

Fjernelse af pesticider i drikkevandsbehandling

Meget grundvand er forurenet med pesticider og pesticidmetabolitter, og hyppigheden af fund øges. Det er derfor en stigende udfordring for vandforsyningerne at finde tilstrækkelige mængder rent vand, og derfor undersøges mulighederne for at fjerne pesticider i drikkevandsbehandlingen.

HANS-JØRGEN ALBRECHTSEN

Pesticidforurening

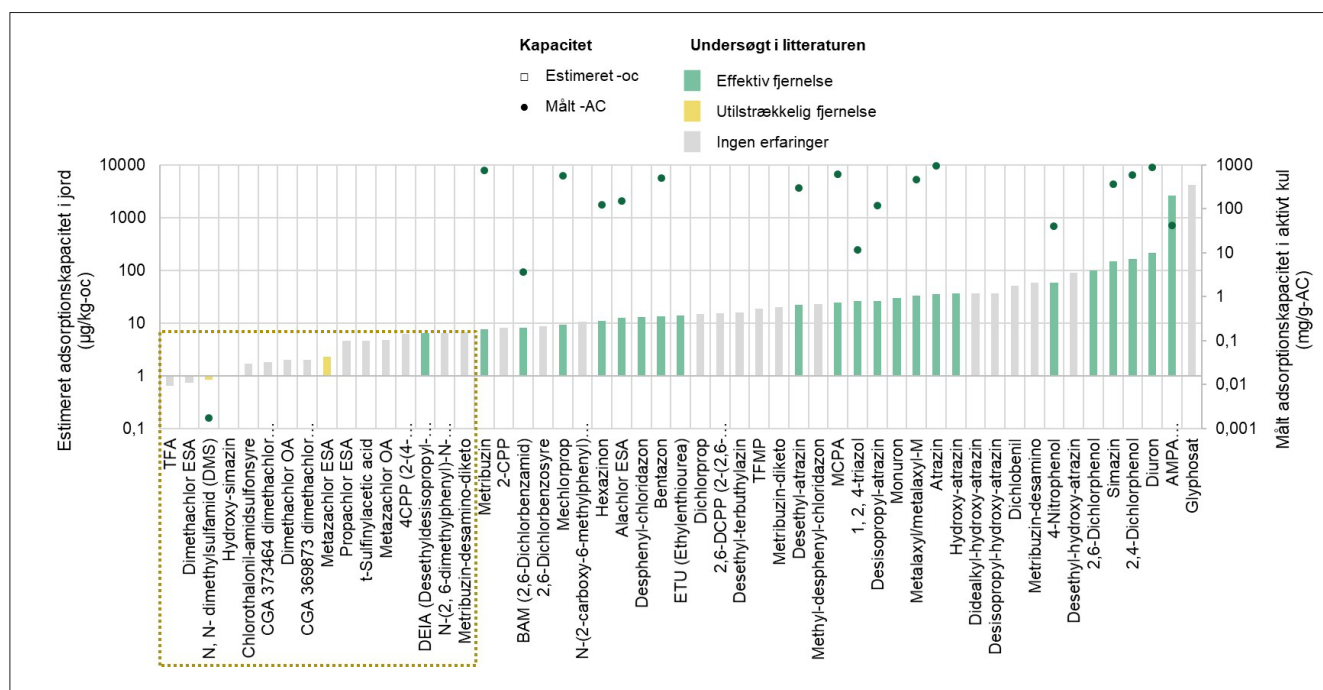
I slutningen af 80'erne begyndte myndighederne at analysere for pesticider og pesticidmetabolitter (nedbrydningsprodukter) i grundvand. Dette måleprogram er løbende blevet udvidet, og det er i dag obligatorisk at måle for 16 pesticider og knap 40 metabolitter i indvindingsboringer. Desuden er der de seneste år gennemført massescreeninger for 100-250

nye stoffer hvert år i ca. 250 borer. Dette har påvist nye metabolitter, som er blevet tilføjet listen i drikkevandsbekendtgørelsen over stoffer, der skal analyseres for.

