



# **Rensningsmuligheder for pesticider**

## **- med fokus på aktivt kul og membraner**

Orientering fra  
Miljøstyrelsen nr. 53

Oktober 2021

Udgiver: Miljøstyrelsen

Forfattere:

Anne Holm Thomsen, DTU Miljø

Emilie Kisbye-Bovin, DTU Miljø

Sigurd Friis Truelsen, DTU Miljø

Anders Baun, DTU Miljø

Hans-Jørgen Albrechtsen, DTU Miljø

ISBN: 978-87-7038-350-9

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

# Indhold

<b>Sammenfatning</b>	<b>4</b>
<b>1. Indledning</b>	<b>5</b>
1.1 Baggrund	5
1.2 Formål	5
<b>2. Data</b>	<b>6</b>
2.1 Pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter	6
2.2 Metode og datagrundlag	6
2.3 Renseteknologier	7
<b>3. Adsorption til organisk stof</b>	<b>8</b>
3.1 Adsorptionsligevægt og -kapacitet	8
3.2 Estimering af adsorption til organisk stof	10
3.3 Vurdering af fjernelse ved adsorption	11
<b>4. Membranfiltrering</b>	<b>24</b>
4.1 Fysisk tilbageholdelse og molekylestørrelser	24
4.2 Kriterier for tilbageholdelse i membraner	25
4.3 Vurdering af fjernelse ved membranfiltrering	26
<b>5. Rensningsmuligheder</b>	<b>36</b>
5.1 Samlet vurdering	36
<b>Referencer</b>	<b>39</b>
<b>Bilag 1.Datagrundlag: Fysisk-kemiske stofegenskaber</b>	<b>47</b>

# Sammenfatning

Der er i de seneste år gjort et stigende antal fund af nye pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter i dansk grundvand. Samtidig er der begrænset viden om flere af de seneste fundne pesticidnedbrydningsprodukter, og muligheden for at fjerne dem med forskellige rensemetoder er ofte dårligt beskrevet i litteraturen. Der mangler derfor et beredskab til at håndtere pesticidforureningerne for at kunne opretholde den danske vandforsyning baseret på grundvand. Formålet med projektet er at vurdere muligheden for at behandle for udvalgte pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter med aktivt kul og med membranfiltrering på baggrund af stoffernes fysisk-kemiske egenskaber. Denne vurdering er baseret på data fra Miljøstyrelsen suppleret med relevante stofdatabaser, fx PPDB og PubChem. For stoffer med begrænset videns grundlag er data estimeret ved hjælp af (Q)SAR. I projektet er der derfor udviklet en metode til at vurdere, om stofferne kan fjernes med disse teknologier, og resultaterne fra vurderingsmetoden er sammenlignet med erfaringer fra veldokumenterede undersøgelser.

For at vurdere muligheden for at fjerne stofferne med aktivt kul, er adsorptionskapacitet til organisk stof estimeret på baggrund af stoffernes adsorption i jord, der ofte er veldokumenteret i forbindelse med stofgodkendelser. For de stoffer, hvor der ikke er tilgængelige data, er adsorptionskoefficienten estimeret ved brug af dansk-(Q)SAR, hvilket giver større usikkerhed for disse stoffer. De estimerede adsorptionskapaciteter varierer fra 0,6 til 4091 µg/kg-oc og viser således et bredt spænd af adsorptionsegenskaber for de undersøgte stoffer. De estimerede adsorptionskapaciteter for organisk stof i jord er betydeligt lavere end målte adsorptionskapaciteter for aktivt kul, der er rapporteret i videnskabelig litteratur. Dette skyldes blandt andet, at adsorptionskapaciteter i litteraturen ofte er bestemt ved høje stofkoncentrationer, men også at aktivt kul generelt har langt større evne til at binde stoffer end organisk stof i jord. Derfor er de estimerede adsorptionskapaciteter ikke fortolket i absolutte værdier, men anvendt som et relativt mål til at rangordne stofferne. På baggrund af den teoretiske vurdering, er der identificeret en række stoffer, der ikke forventes at kunne fjernes effektivt via adsorption til aktivt kul.

Vurdering af muligheden for at fjerne stofferne med membranfiltrering er baseret på en estimering af molekyl størrelser på baggrund af deres kemiske struktur. Ladning, molvægt og den effektive molekylediameter af stofferne er sammenlignet med tilbageholdelseskriterierne for en typisk NF- (nanofiltration) og en RO- (reverse osmosis) membran. De estimerede molekyl størrelser varierer i molvægt fra 69 til 341 g/mol og molekylediameter fra 0,24 til 0,76 nm, hvilket betyder, at membranfiltrering teoretisk set vil tilbageholde stofferne i forskelligt omfang. En række pesticider og få nedbrydningsprodukter vurderes at kunne fjernes med NF-membranfiltrering, imens alle stoffer teoretisk set forventes at kunne fjernes med RO-membranfiltrering. De stoffer, som er vurderet som vanskelige at fjerne effektivt ved adsorption til aktivt kul, vurderes generelt at kunne fjernes med RO-membranfiltrering. Det gælder fx stoffet TFA og nedbrydningsproduktet DMS. Den reelle tilbageholdelse vil dog afhænge af den specifikke membrantype, og da rensningsmetoden ultimativt vil være forbundet med et væsentligt vandtab og øget ressourceforbrug, bør det undersøges eksperimentelt, at effektiviteten er relevant i forhold til dansk drikkevandsbehandling i øvrigt. Derudover kan re-mineralisering udgøre en væsentlig begrænsning i forhold til implementering af membranfiltrering.

For pesticidnedbrydningsprodukter især er der generelt meget begrænset viden om fjernelse med aktivt kul og membranfiltrering. Projektets metode baseret på fysisk-kemiske stofdata muliggør en vurdering på trods af de manglende konkrete undersøgelser, og metoden kan dermed styrke vandforsyningernes teknologiske beredskab. Den reelle og mest troværdige vurdering af muligheden for at fjerne et givent stof med aktivt kul eller membranfiltrering vil til hver en tid basere sig på eksperimentelt bestemte adsorptionskapaciteter eller tilbageholdelsesgrader.

# 1. Indledning

## 1.1 Baggrund

Drikkevandsforsyningen i Danmark bygger traditionelt på rent grundvand, der kun gennemgår få behandlingsstrin i form af iltning og filtrering, inden det ledes til forbrugerne. Grundvandet analyseres imidlertid for stadig flere pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter i takt med udvikling af nye kemiske analysemetoder, og dette har medført, at der oftere og mere udbredt findes flere pesticidstoffer. I 2019 blev der i grundvandsmoniteringen (GRUMO) fundet pesticider eller pesticidnedbrydningsprodukter i 58 % af indtagene (Thorling et al., 2021). Til sammenligning blev der i 2009 kun gjort fund i 37 % af indtagene (Thorling et al., 2011). Denne stigning skyldes til dels, at nogle af de senest tilføjede pesticidnedbrydningsprodukter (fx DMS og DPC) påvises med høje fundprocenter. Den seneste grundvandsundersøgelse konkluderede endvidere, at pesticider eller pesticidnedbrydningsprodukter findes over hele landet, og ikke nødvendigvis er tilknyttet en bestemt geografisk placering.

De stigende fundhyppigheder af pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter i grundvand udfordrer drikkevandsforsyningen, da behandlingen ikke er designet til at fjerne disse stoffer. I boringskontrollen fra 2019 blev pesticider eller pesticidnedbrydningsprodukter fundet over grænseværdien på 0,1 µg/L i op til 12,7 % af vandværksboringerne (Thorling et al., 2021). De relativt høje fundkoncentrationer har betydet, at flere vandforsyninger må sløjfe indvindingsboringer eller helt tage berørte vandværker ud af drift. Den geografiske udbredelse og de stigende fundprocenter betyder samtidig, at det kan være vanskeligt at finde nye grundvandsressourcer, som ikke er påvirket af pesticider eller pesticidnedbrydningsprodukter. Derfor har et stadig stigende antal vandværker været nødsaget til at indføre videregående vandbehandling for at opretholde vandforsyningen. Det er således relevant at kunne vurdere, hvorvidt de pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter, der analyseres for i dansk grundvand, kan fjernes ved hjælp af kendte, tilgængelige rensningsmetoder som aktivt kul og membranfiltrering. Ikke mindst den hyppige påvisning af nye nedbrydningsstoffer - til tider i koncentrationer omkring eller over grænseværdien - giver udfordringer, da der er meget begrænset viden tilgængelig om disse stoffer. På denne baggrund er det vanskeligt at vurdere, hvorvidt disse stoffer kan fjernes med tilgængelige rensningsmetoder.

## 1.2 Formål

Formålet med projektet er at vurdere mulighederne for at fjerne udvalgte pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter med aktivt kul og membranfiltrering i drikkevandsbehandling.

Undersøgelsen udføres for de pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter, der fremgår af Drikkevandsbekendtgørelsen inklusiv en række stoffer, som blev tilføjet ved revisionen af bekendtgørelsen i foråret 2021. Muligheden for behandling vurderes med udgangspunkt i fysisk-kemiske stofegenskaber. Der opstilles en systematisk metode til at vurdere fjernelsen af stofferne ud fra blandt andet opløselighed, adsorptionskoefficienter, polaritet og molekylstørrelse. Estimaterne baseres på en række antagelser om et standard aktiv kulfilter samt et standard membranfilter relevant for dansk drikkevandsbehandling. En litteratursøgning vil endvidere indsamle erfaringer fra danske og internationale undersøgelser med fjernelse af pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter, hvilket indgår i den endelige vurdering af rensningsmulighederne og validering af metoden.

## 2. Data

### 2.1 Pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter

Undersøgelsen omfatter de pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter, der indgår i pesticidlisten i Drikkevandsbekendtgørelsens Bilag 2, (BEK1110 af 30/05/2021) (Miljøministeriet, 2021). Denne liste inkluderer de seks nye stoffer, som senest er føjet til listen på baggrund af pesticidlisterevisionen i 2020 samt et stof (TFA – trifluoreddikesyre), som er fundet udbredt i Miljøstyrelsens massescreening 2020 (Miljøstyrelsen, 2021).

#### Aktivstoffer:

Atrazin  
Bentazon  
Dichlobenil  
Dichlorprop  
Diuron  
ETU (Ethylthiourea)  
Glyphosat  
Hexazinon  
MCPA  
Mechlorprop  
Metalaxyl/metalaxyl-M  
Metribuzin  
Simazin

#### Nye stoffer:

2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl-methansulfonsyre (CGA 369873)  
2,6-Dimethylphenyl(2-sulfoacetyl)amino eddikesyre (CGA 373464)  
TFMP  
Monuron  
t-Sulfinylacetic acid  
2-CPP  
TFA

#### Nedbrydningsprodukter:

2,6-Dichlorbenzosyre  
2,4-Dichlorphenol  
2,6-Dichlorphenol  
4CPP (2-(4-chlorphenoxy)propionsyre)  
2,6-DCPP (2-(2,6-dichlorphenoxy-propionsyre))  
4-Nitrophenol  
Alachlor ESA  
AMPA (Aminomethylphosphorsyre)  
BAM (2,6-Dichlorbenzamid)  
N-(2, 6-dimethylphenyl)-N-(Methoxyacetyl)alanin (CGA62826)  
N-(2-carboxy-6-methylphenyl) N-methoxyacetyl)alanin (CGA108906)  
Chlorothalonil-amidsulfonsyre  
DEIA (Desethyl-desisopropyl-atrazin)  
Desethyl-hydroxy-atrazin  
Desethyl-atrazin  
Desethyl-terbuthylazin  
Desisopropyl-atrazin  
Desisopropyl-hydroxy-atrazin  
Desphenyl-chloridazon  
Didealkyl-hydroxy-atrazin  
Dimethachlor ESA  
Dimethachlor OA  
Hydroxy-atrazin  
Hydroxy-simazin  
Metazachlor ESA  
Metazachlor OA  
Methyl-desphenyl-chloridazon  
Metribuzin-desamino-diketo  
Metribuzin-diketo  
Metribuzin-desamino  
Propachlor ESA  
1, 2, 4-triazol  
N, N- dimethylsulfamid (DMS)

### 2.2 Metode og datagrundlag

Der er i udgangspunktet anvendt fysisk-kemiske stofegenskaber indsamlet i dataudtræk fra Miljøstyrelsen januar 2021 – dvs. kendte, tilgængelige data, der er indberettet i forbindelse med stofgodkendelse. Dette gælder stofnavn, CAS nr., vandopløselighed,  $K_{ow}$  og  $pK_a$  samt

mobilitet i jord beskrevet ud fra  $K_f$ ,  $K_d$ ,  $K_{oc}$  og/eller  $K_{foc}$ . Adsorptionskoefficienter fra Miljøstyrelsens dataudtræk stammer oprindeligt fra Pesticide Properties Database (PPDB) udviklet af Agriculture & Environment Research Unit (AERU) på The University of Hertfordshire, UK (Lewis et al., 2016). For stoffer, hvor ikke alle nødvendige data er tilgængelige fra Miljøstyrelsens dataudtræk, er der indhentet data fra PubChem online database, udviklet af National Institutes of Health (NIH), USA (Kim et al., 2019). I de tilfælde, hvor de fysisk-kemiske stofegenskaber heller ikke er tilgængelige via disse databaser, er der estimeret vandopløselighed,  $K_{ow}$  og  $K_{oc}$  ved hjælp af dansk-(Q)SAR (Wedebye et al., 2016). I de tilfælde hvor  $pK_a$  værdier ikke er tilgængelig i disse databaser er de estimeret ved hjælp af Advanced Chemistry Development Inc. (ACD/Labs, 2015). Molekylestørrelser er estimeret ved hjælp af PyMOL (Schrödinger, 2015) baseret på visuel kemisk struktur fra PubChem databasen.

Der er gennemført en litteratursøgning i peer-reviewed videnskabelig litteratur, indsamlet ved hjælp af følgende søgemaskiner: DTU Findit, Web of Knowledge og Google Scholar. Her er stofnavne (dansk og engelsk) og stof-id (CAS/CGA) undersøgt i kombination med en række nøgleord: Aktivt kul (activated carbon), adsorption (sorption), membran filtrering (membrane filtration), nano, reverse osmosis, fjernelse (removal) og drikkevand (drinking water). Der er søgt efter eksakt overensstemmelse med de relevante stoffer i videnskabelig litteratur og en eksperimentelt bestemt vurdering af muligheden for stoffjernelse. Derudover er der inddraget erfaringer fra veldokumenterede og offentliggjorte nationale undersøgelser. Hvor resultater er rapporteret med en værdi (kapacitet eller fjernelsesgrad), er dette indsamlet sammen med de opgivne, relevante testforhold, fx typen af aktivt kul eller membran og stofkoncentration. Såfremt der ikke er fundet match mellem stoffet og de anvendte nøgleord, er det vurderet, at der ikke er tilgængelige, veldokumenterede undersøgelser, som har vurderet muligheden for fjernelse af det givne stof.

## 2.3 Renseteknologier

Undersøgelsen er afgrænset til at vurdere to rensmuligheder: Aktiv kulfiltrering og membranfiltrering. Vurderingerne er baseret på en række antagelser om renseteknologierne og deres anvendelse i dansk drikkevandsbehandling, fx i forhold til relevante stofkoncentrationer, typisk levetid af et aktivt kulfilter og anvendte membrantyper.

I Danmark har aktivt kul været anvendt til at rense grundvand og til videregående rensning af drikkevand, hvor den almindelige behandling med iltning og filtrering ikke har været tilstrækkelig. De første aktive kulfiltre blev indført i Danmark i slutningen af 80'erne bl.a. til rensning for BAM og klorerede opløsningsmidler på afværgboringer (Arvin et al., 1998). I dag har et stigende antal vandværker indført aktive kulfiltre for at fjerne pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter som led i videregående vandbehandling. I modsætning til aktivt kul har membranfiltrering historisk set ikke været anvendt til produktion af drikkevand i Danmark, selv om det er en udbredt teknologi anvendt i internationale sammenhænge, hvor vandforsyningen er baseret på andre ressourcer fx til afsaltning af hav- eller brakvand. Enkelte danske vandværker har afprøvet membranteknologi til genanvendelse af filterskyllevand (Water Tech A/S, 2003), og få vandværker bruger teknologien til produktion af drikkevand grundet højt saltindhold i grundvandet bl.a. på Sejro, men fjernelse af pesticider har kun været undersøgt i meget begrænset omfang.

# 3. Adsorption til organisk stof

## 3.1 Adsorptionsligevægt og -kapacitet

Organiske mikroforureninger sorberes ofte til organisk stof, og sorption i jord og grundvands-sedimenter er således helt overvejende styret af indholdet af organisk stof. Denne sorption kan udnyttes og optimeres i vandbehandlingen, hvor der anvendes organisk stof, som er aktiveret – aktivt kul. Kullet opvarmes til høje temperaturer (800-1.000°C) under iltfri forhold, hvorefter kullet aktiveres ved tilsætning af vanddamp eller kemikalier, hvilket medfører, at kullet ekspanderer og danner store indre overfladearealer (i størrelsesorden 1000 m<sup>2</sup>/g) med mange mikroporer med porestørrelser ned til 0,003 µm (Arvin et al., 1998). Aktivt kul fremstilles af stenkul eller organiske materialer fx træ, tørv eller kokosnød. På grund af det store indre overfladeareal i aktivt kul er dets adsorptionsegenskaber meget kraftigere end naturligt forekommende organisk stof, fx i jord.

Adsorption af et givet stof til en fast organisk fase afhænger af både kullet (adsorbantens) og stoffets egenskaber samt en række fysiske forhold som kontakttid, temperatur, pH og tilstedeværelsen af andre stoffer i vandet. Adsorption beskrives ved den ligevægt, der indstilles mellem stoffets koncentration i vandet,  $C_v$ , og koncentrationen på adsorbanten,  $C_s$  (Boks 1). Adsorptionskoefficienten,  $K_d$ , betegner stoffets fordeling mellem vand og adsorbant, hvilket vil være specifikt for et givet stof og en given adsorbant. Adsorptionskoefficienten vil bl.a. afhænge af indholdet af organisk stof i adsorbanten. En normaliseret sorptionskoefficient  $K_{oc}$  anvendes derfor ofte til at betegne adsorption i forhold til adsorbantens indhold af organisk stof (Boks 1). For aktivt kul kan fraktionen af organisk stof antages at være lig med 1, svarende til at 100 % af materialet udgøres af organisk stof (dvs.  $K_{oc} = K_d$ ). For jord vil denne fraktion være betydeligt lavere, typisk omkring 2 %, afhængigt af jordtypen (OECD/106, 2000). Ud over indholdet af organisk stof er adsorbantens overfladeareal, -struktur og porestørrelser afgørende for dets evne til at adsorbere et stof. Også på disse parametre adskiller aktivt kul sig betydeligt fra organisk stof i jord.

