



Miljøministeriet  
Naturstyrelsen

# Optimering af vandbehandling af pesticidforuren grundvand

2013

**Titel:**

Optimering af vandbehandling af pesticidforuren-  
net grundvand

**Redaktion:**

Orbicon A/S  
Katerina Tsitonaki  
Kresten L.B. Andersen  
Nina Tuxen

**Udgiver:**

Naturstyrelsen  
Haraldsgade 53  
2100 København Ø  
www.mst.dk

**År:**

2013

**ISBN nr.**

978-87-7091-527-4

**Ansvarsfraskrivelse:**

Naturstyrelsen offentliggør rapporter inden for vandteknologi, medfinansieret af Miljøministeriet. Offentliggørelsen betyder, at Naturstyrelsen finder indholdet af væsentlig betydning for en bredere kreds. Naturstyrelsen deler dog ikke nødvendigvis de synspunkter, der kommer til udtryk i rapporterne.

Må citeres med kildeangivelse.

# Indhold

<b>Forord</b> .....	<b>5</b>
<b>Sammenfatning og konklusion</b> .....	<b>6</b>
<b>Summary and conclusion</b> .....	<b>9</b>
<b>1. Baggrund og Formål</b> .....	<b>12</b>
1.1 Baggrund og behov .....	12
1.2 Formål .....	13
1.3 Rapportens indhold .....	13
<b>2. Avancerede oxidationsprocesser</b> .....	<b>14</b>
2.1 AOP processer .....	14
2.1.1 Ozon processer .....	14
2.1.2 Brintperoxid processer .....	15
2.1.3 Fotokemisk aktivering .....	15
2.1.4 Fentons processer .....	15
2.2 Erfaringer med AOP overfor pesticider .....	16
<b>3. Forsøgsbeskrivelse</b> .....	<b>17</b>
3.1 Forsøg 1: Screening af AOP metoder overfor flere pesticider .....	17
3.2 Forsøg 2: Rensning af BAM på boringsniveau .....	19
3.3 Forsøg 3: Rensning af pesticidforurenede vand fra en aktuel punktkildelokalitet.....	20
3.4 Teknisk beskrivelse af forsøgsopsætning.....	22
3.4.1 Processer med tilsætning af kemikalier (Brintperoxid processer).....	23
3.4.2 Ozongenerator.....	23
3.4.3 UV .....	24
3.4.4 Procesmåling (O <sub>2</sub> , pH, temperatur, ledningsevne og redox).....	25
3.5 Detaljeret beskrivelse af forsøgs- og feltarbejde.....	25
3.5.1 Forsøg 1: Screening af AOP metoder overfor flere pesticider .....	25
3.5.2 Forsøg 2 Rensning af BAM på boringsniveau.....	26
3.5.3 Forsøg 3 Rensning af pesticidforurenede vand fra en aktuel punktkildelokalitet.....	27
<b>4. Resultater –Forureningsfjernelse</b> .....	<b>28</b>
4.1 Forsøg 1: Resultater fra screening af AOP metoder overfor flere pesticider .....	28
4.2 Forsøg 2: Resultater fra rensning af BAM på boringsniveau .....	33
4.3 Forsøg 3: Resultater fra punktkildelokaliteten ved Børkop .....	34
<b>5. Vurdering af effekt, anvendelighed og økonomi</b> .....	<b>37</b>
5.1 Effekt over for pesticider .....	37
5.2 Anvendelighed .....	37
5.2.1 Ozons toksicitet .....	37
5.2.2 Drift af ozonanlæg .....	38
5.2.3 Dannelse af nedbrydnings-/biprodukter .....	38
5.3 Økonomiske overvejelser.....	39
<b>6. Opsummering, konklusion og perspektivering</b> .....	<b>41</b>
<b>Referencer</b> .....	<b>43</b>



# Forord

Pesticider er uønsket i grundvand og drikkevand. Kilderne til pesticidforureningen er mange – herunder både nedsvivning fra landbrugsområder af tidligere tiders brug af i dag forbudte pesticider (ca. 2/3 af Danmarks areal er udlagt til landbrug) samt udvaskning fra punktkilder (nedgravet emballage, sprøjtevæske på vaskepladser på landbrug, lossepladser m.m.). Problemstillingen er aktuel for både kommuner, vandforsyninger og regioner – for kommuner og vandforsyninger, fordi de skal levere rent drikkevand til forbrugerne, og for regionerne, fordi det er deres ansvar at håndtere herreløse forureninger fra punktkilder, som kan henføres til Jordforureningsloven.

Oppumpning af det forurenede grundvand med efterfølgende rensning i et vandbehandlingsanlæg bestående af aktivt kul er i dag en af metoder, der ofte anvendes til beskyttelse af grundvandsressourcen i Danmark /1/. Rensning ved anvendelse af aktivt kul er dog ikke altid optimal, da nogle miljøfremmede stoffer, bl.a. flere pesticider kun i lille grad tilbageholdes på kullene, hvorfor der i disse tilfælde er et meget stort forbrug af kul med dertilhørende store driftsudgifter og udledningsudgifter /1/. Dette var baggrunden for iværksættelsen af en fase 1 projekt ”Kost effektiv oprensning af forurenede grundvand” /8/, som blev udført i 2011 med finansiering af Naturstyrelsen, Region Hovedstaden og Orbicon under puljen om miljøeffektiv teknologi. Projektet viste, at der især overfor phenoxysyre-pesticider er et stort potentiale for at rense grundvandet med alternative metoder, der alle baseres på avancerede oxidationsprocesser (AOP).

Formålet med nærværende projekt er at videreføre de positive erfaringer fra det tidligere projekt og optimere vandbehandling af pesticider. Det overordnede formål er at forbedre både mulighederne for at håndtere pesticidforurenede grundvand og dermed opretholde en god forsyningssikkerhed.

Projektet er finansieret af Region Syddanmark, TREFOR Vand A/S, Naturstyrelsen (tilskudsordningen for Miljøeffektiv teknologi 2011) og Orbicon.

Projektets følgegruppe har omfattet følgende personer:

- Tove Svendsen, Region Syddanmark
- Ida H. Olesen Region Syddanmark
- Jakob Sønderskov Weber, Region Syddanmark
- Charlotte Schmidt, TREFOR Vand A/S
- Gunver Heidemann, Naturstyrelsen

Projektet er udført af Orbicon A/S. Projektgruppen består af:

- Katerina Tsitonaki, projektleder, Orbicon
- Nina Tuxen, kvalitetssikring, Orbicon
- Simon Hansen og Kresten L.B. Andersen, miljøteknikere, Orbicon

Desuden har entreprenørfirmaet Frisesdahl været behjælpelig med klargøring og opstilling af testudstyret.

# Sammenfatning og konklusion

## Projektets baggrund

Pesticider er uønsket i grundvand og drikkevand. Kilderne til pesticidforureningen er mange – herunder både nedsvivning fra landbrugsområder af tidligere tiders brug af i dag forbudte pesticider samt udvaskning fra punktkilder. Problemstillingen er aktuell for både kommuner, vandforsyninger og regioner – for kommuner og vandforsyninger, fordi de skal levere rent drikkevand til forbrugerne, og for regionerne, fordi det er deres ansvar at håndtere forurening fra herreløse punktkilder, som kan henføres til Jordforureningsloven.

Oppumpning af det forurenede grundvand med efterfølgende rensning i et vandbehandlingsanlæg bestående af aktivt kul er i dag en af de metoder, der ofte anvendes til beskyttelse af grundvandsressourcen i Danmark især i nærheden af forurenede grunde. Rensningen ved anvendelse af aktivt kul er dog ikke altid optimal, da nogle pesticider, eks. phenoxy-syrer kun i lille grad tilbageholdes på kullene, hvorfor der i disse tilfælde er et meget stort forbrug af kul med dertilhørende store driftsudgifter og udledningsudgifter. På vandforsyningsanlæg i Danmark anvendes der generelt ikke nogen form for rensning for miljøfremmede stoffer. Grundvandet iltes og filtreres inden det sendes videre til forbrugerene. Undtagelsesvist kan der dog gives tilladelse til videregående vandbehandling, oftest med aktivt kul.

Der er i dag kendskab til andre brugbare rensemetoder end kulfiltrering såsom avancerede oxidationsprocesser (AOP), der har et stort potentiale i forbindelse med on site vandbehandling. Ved avancerede oxidationsprocesser defineres de processer, der fører til dannelse af hydroxylradikaler, som er stærke oxidationsmidler, der kan reagere med og derved nedbryde flere organiske forureningsstoffer. Metoderne er bredt anvendt i vand- og spildevandsbehandling i udlandet og vurderes at være effektive over for en lang række miljøfremmede stoffer. Et tidligere projekt har vist, at der især over for phenoxy-syre-pesticider er et stort potentiale for at rense grundvandet med alternative metoder, der alle baseres på avancerede oxidationsprocesser (AOP). Især ser ozonering, med eller uden UV behandling, Fentons reagens og kombinationer heraf ud til at være mest lovende.

## Projektets formål

Formålet med dette projekt er at videreføre de positive erfaringer om rensning af pesticider fra det tidligere projekt. Det overordnede formål er at forbedre vandforsyningers og regioners mulighederne for at håndtere pesticidforurenede grundvand og dermed opretholde en god forsyningsikkerhed. Dette overordnede formål udmøntes i følgende delformål:

- at teste de mest lovende AOP rensemetoders effektivitet overfor flere typer pesticider
- at optimere de mest lovende AOP rensemetoder i forhold til fx dosering og kombination af teknikker, med henblik på at kunne dimensionere fremtidige vandbehandlingsanlæg
- at teste de mest lovende AOP rensemetoder på flere sager – både en afværgepumpning nedstrøms en identificeret punktkilde og på en eller flere indvindingsboringer
- og vurdere de mest lovende AOP rensemetoder i forhold til økonomi

For vandforsyninger, er det oftest lave niveauer af pesticider, og særlige stoffer såsom BAM, der giver anledning til lukning af boringerne. Hvad punktkildeforureninger angår, er det for regionens ambition at komme nærmere en løsning, der vil kunne anvendes på en typisk pesticidforurening, dvs. en blanding af pesticider i lave-mellem koncentrationsniveauer.

## Projektets forsøg

Forsøgene er designet til at imødekomme både vandforsyningernes og regionernes interesser.

Der er således udført tre forsøg:

- Forsøg 1: Screening af AOP metoder overfor flere pesticider
- Forsøg 2: Rensning af BAM på boringsniveau
- Forsøg 3: Rensning af pesticidforurenede vand fra en aktuell punktkildelokalitet

Forsøg 1 og 2 er udført på Svenstrup vandværk ved Middelfart, mens forsøg 3 er udført på en pesticidpunktkildelokalitet ved Børkop. Ozon forsøgene på Børkop-lokaliteten er udført ved normalt og øget tryk med det formål at opløse en større mængde ozon i vandet. En oversigt over de testede metoder ses på nedenstående tabel.

Oversigt over de testede metoder

Test	Metode	Forsøg 1 Pesticidblanding	Forsøg 2 BAM	Forsøg 3 Punktkilde (Flere pesticider)
1	Ozon + UV	2 doser. høj/lav	1 dosis	Normal tryk/øget tryk
2	Ozon	1 dosis	1 dosis	Normal tryk/øget tryk
3	Ozon+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 dosis	1 dosis	Normal tryk/øget tryk
4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Fe (kelator) +UV	1 dosis	1 dosis	1 dosis
5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Fe (kelator)	1 dosis	1 dosis	Ikke udført

Forsøg 1 er udført med en blanding af pesticider på en samlet koncentration af ca. 20 µg/l. Blandingen bestod af BAM, glyphosat, isoproturon, atrazin, dichlorprop, MCP, DNOC, hexazinon, og bentazon. Forsøg 2 er udført med vand fra en BAM-forurenede drikkevandsboring med en koncentration på ca. 0,2 µg/l. Forsøg 3 er udført med vand fra en undersøgelsesboring som var forurenede med lave niveauer af BAM og desphenyl-chloridazon (ca. 0,2 µg/l).

## Projektets resultater og konklusioner

Projektets vigtigste konklusioner opsummeres her:

### Metodernes effekt overfor pesticider

- Ozon, ozon + UV og ozon + hydrogenperoxid har alle opnået fuld fjernelse af de undersøgte pesticider som omfattede BAM, glyphosat, isoproturon, atrazin, dichlorprop, MCP, DNOC, hexazinon, bentazon og desphenyl-chloridazon.
- Metoderne har både opnået fjernelse af høje koncentrationer af pesticider i blanding, samt af BAM i lave niveauer
- Der ses ingen øget effektivitet ved at kombinere ozon med UV og/eller hydrogenperoxid, med undtagelse af glyphosat, hvor der ved ozon alene dannes nedbrydningsproduktet AMPA.
- Der er ikke set nogen effekt ved brug af højt tryk for ozonering, men effekten ville muligvis være tydeligere ved lavere ozonkoncentrationer, hvor ozon ikke er i så stort overskud som ved disse forsøg.
- Fentons metoder har vist en begrænset effekt samt dannelse af nedbrydningsprodukter.

### *Metodernes anvendelighed*

Der er ved disse forsøg ikke observeret dannelse af nedbrydningsprodukter fra processer der involverer ozon (undtaget dannelse af AMPA fra glyphosat), men dette er ikke undersøgt til bunds. Ozonmetoderne vurderes anvendelige i forhold til både punktkilder og vandindvindingsboringer. Der skal dog tages hensyn til håndtering af ozon, og det er kritisk at kontrollere for dannelse af evt. nedbrydningsprodukter

### *Omkostningerne i forhold til vandbehandling på kul*

- Omkostninger for rensning af pesticidforurenede vand med ozon afhænger af at optimere dosering af ozon, samt el forbruget for ozongenerator. Det forventes, at doser så lave som 2 g/m<sup>3</sup> kan være tilstrækkelige til behandling af pesticidforurenede vand.
- Det er estimeret, at prisen for behandling af en kubik meter vand ved regionernes afværgeanlæg er mellem 0,65 og 1,25 kr. pr m<sup>3</sup>. Til sammenligning er udgifterne til behandling af pesticider med aktivt kul på et af regionernes anlæg /8/ 1,3 kr./m<sup>3</sup>.
- For behandling af vand forurenede med et mindre indhold af pesticider er prisen 0,34-0,85 kr./m<sup>3</sup>, mens det for aktivt kul er 0,38 kr./m<sup>3</sup>.

Det vil således ved afværgeanlæg og i nogle tilfælde ved vandværker være omkostningseffektivt at anvende ozon i stedet for aktivt kul til rensning af pesticidforurenede vand.

Resultater fra dette projekt er et skridt på vejen til udvikling af metoder til rensning af pesticider. Det ses klart at anvendelse af ozon, muligvis i kombination med peroxid har et potentiale til behandling af pesticidforurenede vand. Før metoden kan anvendes i praksis er det nødvendigt med yderligere forsøg/beregninger der omhandler

- a) optimering af den anvendte ozondosis
- b) valg af en omkostningseffektiv ozongenerator
- c) analyse og kontrol for dannelse af nedbrydnings- /biprodukter

Potentialet for anvendelse af ozon på vandværker skal ses i lyset af, at det er blevet vanskeligere for vandforsyningerne at finde ny indvinding i rigelige mængder og af god drikkevandskvalitet. Der er i dag på 9 vandværker givet tilladelse til behandling af drikkevand med kulfilter. Det kan forventes, at antallet af vandværker med behov for rensning vil stige i fremtiden, hvorfor det er vigtigt at fortsætte med at udforske vandbehandlingsmetoder.



# Summary and conclusion

## Project background

Pesticides in groundwater can pose a problem for water supply in Denmark. The sources of pesticide contamination are many - including leaching from agricultural areas, due to the earlier use of today banned pesticides, as well as leaching from point sources at contaminated sites. The issue is relevant for municipalities, water supply companies and the Danish Regions, as the first two are responsible for providing safe drinking water to consumers, while the Danish Regions are responsible for dealing with contamination from contaminated sites, whenever responsibility cannot be placed elsewhere.

Pump and treat, in which treatment consists of activated carbon (AC) is currently the most commonly applied method for the protection of groundwater resources in Denmark. Treatment with activated carbon is not always optimal, since some pesticides, e.g. phenoxy acid pesticides, are only retained at a small extent, which results in very large AC consumption and thereby high operating costs. As a general rule, no advance water treatment is applied at Danish water supply plants. The groundwater is oxygenated and filtered before it is forwarded to consumers as drinking water. As an exception, special permits can be given to specific water supply plants, which allow advanced water treatment, mainly by AC.

