović, T., Tubić, A., & Agbaba, J. (2020). Degradation of a chloroacetanilide herbicide in natural waters using UV activated hydrogen peroxide, persulfate and peroxymonosulfate processes. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 6(10), 2800–2815. <https://doi.org/10.1039/d0ew00358a>
- Nielsen, A. K., Tsitonaki, K., Roost, S., & Andersen, A. (2022). Erfaringsopsamling med fokus på viden om kendte stoffer. Projektnr.: 3642000053. Udarbejdet af WSP Danmark for InSa-Drikkevand.
- Pérez, M. H., Vega, L. P., Zúñiga-Benítez, H., & Peñuela, G. A. (2018). Comparative Degradation of Alachlor Using Photocatalysis and Photo-Fenton. *Water, Air, and Soil Pollution*, 229(11), 346. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3996-6>
- Pesticide Properties DataBase (PPDB): Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D. and Green, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4): 1050-1064. DOI: 10.1080/10807039.2015.1133242

Pipi, A. R. F., De Andrade, A. R., Brillas, E., & Sirés, I. (2014). Total removal of alachlor from water by electrochemical processes. *Separation and Purification Technology*, 132, 674–683.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.022>

Quinzanos, S., & Hedegaard, M. (2020). Afrapportering af pilotforsøg med omvendt osmose på Dragør Vandværk. HOFOR.

Rüting, S. & Breda, I. (2022). An Answer to DMS removal from groundwater in drinking water applications – a collaboration-based solution. Præsentation ved Dansk Vand Konference 2022. Wedoco & Eurowater.

Schliemann-Haug, M. A. (2019). Treatment of polar organic micropollutants in drinking water: Investigation of N,N-DMS removal by activated carbon. Rapport fra specialkursus DTU Sustain.

Schmidt, C. K., & 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 and Technology*, 42(17), 6340–6346. <https://doi.org/10.1021/es7030467>

Słaba, M., Różalska, S., Bernat, P., Szewczyk, R., Piatek, M. A., & Długoński, J. (2015). Efficient alachlor degradation by the filamentous fungus *Paecilomyces marquandii* with simultaneous oxidative stress reduction. *Bioresource Technology*, 197, 404–409.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.045>

TGSC Information System (no date). Hjemmeside:
<http://www.thegoodscentscompany.com/episys/ep1080301.html> (sidst besøgt: den 5. oktober 2021).

Thomsen, A. H., Kisbye-Bovin, E., Truelsen, S. F., Baun, A. and Albrechtsen, H.-J. (2021)a. Rensningsmuligheder for pesticider - med fokus på aktivt kul og membraner. Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 53. Oktober 2021.

Thomsen, A. H., Kisbye-Bovin, E., Goonesekera, E. M., Vesterlund, C. S., Boe-Hansen, R., & Albrechtsen, H.-J. (2021)b. Undersøgelse af mikrobiologisk nedbrydning af Desphenyl-chloridazon (DPC), og N,N-dimethylsulfamid (DMS) på vandværker – Baseret på metanoxydation. Dansk Vand- og Spildevandsforening - DANVA.

Thorling, L., Ditlefsen, C., Ernsten, V., Hansen, B., Johnsen, A.R., & Trolborg, 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. & Trolborg, L. (2021). Grundvand. Status og udvikling 1989–2020. Teknisk rapport, GEUS 2021.

Tisler, S., Tüchsen, P. L., & Christensen, J. H. (2022). Non-target screening of micropollutants and transformation products for assessing AOP-BAC treatment in groundwater. *Environmental Pollution*, 309, 119758. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119758>

USEPA (1998). EPA R.E.D. FACTS: Alachlor. EPA-738-F-98-018. December 1998. Prevention, Pesticides and Toxic Substances. United States Environmental Protection Agency.

VUDP (2023). Kemikaliefri oxidationsteknologi - Kemikaliefri Vakuum-UV oxidationsteknologi til fjernelse af pesticidrester i drikkevand. Projektbeskrivelse på VUDPs hjemmeside. Link: <https://vudp.dk/projekter/kemikaliefri-oxidationsteknologi.aspx> (sidst besøgt: d. 24/8-2023).

Wagner, F. B., Rebsdorf, M. L., Hedegaard, M. H., Lopato, L., Nielsen, P. B. & Kristensen, J. B. (2021). HOFOR A/S Værket ved Islevdal – gennemgang af teknologier for DMS rensning. Intern rapport til HOFOR. Juni 2021.