**Boks 1:** Adsorptionsligevægt for lineær og Freundlich isotermer samt normalisering i forhold til fraktion af organisk stof.

<b>Lineær</b>	$C_s = K_d \cdot C_v$
<b>Freundlich</b>	$C_s = K_f \cdot C_v^{\frac{1}{n}}$
<b>Normaliseret</b> ift. organisk stof:	$K_{oc} = K_d / f_{oc}$
Betegnelser:	
$K_d$ [L/g]: Sorptionskoefficient	
$K_f$ [L/g] <sup>1/n</sup> : Freundlich fordelingskoefficient	
$1/n$ [-]: Freundlich sorptionsparameter (empirisk tilpasset konstant)	
$C_v$ [mg/l]: Koncentration i vandet	
$C_s$ [mg/l]: Koncentration adsorbanten	
$f_{oc}$ [-]: Fraktion af organisk kulstof	

Der findes mange forskellige typer aktivt kul heriblandt GAC (Granular Activated Carbon), PAC (Powdered Activated Carbon) og ACF (Activated Carbon Fibers). Adsorptionskapaciteten vil både afhænge af hvilken kulstype samt hvilken aktiveringsproces, der anvendes under fremstilling af materialet. ACF har generelt en større kapacitet end PAC, som igen vurderes at have



en større kapacitet end GAC (Shmidt et al., 1997). GAC er den mest anvendte kultype i forbindelse med drikkevandsbehandling i Danmark, idet GAC kan anvendes direkte i filtertanke og kan reaktiveres. Inden for hver af disse kultyper, findes der en lang række produkttyper, som ofte har forskellige materialesammensætninger, aktiveringsmetode, kornstørrelse osv. Dette betyder, at de forskellige produkttyper ligeledes har forskellige adsorptionsegenskaber.

Stoffernes fysisk-kemiske egenskaber er direkte afgørende for deres adsorption. Non-polære stoffer med lav opløselighed i vand (høj  $K_{ow}$ ) bindes generelt godt, mens meget vandopløselige (lav  $K_{ow}$ ), polære stoffer adsorberer i mindre grad. Generelt er det den ikke-ioniserede form af et stof, som adsorberer og bioakkumulerer i naturlige systemer. Adsorption af non-aromatiske og meget vandopløselige stoffer afhænger i større udstrækning af interaktion mellem stoffets funktionelle grupper, dets polaritet og adsorbantens overfladekemi (Doucette, 2003). Det betyder i praksis, at nogle kultyper i nogen grad kan fjerne mere polære og ioniserede stoffer.

For at vurdere om et stof kan fjernes ved aktiv kulfiltrering, kan man bestemme stoffets adsorptionskoefficient for den relevante kultype eksperimentelt i pilotskala-undersøgelser eller batchforsøg. I batchforsøg måles stofkoncentrationen i vandfasen i kontakt med aktivt kul over tid, indtil der opnås ligevægt. I pilotskala-undersøgelser bliver adsorptionskapaciteten estimeret ved at sammenligne belastningen af et aktivt kulfilter med gennembrudskurver herfor. Men sådanne pilotskala-undersøgelser er ofte meget ressource- og tidskrævende. I batchforsøg estimeres adsorptionen som forskellen mellem koncentrationen i vandet ved forsøgets start og ved ligevægt med kul, og adsorptionen beskrives herefter gennem forskellige modeller (adsorptionsisotermer). På baggrund af adsorptionskoefficienten kan man estimere kullet adsorptionskapacitet,  $q$ , det vil sige, hvor meget af en given mikro-forurening der kan fjernes per vægtenhed af kullet ved den aktuelle stofkoncentration i vandet (Boks 2). Adsorptionskapaciteten kan dermed benyttes til at vurdere, hvor hyppigt det aktive kul skal udskiftes for at fjerne en given stofkoncentration fra vandet, og dermed vurdere omkostningerne forbundet med denne rensemetode.

#### Boks 2: Estimering af adsorptionskapacitet

<p><b>Kapacitet</b></p> <p>Lineær adsorption, <math>1/n = 1</math>:</p> $q = K_d \cdot C_v$ $q \left[ \frac{\mu g}{g} \right] = K_d \left[ \frac{L}{g} \right] \cdot C_v \left[ \frac{\mu g}{L} \right]$ <p>Freundlich adsorption:</p> $q = K_f \cdot C_v^{\frac{1}{n}}$ $q \left[ \frac{\mu g}{g} \right] = K_f \left[ \left( \frac{mg}{g} \right) \left( \frac{L}{mg} \right)^{\frac{1}{n}} \right] \cdot C_v \left[ \frac{\mu g}{L} \right]^{\frac{1}{n}}$ <p>Betegnelser:</p> <p><math>q</math> [<math>\mu g/g</math>]: Adsorptionskapacitet  <math>K_d</math> [<math>L/g</math>]: Sorptionskoefficient  <math>K_f</math> [<math>L/g</math>]: Freundlich fordelingskoefficient  <math>1/n</math> [-]: Freundlich linearitet (empirisk tilpasset konstant)  <math>C_v</math> [<math>mg/l</math>]: Koncentration i vandet</p>
---

I mange tilfælde er der ikke tilgængelige, målte adsorptionskoefficienter for stofferne og de relevante kultyper. I forbindelse med godkendelsen af pesticider vurderes stoffernes potentiale for udvaskning til grundvand, og derfor er der ofte målt adsorptionskoefficienter for jord (EF Nr. 1107/2009). Da disse data er veldokumenterede og tilgængelige, er adsorptionskoefficienter for jord anvendt i projektets vurdering af muligheden for at fjerne stofferne med aktivt kul. Ad-

sorptionskoefficienter for jord og organisk stof i jord vil som tidligere nævnt adskille sig betydeligt fra adsorptionskoefficienter for aktivt kul bl.a. på grund af indholdet af organisk stof, overfladeareal, -struktur og porestørrelser. Hvis det antages, at jordtypen anvendt til eksperimentel bestemmelse af  $K_f$  (Freundlich fordelingskoefficient) indeholder 1,7 % organisk stof, vil man kunne beregne sorptionen i forhold til organisk stof i jord,  $K_{foc}$  (Boks 1), som kan relateres til sorption til aktivt kul. Eksperimentelt bestemte  $K_{foc}$  værdier for organisk stof i jord vil dog stadig være betydeligt lavere end  $K_{foc}$  værdier bestemt for aktivt kul.

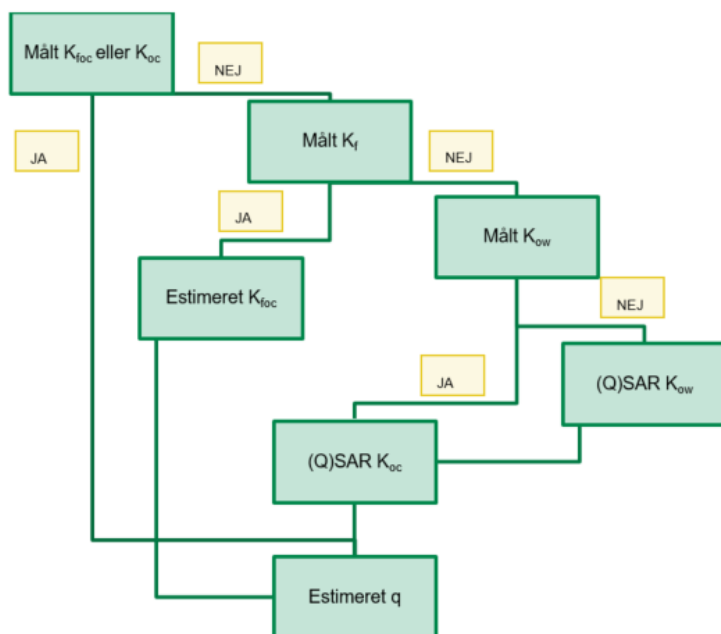
### 3.2 Estimering af adsorption til organisk stof

Der er anvendt data fra Miljøstyrelsen indleveret til databaser i forbindelse med godkendelsen af de relevante pesticider. Hvis der ikke foreligger eksperimentelt bestemte  $K_f$ ,  $K_{foc}$  (Freundlich adsorption) eller  $K_d$ ,  $K_{oc}$  (lineær adsorption) er stoffets fordeling mellem oktanol og vand,  $K_{ow}$  anvendt i den videre vurdering. På baggrund af en eksperimentelt bestemt  $K_{ow}$  er der ved hjælp af dansk-(Q)SAR estimeret en  $K_{oc}$ . Hvis der ikke foreligger eksperimentelt bestemte  $K_{ow}$ -værdier, er  $K_{ow}$  i stedet estimeret på baggrund af stoffets kemiske struktur (SMILES notation) ved hjælp af dansk-(Q)SAR. Eksperimentelt bestemte fordelingskoefficienter er generelt mere sikre end værdier estimeret via (Q)SAR, hvorfor vurderinger foretaget på baggrund af (Q)SAR skal tilskrives en større usikkerhed. Eksperimentelt bestemte adsorptionskoefficienter vil være udledt for stoffet under en række kontrollerede testforhold ved en given jordtype, pH og temperatur. Såfremt et stof dissocierer i vand og optræder i sin ioniseret form, vil den reelle adsorption af stoffet være lavere end den eksperimentelt bestemte eller estimerede værdi. Det er derfor relevant at inddrage både adsorptionskapaciteter og syre/base-egenskaber i den endelige vurdering af muligheden for at fjerne stofferne med aktivt kul. Fraktionen af dissocieret stof kan for en given pH beregnes ud fra stoffets  $pK_a$  (Boks 3).

**Boks 3:** Dissociation af stoffer med syre/base-egenskaber.

<b>Dissociationsfraktion</b>	
Syre:	$\alpha_{syre} = \frac{1}{1 + 10^{pH - pKa}}$
Base:	$\alpha_{base} = \frac{1}{1 + 10^{pKa - pH}}$
Betegnelser:	<p><math>\alpha_{syre}</math> [-]: Fraktion af dissocieret syre (ionform)</p> <p><math>\alpha_{base}</math> [-]: Fraktion af dissocieret base (ionform)</p> <p><math>pKa</math> [-]: Syre/base ligevægtskonstant</p> <p><math>pH</math> [-]: pH værdi i vandet</p>

Vurderingen af adsorption til organisk stof ud fra eksperimentelt bestemte eller estimerede, normaliserede adsorptionskoefficienter ( $K_{oc}$  eller  $K_{foc}$ ) kan som en simplificeret metode anvendes til at rangordne stofferne (Figur 1). Adsorptionskapaciteterne for organisk stof i jord kan ikke ses som reelle kapaciteter i forhold til muligheden for at fjerne stofferne med aktivt kul. Det skyldes for det første, at der anvendes adsorptionskoefficienter for organisk stof i jord og ikke aktivt kul. Derudover vil valg af aktivt kultype og dets aktiveringsprocedure være afgørende for den endelige adsorptionskapacitet. Endeligt vil adsorptionskapaciteten være påvirket af de fysiske forhold, under hvilken adsorptionen finder sted. Her vil fx pH, temperatur og indholdet af øvrige stoffer i vandet også påvirke adsorptionen betydeligt.



FIGUR 1: Oversigt over anvendt data til vurdering af adsorption til organisk stof.

### 3.3 Vurdering af fjernelse ved adsorption

Den endelige vurdering af muligheden for at fjerne et givet stof med aktivt kul baseres på den estimerede adsorptionskapacitet til organisk stof i jord, stoffets syre-/baseegenskaber (Tabel 1), samt erfaringer indsamlet fra veldokumenterede undersøgelser (Tabel 2). De estimerede adsorptionskapaciteter til organisk stof i jord ved en ligevægtskoncentration i vandfasen på 0,2 µg/L varierer fra 0,6 til 4091 µg/kg-oc på tværs af de undersøgte stoffer. To stoffer afviger markant fra de øvrige stoffer: Glyphosat og dets nedbrydningsprodukt AMPA med estimerede adsorptionskapaciteter på hhv. 4091 og 2624 µg/kg-oc baseret på eksperimentelt bestemt adsorptionskoefficienter. Fælles for disse stoffer er, at de er zwitter-ioner med både syre-base egenskaber, og at adsorptionen hovedsageligt er kontrolleret af kemisk reaktion med jordens overfladestruktur og sorption til jern- og aluminium-mineraler (Toni et al., 2006). En rangordning af de øvrige undersøgte stoffer viser adsorptionskapaciteter i størrelsen 0,6-213 µg/kg-oc (Tabel 1).

**TABEL 1:** Estimerede adsorptionskapaciteter for organisk stof i jord baseret på data fra Miljøstyrelsen (PPDB) og adsorptionskoefficienter estimeret gennem dansk-(Q)SAR. Adsorptionskapaciteter er beregnet ud fra normaliserede  $K_{oc}$  eller  $K_{foc}$  og er derfor angivet i [ $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{oc}$ ]. For målte adsorptionskapaciteter i jord er normaliseringen foretaget ud fra en antagelse om, at jord indeholder 1,7% organisk kulstof. Adsorptionskapaciteten er beregnet ved en ligevægtskoncentration for stoffet i vand på 0,2  $\mu\text{g}/\text{L}$ . Adsorptionskapaciteter er ikke korrigeret for dissociation, hvorfor stoffernes syre/base-egenskaber er angivet separat med en  $\text{pK}_a$ -værdi, såfremt denne er kendt eller estimeret.

Stofnavn	Data <sup>1)</sup> grundlag	Kapacitet <sup>2)</sup> [ $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{oc}$ ]	Syre/ba se [s/b]	$\text{pK}_a$ <sup>3)</sup> [-]	Referencer
<b>Aktivstoffer</b>					
Atrazin	$K_{foc}$	34,8	b	1,7	MST (PPDB), ACD/Labs
Bentazon	$K_{foc}$	13,3	s	3,5	MST (PPDB), ACD/Labs
Dichlobenil	$K_{oc}$	51,4	-	-	MST (PPDB)
Dichlorprop	$K_{oc}$	14,8	s	3,0	MST (PPDB), ACD/Labs
Diuron	$K_{foc}$	213	s	13,8	MST (PPDB), ACD/Labs
ETU	$K_{foc}$	14,0	s/b	13/1,7	MST (PPDB), ACD/Labs
Glyphosat	$K_{foc}$	4092	s/b	0,5/10 ,0	MST (PPDB), ACD/Labs
Hexazinon	$K_{oc}$	10,8	b	1,7	MST (PPDB), ACD/Labs
MCPA	$K_{foc}$	24,8	s	3,7	MST (PPDB)
Mechlorprop	$K_{oc}$	9,40	s	3,1	MST (PPDB), ACD/Labs
Metalaxyl	$K_{foc}$	32,5	-	-	MST (PPDB)
Metribuzin	$K_{foc}$	7,58	b	7,9	MST (PPDB), ACD/Labs
Simazin	$K_{foc}$	150	b	1,7	MST (PPDB), ACD/Labs
<b>Nedbrydningsprodukter</b>					
2,6-Dichlorbenzoyre	$K_{ow}$	8,80	s	2,0	PubChem. ACD/Labs
2,4-Dichlorphenol	$K_{oc}$	161	s	7,8	MST (PPDB), ACD/Labs
2,6-Dichlorphenol	$K_{ow}$	100	s	6,9	PubChem, ACD/Labs
4CPP (2-(4-chlorphenoxy)propion- syre)	$K_{ow}$	6,18	s	3,1	PubChem, ACD/Labs
2,6-DCPP (2-(2,6-dichlorphenoxy- propionsyre))	(Q)SAR	15,4	s	2,9	Smiles notation, ACD/Labs
4-Nitrophenol	$K_{ow}$	58,2	s	7,2	PubChem, ACD/Labs
Alachlor ESA	(Q)SAR	12,4	s	?	Smiles notation

AMPA (Aminomethylphosphorsyre)	$K_{foc}$	2624	s/b	1,8/5,4/10,0	MST (PPDB), Chen et al., 2009
BAM (2,6-Dichlorbenzamid)	$K_{foc}$	8,20	s	13,3	MST (PPDB), ACD/Labs
N-(2, 6-dimethylphenyl)-N-(Methoxyacetyl)alanin (CGA62826)	$K_{oc}$	6,47	?	?	MST (PPDB), ACD/Labs
N-(2-carboxy-6-methylphenyl) N-methoxyacetyl)alanin (CGA 108906)	(Q)SAR	10,6	s	?	Smiles notation
Chlorothalonil-amidsulfonsyre	$K_{foc}$	1,67	s	?	MST (PPDB), ACD/Labs
DEIA (Desethyl-desisopropyl-atrazin)	$K_{ow}$	6,44	b	1,7	PubChem, ACD/Labs
Desethyl-hydroxy-atrazin	(Q)SAR	90,4	b	5,0	Smiles notation, ACD/Labs
Desethyl-atrazin	$K_{oc}$	22,0	b	1,7	MST (PPDB), ACD/Labs
Desethyl-terbutylazin	$K_{foc}$	15,6	b	3,9	MST (PPDB), Chemical Book, 2017
Desisopropyl-atrazin	$K_{oc}$	26,0	b	1,7	MST (PPDB), ACD/Labs
Desisopropyl-hydroxy-atrazin	$K_{ow}$	36,2	s/b	9,4/5	PubChem, ACD/Labs
Desphenyl-chloridazon	$K_{foc}$	13,1	s	8,1	MST (PPDB), ACD/Labs
Didealkyl-hydroxy-atrazin	(Q)SAR	36,1	s/b	9,4/5	Smiles notation, ACD/Labs
Dimethachlor ESA	$K_{oc}$	0,74	s	?	MST (PPDB)
Dimethachlor OA	(Q)SAR	2,00	s	?	Smiles notation
Hydroxy-atrazin	(Q)SAR	36,0	s/b	11/5,0	Smiles notation, ACD/Labs
Hydroxy-simazin	$K_{oc}$	1,00	s/b	11/5,0	MST (PPDB), ACD/Labs
Metazachlor ESA	$K_{oc}$	2,28	s	?	MST (PPDB)
Metazachlor OA	$K_{foc}$	4,72	s	?	MST (PPDB)
Methyl-desphenyl-chloridazon	$K_{foc}$	22,8	b	3,4	MST (PPDB), ACD/Labs
Metribuzin-desamino-diketo	$K_{foc}$	6,60	b	8,4	MST (PPDB), Albro et al., 1984
Metribuzin-diketo	$K_{oc}$	19,8	s/b	8,1/0,9	MST (PPDB), ACD/Labs
Metribuzin-desamino	(Q)SAR	57,6	s	8,1	
Propachlor ESA	(Q)SAR	4,57	s	?	Smiles notation
1, 2, 4-triazol	$K_{foc}$	25,9	b	10,3	MST (PPDB), ACD/Labs
N, N- dimethylsulfamid (DMS)	(Q)SAR	0,84	b	10,6	ACD/KOC, ECHA, 2016
<b>Nye stoffer</b>					
CGA 369873	(Q)SAR	2,00	s	?	Smiles notation

CGA 373464	(Q)SAR	1,82	s	?	Smiles notation
TFMP	(Q)SAR	18,4	-	-	Smiles notation
Monuron	$K_{oc}$	30,0	s	14,1	MST (PPDB), ACD/Labs
t-Sulfinylacetic acid	$K_{oc}$	4,58	s	?	MST (PPDB)
2-CPP	(Q)SAR	8,19	s	3,0	Smiles notation, ACD/Labs
TFA	$K_{ow}$	0,64	s	0,6	Smiles notation, ACD/Labs

**Noter:**

1) Datagrundlag angiver hvilken værdi, der er lagt til grund for estimering af adsorptionskapacitet som følge af den beskrevne fremgangsmetode (Figur 1).  $K_{oc}$  eller  $K_{foc}$  betyder, at der er anvendt data fra Miljøstyrelsens dataudtræk over målte adsorptionskoefficienter i jord, som er normaliseret ift. en antagelse om 1,7% organisk kulstof.  $K_{ow}$  betyder, at der er anvendt eksperimentelt bestemte  $K_{ow}$  til estimering af  $K_{oc}$  via dansk-(Q)SAR. (Q)SAR betyder, at  $K_{oc}$  er estimeret via dansk-(Q)SAR på baggrund af stoffets kemiske struktur (SMILES notation). Usikkerheden vil være betydeligt større for adsorptionskapaciteter estimeret på basis af (Q)SAR i forhold til eksperimentelt bestemte adsorptionskoefficienter.