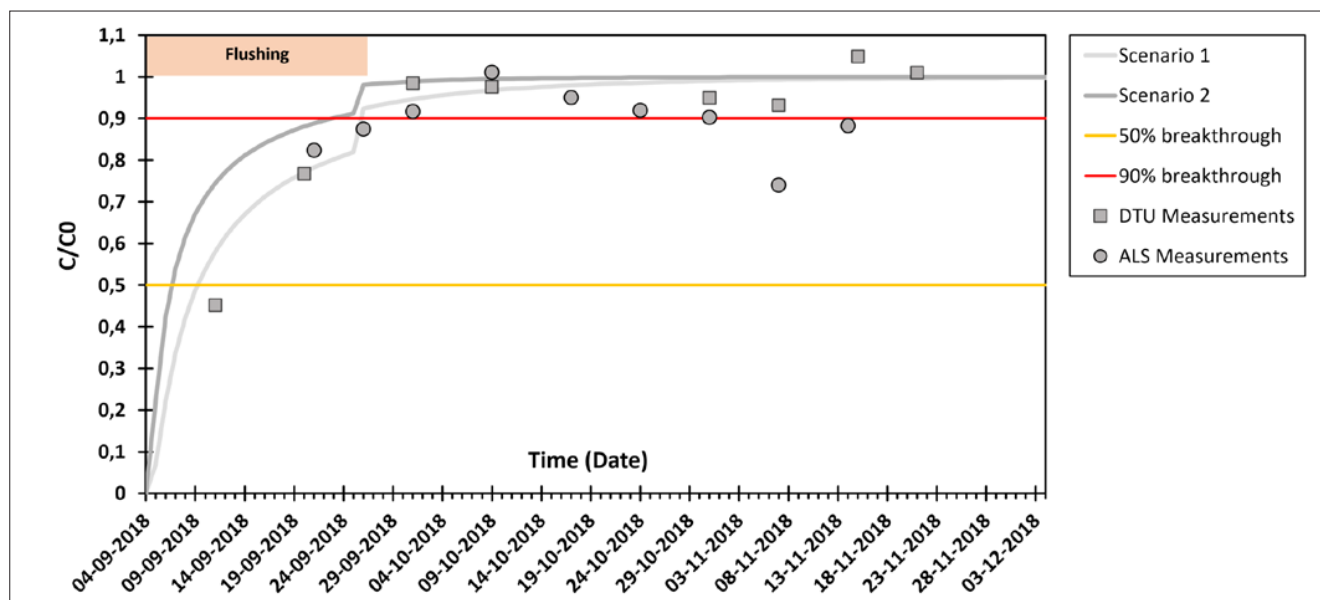
I midten af 90'erne var der mange fund af pesticidmetabolitten BAM (2,6-Dichlorbenzamid) – med en del overskridelser af kvalitetskravet på 0,1 µg/L, hvilket førte til lukning af en del borer. Forureningsproblemet blev generelt håndteret ved at etablere nye borer uden forurening eller ved at fortynde vandet fra de forurenede borer. Men på nogle vandværker blev der etableret rensning for BAM.

De seneste data fra grundvandsovervågningen viser fund af pesticider eller metabolitter i mere end 60% af borerne (2018-2022) med koncentrationer over kvalitetskravet i 30%.

For vandforsyningsboringerne er der fund i mere end 50% af borerne (2020 og 2021) med koncentrationer over kvalitetskravet i 13% /8/. Fundstatistikkerne domineres i dag af metabolitterne DMS (N,N-Dimethylsulfamid), DPC (Desphenylchloridazon), MDPC (Methyl-desphenylchloridazon), Dimethachlor ESA, Alachlor ESA og 1,2,4-Trazol – men fortsat også af en del fund af BAM. Derudover forekommer enkelte pesticider som fx Bentazon.



Figur 1. Mulighed for at fjerne pesticider og metabolitter med aktivt kul baseret på estimeret adsorptionskapacitet til organisk stof i jord (µg/kg-oc). Stiplet boks viser at der er ingen veldokumenterede undersøgelser, der har målt en effektiv fjernelse via adsorption til aktivt kul for stoffer med en estimeret adsorptionskapacitet til organisk stof i jord < 7,6 µg/kg-oc. /7/.



