



Rensningsmuligheder for pesticider med fokus på aktivt kul og membraner

Del 3. Nedbrydningsprodukterne LM3 og DMSA

Orientering fra
Miljøstyrelsen nr. 68

April 2024

Udgiver: Miljøstyrelsen

Forfattere:

Anne Holm Thomsen, DTU Sustain

Anders Baun, DTU Sustain

Hans-Jørgen Albrechtsen, DTU Sustain

Dette er del 3 af "Rensningsmuligheder for pesticider – med fokus på aktivt kul og membraner".

[Del 1](#) og [del 2](#) kan læses her.

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

1.	Baggrund	5
2.	Vurdering af fjernelse ved adsorption	6
3.	Vurdering af fjernelse ved membranfiltrering	10
4.	Samlet vurdering af rensningsmuligheder	14
5.	Referencer	15
	Bilag 1. Datagrundlag med fysisk-kemiske stofegenskaber	17

Liste over forkortelser

LM3	6-Hydroxy-7,7-dimethyl-6,8-dihydroimidazo[1,2-a][1,3,5]triazine-2,4-dione
DMSA	N,N-dimethylsulfaminsyre
(Q)SAR	Quantitative Structure-Activity Relationship (Værktøj til (kvantitativ) modellering af sammenhæng mellem kemiske stoffers struktur og aktivitet)
GAC	Granular Activated Carbon (Granuleret aktivt kul)
PAC	Powdered Activated Carbon (Pulveriseret aktivt kul)
K_{foc}	Freundlich fordelingskoefficient til organisk kulstof
NF	Nanofiltration (Nanofiltrering)
RO	Reverse Osmosis (Omvendt osmose)
MWCO	Molecular Weight Cut-Off (Molvægt cut-off for 90 % tilbageholdelse)

1. Baggrund

I januar 2023 blev der rapporteret om fund af N,N-dimethylsulfaminsyre (DMSA, CAS nr. 6623-40-1) fra VAP-marken i Jyndevad af forskere fra GEUS og Institut for Agroøkologi ved Aarhus Universitet (Badawi et al., 2023). Fundene skyldes udvaskning og nedbrydning af aktivstoffet cyazofamid, og da koncentrationen af DMSA i flere tilfælde oversteg kravværdien på 0,10 µg/L, blev det vurderet, at der var risiko for grundvandsforurening. Miljøstyrelsen tilbagetrak godkendelsen af produkter indeholdende cyazofamid og igangsatte en screening for DMSA i overvågningen af grundvand (prøver fra 250 GRUMO-indtag) for at afklare, om stoffet på sigt skulle inkluderes i vandforsyningernes boringskontrol. Samtidig gjorde den seneste massescreening fra 2022 fund af ét nyt stof betegnet LM3 (6-Hydroxy-7,7-dimethyl-6,8-dihydroimidazo[1,2-a][1,3,5]triazine-2,4-dione, ikke tildelt CAS nr., ScKode 2568). LM3 er et nedbrydningsprodukt til aktivstoffet terbuthylazin, et ukrudtsmiddel der tidligere var godkendt til brug i perioden 1990-2008. I massescreeningen blev stoffet fundet i 22 % af de undersøgte indtag, og i 2 % af indtagene var kravværdien overskredet (Miljøstyrelsen, 2023). LM3 blev umiddelbart herefter tilføjet pesticidlisten i Drikkevandsbekendtgørelsens bilag 2, og stoffet indgår således allerede i den nationale drikkevandskontrol (BEK nr. 1023 af 29/06/2023) (Miljøministeriet 2023).

DMSA og LM3 er således to nye stoffer i rækken af mange nedbrydningsprodukter fra pesticider, som udfordrer den danske drikkevandsforsyning. Den traditionelle vandbehandling med iltning og sandfiltrering er nemlig ikke designet til at fjerne pesticidnedbrydningsprodukter. Hyppige fund og koncentrationer over kravværdien betyder derfor, at stadigt flere vandforsyninger må afsøge mulighederne for videregående vandbehandling for at opretholde forsyningssikkerheden. Dertil kommer at mange af de nye pesticidnedbrydningsprodukter er ukendte og ofte slet ikke beskrevet i litteraturen, hvorfor der ikke foreligger viden om deres rensningsmuligheder.

Formålet med denne rapport er at vurdere mulighederne for at fjerne to nye pesticidnedbrydningsprodukter (DMSA og LM3) med aktivt kul og membranfiltrering i drikkevandsbehandling. Dette skal ses som en udvidelse af de tidligere vurderinger (Thomsen et al., 2021, 2023), der omhandlede de øvrige stoffer i Drikkevandsbekendtgørelsens daværende liste i Bilag 2 (BEK nr. 1383 af 03/10/2022).