Wardenier, N., Gorbanev, Y., Van Moer, I., Nikiforov, A., Van Hulle, S. W. H., Surmont, P., ... Vanraes, P. (2019). Removal of alachlor in water by non-thermal plasma: Reactive species and pathways in batch and continuous process. *Water Research*, 161, 549–559.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.022>

Wols, B. A., & Hofman-Caris, C. H. M. (2012). Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Research*, 46(9), 2815–2827. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.036>

Yang, H., Yang, L., Hu, Z., Liu, H., Pang, H., & Yi, B. (2015). General transformation law of chlorinated acetanilide herbicides by reactive oxidative species (ROSs) during photocatalytic process. *Journal of Water Process Engineering*, 8, e66–e74. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.11.009>

Yang, L., Li, M., Li, W., Jiang, Y., & Qiang, Z. (2018). Bench- and pilot-scale studies on the removal of pesticides from water by VUV/UV process. *Chemical Engineering Journal*, 342, 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.075>

Zablotowicz, R. M., Hoagland, R. E., Locke, M. A., & Hickey, W. J. (1995). Glutathione-S-Transferase Activity and Metabolism of Glutathione Conjugates by Rhizosphere Bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 61(3), 1054–1060. <https://doi.org/10.1128/AEM.61.3.1054-1060.1995>

Zhang, J., & Hofmann, R. (2012). Control of emerging contaminants by granular activated carbon. *Water Quality Technology Conference and Exposition 2012*.

Bilag

Bilag 1: Laboratorieundersøgelser af adsorption (AP5)

Hummelshøj, T. F., Schliemann-Haug, M. A. M. & Albrechtsen, H-J. (2023). Laboratorieundersøgelse af GAC sorption - Sorption af 6 pesticidmetabolitter til Aquasorp CS, Silcarbon K124 og FiltraSorb 400. Delrapport AP5 i VUDP-Projekt: Renseteknologier for nye pesticidrester (DMS og metabolitter fraalachlor og dimethachlor) på vandværker.

Bilag 2: Pilotundersøgelser med ionbyttere/GAC/ μ GAC til at fjerne DMS (AP2)

Hedegaard, M. J. & Clausen, L. (2023). Laboratorie- og pilotundersøgelser af aktivt kul og resiner til sorption af DMS. Delrapport AP2 i VUDP-Projekt: Renseteknologier for nye pesticidrester (DMS og metabolitter fraalachlor og dimethachlor) på vandværker.

Bilag 3: Pilot-test med AOP (AP3)

Tüchsen, P. L., Schliemann-Haug, M. A. M., Thomsen, A. H., Ronny Rahbek, Clausen, L., Hedegaard, M. J., Boe-Hansen, R., Hummelshøj, T. F. & Albrechtsen, H-J. (2023). Pilot-test af avanceret kemisk oxidation med UV og H_2O_2 til fjernelse af pesticidmetabolitter. Delrapport AP3 i VUDP-projekt: Renseteknologier for nye pesticidrester (DMS og metabolitter fraalachlor og dimethachlor) på vandværker.

Bilag 4: Overblik over nyeste danske erfaringer (AP4)

Tabel 5B.1: Oversigt over nyligt afsluttede eller igangværende danske projekter og undersøgelser om **renseteknologier for pesticidrester** i løbet af projektperioden for indeværende projekt (2020-2022).

Projekt	Stof	Skala	Hvor/hvem	Tidsperiode	Finansiering	Status
Membranfiltrering (RO)	DMS, bentazon, CGA108906, CGA62826, metribuzin, PFSA	Pilotforsøg	Dragør vandværk/HOFOR	Juni 2019 - juni 2020		Intern HOFOR
Rensemogigheder for pesticider - med fokus på aktivt kul og membraner	DMS, Alachlor ESA, Dimethachlor ESA, CGA 369873, CGA 373464	Teoretisk/litteratur	DTU	2021	Miljøstyrelsen	Rapport tilgængelig via Miljøstyrelsens hjemmeside.
Ozon + UV/H ₂ O ₂	DMS	Laboratorietest	DTU (Camilla Kaarsholm), Svendborg Forsyning	2020		Intern DTU og Svendborg Forsyning.
UV/H ₂ O ₂	DMS	Pilotforsøg	Region Sjællands- og Københavns afværganlæg, Risø, SK Forsyning, Insatech/DGE	2020	MUDP	Rapport tilgængelig via Miljøstyrelsens hjemmeside.
Belastningsforsøg UV/H ₂ O ₂	DMS, Alachlor ESA, Dimethachlor ESA, TFA	Pilotforsøg	Femhøj Vandværk, Bagsværd, Pilegården, Solhøj Kildeplads, Novafos, DTU, HOFOR, Krüger	2021-2022	VTU (MUDP-restmidler)	?
VUV	Pesticidrester	Laboratorie/pilotforsøg	Ultraaqua, HOFOR og DTU Sustain	2022- 2024	VUDP	Nyt VUDP projekt
VUV	DMS + andre stoffer?	Laboratorie	Middelfart (drikkevand fra Esbjerg), Ultraaqua	?		?
Mikrobiologisk nedbrydning af DPC via co-metabolisme (MOB)	DPC (DMS)	Laboratorie	Danske vandværker/DTU	2020-2021	VUDP	Rapport tilgængelig via DANVAs hjemmeside.
Bakteriel omsætning af pesticider i sandfiltre (CO-metabolisme med MOB og AOB)	DMS, DPC og CTA	Laboratorie samt pilot test hos Hjørring Vandsekskab og VERDO	Hjørring Vandsekskab, VERDO Vand, TREFOR, Forsyning Frederikshavn, Teknologisk Institut	okt. 2019 - sep. 2021	VUDP	?
Co-metabolisme	?	?	Teknologisk institut	?	MUDP	?
Den Trojanske Hest	?	?	Herning Vand, Furesø Vandforsyning, KemicWater, KU, DTU, (MEMBIO), Teknologisk institut	4 år	Innovationsfonden	?