Figur 2. Koncentration af DMS i udløbsvand (relativt til indløb) i aktivt kul i fuldskala filter med gennembrud efter ca. 3 uger /5/.

På denne baggrund bliver det fortsat vanskeliggere for vandforsyningerne at indvinde vand uden pesticider eller metabolitter, uden andre forurenende stoffer (fx klorerede opløsningsmidler), og uden naturligt forekommende skadelige stoffer (fx arsen eller nikkel). Hertil kommer de seneste påvisninger af PFAS hos en række vandforsyninger. Der er derfor øget fokus på mulighederne for at indføre teknologier til at fjerne pesticider i drikkevandsbehandlingen.

Rensningsprincipper

Der benyttes overvejende 2 grundlæggende forskellige principper til at fjerne pesticidmetabolitter fra drikkevand:

- 1) separation
 - aktivt kul filtrering
 - ionbytning
 - membranfiltrering
- 2) destruktion
 - mikrobiel nedbrydning
 - kemisk oxidation

Ved separation trækker man ofte de uønskede molekyler ud af vandet ved at de bindes til overfladen på et fast stof, enten ved adsorption, som udnyttes ved aktivt kul filtrering, eller ved ionbytning. En anden mulighed er membranfiltrering (fx omvendt osmose), hvor en membran kun tillader meget små molekyler som vandmolekyler at passere – de øvrige, større molekyler som fx pesticidmetabolitterne bortledes i en delstrøm af vandet. Under alle omstændigheder skabes der ved dette fjernelsesprincip et affaldsprodukt med de forurenende stoffer, som efterfølgende skal bortskaffes og håndteres.

Ved destruktion ødelægges de uønskede

molekyler. Det kan ske med mikrobiel nedbrydning eller kemisk oxidation (eller eventuelt reduktion). Ideelt løser dette fjernelsesprincip fuldstændigt forureningsproblemet, når de forurenende stoffer nedbrydes til grundbestanddele som CO₂ og mineraler. Det er imidlertid ikke altid, at denne nedbrydning er fuldstændig, og derfor skal man være opmærksom på, at der ikke dannes uønskede – og potentielt skadelige – biprodukter.

Aktivt kul filtrering

Aktivt kul produceres fra organisk materiale (fx bitumen, tørv eller kokosnøddeskal), som opvarmes til høje temperaturer (800-1000°C) under iltfrie forhold og aktiveres, så det sprækker op og danner en enorm stor overflade fx 1000 m²/g. Selv om mange organiske molekyler som pesticidmetabolitter er opløselige i vand, har de en tendens til at binde sig til apolære overflader, og vil derfor adsorberes til kullet. Teknologien er relativt simpel, idet vandet, som skal renses, ledes til toppen af filterkolonner pakket med aktivt kul, og siver ned igennem kolonnen. På et

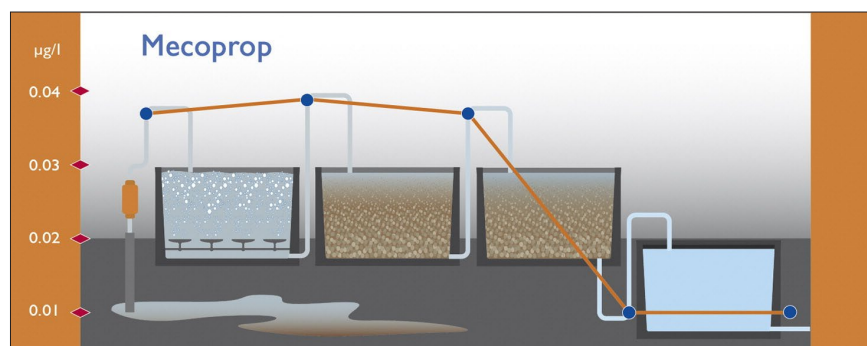
tidspunkt er alle sorptionssites i kolonnen opbrugt, og den vil ikke længere tilbageholde stofferne, hvorefter kullet skiftes ud. Kullet kan regenereres ved opvarmning til høje temperaturer.