Nowadays, other treatment methods, such as advanced oxidation processes (AOP), can potentially be a viable alternative to AC filtration, when it comes to on-site water treatment. Advanced oxidation processes are defined the processes leading to the formation of hydroxyl radicals which are strong oxidizing agents, which can react with and thus degrade more organic pollutants. The methods are widely used in water and wastewater treatment outside Denmark and are found to be effective against a wide variety of xenobiotic compounds. A previous project has shown that AOP are very effective for the removal of phenoxy acid pesticides. In particular, ozonation with or without UV enhancement, Fenton's reagent, and combinations thereof appeared to promising.

## Project objectives

The purpose of this project was to advance the positive experiences on the treatment of phenoxy acid pesticides from the previous project. The overall objective is to supply more tools/methods to water supply plants and the Danish regions for dealing with pesticide contaminated groundwater. This overall objective was pursued through the following specific objectives:

- to test the most promising AOP for other groups of pesticides than phenoxy acids
- to optimize the most promising AOP treatment methods with regards to dosage and process combination in order to be able to design future water treatment plant
- to test the most promising AOP methods at different setups, both at a contaminated site as well as at water supply plant.
- to evaluate the most promising AOP treatment methods with regards to cost efficiency.

Contamination problems at water supply plants usually involve very low levels of pesticides and specific substances such as BAM, giving rise to the closure of the water supply wells. On the contrary contaminated groundwater near contaminated sites, which is the concern of the Danish regions, is typically a mixture of several pesticides at low/medium concentrations.

## Project activities

The experimental design aimed at addressing the interests of both the Danish regions and the water supply plants.

Three experimental studies were performed, each of them including a variety of tests:

- Experimental study 1: Screening of the effectiveness of AOP methods for different pesticides in a mixture
- Experimental study 2: Treatment of BAM; at low levels, representing water supply wells
- Experimental study 3 : Treatment of pesticide contaminated water at a contaminated site

Experiments 1 and 2 are performed at the Svenstrup water supply plant near the city of Middelfart, while Experiment 3 is performed at a known pesticide contaminated site near the city of Børkop. At the Børkop site tests with ozone were carried out at two pressure levels, as increased pressure is expected to amend the dissolution of ozone in the water. An overview of the tests performed at each experimental study is shown on the table below.

Overview of the testes methods

Test	Method	Exp. Study 1 Pesticide mixture	Exp. Study 2 BAM	Exp. Study 3 Contaminated site
1	Ozone + UV	2 doses high/low	1 dose	Normal pressure /increased pressure
2	Ozone	1 dose	1 dose	Normal pressure /increased pressure
3	Ozone+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 dose	1 dose	Normal pressure /increased pressure
4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Fe (chelator) +UV	1 dose	1 dose	1 dose
5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Fe (chelator)	1 dose	1 dose	Not performed

Experimental study 1 was carried out with a mixture of pesticides at a total concentration of approximately 20 µg/l. The mixture consisted of BAM, glyphosate, isoproturon, atrazine, dichlorprop, MCP, DNOC, hexazinone and bentazone. Experimental study 2 was carried out with groundwater from a BAM - contaminated water supply well with a concentration of approximately 0,2 µg/l. The third experimental study was carried out with groundwater from a monitoring well which was contaminated with low levels of the pesticides BAM and desphenyl-chloridazon (at 0,2 µg/l).

### *Effectiveness for pesticide removal*

- Ozone, Ozone + UV and ozone + hydrogen peroxide have all achieved complete removal of the studied pesticides which included BAM, glyphosate, isoproturon, atrazine, dichlorprop, MCP, DNOC, hexazinone, bentazone and desphenyl-chloridazon.
- All the above methods have achieved the removal of high concentrations of pesticides in a mixture as well as low concentrations of BAM.
- No increased efficiency was observed by combining ozone with UV and / or hydrogen peroxide, with the exception of glyphosate, for which plain ozonation resulted in the formation of the byproduct AMPA.
- No increased efficiency was observed by applying a higher pressure to increase ozone dissolution. However, the effect of high pressure may be more pronounced at lower ozone concentrations, at which ozone would not be at such a high surplus as it was in these experiments.
- Fenton related methods have shown a limited effect on pesticide removal and have furthermore resulted in the formation of byproducts.

### *Applicability of the methods*

In general, no formation of byproducts from processes involving ozone was observed in these experiments, with the exception of AMPA formation from glyphosate. However the formation of byproducts has not been specifically investigated in this project. The results of this project have shown that ozone related methods are suitable for the treatment of water at both contaminated sites as well as at water supply plants. However, issues such as safety and handling of ozone, as well as the formation of byproducts need to be controlled.

### *Costs compared to AC treatment*

- The cost of the treatment of pesticide contaminated water with ozone is mainly controlled by optimizing the dosage of ozone, as well as reducing electricity consumption for ozone generator. It is expected that ozone doses as low as 2 g/m<sup>3</sup> may be sufficient for the treatment of pesticide contaminated water.
- It is estimated that the cost of treating one cubic meter of water at on-site treatment plants at contaminated sites is between 0,65 and 1,25 DKK per m<sup>3</sup>. In comparison, the cost of treatment of pesticides on activated carbon in a known facility is 1,3 DKK/m<sup>3</sup>.
- For the treatment of water contaminated with a small content of pesticides, as is often the issue at water supply plants the price ranges from 0,34 to 0,85 DKK/m<sup>3</sup>, while the price for AC treatment is at approximately 0,38 DKK/m<sup>3</sup>.

Thus, ozone can be a cost effective alternative to AC at contaminated sites and at some water supply plants.

The results and findings of this project constitute a step towards the development of more methods for the cost effective removal of pesticides from groundwater. The results show that the use of ozone, possibly in combination with the peroxide, is a viable alternative to AC for the treatment of pesticide contaminated water. Before the method can be applied in practice/full scale, the following issues need to be further investigated/addressed:

- a) optimization of the applied ozone dose
- b) the choice of a cost-effective ozone generator
- c) analysis and control of formation of degradation products / by-products

The use of ozone at water supply plants should be viewed in light of the fact that it has become increasingly difficult for water supply companies to find suitable (uncontaminated) groundwater resources. There are currently 9 water supply plants in Denmark that have been granted special permits for advance water treatment. It can be expected that the number of water supply plants in need of applying advance treatment will increase in the future, which underlines the necessity for exploring several cost effective methods for water treatment.

# 1. Baggrund og Formål

## 1.1 Baggrund og behov

Pesticider er uønsket i grundvand og drikkevand. Kilderne til pesticidforureningen kan være fladekilder fra landbrugsområder samt udvaskning fra punktkilder.

Problemstillingen er aktuell for både kommuner, vandforsyninger og regioner – for kommuner og vandforsyninger, fordi de skal levere rent drikkevand til forbrugerne og for regionerne, fordi det er deres ansvar at håndtere forurening fra herreløse punktkilder, som kan henføres til Jordforureningsloven. I nogle tilfælde kan vandforsyningerne ændre indvindingen eller flytte indvindingsboringer, men dette er ofte meget omkostningstungt og i mange tilfælde ikke muligt i praksis, da pesticidforureningen er så omfattende. Flere regioner er i gang med at opspore og undersøge mulige pesticidpunktkilder for at identificere dem, der udgør en risiko for grundvandet /2/.

Antallet af potentielle pesticidpunktkilder er meget stor, men det vurderes ud fra de hidtidige undersøgelser erfaringer /2/ at kun en mindre del har forureningsindhold, der udgør en egentlig risiko for grundvandet. Antallet af grundvandstruende punktkilder er således ikke kendt.

Flere hundrede pesticider har været anvendt i Danmark. De pesticider der oftest findes i det danske grundvand og er påvist i forbindelse med pesticidpunktkilder omfatter phenoxysyrer (specielt MCPA, MCPA, 2,4-D og dichlorprop), triaziner (specielt atrazin, simazin, cyanazin og terbutylazin), nitroforbindelser, (specielt DNOC og dinoseb), phenylurea pesticider (isoproturon, diuron), og desuden stoffer som bentazon og glyphosat. Desuden er forurening med BAM, som er nedbrydningsprodukt af dichlobenil et meget udbredt problem, der fører til lukning af indvindingsboringer. BAM forurening er dog oftest tilknyttet forbrug på veje, byområder osv., som administrativt opfattes som fladekilder.

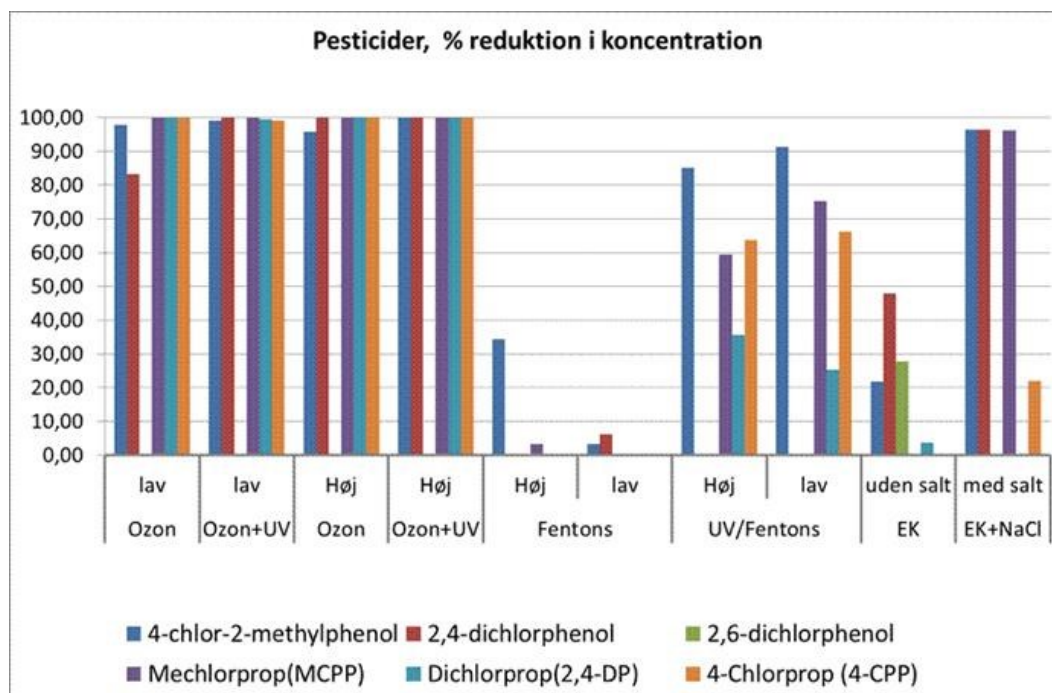
Oppumpning af det forurenede grundvand med efterfølgende rensning i et vandbehandlingsanlæg bestående af aktivt kul er i dag en af de metoder, der ofte anvendes til beskyttelse af grundvandsressourcen i Danmark/1/. Rensningen ved anvendelse af aktivt kul er dog ikke altid optimal, da nogle pesticider f.eks. phenoxysyrer kun i lille grad tilbageholdes på kullene, hvorfor der i disse tilfælde er et meget stort forbrug af kul med dertilhørende store driftsudgifter og udledningsudgifter /1/.

På vandforsyningsanlæg i Danmark anvendes der generelt ikke nogen form for rensning for miljøfremmede stoffer. Grundvandet iltes og filtreres inden det sendes videre til forbrugerne. Undtagelsesvist kan der gives tilladelse til videregående vandbehandling /3,24/. Der er kendskab til tilladelser for behandling med aktivt kul på grund af miljøfremmede stoffer på 9 vandværker. På 5 af disse er der tale om rensning af BAM, mens der på de øvrige 4 er tale om klorerede opløsningsmidler /24/. Tilladelserne er oftest af en kortere varighed, typisk på 5 år, men det kan variere fra 9 måneder op til 10 år /24/.

Der er i dag kendskab til andre brugbare rensemetoder end kulfiltrering såsom avancerede oxidationsprocesser (AOP), der har et stort potentiale i forbindelse med on site vandbehandling. Ved avancerede oxidationsprocesser defineres de processer, der fører til dannelse af hydroxylradikaler, som er stærke oxidationsmidler, der kan reagere med og derved nedbryde flere organiske forureningsstoffer. Metoderne er bredt anvendt i vand- og spildevandsbehandling i udlandet og vurderes at være effektive overfor en lang række miljøfremmede stoffer /4,5,6/. I forhold til de mere traditio-

nelle oxidationsteknikker er fordelene ved AOP, at der opnås hurtigere reaktionshastigheder og et bedre udbytte af oxidationsmidlet (flere radikaler genereret pr. mol oxidant) /7/.

Et tidligere projekt ”Kost effektiv oprensning af forurennet grundvand” /8/ som er udført med finansiering af Naturstyrelsen, Region Hovedstaden og Orbicon under puljen om miljøeffektiv teknologi, har vist, at der især overfor phenoxysyre-pesticider er et stort potentiale for at rense grundvandet med alternative metoder, der alle baseres på avancerede oxidationsprocesser (AOP). Især ser ozonering, med eller uden UV behandling, Fentons reagens og kombinationer heraf ud til at være mest lovende, som vist på Figur 1.1.



Figur 1.1 Resultater fra tidligere projekt. Fjernelse af phenoxysyre pesticider ved forskellige AOP metoder.

## 1.2 Formål

Formålet med dette projekt er at videreføre de positive erfaringer om rensning af pesticider fra det tidligere projekt /8/. Det overordnede formål er at forbedre mulighederne for at håndtere pesticidforurennet grundvand og dermed opretholde en god forsyningssikkerhed. Dette overordnede formål udmøntes i følgende delformål:

- at teste de mest lovende AOP rensemetoders effektivitet overfor flere typer pesticider
- at optimere de mest lovende AOP rensemetoder i forhold til fx dosering og kombination af teknikker, med henblik på at kunne dimensionere fremtidige vandbehandlingsanlæg
- at teste de mest lovende AOP rensemetoder på flere sager – både en afværgepumpning nedstrøms en identificeret punktkilde og på en eller flere indvindingsboringer
- og vurdere de mest lovende AOP rensemetoder i forhold til økonomi.

## 1.3 Rapportens indhold

Rapporten starter med to kapitler, der gennemgår baggrunden for projektet og en kort oversigt over teorien om avancerede oxidationsprocesser, samt viden om rensning af pesticider med AOP (Kapitel 2). Kapitel 3 beskriver projektets metoder herunder forsøgsopstillingen og testudstyret, samt en beskrivelse af de enkelte lokaliteter, hvor forsøgene er udført. I rapportens 4. kapitel, er resultaterne fra de udførte forsøg præsenteret med fokus på rensningseffekt. I rapportens femte kapitel er der udført en overordnet vurdering af omkostninger, effekt og anvendelighed for de mest effektive metoder. Rapporten afsluttes med en opsummering af projektets resultater og konklusion.

# 2. Avancerede oxidationsprocesser

I dette kapitel gives en kort introduktion til avancerede oxidationsprocesser med fokus på de processer, der er blevet anvendt i dette projekt. I det tidligere projekt /8/ er processerne beskrevet yderligere.

## 2.1 AOP processer

Avancerede oxidationsprocesser (AOP) er processer, der involverer dannelse af stærkt reaktive oxiderende agenter (frie radikaler), der kan angribe og nedbryde organiske stoffer.

De dannede radikaler er i stand til at oxidere organiske forureningsstoffer hovedsageligt ved hydrogenfjernelse (ligning 1) eller ved elektrofil addition til dobbeltbindinger. Dette resulterer i dannelsen af organiske frie radikaler ( $R\bullet$ ), der kan reagere med oxygenmolekyler, og forme peroxyradikaler. Derved initieres en række kædereaktioner, der kan føre til den fuldstændige mineralisering af de organiske forureningsstoffer /9/.



hvor H står for brint,  $OH\bullet$  er hydroxylradikalen, og R kan være en organisk del.

For AOP processer kan der skelnes mellem non-photokemiske og photokemiske processer. De mest almindelige AOP i forbindelse med vandbehandling ses i Tabel 2.1. Ozonering og ozon relaterede processer ( $O_3+H_2O_2$ , og  $UV+O_3$ ), heterogen fotokatalyse ( $TiO_2 / UV$ ), Fenton og Fenton-lignende processer og elektrokemisk oxidation betragtes som nogle af de mest effektive metoder til rensning af pesticidforurenede vand /9/.