Table 5B.2: Oversigt over nyligt afsluttede eller igangværende danske projekter og undersøgelser **om absorptions til at fjerne pesticidrester** i løbet af projektperioden for indeværende projekt (2020-2022).

Projekt	Kultype	Producent/ leverandør	Skala	Hvor/Hvem	Resultater/noter	Finansiering	Status
GAC filter Hvidovre vandværk	AquaSorb CS	Wendt og Sørensen	Fuldskala	Hvidovre/HOFOR	Dårlig tilbageholdelse af DMS		Intern HOFOR
GAC-Filter Novafos	AquaSorb CS	-	Fuldskala	Bagsværd/Novafos	Effekt af kulfilter opbrugt ift. DMS		Mail-korrespondance med Novafos
GAC-filter Hjørring (før 2020)	AquaSorb	Jacobi Carbon	Fuldskala	Hjørring Vandselskab	Dårlig tilbageholdelse af DMS		Kommunikation med Hjørring Vandselskab
GAC-filter Hjørring (nyt filtermateriale)	Silcarbon K124	Silcarbon, Provag (dansk agentur for tyske Silcarbon)	Fuldskala	Hjørring Vandselskab	3/4 filtre med Silcarbon. Ingen gennembrud af DMS i oktober. Markant bedre ift. DMS (testet af Teknologisk institut)		Kommunikation med Hjørring Vandselskab
Forsøg HOFOR	Chemviron (µGAC)	Chemviron	Laboratorie /Pilot	Hvidovre/HOFOR	-	VTU (MUDP-restmidler)	Intern HOFOR
Forsøg HOFOR	Resin: PGW6002E, MN202	Aquarden	Laboratorie	Hvidovre/HOFOR	Ingen potentiel kost effektiv fjernelse af DMS - Problemer med forbehandlingen af resinerne	VUDP	Notat fra Mathilde HOFOR med forsøgsopstilling. Ingen resultater
Laboratorieforsøg med GAC	AquaSorb CS, Silhorko AC	AquaSorb CS (GAC filter Hvidovre), Silhorko AC	Laboratorie	DTU/Manuela Schliemann-Haug	Ingen potentiel kost effektiv fjernelse af DMS (K _d -værdier 2227-2496 (L/kg))		Rapport specialkursus DTU Sustain
Aktivt kul i decentral kulfiltre	FilterSorb 400	Chemviron (Calgon)	Pilotestet	Din Forsyning	Hurtigt gennembrud af DMS (Data fra VandCenter Syd)		Mail-korrespondance NIRAS
Identifikation af robust filtermateriale til effektiv reduktion af problematiske pesticidrester i drikkevand	Silcarbon	Silcarbon	Pilotestet	Hjørring/Frederiksberg/ Kemic Vandrens A/C/Teknologisk Institut	Lovende resultater	VUDP	Resultater forventes delt via DANVAs hjemmeside
Test af kultyper (Bachelor projekt)	AquaSorb CS, AquaSorb 2000, Silhorko-Eurowater A/SW, Filtersorp 400, HPC Series MAXX 830	-	Laboratorie	TREFOR/Bachelor projekt Aarhus Universitet (Ida Balsby og Niels Jensen)	Dårlig fjernelse af DMS (MAXX 830 signifikant højere og ACFWT signifikant lavere)		Rapport bachelorprojekt VIA College