Vurderingen af rensningsmulighederne for de to nye pesticidnedbrydningsprodukter (DMSA og LM3) tager afsæt i fysiske-kemiske stofegenskaber herunder bl.a. opløselighed, adsorptionskoefficienter, polaritet og molekylestørrelser. Der er gjort en række antagelser fx om aktiv kulfilter og membran anlæg, som er relevant i dansk drikkevandsbehandling. Vurderingen beror ligeledes på en litteratursøgning, der har indsamlet alle tilgængelige erfaringer fra danske og internationale undersøgelser af fjernelse af pesticidnedbrydningsprodukterne. For en mere detaljeret beskrivelse af metoden henvises til rapporten *Rensningsmuligheder for pesticider – med fokus på aktivt kul og membraner* (Thomsen et al., 2021).

Det skal bemærkes, at forkortelsen DMSA også anvendes om et andet pesticidnedbrydningsprodukt N,N-Dimethyl-N'-phenylsulfamide (CAS nr. 4710-17-2), som stammer fra aktivstoffet dichlofluanid (ECHA, 2016). Der henvises til Tabel 6 i Bilag 1 for korrekt stofidentifikation samt fysiske-kemiske egenskaber, for stofferne der er vurderet i indeværende rapport.

2. Vurdering af fjernelse ved adsorption

Der foreligger meget begrænset viden om de to undersøgte pesticidnedbrydningsprodukter. Mange fysisk-kemiske stofegenskaber fremgår ikke af tilgængelige databaser herunder Pesticide Properties Database (PPDB) og PubChem. I EU-vurderingen af moderstoffet til LM3, terbutylazin, fremgår det, at LM3 er meget mobilt i jord, med en eksperimentel estimeret K_{foc} værdi på 3.3-4.2 mL/g (EFSA, 2019). DMSA er nævnt som et potentielt nedbrydningsprodukt til cyazofamid, da det er fundet i et enkelt toksicitets- og et in vitro bakterielt mutations-forsøg, men stoffet er ikke yderligere omtalt eller beskrevet med hensyn til grundvandseksponering eller mobilitet i jord (EFSA, 2020). Der er således identificeret store videnshuller især for stoffet DMSA.

Da der ikke foreligger en eksperimentelt bestemt K_{foc} -værdi for DMSA, er denne estimeret på baggrund af stoffets kemiske struktur (SMILES notation) ved hjælp af (Q)SAR (TABEL 1). Stoffernes adsorption til organisk stof i jord er estimeret ud fra en antagelse om mængden af organisk kulstof i jord og ved en ligevægts koncentration i vandfasen på 0,2 µg/L. De normaliserede, estimerede adsorptionskapaciteter er anvendt til en rangering, og er således ikke et reelt udtryk for adsorptionen til aktivt kul. DMSA og LM3 er blevet indplaceret i rangordningen for de øvrige pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter (Thomsen et al., 2021).

I dataindsamlingen er der desuden fundet amerikanske (Q)SAR estimater i CompTox databasen med K_{oc} -værdier for både DMSA og LM3 (EPA, 2023a; EPA, 2023b), men da estimaterne mangler konkrete referencer, er disse ikke tillagt vægt.

TABEL 1: Estimerede adsorptionskapaciteter for organisk stof i jord baseret på dansk-(Q)SAR. Adsorptionskapaciteter er beregnet ud fra normaliserede K_{oc} eller K_{foc} og er derfor angivet i [µg/kg-oc]. Adsorptionskapaciteten er beregnet ved en ligevægtskoncentration for stoffet i vand på 0,2 µg/L. Adsorptionskapaciteter er ikke korrigeret for dissociation, hvorfor stoffernes syre/base-egenskaber er angivet separat med en pKa-værdi, såfremt denne er kendt eller estimeret.

Stofnavn	Data ¹⁾	Kapacitet ²⁾ [µg/kg-oc]	Syre/base [s/b]	pKa ³⁾ [-]	Referencer
DMSA	(Q)SAR	0,52	s	?	Smiles notation
LM3	K_{foc}	0,91	am	?	MST (EFSA, 2019)

Noter:

- 1) Data angiver hvilken værdi, der er lagt til grund for estimering af adsorptionskapacitet som følge af den beskrevne fremgangsmetode (Figur 1, Thomsen et al., 2021). (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, Thomsen et al., 2021).
- 3) pKa er angivet for stoffer med syre/base-egenskaber, hvor ? = ukendt.