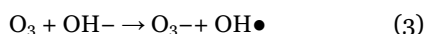
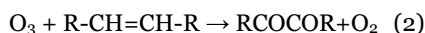
Tabel 2.1 Avancerede oxidationsprocesser, modificeret fra /9/

Ikke photokemiske processer	Photokemiske processer
Ozonering i basisk medie	Fenton og Fentonlignende reaktioner + UV
$O_3/H_2O_2$	$TiO_2 + UV$
Fenton reaktioner	$O_3 + UV$
Elektrokemisk oxidation	$H_2O_2 + UV$
Sonokemisk oxidation	

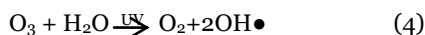
### 2.1.1 Ozon processer

Ozon er et kraftigt oxidationsmiddel, der er bredt anvendt indenfor vandbehandling til både desinfektion og oxidation af organisk stof. Oxidationsprocesser, der involverer ozon, er ret komplekse, fordi kun en del af den tilførte ozon reagerer som opløst molekylær ozon (ligning 2), mens en anden del dekomponerer til særdeles reaktive sekundære oxidanter i form af hydroxylradikaler (den reaktive oxidant i AOP-processer), (ligning 3), og disses reaktionsprodukter kan yderligere accelerere dekomponeringen af den opløste ozon. Den tilførte ozon forbruges således som følge af både direkte

reaktioner af opløst molekylær ozon og af radikale kædereaktioner med opløste organiske stoffer i væsken /10/.



UV lys kan katalysere ozonreaktionen med vand og føre til dannelse af to hydroxylradikaler, som vist i ligning 4

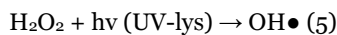


### 2.1.2 Brintperoxid processer

Brintperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), også kaldt hydrogenperoxid er tilsvarende ozon et effektivt oxidationsmiddel, som kan anvendes til desinfektion. Brintperoxid reagerer via dannede OH-radikaler, som reagerer meget hurtigt, men desværre er det nødvendigt at "aktivere"  $\text{H}_2\text{O}_2$ , for at danne radikalerne /11/. Katalyseringen af dannelsen af radikaler kan ske med enten UV-lys eller med jern ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ved Fentons reaktion (ligning 5 og 6).

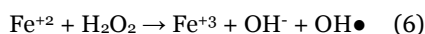
### 2.1.3 Photokemisk aktivering

Ved photokemisk oxidation anvendes brintperoxid, der aktiveres med UV-lys. Ved denne proces dannes hydroxylradikaler, der efterfølgende reagerer med tilstedeværende organisk stof. Processen forudsætter, at vandet er gennemtrængeligt for UV-lys. Processen kræver et passende overskud af brintperoxid samt en tilstrækkelig lang opholdstid i UV-reaktoren /10/.

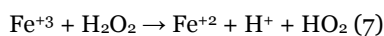


### 2.1.4 Fentons processer

I mange tilfælde opnås ikke en tilstrækkelig iltningseffekt med brintperoxid. Resultatet vil ofte kunne forbedres ved den såkaldte Fenton oxidation, hvor der tilsættes jernsalte, der katalyserer oxidationen, som vist i ligning 6.



Ferroioner iltes til ferriioner under dannelse af hydroxid og hydroxylradikaler. Hydroxylradikalerne reagerer øjeblikkeligt med organisk stof, der nedbrydes. De dannede ferriioner omdannes til ferroioner ved reaktion med brintperoxid:



Processen skal helst gennemføres ved  $\text{pH} = 3-4$  for at undgå at  $\text{Fe}^{2+}$  omdannes til  $\text{Fe}^{3+}$  for hurtigt. Tilsætning af en kelator, dvs. et stof der kan danne organiske komplekser med  $\text{Fe}^{2+}$ , er en almindelig brugt metode for at holde  $\text{Fe}^{2+}$  i opløsning. Adskillige syrer kan anvendes til denne proces, eksempelvis oxalsyre, citronsyre, EDTA (ethylen diamin tetra eddikesyre) mfl. /4/.

Fentons processer kan forløbe hurtigere og mere effektivt ved hjælp af lys (UV eller synligt lys). Forstærkningen foregår, fordi  $\text{Fe}^{3+}$  komplekser exciteres og dermed danner  $\text{Fe}^{2+}$  og en organisk ligand, som derefter kan reagere med brintperoxid for at danne flere hydroxylradikaler (se ligning 8) /5/.



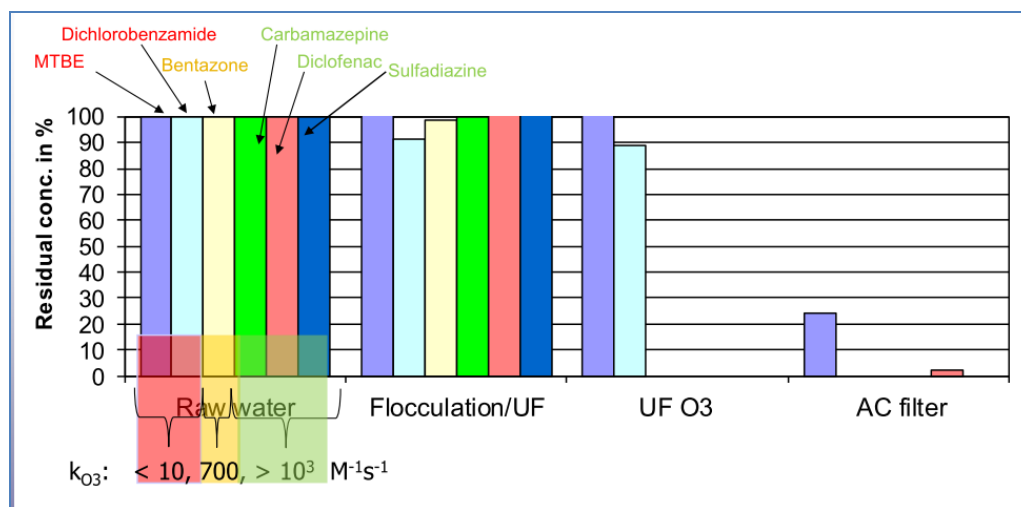
## 2.2 Erfaringer med AOP overfor pesticider

Det tidligere projekt /8/ har vist, at der især overfor phenoxysyre-pesticider er et stort potentiale for at rense grundvandet med en del af de testede metoder, der alle baseres på avancerede oxidationsprocesser (AOP). Især ser ozonering, UV behandling, Fentons reagens og kombinationer heraf ud til at være meget lovende.

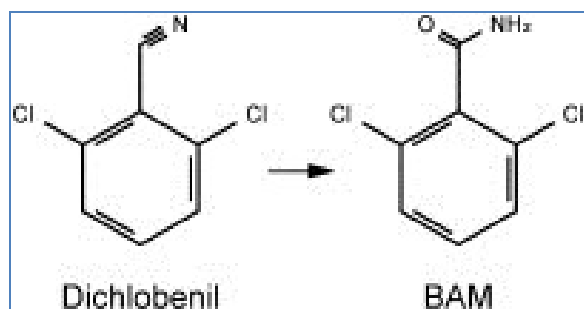
Derudover er der i et tidligere litteraturstudie /7/ fundet at ozon bredt anvendes på verdensplan til rensning af drikkevand for pesticider. Ozonering ved høj pH har opnået over 80 % mineralisering af glyphosat i vandige opløsninger. Forsøg med phenylurea herbicidet fenuron har dog vist, at der kan dannes meget toksiske nedbrydningsprodukter ved ozonering. Der er jf. /7/ fundet flere studier, hvor kemisk oxidation i form af en photofenton ( $H_2O_2+Fe(II)+lys$ ) eller en elektro-Fenton er anvendt i vandige opløsninger overfor phenylurea herbicider chlorphenoxysyrer og glyphosat. Forsøg med Fentons reagens og atrazin viste at oxidation af atrazin førte til dannelse af nedbrydningsproduktet CAAT, som er mere toksisk. Ligeledes har forsøg med simazin vist kun 32 % mineralisering, selvom 100 % af simazin var nedbrudt. Til gengæld, har forsøg med diuron og 2,4-D vist at Fentons reagens kan føre til komplet mineralisering af disse stoffer.

Der er stort set ingen erfaringer med kemisk oxidation og BAM. Der er udført et enkelt forsøg der viser meget beskednen fjernelse af BAM ved ozonering/13/ (se Figur 2.1). Derfor er der i dette projekt valgt at screene flere forskellige oxidationsmetoder, i høj dosis i forhold til BAM. BAMs struktur er ikke let oxiderbar (se Figur 2.2), men idet AOP processer danner en række radikaler, som også kan beskrives som reduktanter (eks. superoxid-radikalen), kan der godt være potentiale for BAM fjernelse.

Som det fremgår af Figur 2.1 samt af erfaringer fra Hjørring og Hvidovre vandværker /3/ er der gode erfaringer med tilbageholdelse af BAM på aktivt kul.



Figur 2.1 Residual koncentration af forskellige stoffer i forsøg med spildevand /13/.



Figur 2.2 BAM er et nedbrydningsprodukt af pesticidet dichlobenil. Omdannelsen sker under aerobe forhold.



# 3. Forsøgsbeskrivelse

Dette kapitel beskriver de udførte forsøg. Kapitlet starter med en beskrivelse af de gennemførte forsøg, herunder formål med hvert forsøg. Derefter præsenteres forsøgsudstyret. Til sidst i kapitlet er der en detaljeret beskrivelse af de enkelte forsøg på hver lokalitet.

Formålet med forsøgene var at teste de mest lovende AOP rensemetoders effektivitet overfor flere typer pesticider. For vandforsyninger er det oftest lave niveauer af pesticider, og særlige stoffer såsom BAM, der giver anledning til lukning af boringer. Hvad punktkildeforureninger angår, er det for regionen ambitionen at komme nærmere en løsning, der vil kunne anvendes på en typisk pesticidforurening, dvs. en blanding af pesticider i lave-mellem koncentrationsniveauer. Forsøgene er designet til at imødekomme både vandforsyningernes og regionernes interesser.

Der er således udført tre forsøg:

- Forsøg 1: Screening af AOP metoder overfor flere pesticider
- Forsøg 2: Rensning af BAM på boringsniveau
- Forsøg 3: Rensning af pesticidforurenede vand fra en aktuel punktkildelokalitet

Forsøg 1 og 2 er udført på Svenstrup vandværk ved Middelfart, mens forsøg 3 er udført på en pesticidpunktkildelokalitet ved Børkop. Ozon forsøgene på Børkoplokaliteten er udført ved normalt og almindeligt tryk med det formål at opløse en større mængde ozon i vandet. Der blev ved Børkop fravalgt at udføre forsøg med Fentons på baggrund af resultaterne fra Forsøg 1 og 2. For flere detaljer henvises der til afsnit 3.1-3.3 og 3.5.

En oversigt over metoderne for forsøgene kan ses i Tabel 3.1.

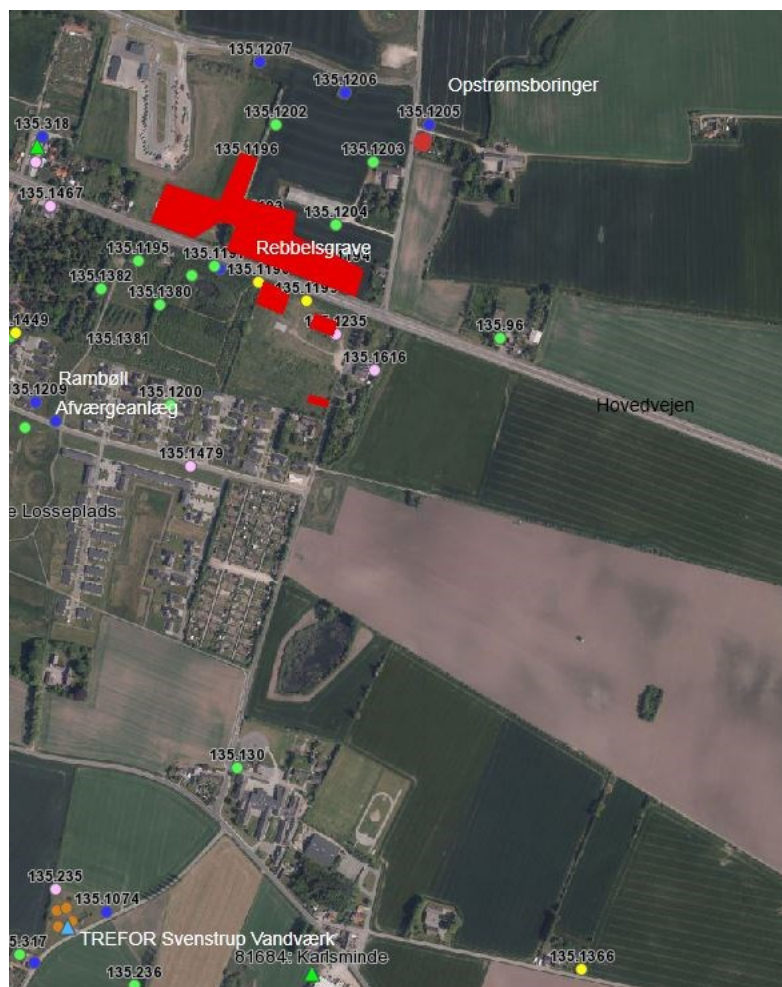
Tabel 3.1 Oversigt over AOP metoder for forsøgene på Svenstrup vandværk og pesticidpunktkildelokaliteten

Test	Metode	Forsøg 1 Pesticidblanding	Forsøg 2 BAM	Forsøg 3 Punktkilde (Flere pesticider)
1	Ozon + UV	2 doser. høj/lav	1 dosis	Normal tryk/øget tryk
2	Ozon	1 dosis	1 dosis	Normal tryk/øget tryk
3	Ozon+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1 dosis	1 dosis	Normal tryk/øget tryk
4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Fe (kelator) +UV	1 dosis	1 dosis	1 dosis
5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Fe (kelator)	1 dosis	1 dosis	Ikke udført

## 3.1 Forsøg 1: Screening af AOP metoder overfor flere pesticider

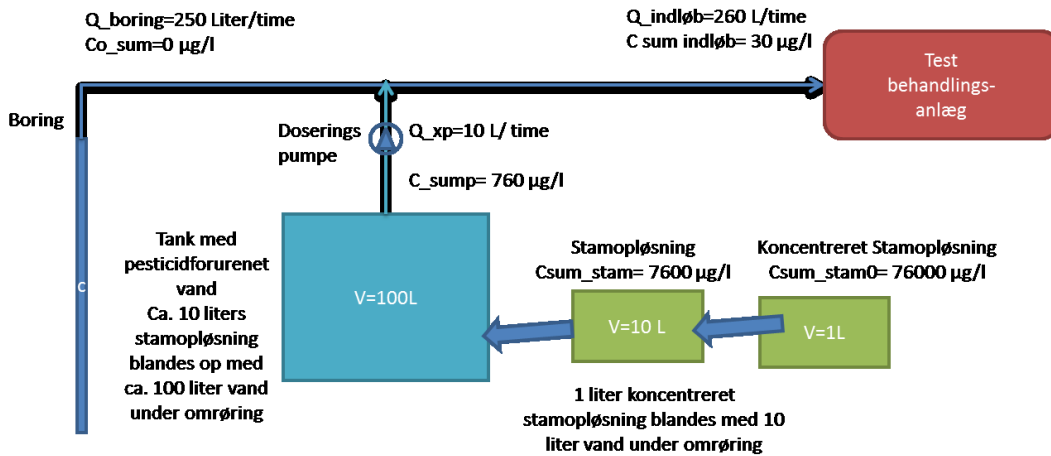
Projektets første forsøg er udført på Svenstrup vandværk. Svenstrup vandværk tilhører TREFOR Vand og har tre indvindingsboringer (DGU nr. 135.1205-1207) i området. Der er fra de 3 boringer i alt indvundet 107.527 m<sup>3</sup> vand i perioden 1. jan.- 30. nov. 2012. Placering af vandværket og boringerne kan ses på Figur 3.1.

Formålet var at screene AOP metodernes effektivitet mod flere pesticider i blanding, et scenarie der svarer til en typisk pesticid-punktkilde lokalitet. Til dette formål er der fremstillet en blanding af pesticider, som er blevet tilsat afgangsvandet fra vandværket.



Figur 3.1 Beliggenhed af Svenstrup vandværk og boring DGU 135.1205.