Teknologien er enkel og generelt nem at drive, og kan let indpasses i en eksisterende vandbehandling.

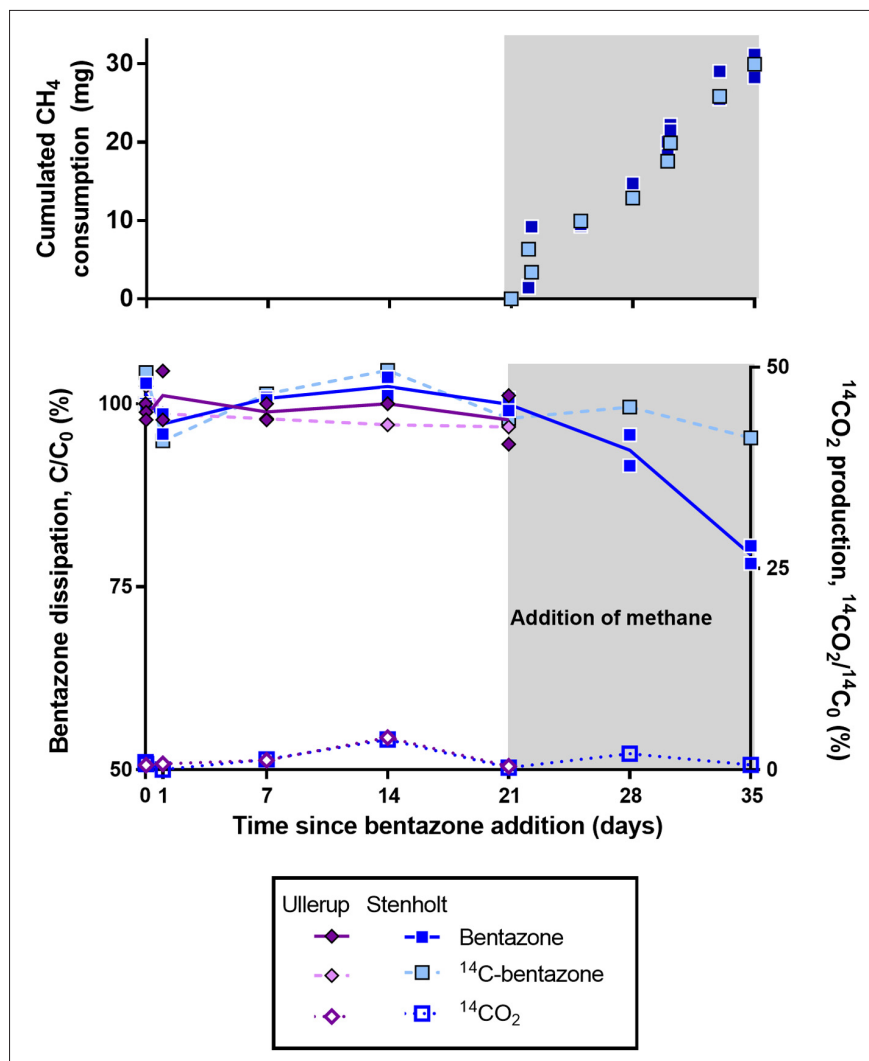
Teknologien kan generelt effektivt fjerne mange af pesticidmetabolitterne (fx BAM, DPC) /7/ (Figur 1), mange andre forurenende organiske stoffer som klorerede opløsningsmidler, og en del PFAS-stoffer. Desværre er aktivt kul ikke effektivt til at tilbageholde små, polære molekyler, så aktivt kul kan fx ikke adsorbere særligt meget af metabolitten DMS, hvorfor kullet skal skiftes meget hyppigt (Figur 2). Dette betyder, at det er meget dyrt at fjerne DMS med aktivt kul.