De estimerede, normaliserede adsorptionskapaciteter er i samme størrelsesorden, henholdsvis 0,52 µg/kg-oc for DMSA og 0,91 µg/kg-oc for LM3, og deres adsorption til organisk stof i jord må forventes at være meget lav (TABEL 1).

En litteraturgennemgang viste ingen eksperimentelle undersøgelser af muligheden for at fjerne hverken DMSA eller LM3 med aktivt kul (TABEL 2). Stofferne er kun nævnt i videnskabelig litteratur i forbindelse med massescreening af grundvand (Miljøstyrelsen, 2023) foruden omtalen i EU-vurderingen af moderstoffet (EFSA, 2019 og EFSA, 2020).

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: Kultype, vandtype og stofkoncentration. Fjernelsesgrader er angivet i % og adsorptionskapaciteter er angivet i [mg/g-AC].

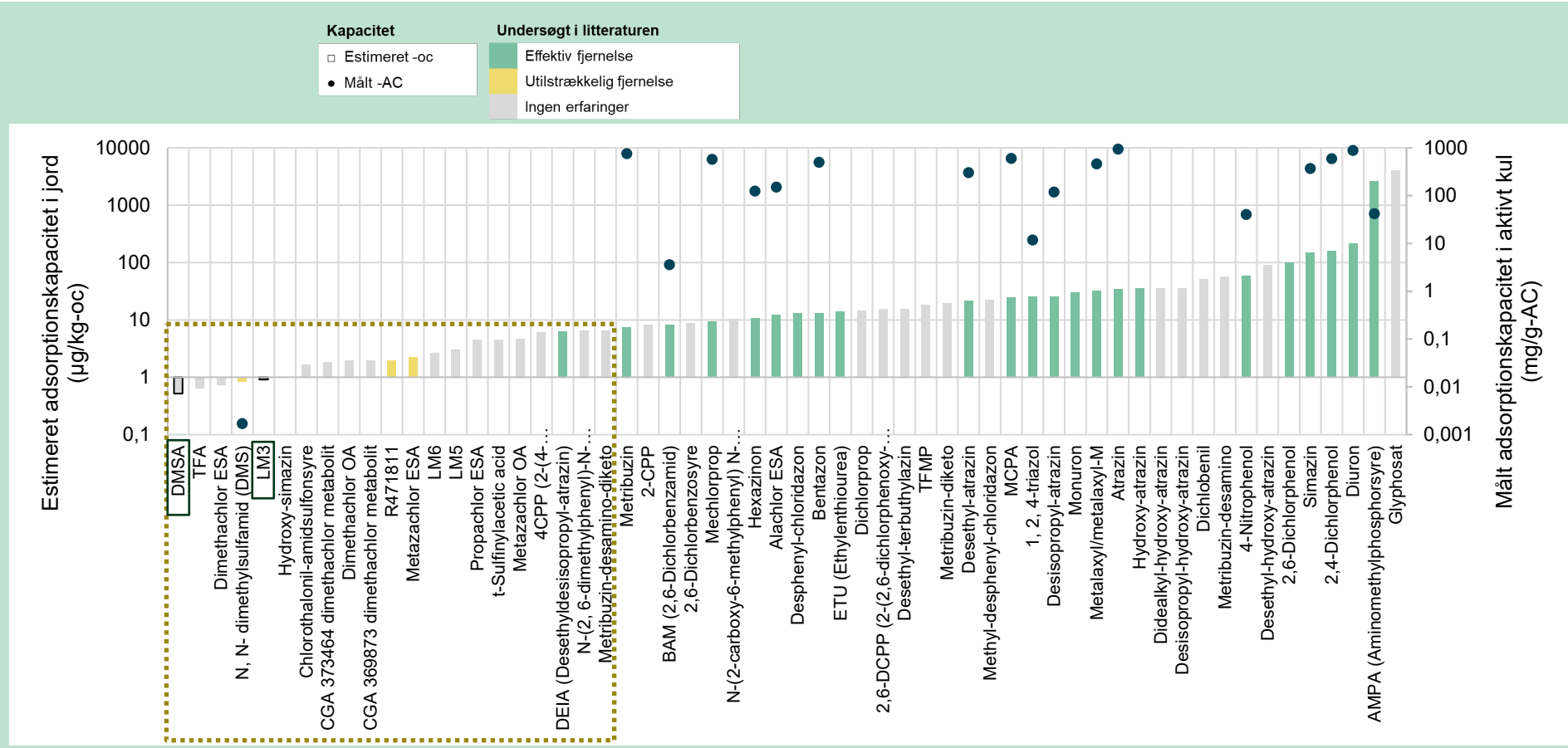
Stofnavn	Litteratur	Kultype	Vandtype	Koncentration [µg/L]	Fjernelse [%]	Kapacitet [mg/g-AC]	Referencer
DMSA	Nej ¹⁾						
LM3	Nej ¹⁾						

Noter:

- 1) Der er ikke fundet publiceret litteratur eller erfaringer om rensning med aktivt kul.