Til fremstilling af pesticidblandingen er der valgt mindst et stof fra hver væsentlig pesticidgruppe (triaziner, organophosphater, phenylurea, benzosyre, osv.). Forurenede grundvand med en blanding af pesticider optræder oftest i forbindelse med punktkilder, hvor der også træffes forholdsvis høje koncentrationer. Blandingen er tilsat afgangsvandet fra vandværket således, at der opnås en indløbskoncentration på ca. 20 µg/l. Ved valg af stoffer til pesticidblandingen er der taget hensyn til, hvor ofte stofferne konstateres i grundvandet i forbindelse med punktkildeundersøgelser. Stofferne opløselighed sætter en begrænsning overfor sammensætning af pesticidblandingen. Derudover kan det i feltet være svært at håndtere og blande meget store eller små mængder vand. Fra et praktisk synspunkt var det nødvendigt at bruge en koncentreret stamopløsning på 1 l, som var fortyndet 2 gange til fremstilling af pesticidforurenede vand. Dette er tilsat vandflowet ved hjælp af en doseringspumpe således at indløbskoncentrationen for sum af pesticider er på ca. 20 µg/l. (se Figur 3.2).



Figur 3.2 Princip for tilsætning af pesticider til indløbsvand ved forsøg 1.

Indholdskoncentration i stamopløsningen og de beregnede koncentrationer i indløbsvandet kan ses i Tabel 3.2. Der er løbende taget målinger af indløbsvandet, der viste, at koncentrationer af pesticider har været på  $20,7 \pm 0,2 \mu\text{g/l}$  (se afsnit 4.1).

Tabel 3.2 Sammensætning af pesticidblanding

	Opløselighed i mg/l ved 20 eller 25 deg. C	C i stam (o) mg/l	C indløb i µg/l (beregnete koncentrationer)
Dichlorprop	350	10	4
MCP	250000	10	4
Atrazin	30	1	0,4
DNOC	198	10	4
Isoproturon	70	1	2
Hexazinon	33000	10	4
Bentazon	570	10	4
Glyphosat	10500	10	4
BAM	2730	10	4
Sum		72	30,4

### 3.2 Forsøg 2: Rensning af BAM på boringsniveau

Projektets andet forsøg er også udført ved Svenstrup vandværk, mere præcis ved boring 133.1205. Formålet med forsøget er at undersøge AOP for rensning af BAM på boringsniveau.

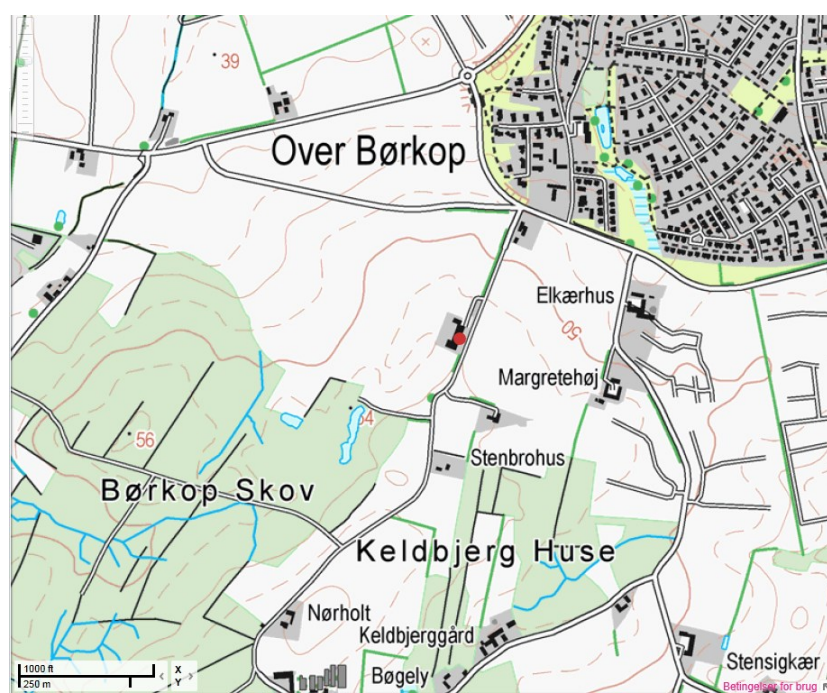
Som nævnt i afsnit 3.1 er der tilknyttet 3 indvindingsboringer på Svenstrup vandværk. I boring 133.1205, ses der et relativt stabilt niveau af BAM på omkring  $0,15\text{-}0,2 \mu\text{g/l}$ . Koncentrationerne overskrider drikkevandskvalitetskriteriet med ca. en faktor 2 /14/. TREFOR Vand har udtrykt bekymring over, at vandet fra boring 135.1205 indeholder BAM, da vandet indgår i deres drikkevandsforsyning. Vandet bliver ledt til Svenstrup vandværk, og her opblandes det med det øvrige drikkevand, før det ledes ud til forbrugere.

Denne boring repræsenterer en typisk problematik for vandværker med pesticidproblemer. Forsøget er udført ved at oppumpet grundvand fra boringen føres til testenheden.

### 3.3 Forsøg 3: Rensning af pesticidforurennet vand fra en aktuel punktkildelokalitet

Projektets tredje forsøg er udført på en pesticidpunktkildelokalitet ved Børkop, (se Figur 3.3 for placering). Forsøget er målrettet regionernes ambition om at komme nærmere en løsning, der vil kunne anvendes på en typisk pesticidforurening.

Lokaliteten ligger lidt sydvest for Børkop by (se Figur 3.3). Lokaliteten er registreret som en pesticidpunktkilde (lok. nr. 630-81822). I dag anvendes ejendommen til landbrugsejendom med bolig. Der er udført en indledende forureningsundersøgelse på ejendommen /15/. Undersøgelsen er udført, fordi der på ejendommen er landbrug med anvendelse af pesticider. Ved undersøgelsen blev der påvist grundvandsforurening med pesticider, der overskrider grundvandskvalitetskriteriet op til 82 gange /15 /.



Figur 3.3 Oversigtskort over lokaliteten. Punktkildelokaliteten er markeret med en rød prik.

Ejendommen består i dag af 50 ha skov og 18 ha landbrugsjord. Landbrugsjorden blev bortforpagtet i 2010. Der har været anvendt pesticider på ejendommen indtil 2008. Gårdspladsen sprøjtes dog fortsat årligt en gang med RoundUp /15 /. Derudover er der oplysninger om anvendelse af bentazon, isoproturon, MCPA, og dichlorprop på lokaliteten /15 /.

Boringerne udført på ejendommen i forbindelse med tidligere undersøgelser /15 / viser øverst et lag af moræneler under et fyldlag på op til 0,8 m. Morænelerslaget har en tykkelse på 1,2 til 2,4 m. Herunder er der truffet miocæn glimmersand, formentligt Hvidbjerg Sand, til boringernes afslutning i 10 og 11 m u.t. Sandlaget er vandførende. Jf. undersøgelsen /15/ var der i vandprøven fra boring F1 ved påfyldningspladsen (se Figur 3.4) påvist indhold af flere pesticider som vist på Tabel 3.3. Forureningen vurderes at stamme fra spild i forbindelse med anvendelse af påfyldningspladsen. En senere undersøgelse i november 2013, viste at vandprøverne fra lokaliteten var bytte om, således at pesticidforureningen træffes ved F2. Forsøgene i dette projekt var allerede udført i boring F1, og forsøgenes resultater viste et meget begrænset indhold af pesticider i denne boring.

Tabel 3.3 Indhold af pesticider i boring F1 jf. /15 / som senere viste at stamme boring F2

Boring F1 DGU nr. 125.2249	Pesticid koncentration i µg/l
Atrazin	2,3
Desisopropylatrazin	0,28
Desethylatrazin	0,55
Hydroxyatrazin	0,062
2,6-Dichlorbenzamid (BAM)	1,2
Diuron	8,2
Desphenyl-chloridazon	0,42
Sum af pesticider	13

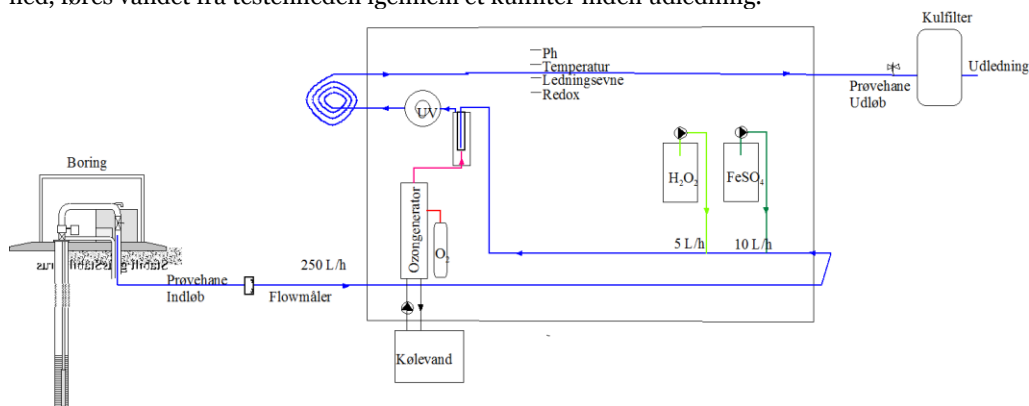
Orbicon har d. 7 maj 2013 udført en pumpetest på lokaliteten i boring F1 med det formål at sikre, at boringen kan yde en stabil ydelse på ca. 250 L/time og dermed vurderes anvendeligt til forsøgene. På baggrund af pumpetestens resultater vurderes det muligt at udføre forsøgene med denne ydelse.



Figur 3.4. Kort over pesticidpunktkildelokaliteten ved Børkop med placering af undersøgelsesboring F1. /15 /.

### 3.4 Teknisk beskrivelse af forsøgsopsætning

Den generelle forsøgsopsætning ses i Figur 3.5. Der oppumpes vand fra en boring, som føres ind til testenheden. I testenheden kan der ved hjælp af doseringspumpe tilsættes kemikalier til vandet og/eller vandet kan føres igennem ozonreaktoren, hvor der tilføres ozon eller UV-lys-reaktoren. Der kan udføres online-målinger for pH, ilt, redoxpotential og ledningsevnen. Som en ekstra sikkerhed, føres vandet fra testenheden igennem et kulfilter inden udledning.



Figur 3.5 Flowdiagram af testenheden og forsøgsopstillingen.

På Foto nr. 1. ses den mobile testenhed, som er anvendt i projektet. Testenheden er udviklet af Rambøll, og er opbygget i en trailer. Testenheden er designet til at kunne udføre en række forskellige kemiske oxidationstest.



Foto nr. 1. Testenhed, kølevandstank, generator, og aktivt kulfilter.

Udover testenheden blev der til projektet anvendt følgende udstyr:

- En generator til produktion af el.
- En kølevandstank til køling af ozongenerator.
- Et eksternt reaktionskammer bestående af 40 m PE-slange, som blev tilsluttet for at opnå en tilstrækkelig lang opholdstid i testsystemet til, at de kemiske reaktioner kunne nå at forløbe, og

- d) et aktivt kulfilter med 250 kg aktivt kul, som blev anvendt som efterpolering af det oppumpede vand inden udledning til kloak.

På alle lokaliteter er der udtaget en delstrøm svarende til ca. 250 l/time af det oppumpede grundvand. På slangen til delstrømmen var der monteret en flowmåler, som var tilsluttet en datalogger, så det aktuelle flow gennem testenheden dokumenteres.

Delstrømmen er efterfølgende ledt gennem testenheden, hvor de forskellige test er udført. Vandet er efterfølgende blevet pumpet gennem et aktivt kulfilter, inden det er udledt til kloak eller vejrende.

Der er udtaget vandprøver af det oppumpede vand inden og efter behandling under hver enkelt test. Udtagningen af vandprøverne efter behandling er timet således, at det i princippet skulle svare til den tilsvarende indløbsprøve, det vil sige den opholdstid, der var igennem testsystemet. Ved det valgte flow på 250 l/time var opholdstiden gennem forsøgsopstillingen ca. 18 minutter.

Der er udtaget vandprøver af vandet efter det aktive kulfilter til dokumentation af overholdelse af Miljøstyrelsens grundvandskvalitetskriterier efter hver feltdag. Herudover er der udtaget vandprøver før og efter testenheden uden igangværende forsøg for at dokumentere et eventuelt tab gennem forsøgsopstillingen.

Testenheden er udstyret med pumpe- og slangesystemer, der gør det muligt at udføre forskellige test ved at tilkoble de enkelte enheder i den ønskede rækkefølge. I det følgende er de enkelte enheder kort beskrevet.

#### 3.4.1 Processer med tilsætning af kemikalier (Brintperoxid processer)

Tilsætning af oxidationsmidler er udført ved hjælp af stempeldoseringspumper fra Grundfos. Oxidationsmidlerne er inden udførelsen af testene blevet afvejet og opblandet i beholdere. Doseringspumperne er indreguleret til den fastlagte ydelse og blandingen er herefter tilsat delstrømmen af det oppumpede vand.

På nedenstående Foto nr. 2 og nr. 3 ses beholdere til oxidationsmidler og de to doseringspumper.



Foto nr. 2. Beholder til oxidationsmidler



Foto nr. 3. Doseringspumper (0-5 l/time og 0-10 l/time)

#### 3.4.2 Ozongenerator

I testenheden er monteret en ozongenerator (Foto nr. 4). Ozongeneratoren har en kapacitet på op til 55 g O<sub>3</sub>/time. Til produktion af ozon anvendes der ren O<sub>2</sub>, som leveres fra to gasflasker (Foto nr. 5).

Til køling af generatoren er der anvendt en 1000 l palletank med drikkevand og et "husvandværk" fra Grundfos monteret med hydrofor.

Ozon er tilsat delstrømmen ved hjælp af et diffuser-system som ses på Foto nr. 6.

Ozongenerator, gasflasker og diffuser-system er placeret i et særskilt rum i testenheden. Rummet er forsynet med ekstra ventilation og en ozon alarm som ved overskridelse af den kritiske ozonkoncentration i rummet udsender både en akustisk og visuel alarm.

På grund af ozons korrosive egenskaber er der efter diffuser-systemet monteret stålarmerede teflonslanger.



Foto nr. 4. Ozongenerator (140 g O<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup>)



Foto nr. 5. Iltflasker til produktion af ozon



Foto nr. 6. Tilsætning af ozon

### 3.4.3 UV

På Foto nr. 7 ses UV-enheden. Den er opbygget i syrefast rustfrit stål og selve UV-lampen er monteret i et kammer bestående af ren kvarts. UV-enheden kan behandle 3-5 m<sup>3</sup>/time med et energiforbrug på 400 W og en bølgelængde på 254 nm.

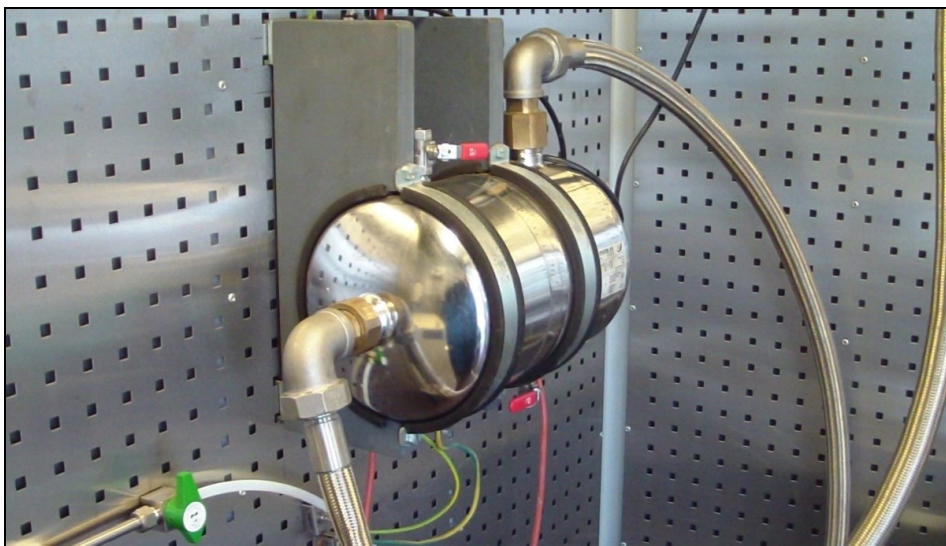


Foto nr. 7: UV-enhed monteret med armerede teflonslanger.



#### 3.4.4 Procesmåling (O<sub>2</sub>, pH, temperatur, ledningsevne og redox)

Til at overvåge forløbet og ændringer i det behandlede vand er der i testenheden et procesmålingsudstyr (Foto nr. 4) med 4 elektroder, som er placeret i en manifold inden udløb til det aktive kulfilter.

De 4 elektroder kan måle følgende parametre O<sub>2</sub>, pH, temperatur, ledningsevne og redox. De målte værdier opsamles i en datalogger med et sekunds interval.