2) Adsorptionskapaciteten er estimeret ud fra en antagelse om en stofkoncentration på 0,2 [µg/L] (Boks 2).

3) pKa er angivet for stoffer med syre/base-egenskaber, hvor ? = ukendt, og ved to pKa-værdier er disse delt af brøkstreg.

**TABEL 2:** Målte adsorptionskapaciteter eller fjernelsesgrader for aktivt kul fra veldokumenterede undersøgelser. Hvor information har været tilgængelig er resultater blevet indsamlet sammen med relevante testforhold herunder: Kulstype, vandtype og stofkoncentration. Fjernelsesgrader er angivet i % og adsorptionskapaciteter er angivet i [mg/g-AC].

Stofnavn	Litteratur	Kulstype	Vandtype	Koncentration	Fjernelse [%]	Kapacitet [mg/g-AC]	Referencer
<b>Aktivstoffer</b>							
Atrazin	Ja	ACF	De-ioniseret	0-0,98mg/L		238	Faur et al., 2005
		AC	Grundvand	0,21µg/L		0,043 - 0,066	Clausen et al., 2003
		AC	Milli-Q	0,5-11µg/L		3,9-6,3	Clausen et al., 2003
		AC		50mg/L		123	Park & Jhung, 2020
		GAC				Indikationer <sup>1)</sup>	Guillon et al., 2019
Bentazon	Ja	ACF	De-ioniseret	20,9mg/L		151	Ayranci & Hoda, 2004
		SFHAC	Destilleret			167	Njoku et al., 2014
		DSAC	Destilleret	50-300mg/L		86	Salman et al., 2010
Dichlobenil	Nej						
Dichlorprop	Nej						
Diuron	Ja	ACF	De-ioniseret	32,3mg/L		213	Ayranci & Hoda, 2005
		PAC		-		300	Reference i: Foo & Hameed, 2010
		AC		50mg/L		78	Park & Jhung, 2020
ETU <sup>3)</sup>	Ja	CPAC	De-ioniseret	10mg/L	77		Amorim et al., 2013
Glyphosat	Nej						
Hexazinon	Ja	NCB		-		60	Reference i: Prete, 2017
		GAC		-		125	Reference i: Prete, 2017
		PAC		-		97	Reference i: Prete, 2017
MCPA	Ja	AC	Milli-Q	50mg/L		415	Pandiarajan et al., 2018
			De-ioniseret	5 - 40mg/L		600	Spaltro et al., 2018
		Pellet AC	Destilleret	150mg/L		51 - 63	Gimeno et al., 2003
Mechlorprop	Ja	AC	Milli-Q	50mg/L		575	Pandiarajan et al., 2018

		PAC	WWTP udløb	0,245µg/L	48		Margot et al., 2013
Metalaxyl/metalaxyl-M	Ja	AC fiber				462	Pei et al., 2017
		GAC mm.				29	King et al., 2010
Metribuzin	Ja	GAC	Destilleret	50-450mg/L		210	Kitous et al., 2009
		AC		25-1000mg/L		756	Santana et al., 2017
		AC	Destilleret	40-240mg/L		167	Ul Haq et al., 2015
		Biochar	Destilleret	40-100mg/L		223	Essandoh et al., 2017
Simazin	Ja	PAC	Ultrapure	10µg/L	90		Matsui et al., 2002
		ACF	De-ioniseret	0-0,94µg/L		370	Faur et al., 2005
		Biochar				Indikationer <sup>1)</sup>	Kearns et al., 2019
<b>Nedbrydningsprodukter</b>							
2,6-Dichlorbenzoesyre	Nej						
2,4-Dichlorphenol	Ja	AC-Mn		100mg/L		244	Wang et al., 2011
		PAC		10-60mg/L		595	Daifullah & Girgis, 1998
2,6-Dichlorphenol	Ja	PAC		81,5mg/L	75		Kuśmierek, 2016
4CPP <sup>4)</sup>	Nej						
2,6-DCPP <sup>5)</sup>	Nej						
4-Nitrophenol	Ja	AC	De-ioniseret	10-150mg/L		41	Azeez & Adekola, 2016
		GAC	Destilleret	50mg/L		26	Dhorabe et al., 2016
Alachlor ESA	Ja	PAC	Overfladevand	2µg/L	26 - 97		Gustafson et al., 2003
		GAC		-		151	Sotelo et al., 2002
AMPA <sup>6)</sup>	Ja	AC	De-ioniseret			42	Hearon et al., 2021
		GAC	Overfladevand			21	Referencer i: Jönsson et al., 2013
		GAC		0,33µg/L		69	Referencer i: Jönsson et al., 2013
		PAC	Drikkevand	1,57µg/L		31	Jönsson et al., 2013
BAM <sup>7)</sup>	Ja	AC	Grundvand	0,27µg/L		0,048-0,057	Clausen et al., 2003
		AC	Milli-Q			2,7-3,6	Clausen et al., 2003
		GAC				Indikationer <sup>1)</sup>	Merle et al., 2020



CGA 62826 <sup>8)</sup>	Nej							
CGA 108906 <sup>9)</sup>	Nej							
Chlorothalonil-amidsulfonsyre	Nej					Indikationer <sup>1)</sup>		Krüger A/S, 2021
DEIA <sup>10)</sup>	Ja	GAC	Grundvand		~80			Guillon et al., 2019
		PAC	Overflade- og destilleret vand	3µg/L	87-100			Jiang & Adams, 2006
Desethyl-hydroxy-atrazin	Nej							
Desethyl-atrazin	Ja	GAC	Grundvand		~90			Guillon et al., 2019
		GAC				Indikationer <sup>1)</sup>		Merle et al., 2020
		PAC	Destilleret vand	5µg/L	>90			Jiang & Adams, 2006
		PAC	Overfladevand	0,593µg/L	40	0,024		Ormad et al., 2008
		AC Fiber	De-ioniseret	0-1,2mg/L		303		Faur et al., 2005
Desethyl-terbutylazin	Nej							
Desisopropyl-atrazin	Ja	PAC	Destilleret vand	5µg/L	>90			Jiang & Adams, 2006
		AC Fiber	De-ioniseret	0-1,5mg/L		119		Faur et al., 2005
		GAC				Indikationer <sup>1)</sup>		Merle et al., 2020
Desisopropyl-hydroxy-atrazin	Nej							
Desphenyl-chloridazon	Ja	AC	Overflade- og grundvand	1µg/L	96-98			Konradt et al., 2021
		AC				Indikationer <sup>1)</sup>		Haderslev kommune, 2020
Didealkyl-hydroxy-atrazin	Nej							
Dimethachlor ESA	Nej							
Dimethachlor OA	Nej							
Hydroxy-atrazin	Ja	GAC	Overflade- og grundvand	-	14-90			Guillon et al., 2019
Hydroxy-simazin	Nej							
Metazachlor ESA	Ja	GAC		-	40-70			Chauveheid, 2020
Metazachlor OA	Nej							
Methyl-desphenyl-chloridazon	Nej							
Metribuzin-desamino-diketo	Nej							
Metribuzin-diketo	Nej							

Metribuzin-desamino	Nej					
Propachlor ESA	Nej					
1, 2, 4-triazol	Ja	CPAC	De-ioniseret	100mg/L	76	Amorim et al., 2013
		PAC	De-ioniseret	100mg/L	12	Amorim et al., 2013
DMS <sup>11)</sup>	Ja	AC	Overflade- og grundvand	1µg/L	8-85	Konradt et al., 2021
		AC	Drikkevand	25µg/L	hurtigt gennembrud <sup>2)</sup>	Schmidt & Brauch, 2008
		GAC	Grundvand	~0.1µg/L	0,0017	Hedegaard, 2020

#### Nye stoffer

CGA 369873	Nej					
CGA 373464	Nej					
TFMP	Nej					
Monuron	Ja	Biochar		0,5-50mg/L	>95	Bair et al., 2016
		AC		0,5-50mg/L	100	Bair et al., 2016
t-Sulfinylacetic acid	Nej					
2-CPP	Nej					
TFA	Ja	GAC	Drikkevand	0,5mg/L	hurtigt gennembrud <sup>2)</sup>	Scheurer, 2017

#### Noter:

1) Indikationer angiver, at der er set en fjernelse, men at denne ikke er kvantificeret.

2) Hurtigt gennembrud betyder, at adsorption til aktivt kul er vurderet og fundet til ikke at være en tilstrækkelig effektiv.

Navneforkortelser: **3)** Ethylenthiourea, **4)** 2-(4-chlorphenoxy)propionsyre, **5)** 2-(2,6-dichlorphenoxy-propionsyre), **6)** Amino-methylphosphorsyre, **7)** 2,6-Dichlorbenzamid, **8)** N-(2, 6-dimethylphenyl)-N-(Methoxyacetyl)alanin, **9)** N-(2-carboxy-6-methylphenyl) N-methoxyacetyl)alanin, **10)** Desethyldeisopropyl-atrazin, **11)** N,N- dimethylsulfamid.

Flere studier har undersøgt fjernelsen af forskellige pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter med aktiv kulfiltrering (Tabel 2). Det varierer meget, hvordan resultaterne er rapporteret i litteraturen, hvor nogle angiver fjernelsen ved en adsorptionskapacitet, q (mg/g-AC) eller adsorptionskoefficienter fx  $K_f$  (L/g) mens andre angiver fjernelsesgrader (%). Samtidig er der stor forskel på, hvilken type aktivt kul der er undersøgt (GAC, PAC eller ACF), og under hvilke forhold undersøgelsen er udført fx batch eller fuldskala-undersøgelse, pH-værdi samt vandmatricen. Disse forhold er afgørende for adsorptionen, hvilket vil afspejles direkte i de rapporterede data, og ved sammenligning på tværs af flere studier kan vurderingen derfor svinge betydeligt, og kapaciteten kan variere flere dekader. Det ses fx for atrazin og BAM, hvor fuldskalaforsøg ved lave stofkoncentrationer (µg/L) og grundvand resulterer i betydeligt lavere adsorptionskapaciteter end for batchforsøg foretaget ved højere stofkoncentrationer og med Milli-Q vand (Clausen et al., 2003).

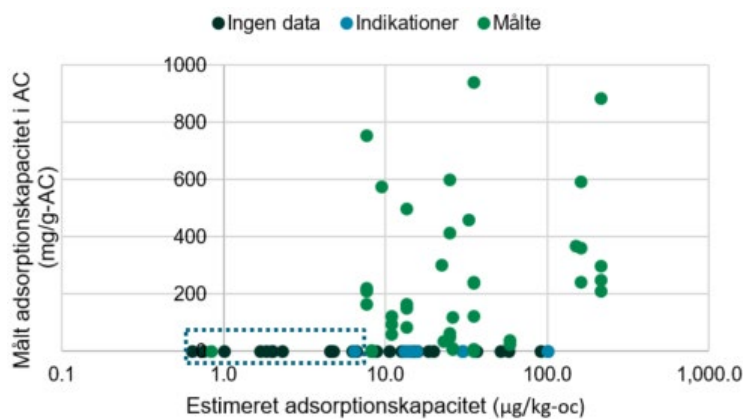
For størstedelen af de undersøgte pesticider foreligger der erfaringer fra veldokumenterede undersøgelser, hvor fx atrazin, bentazon, diuron, metribuzin og simazin er velbeskrevet for fjernelse med aktivt kul (fx Foo & Hameed, 2010, Guillon et al., 2019, Dong et al., 2020, Ighalo et al., 2021). Flere danske og udenlandske studier har bl.a. vurderet, at atrazin kan fjernes effektivt med aktivt kul med adsorptionskapaciteter i størrelsen 0,015-240 mg/g-AC. Den udledte

adsorptionskapacitet for organisk stof i jord i indeværende undersøgelse var for atrazin 35  $\mu\text{g}/\text{kg-oc}$ , og atrazin ligger dermed betydeligt over gennemsnittet for de undersøgte stoffer (Figur 3). Adsorptionskapaciteter for organisk stof i jord estimeret for en koncentration i vand relevant for drikkevand (0,2  $\mu\text{g}/\text{L}$ ) er generelt en faktor  $10^6$  lavere end de målte adsorptionskapaciteter for aktivt kul rapporteret i litteraturen. I litteraturen er der overvejende anvendt stofkoncentrationer i vand i størrelsesordenen  $\text{mg}/\text{L}$ , hvilket kan forklare en del af forskellen i adsorptionskapaciteterne. Adsorptionskapaciteter målt ved stofkoncentrationer i vand i  $\text{mg}/\text{L}$  er sandsynligvis overestimeret i forhold drikkevandsbehandling. De estimerede adsorptionskapaciteter for organisk stof i jord skal derfor ikke tolkes som absolutte værdier, der kan overføres direkte til aktivt kul, men skal ses som et simpelt værktøj til at beskrive stoffernes tilbøjelighed til at adsorbere til en fast organisk fase, hvilket giver mulighed for at rangordne stofferne.

Flere studier har undersøgt sammenhængen mellem fysisk-kemiske stofegenskaber og stofjernelse med adsorption til aktivt kul, og flere har i den forbindelse udledt modeller til at forudsige en stoffjernelse (fx Shih & Gschwend, 2009, de Ridder et al., 2010 og Slavik et al., 2016). De fleste modeller er imidlertid udviklet til at estimere adsorption til en specifik type af aktivt kul og gælder kun for en begrænset gruppe af stoffer. Nyere modeller forsøger at inddrage en værdisætning af stoffers forskellige kemiske strukturer herunder dipolmoment, bindingstyper og funktionelle grupper (de Ridder et al., 2010). Selvom adsorptionskapaciteter kan forudsiges med stadig større præcision, er der fortsat mange udfordringer ved at bruge disse lineære modeller, da de kun i mindre grad tager højde for kullets overfladestruktur, porestørrelser og ladning, samt vandmatricens øvrige indhold af stoffer (Dotto & McKay, 2020).

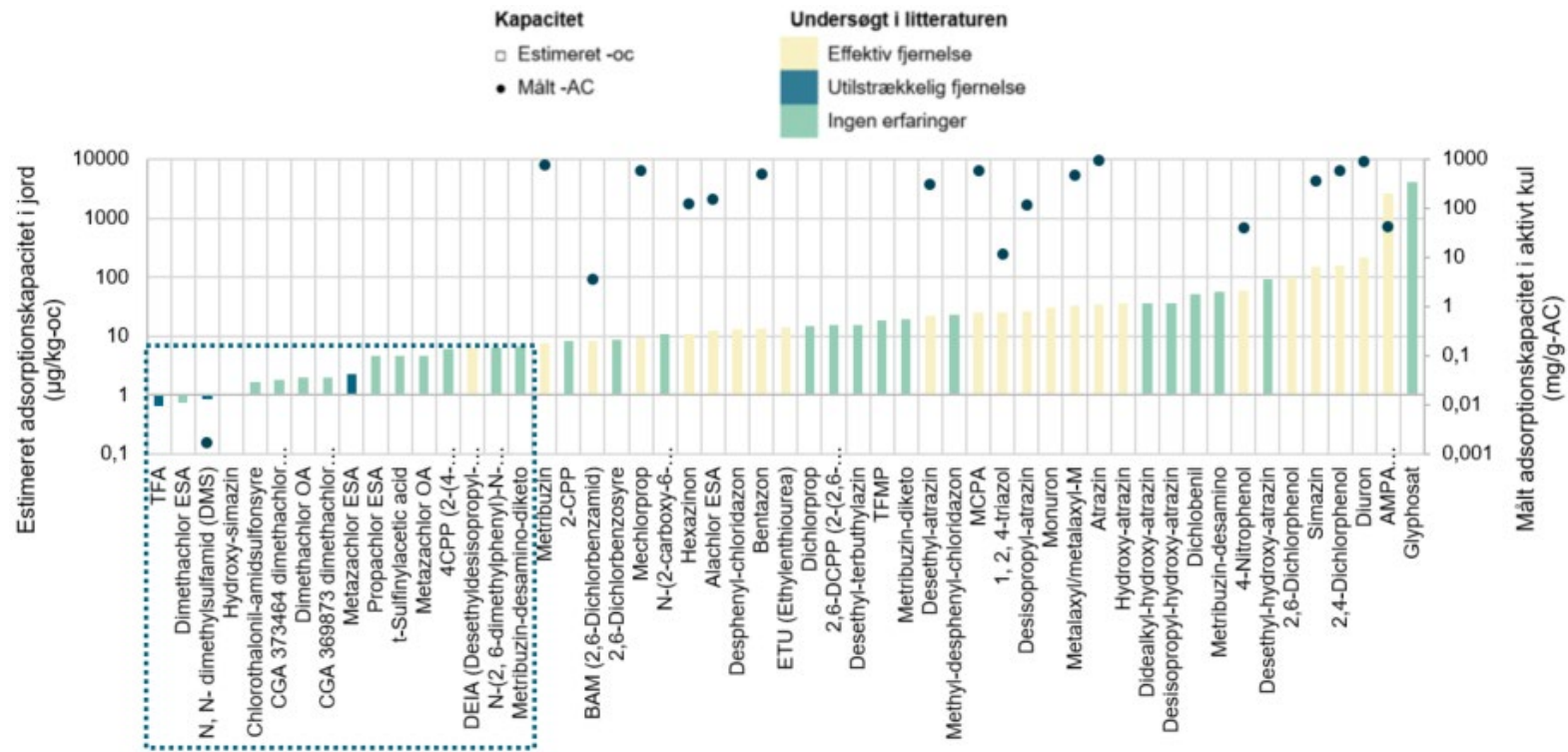
Der er generelt ringe viden om fjernelse af pesticidnedbrydningsprodukterne med aktivt kul, og mange er slet ikke nævnt i videnskabelig litteratur (Tabel 2). De hyppige fund af pesticidnedbrydningsprodukterne DMS og DPC har affødt flere danske undersøgelser af, hvorvidt disse kan fjernes med aktivt kul. Her tyder erfaringerne på, at DPC tilbageholdes effektivt i aktiv kulfiltrering (undersøgelser hos TREFOR, Haderslev Kommune, Silhorko m.fl.). Adsorptionskapaciteten for DMS er målt i størrelsesordenen 1,7  $\mu\text{g}/\text{g-AC}$ , hvilket ikke er tilstrækkeligt til at aktiv kulfiltrering er en økonomisk relevant behandlingsmetode (Hedegaard, 2020). Derfor har flere danske vandforsyninger også oplevet gennembrud i deres aktive kulfiltre efter en kort driftsperiode (undersøgelser hos TREFOR, HOFOR, Hjørring Vandselskab, m.fl.). Disse erfaringer stemmer overens med resultaterne af indeværende vurdering, hvor DMS har en af de laveste estimerede adsorptionskapaciteter i jord på 0,8  $\mu\text{g}/\text{kg-oc}$ . Dette kan yderligere begrundes gennem stoffets fysisk-kemiske egenskaber, da det som polær base ved neutral pH vil optræde i ioniseret form.