De manglende eksperimentelle data og/eller publicerede erfaringer og undersøgelser vedr. rensning med aktivt kul betyder, at den endelige vurdering beror på de normaliserede, estimerede adsorptionskapaciteter for organisk stof i jord ift. rangordningen af øvrige pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter (Thomsen et al., 2021, 2023). Det vurderes på denne baggrund at DMSA og LM3 er vanskelige at fjerne økonomisk overkommeligt ved adsorption til aktivt kul (FIGUR 1). Fælles for stofferne er, at de er meget mobile i jord, K_{foc} eller $K_{oc} < 50$ (McCall et al., 1981), og at de er meget vandopløselige. DMSA har desuden syreegenskaber, hvilket bevirker, at stoffet dissocierer, og ved neutral pH vil det optræde i ioniserede form. Derfor vil den reelle adsorption givetvis være endnu lavere. DMSA har overordnet set laveste estimeret normaliserede adsorptionskapacitet af alle de undersøgte pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter (FIGUR 1).

Hvis man vil fjerne nedbrydningsprodukter som DMSA og LM3 med relativt lave adsorptionskapaciteter (FIGUR 1) med aktivt kul, vil det kræve en hyppig udskiftning af kulmaterialet. Da der er store omkostninger forbundet hermed, vil det udfordre en økonomisk effektiv implementering af rensemetoden med henblik på at fjerne de undersøgte nedbrydningsprodukter. Det vurderes, at LM3 og DMSA har en adsorptionskapacitet i størrelsesordenen med DMS (N,N-dimethylsulfamid, CAS nr. 3984-14-3). Flere undersøgelser har bekræftet, at netop DMS ikke kan fjernes økonomisk effektivt grundet et hurtigt gennembrud i GAC-filtre (Konradt et al., 2021, Hedegaard & Clausen, 2023, Hummelshøj et al., 2023). Derfor vurderedes det, at GAC ikke er en relevant rensningsmulighed for hverken LM3 eller DMSA.



FIGUR 1. Rangordning af pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter i forhold til estimeret adsorptionskapacitet til organisk stof i jord ($\mu\text{g}/\text{kg-oc}$) (søjler). For stoffer, hvor adsorptionskapacitet i aktivt kul er målt i veldokumenterede undersøgelser, er dette angivet ($\text{mg}/\text{g-AC}$) (prikker). For stoffer, hvor der er målt en effektiv fjernelse ($>85\%$ eller $>3,6 \text{ mg}/\text{g-AC}$), er søjlerne farvet grønne, og for stoffer hvor der er målt en utilstrækkelig fjernelse ($<70\%$ eller $<36 \mu\text{g}/\text{g-AC}$) er søjlerne farvet gule. For stoffer, hvor der ikke foreligger erfaringer, er søjlerne farvet grå. 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 $< 7,6 \mu\text{g}/\text{kg-oc}$ (stiplet boks) (Thomsen et al., 2021).

3. Vurdering af fjernelse ved membranfiltrering

De to nedbrydningsprodukter varierer i størrelser, med molvægte på henholdsvis 125 g/mol for DMSA og 198 g/mol for LM3. Stoffernes effektive, molekylære diameter er beregnet ud fra deres gyrationsradius (Rg) ved brug af PyMOL software. Den sfæriske molekylediameter af DMSA er 0,33 nm og LM3 er 0,50 nm (TABEL 3). LM3 er således både tungere og større end DMSA, hvorfor en fjernelse ved membranfiltrering forventes at være mere effektiv for LM3.

Molvægten for LM3 er omtrent den samme som molecular weight cut-off (MWCO) for NF-membraner (200 Da), og det kan derfor være vanskeligt at fjerne stoffet med denne type membraner. Tilbageholdelsen af LM3 i NF-membraner vil i høj grad afhænge af stoffets øvrige stofegenskaber, og interaktion med den specifikke membran. Både LM3 og DMSA har molvægte større end MWCO for RO-membraner, hvorfor det kan forventes at de tilbageholdes i denne type membraner. Da DMSA har en relativt lavere sfærisk molekylediameter (Md), vil den forventede tilbageholdelse være tilsvarende lavere sammenlignet med LM3.