Foto nr. 8. Procesmålingsudstyr. I midten ses manifold med elektroder og til højre ses datalogger.

### 3.5 Detaljeret beskrivelse af forsøgs- og feltarbejde

I dette afsnit gives en detaljeret beskrivelse af de enkelte forsøg. Flere tekniske detaljer kan ses i forsøgsplanerne. Disse kan rekvireres ved henvendelse til Orbicon eller Region Syddanmark.

#### 3.5.1 Forsøg 1: Screening af AOP metoder overfor flere pesticider

Den første feltlokalitet var Svenstrup vandværk, hvor der blev udført forsøg med en blanding af pesticider. Feltarbejdet på lokaliteten blev udført over 2 dage i perioden 16. -17. april 2013. Felt-skemaer kan rekvireres ved henvendelse til Orbicon eller Region Syddanmark.

Der blev udtaget vand fra vandværket (fra en alm. vandhane) med et flow på 250 l/timen. Til vandet blev der tilsat pesticider ved hjælp af en doseringspumpe som beskrevet i afsnit 3.1.

For hver test blev der udtaget 2 indløbs- og 2 udløbsprøver. Den første prøve udtages som en blandeprøve på 3 forskellige tidspunkter. Med en forsinkelse svarende til opholdstiden i systemet er der udtaget en udløbsprøve (også som en blandeprøve). Afslutningsvis udtages der prøver af ind- og udløbsvandet.

Af Tabel 3.4 fremgår det udførte feltarbejde på lokaliteten, herunder hvilken teknik der er anvendt, hvilken periode testene er udført over og hvilke vandprøver der er udtaget til analyse.

Der er desuden udtaget kontrolprøver for at se, om der er noget tab af forureningsstoffer igennem systemet, samt prøver efter kulfilteret for at kontrollere at kvalitetskriterierne er overholdt.

Tabel 3.4 Udført feltarbejde ved forsøg 1 på Svenstrup vandværk. Høj koncentration af ozon svarer til 30 g/time mens lav svarer til 10 g/time

Test	Teknik	Gennemsnitlig Flow l/t	Forsøgsperiode	Vandprøver Indløb	Vandprøver Udløb	Kontrolprøver
1	Chelated Fentons	262 ± 8	16-04-13 kl.8:30 16-04-13kl. 10:50	VP1-ind VP1-ind-1L	VP1-ud VP1-ud-1L	Kontrol ind 1 Kontrol ud1
2	Chelated Fentons+ UV	262 ± 7	16-04-13 kl. 11:00 16-04-13 kl. 12:10	VP2-ind VP2-ind-1L	VP2-ud VP2-ud-1L	
3	Ozon + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *	241 ± 5	16-04-13 kl. 12:20 16-04-13 kl. 13:50	VP3-ind VP3-ind-1L	VP3-ud VP3-ud-1L	
4	Ozon, høj	245 ± 9	16-04-13 kl. 14:00 16-04-13 kl. 15:10	VP4-ind VP4-ind-1L	VP4-ud VP4-ud-1L	
5	Ozon+UV, høj	273 ± 4	16-04-13 kl. 15:20 16-04-13 kl. 16:30	VP5-ind VP5-ind-1L	VP5-ud VP5-ud-1L	Efter kulfilter
6	Ozon+UV, lav**	256 ± 3	16-04-13kl. 16:50 16-04-13kl. 18.20	VP6-ind VP6-ind-1L	VP6-ud VP6-ud-1L	Kontrol ind 2 Kontrol ud2

\*Ledningsevne springer meget op og ned

\*\* ny pesticid blanding

### 3.5.2 Forsøg 2 Rensning af BAM på boringsniveau

Forsøget er udført ved indvindingsboring 133.1205 som er tilknyttet Svenstrup vandværk. Feltarbejdet på lokaliteten blev udført over 2 dage i perioden 18. -19. april 2013. Feltskemaer kan rekvireres ved henvendelse til Orbicon eller Region Syddanmark.

Der blev udtaget vand fra boring 132.1205 med et flow på 250 l/time. Vandprøvetagning skete efter samme princip som i det første forsøg. Af Tabel 3.5 fremgår det udførte feltarbejde på lokaliteten, herunder hvilken teknik der er anvendt, hvilken periode testene er udført over og hvilke vandprøver, der er udtaget til analyse.

Tabel 3.5 Udført feltarbejde ved boring 133.1205. Høj koncentration af ozon svarer til 30 g/time mens lav svarer til 10 g/time

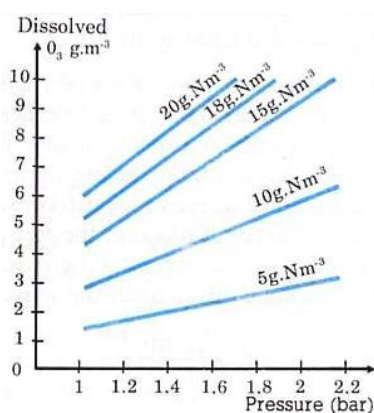
Test	Teknik	Gennemsnitlig Flow l/t	Forsøgsperiode	Vandprøver Indløb	Vandprøver Udløb	Kontrolprøver
1	Ozon+UV, høj	248 ± 6	17-04-13 kl.10:40 17-04-13 kl. 12:10	VP7-ind VP7-ind-1L	VP7-ud VP7-ud-1L	Kontrol ind 3 Kontrol ud3
2	Ozon, høj	249 ± 4,5	17-04-13 kl. 12:10 17-04-13 kl. 13:50	VP8-ind VP8-ind-1L	VP8-ud VP8-ud-1L	Efter kulfilter2
3	Chelated Fentons	256 ± 9	18-04-13 kl. 08:52 18-04-13 kl. 11:00	VP9-ind VP9-ind-1L	VP9-ud VP9-ud-1L	Kontrol ind 4 Kontrol ud4
4	Chelated Fentons +UV	254 ± 4	18-04-13 kl. 11:00 18-04-13 kl. 12:20	VP10-ind VP10-ind-1L	VP10-ud VP10-ud-1L	
5	Ozon+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Høj	245 ± 9	18-04-13 kl. 12:20 18-04-13 kl. 14:05	VP11-ind VP11-ind-1L	VP11-ud VP11-ud-1L	Efter kulfilter3

### 3.5.3 Forsøg 3 Rensning af pesticidforurenede vand fra en aktuell punktkildelokalitet

Projektets tredje forsøg er udført på pesticidpunktkildelokaliteten ved Børkop. Der blev udtaget vand fra undersøgelsesboring F1 med en flow på ca. 250 l/time. Vandprøvetagning skete efter samme princip som i de første to forsøg. Af Tabel 3.6 fremgår det udførte feltarbejde på lokaliteten, herunder hvilken teknik der er anvendt, hvilken periode testene er udført over og hvilke vandprøver, der er udtaget til analyse.

Ved ozonprocesserne i forsøg 1 og 2 er det observeret, at den tilsatte mængde ozon ikke kan opløses fuldstændigt i vandet. Ozons opløselighed kan øges ved at anvende tryk, da opløselighed af gas i vandet stiger ved øget tryk. Figur 3.6 viser hvordan ozons opløselighed stiger med trykket. Mængden af opløst ozon i vandet kan øges med op til 100 % ved at øge trykket fra 1 til 2 bar.

For udvalgte tests på pesticidpunktkildelokaliteten ved Børkop er der ved hjælp af en ventil pålagt et tryk på 1,2 bar efter ozonreaktoren med sigt på at opløse mere ozon i vandet. Normalt tryk i systemet er på 0,7 bar. Det forventes at ved den pålagte tryk kan der opløses ca. 20 % mere ozon i vandet.



Figur 3.6. Effekt af tryk på ozons opløselighed i vand /16/.

Tabel 3.6 Udført feltarbejde ved pesticidpunktkildelokaliteten ved Børkop. Høj koncentration af ozon svarer til 30 g/time mens lav svarer til 10 g/time

Test	Teknik	Gennemsnitlig Flow l/t	Forsøgsperiode	Vandprøver Indløb	Vandprøver Udløb	Vandprøver
1	Ozon+UV, lav, normalt tryk	381 ±151	11-06-13 kl.08:55 11-06-13kl. 11:30	VP3-ind VP4-ind-1L	VP3-ud VP4-ud-1L	
2	Ozon, lav, normalt tryk	465 ± 7	11-06-13 kl. 11:30 11-06-13 kl. 12:50	VP5-ind VP6-ind-1L	VP5-ud VP6-ud-1L	
3	Ozon+UV, lav, højt tryk*	256 ±9	11-06-13 kl. 13:40 11-06-13 kl. 15:20	VP7-ind VP8-ind-1L	VP7-ud VP8-ud-1L	Kontrol ind 2 Kontrol ud2 Efter kulfilter 1
4	Ozon, lav, højt tryk**	254 ± 4	13-06-13 kl. 08:50 13-06-13 kl. 10:40	VP9-ind VP10-ind-1L	VP9-ud VP10-ud-1L	Kontrol ind 3 Kontrol ud3
5	Ozon+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , lav, højt tryk**	245 ±9	13-06-13 kl. 10:40 13-06-13 kl. 12:00	VP11-ind VP12-ind-1L	VP11-ud VP12-ud-1L	
6	Ozon+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , lav, normal tryk	245 ±9	13-06-13 kl. 12:10 13-06-13 kl. 14:00	VP13-ind VP14-ind-1L	VP13-ud VP14-ud-1L	Kontrol ind 4 Kontrol ud4
7	Chelated Fentons +UV, normal tryk	245 ±9	13-06-13 kl. 14:00 13-06-13 kl. 15:50	VP15-ind VP16-ind-1L	VP15-ud VP16-ud-1L	Kontrol ind 5 Kontrol ud5 Efter kulfilter 2

\*Flow indstillet til 15 % kl. 14.26. Generelt ustabil flow af ozon, \*\* tryk justeret ned til 1,2 bar for at stabilisere ozon tilførsel, Normalt tryk er 0,7 bar

# 4. Resultater – Forureningsfjernelse

## 4.1 Forsøg 1: Resultater fra screening af AOP metoder overfor flere pesticider

På Svenstrup vandværk er der udført 6 tests af AOP med henblik på at screene metoderne overfor en blanding af flere almindeligt forekommende pesticider. Der blev lavet en blanding af repræsentative pesticider, der blev tilført boringsvandet (råvandet).

Sammensætning af den valgte pesticidblanding kan ses i nedenstående tabel. Der er løbende udtaget prøver af indløbsvandet. Standardafvigelsen for indløbsprøverne har været under 10%, således at den totale koncentration af pesticider har været på  $20,7 \pm 0,2$  µg/l, som vist i Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Sammensætning af pesticidblanding

	Cindløb i µg/l (målte koncentrationer)	Standard afvigelse
Dichlorprop	3,764	0,366
MCPP	3,450	0,295
Atrazin	0,438	0,113
DNOC	2,864	0,235
Isoproturon	0,397	0,112
Hexazinon	3,043	0,199
Bentazon	3,407	0,289
Glyphosat	1,327	0,086
BAM	2,093	0,162
Sum	20,7	0,2

De målte koncentrationer af alle ind- og udløbsprøver for de vigtigste pesticider kan ses i Tabel 4.2. Alle analyserapporter kan rekvireres ved henvendelse til Orbicon eller Region Syddanmark. Der er udtaget systemkontrolprøver i starten og slutningen af forsøgene. Der er kun observeret et mindre ”tab” i den første kontrolprøve, mens der er set et stort uforklarligt tab på 100% i den sidste prøve. Der er valgt at se bort fra denne prøve.

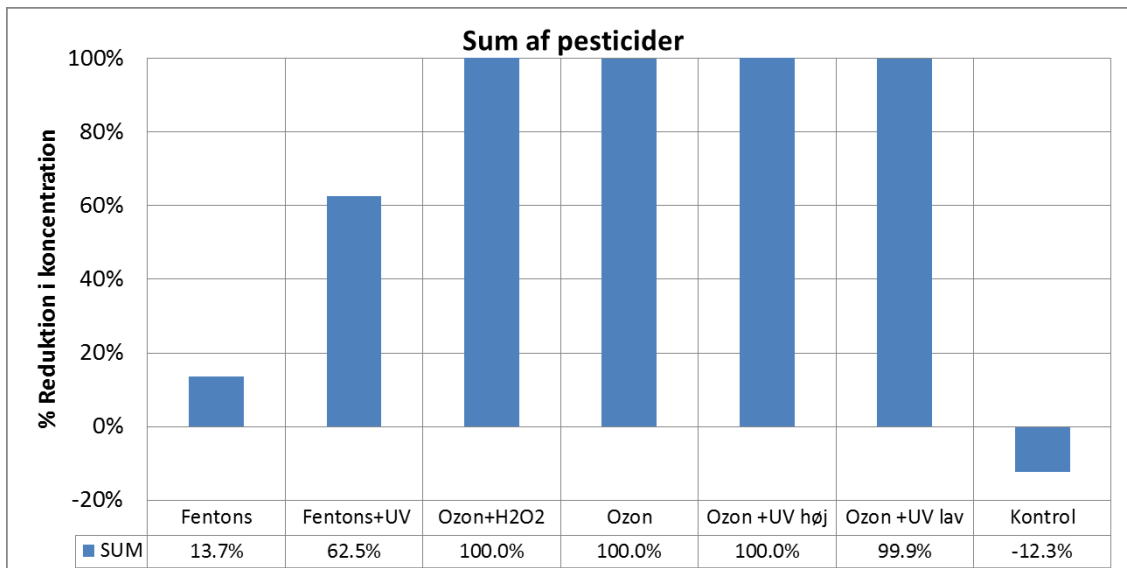
Det formodes, at det store tab kan skyldes rester af ozongas i systemet, som reagerer med pesticiderne. Ved anvendelsen af hydrogenperoxid og ozon dannes der en stor mængde gas. Det er muligt, at der især i reaktionsslangen ophober sig en reaktiv gasfase bestående af ozon, der reagerer med pesticiderne i grundvandet og dermed fører til rensning af kontrolprøverne. Det har dog ikke været muligt at bekræfte denne hypotese. Et lignende tab er observeret i et tidligere projekt /8/ efter forsøg med hydrogenperoxid og ozon.

I forsøgene med BAM alene, hvor tests med ozon og peroxid er udført som den sidste metode, er der ikke observeret noget tab i kontrolprøven lige før denne test (se Tabel 3.5 i afsnit 3.2 og Tabel 4.3 i

afsnit 4.2), hvilket støtter hypotesen. Ligeledes er der i det tredje forsøg (se afsnit 4.3) set et stort tab i en enkelt kontrolprøve, nemlig den der er udtaget efter tests med hydrogenperoxid + ozon.