Der er ikke en direkte lineær sammenhæng mellem estimerede adsorptionskapaciteter for organisk stof i jord og målte adsorptionskapaciteter i aktivt kul rapporteret i veldokumenterede undersøgelser (Figur 2). Men den generelle tendens er, at der ved en række stoffer med lave estimerede adsorptionskoefficienter i jord ikke er målt adsorptionskapaciteter i aktivt kul, som har indikeret en effektiv fjernelse.



**FIGUR 2:** Estimerede adsorptionskapaciteter til organisk stof i jord baseret på fysisk-kemiske stofegenskaber ( $\mu\text{g}/\text{kg-oc}$ ) og målte adsorptionskapaciteter i aktivt kul fra veldokumenterede undersøgelser ( $\text{mg}/\text{g-AC}$ ). For de stoffer, hvor der ikke foreligger viden (sorte prikker) eller rapporterede adsorptionskapaciteter (blå prikker), er den målte adsorptionskapacitet lig 0. Samme stof kan have flere målte adsorptionskapaciteter i aktivt kul fra publiceret litteratur (grønne prikker) (Tabel 2). Stoffer der kan være vanskelige at fjerne med AC er markeret (stiplede boks).

Rangordnes stofferne i forhold til deres estimerede adsorptionskapacitet til organisk stof i jord, tydeliggøres det, at i alle tilfælde med målte adsorptionskapaciteter for aktivt kul, som indikerer en effektiv fjernelse, er de estimerede adsorptionskapaciteter til organisk stof i jord også høje (Figur 3). Omvendt er der meget få erfaringer med effektiv fjernelse for stoffer med lave estimerede adsorptionskapaciteter i jord. Af rangordningen fremgår det, at Metribuzin er det stof med den laveste, estimerede adsorptionskapacitet, for hvilket der er publiceret målte adsorptionskapacitet i aktivt kul, som indikerer en effektiv fjernelse (Figur 3). Den estimerede adsorptionskapacitet til organisk stof i jord for Metribuzin er  $7,6 \mu\text{g}/\text{kg-oc}$ . Denne kapacitet er derfor anvendt som et nedre, konservativt vurderingskriterie for de øvrige stoffer.



**FIGUR 3:** Rangordning af pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter i forhold til estimeret adsorptionskapacitet til organisk stof i jord (µg/kg-oc) (søjler). For stoffer, hvor adsorptionskapacitet i aktivt kul er målt i veldokumenterede undersøgelser, er dette angivet, mg/g-AC (prikker). For stoffer, hvor der er målt en effektiv fjernelse (>85% eller >3,6 mg/g-AC), er søjlerne farvet gule, og for stoffer hvor der er målt en utilstrækkelig fjernelse (<70 % eller <1,7 µg/g-AC) er søjlerne farvet mørke blå. For stoffer hvor der ikke foreligger erfaringer er søjlerne farvet grønne. Der er ingen veldokumenterede undersøgelser, der har målt en effektiv fjernelse via adsorption til aktivt kul for stoffer med en estimeret adsorptionskapacitet til organisk stof i jord < 7,6 µg/kg-oc (stiplet boks).

Erfaringerne fra de seneste danske og udenlandske undersøgelser bekræfter denne sondring mellem stoffer, der forventes at kunne fjernes effektivt med aktivt kul. Rangordningen viser fx, at DMS er det stof med den laveste målte adsorptionskapacitet i aktivt kul. DMS har en estimeret adsorptionskapacitet i jord på 0,8 µg/kg-oc, hvilket er lavt ift. de øvrige undersøgte stoffer. Stoffer med en adsorptionskapacitet i denne størrelsesorden vurderes derfor at være vanskelige at fjerne på økonomisk effektiv vis med aktivt kul. Vurderingen peger således på, at et ukendt stof kan vurderes som vanskeligt at fjerne effektivt med adsorption til aktivt kul, såfremt stoffet har en estimeret adsorptionskapacitet til jord mindre end 7,6 µg/kg-oc. Samtidig bekræfter rangordningen, at fx DPC forventes at kunne fjernes effektivt med aktivt kul, hvilket bekræftes af de seneste erfaringer.

På baggrund af de estimerede adsorptionskapaciteter for organisk stof i jord sammenholdt med målte adsorptionskapaciteter er der identificeret en række stoffer, der vurderes til at være vanskelige at fjerne økonomisk overkommeligt ved adsorption til aktivt kul:

- Metribuzin-desamino-diketo
- N-(2, 6-dimethylphenyl)-N-(Methoxyacetyl)alanin (CGA62826)
- DEIA (Desethyldeisopropyl-atrazin)
- 4CPP
- Chlorothalonil-amidsulfonsyre
- Dimethachlor ESA
- Dimethachlor OA
- Hydroxy-simazin
- Metazachlor ESA
- Metazachlor OA
- Propachlor ESA
- N, N- dimethylsulfamid (DMS)
- CGA 369873
- CGA 373464
- t-Sulfinylacetic acid
- TFA

Alle disse stoffer har en meget lav adsorption med en  $K_{foc}$  eller  $K_{oc} < 50$ , og betegnes derfor som meget mobile (McCall et al., 1981). For disse stoffer er adsorptionskapaciteten til organisk stof i jord  $< 7,6$  µg/kg-oc, estimeret på baggrund af fysisk-kemiske data. Derudover har mange af stofferne syre-base egenskaber, og de vil ved neutral pH optræde i ioniseret form, hvilket svækker adsorptionen betydeligt. Stofferne har forskellig kompleksitet og struktur, samt molekylvægt fra 144 til 341 g/mol, hvilket kan resultere i varierende fjernelse ved brug af andre behandlingsmetoder fx membranfiltrering.

Der er desuden identificeret en mindre gruppe af stoffer, der på trods af en generelt højere estimeret adsorptionskapacitet for organisk stof i jord (8,8-25 µg/kg-oc), kan være udfordrende at fjerne via adsorption til aktivt kul på grund af deres syre-base egenskaber:

- Dichlorprop
- 2,6-Dichlobenzosyre
- Alachlor ESA
- 1,2,4-triazol
- 2-CPP

For disse stoffer vil den endelige vurdering afhænge af den konkrete kultype, hvorfor det altid bør undersøges yderligere gennem batch- og/eller fuldskalaundersøgelser. Fx kan Alachlor ESA fjernes ved adsorption til aktivt kul, men afhængigt af kultype, vandtype og pH værdi kan stoffjernelsen variere 26-96 % (Gustafson et al., 2003).

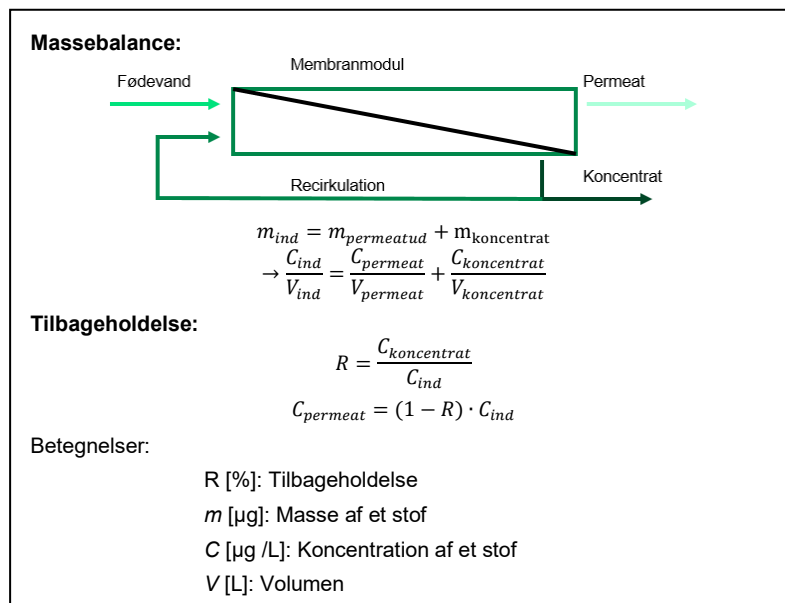
Selv stoffer med en relativt lav adsorptionskapacitet til organisk stof vil kunne fjernes via adsorption til aktivt kul. En lav adsorptionskapacitet betyder dog, at stoffet hurtigt vil bryde igennem det aktive kulfilter og begrænse dets levetid. Omkostningerne i forbindelse med udskiftning og regenerering af det aktive kul vil således udfordre brugen af denne rensemetode. Derfor vurderes stoffer med en relativt lav adsorptionskapacitet ikke at kunne fjernes økonomisk effektivt via adsorption til aktivt kul.

# 4. Membranfiltrering

## 4.1 Fysisk tilbageholdelse og molekyl størrelser

Membranfiltrering er en fysisk separationsproces, hvor organiske stoffer i vand tilbageholdes af en membran, hvis struktur og pore størrelse ikke tillader stofferne at passere. Føde vandet ledes ind i membranmodulet, hvor de tilbageholdte stoffer udskilles i et koncentrat – også kaldet retentat-strømmen, og det rensede vand passerer membranen som permeat-strømmen. Tilbageholdelsen af stoffer i membraner kan beregnes ud fra et princip om massebalance (Boks 4).

**Boks 4:** Beregning af tilbageholdelse (rejection, R) i membranfiltrering.



Membranfiltrering kategoriseres efter membranernes pore størrelse, og dermed størrelsen af de partikler eller molekyler, som de kan tilbageholde. Ultrafiltrering (UF) med pore størrelser på 0,002-0,1 µm tilbageholder generelt bakterier, humusstoffer og farve, nanofiltrering (NF) med pore størrelser på 0.001-0.01 µm tilbageholder større opløste molekyler, og Reverse Osmosis (RO) tilbageholder ioner og mindre molekyler med pore størrelser på 0,0001-0,001 µm. Membranegeometri og membranmateriale er afgørende for, hvordan stofferne tilbageholdes, men er ofte et kompromis med de hydrauliske forhold. Membraner kan fx være spiralvundne, rør- eller rammeformede. NF- og RO-membraner er ofte spiralvundne, da man herved opnår et relativt stort membranareal/modulevolumen forhold. I drikkevandsbehandling opbygges membranlæggemodulært for at optimere kapaciteten og opnå en højere udnyttelsesgrad, hvor en delstrøm af konzentratet recirkuleres eller ledes til et nyt membranfilter (Boks 4). Selve membranfilmen fremstilles ofte af plastmaterialer som celluloseacetat, polyamid eller polysulfon, som typisk er mekanisk forstærkede med forskellige bærelag. Membranfilmen kan yderligere stabiliseres af indlæg, eksempelvis i form af tynde plasticnet (spacers) i spiralvundne moduler. Tilbageholdelsen af stoffer i membraner afhænger udover af membranen også af stoffernes fysisk-kemiske egenskaber, herunder molvægt, størrelse og polaritet. Større molekyler med lav vandopløselighed tilbageholdes generelt bedre ved membranfiltrering end mindre, vandopløselige molekyler (Kiso et al., 2001). Vekselvirkninger mellem stoffets funktionelle grupper eller ladning og membranens overflade kan endvidere påvirke tilbageholdelsen. Hvis membranens



overflade tiltrækker og binder et givet stof, kan det indledningsvist tilbageholdes via adsorption, men ladningen kan også modvirke evt. diffusionsbegrænsninger, hvorfor gennemstrømningen af stoffet potentielt vil stige over tid (Bellona et al., 2004).

Der er udviklet forskellige modeller til at forudsige fjernelsen af stoffer ved at sammenligne eksperimentelt observerede tilbageholdelser med parameteriserede data for stof- og membranegenskaber (fx Yangali-Quintanilla et al., 2010, Kiso et al., 2011 og Madsen & Søgaard, 2014). Molekylestørrelser kan fx opgøres ud fra stoffets molekyleformel, hvorfra strukturens volume og form kan estimeres ved brug af software. I forbindelse med membranfiltrering har anvendelsen af disse parametre været udfordret, da opløste molekyler sjældent vil optræde som faste strukturer men være i bevægelse og fri rotation omkring sin egen akse (Bajraktari et al., 2016 og Kiso et al., 2010). Derfor kan man i stedet estimere tilbageholdelsen ud fra molekylets molvægt ( $M_w$ ) og/eller effektive molekylære diameter ( $M_d$ ). Den effektive molekylære diameter af et stof kan fx beregnes ud fra dets gyrationsradius ( $R_g$ ), der betegner den effektive sfæriske radius af et givet molekyle (Boks 5).  $R_g$  kan måles eksperimentalt ved hjælp af lys-spredning.

**Boks 5:** Estimering af effektiv molekylediameter ud fra gyrationsradius ( $R_g$ ).

**Molekylediameter:**

$$M_d = 2 \cdot R_g = 2 \cdot \left( \sqrt{\frac{1}{M_w} \cdot \sum_i m_i (R_i - R_{CM})^2} \right)$$

Betegnelser:

- $M_d$  [nm]: Effektiv molekylediameter
- $R_g$  [nm]: Gyrationsradius
- $M_w$  [g/mol]: Molvægt
- $m_i$  [-]: Masse af atom
- $R_i$  [-]: Position af atom
- $R_{CM}$  [-]: Massemidtpunkt af molekyle

Membraner med en høj saltafvigelse (> 99%) vil teoretisk set være i stand til at tilbageholde de fleste pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter, da salt-ioner generelt er mindre (Kiso et al., 2011). Men den reelle tilbageholdelse vil altid afhænge af en direkte sammenligning mellem stof- og membranegenskaber. Derudover vil vandmatricens indhold af stoffer og salte reelt også påvirke tilbageholdelsen i membraner, hvilket udvikles over membranens driftsperiode. Aflejringer eller blokeringer på membranen kan reducere porestørrelserne og salt-ioner i vandmatricen kan danne større komplekser med de ioniserede pesticidstoffer, hvilket potentielt kan øge tilbageholdelsen (Košutić & Kunst, 2002). Dette vil dog ultimativt også sænke vandgennemstrømningen for membranfiltret, hvorfor sådanne forhold afstemmes med driftsforhold og brug af anti-scalanter (Water Tech A/S, 2003).

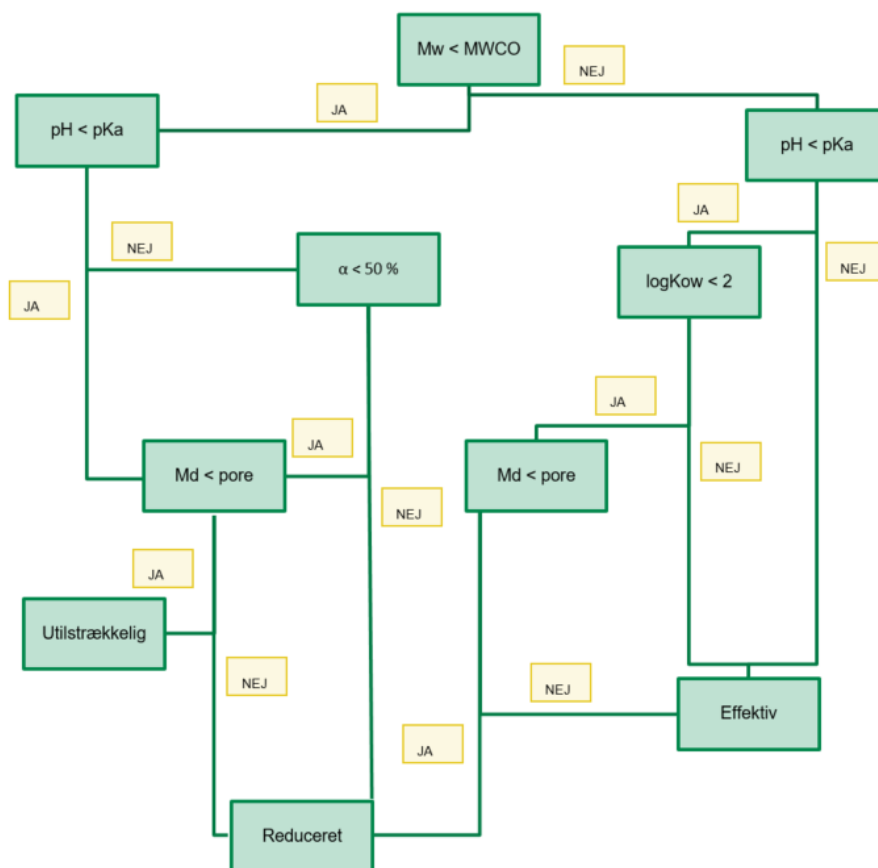
## 4.2 Kriterier for tilbageholdelse i membraner

En umiddelbar vurdering af tilbageholdelsen i membranfiltrering tager udgangspunkt i membranens Molecular Weight Cut-Off (MWCO). Membranens MWCO betegner den laveste molvægt for hvilken 90 % af et stof tilbageholdes. Såfremt stoffet er mindre end membranens MWCO, vil stoffets tilbageholdelse også afhænge af dets vekselvirkning med membranens overflade og porestørrelser. MWCO er et forsimplet begreb jævnfør Boks 5, men kan dog ofte bruges som et udgangspunkt for en vurdering. Derudover kan andre forhold gøre sig gældende. Hvis stoffet eksempelvis dissocierer i to eller flere ladede enheder, vil tilbageholdelsen af disse enheder ydermere påvirkes af membranens ladning. De fleste NF- og RO-membraner på markedet har en negativ ladet overflade med et zeta-potentiale i størrelsen -38 til -77 mV (Nikbakht et al., 2019). Sammenfattende, så beror separationsegenskaberne på et komplekst samspil mellem stoffernes og membranens fysiske-kemiske egenskaber.