Muligheden for at fjerne stofferne ved membranfiltrering afhænger også af deres øvrige fysisk-kemiske stofegenskaber, herunder opløselighed og ladning. Da DMSA har syreegenskaber, vil der ske en vekselvirkning med membranens overflade, og afhængigt af membrantypen vil dette interferere med tilbageholdelsen. Hvis porestørrelsen af den specifikke RO-membran er større end 0,33 nm kan DMSA penetrere membranen.

TABEL 3: Fysisk-kemiske stofegenskaber og molekylestørrelser, 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	$\log K_{ow}$ ¹⁾	Mw	Ladning ²⁾	M_d ³⁾	Reference
	[-]	[g/mol]	[negativ/positiv]	[nm]	
DMSA	-3,67	125,15		0,33	Dansk (Q)SAR, PubChem
LM3	-1,77	198,18		0,50	Dansk (Q)SAR, PubChem

Noter:

- 1) Estimeret via dansk-(Q)SAR på baggrund af stoffets kemiske struktur (SMILES notation).
- 2) Ladning er vurderet ud fra stoffets syre/base-egenskaber (pKa) og dissociation ved neutral pH (7) (Boks 3, Thomsen et al., 2021), her er p = positiv, n = negativ, - = ingen ladning og ? = ukendt.
- 3) **Sfærisk** molekylediameter er estimeret ved brug af PyMOL software baseret på radius of gyration (Boks 5, Thomsen et al., 2021).

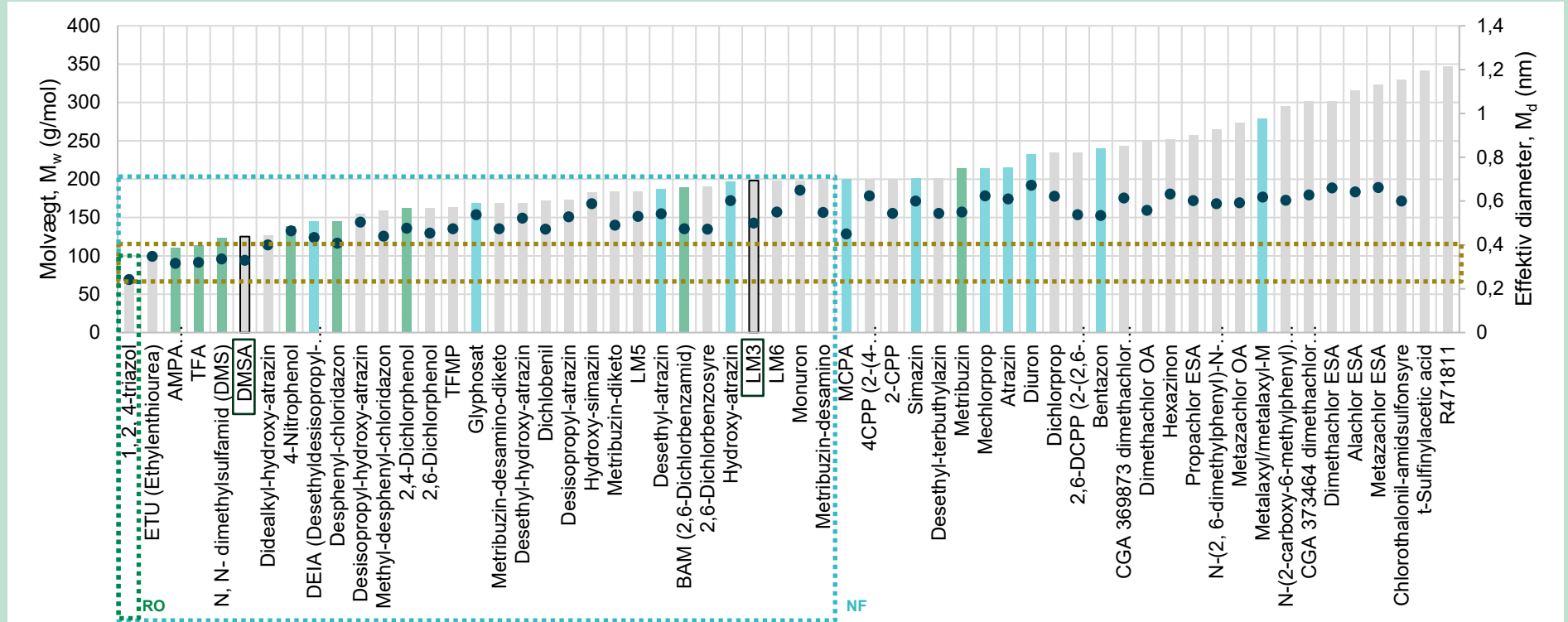
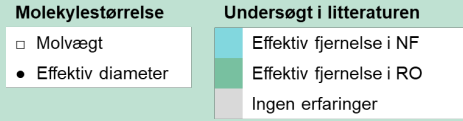
Der foreligger ingen viden i videnskabelig litteratur eller i publicerede erfaringer om muligheden for at fjerne stofferne med membranfiltrering (TABEL 4).