Tabel 4.2 Målte koncentrationer i prøver fra forsøg 1. Alle værdier i µg/l

Metode	Prøve	DNOC	Mechlorprop (MCP)	Dichlorprop (2,4-DP)	Atrazin	BAM	Bentazon	Isoproturon	Hexazinon	Glyphosat	Sum
Fentons	Ind VP1	2,3	2,7	2,9	0,4	1,7	2,7	0,37	2,6		15,72
	Ind VP1 1L	3,2	3,8	4,1	0,046	2,1	3,8	0,43	3,1		20,63
	Ud VP1	2,9	3,4	3,7	0,47	2,1	3,4	0,41	2,9		19,52
	Ud VP1 1L	2,6	3	3,3	0,5	2,1	3	0,4	2,8		17,81
Fentons+UV	Ind VP2	2,9	3,4	3,7	0,44	2	3,3	0,41	2,9	1,3	20,41
	Ind VP2 1L	2,9	3,4	3,8	0,44	1,9	3,4	0,42	2,9	1,3	20,52
	Ud VP2	1,4	0,17	1,1	0,085	1,2	1,5	0,13	1,6	0,37	8,10
	Ud VP2 1L	1,3	0,05	0,93	0,077	1,1	1,4	0,12	1,5	0,35	7,27
Ozon+H2O2	Ind VP3	2,8	3,5	3,7	0,48	2,1	3,4	0,45	3,1	1,3	20,89
	Ind VP3 1L	3,2	3,9	4,3	0,5	2,2	3,8	0,46	3,3	1,1	22,82
	Ud VP3	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,09
	Ud VP3 1L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,09
Ozon	Ind VP4	2,8	3,4	3,6	0,5	2,2	3,3	0,45	3,3	1,4	21,00
	Ind VP4 1L	2,9	3,4	3,7	0,5	2,3	3,4	0,43	3,2	1,4	21,28
	Ud VP4	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,10
	Ud VP4 1L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,09
Ozon +UV høj	Ind VP5	2,9	3,6	4	0,47	2,1	3,6	0,42	3	1,4	21,54
	Ind VP 5 1L	2,9	3,6	4	0,49	2,2	3,5	0,44	3,1	1,3	21,58
	Ud VP 5	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,09
	Ud VP5 1L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,09
Ozon +UV lav	Ind VP6	3,2	3,8	4,3	0,49	2,2	3,8	0,44	3,1	1,4	22,78
	Ind VP6 1L	2,7	3,3	3,5	0,5	2,3	3,2	0,45	3,3	1,3	20,60
	Ud VP6	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,10
	Ud VP6 1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,10
Kontrol	Kontrol ind 1	2,6	3,1	3,3	0,42	1,9	3,1	0,38	2,8		17,65
	Kontrol ud 1	2,9	3,4	3,7	0,47	2,4	3,4	0,4	3,1		19,82
	Kontrol ind 2	2,8	3,4	3,8	0,45	2,1	3,4	<0,01	2,9	1,4	20,31
	Kontrol ud 2	<0,01	<0,01	2,2	0,3	1,5	<0,01	<0,01	1,6	<0,01	6,03
Efter kul	Udløb efter kul	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,09



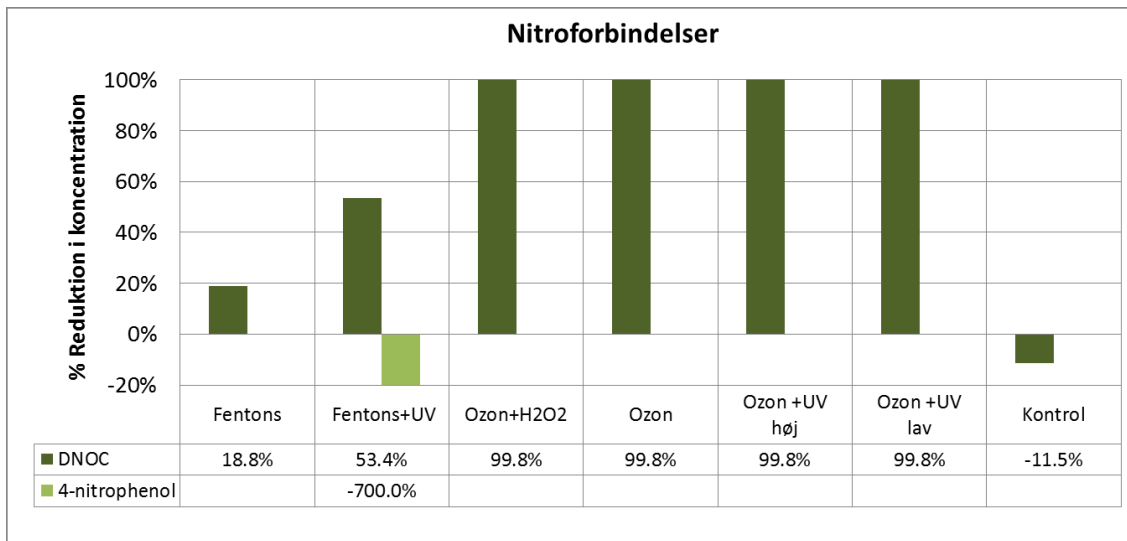
Figur 4.1 Fjernelse af pesticider ved AOP på Svenstrup vandværk.

Figur 4.1 til 4.5 viser den procentvis reduktion i forureningskoncentrationer for summen af pesticider (Figur 4.1) og for de enkelte stofgrupper (Figur 4.2-Figur 4.5).

Generelt ses det, at Fentons metoderne kun resulterer i en moderat fjernelse af pesticiderne mellem 13 og 60%. Der ses bedre resultater med photofentons (Fentons + UV). Desuden ses der oftere dannelse af nedbrydningsprodukter med Fentons metoderne, bl.a. dannelse af nitrophenol fra DNOC (Figur 4.2), hydroxyatrazin fra atrazin (Figur 4.3), 2,4-dichlorophenol fra dichlorprop (Figur 4.4), og AMPA fra glyphosat (Figur 4.5). For at Fentons metoderne kan optimeres, er det nødvendigt at lave flere treatability forsøg med forskellige forhold af brintperoxid, jern og kelator, og dosering af jern. Dette ligger udenfor dette projekts økonomiske og tidsmæssige ramme.

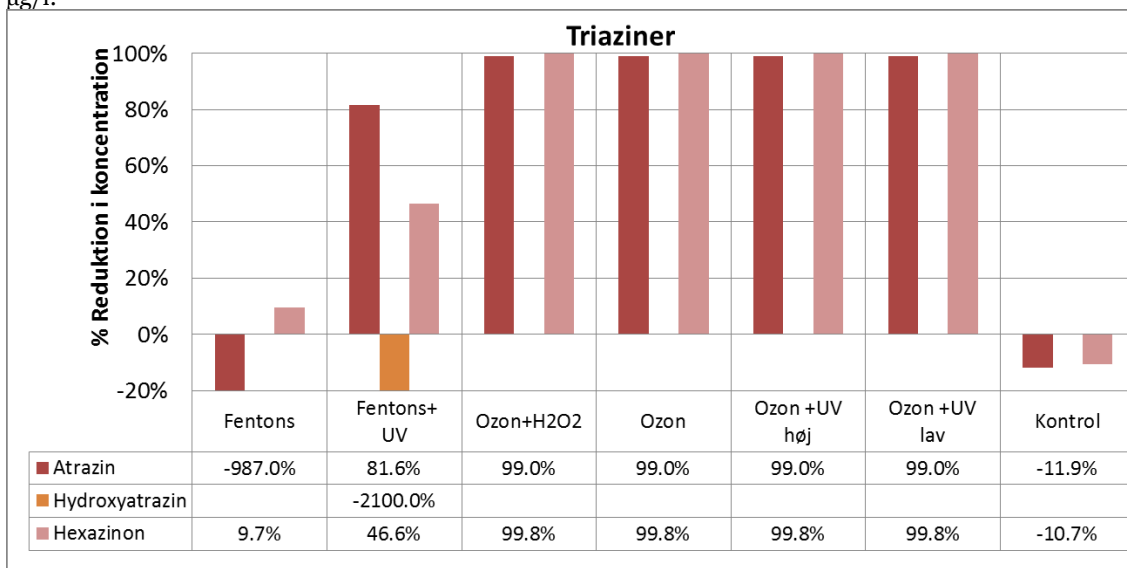
Ved ozon processerne er der ikke observeret dannelse af nedbrydningsprodukter. Af alle figurerne (4.1-4.5) fremgår det, at ozon alene er tilstrækkelig til fjernelse af pesticiderne, og der opnås ikke nogle synlige fordele ved at kombinere ozon med UV eller hydrogenperoxid.

Figur 4.2 viser metodernes effekt over DNOC som repræsenterer gruppen af nitro-forbindelser. Der ses 100% fjernelse af DNOC ved alle ozonmetoder. Fentons og photofentons opnår kun en mindre fjernelse af DNOC. Ved photofentons ses der dannelse af en mindre mængde af nedbrydningsproduktet 4-nitrophenol, på ca. 0,09 µ/l.



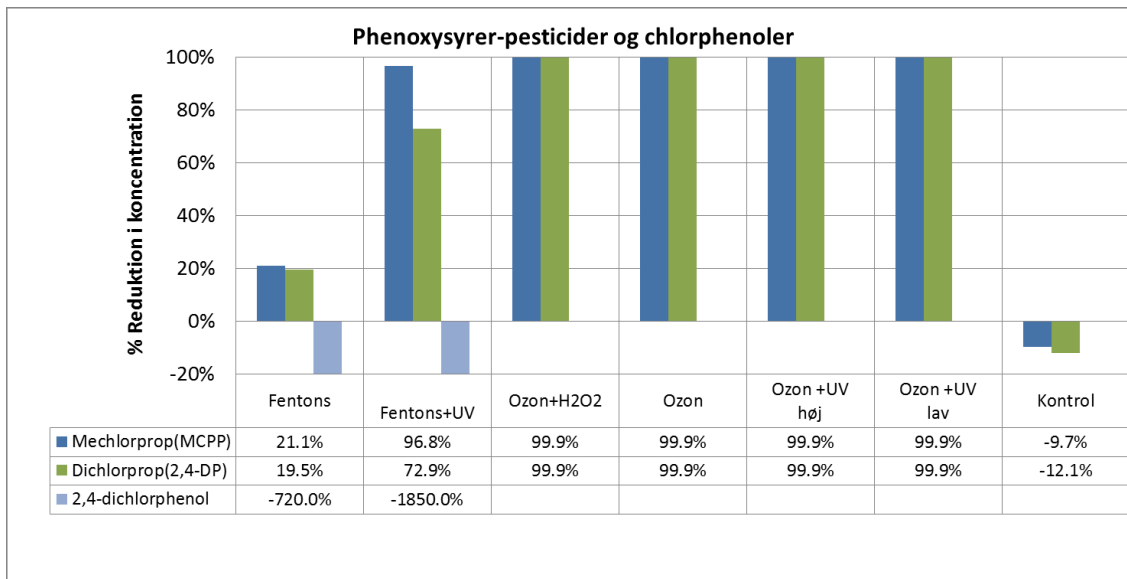
Figur 4.2 Fjernelse af DNOC ved AOP på Svenstrup vandværket. Der ses også dannelse af 4-nitrophenol.

Ligeledes ses ozonprocesserne at være meget effektive til fjernelse af triaziner (Figur 4.3), mens der ved photofentons ses dannelse af nedbrydningsproduktet hydroxyatrazin, i en koncentration på 0,11 µg/l.



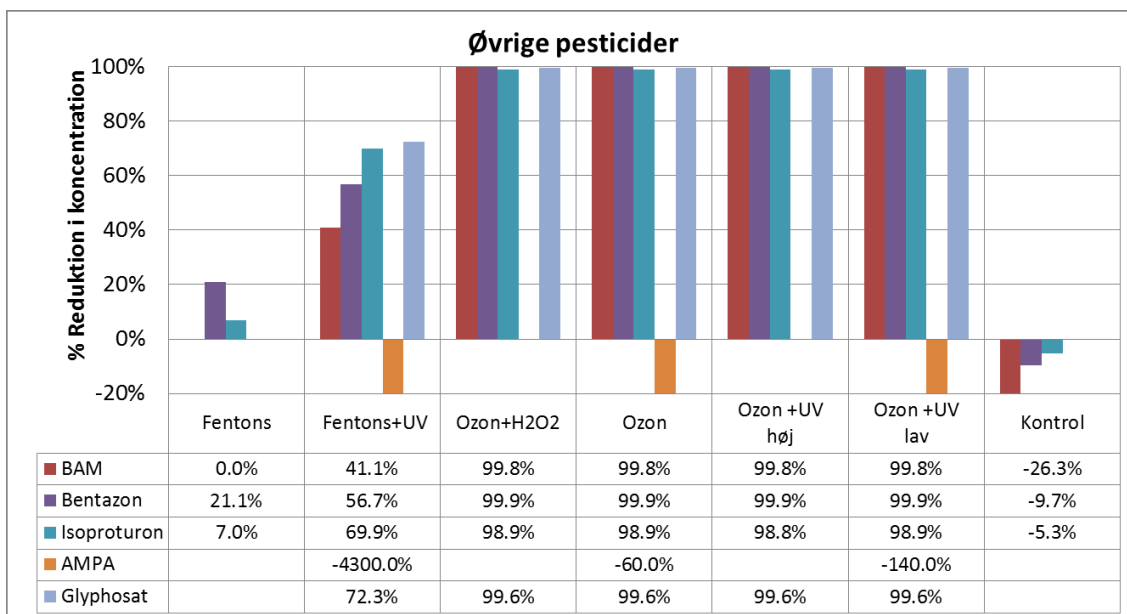
Figur 4.3 Fjernelse af triaziner (atrazin og hexazinon) ved AOP på Svenstrup vandværket. Der ses også dannelse af 4-hydroxyatrazin.

Figur 4.4 viser resultater for phenoxyrepesticider som mechlorprop (MCP) og dichlorprop som var tilsat pesticidblandingen. Desuden er der i blandingen fundet spor af MCPA på ca. 0,012 µg/l. Det ses fjernelse af MCP, dichlorprop og MCPA til under detektionsgrænsen ved ozon metoderne. Fentons metoderne opnår en mindre fjernelse af phenoxyrepesticider, mens der også observeres dannelse af nedbrydningsproduktet 2,4 dichlorphenol på ca. 0,06 µg/l.



Figur 4.4 Fjernelse af phenoxyr-pesticider, MCPP og dichlorprop ved AOP på Svenstrup vandværket. Der ses også dannelse af 2,4-dichlorphenol. Desuden er der observeret spor af MCPA.

Resultater for de øvrige testede pesticider (BAM, bentazon, isoproturon og glyphosat) ses på Figur 4.5. Igen ses det at ozonmetoderne er effektive over for alle de testede pesticider med en fjernelse på over 99,9%, mens det ses, at Fentons og photofentons kun resulterer i en fjernelse på 40-75%. Desuden ses der ved flere af metoderne, photofentons, ozon og ozon + UV i lav dosis at der dannes AMPA på 0,1-0,2 µg/l. AMPA er et nedbrydnings produkt af glyphosat. Resultaterne i Figur 4.5 viser, at kombination af ozon med hydrogen peroxid eller UV i høj dosis kan være fordelagtigt i forhold til at undgå dannelse af nedbrydningsproduktet AMPA fra glyphosat.



Figur 4.5 Fjernelse af BAM, bentazon, glyphosat, og isoproturon. Der ses dannelse af AMPA ved ukomplet oxidation af glyphosat.



## 4.2 Forsøg 2: Resultater fra rensning af BAM på boringsniveau

Forsøg 2 har undersøgt AOP overfor BAM på lave koncentrationsniveauer. Der er udført tests med 5 forskellige metoder.

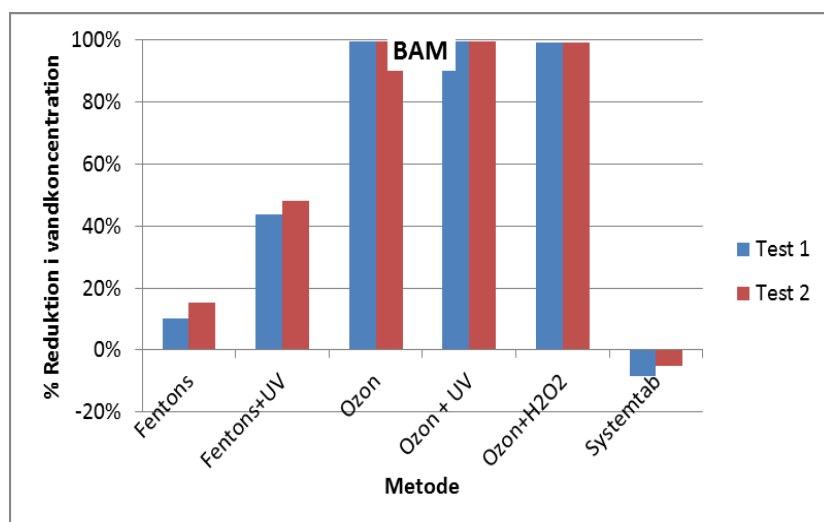
De målte koncentrationer af alle ind- og udløbsprøver for BAM kan ses i Tabel 4.3. Alle analyserapporter Disse kan rekvireres ved henvendelse til Orbicon eller Region Syddanmark. Indløbskoncentrationer af BAM har været  $0,08 \mu\text{g/l} \pm 0,003 \mu\text{g/l}$ . Der er udtaget prøver af ind og udløbsvandet (uden at der er tændt for AOP processerne) til undersøgelse af evt. systemtab. Der er ikke set noget betydningsfuldt tab af BAM igennem systemet. For ozon, ozon + UV og Ozon + peroxid har udløbskoncentrationer for alle prøver været under detektionsgrænsen på  $0,001 \mu\text{g/l}$ <sup>1</sup>.