Hvis molekylerne ikke dissocierer, vil de tilbageholdes, såfremt deres effektive diameter er større end membranens porer (Bellona et al., 2004 (Figur 4)). Der er vurderet to membran-typer: en NF- og en RO-membran (Nikbakht et al., 2019) (Tabel 3), med eksperimentelt bestemte membranporestørrelser, som er i størrelsesorden 0,22-0,44 nm for RO-membraner (Oatley et al., 2012 og Košutić & Kunst, 2002).

**TABEL 3:** Estimerede membranegenskaber for hhv. en antaget standard NF- og RO-membran til behandling af drikkevand (Nikbakht et al., 2019).

Membrantype/Navn	MWCO [Da]	Permeabilitet [L/(m <sup>2</sup> h bar)]	Zeta-potentiale [mV ved pH 8]	Salt-rejektion [%]
NF - NF99HF (Alfa Laval)	>200	13,7 ± 0.5	-77	41-89
RO – XLE (Dow Chemicals)	>100	5,7 ± 0.6	-50	93-97



**FIGUR 4:** Oversigt over anvendt data og metode til vurdering af stoffers tilbageholdelse i membranfiltrering.

### 4.3 Vurdering af fjernelse ved membranfiltrering

Den endelige vurdering af muligheden for at fjerne et stof med membranfiltrering baseres på de estimerede molekyl størrelser ( $M_w$  og  $M_d$ ),  $K_{ow}$  og stoffets ladning, såfremt det har syrebase egenskaber (Tabel 4). De fysiske-kemiske egenskaber sammenlignes derudover med målte tilbageholdelser fra veldokumenterede undersøgelser (Tabel 5). De undersøgte stoffer

varierer i størrelser med en molvægt 69-341 g/mol og en molekylediameter 0,24-0,76 nm.

**TABEL 4:** Fysisk-kemiske stofegenskaber og molekyl størrelser, som påvirker tilbageholdelsen af pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter i membranfiltrering.  $\log K_{ow}$  fra MST (PPDB) er ved pH 7 og 20 °C,  $\log K_{ow}$  fra dansk-(Q)SAR er estimeret ud fra molekylestruktur (SMILES notation).

Stofnavn	$\log K_{ow}$ [-]	Mw [g/mol]	Ladning <sup>1)</sup> [negativ/positiv]	$M_d$ <sup>2)</sup> [nm]	Reference
<b>Aktivstoffer</b>					
Atrazin	2,70	215,68	-	0,61	MST (PPDB), PubChem
Bentazon	-0,46	240,28	n	0,53	MST (PPDB), PubChem
Dichlobenil	2,70	172,01	-	0,47	MST (PPDB), PubChem
Dichlorprop	2,29	235,06	n	0,62	MST (PPDB), PubChem
Diuron	2,87	233,09	-	0,67	MST (PPDB), PubChem
ETU	-0,85	102,16	?	0,35	MST (PPDB), PubChem
Glyphosat	-3,20	169,07	?	0,54	MST (PPDB), PubChem
Hexazinon	1,17	252,31	-	0,63	MST (PPDB), PubChem
MCPA	-0,81	200,62	n	0,45	MST (PPDB), PubChem
Mechlorprop	-0,19	214,64	n	0,62	MST (PPDB), PubChem
Metalaxyl	1,75	279,33	-	0,62	MST (PPDB), PubChem
Metribuzin	1,65	214,29	p	0,55	MST (PPDB), PubChem
Simazin	2,30	201,66	-	0,60	MST (PPDB), PubChem
<b>Nedbrydningsprodukter</b>					
2,6-Dichlorbenzoesyre	2,23	191,01	n	0,47	MST (PPDB), PubChem
2,4-Dichlorphenol	3,06	163,00	n	0,48	MST (PPDB), PubChem
2,6-Dichlorphenol	2,75	163,00	n	0,45	Dansk-(Q)SAR, PubChem
4CPP (2-(4-chlorphenoxy)propionsyre)	2,31	200,62	n	0,62	Dansk-(Q)SAR, PubChem
2,6-DCPP (2-(2,6-dichlorphenoxy-propionsyre))	3,03	235,06	n	0,54	Dansk-(Q)SAR, PubChem
4-Nitrophenol	1,91	139,11	n	0,46	Dansk-(Q)SAR, PubChem

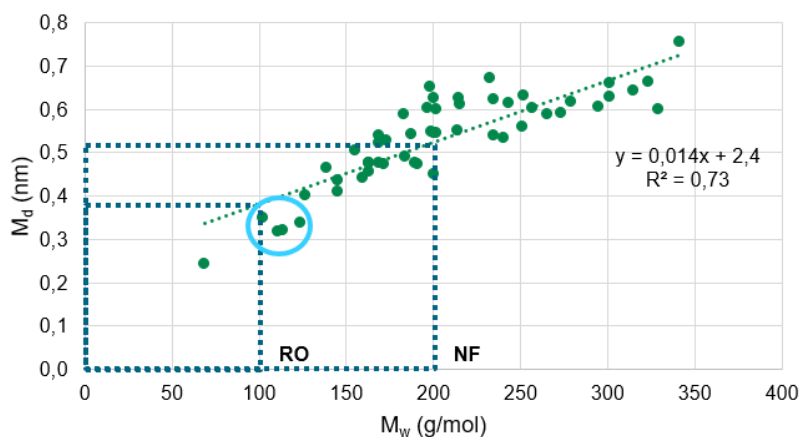
Alachlor ESA	1,82	315,39	?	0,64	Dansk-(Q)SAR, PubChem
AMPA (Amino- methylphosphorsyre)	-1,63	111,04	?	0,32	MST (PPDB), PubChem
BAM (2,6-Dichlorbenzamid)	0,38	190,02	-	0,47	MST (PPDB), PubChem
N-(2, 6-dimethylphenyl)-N- (Methoxyacetyl)alanin (CGA62826)	?	265,30	-	0,59	-, PubChem
N-(2-carboxy-6-methylphenyl) N-methoxyacetyl)alanin (CGA 108906)	1,82	295,29	?	0,60	Dansk-(Q)SAR, PubChem
Chlorothalonil-amidsulfonsyre	?	329,50	-	0,60	-, PubChem
DEIA (Desethyl-desisopropyl- atrazin)	?	145,55	-	0,43	-, PubChem
Desethyl-hydroxy-atrazin	1,27	169,19	-	0,52	-, PubChem
Desethyl-atrazin	1,51	187,63	-	0,54	MST (PPDB), PubChem
Desethyl-terbutylazin	2,30	201,66	-	0,54	MST (PPDB), PubChem
Desisopropyl-atrazin	1,15	173,60	-	0,53	MST (PPDB), PubChem
Desisopropyl-hydroxy-atrazin	0,64	155,16	-	0,50	Dansk-(Q)SAR, PubChem
Desphenyl-chloridazon	-0,41	145,55	n	0,41	Dansk-(Q)SAR, PubChem
Didealkyl-hydroxy-atrazin	-3,65	127,11	-	0,40	Dansk-(Q)SAR, PubChem
Dimethachlor ESA	0,78	301,36	?	0,66	Dansk-(Q)SAR, PubChem
Dimethachlor OA	0,51	251,28	?	0,56	Dansk-(Q)SAR, PubChem
Hydroxy-atrazin	2,09	197,24	-	0,60	MST (PPDB), PubChem
Hydroxy-simazin	1,67	183,21	-	0,59	MST (PPDB), PubChem
Metazachlor ESA	?	323,37	?	0,66	-, PubChem
Metazachlor OA	?	273,29	?	0,59	-, PubChem
Methyl-desphenyl-chloridazon	-1,38	159,57	-	0,44	MST (PPDB), PubChem
Metribuzin-desamino-diketo	1,49	169,18	-	0,47	MST (PPDB), PubChem
Metribuzin-diketo	0,90	184,20	-	0,49	MST (PPDB), PubChem
Metribuzin-desamino	2,52	199,28	n	0,55	Dansk-(Q)SAR, PubChem
Propachlor ESA	0,87	257,31	?	0,60	Dansk-(Q)SAR, PubChem

1, 2, 4-triazol	-1,00	69,07	p	0,24	MST (PPDB), PubChem
N, N- dimethylsulfamid (DMS)	?	124,17	p	0,34	-, PubChem
<b>Nye stoffer</b>					
CGA 369873	0,11	243,28	?	0,61	Dansk-(Q)SAR, PubChem
CGA 373464	0,73	301,32	?	0,63	Dansk-(Q)SAR, PubChem
TFMP	0,71	163,10	-	0,47	Dansk-(Q)SAR, PubChem
Monuron	1,79	198,65	-	0,65	MST (PPDB), PubChem
t-Sulfinylacetic acid	?	341,40	-	0,76	-, PubChem
2-CPP	2,39	200,62	n	0,54	Dansk-(Q)SAR, PubChem
TFA	0,50	114,02	n	0,32	Dansk-(Q)SAR, PubChem

**Noter:**

- 1) Ladning er vurderet ud fra stoffets syre/base-egenskaber (pKa) og dissociation ved neutral pH (7) (Boks 3), her er p = positiv, n = negativ, - = ingen ladning og ? = ukendt.
- 2) Molekylediameter er estimeret ved brug af PyMOL software baseret på radius of gyration (Boks 5).

Der er overordnet set lineær sammenhæng mellem stoffernes molvægt og deres effektive diameter (Figur 5). Men der er samtidig stor variation i molekylestørrelser for stoffer med samme molvægt, fx har både MCPA og Monuron en molvægt omkring 200 (g/mol), men en molekylediameter på hhv. 0,45 og 0,65 nm. Derfor vil de forventeligt ikke tilbageholdes med samme effektivitet af en NF-membran. En mindre gruppe stoffer med en molvægt umiddelbart større end 100 g/mol afviger fra denne lineære tendens (blå cirkel), ved at have en lavere molekylediameter. Det kan betyde, at de til trods for en  $M_w > RO$ -membranens MWCO ikke tilbageholdes med samme effektivitet, såfremt deres effektive diameter er mindre end membranens estimerede pore størrelser. Her vil interaktion mellem stoffets og membranens overfladeladning ydermere påvirke den reelle tilbageholdelse.



**FIGUR 5:** Sammenhæng mellem molvægt,  $M_w$  (g/mol), og effektiv molekylediameter,  $M_d$ , (nm), baseret på radius af gyration (Boks 5). MWCO for hhv. en NF-membran (>200 Da) og en RO-membran (>100 Da) er angivet (stiplede linjer).

**TABEL 5:** Målte tilbageholdelser for membranfiltrering fra veldokumenterede undersøgelser. Hvor information har været tilgængelig, er resultaterne blevet indsamlet sammen med relevante testforhold: Membrantype, vandtype og stofkoncentration. Tilbageholdelse er angivet i %.

Stofnavn	Litteratur	Membrantype	Vandtype	Koncentration	Fjernelse [%]	Referencer
<b>Aktivstoffer</b>						
Atrazin	Ja	Desal 5-DK	Overflade og grundvand	500µg/L	73,3-96,9	Sanches et al., 2012
		NF-90 og NF200		6,5-65µg/L	81,3-98,4	Yangali-Quintanilla et al., 2009
		NF	Grundvand	1,075µg/L	>90	Van Der Bruggen et al., 2001
		AqP	Milli-Q	1-10mg/L	>97	Madsen et al., 2015
		NF90		-	98	Sotto et al., 2010
		NF-70 NF-45	Grundvand	300µg/L	96,8 92,4	Van Der Bruggen et al., 1998
		NF270 N30F	Destilleret	10µg/L	78,9 83,6	Caus et al., 2009
Bentazon	Ja	PTFE	Destilleret	30mg/L	100	Peydayesh et al. 2015
		NF270 N30F	Destilleret	10µg/L	97,9 87,9	Caus et al., 2009
Dichlobenil	Nej					
Dichlorprop	Nej					
Diuron	Ja	NF-70	Grundvand	300µg/L	91,6	Van Der Bruggen et al., 1998
		NF70 NF45	Grundvand	1µg/L	92 51	Van Der Bruggen et al., 2001
ETU <sup>1)</sup>	Nej					
Glyphosat	Ja	NF-300 TFC	Destilleret og overfladevand	36-240mg/L	>80	Saitúa et al., 2012
		Desal-5K		>90	Xie & Xu, 2011	
Hexazinon	Nej					
MCPA	Ja	NF270	Milli-Q	1µg/L	92,6	Nikbakht et al., 2019
		RO, LPRO, BW30 og XLE	Milli-Q	1mg/L	>92	Nikbakht et al., 2019
Mechlorprop	Ja	NF270	Milli-Q	1µg/L	89,8	Nikbakht et al., 2019
Metalaxyl/metalaxyl-M	Ja	TFC		20, 50, 100µg/L	85,6	Mukherjee et al., 2020
Metribuzin	Ja	RO		5µg/L	>97	Bonné et al., 2000
Simazin	Ja	NF70 NF45	Grundvand	300µg/L	96,4 82,6	Van Der Bruggen et al., 1998
		NF70	Grundvand	1,014µg/L	90	Van Der Bruggen et al., 2001

Nedbrydningsprodukter						
2,6-Dichlorbenzo-syre	Nej					
2,4-Dichlorphenol	Ja	PSF-FO/GO	Laboratorie vand	50mg/L	96,5	Modi & Bellare, 2020
2,6-Dichlorphenol	Nej					
4CPP <sup>2)</sup>	Nej					
2,6-DCPP <sup>3)</sup>	Nej					
4-Nitrophenol	Ja	AgNPs@NC,			>95	Das et al., 2021
Alachlor ESA	Nej					
AMPA <sup>4)</sup>	Ja	RO	Destilleret	2µg/L	>95	Reference i Jönsson et al., 2013
BAM <sup>5)</sup>	Ja	XLE	Drikkevand	1mg/L	95,8	Hylling et al., 2019
		AqP	Milli-Q	1-10mg/L	>97	Madsen et al., 2015
		RO, LPRO, BW30 og XLE	Milli-Q	1mg/L	>92	Nikbakht et al., 2019
CGA62826 <sup>6)</sup>	Nej					
CGA 108906 <sup>7)</sup>	Nej					
Chlorothalonil-amidsulfonsyre	Nej					
DEIA <sup>8)</sup>	Ja	AqP	Milli-Q	1-10mg/L	>97	Madsen et al., 2015
		Indikationer NF-90 og NF-270		-		Sotto et al., 2010
		NF90	Grundvand	1mg/L	>80	Kowalski et al., 2014
		XLE, NF90 og BW30	Grundvand	1mg/L	>90 >80	Madsen & Søgaard (2014)
Desethyl-hydroxy-atrazin	Nej					
Desethyl-atrazin	Ja	NF	De-ioniseret	5-100µg/L	> 80	Musbah et al., 2018
Desethyl-terbutylazin	Nej					
Desisopropyl-atrazin	Nej					
Desisopropyl-hydroxy-atrazin	Nej					
Desphenyl-chloridazon	Ja	LPRO	Grundvand	1µg/L	88-92	Konradt et al., 2021
Didealkyl-hydroxy-atrazin	Nej					
Dimethachlor ESA	Nej					
Dimethachlor OA	Nej					
Hydroxy-atrazin	Ja	UF			Indikatorer	Guillon et al., 2019
Hydroxy-simazin	Nej					

Metazachlor ESA	Nej					
Metazachlor OA	Nej					
Methyl-desphenyl-chloridazon	Nej					
Metribuzin-desamino-diketo	Nej					
Metribuzin-diketo	Nej					
Metribuzin-desamino	Nej					
Propachlor ESA	Nej					
1, 2, 4-triazol	Nej					
DMS <sup>9)</sup>	Ja	LPRO	Overflade- og grundvand	1µg/L	95-97	Konradt et al., 2021
		NF90	Drikkevand og Milli-Q	20µg/L	76	Schmidt, & Brauch, (2008)
		VRO-SE4040	Grundvand	0,1-10µg/L	84	Hedegaard & Quinzanos, 2020
<b>Nye stoffer</b>						
CGA 369873	Nej					
CGA 373464	Nej					
TFMP	Nej					
Monuron	Nej					
t-Sulfinylacetic acid	Nej					
2-CPP	Nej					
TFA	Ja	RO	Overfalde- og grundvand		99,9	Scheurer, 2017

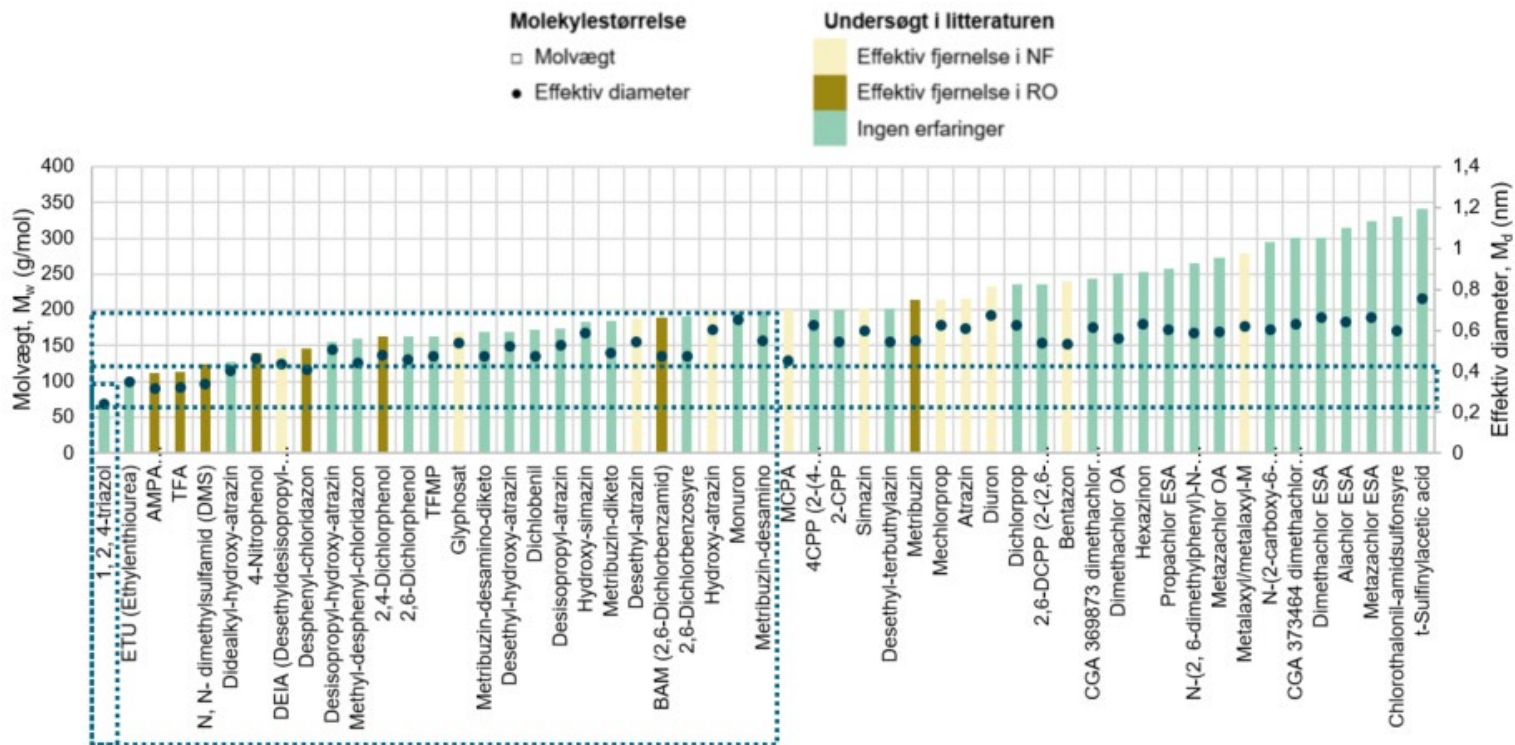
Navneforkortelser: **1)** Ethylenthiourea, **2)** 2-(4-chlorphenoxy)propionsyre, **3)** 2-(2,6-dichlorphenoxy-propionsyre), **4)** Amino-methylphosphorsyre, **5)** 2,6-Dichlorbenzamid, **6)** N-(2, 6-dimethylphenyl)-N-(Methoxyacetyl)alanin, **7)** N-(2-carboxy-6-methylphenyl) N-methoxyacetyl)alanin, **8)** Desethyl-desisopropyl-atrazin, **9)** N,N- dimethylsulfamid.