Ionbytning

Ionbytning baseres på en resin (plastlignende materiale), som binder ioner – typisk positive ioner (kationer) - til overfladen, og hvor de ioner, der ønskes fjernet fra vandfasen, bindes



Figur 3. MCPP fjernes i sandfiltre på Kerteminde vandværk med naturligt opstået mikrobiel nedbrydning. /3/



Figur 4. Stimulering af mikrobiologisk co-metabolisk bentazonnedbrydning ved tilsætning af metan. /4/.

og bytter plads med nogle af de oprindelige ioner på overfladen. Princippet kendes fra opvaskemaskiner, hvor divalente kationer som calcium-ioner fjernes fra vandfasen, og hvor resinen regenereres ved tilsætning af salt, hvor natrium-ioner i høj koncentration bytter med calcium-ionerne, som derefter fjernes med skyllevandet. DMS kan optræde som ion, men da koncentrationen af andre ioner (fx natrium og calcium) er så meget højere end DMS-koncentrationen, optager de pladserne meget hurtigere end DMS, og metoden er derfor ikke egnet til at fjerne DMS. I laboratoriet kan nogle resiner binde DMS på samme måde som aktivt kul, men denne metode er heller ikke økonomisk relevant.

Membranfiltrering

Membraner er i princippet en plasticmembran med huller, hvis størrelse tillader forskellige størrelser af partikler og molekyler at passere – fra micro-, ultra-, nano- til reverse osmose (RO)-filtration. Alle disse membraner tilbage-

holder bakterier og andre partikler, men hvor mikrofiltrering også tillader virus at passere, tillader ultrafiltrering kun opløste stoffer at passere. Nanofiltrering tillader derimod kun nogle multivalente og nogle større molekyler at passere, samt monovalente ioner, der er mindre. RO-filtrering (omvendt osmose – som fx benyttes til at afsalte havvand) tillader i princippet kun vandmolekyler at passere. Vand kan naturligvis passere alle membraner – men der skal større og større tryk til at presse vandet igennem membranen ved mindre porestørrelser. De øgede tryk skyldes også det osmotiske tryk, hvor vand vil søge mod den højeste saltkoncentration.

DMS kan fjernes med RO-filtrering. Styrken ved denne teknologi er, at den principielt fjerner alle problematiske stoffer, ikke alene pesticider og metabolitter, men også fx arsen eller kalk (hårdt vand) – så mange problemer løses samtidigt. Imidlertid er denne teknologi relativt kompliceret og kræver fx en del skrappe kemikalier til at rense og vedligeholde

membranerne. Det høje tryk til RO-filtrering giver også et betydeligt energiforbrug.

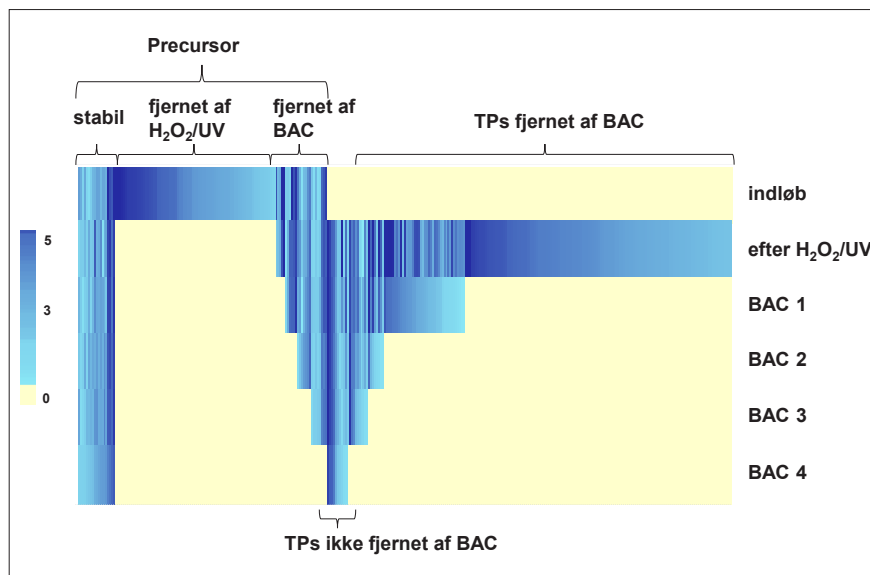
Den helt store udfordring ved denne teknologi er imidlertid, at dette er en radikalt anderledes måde at behandle drikkevand end traditionel dansk vandbehandling. En af konsekvenserne af at fjerne alle stoffer og salte fra vandet er, at man er nødt til efterfølgende at tilføje nogle salte – både for at give vandet smag og for at hindre korrosion. Derudover er der hensyn til vandets sundhedsværdi. Denne re-mineralisering kræver således en aktiv beslutning om, hvordan vi vil designe vandet. Et alternativ til at tilsætte specifikke salte kan være at blande behandlet vand med ikke-behandlet vand – men dette begrænser, hvor meget koncentrationen af et forurenende stof kan reduceres. Blandes fx 1/3 ubehandlet vand med 2/3 behandlet vand, kan metoden kun reducere koncentrationen af forureningen med 66%.