TABEL 4: Målte tilbageholdelser for membranfiltrering fra veldokumenterede undersøgelser. Hvor information har været tilgængelig, er resultaterne blevet indsamlet sammen med relevante testforhold herunder: Membrantype, vandtype og stofkoncentration. Tilbageholdelse er angivet i %.

Stofnavn	Litteratur	Membrantype	Vandtype	Koncentration [µg/L]	Fjernelse [%]	Referencer
DMSA	Nej					
LM3	Nej					

DMSA og LM3 er indplaceret i rangordningen for de øvrige pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter tidligere undersøgt (Thomsen et al., 2023). LM3 ligger størrelsesmæssigt omkring gennemsnittet, hvorimod DMSA ligger i den lave ende, og blandt de mindste pesticidnedbrydningsprodukter (FIGUR 2). På baggrund af stoffernes fysisk-kemiske stofegenskaber og de estimerede molekylstørrelser vurderedes det, at DMSA og LM3 kan fjernes med RO-membraner. Det vurderedes samtidig at LM3 kan fjernes med NF membraner, men at dette afhænger af den specifikke membran-type herunder porrestørrelse og overfladestruktur, hvorfor tilbageholdelsen her kan være mindre effektiv. DMSA kan størrelsesmæssigt sammenlignes med DMS (N,N-dimethylsulfamid), hvorimod LM3 størrelsesmæssigt kan sammenlignes med BAM (2,6-dichlorbezamid) (FIGUR 2).

Rangordningen skal ikke tolkes som absolutte og fuldstændige tilbageholdelser, men som et redskab til at foretage en vurdering baseret på overordnede membranfunktioner under en række antagelser (Thomsen et al., 2021). Den reelle mulighed for at fjerne et stof vil være et resultat af den specifikke membrantype i kombination med stoffernes fysisk-kemiske egenskaber. Hvorvidt stofferne kan tilbageholdes tilstrækkeligt, og økonomisk effektivt, vil desuden afhænge af design af membran anlæg, den aktuelle vandtype og de overordnede driftsforhold. Det er væsentligt at fremhæve at implementering af membranteknologi altid bør tilskrives øgede omkostninger fx i form af håndtering af koncentrat, remineralisering og energiforbrug (Water Tech A/S, 2003)



FIGUR 2. 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 grønne, og for stoffer, hvor der er målt effektive tilbageholdelser i NF (> 76%), er søjlerne farvet blå. For stoffer, hvor der ikke foreligger erfaringer, er søjlerne farvet grå. MWCO for hhv. en NF-membran (>200 Da) (stiplet blå boks) og en RO-membran (>100 Da) (stiplet grøn boks) er angivet sammen med en generel størrelsesorden for RO-membraners porestørrelser (stiplet brun boks)

4. Samlet vurdering af rensningsmuligheder

Pesticidnedbrydningsprodukterne DMSA og LM3 er vurderet med hensyn til rensningsmuligheder med aktivt kul og membraner. Begge stoffer er meget mobile i jord, er stærkt vandopløselige og deres adsorption til organisk stof er lav. DMSA har desuden syreegenskaber, hvilket kan betyde, at det optræder i dets ioniseret form ved neural pH afhængigt af stoffets pKa. I så fald vil den reelle adsorption være yderligere reduceret.