For nogle af de undersøgte pesticider er der veldokumenterede undersøgelser, der har målt tilbageholdelsen i NF- og/eller RO-membraner (Tabel 5). Resultaterne varierer alt efter hvilken membrantype, vandtype og stofkoncentration, der er undersøgt. Ydermere afhænger membranens tilbageholdelsesevne af de operative forhold, herunder temperatur, flow-hastighed, flow-design samt produktion (målt som forholdet mellem permeat og retentat). Disse forhold vanskeliggør en direkte kvantitativ sammenligning mellem forskellige studier. De målte data er overordnet set udledt for relevante, lave stofkoncentrationer i µg/L, og mange med udgangspunkt i drikkevand baseret på grundvand og/eller overfladevand. Der er generelt meget få studier, der har undersøgt fjernelsen af pesticidnedbrydningsprodukter ved membranfiltrering. Et dansk studie har forsøgt at forudsige tilbageholdelsen af en række nedbrydningsprodukter for bl.a. atrazin og metribuzin med udgangspunkt i fysisk-kemiske stofegenskaber (Madsen & Søgaard, 2014). De estimerede tilbageholdelser for disse nedbrydningsprodukter var generelt høje for RO-membraner (> 96%). Samme studie estimerede, at AMPA havde den laveste tilbageholdelse af de undersøgte stoffer med en estimeret tilbageholdelse i RO-membraner på



65-74 % (Madsen & Søgaard, 2014). Dette kan begrundes i, at AMPA har en relativt lav molvægt på 111 g/mol og effektiv molekylestørrelse på 0,32 nm, hvilket kan være mindre end nogle membranernes MWCO og/eller pore størrelser. Et studie har imidlertid indikeret en effektiv fjernelse af AMPA i RO-membraner med en tilbageholdelse > 95 % (referencer i Jönsson et al., 2013). Dermed er AMPA det mindste af de undersøgte stoffer, for hvilken erfaringer indikerer en effektiv fjernelse med membranfiltrering. Dette eksempel illustrerer usikkerhed i den teoretiske vurdering sammenlignet med eksperimentelle undersøgelser, hvor forskellen i vurderingerne fx kan skyldes variation i valg eller antagelser om membrantype og øvrige driftsforhold.

Rangordnes stofferne i forhold til deres molvægt og estimerede molekylestørrelser, fremgår det, at en lang række af de undersøgte stoffer har en molvægt større end den typiske MWCO for NF-membraner (Figur 6). Der er generelt flere erfaringer med effektiv fjernelse i NF-membraner for stoffer med en relativt højere molvægt. Rangordningen viser, at der er erfaringer med effektiv tilbageholdelse i NF-membraner for stoffer med en molvægt > 145 g/mol. En stor del af de undersøgte stoffer ligger samtidig over de antagne tilbageholdelseskriterier for RO-membraner. Generelt viser veldokumenterede undersøgelser effektiv fjernelse i RO-membraner for stoffer med en molvægt > 111 g/mol. Stoffer i størrelsesorden med de undersøgte (dvs. molvægt og effektiv diameter) vil teoretisk set kunne fjernes ved membranfiltrering med en tilbageholdelse > 90 %. Dette skal ikke tolkes som absolutte og fuldstændige tilbageholdelser, men en generel vurdering baseret på overordnede membranfunktioner under de forudsatte antagelser (Tabel 3). Den reelle tilbageholdelse vil være et resultat af valg af specifik membrantype i kombination med stoffets fysisk-kemiske egenskaber og størrelser. Derudover vil design af membranlæg, vandtype og driftsforhold påvirke den endelige vurdering af, om et givet stof tilbageholdes tilstrækkeligt og økonomisk effektivt. Rangordningen peger samtidig på, at et ukendt stof med en molvægt < 111 g/mol og en effektive molekylediameter < 0,32 nm kan være vanskeligt at fjerne effektivt med membranfiltrering. Såfremt stoffet er ladet ved neutral pH kan denne tilbageholdelse være yderligere vanskeliggjort på grund af membranens overfladeegenskaber.



**FIGUR 6:** Rangordning af pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter i forhold til molvægt  $M_w$ , (g/mol) (søjler), og estimeret effektiv molekylediameter  $M_d$  (nm) (prikker). For stoffer, hvor der er målt effektive tilbageholdelser i RO-membraner (>84%) er søjlerne farvet brune, og for stoffer, hvor der er målt effektive tilbageholdelser i NF (> 76%) er søjlerne farvet gule. For stoffer hvor der ikke foreligger erfaringer er søjlerne farvet grønne. MWCO for hhv. en NF-membran (>200 Da) og en RO-membran (>100 Da) er angivet sammen en generel størrelsesorden for RO-membraners porestørrelser (stiplede bokse).

På baggrund af de fysisk-kemiske stofegenskaber, de estimerede molekyl størrelser og målte tilbageholdelser i veldokumenterede undersøgelser vurderes det, at størstedelen af de undersøgte pesticider og en række af pesticidnedbrydningsprodukterne kan fjernes med NF-membraner. De resterende stoffer vurderes generelt at kunne fjernes med RO-membraner. De stoffer, der vurderes at være sværest at fjerne med membranfiltrering, er de mindre, positivt ladede nedbrydningsprodukter så som 1,2,4-triazol, hvis molvægt og/eller diameter kan ligge under membranernes tilbageholdelseskriterier (Tabel 3). Der er identificeret en række stoffer, som grundet positiv ladning ved neutral pH (7) og/eller en lavere molekylediameter < 0,44 nm i kombination med manglende, eksperimentelle undersøgelser kan betyde, at de fjernes i mindre tilstrækkelig grad i RO-membraner:

- 1, 2, 4-triazol
- ETU (Ethylthiourea)
- Didealkyl-hydroxy-atrazin
- Methyl-desphenyl-chloridazon
- 2,6-Dichlorphenol

Membranfiltrering vil ultimativt lede til vandtab, da en delstrøm af vandet ender som koncentrat med højt indhold af pesticider eller pesticidnedbrydningsprodukter. Hvis membranfiltrering indføres, vil det kræve en større vandindvinding for at levere den samme mængde drikkevand. Samtidig vil der være behov for efterbehandling i form af tilsætning af mineraler for at opnå de ønskede smags- hårdheds- og korrosionsegenskaber på det færdigbehandlede drikkevand (Water Tech A/S, 2003). I praksis vil man ofte blande en delmængde af det ubehandlede vand med permeatet dvs. et by-pass udenom membran-anlægget. Danske erfaringer viser, at man ved implementering af RO-membranfiltrering således maksimalt kan fjerne 50-70 % af en given stofkoncentration (Hedegaard & Quinzanos, 2020). Re-mineralisering kan derfor begrænse den endelige anvendelse af membranfiltrering som rensning. Ud over et øget vandforbrug vil membranbehandling medføre øgede omkostninger ved håndtering af spildevand, indkøb og brug af kemikalier (anti-scalanter) samt energiforbrug til drift af membran anlæg.

# 5. Rensningsmuligheder

## 5.1 Samlet vurdering

Enkelte pesticider, og mange pesticidnedbrydningsprodukter er ikke undersøgt eksperimentelt med hensyn til deres fjernelse i drikkevandsbehandling. Pesticider er generelt bedre undersøgt end pesticidnedbrydningsprodukter. Samtidig er der få studier af fjernelse af pesticidnedbrydningsprodukter med membranfiltrering, bl.a. fordi anvendelsen af denne rensningsmetode ikke er særligt udbredt til dette formål. Projektet har opstillet en metode til teoretisk at vurdere muligheden for at fjerne stofferne med aktivt kul eller membranfiltrering. For en række af de undersøgte pesticidnedbrydningsprodukter foreligger der ikke data for fysisk-kemiske stofegenskaber, for disse stoffer er mobilitet ( $K_{oc}$ ) og syre-base egenskaber ( $pK_a$ ) estimeret ved hjælp af (Q)SAR.

Stoffernes mulighed for at blive fjernet med aktivt kul er vurderet med udgangspunkt i adsorptionskapaciteter for organisk stof i jord og stofkoncentrationer relevante for drikkevandsbehandling ( $\mu\text{g/L}$ ). For 16 af de undersøgte stoffer er adsorptionen til organisk stof vurderet så lav, at de ikke forventes at kunne fjernes tilstrækkeligt effektivt med aktivt kul (Tabel 6). Derudover er der identificeret en række stoffer, som på grund af deres fysisk-kemiske egenskaber kan være udfordrende at fjerne effektivt med aktivt kul. De stoffer, der vurderes at være vanskelige at fjerne med aktivt kul, er meget mobile i jord ( $K_{oc} < 50$ ), har en lav adsorption til organisk stof  $< 7,6 \mu\text{g/kg-oc}$  og har ofte syre-base egenskaber, så de ved neutral pH optræder på ionform. Selv stoffer med en lav adsorption vil reelt kunne fjernes med aktivt kul, men med en meget begrænset levetid af et aktivt kulfilter. Derudover kan lang kontaktid i aktivt kul filtret have uønsket afledte effekter for vandkvaliteten fx nitritdannelse.

Muligheden for at fjerne stofferne med membranfiltrering er vurderet på baggrund af molvægt og estimerede molekylestørrelser samt generelle antagelser om tilbageholdelseskriterierne for NF- og RO-membraner relevante for drikkevandsbehandling. Det er teoretisk vurderet, at en række af de undersøgte stoffer kan fjernes med NF-membranfiltrering, og at alle de undersøgte stoffer forventes at kunne fjernes med RO-membranfiltrering (Tabel 6). De stoffer, der vurderes at være vanskeligst at fjerne med membranfiltrering, er stoffer med en effektiv molekylediameter  $< 0,24 \text{ nm}$  og er ofte nedbrydningsprodukter, der ved neutral pH optræder i positiv ionform. Selvom membranfiltrering teoretisk kan fjerne alle de undersøgte stoffer, vil der altid være et betydeligt vandtab og øget ressourceforbrug forbundet med denne rensningsmetode, hvilket bør inddrages i den endelige vurdering. Samtidig vil re-mineralisering begrænse effekt og implementering af denne rensningsmetode, da membranfiltrering ultimativt også fjerner essentielle mineraler fra drikkevandet.

Projektet viser, at stoffer som vurderes at være vanskelige at fjerne effektivt med adsorption til aktivt kul, vurderes at kunne fjernes med membranfiltrering, og projektet har således ikke identificeret stoffer blandt de undersøgte, som ikke kan fjernes med én af de undersøgte rensningsmetoder. Projektets resultater er ikke baseret på målte stoffjernelser, men på en rangordning og sortering af stofferne efter deres stofegenskaber. Rangordningen og vurderingskriterierne er efterfølgende valideret op i mod erfaringer fra veldokumenterede undersøgelser. Den reelle adsorptionskapacitet til aktivt kul og tilbageholdelse i membranfiltrering varierer meget, afhængigt af den specifikke type af aktivt kul og membran, og forhold som stofkoncentration og vandkvalitet. Da der således er mange parametre, der påvirker fjernelsen af stofferne, bør en endelige vurdering af fjernelse af et givet stof altid baseres på eksperimentelle erfaringer og helst pilotforsøg. Dette er imidlertid meget ressourcekrævende og tager tid, hvorfor projektets

tilgang med rangordning og sortering af stofferne efter tilgængelige fysisk-kemiske stofegenskaber muliggør en hurtig og valideret vurdering af mulighederne for at fjerne nye pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter.

**TABEL 6:** Vurdering af rensningsmuligheder for de undersøgte pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter med fokus på adsorption til aktivt kul og membranfiltrering. Denne vurdering er baseret på fysisk-kemiske stofegenskaber, estimerede adsorptionskapaciteter til organisk stof i jord, estimerede molekylestørrelser og data fra veldokumenterede undersøgelser. Der er desuden gjort en række antagelser, der ligger til grund for vurderingskriterierne for de undersøgte rensningsmetoder i relation til dansk vandbehandling. Det angivne vidensniveau afspejler grundlag og usikkerhed bag denne vurdering.

Stofnavn	Adsorption		Membranfiltrering		
	Aktivt kul	Vidensniveau	NF <sup>1)</sup>	RO	Vidensniveau
<b>Aktivstoffer</b>					
Atrazin	+	E, T	+	+	E, Q
Bentazon	+	E, T	+	+	E, Q
Dichlobenil	+	T	-	+	Q
Dichlorprop	(-)	T	+	+	Q
Diuron	+	E, T	+	+	E, Q
ETU	+	I, T	-	(-)	Q
Glyphosat	+	T	(-)	+	E, Q
Hexazinon	+	E, T	+	+	Q
MCPA	+	E, T	+	+	E, Q
Mechlorprop	+	E, T	+	+	E, Q
Metalaxyl	+	E, T	+	+	E, Q
Metribuzin	+	E, T	+	+	E, Q
Simazin	+	E, T	+	+	E, Q
<b>Nedbrydningsprodukter</b>					
2,6-Dichlorbenzoylsyre	(-)	T	-	+	Q
2,4-Dichlorphenol	+	E, T	(-)	+	I, Q
2,6-Dichlorphenol	+	I, T	-	(-)	Q
4CPP (2-(4-chlorphenoxy)propionsyre)	-	T	+	+	Q
2,6-DCPP (2-(2,6-dichlorphenoxy)propionsyre))	+	Q	+	+	Q
4-Nitrophenol	+	E, T	-	+	I, Q
Alachlor ESA	(-)	E, Q	+	+	Q
AMPA (Aminomethylphosphorsyre)	+	E, T	(-)	+	E, Q
BAM (2,6-Dichlorbenzamid)	+	E, T	-	+	E, Q
N-(2, 6-dimethylphenyl)-N-(Methoxyacetyl)alanin (CGA62826)	-	T	+	+	Q
N-(2-carboxy-6-methylphenyl) N-methoxyacetyl)alanin (CGA 108906)	+	Q	+	+	Q

Chlorothalonil-amidsulfonsyre	-	T	+	+	Q
DEIA (Desethyl-desisopropyl-atrazin)	-	I, T	(-)	+	E, Q
Desethyl-hydroxy-atrazin	+	Q	-	+	Q
Desethyl-atrazin	+	E, T	(-)	+	E, Q
Desethyl-terbuthylazin	+	T	+	+	Q
Desisopropyl-atrazin	+	E, T	-	+	Q
Desisopropyl-hydroxy-atrazin	+	T	-	+	Q
Desphenyl-chloridazon	+	E, T	-	+	E, Q
Didealkyl-hydroxy-atrazin	+	Q	-	(-)	Q
Dimethachlor ESA	-	T	+	+	Q
Dimethachlor OA	-	Q	+	+	Q
Hydroxy-atrazin	+	I, Q	(-)	+	Q
Hydroxy-simazin	-	T	-	+	Q
Metazachlor ESA	-	I, T	+	+	Q
Metazachlor OA	-	T	+	+	Q
Methyl-desphenyl-chloridazon	+	T	-	(-)	Q
Metribuzin-desamino-diketo	-	T	-	+	Q
Metribuzin-diketo	+	T	+	+	Q
Metribuzin-desamino	+	Q	-	+	Q
Propachlor ESA	-	Q	+	+	Q
1, 2, 4-triazol	(-)	E, T	-	(-)	Q
N, N- dimethylsulfamid (DMS)	-	E, Q	(-)	+	E, Q
<b>Nye stoffer</b>					
CGA 369873	-	Q	+	+	Q
CGA 373464	-	Q	+	+	Q
TFMP	+	Q	-	+	Q
Monuron	+	I, T	-	+	Q
t-Sulfinylacetic acid	-	T	+	+	Q
2-CPP	(-)	Q	+	+	Q
TFA	-	I, T	-	+	E, Q

**Forklaringer:**

- + Det forventes, at stoffet kan fjernes effektivt med denne rensningmetode.
- (-) Der kan være udfordringer forbundet med at fjerne stoffet effektivt med denne rensningmetode.
- Det vurderes, at stoffet ikke kan fjernes effektivt med denne rensningmetode.
- E** Eksperimentel undersøgt og kvantificeret i videnskabelig litteratur eller nationale erfaringer fra offentliggjorte, veldokumenterede undersøgelser.
- I** Indikationer fra nationale eller internationale undersøgelser men manglende verifikation eller offentliggørelse af data.
- T** Teoretisk vurdering baseret på eksperimentelt bestemte fysisk-kemiske stofegenskaber.
- Q** Teoretisk vurdering baseret på estimerede stofegenskaber via dansk-(Q)SAR eller molekylstørrelser via PyMOL.

# Referencer

## Anvendte databaser og software

ACD/Labs: ACD/Percepta, version 2015, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canada, [www.acdlabs.com](http://www.acdlabs.com), 2021. Hjemmeside: [www.acdlabs.com/pka](http://www.acdlabs.com/pka)

Dansk-(Q)SAR: Wedebye, E. B., Dybdahl, M., Reffstrup, T. K., Abildgaard Rosenberg, S., Løfstedt, M., & Nikolov, N. G. (2016). The new Danish (Q)SAR database: A freely available tool with predictions for > 600,000 substances. *Toxicology Letters*, 258, 118-118. [P05-011]. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2016.06.1479>

Pesticide Properties DataBase (PPDB): Lewis, K.A., Tzilivakis, J., Warner, D. and Green, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 22(4): 1050-1064. DOI: 10.1080/10807039.2015.1133242

PubChem online database: Kim, S., Chen, J., Cheng, T., Gindulyte, A., He, J., He, S., Li, Q., Shoemaker, B. A., Thiessen, P. A., Yu, B., Zaslavsky, L., Zhang, J., & Bolton, E. E. (2019). PubChem in 2021: new data content and improved web interfaces. *Nucleic acids research*, 49(D1), D1388–D1395. <https://doi.org/10.1093/nar/gkaa971>

PyMOL: Schrödinger, LLC (2015). The PyMOL Molecular Graphics System, Version 1.8, Schrödinger, LLC.