Mikrobiel nedbrydning

Teknologier, hvor de forurenende stoffer nedbrydes, kan drives af mikrobielle processer. Da landbruget begyndte at benytte pesticider, var det navnlig domineret af gruppen af phenoxysyrer. En af disse phenoxysyrer – MCCP – udgjorde en forurening ved Kerteminde vandværk og naturligt forekommende bakterier i sandfiltret udviklede en evne til ved hjælp af ilt at nedbryde MCCP fuldstændigt til CO₂ (mineralisering) som energikilde for bakterierne. /2/ (Figur 3). Filtermateriale fra en række vandværker har vist potentiale for at nedbryde en række pesticider, fx dichlorprop, glyphosat og p-nitrophenol /3/. Bentazon kan også nedbrydes mikrobiologisk, men hurtigere med en anden proces: co-metabolisme. I denne proces oxiderer bakterierne også et organisk stof som energikilde (fx metan), men de enzymer, der udfører oxidationen tager ind mellem fejl og oxiderer også andre stoffer – fx bentazon. Når denne indledende nedbrydning af pesticidet er startet, kan andre bakterier nedbryde bentazon fuldstændigt /4/ (Figur 4). Der er således potentiale for mikrobiel nedbrydning for en række pesticider i sandfiltrene – og muligvis foregår det allerede på nogle vandværker – naturligt opstået.

Desværre har det vist sig at være vanskeligt at opskalere denne proces. Der er isoleret bakteriestammer som effektivt kan nedbryde BAM, og de kan opformeres. Det har derimod været vanskeligt at få bakterierne til at etablere sig og overleve i sandfiltre, men teknologien er lovende i kombination med membranfiltrering af drikkevand /1/.

Det har været muligt at opnå en vis nedbrydning i laboratoriet af DMS og DPC, men



Figur 5. Forekomst af omdannelsesprodukter (TP) i AOP UV/H₂O₂-behandling med aktivt kulbehandling (BAC) for at fjerne DMS fra grundvand. Når figuren læses lodret, viser den forekomst, dannelse og fjernelse af stofferne. Der er 128 stoffer i råvandet og 206 omdannelsesprodukter (TP) – jo mørkere farve, jo højere intensitet /9/.

det har ikke været muligt at optimere processen for disse stoffer tilstrækkeligt til, at den er relevant for vandbehandling /6/.

Kemisk oxidation

Ved kemisk oxidation benyttes kraftigt oxiderende forbindelser som ozon eller hydrogenperoxid, og processen kan yderligere accelereres med UV-belysning, så der dannes meget reaktive frie hydroxyl-radikaler. Denne sidste proces betegnes som en avanceret oxidationsproces (AOP) UV/H₂O₂ og denne proces kan nedbryde DMS i drikkevandsbehandling. Imidlertid er alle disse oxidationsprocesser uspecifikke, så mange naturligt forekommende stoffer også oxideres og kan danne metabolitter /9/ (Figur 5) med ukendt toxicitet. Ved oxidationen bliver organisk stof mere tilgængeligt, hvilket også kan øge bakterievæksten.