Tabel 4.3 Målte koncentrationer i prøver fra forsøg 2. Alle værdier i  $\mu\text{g/l}$

Metode	Prøve.	BAM
Ozon +UV	Ind VP7	0,084
	Ind VP 7 1	0,083
	Ud VP7	<0,001
	Ud VP7 1	<0,001
Ozon	Ind VP8	0,082
	Ind VP8 1	0,083
	Ud VP8	<0,001
	Ud VP8 1	<0,001
Fentons	Ind VP9	0,087
	Ind VP9 1	0,078
	Ud VP9	0,078
	Ud VP9-1	0,066
Fentons+UV	Ind VP10	0,08
	Ind VP10 1	0,081
	Ud VP10	0,045
	Ud VP10-1	0,042
Ozon+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ind VP11	0,074
	Ind VP11 1	0,076
	Ud VP11	<0,001
	Ud VP11 1	<0,001
Kontrol	Kontrol ind 3	0,085
	Kontrol ud 3	0,092
	Ind kontrol 4	0,076
	Ud kontrol 4	0,08
Udløb efter kul	Efter kul 2	<0,0010
	Efter kul 3	<0,0010

<sup>1</sup> Der er efter aftale med laboratoriet udført en specialanalyse for at nedsætte detektionsgrænsen for BAM fra  $0,01 \mu\text{g/l}$  til  $0,001 \mu\text{g/l}$

Figur 4.6 viser en grafisk illustration af forureningsfjernelsen. Mens ozonmetoderne opnår en fuld-stændig forureningsfjernelse, ses det at Fentons processer kun opnår en fjernelse på 40%. I lighed med forsøg 1 ses der ingen fordele ved at kombinere ozon med UV eller hydrogenperoxid. Forsøg med hver metode er udført to gange. Resultaterne viste sig at være reproducerbare.



Figur 4.6 Procentvis reduktion i koncentration af BAM ved forskellige vandbehandlingsmetoder.

### 4.3 Forsøg 3: Resultater fra punktkildelokaliteten ved Børkop

På pesticidpunktkildelokaliteten ved Børkop er der udført tests af 7 forskellige metoder. Der er bl.a. udført forsøg ved øget tryk for at opnå en højere opløsning af ozon i vandet.

Der er udtaget 2 vandprøver af ind- og udløbsvandet for hver test. Indløbsprøverne er udtaget efter testanlæggets sandfilter.

Tabel 4.4 Koncentration af forureningsstoffer i indløbsprøver fra pesticidpunktkildelokaliteten ved Børkop

Forureningsstof	Gennemsnitlig indløbskoncentration (baseret på 7 prøver)	Standard afvigelse
BAM	0,046	0,004
Desphenyl-chloridazon	0,14	0,03

Koncentrationsniveauerne i indløbsvandet fra pesticidpunktkildelokaliteten ved Børkop har været overraskende lave. Det var forventet et koncentration af pesticidet diuron på ca. 8 µg/l, samt indhold af atrazin på ca. 2 µg/l, som påvist ved undersøgelsen i /15/. Disse niveauer kunne ikke påvises igen ved de udførte forsøg. I stedet ses der spor af pesticidet desphenyl-chloridazon, som er et nedbrydningsprodukt af chloridazon samt BAM i indløbsvandet, som vist i tabel Tabel 4.4. Det har siden vist at F1 og F2 var byttet om ved den indledende undersøgelse /25/.

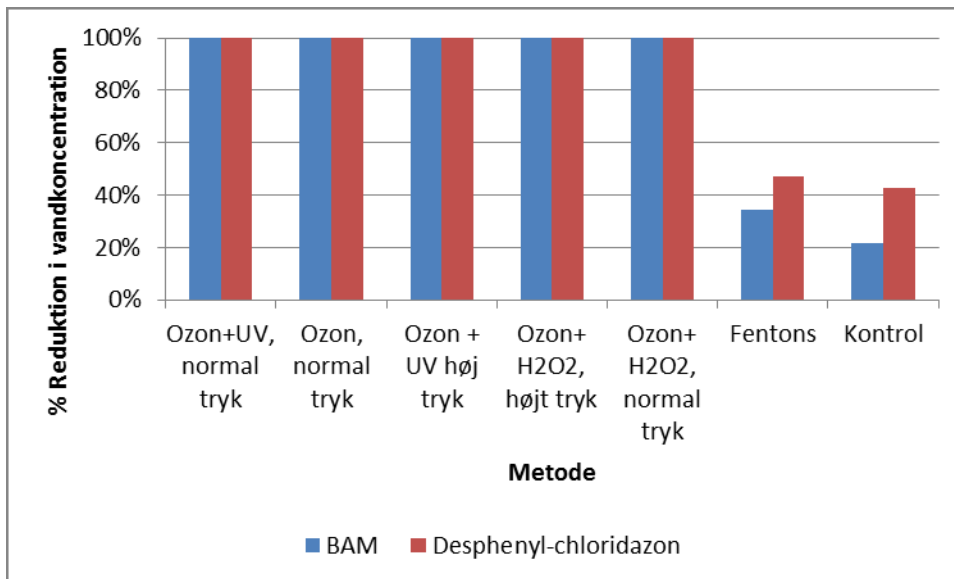
Tabel 4.5 viser indløbskoncentrationer for de væsentligste forureningskomponenter i alle indløbs-, udløbs- og kontrolprøver.

Tabel 4.5 Målte koncentrationer i prøver fra forsøg 3. Alle værdier i µg/l

Metode	Prøvemrk.	BAM	Desphenyl-chloridazon	Sum pesticider
Ozon+UV, normal tryk	Ind VP3	0,049	0,084	0,133
	Ud VP3	<0,010	<0,010	0
	Ud VP4-1L	<0,010	<0,010	0
Ozon, normal tryk	Ud VP5	<0,010	<0,010	0,013
	Ud VP6-1L	<0,010	<0,010	0
Ozon + UV høj tryk	Ind VP7	0,049	0,12	0,169
	Ud VP7	<0,010	<0,010	0
	Ud VP8-1L	<0,010	<0,010	0
Kontrol ind2	Kontrol ind2	0,048	0,14	0,188
Kontrol ud2	Kontrol ud2	0,038	<0,010	0,038
Kontrol ind 3	Kontrol ind 3	0,048	0,14	0,188
Kontrol ud 3	Kontrol ud 3	0,037	0,16	0,213
Ozon, høj tryk	Ud VP9	0,041	0,15	0,191
	Ud VP10-1L	<0,010	<0,010	0
Ozon+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , højt tryk	Ind VP11	0,045	0,16	0,205
	Ud VP11	<0,010	<0,010	0
	Ud VP12-1L	<0,010	<0,010	0
Ozon+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , normal tryk	Ind VP 13	0,043	0,17	0,213
	Ud VP 13	<0,010	<0,010	0
	Ud VP14-1L	<0,010	<0,010	0
Kontrol ind 4	Kontrol ind 4	0,038	0,17	0,208
Kontrol ud 4	Kontrol ud 4	<0,010	<0,010	0
Fentons	Ud VP15	0,024	0,088	0,14
	Ud VP16-1L	0,026	0,091	0,117
Kontrol ud 5	Kontrol ud 5	0,044	0,2	0,244
Efter kulfilter 1	Efter kulfilter 1	<0,010	<0,010	0
Efter kulfilter 2	Efter kulfilter 2	<0,010	<0,010	0

Der er analyseret 4 kontrolprøver af ind- og udløbsvandet (Kontrol ud 2-5). I den første kontrolprøve ses et mindre tab på ca. -14% til +22 % for hhv. desphenyl-chloridazon og BAM. I kontrolprøve 4 som er udtaget efter test med H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + ozon, ses der fuld fjernelse af begge pesticider, hvilket støtter hypotesen om residuelle reaktive gasser, der reagerer med pesticiderne. Kontrolprøve 5 viser stort set ingen tab af pesticider.

Figur 4.7 viser, at alle ozon metoderne har opnået en fuldstændig fjernelse af BAM og desphenyl-chloridazon. Ved Fentons reagens ses der en moderat fjernelse på niveau med det observerede tab i kontrolprøverne. Der ses ingen øget effektivitet ved brug af høj tryk .



Figur 4.7 Fjernelse af pesticider på Børkop Skovvej 139

# 5. Vurdering af effekt, anvendelighed og økonomi

I dette kapitel er der foretaget en indledende vurdering af de testede vandbehandlingsmetoder i forhold til effektivitet, økonomiske omkostninger og anvendelighed. Metoderne er sammenlignet med aktivt kul, som i dag er den mest almindeligt brugte vandbehandlingsmetode. Vurderingen er foretaget både efter regionernes og vandforsyningens behov og udfordringer i mente.

## 5.1 Effekt over for pesticider

Projektets resultater har vist, at der med ozon-processer (ozon samt ozon+UV) kan opnås en meget effektiv fjernelse af alle de undersøgte pesticider. Ved alle ozon processer er der opnået en reduktion af de undersøgte pesticiders koncentration til under detektionsgrænsen.

Processerne er både effektive overfor en blanding af pesticider, som det ofte ses i forbindelse med forurenede grunde samt ved enkelte pesticider såsom BAM i meget lave niveauer, som ved vandforsyningsboringerne.

Der er meget få erfaringer med rensning af pesticider på aktivt kul i forbindelse med regionernes afværgeanlæg /12,17/. Generelt er der set lav effektivitet med aktivt kul overfor phenoxysyrer mens der for triaziner, nitroforbindelser, organophosphater og bentazon forventes en høj effektivitet af kul /12,18/.

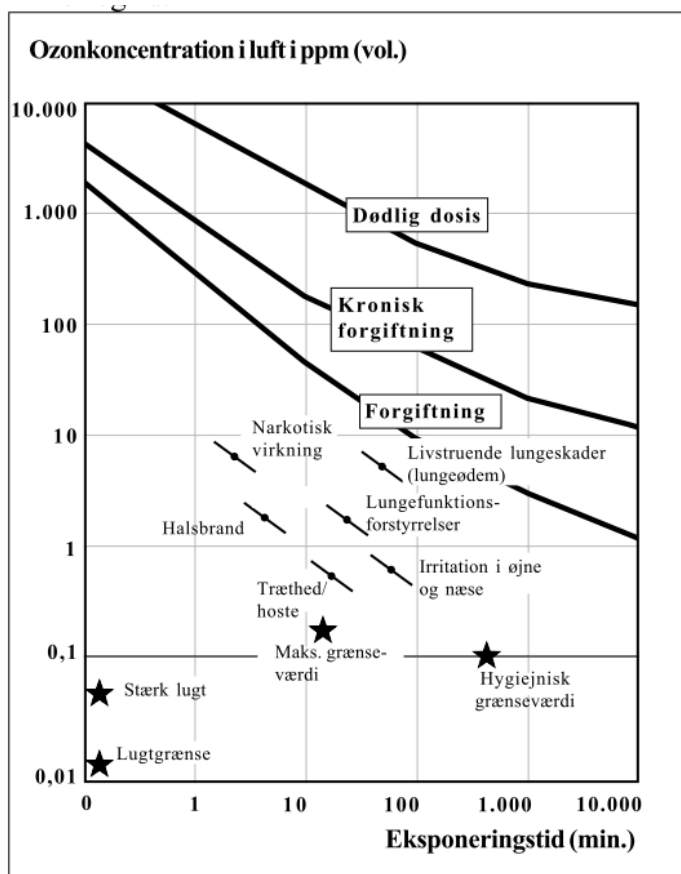
På vandværkerne er det på nuværende tidspunkt kun pesticidet (nedbrydningsproduktet) BAM, der på visse anlæg nødvendiggør rensning. I dag anvendes aktivt kul på 5 vandværker til rensning af BAM /24/. Der ses en forholdsvis god effekt, da BAM tilbageholdes på kul til trods for at stoffet er meget hydrofilt /3, 18, 24/. Rensningskapaciteten er på omkring 3000 µg BAM/g kul (0,3%) /18/. Tilsvarende er rensningskapaciteten for de chlorerede opløsningsmidler, hvor kul anses for en effektiv metode på ca. 10 %.

## 5.2 Anvendelighed

Der er i dag få fuldskala erfaringer med ozon-anlæg i Danmark. I forhold til aktivt kul, som er en velkendt og etableret teknologi, giver ozon en række tekniske og arbejdsmiljømæssige udfordringer, som primært skyldes det lave erfaringsniveau med teknologien hos regionerne og vandværkerne. Ingen af disse udfordringer vurderes uoverkommelige med den rette planlægning og rådgivning.

### 5.2.1 Ozons toksicitet

Ozon er korrosiv og giftig og kræver arbejdsmiljømæssige foranstaltninger /10/. Figur 5.1 viser ozons toksicitet på mennesker som funktion af koncentration og eksponeringstid. Det skal bemærkes, at der er tale om koncentrationen ved anlægget ved evt. udslip. Der er ingen risiko for at rester af ozon kan være i det behandlede vand, idet ozons halveringstid er på få minutter. Lugtgrænsen for ozon er så lavt, at den fungerer som en advarsel. Udover det er alle anlæg udstyret med et overvågningssystem for ozon udslip.



Figur 5.1 Ozon indvirkning på mennesker som funktion af koncentration og tid. /20/

Ved etablering af et ozonanlæg skal der udarbejdes en risikovurdering ved ozon samt en bered- skabsplan. Særligt ved vandværkerne kan der være særlige forhold, der skal iagttages, såfremt der er indført Dokumenteret Drikkevandsikkerhed (DDS) el. lign. Det kan være håndtering af kemika- lier, adgangsforhold til anlæg og hygiejnekursus.

### 5.2.2 Drift af ozonanlæg

Ozonsystemer er komplekse, men når anlægget først er etableret, er det automatiseret således, at det ikke kræver specielle kompetencer eller tidsforbrug at holde anlægget i drift. Vedligeholdelse af ozongeneratoren varetages af leverandøren, idet det kræver speciel træning. Hvis ozon produceres af ilt i væskeform kræver dette en sikker oplagsplads. Set i lyset af, at der kun kræves en mindre produktion af ozon for vandværker og afværgeanlæg kan ozon produceres af atmosfærisk luft. An- lægget skal være indstillet med et overvågningssystem for ozonudslip, som også tillader en automa- tisk slukning af anlægget, hvis ozonkoncentrationen bliver alarmerende /19/.

Det vigtigste ved et ozonanlæg er ozongeneratoren. Ozongenerators, der anvender luft, bruger mindre plads, er billigere i etableringsomkostninger og har færre udfordringer mht. arbejdsmiljø. Dog er strømforbruget højere og effektiviteten mindre. Ozongenerators, der anvender atmosfærisk luft kan opnå en ozonkoncentration på 3-5% og har et elforbrug på ca. 17 kWh/kg O<sub>3</sub> /19/. Ozonge- neratorer, der anvender ilt, kræver højere etableringsomkostninger, samt forholdsregler til oplag af farlige væsker. Men effektiviteten er højere med et elforbrug på omkring 8 kWh/kg O<sub>3</sub> /19/.

### 5.2.3 Dannelse af nedbrydnings-/biprodukter

Et ofte diskuteret problem i forbindelse med ozonering er, hvorvidt processen kan føre til dannelse af uønskede nedbrydnings-og/eller biprodukter. Generelt er der ved ozonering en risiko for dannel- se af chlorerede eller bromerede organiske forbindelser, hvis vandet indeholder høje niveauer af chlorid eller bromid. Aldehyder (formaldehyd, acetaldehyd) kan blive dannet afhængigt af hvor

meget organisk stof der er i vandet. Brommerede organiske forbindelse er også set i forskellige applikationer /19/.

For regionernes afværgeanlæg vurderes problemet at være af mindre betydning. De aldehyder, der dannes fra ozon, er letnedbrydelige, hvorfor de kan udledes til kloak. /19/. Generelt vil dannelse af biprodukter være på et sporniveau, der overholder udledningskravene. Ved dette projekt er der kun i et tilfælde observeret dannelse af mindre mængde nedbrydningsprodukter ved ozonering, nemlig dannelse af AMPA fra glyphosat. Et tidligere projekt /8/ hvor ozon blev anvendt til rensning af pesticider, viste ingen øget toksicitet af det behandlede vand.

For vandværkerne, hvor vandet efter behandling skal ledes til forbrugere, er det nødvendigt at kontrollere, hvorvidt der dannes uønskede produkter. Vandkvaliteten skal overvåges både før og efter behandlingen. Det vil kræve ekspertviden at have kendskab til eventuelle nedbrydningsprodukter, som ikke er en del af den lovpligtige analysepakke.

En måde at kontrollere dannelse af nedbrydningsprodukter er at holde pH højt, således at der ikke dannes brommerede organiske forbindelser, og undgå at anvende ozon, hvis vandet indeholder et højt bromid indhold. Kombinationen af ozon med H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kan reducere risiko for dannelse af brommerede nedbrydningsprodukter. /19/.

### 5.3 Økonomiske overvejelser

Der er foretaget en indledende vurdering af de økonomiske omkostninger ved vandbehandling med ozon. Beregningerne har kun taget driftsomkostninger i betragtning og prisen for vandbehandlingen med ozon er sammenlignet med den for aktivt kul. Etableringsomkostninger for opbygning af et ozon anlæg er således ikke medtaget.