## Videnskabelig litteratur

Albro, P. W., Parker, C. A., Abusteit, E. O., Mester, T. C., Hass, J. R., Sheldon, Y. S., & Corbin, F. T. (1984). Determination of the pK<sub>a</sub> values of metribuzin and three of its metabolites: a comparison of spectrophotometric and potentiometric methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 32(2), 212–217. <https://doi.org/10.1021/jf00122a010>

Amorim, C. C., Bottrel, S. E. C., Costa, E. P., Teixeira, A. P. C., & Leão, M. M. (2013). Removal of ethylenthiourea and 1, 2, 4-triazole pesticide metabolites from water by adsorption in commercial activated carbons. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 48(3), 183-190.

Arvin, E.; Andersen, J. N.; Albrechtsen, H.J.; Arcangeli, J. P.; Boe-Hansen, R.; Stamer, C. (1998). Vandrensning ved hjælp af aktiv kulfiltre. Miljøstyrelsen. Miljø- og Energiministeriet. Miljøstyrelsen. Miljøprojekt, 391 1998. ISBN 87-7909-126-1. <http://www.mst.dk/199904publikat/87-7909-126-1/default.htm>

Ayranci, E., & Hoda, N. (2004). Adsorption of bentazon and propanil from aqueous solutions at the high area activated carbon-cloth. *Chemosphere*, 57(8), 755–762. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.08.042>

Ayranci, E., & Hoda, N. (2005). Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth. *Chemosphere*, 60(11), 1600–1607. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.040>

Azeez, S. O., & Adekola, F. A. (2016). Kinetics and Thermodynamics of Sorption of 4-Nitrophenol on Activated Kaolinitic Clay and *Jatropha Curcas* Activated Carbon from Aqueous Solution. *Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry*, 17(1).  
<https://doi.org/10.21743/pjaec/2016.06.014>, [10.21743/pjaec](https://doi.org/10.21743/pjaec)

Bair, D. A., Mukome, F. N. D., Popova, I. E., Ogunyoku, T. A., Jefferson, A., Wang, D., ... Parikh, S. J. (2016). Sorption of pharmaceuticals, heavy metals, and herbicides to biochar in the presence of biosolids. *Journal of Environmental Quality*, 45(6), 1998–2006.  
<https://doi.org/10.2134/jeq2016.03.0106>

Bajraktari, N., Madsen, H. T., Gruber, M. F., Truelsen, S. F., Jensen, E. L., Jensen, H., & Hélix-Nielsen, C. (2016). Separation of Peptides with Forward Osmosis Biomimetic Membranes. *Membranes*, 6(4), 46. <https://doi.org/10.3390/membranes6040046>

Bellona, C., Drewes, J. E., Xu, P., & Amy, G. (2004). Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment - A literature review. *Water Research*, 38(12), 2795–2809.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.03.034>

Bonné, P. A. C., Beerendonk, E. F., Van Der Hoek, J. P., & Hofman, J. A. M. H. (2000). Retention of herbicides and pesticides in relation to aging of RO membranes. *Desalination*, 132(1-3), 189–193. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)00148-X](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)00148-X)

Caus, A., Vanderhaegen, S., Braeken, L., & Van der Bruggen, B. (2009). Integrated nanofiltration cascades with low salt rejection for complete removal of pesticides in drinking water production. *Desalination*, 241(1-3), 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.01.061>

Chauveheid E. (2020). Removal of micro-pollutants by combining ozone and activated carbon filtration at full-scale drinking water production plant. *Ozone News*. Volume 48, No. 1. Abstract.  
[https://www.researchgate.net/publication/339723729\\_Removal\\_of\\_micro-pollutants\\_by\\_combining\\_ozone\\_and\\_activated\\_carbon\\_filtration\\_at\\_full-scale\\_drinking\\_water\\_production\\_plant](https://www.researchgate.net/publication/339723729_Removal_of_micro-pollutants_by_combining_ozone_and_activated_carbon_filtration_at_full-scale_drinking_water_production_plant)

Chemical book. (2017). TERBUTHYLAZINE-DESETHYL. Hjemmeside: [https://www.chemical-book.com/ProductChemicalPropertiesCB5681727\\_EN.htm](https://www.chemical-book.com/ProductChemicalPropertiesCB5681727_EN.htm)

Chen, Z., He, W., Beer, M., Megharaj, M., & Naidu, R. (2009). Speciation of glyphosate, phosphate and aminomethylphosphonic acid in soil extracts by ion chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry with an octopole reaction system. *Talanta*, 78(3), 852–856. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.12.052>

Clausen, L., Kagstrup, T., Christensen, T. J., Corfitzen, C., Albrechtsen, H. J., & Arvin, E. (2003). Rensning af grundvand med aktivt kul for BAM og atrazin. Miljøministeriet, Miljøstyrelsen. Miljøprojekt, 859. Digital ISBN 87-7972-980-0. <https://www2.mst.dk/Udgiv/publikationer/2003/87-7972-980-0/pdf/87-7972-981-9.pdf>

Daifullah, A. A. M., & Girgis, B. S. (1998). Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste. *Water Research*, 32(4), 1169–1177.  
[https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00310-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00310-2)

Das, T. K., Remanan, S., Ghosh, S., & Das, N. C. (2021). An environment friendly free-standing cellulose membrane derived for catalytic reduction of 4-nitrophenol: A sustainable approach. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104596.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104596>



Dhorabe, P. T., Lataye, D. H., & Ingole, R. S. (2016). Removal of 4-nitrophenol from aqueous solution by adsorption onto activated carbon prepared from *Acacia glauca* sawdust. *Water Science and Technology*, 73(4), 955–966. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.575>

Doucette, W. J. (2003). Quantitative structure-activity relationships for predicting soil-sediment sorption coefficients for organic chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22(8), 1771–1788. <https://doi.org/10.1897/01-362>

Dong, H., Xu, L., Mao, Y., Wang, Y., Duan, S., Lian, J., ... & Qiang, Z. (2020). Effective abatement of 29 pesticides in full-scale advanced treatment processes of drinking water: From concentration to human exposure risk. *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123986.

Dotto, G. L., & McKay, G. (2020). Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103988. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103988>

ECHA (2016). Regulation (EU) n°528/2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products. Assessment Report Tolyfluanid, product-type 7 (Film preservatives).

Essandoh, M., Wolgemuth, D., Pittman, C. U., Mohan, D., & Mlsna, T. (2017). Adsorption of metribuzin from aqueous solution using magnetic and nonmagnetic sustainable low-cost biochar adsorbents. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(5), 4577-4590.

Europa-Parlamentets og Rådets Forordning (EF) Nr. 1107/2009 af 21. oktober 2009 om markedsføring af plantebeskyttelsesmidler og om ophævelse af Rådets direktiv 79/117/EØF og 91/414/EØF

Faur, C., Métivier-Pignon, H., & Le Cloirec, P. (2005). Multicomponent adsorption of pesticides onto activated carbon fibers. *Adsorption*, 11(5-6), 479-490.

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. *Journal of hazardous materials*, 175(1-3), 1-11.

Gimeno, O., Plucinski, P., Kolaczowski, S. T., Rivas, F. J., & Alvarez, P. M. (2003). Removal of the herbicide MCPA by commercial activated carbons: Equilibrium, kinetics, and reversibility. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42(5), 1076–1086. <https://doi.org/10.1021/ie020424x>

Guillon, A., Videloup, C., Leroux, C., Bertin, H., Philibert, M., Baudin, I., ... & Esperanza, M. (2019). Occurrence and fate of 27 triazines and metabolites within French drinking water treatment plants. *Water Supply*, 19(2), 463-471.

Gustafson, D. I., Carr, K. H., Carson, D. B., Fuhrman, J. D., Hackett, A. G., Hoogheem, T. J., ... Van Wesenbeeck, I. (2003). Activated carbon adsorption of chloroacetanilide herbicides and their degradation products from surface water supplies. *Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua*, 52(6), 443–454. <https://doi.org/10.2166/aqua.2003.0041>

Haderslev Kommune (2020). Bilag 1: Bemærkning til drikkevandets indhold af pesticider og status på igangværende projekter. Udvalget for Plan og Miljø, Haderslev Kommune. Sagsid: 17/23723. Sagsbehandler: Jakob Stokholm Kudsk. <https://www.haderslev.dk/media/82590/bemaerkninger-til-pesticidindholdet-i-drikkevand-og-status-for-igangvaerende-projekter.pdf>

Hearon, S. E., Wang, M., McDonald, T. J., & Phillips, T. D. (2021). Decreased bioavailability of aminomethylphosphonic acid (AMPA) in genetically modified corn with activated carbon or calcium montmorillonite clay inclusion in soil. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 100, 131–143. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.06.029>

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

Hedegaard, M. J., 2020, Vandbehandlingsmetoders effektivitet overfor DMS – forsøg med aktiv kulfiltrering på Hvidovre vandværk og membranfiltrering på Dragør vandværk. Abstrakt hen- tet: [https://www.miljoeogressourcer.dk/filer/lix/5107/Mathilde\\_J\\_\\_rgensen\\_Hede- gaard\\_\\_HOFOR.pdf](https://www.miljoeogressourcer.dk/filer/lix/5107/Mathilde_J__rgensen_Hede- gaard__HOFOR.pdf)

Hylling, O., Fini, M. N., Ellegaard-Jensen, L., Muff, J., Madsen, H. T., Aamand, J., & Hansen, L. H. (2019). A novel hybrid concept for implementation in drinking water treatment targets mi- cropollutant removal by combining membrane filtration with biodegradation. *Science of the To- tal Environment*, 694, 133710.

Ighalo, J. O., Adeniyi, A. G., & Adelodun, A. A. (2020). Recent advances on the adsorption of herbicides and pesticides from polluted waters: performance evaluation via physical attrib- utes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.

Jiang, H., & Adams, C. (2006). Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies. *Water Research*, 40(8), 1657-1667.

Jönsson, J., Camm, R., & Hall, T. (2013). Removal and degradation of Glyphosate in water treatment: A review. *Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua*, 62(7), 395– 408. <https://doi.org/10.2166/aqua.2013.080>

Kearns, J. P., Shimabuku, K. K., Knappe, D. R., & Summers, R. S. (2019). High temperature co-pyrolysis thermal air activation enhances biochar adsorption of herbicides from surface wa- ter. *Environmental Engineering Science*, 36(6), 710-723.

King, K. W., McDonald, J., Moore, J. F., Agrawal, S. G., Fischer, E. N., & Balogh, J. C. (2010). NUTRIENT AND PESTICIDE REMOVAL FROM LABORATORY-SIMULATED TILE DRAIN- AGE DISCHARGE. *Transactions of the Asabe*, 53(3), 769–777.

Kiso, Y., Sugiura, Y., Kitao, T., & Nishimura, K. (2001). Effects of hydrophobicity and molecu- lar size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes. *Journal of Mem- brane Science*, 192(1-2), 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00411-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00411-2)

Kiso, Y., Muroshige, K., Oguchi, T., Yamada, T., Hirose, M., Ohara, T., & Shintani, T. (2010). Effect of molecular shape on rejection of uncharged organic compounds by nanofiltration membranes and on calculated pore radii. *Journal of Membrane Science*, 358(1-2), 101–113. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.04.034>

Kiso, Y., Muroshige, K., Oguchi, T., Hirose, M., Ohara, T., & Shintani, T. (2011). Pore radius estimation based on organic solute molecular shape and effects of pressure on pore radius for a reverse osmosis membrane. *Journal of Membrane Science*, 369(1-2), 290–298. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.005>

Kitous, O., Cheikh, A., Lounici, H., Grib, H., Pauss, A., & Mameri, N. (2009). Application of the electrosorption technique to remove Metribuzin pesticide. *Journal of hazardous materi- als*, 161(2-3), 1035-1039.

Konradt, N., Kuhlen, J. G., Rohns, H. P., Schmitt, B., Fischer, U., Binder, T., ... & Panglisch, S. (2021). Removal of Trace Organic Contaminants by Parallel Operation of Reverse Osmosis and Granular Activated Carbon for Drinking Water Treatment. *Membranes*, 11(1), 33.

Košutić, K., & Kunst, B. (2002). RO and NF membrane fouling and cleaning and pore size distribution variations. *Desalination*, 150(2), 113–120. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00936-0](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00936-0)

Kowalski, K. P., Madsen, H. T., & Søgaaard, E. G. (2014). Comparison of sand and membrane filtration as non-chemical pre-treatment strategies for pesticide removal with nanofiltration/low pressure reverse osmosis membranes. *Water Science and Technology: Water Supply*, 14(4), 532-539.

Krøger A/S. (2021). Pesticider i grundvandet kan fjernes, men hvilken metode skal man vælge? Borgerne i Ledøje kan drikke vandet igen. Hjemmeside: <https://www.kruger.dk/brancher/vandforsyning/pesticider-i-grundvandet-artikel>

Kuśmierk, K. (2016). The removal of chlorophenols from aqueous solutions using activated carbon adsorption integrated with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 119(1), 19–34. <https://doi.org/10.1007/s11144-016-1039-0>

Madsen, H. T., & Søgaaard, E. G. (2014). Applicability and modelling of nanofiltration and reverse osmosis for remediation of groundwater polluted with pesticides and pesticide transformation products. *Separation and purification technology*, 125, 111-119

Madsen, H. T., Bajraktari, N., Hélix-Nielsen, C., Van der Bruggen, B., & Søgaaard, E. G. (2015). Use of biomimetic forward osmosis membrane for trace organics removal. *Journal of Membrane Science*, 476, 469-474.

Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L. F., ... Barry, D. A. (2013). Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of the Total Environment*, 461-462, 480–498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.034>

Matsui, Y., Knappe, D. R. U., Iwaki, K., & Ohira, H. (2002). Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbents. 2. Effects of pesticide and natural organic matter characteristics on pesticide breakthrough curves. *Environmental Science and Technology*, 36(15), 3432–3438. <https://doi.org/10.1021/es011366u>

McCall P.J., Laskowski D.A., Swann R.L., and Dishburger H.J., (1981), "Measurement of sorption coefficients of organic chemicals and their use, in environmental fate analysis", in *Test Protocols for Environmental Fate and Movement of Toxicants*. Proceedings of AOAC Symposium, AOAC, Washington DC.

Merle, T., Knappe, D. R. U., Pronk, W., Vogler, B., Hollender, J., & Von Gunten, U. (2020). Assessment of the breakthrough of micropollutants in full-scale granular activated carbon adsorbents by rapid small-scale column tests and a novel pilot-scale sampling approach. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 6(10), 2742–2751. <https://doi.org/10.1039/d0ew00405g>

Miljøministeriet. (2021). Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. BEK nr 1110 af 30/05/2021. Miljø- og Fødevarermin., j.nr. 2020-17779. Lovtidende A.

Miljøstyrelsen (2021). Fagligt notat om resultater af massescreening for pesticidstoffer i grundvand 2020. NOTAT. J.nr. 2021 – 5793. <https://mst.dk/media/211541/fagligt-notat-om-resultater-af-massescreening-2020.pdf>

Modi, A., & Bellare, J. (2020). Efficient removal of 2,4-dichlorophenol from contaminated water and alleviation of membrane fouling by high flux polysulfone-iron oxide/graphene oxide composite hollow fiber membranes. *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101113. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101113>

Mukherjee, A., Mehta, R., Saha, S., Bhattacharya, A., Biswas, P. K., & Kole, R. K. (2020). Removal of multiple pesticide residues from water by low-pressure thin-film composite membrane. *Applied Water Science*, 10(12), 244. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01315-y>

Musbah, I., Cicéron, D., Saboni, A., & Alexandrova, S. (2018). Removal of pesticides and desethylatrazine (DEA) by nanofiltration: effects of organic and inorganic solutes on solute rejection. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 53(4), 657-663.

Nikbakht Fini, M., Madsen, H. T., & Muff, J. (2019). The effect of water matrix, feed concentration and recovery on the rejection of pesticides using NF/RO membranes in water treatment. *Separation and Purification Technology*, 215, 521–527. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.01.047>

Njoku, V. O., Islam, M. A., Asif, M., & Hameed, B. H. (2014). Utilization of sky fruit husk agricultural waste to produce high quality activated carbon for the herbicide bentazon adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 251, 183-191.

Oatley D.L., Llenas L., Pérez R., Williams P.M., Martínez-Lladó X., Rovira M. Review of the dielectric properties of nanofiltration membranes and verification of the single oriented layer approximation. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2012;173:1–11. doi: 10.1016/j.cis.2012.02.001.

OECD, T. N. (2000). 106: Adsorption–Desorption Using a Batch Equilibrium Method. Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris.

Ormad, M. P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J. M., & Ovelleiro, J. L. (2008). Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*, 71(1), 97–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.10.006>

Pandiarajan, A., Kamaraj, R., Vasudevan, S., & Vasudevan, S. (2018). OPAC (orange peel activated carbon) derived from waste orange peel for the adsorption of chlorophenoxyacetic acid herbicides from water: Adsorption isotherm, kinetic modelling and thermodynamic studies. *Bioresource Technology*, 261, 329–341. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.005>

Park, J. M., & Jhung, S. H. (2020). Polyaniline-derived carbons: Remarkable adsorbents to remove atrazine and diuron herbicides from water. *Journal of Hazardous Materials*, 396, 122624. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122624>

Pei, R., Xi, C., Mao, X., & Wen, Z. (2017). Study on the adsorption performances of activated carbon fiber to metalaxyl. *Lizi Jiaohuan Yu Xifu/Ion Exchange and Adsorption*, 33(3), 280–288. <https://doi.org/10.16026/j.cnki.iea.2017030280>

Peydayesh, M., Kazemi, P., Bandegi, A., Mohammadi, T., & Bakhtiari, O. (2015). Treatment of bentazon herbicide solutions by vacuum membrane distillation. *Journal of Water Process Engineering*, 8, e17–e22. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.11.003>

Prete, M. C., De Oliveira, F. M., & Tarley, C. R. T. (2017). Assessment on the performance of nano-carbon black as an alternative material for extraction of carbendazim, tebutiuron, hexazinone, diuron and ametryn. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.022>

de Ridder, D. J., Villacorte, L., Verliefde, A. R. D., Verberk, J. Q. J. C., Heijman, S. G. J., Amy, G. L., & van Dijk, J. C. (2010). Modeling equilibrium adsorption of organic micropollutants onto activated carbon. *Water Research*, 44(10), 3077–3086. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.034>

Saitúa, H., Giannini, F., & Padilla, A. P. (2012). Drinking water obtaining by nanofiltration from waters contaminated with glyphosate formulations: Process evaluation by means of toxicity tests and studies on operating parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 227-228, 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.035>

Salman, J. M., & Hameed, B. H. (2010). Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. *Desalination*, 256(1-3), 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.02.002>

Sanches, S., Penetra, A., Rodrigues, A., Ferreira, E., Cardoso, V. V., Benoliel, M. J., ... Crespo, J. G. (2012). Nanofiltration of hormones and pesticides in different real drinking water sources. *Separation and Purification Technology*, 94, 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.04.003>

Santana, G. M., Lelis, R. C. C., Jaguaribe, E. F., Morais, R. D. M., Paes, J. B., & Trugilho, P. F. (2017). Development of activated carbon from bamboo (*bambusa vulgaris*) for pesticide removal from aqueous solutions. *Cerne*, 23(1), 123-132.