En efterbehandling med aktivt kul kan fjerne mange af disse uønskede stoffer (bi-produkter), men dette medfører, at den samlede teknologi bliver relativt kompliceret og vil kræve håndtering af en del kemikalier.

Umiddelbart kan AOP UV/H₂O₂ ikke fjerne PFAS i det nuværende set up

Perspektiv

De stigende påvisninger af forurenende stoffer i grundvand øger behovet for rensning i vandbehandlingen. Gruppen af pesticider og metabolitter er kompleks, og der er ikke én, simpel metode, der kan fjerne dem alle. Omvendt osmose membranfiltrering ser ud til at kunne håndtere alle forureninger, men denne teknologi vil radikalt ændre vandbehandlingen. Mange af de påviste stoffer kan fjernes med aktivt kul, dog ikke DMS eller de seneste påviste metabolitter: R471811, LM5 og LM6. Når vandforsyningerne står over for at skulle håndtere flere forureningsstoffer er det kompliceret at vælge den mest optimale teknologi. Det kræver en samlet vurdering af alle problemer, der skal håndteres i en given samlet vandbehandling på det enkelte vandværk.

Referencer

- /1/ Ellegaard-Jensen L, Schostag MD, Nikbakht Fini M, Badawi N, Gobbi A, Aamand J & Hansen LH. 2020.

Bioaugmented sand filter columns provide stable removal of pesticide residue from membrane retentate. *Front. Water* 2:603567. doi: 10.3389/frwa.2020.603567

- /2/ Hedegaard, MJ & Albrechtsen, H-J, 2014. Microbial pesticide removal in rapid sand filters for drinking water treatment – Potential and kinetics. *Water Research*. 48, p. 71-81
- /3/ Hedegaard, MJ, Arvin, E, Corfitzen, CB, & Albrechtsen, H-J. 2014. Mecoprop (MCP) removal in full-scale rapid sand filters at a groundwater-based waterworks. *Science of the Total Environment*, 499, p. 257-264.
- /4/ Hedegaard, MJ, Schliemann-Haug, MAM, Milanovic, N, Lee, CO, Boe-Hansen, R. & Albrechtsen, H-J. 2020. Importance of methane oxidation for microbial degradation of the herbicide bentazone in drinking water production. *Frontiers in Environmental Science*. 8, 12 p., 79.
- /5/ Schliemann-Haug, M, 2019. Treatment of polar organic micropollutants in drinking water: Investigation of N,N-Dimethylsulfamide removal by activated carbon. Technical University of Denmark, Department of Environmental Engineering. Specialized course.
- /6/ Thomsen, AH, Bovin, EK, Goonesekera, EM, Vestertlund, CS, Boe-Hansen, R & Albrechtsen, H-J. 2021. Undersøgelse af mikrobiologisk nedbrydning af Desphenyl-chloridazon (DPC), og N,N-dimethylsulfamid (DMS) på vandværker – Baseret på metanoxidation. *Dansk Vand- og Spildevandsforening - DANVA*. 50 p.
- /7/ Thomsen, AH, Bovin, EK., Truelsen, SF, Baun, A & Albrechtsen, H-J. 2021. Rensningsmuligheder for pesticider - med fokus på aktivt kul og membraner. *Miljøstyrelsen*. 52 p. Orientering fra Miljøstyrelsen; No. 53.
- /8/ Thorling, L, Albers CN, Ditlefsen C, Hansen B, Johnsen AR, Mortensen MH & Trolborg, L., 2021. Grundvand. Status og udvikling 1989–2020. Teknisk rapport, GEUS 2021.
- /9/ Tisler, S, Tüchsen, PL & Christensen, JH. 2022. 'Non-target screening of micropollutants and transformation products for assessing AOP-BAC treatment in groundwater', *Environmental Pollution*, vol. 309, 119758.
- HANS-JØRGEN ALBRECHTSEN, professor, Danmarks Tekniske Universitet, Institut for Miljø- og Ressourceteknologi - DTU Sustain. Bygningstorvet, Bygning 115, 2800 Kgs. Lyngby, hana@dtu.dk,