Der foreligger meget begrænset viden om stofferne og deres fysisk-kemiske egenskaber. EU-vurderingerne af deres moderstoffer (cyazafamid og terbuthylazin) er relativt nye fra henholdsvis 2020 og 2019 (EFSA, 2019 og EFSA, 2020), og de viser ligeledes væsentlige videnshuller. Den mest troværdige vurdering af rensningsmulighederne vil altid bero på eksperimentelle erfaringer i pilot- eller fuldskala, men der foreligger imidlertid ingen publiceret videnskabelig litteratur eller erfaringer om muligheden for at fjerne stofferne, målte adsorptionskapaciteter til aktivt kul eller tilbageholdelser i membraner. De estimerede stofegenskaber via (Q)SAR og PyMOL har derfor dannet grundlag for stoffernes placering i rangordningen fra Thomsen et al., 2021, 2023, som har ledt til den overordnede vurdering af stoffernes rensningsmuligheder (TABEL 5).

TABEL 5: Vurdering af rensningsmuligheder for DMSA og LM3 med fokus på adsorption til aktivt kul og membranfiltrering. Vurderingen er baseret på fysisk-kemiske stofegenskaber, herunder fx adsorptionskapaciteter til organisk stof i jord og estimerede molekylestørrelser samt erfaringer fra litteraturen. Se Thomsen et al., 2021 for metodebeskrivelse. Vidensniveau afspejler grundlag og usikkerhed bag vurderingen.

Stofnavn	Adsorption			Membranfiltrering	
	Aktivt kul	Vidensniveau	NF	RO	Vidensniveau
DMSA	-	Q	-	+	T,Q
LM3	-	Q	(-)	+	T,Q

Forklaringer:

- + Det forventes, at stoffet kan fjernes effektivt med denne rensemetode.
- (-) Der kan være udfordringer forbundet med at fjerne stoffet effektivt med denne rensemetode.
- Det vurderes, at stoffet ikke kan fjernes effektivt med denne rensemetode.
- T Teoretisk vurdering baseret på eksperimentelt bestemte fysisk-kemiske stofegenskaber.
- Q Teoretisk vurdering baseret på estimerede stofegenskaber via dansk-(Q)SAR eller molekylestørrelser via PyMOL.

Det vurderes, at DMSA og LM3 ikke kan fjernes økonomisk effektivt med adsorption til aktivt kul. Til sammenligning vurderes DMSA som det absolut sværeste stof at fjerne med aktivt kul ud af alle de tidligere undersøgte pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter. Samtidig vurderes det, at LM3 og DMSA omtrent kan fjernes lige så økonomisk ineffektivt med aktivt kul som stoffet DMS for hvilket det foreligger danske fuldskala-undersøgelser (Hedegaard & Clausen, 2023).

DMSA og LM3 vurderes at kunne fjernes ved RO-membranfiltrering. Det vurderes, at LM3 kan være vanskeligt at fjerne med NF-membraner, men at det fjernes effektivt med RO-membraner. Da DMSA er et relativt mindre molekyle, vil det være meget vanskeligt at fjerne med NF-membraner og samtidig mere udfordrende at fjerne dette med RO-membraner end LM3, afhængigt af den specifikke RO-membrantypes porestørrelser.

5. Referencer

Anvendte databaser og software

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>

CompTox Chemicals Dashboard: Williams, A. J., Grulke, C. M., Edwards, J., McEachran, A. D., Mansouri, K., Baker, N. C., ... Richard, A. M. (2017). The CompTox Chemistry Dashboard: A community data resource for environmental chemistry. *Journal of Cheminformatics*, 9(1), 61. <https://doi.org/10.1186/s13321-017-0247-6>

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

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.

Øvrig litteratur

Badawi, N., Karan, S., Haarder, E. B., Bollmann, U. E., Albers, C. N., & Kørup, K. (2023). Ekstraordinær afrapportering af cyazofamid-test på VAP-marken i Jyndevad inklusiv understøttende laboratorieforsøg. Monitoreringsperiode april 2020 til juni 2022. De Nationale Geologiske Undersøgelser for Danmark og Grønland (GEUS).

ECHA (2016). Regulation (EU) No 528/2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products. Assessment report Dichlofluanid product-type 21 (anti-fouling products). link: <https://echa.europa.eu/documents/10162/4e5ac246-8463-fac1-49b3-eeef6a63c2fd>

EFSA (2019). Updated peer review of the pesticide risk assessment for the active substance terbuthylazine in light of confirmatory data submitted. *Ej. EFSA Journal*. Approved 23 August 2019. doi: 10.2903/j.efsa.2019.5817
link: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2019.5817>

EFSA (2020). Updated peer review of the pesticide risk assessment of the active substance cyazofamid. *EJ EFSA Journal*. Approved 28 July 2020. doi: 10.2903/j.efsa.2020.6232.
link: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2020.6232>

EPA (2023a). U.S. Environmental Protection Agency. Comptox Chemicals Dashboard. <https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical/details/DTXSID3041879> (accessed December 21, 2023) Dimethylsulfamic acid.