Beregningerne i Tabel 5.1 viser omkostningerne i form af kemikalier og elforbrug for de mest effektive metoder jf. dette projekt i forbindelse med drift af et afværgeanlæg. Det er antaget at anlægget behandler 1 m<sup>3</sup>/time. Beregningerne, som er udført på baggrund af forsøget ved pesticidpunkttildelokaliteten ved Børkop, viser, at behandlingsprisen for 1 kubikmeter vand er fra 2,0 til 3,25 kroner, inklusiv udgifter til ozon og elforbrug.

Prisen er stærkt påvirket af den forholdsvis høje ozondosis på 22 g/m<sup>3</sup>. Den lavest anvendte ozondosis ved dette projekt er på 22 g ozon pr. m<sup>3</sup>. Den mindst mulige anvendte dosis var begrænset af testenhedens minimumproduktion på 10 g/time samt det anvendte flow. Dog vil en meget lavere dosis sandsynligvis være tilstrækkelig. Jf. /10/ var en dosis på 8 g/ m<sup>3</sup> tilstrækkelig for rensning af spildevand, som indeholder organisk stof på et niveau der er 2 til 3 størrelsesordner højere end grundvandets. Hvis man til sammenligning anvendte en ozondosis på 8 g/m<sup>3</sup> vil omkostningerne være mellem 0,65 og 1,25 kr. pr m<sup>3</sup>. Til sammenligning er udgifterne til behandling af pesticider med aktivt kul på et af regionernes anlæg /8/ på 1,3 kr. pr.m<sup>3</sup>.

Produktionsprisen for ozon i vores beregninger stammer fra de aktuelle udgifter ved forsøget, hvor ozon blev produceret af ren ilt i testanlæggets iltgenerator. Det forventes at denne pris vil være lave i et fuldskala anlæg og ved anvendelse af atmosfærisk luft.

Tabel 5.1 Beregninger af omkostninger for de anvendte AOP metoder for et afværgeanlæg, samt indledende beregninger af opskalering. Kemikalier, elforbruget, og fjernet forureningsmængde er baseret på data fra de udførte forsøg.

	Data fra pilotforsøg			Opskalering for et afværgeanlæg med oppumpning på 0,009 mio. m <sup>3</sup> /år						
	Ozon (g/m <sup>3</sup> )	Elforbrug		Ressourcer pr. år		Omkostninger pr. år *1000 kr.		Omkostninger pr. pr. m <sup>3</sup>		I alt
		Ozon kWh	UV kWh/m <sup>3</sup>	Ozon kg	El kWh	Ozon	El	Ozon	El	kr./m <sup>3</sup>
<b>BØRKOP</b>										
Ozon+UV, lav	26	0,4	0,6	231	8760	14,4	5,6	1,645	1,600	<b>3,25</b>
Ozon, lav	22	0,4	0,6	190	3504	11,9	14,0	1,359	0,64	<b>2,0</b>
Ozon + peroxid, lav	41	0,4		358	3504	22,3	5,6	2,551	0,640	<b>3,19</b>

I Tabel 5.2 ses beregningerne for en evt. opskalering af ozonbehandling til fuldskala for Svenstrup vandværk, der indvinder ca. 0,7 mio. m<sup>3</sup> om året. Igen ses der en høj behandlingspris pr. m<sup>3</sup> for ozon, som ligger på mellem 3,4 og 8,5 kr./m<sup>3</sup> for vandværket. Prisen er stærkt påvirket af den forholdsvis høje ozondosis på 22 g/m<sup>3</sup>. Hvis man til sammenligning anvendte en ozondosis på 8 g/m<sup>3</sup> vil omkostningerne være mellem 1,2 og 2,8 kr. pr m<sup>3</sup>. Det er sandsynligt at en endnu mindre ozondosis vil være tilstrækkelig til behandling af vandet. På baggrund af internationale erfaringer er den typiske dosis af ozon, der anvendes til behandling af drikkevand mellem 1 og 2 g/m<sup>3</sup>. /19,21,22/. Dette vil tilsvarende reducere prisen for behandling af en kubikmeter vand til mellem 0,34 og 0,85 kr./m<sup>3</sup>. Til sammenligning er omkostninger for rensning af forurennet vand med aktivt kul, med udgangspunkt i de danske vandværker, hvor dette er taget i brug på 0,38 kr./m<sup>3</sup> /3/.

Tabel 5.2 Beregninger af omkostninger for de anvendte AOP metoder, samt indledende beregninger af opskalering. Kemikalier, elforbruget, og fjernet forureningsmængde er baseret på data fra de udførte forsøg.

	Data fra pilotforsøg			Opskalering for et vandværk med indvinding på ca. 0,7 mio. m <sup>3</sup> pr. år						
	Ozon (g/m <sup>3</sup> )	Elforbrug		Ressourcer pr. år		Omkostninger pr. år *1000 kr.		Omkostninger pr. pr. m <sup>3</sup>		I alt
		Ozon kWh	UV kWh/m <sup>3</sup>	Ozon kg	El kWh	Ozon	El	Ozon	El	kr./m <sup>3</sup>
<b>SCREENING</b>										
Ozon+UV, lav	39	0,4	0,6	26094	411504	1631	5,6	2,441	0,968	<b>3,41</b>
Ozon	122	0,4		81796	3504	5112	646,9	7,653	0,008	<b>7,66</b>
Ozon + peroxid	124	0,4		83154	3504	5197	5,6	7,780	0,008	<b>7,79</b>
<b>BAM</b>										
Ozon+UV, høj	121	0,4	0,6	80806	411504	5050	5,6	7,560	0,968	<b>8,53</b>
Ozon	120	0,4		80482	3504	5030	646,9	7,530	0,008	<b>7,54</b>
Ozon + peroxid	122	0,4		81796	3504	5112	5,6	7,653	0,008	<b>7,66</b>

Peroxid: 100kr/kg, El: 1,6 kr./kWh, jf. /8/:

Ozon: 62,5 kr./kg. (prisen baseret på indkøbsomkostninger ved nærværende projekt)

Ozon, høj dosis: 30 g/t, Ozon, lav dosis: 10 g/t

Antaget oppumpning på afværgeanlæg på 1 m<sup>3</sup>/t



# 6. Opsummering, konklusion og perspektivering

Formålet med projektet var at teste en række lovende AOP rensemetoders effektivitet overfor flere typer pesticider. Der er udført forsøg målrettet forureninger fra pesticidpunktkilder, som en problematik der involverer de danske regioner, samt forsøg målrettet vandværkernes behov.

Der er således udført tre forsøg:

- Forsøg 1: Screening af AOP metoder overfor flere pesticider, som svarer til en typisk pesticidpunktkildelokalitet.
- Forsøg 2: Rensning af BAM på boringsniveau
- Forsøg 3: Rensning af pesticidforurenede vand fra en aktuell punktkildelokalitet

I det følgende opsummeres projektets vigtigste konklusioner:

- Ozon, ozon + UV og ozon + hydrogenperoxid har alle opnået fuld fjernelse af de undersøgte pesticider som omfattede BAM, glyphosat, isoproturon, atrazin, dichlorprop, MCP, DNOC, hexazinon, bentazon og desphenyl-chloridazon.
- Metoderne har både opnået fjernelse af høje koncentrationer af pesticider i blanding, samt af BAM i lave niveauer
- Der ses ingen øget effektivitet ved at kombinere ozon med UV og/eller hydrogenperoxid, med undtagelse af glyphosat, hvor der ved ozon alene dannes nedbrydningsproduktet AMPA.
- Der er ikke set nogen effekt ved brug af højt tryk for ozonering, men effekten ville muligvis være tydeligere ved lavere ozonkoncentrationer, hvor ozon ikke er i så stort overskud som ved disse forsøg.
- Fentons metoder har vist en begrænset effekt samt dannelse af nedbrydningsprodukter.
- Der er ved disse forsøg ikke observeret dannelse nedbrydningsprodukter fra processer, der involverer ozon (undtaget dannelse af AMPA fra glyphosat), men dette er ikke undersøgt til bunds.
- Ozonmetoderne vurderes anvendelige i forhold til både punktkilder og vandindvindingsboringer. Der skal dog tages hensyn til håndtering af ozon, og det er kritisk at kontrollere for dannelse af evt. nedbrydningsprodukter
- Omkostninger for rensning af pesticidforurenede vand med ozon afhænger af at optimere dosering af ozon, samt elforbruget for ozongenerator. Det forventes at doser så lave som 2 g/m<sup>3</sup> kan være tilstrækkelige til behandling af pesticidforurenede vand.
- Det er estimeret at prisen for behandling af en kubikmeter vand ved regionernes afværgeanlæg er på mellem 0,65 og 1,25 kr. pr m<sup>3</sup>. Til sammenligning er udgifterne til behandling af pesticider med aktivt kul på en af Regionernes anlæg /8/ på 1,3 kr./m<sup>3</sup>.
- For behandling af vand forurenede med et mindre indhold af pesticider er prisen på 0,34-0,85 kr./m<sup>3</sup>, mens det for aktivt kul ses en pris på 0,38 kr./m<sup>3</sup>.

Det vil således ved afværgeanlæg og i nogle tilfælde ved vandværker være omkostningseffektivt at anvende ozon i stedet for aktivt kul til rensning af pesticidforurenede vand. Overordnet vurderes ozon at have et stort anvendelsespotentiale til rensning af pesticidforurenede vand, hvis pesticidblandingen består af stoffer der ikke tilbageholdes optimalt på aktivt kul.

Resultater fra dette projekt er et skridt på vejen til udvikling af metoder til rensning af pesticider. Det ses klart at anvendelse af ozon, muligvis i kombination med peroxid har et potentiale til behandling af pesticidforurenede vand. Før metoden kan anvendes i praksis er det nødvendigt med yderligere forsøg/beregninger der omhandler

- d) optimering af den anvendte ozon dosis
- e) valg af en omkostningseffektiv ozongenerator
- f) analyse og kontrol for dannelse af nedbrydnings-/ biprodukter

Potentialet for anvendelse af ozon på vandværker skal ses i lyset af, at det er blevet sværere for vandforsyningerne at finde ny indvinding i rigelige mængder og af god drikkevandskvalitet. Der er mange interesser der skal håndteres, som alle skal tilgodeses på enten den ene eller anden måde. At kassere et kildefelt forurenede med pesticider eller andre miljøfremmede stoffer kan betyde, at der skal etableres afværgeforanstaltninger, som region/vandværk skal drifte, så den holdes under kontrol og ikke breder sig til andre vandindvindinger eller kommer til at udgøre en sundhedsstrussel. I stedet for at kassere et forurenede kildefelt eller en forurenede indvindingsboring, kan et vandværk ved rensning af ozon stadig bruge vandet til drikkevand. Løsningen kan tilpasses således at der kun behandles råvand fra den(de) forurenede boring(er) i stedet for den samlede vandmængde.

Der er i dag på 9 vandværker givet tilladelse til behandling af drikkevand ved kulfilter. Det kan forventes at antallet af vandværker med behov for rensning vil stige i fremtiden, hvorfor det er vigtigt at fortsætte med at udforske vandbehandlingsmetoder.

# Referencer

- /1/ Depotrådet (2011), Redegørelse om jordforurening 2009, Redegørelse – nr. 1, Miljøstyrelsen
- /2/ Miljøstyrelsen (2011), Miljøprojekt nr. 1332, Strategier over for pesticidtruslen mod grundvandet fra punktkilder, Udarbejdet af ORBICON A/S og NIRAS A/S
- /3/ IMV (2003): BAM-forurening af drikkevandet- Skal vi rense? December 2003, ISBN.: 87-7992-020-9, Institut for Miljøvurdering
- /4/ ITRC (2005): Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, Second Edition, January 2005
- /5/ Mohajerani, M., Merhvar, M., and Ein-Mozaffari, F., (2009): An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for water and wastewater treatment, International Journal of Engineering, vol. 3, issue 2, pp 120-139
- /6/ Gogate, P.R., and Pandi, B.A., (2004): A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods Advances in Environmental Research, Volume 8, Issues 3-4, March 2004, Pages 553-597
- /7/ SERDP- ESTCP (2011): In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation, Edited by, Robert Siegrist, Michelle Crimi, Thomas Simpkin. Springer ISBN 978-1441-7825-7
- /8/ Orbicon (2013): Kost effektiv og bæredygtig oprensning af forurenede grundvand: Test og vurdering af forskellige on site vandbehandlingsmetoder, Miljøeffektiv teknologi 2011, Udarbejdet af Orbicon for Region Hovedstaden og Naturstyrelsen, ISBN: 978-87-7279-615-4
- /9/ Quiroz, M.A., Bandala, E.R., og Martínez-Huitle M.A., (2011): Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Removal of Pesticides from Aqueous Media, "Pesticides Formulations, Effects, Fate", Edited by Margarita Stoytcheva, ISBN 978-953-307-532-7, Published: January 21, 2011 under CC BY-NC-SA 3.0 license, in subject Agricultural and Biological Sciences, <http://www.intechopen.com>
- /10/ DANVA, Miljøstyrelsen, Lynettefællesskabet og Spildevandscenter Avedøre (2006): Vide-regående renseteknologier for kommunalt spildevand, Udarbejdet af Jes Clauson Kaas, Flemming Dahl, Ole Dalgaard, Linda Høiby, Jesper Kjølholt (COWI), Henrik Wenzel (Wenzel Aps), Henrik Fred Larsen (IPU)
- /11/ Naturstyrelsen (2012): Forbedret rensning af spildevand og overløbsvand, Udført af Krüger A/S, ved Kim Sundmark, Morten Boel Andersen, og Henrik R. Andersen, DTU, ISBN 978-87-92903-17-4
- /12/ Miljøstyrelsen, (2011): Miljøprojekt nr. 1387, Pesticider i grundvand, litteraturstudium vedr. mulige afværgeteknikker, Udarbejdet af COWI A/S og ORBICON A/S

- /13/ Schmidt C.T. & Lutze H. (2013), Potential and limitations of (advanced) oxidation processes in water and wastewater treatment. Præsentation af Torsten C. Schmidt, Holger Lutze, Cairo, February 19, 2013
- /14/ Miljøstyrelsen (2010) Liste over kvalitetskriterier i relation til forurenede jord og kvalitetskriterier for drikkevand, opdateret i juni og juli 2010
- /15/ Region Syddanmark (2013): 630-81822: Landbrug med bolig, Børkop Skovvej 139, 7080 Børkop, Indledende forureningsundersøgelse, udarbejdet af NIRAS
- /16/ <http://www.lennotech.com/library/ozone/transfer/ozone-transfer-mechanisms.htm>
- /17/ Tuxen, Nina, 2002. In situ bioremediation of groundwater contaminated by herbicides from point sources. PhD afhandling, Miljø & Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet.
- /18/ Miljøstyrelsen (2011): Rensning af grundvand med aktivt kul for BAM og atrazin, Miljøprojekt nr. 859 2003
- /19/ EPA Guidance Manual, Alternative Disinfectants and Oxidants, April 1999, Chapter 3
- /20/ Ozon Fremstilling og anvendelser [www.airliquide.dk](http://www.airliquide.dk)
- /21/ Gad, H.E. (2010): Using ozone instead of chlorine in a typical water treatment plant in Egypt: A case study, Fourteenth International Water Technology Conference, IWTC 14 2010, Cairo, Egypt
- /22/ Dore et al., (2008): Costs and the choice of drinking water treatment technology in small and rural systems. Res'Eau-Waternet\_Project 4.2-DORE
- /23/ EPA (1999): Wastewater technology fact sheet: Ozone disinfection EPA 832-F-99-063
- /24/ Naturstyrelsen 2012 Videregående vandbehandling, Kortlægning af kommunernes tilladelser 2012, Udført af COWI A/S, ISBN 978-87-7279-391-7
- /25/ Kommunikation med Region Syddanmark, mail. d. 31. 10.2013



I projektet undersøges forskellige avancerede oxidationsprocessers (AOP) renseeffekt på

- 1) En pesticidblanding
- 2) Rensning af BAM på boringsniveau
- 3) Rensning af pesticidforurenede punktkilde

Endvidere sættes omkostningerne ved rensning af pesticidforurenede vand med ozon i forhold til prisen for rensning med aktivt kul. Ifølge rapporten vil det formodentlig være muligt at rense pesticidforurenede grundvand via specifikke oxidationsprocesser, men det er nødvendigt med flere forsøg/beregninger, før metoderne er anvendelige.