Scheurer, M., Nödler, K., Freeling, F., Janda, J., Happel, O., Riegel, M., ... Brauch, H. J. (2017). Small, mobile, persistent: Trifluoroacetate in the water cycle – Overlooked sources, pathways, and consequences for drinking water supply. *Water Research*, 126, 460–471. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.09.045>

Schmidt, C. K., & Brauch, H. J. (2008). N,N-dimethylsulfamide as precursor for N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation upon ozonation and its fate during drinking water treatment. *Environmental Science and Technology*, 42(17), 6340–6346. <https://doi.org/10.1021/es7030467>

Shih, Y.-H., & Gschwend, P. M. (2009). Evaluating Activated Carbon-Water Sorption Coefficients of Organic Compounds Using a Linear Solvation Energy Relationship Approach and Sorbate Chemical Activities. *Environmental Science and Technology*, 43(3), 851–857. <https://doi.org/10.1021/es801663c>

Shmidt, J. L., Pimenov, A. V., Lieberman, A. I., & Cheh, H. Y. (1997). Kinetics of Adsorption with Granular, Powdered, and Fibrous Activated Carbon. *Separation Science and Technology*, 32(13), 2105–2114. <https://doi.org/10.1080/01496399708000758>

Slavik, I., Uhl, W., Börnick, H., & Worch, E. (2016). Assessment of SOC adsorption prediction in activated carbon filtration based on Freundlich coefficients calculated from compound properties. *Rsc Advances*, 6(23), 19587–19604. <https://doi.org/10.1039/c5ra21005d>

Schliemann-Haug, M. (2019). Treatment of polar organic micropollutants in drinking water: - investigation of n,n-dimethylsulfamide removal by activated carbon.

- Sotelo, J. L., Ovejero, G., Delgado, J. A., & Martínez, I. (2002). Comparison of adsorption equilibrium and kinetics of four chlorinated organics from water onto GAC. *Water Research*, 36(3), 599–608. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00261-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00261-5)
- Sotto, A., Lopez-Munoz, M. J., Arsuaga, J. M., Aguado, J., & Revilla, A. (2010). Membrane treatment applied to aqueous solutions containing atrazine photocatalytic oxidation products. *Desalination and Water Treatment*, 21(1-3), 175-180.
- Spaltro, A., Pila, M., Simonetti, S., Álvarez-Torrellas, S., Rodríguez, J. G., Ruiz, D., ... Allegretti, P. (2018). Adsorption and removal of phenoxy acetic herbicides from water by using commercial activated carbons: experimental and computational studies. *Journal of Contaminant Hydrology*, 218, 84–93. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2018.10.003>
- Thorling, L., Hansen, B., Langtofte, C., Brüsck, W., Møller, R.R., Mielby, S. og Højberg, A.L. (2011). Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2010. Teknisk rapport, GEUS.
- Thorling, L., Albers, C.N., Ditlefsen, C., Ernstsén, V., Hansen, B., Johnsen, A.R., & Trolborg, L. (2021). Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2019. Teknisk rapport, GEUS.
- Toni, L. R. M., De Santana, H., & Zaia, D. A. M. (2006). Adsorption of glyphosate on soils and minerals. *Quimica Nova*, 29(4), 829–833. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400034>
- ul Haq, A., Shah, J., Jan, M. R., & ud Din, S. (2015). Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies for the sorption of metribuzin from aqueous solution using banana peels, an agro-based biomass. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 97(2), 124–134. <https://doi.org/10.1080/02772248.2015.1041528>
- Van Der Bruggen, B., Schaep, J., Maes, W., Wilms, D., & Vandecasteele, C. (1998). Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters. *Desalination*, 117(1-3), 139–147. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(98\)00081-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(98)00081-2)
- Van Der Bruggen, B., Everaert, K., Wilms, D., & Vandecasteele, C. (2001). Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: Rejection properties and economic evaluation. *Journal of Membrane Science*, 193(2), 239–248. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00517-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00517-8)
- Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Zhang, C., Li, C., & Li, Y. (2011). Adsorption of 2,4-dichlorophenol on Mn-modified activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn. *Desalination*, 266(1-3), 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.022>
- Water Tech A/S. (2003). Membranfiltrering, erfaring og muligheder i dansk vandforsyning. Miljøstyrelsen. Miljøprojekt, 882. ISBN online: 87-7614-085-7.
- Xie, M., & Xu, Y. (2011). Partial desalination and concentration of glyphosate liquor by nanofiltration. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 960–964. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.092>
- Yangali-Quintanilla, V., Sadmani, A., McConville, M., Kennedy, M., & Amy, G. (2009). Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes. *Water Research*, 43(9), 2349–2362. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.027>

# Bilag 1. Datagrundlag: Fysisk-kemiske stofegenskaber

**Tabel 7:** Anvendt datagrundlag for teoretisk vurdering af rensningsmuligheder for pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter. Fysisk-kemiske egenskaber indhentet fra Miljøstyrelsens database, suppleret med data fra relevante online databaser (PubChem og PPDB). For stoffer med begrænset videns grundlag er der estimeret fysisk-kemiske egenskaber ved brug af (Q)SAR. Adsorptionskapacitet for organisk stof ( $q_{oc}$ ) er estimeret på baggrund af mobilitet i jord eller estimerede  $K_{oc}$ -værdier fra (Q)SAR. Der er desuden gjort antagelser om fraktion af organisk stof i jord (1,7 %) og ligevægtsstofkoncentration i vandet (0,2 µg/L). Den effektive molekylediameter er estimeret ud fra radius af gyration. Højeste, målte adsorptionskapaciteter i aktivt kul og tilbageholdelser i NF- eller RO-membraner fra veldokumenterede undersøgelser er angivet, såfremt litteraturstudiet har fundet erfaringer herfor.

Stofidentifikation	Fysiske/kemiske egenskaber								Fjernelse med aktivt kul		Fjernelse med membran	
	Navn	CAS nr.	Molvægt [g/mol]	Opl. vand [mg/L]	log $K_{ow}$	$K_{oc}$	$K_{foc}$	1/n <sup>5)</sup>	s/b - pKa	$q_{oc}$ [µg/kg-oc]	$q_{AC}^{6)}$ [mg/g]	$M_d$ [nm]
<b>Aktivstoffer</b>												
Atrazin	1912-24-9	215,68	35	2,70	100	174	?	b - 1,7 <sup>4)</sup>	34,8	238	0,61	98
Bentazon	25057-89-0	240,28	7112	-0,46	55,3	59,6	0,93	s - 3,51	13,3	167	0,53	98
Dichlobenil	1194-65-6	172,01	21,2	2,70	257	237	?	-	51,4	-	0,47	-
Dichlorprop	120-36-5	235,06	350	2,29	74,0	41,2	?	s - 3 <sup>4)</sup>	14,8	-	0,62	-

Diuron	330-54-1	233,09	35,6	2,87	813	1067	?	s - 13,8	213	300	0,67	92
ETU (Ethylthiourea)	96-45-7	102,16	20000 <sup>3)</sup>	-0,85	-	70	?	s/b - 13/1,7 <sup>4)</sup>	14,0	-	0,35	-
Glyphosat	1071-83-6	169,07	10500	-3,20	1424	16331	0,86	s/b - 2,34	4092	-	0,54	>90
Hexazinon	51235-04-2	252,31	626000	1,17	54,0	-	-	b - 1,7 <sup>4)</sup>	10,8	125	0,63	-
MCPA	94-74-6	200,62	29390	-0,81	-	74	0,68	s - 3,73	24,8	600	0,45	>92
Mechlorprop	93-65-2	214,64	250000	-0,19	47,0	31	?	s - 3,1 <sup>4)</sup>	9,40	575	0,62	90
Metalaxyl/metalaxyl-M	57837-19-1	279,33	8400	1,75	162	162	?	-	32,5	462	0,62	86
Metribuzin	21087-64-9	214,29	1165	1,65	-	37,9	?	b - 7,9 <sup>4)</sup>	7,58	756	0,55	>97
Simazin	122-34-9	201,66	5	2,30	130	750	?	b - 1,7 <sup>4)</sup>	150	370	0,60	96
<b>Nedbrydningsprodukter</b>												
2,6-Dichlorbenzoesyre	50-30-6	191,01	14100	2,23	44,0 <sup>4)</sup>	-	-	s - 2 <sup>4)</sup>	8,80	-	0,47	-
2,4-Dichlorphenol	120-83-2	163	4870	3,06	805	512	?	s - 7,8 <sup>4)</sup>	161	595	0,48	97



2,6-Dichlorphenol	87-65-0	163	1900 <sup>3)</sup>	2,75 <sup>4)</sup>	501 <sup>4)</sup>	-	-	s - 6,9 <sup>4)</sup>	100	-	0,45	-
4CPP (2-(4-chlorphenoxy)propionsyre)	3307-39-9	200,62	1470 <sup>3)</sup>	2,31 <sup>4)</sup>	30,9 <sup>4)</sup>	-	-	s - 3,1 <sup>4)</sup>	6,18	-	0,62	-
2,6-DCPP (2-(2,6-dichlorphenoxy-propionsyre))	25140-90-3	235,06	182 <sup>4)</sup>	3,03 <sup>4)</sup>	77,2 <sup>4)</sup>	-	-	s - 2,9 <sup>4)</sup>	15,4	-	0,54	-
4-Nitrophenol	100-02-7	139,11	11600	1,91 <sup>4)</sup>	291 <sup>4)</sup>	-	-	s - 7,2 <sup>4)</sup>	58,2	41	0,46	>95
Alachlor ESA	142363-53-9	315,39	>0,245 <sup>4)</sup>	1,82 <sup>4)</sup>	62,2	-	-	s - ?	12,4	151	0,64	-
AMPA (Aminomethylphosphorsyre)	1066-51-9	111,04	1466561	-1,63	2002	9665	0,81	s/b - 1,8/5,4/10 <sup>4)</sup>	2624	42	0,32	>95
BAM (2,6-Dichlorbenzamid)	2008-58-4	190,02	1830	0,38	-	41	?	s - 13,3 <sup>4)</sup>	8,20	3,6	0,47	>97
N-(2, 6-dimethylphenyl)-N-(Methoxyacetyl)alanin (CGA62826)	75596-99-5	265,3	-	-	38,0	27,2	1,1	?	6,47	-	0,59	-
N-(2-carboxy-6-methylphenyl) N-methoxyacetyl)alanin (CGA 108906)	104390-56-9	295,29	>0,25 <sup>4)</sup>	1,82 <sup>4)</sup>	62,3 <sup>4)</sup>	-	-	s - ?	10,6	-	0,60	-
Chlorothalonil-amidsulfonsyre	1418095-02-9	329,5	18000	?	7,5	8,34	?	s - ?	1,67	-	0,60	-
DEIA (Desethyldeisopropyl-atrazin)	3397-62-4	145,55	600 <sup>3)</sup>	0,32 <sup>4)</sup>	32,2 <sup>4)</sup>	-	-	b - 1,7 <sup>4)</sup>	6,44	-	0,43	>97

Desethyl-hydroxy-atrazin	19988-24-0	169,19	>265400 <sup>4)</sup>	1,27 <sup>4)</sup>	452 <sup>4)</sup>	-	-	b - 5 <sup>4)</sup>	90,4	-	0,52	-
Desethyl-atrazin	6190-65-4	187,63	2700	1,51	110	-	-	b - 1,7 <sup>4)</sup>	22,0	303	0,54	>80
Desethyl-terbutylazin	30125-63-4	201,66	327	2,30	-	78	?	b - 3,92 <sup>4)</sup>	15,6	-	0,54	-
Desisopropyl-atrazin	1007-28-9	173,6	980	1,15	130	-	-	b - 1,7 <sup>4)</sup>	26,0	119	0,53	-
Desisopropyl-hydroxy-atrazin	7313-54-4	155,16	8608 <sup>4)</sup>	0,64 <sup>4)</sup>	181 <sup>4)</sup>	-	-	s/b - 9,4/5 <sup>4)</sup>	36,2	-	0,50	-
Desphenyl-chloridazon	6339-19-1	145,55	178900 <sup>4)</sup>	-0,41 <sup>4)</sup>	-	50	0,83	s - 8,1 <sup>4)</sup>	13,1	-	0,41	92
Didealkyl-hydroxy-atrazin	645-92-1	127,11	75 <sup>3)</sup>	-3,65 <sup>4)</sup>	138 <sup>4)</sup>	-	-	s/b - 9,4/5 <sup>4)</sup>	36,1	-	0,40	-
Dimethachlor ESA	1231819-32-1	301,36	1000000	0,78 <sup>4)</sup>	3,7 <sup>4)</sup>	-	-	s - ?	0,74	-	0,66	-
Dimethachlor OA	1086384-49-7	251,28	490000	0,51 <sup>4)</sup>	10,0 <sup>4)</sup>	-	-	s - ?	2,00	-	0,56	-
Hydroxy-atrazin	2163-68-0	197,24	5,9	2,09	180 <sup>4)</sup>	-	-	s/b - 11/5,0 <sup>4)</sup>	36,0	-	0,60	-
Hydroxy-simazin	2599-11-3	183,21	32,8	1,67	5,0	-	-	s/b - 11/5,0 <sup>4)</sup>	1,00	-	0,59	-

Metazachlor ESA	172960-62-2	323,37	>1,55 <sup>4)</sup>	?	8,8 <sup>4)</sup>	5	0,84	s - ?	2,28	-	0,66	-
Metazachlor OA	1231244-60-2	273,29	5843 <sup>4)</sup>	?	18,9 <sup>4)</sup>	24,6	1,03	s - ?	4,72	-	0,59	-
Methyl-desphenyl-chloridazon	17254-80-7	159,57	50240 <sup>4)</sup>	-1,38	-	92	0,87	b - 3,4 <sup>4)</sup>	22,8	-	0,44	-
Metribuzin-desamino-diketo	52236-30-3	169,18	5350	1,49	-	33	?	b - 8,4 <sup>3)</sup>	6,60	-	0,47	-
Metribuzin-diketo	56507-37-0	184,2	1650	0,90	99,0	-	-	s/b - 8,1/0,9 <sup>4)</sup>	19,8	-	0,49	-
Metribuzin-desamino	35045-02-4	199,28	318 <sup>4)</sup>	2,52 <sup>4)</sup>	288 <sup>4)</sup>	-	-	s - 8,1 <sup>4)</sup>	57,6	-	0,55	-
Propachlor ESA	123732-85-4	257,31	>3,45 <sup>4)</sup>	0,87 <sup>4)</sup>	22,9 <sup>4)</sup>	-	-	s - ?	4,57	-	0,60	-
1, 2, 4-triazol	288-88-0	69,07	730000	-1,0	-	112	0,91	b - 2,2	25,9	12	0,24	-
N, N- dimethylsulfamid (DMS)	3984-14-3	124,17	140000	?	3,6 <sup>4)</sup>	-	-	b - 10,6 <sup>3)</sup>	0,84	0,0017	0,34	97
<b>Nye stoffer</b>												
CGA 369873	-	243,28	>18,6 <sup>4)</sup>	0,11 <sup>4)</sup>	10,0 <sup>4)</sup>	-	-	s - ?	2,00	-	0,61	-
CGA 373464	-	301,32	>2,5 <sup>4)</sup>	0,73 <sup>4)</sup>	9,1 <sup>4)</sup>	-	-	s - ?	1,82	-	0,63	-

TFMP	33252-63-0	163,1	16510 <sup>4)</sup>	0,71 <sup>4)</sup>	92,0 <sup>4)</sup>	-	-	-	18,4	-	0,47	-
Monuron	150-68-5	198,65	230	1,79	150	-	-	s - 14,1 <sup>4)</sup>	30,0	-	0,65	-
t-Sulfinylacetic acid	618113-86-3	341,4	?	?	21,8	20,3	0,97	s - ?	4,58	-	0,76	-
2-CPP	25140-86-7	200,62	981 <sup>4)</sup>	2,39 <sup>4)</sup>	39,9 <sup>4)</sup>	-	-	s - 3 <sup>4)</sup>	8,19	-	0,54	-
TFA	76-05-1	114,02	1000000 <sup>3)</sup>	0,50 <sup>4)</sup>	3,2	-	-	s - 0,6 <sup>4)</sup>	0,64	-	0,32	99,9

**Noter:**

- 1) Adsorptionskapaciteten til organisk stof er estimeret på baggrund af eksperimentel bestemt  $K_{oc}/K_{foc}$  for jord under antagelse af 1,7% organisk stof i jord, eller estimeret  $K_{oc}$  værdier fra (Q)SAR, samt ved en ligevægtsstofkoncentration på 0,2 µg/L (Boks 2).
- 2) Effektiv molekylediameter baseret på radius af gyration (Boks 5).
- 3) Eksperimentelt bestemte data fra øvrige referencer i PubChem eller (Q)SAR-database.
- 4) Estimeret via (Q)SAR.
- 5) Hvor linearitetskoefficienten  $1/n$  ikke er kendt, er det antaget at  $1/n = 1$  (dvs. lineær adsorptionsisoterm).
- 6) Højeste, målt adsorptionskapacitet til aktivt kul fra veldokumenterede undersøgelser (Tabel 2).
- 7) Højeste, målt tilbageholdelse i NF- eller RO-membraner fra veldokumenterede undersøgelser (Tabel 5).

### **Rensningsmuligheder for pesticider - med fokus på aktivt kul og membraner**

Drikkevandsforsyningen i Danmark bygger traditionelt på rent grundvand, der kun gennemgår få behandlingstrin i form af iltning og filtrering, inden det ledes til forbrugerne. Grundvandet analyseres imidlertid for stadigt flere pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter i takt med udvikling af nye kemiske analysemetoder, og dette har medført, at der oftere og mere udbredt findes flere pesticidstoffer.

Formålet med dette projekt er at vurdere mulighederne for at fjerne udvalgte pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter med aktivt kul og membranfiltrering i drikkevands-behandling.



Miljøstyrelsen  
Tolderlundsvej 5  
5000 Odense C

[www.mst.dk](http://www.mst.dk)