EPA (2023b). U.S. Environmental Protection Agency. Comptox Chemicals Dashboard. <https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical/details/DTXSID401028667> (accessed December 21, 2023) 6-Hydroxy-7,7-dimethyl-6,8-dihydroimidazo[1,2-a][1,3,5]triazine-2,4-dione

Hedegaard, M. & Clausen, L. (2023). Laboratorie- og pilotundersøgelser af aktivt kul og resiner til sorption af DMS. Bilag 2. VUDP-Rapport. DANVA. link: <https://www.danva.dk/media/9728/bilag-2-laboratorie-og-pilotundersogelser-af-aktivt-kul-og-resiner-10.pdf>

Hummelshøj, T., Schliemann-Haug, M. & Albrechtsen, H-J. (2023). Laboratorieundersøgelse af GAC sorption - Sorption af 6 pesticidmetabolitter til Aquasorb CS, Silcarbon K124 og Filtra-Sorb 400. Bilag 1. VUDP-rapport. DANVA. Link: <https://www.danva.dk/media/9727/bilag-1-laboratorieundersogelse-af-gac-sorption-20.pdf>

Kiefer, K.; Mueller, A.; Singer, H.; Hollender, J. New relevant pesticide transformation products in groundwater detected using target and suspect screening for agricultural and urban micropollutants with LC-HRMS. *Water Research* 2019, 165. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114972>

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.

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.

Miljøministeriet (2023). Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg (Drikkevandsbekendtgørelsen). <https://www.retsinformation.dk/eli/lt/a/2023/1023>

Miljøstyrelsen (2023). Fagligt notat om resultater af massescreening for pesticidstoffer i grundvand 2022. NOTAT. Den 2. marts 2023. J. nr. 2023-5012.

Thomsen, A. H., Bovin, E. K., Truelson, S. F., Baun, A., & Albrechtsen, H. J. (2021). Rensningsmuligheder for pesticider-med fokus på aktivt kul og membraner. Miljøstyrelsen, Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 53, oktober 2021.

Thomsen, A. H., Baun, A., & Albrechtsen, H-J. (2023). Rensningsmuligheder for pesticider-med fokus på aktivt kul og membraner – Del. 2. Nedbrydningsprodukterne R471811, LM5 og LM6. Miljøstyrelsen, Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 60, april 2023.

Water Tech A/S. (2003). Membranfiltrering, erfaring og muligheder i dansk vandforsyning. Miljøstyrelsen. Miljøprojekt, 882. ISBN online: 87-7614-085-7.

Bilag 1. Datagrundlag med fysisk-kemiske stofegenskaber

TABEL 6: Anvendt datagrundlag for vurdering af rensningsmuligheder for DMSA og LM3. Fysisk-kemiske egenskaber indhentet fra Miljøstyrelsens database, suppleret med data fra relevante online databaser (PubChem og PPDB). For stoffer med begrænset vidensgrundlag 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]	$\log K_{ow}^{1)}$	$K_{oc}^{1)}$	K_{foc}	$1/n^{2)}$	s/b – pKa	q, oc [µg/kg-oc]	q, AC ³⁾ [mg/g]	M_d [nm]	Tilbageholdelse ⁴⁾ [%]
DMSA	6623-40-1	125.15	1.000.000	-3,67	3	-	-	s -	0,52	-	0,33	-
LM3	-	198.18	70.930	-1,77	10	3,7 ⁵⁾	0,87 ⁵⁾	-	0,91	-	0,50	-

Noter:

- Ingen data
- 1) Estimeret via dansk-(Q)SAR på baggrund af stoffets kemiske struktur (SMILES notation).
- 2) Hvor linearitetskoefficienten $1/n$ ikke er kendt, er det antaget at $1/n = 1$ (dvs. lineær adsorptionsisoterm).
- 3) Højeste, målt adsorptionskapacitet til aktivt kul fra veldokumenterede undersøgelser (Tabel 2).
- 4) Højeste, målt tilbageholdelse i NF- eller RO-membraner fra veldokumenterede undersøgelser (Tabel 4).
- 5) Gennemsnit af 3 værdier fra EU-vurderingen af moderstoffet som de fremgår af Miljøstyrelsens database.

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 denne rapport er at vurdere mulighederne for at fjerne to nye pesticidnedbrydningsprodukter (DMSA og LM3) med aktivt kul og membranfiltrering i drikkevandsbehandling.



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk