

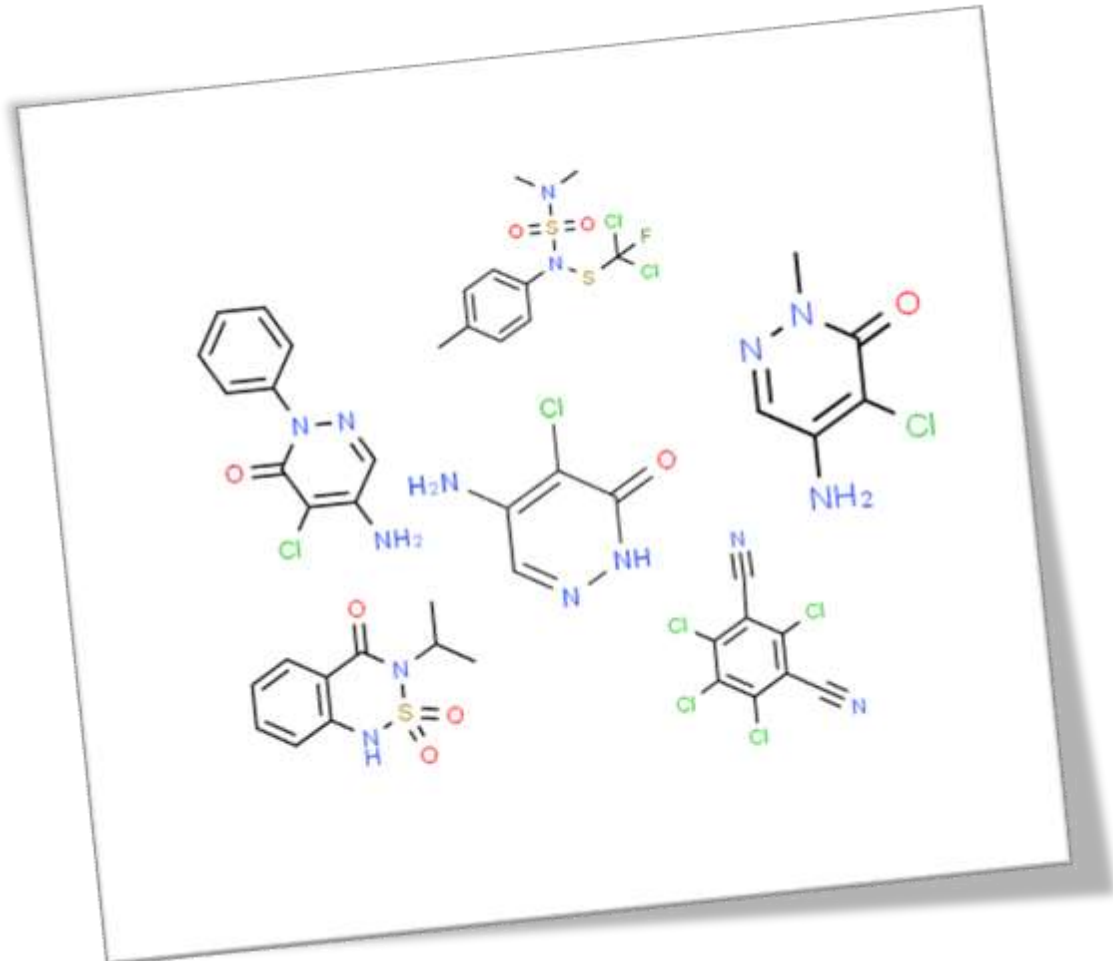
REGION SYDDANMARK

TEKNOLOGIER TIL OPRENSNING AF PESTICIDPUNKTKILDER

Den Syddanske Udviklingspulje

Projektet er finansieret med puljemidler fra Den Syddanske Udviklingspulje for rent vand og jord

05-12-2023



TEKNOLOGIER TIL OPRENSNING AF PESTICIDPUNKTKILDER

Den Syddanske Udviklingspulje

REGION SYDDANMARK

PROJEKTNUMMER.: 22002221

DATO: 05-12-2023

RÅDGIVER: WSP

PROJEKTLEDER: KATERINA TSITONAKI (WSP)

UDARBEJDET AF:

ESTHER MAI TONI CHARLOTTE SCHOTT (DTU SUSTAIN)

ANNIKA SIDELMANN FJORDBØGE (DTU SUSTAIN)

KATERINA TSITONAKI (WSP)

KVALITETSSIKRET AF: KATRINE HAUGE SMITH (WSP)

WSP DANMARK

ANSVARFRASKRIVELSE:

Region Syddanmark vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporten som er finansieret med puljemidler fra "Den Syddanske Udviklingspulje for rent vand og jord". Det skal bemærkes, at offentliggørelse af rapporten ikke nødvendigvis betyder, at Region Syddanmark er enig i rapportens indhold og konklusioner, men er udelukkende med henblik på at dele viden om teknologiudviklingen på jordforureningsområdet.

INDHOLD

1	BAGGRUND.....	2
1.1	Formål.....	2
1.2	Metode	3
1.3	Sammenfatning af tidligere projekter.....	4
2	VALG AF FOKUSSTOFFER.....	5
3	ERFARINGER MED TEKNOLOGIER TIL OPRENSNING	7
3.1	Chloridazon, DPC og MDPC	7
3.2	DMS.....	9
3.3	Bentazon	10
3.4	BAM	12
3.5	Chlorothalonil	14
4	POTENTIALE AF FORSKELLIGE TEKNOLOGIER INKL. TEORETISKE VURDERINGER.....	16
4.1	Termisk oprensning	16
4.2	Bioremediering	17
4.3	Kemisk oxidation og reduktion.....	18
4.4	Sorptionsbaseret oprensning	18
4.5	Membranfiltrering	20
5	ANBEFALINGER TIL METODER DER KAN UNDERSØGES I FELTEN.....	21
	REFERENCER	23

BILAG

Bilag 1. Stoffernes fysiske kemiske egenskaber

Bilag 2. Sammenfatning af litteraturgennemgangen for fokusstofferne

Forord

Dette projekt er udført med midler fra den Syddanske Udviklingspulje i 2022. Den Syddanske Udviklingspulje har til formål at støtte teknologiudviklingen inden for undersøgelser og oprensninger af jordforureninger. Der er afsat 4 mio. kr. til puljen i 2022. Puljemidler kan søges af danske virksomheder, universiteter – alene eller i partnerskab med andre. Puljen støtter projektidéer til f.eks. håndtering af regionens generationsforureninger, eller idéer som kan bidrage til gøre det billigere, bedre og mere skånsomt at undersøge og oprense regionens øvrige jordforureninger.

Nærværende projekt er søgt af WSP Danmark i samarbejde med DTU Sustain.

Arbejdsgruppen for projektet har været:

- Esther Schott, DTU Sustain
- Annika Sidelmann Fjordbøge, DTU Sustain
- Katerina Tsitonaki, WSP Danmark

Bygherrerollen er varetaget af Tove Svendsen og Anette Hansen, begge fra Region Syddanmark

Til projektet blev der knyttet en følgegruppe bestående af:

- Bente Højlund Hyldegaard, Region Sjælland
- Ida Dyrland Damgaard, Region Midtjylland
- Kurt Møller, Danske Regioner

1 BAGGRUND

Der er påvist pesticider i 52% af vandværksboringerne i Danmark, jf. den seneste opgørelse af grundvandsovervågning fra GEUS (GEUS 2023). Alene i 2021 har regionerne undersøgt 540 lokaliteter for pesticider, heraf 110 videregående undersøgelser, hvor der må formodes at være en risiko for grundvandsressourcen, jf. regionernes opgørelse (Danske Regioner 2021). Erfaringerne fra regionernes undersøgelser viser, at der er et stort antal punktkilder, hvor forureningen stadig findes som en langvarig sekundær kilde i de lavpermeable formationer. Dermed er forureningerne endnu ikke brudt igennem til de primære magasiner eller kun delvist brudt igennem. Der ligger dermed en kraftig forurening i de overliggende mere lavpermeable lag, som kræver en indsats for, at der på sigt ikke sker gennembrud til det primære magasin. Alternativet er at overvåge forureningen indtil den når magasinet og efterfølgende afværgepumpe fra magasinet. Koncentrationsniveauerne i det primære magasin er lave, og dermed er der store omkostninger forbundet med at håndtere de små mængder forurening, som kontinuerligt bliver tilført magasinet. Dermed er der et behov for alternative oprensings- og fikseringsmetoder, som ikke beslaglægger en stor del af grundvandsressourcen.

På nuværende tidspunkt er der mangel på både erfaringer og løsninger vedr. teknologier til oprensning af pesticidpunktkilder. I 2011 blev der udarbejdet et afværgekatalog for pesticidpunktkilder (Miljøprojekt 1387, 2011). Siden da, er der kommet mange nye teknologiske muligheder, og der er sket en videreudvikling af de eksisterende. Desuden er langt flere pesticider og nedbrydningsprodukter blevet inkluderet i analysepakkerne, og det er ikke længere de samme stoffer som i 2011, der giver de største udfordringer. En stor del af de pesticid nedbrydningsprodukter, der hyppigst findes i de danske vandværksboringer, bliver i andre lande ikke regnet for relevante nedbrydningsprodukter. Den manglende internationale interesse resulterer i begrænset forskning af stofferne og teknologiudvikling af afværgeteknologier.

Tiden er således moden til at undersøge, dels om der nu findes konkrete erfaringer med afværgeteknologier for de relevante pesticider, og dels hvilke teknologier der kan forventes at være egnede til oprensning baseret på pesticidernes kemiske egenskaber.

1.1 FORMÅL

Projektets overordnede formål er at bidrage til udvikling af afværgeteknologier til oprensning af pesticidpunktkilder. Helt konkret er formålet, at identificere de teknologier og reagenter som er mest lovende for de pesticider der udgør hovedparten af regionernes problematiske punktkilder. Disse teknologier kan der efterfølgende arbejdes videre med i en senere fase med laboratorie- og feltforsøg.

1.2 METODE

Projektets arbejdsplaner er skitseret på nedenstående figur og beskrevet i det følgende.



Figur 1-1 Oversigt over projektets arbejdsplaner og rollefordeling

Arbejdsplan 1: Valg af fokuspesticider og metodeafgrænsning

Projektets første arbejdsplan omhandler identifikation af fokusstoffer. Der er taget udgangspunkt i de seneste data fra Regionernes punktkildeundersøgelser for at identificere hvilke stoffer der hyppigst påvises ved punktkilder. Desuden er der taget kontakt til Insa-Drikkevand samarbejdet for at identificere de mest problematiske stoffer for indvindingsboringerne.

Arbejdsplan 2: Litteratur gennemgang på eksisterende metoder

Efter udvælgelsen af fokusstofferne i AP1 er der udført en litteratur søgning på disse stoffer og forskellige afværgeteknologier baseret på fysiske, kemiske og biologiske processer (f.eks. teknologier baseret på kul, jern reaktanter, avancerede oxidationsprocesser, bionedbrydning). Til dette formål er databaserne DTU FindIt og GoogleScholar anvendt.

Udover videnskabelige artikler vil viden fra tidligere og igangværende projekter som arbejdsgruppen har kendskab til også blevet inddraget.

Arbejdsplan 3: Teknologivurdering baseret på stofegenskaber

Der findes begrænsede erfaringer med oprensning af pesticider i den internationale litteratur og meget få felterfaringer, især for nedbrydningsprodukterne, der er en særlig dansk problematik. Derfor omhandler arbejdsplan 3 en vurdering af metodernes egnethed over for de forskellige pesticidstoffer baseret på stoffernes kemiske struktur og egenskaber (sorption, nedbrydning osv.), samt erfaringer med stoffer med lignende strukturer/egenskaber.

Der er i AP3 - sideløbende med AP2 - udført en opsamling på tilgængelige fysisk-kemiske egenskaber på de udvalgte fokusstoffer identificeret i AP1, herunder parametre relateret til fasefordeling, samt en inddeling i stof- og funktionelle grupper. Baseret på disse er der udført en vurdering af hvilke teknologier, baseret på hhv. fysiske processer og muligheden for kemiske reaktioner, der kunne være egnede for de forskellige stofgrupper, når specifik litteratur ikke har været tilgængelig.

Projektet vil også undersøge, hvad de forventede effekter vil være i en blanding af stoffer, idet der i langt de fleste pesticidpunktkilder ses en blanding af forskellige stoffer med forskellige egenskaber. Dette er for at imødekomme den risiko, der er i, at teknologierne ikke er egnede til alle stofferne i punktkilden. Der vil tages udgangspunkt i erfaringer om hvilke pesticidstoffer der oftest optræder sammen fra Region Syddanmarks undersøgelser og fra det igangværende TUP-projekt om pesticidtransport under punktkilder.

Arbejdspakke 4: Anbefaling af teknologier der bør undersøges nærmere

Med udgangspunkt i resultaterne anbefaler vi om muligt én eller flere teknologier, som anbefales undersøgt i kommende pilot/fuldskala projekt.

1.3 SAMMENFATNING AF TIDLIGERE PROJEKTER

I 2011 udførte Miljøstyrelsen et litteraturstudie vedr. mulige afværgeteknikker for pesticider i grundvandet (Rügge et al., 2011). Fokus var på udvalgte pesticider som har været bredt anvendt og på daværende tidspunkt hyppigt påvist i Danmark, nemlig phenoxysyrer (specielt MCPP, MCPA, 2,4-D og dichlorprop), triaziner (specielt atrazin, simazin, cyanazin og terbutylazin), nitroforbindelser (specielt DNOC og dinoseb) og desuden stoffer som isoproturon, diuron, bentazon og glyphosat. Dichlobenil/BAM indgik ikke i projektet, og problemstillinger omkring BAM var belyst af tidligere projekter (Tuxen, 2002). Litteraturgennemgange i 2011 viste, at erfaringsgrundlaget for felterfaringer med oprensning af pesticider var meget begrænset, hvorfor konklusionerne blev primært baseret på ekstrapolering fra laboratorieerfaringer. Projektet anbefalede en række metoder der kunne undersøges videre i form af pilot forsøg eller mindre afværge:

- For forureninger med phenoxysyrer (MCPA, MCPP, dichlorprop og 2,4-D) blev det anbefalet at undersøge potentialet for anvendelse af biologiske metoder, enten ved monitoreret naturlig nedbrydning eller ved stimuleret nedbrydning, f.eks. ved tilsætning af ekstra ilt og næringsstoffer og/eller specifikke nedbrydere.
- Afværgeteknikker med ZVI evt. i kombination med biologisk nedbrydning var lovende for stofgruppen triaziner og nitroforbindelser. Især for triaziner har der været enkelte feltapplikationer med lovende resultater.
- In situ kemisk oxidation kunne teoretisk set være en løsning for stoffer som glyphosat, samt phenylurea pesticider, men generelt er in situ kemisk oxidation sjældent en egnet teknologi til lave koncentrationer (som de fleste pesticidpunktkilder karakteriseres af).

Siden 2011 er nye teknikker kommet på banen, og især injicerbar aktiv kul kan muligvis være en interessant teknologi for in situ afværge. Dette behandles nærmere i afsnit 4.4. Derudover er der sket en stor udvikling i design- og dokumentationsværktøj for monitoreret naturlig nedbrydning (Genom sekvensering; anvendelse af isotoper osv.), hvilket understreger et stort potentiale i anvendelse af biologiske metoder eller monitoreret naturlig nedbrydning som afværgeløsning.

I 2021 har Miljøstyrelsen udgivet et projekt som har vurderet muligheden for at behandle for udvalgte pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter med aktivt kul og med membranfiltrering på baggrund af stoffernes fysisk-kemiske egenskaber (Thomsen et al., 2021). Vurderingen blev udført for de pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter, der fremgår af Drikkevandsbekendtgørelsen inklusiv en række stoffer, som blev tilføjet ved revisionen af bekendtgørelsen i foråret 2021 og fokus var udelukkende på vandbehandling. Projektet konkluderede, at en række af de mest mobile stoffer, som kan være vanskelige at fjerne med aktiv kul (eks. 4-CP, DMS mm), kan fjernes ved brug af membranfiltrering.

2 VALG AF FOKUSSTOFFER

Der er udarbejdet en liste over fokusstoffer, med baggrund i fund i regionernes undersøgelser (Regionernes punktkildedatasæt, afleveret til WSP i forbindelse med Miljøprojekt 2200 (Roost et al., 2022), samt resultater fra Grundvandsovervågning 1991-2021 (alle inkluderede stoffer er undersøgt i over 100 indtag) vedr. de hyppigste fund i GRUMO og aktive vandforsyningsindtag (GEUS 2023)).

Kriterierne for udvælgelse af fokusstoffer var:

1. Stoffet påvises i over 10% af borerne i Regionernes punktkildedatasæt
2. Stoffet påvises hyppigt i GRUMO borer, dvs. at der er fund af stoffet i over 1,5 % af de undersøgte indtag
3. Stoffet påvises hyppigt i vandforsyningsboringer, dvs. der er fund i over 1% af de undersøgte indtag.

Der har været mest opmærksomhed på stoffer, der påvises ved både punktkilder og vandforsyningsboringer.

Listen med fokusstoffer ses i Tabel 2-1. Fokusstofferne er blevet prioriteret. De stoffer som er markeret som 1. prioritet er der arbejdet videre med i arbejdsplan 2 og 3, mens de stoffer der er under 2. prioritet kun indgår i begrænset omfang i den videre rapport. Det omfang 2. prioritets stoffer har indgået i den videre i rapporten er det angivet i Tabel 2-1. I løbet af projektet er der foretaget justeringer af listen afhængigt af den tilgængelige datamængde og litteratur. For de stoffer som har været omfattet af projektet i 2011 (Rügge et al., 2011) er der kun fokuseret på nyere litteratur.

Der er for både 1. og 2. prioritetsstofferne på listen indsamlet fysisk-kemiske egenskaber (jf. bilag 1). En kort oversigt over fokusstoffernes anvendelse er beskrevet i afsnit 3.1-3.3. Desuden henvises der til Miljøprojekt 2200 (Roost et al., 2022) for flere oplysninger vedr. de enkelte fokusstoffer.

Tabel 2-1 Valg af fokuspesticider og deres forekomst i forskellige datasæt. Moderstoffer (aktive stoffer i pesticidet) er angivet med kursiv.

	KRITERIE 1	KRITERIE 2	KRITERIE 3	BEMÆRKNINGER
1. prioritet				
Desphenyl Chloridazon (DPC)	x	X	x	
Methyl desphenyl chloridazon (MDPC)	x	X	x	
<i>Chloridazon (Moderstof til DPC og MDPC)</i>				
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	x	X	x	
<i>Dichlofluanid (Moderstof til DMS)</i>				
<i>Tolyfluanid (Moderstof til DMS)</i>				
Bentazon	x	X	x	
2,6-Dichlorbenzamid (BAM)	x	X	x	
R417888 / R471811	x	X	x	
<i>Chlororthalonil (Moderstof til R417888 / R471811)</i>				
2. prioritet				
1,2,4-Triazol*	x	X	x dog under GKK	<i>AP2 i bilag, medtages delvist i AP3</i>
Clopyralid	x			<i>AP2 i bilag, medtages delvis i AP3</i>
4-CPP	x		x	<i>Medtages delvis i AP3</i>
MCPPP	x			<i>AP2 i bilag, medtages delvis i AP3</i>
Dichlorprop	x			<i>AP2 i bilag, medtages delvis i AP3</i>
AMPA	x			<i>AP2 i bilag, medtages delvis i AP3</i>
CGA108906		X	X	Metalaxyl metabolit <i>AP2 i bilag, medtages delvis i AP3</i>
<i>Metalaxyl (Moderstof til CGA108906)</i>				<i>Medtages delvis i AP3</i>
(2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre (Nedbrydningsprodukt af dimethachlor)		X	X	<i>Medtages delvis i AP3</i>
Dimethachlor ESA (Relateret til (2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre)		X	X	<i>Medtages delvis i AP3</i>
<i>Dimethachlor (Moderstof til dimethachlor ESA og (2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre)</i>				<i>Medtages delvis i AP3</i>
Alachlor ESA			X	<i>Medtages delvis i AP3</i>
Hexazinon			X	<i>AP2 i bilag, medtages delvis i AP3</i>

3 ERFARINGER MED TEKNOLOGIER TIL OPRENSNING

Der er indhentet litteratur via DTU's artikeldatabase DTU Findit og GoogleScholar, der indeholder en lang række fagfællebedømte videnskabelige tidsskrifter og relevante fagdata-baser. Søgkriterierne bestod af stofnavne for de forskellige fokuspesticider, kombineret med: degradation, remediation, transformation, biodegradation, bioremediation, bioaugmentation, AOP, ozonation, UV, adsorption, filtration, oxidation, eller electrochemical oxidation. Hvis der var få resultater blev søgningen udvidet til at inkludere f.eks. stofgruppe navn og matrix for oprensningen. Der er desuden indhentet supplerende viden fra den grå litteratur (rapporter, præsentationer mm.), når der i projektgruppen har været kendskab til dette.

Mængden af tilgængelig litteratur varierer betydeligt for de forskellige fokusstoffer. Især for nogle af 2. prioritets stofferne (metalaxyl og chloroacetaniliderne) har det været svært at finde studier hertil. De væsentligste observationer fra alt den gennemgåede litteratur er kort opsummeret på tabelform i bilag 2. Det fremgår af gennemgangen, at der generelt er mere litteratur tilgængelig under laboratorieforhold end for pilot- og fuldskalaforsøg. Desuden er forsøgene udført under forskellige forhold, hvor det især er værd at fremhæve, at det undersøgte koncentrationsniveau ofte har været ret højt (mg/l) i forhold til typiske grundvandskoncentrationer, da meget af litteraturen er relateret til vandbehandling og ikke *in-situ* oprensning. Desuden har der for flere af studierne ikke været fokus på dannede nedbrydningsprodukter.

Der er i det omfang, det har været muligt indsamlet litteratur om teknologier baseret på sorption, filtrering, elektrokinetik, kemisk oxidation/reduktion, biologisk nedbrydning, fytoremediering, og termisk oprensning.

3.1 CHLORIDAZON, DPC OG MDPC

Chloridazon har været anvendt til ukrudtsbekæmpelse ved dykning af roer, løg (spise- og blomsterløg) og rødbeder. Salget er primært sket i perioden ca. 1970 til 1980 med mængder fra 60.000 kg/år til over 100.000 kg/år. Salg af chloridazon stoppede i 1996 og der har været besiddelsesforbud siden 2012. Stoffet desphenyl chloridazon (DPC) er nedbrydningsproduktet fra det selektive herbicid, chloridazon. MDPC er nedbrydningsprodukt af desphenyl chloridazon (Roost et al., 2022). Der er for chloridazon og dennes nedbrydningsprodukter fundet litteratur om både biologiske, kemiske og fysiske rensningsprocesser (jf. Tabel 3-1). Generelt er litteraturen dog fokuseret på oprensning af oppumpet vand, og ikke på *in-situ* anvendelse af teknologierne.

Tabel 3-1. Opsummering af de vigtigste observationer i litteraturen for oprensningsteknologier for chloridazon (CLZ) og dennes nedbrydningsprodukter (DPC og MDPC). For detaljer henviser til bilag 2.

PROCES	STUDIER #LAB/PILOT+	KOMMENTAR	REFERENCER
Bionedbrydning	4/-	Bakterien der kan nedbryde CLZ til DPC er identificeret (<i>Phenylbacterium immobile</i>). Den videre biologiske nedbrydning af DPC er dog meget begrænset under grundvandsrelevante forhold	Lingens et al. 1985; Hummelshøj 2021; Buttiglieri et al. 2009; Rickers et al. 2023; Melsbach et al 2020
Oxidation	Ozon: 1/1 Fenton: 1/1 UV/H ₂ O ₂ : 1/1 Elektrokemisk: 2/- Fotokatalytisk: 1/-	Omdannelse af stofferne er mulig med ozon og med UV/H ₂ O ₂ . CLZ kan omdannes med Fenton, men ingen signifikant fjernelse af DPC (i forhold til kontrol). Elektrokemisk eller fotokatalytisk dannede oxidanter kan også omdanne stofferne (dannelse af ozon, H ₂ O ₂ , hydroxyl radikaler og superoxid anion radikaler). Vær OBS på uønskede nedbrydningsprodukter ved ufuldstændig oxidation.	Schatz 2012; Tsitonaki et al. 2013; Bymose et al. 2020; Zhao et al. 2021; Vidal et al. 2022; Ulu 2019; Ulu et al. 2020; Khan et al. 2012
Adsorption	GAC: 2/1 Andre: 2/-	Der observeres effektiv fjernelse med aktivt kul (GAC-Granular activated carbon), samt med mere avancerede materialer (Cu-Smectit og grafenoxid)	Piai et al. 2020; Yan et al. 2020, 2021; Pedersen 2018; Konradt et al. 2021;

PROCES	STUDIER #LAB/PILOT+	KOMMENTAR	REFERENCER
Filtrering	RO: 1/1	Der er ikke fundet studier for CLZ. For DPC kan der opnås god fjernelse med omvendt osmose (>90%), mens det også er teoretisk muligt at fjerne med nanofiltrering. MDPC er set fjernet fra indløbsvand med omvendt osmose (RO- reverse osmosis) ved en meget lav koncentration. Teoretisk er MDPC problematisk at fjerne med NF på grund af molekylens størrelse.	Konradt et al. 2021; Kiefer et al. 2020; Thomsen et al. 2021

Bioremediering

Den biologiske nedbrydning af chloridazon sker under aerobe forhold relativt hurtigt ved en fraspaltning og mineralisering af phenylingen (*Phenyllobacterium immobile*), samt dannelse af DPC. Den videre nedbrydning af DPC er mindre undersøgt. Dual-element stabile isotop analyser har vist, at der sandsynligvis er flere nedbrydningsveje (Melsbach et al. 2020). Den mest velkendte er metylering, hvorved MPDC dannes. Dette er dog en langsom biologisk omdannelse, hvorved der er brug for bedre kendskab til de involverede mikrober og gunstige redoxforhold før biostimulering eller bioaugmentering vil kunne overvejes. Forsøg med stimulering med ilt og metan, samt augmentering med metanoxiderende bakterier, har i laboratoriet generelt ikke resulteret i hurtigere nedbrydning af DPC i moræneler eller i vandværks filtersand (Thomsen et al. 2021; Hansen, 2022). Thomsen et al. 2021 konkluderede, at der med de langsomme fjernelseshastigheder ikke var det store potentiale for mikrobiologisk nedbrydning som drikkevandsbehandling. Med den generelt lange opholdstid af pesticider i grundvand i forbindelse med pesticidpunktkilder, kan det dog ikke udelukkes at biostimulering på sigt vil kunne anvendes til at rense pesticidpunktkilder.

Kemisk oxidation

Den kemiske nedbrydning af chloridazon og nedbrydningsprodukterne med (avancerede) oxidation processer er undersøgt i både laboratoriet og på større skala i form af behandling af oppumpet grundvand. Forskellige oxidationsprocesser er undersøgt, hvor både ozon og UV/H₂O₂ resulterer i en god fjernelse, mens Fenton's reagent er mindre effektiv og mest overfører moderstoffet. I laboratoriet er der også set gode resultater for nedbrydningen ved dannelsen af oxidanter/radikaler via elektrokemiske og fotokatalytiske processer. Det er dog ikke alle forsøg, hvor der ligger vægt på at identificere dannelse af oxidationsprodukter. For DPC specifikt er dannelsen af 6-azauracil ved ozonering fremhævet, da dette ikke er et ønskværdigt slutprodukt; produktet kan dog oxideres yderligere i forbindelse med vandbehandling (Schatz, 2012). Til gengæld kan der forventes stor risiko for dannelse af uønskede oxidationsprodukter ved in situ kemisk oxidation, hvor processen er sværere at styre.

Sorption:

Aktivt kul, samt i mindre skala mere avancerede materialer, er blevet undersøgt som sorbenter. De mere avancerede materialer er dog stadig på et tidligt stadium i laboratoriet. Chloridazon og dennes nedbrydningsprodukter kan sorberes på aktivt kul f.eks. i forbindelse med behandling af oppumpet grundvand. DPC er det mere mobil end chloridazon og MDPC. Det betyder at den vil tilbageholdes i mindre på aktivt kul og vil derfor have det hurtigste stof gennem kulfilter.

Filtrering:

Fysisk fjernelse ved hjælp af omvendt osmose (RO) filtrering er undersøgt for DPC, hvor der kan opnås en god fjernelse (>90%). For MDPC er der kun fundet et studie med lave MDPC koncentrationer (30 ng/l), der dog med RO fjernes til under kvantificeringsgrænsen (0,2-10 ng/l). Rensning af oppumpet grundvand med RO vil have det største potentiale, hvis både DPC og MDPC fjernes effektivt, da de ofte optræder sammen.

Der er ikke på nuværende tidspunkt afprøvet in situ afværgeløsninger til forurening med DPC. Alle lovende teknologier baserer sig på vandbehandling af oppumpet grundvand, hvor aktivt kul (GAC) er den mest anvendte løsning, idet der opnås effektiv fjernelse af stoffet uden store omkostninger eller kompleksitet.

3.2 DMS

N,N-Dimethylsulfamid (DMS) er nedbrydningsproduktet fra svampemidlerne tolylfluamid og dichlofluamid. Tolylfluamid har ifølge bekæmpelsesmiddelstatistikken (BMS) været benyttet som pesticid, herunder svampemiddel, i perioden 1973-2000 ved f.eks. frugt- og bærproduktion i landbruget. Dichlofluamid var godkendt til frugt- og bærproduktion i perioden 1966-1974 med stort set samme anvendelsesområde som tolylfluamid. Begge stoffer har været anvendt som biocider i maling og træbeskyttelse. Desuden er der senest kommet viden om, at DMS kan forekomme fra nedbrydning af cyazofamid (brugt til bekæmpelse af skimmel i kartofler i perioden 2004-2023), (GEUS, 2023a)

Moderstofferne til DMS (tolylfluamid og dichlofluamid) er generelt vurderet at være meget hurtigt nedbrydelige ved hydrolyse alene (Cai et al. 2021). De er derfor generelt ikke interessante i remediering sammenhænge, og er generelt heller ikke i fokus i den fundne litteratur om DMS, hvorved fokus udelukkende har været på DMS i dette studie. Der er for DMS fundet litteratur om både biologiske, kemiske og fysiske fjernelses processer (jf. Tabel 3-2). Generelt er litteraturen dog fokuseret på oprensning af oppumpet vand, og ikke på *in-situ* anvendelse af teknologierne.

Tabel 3-2. Opsummering af de vigtigste observationer i litteraturen for oprensningsteknologier for DMS. For detaljer henvises til bilag 2.

PROCES	STUDIER #LAB/PILOT+	KOMMENTAR	REFERENCER
Bionedbrydning	2/1	Ingen betydelig nedbrydning under grundvandsrelevante forhold	Hummelshøj 2021; Rickers et al. 2023; Albers et al. 2023
Oxidation	Ozon: 3/- UV/H ₂ O ₂ : 1/3	Omdannelse af DMS er mulig med ozon og UV/H ₂ O ₂ . Ved ozonering dannes der dog store mængder af det giftige stof NDMA, hvilket kan nedbrydes ved UV/H ₂ O ₂ .	Schmidt and Brauch 2008; Trogolo et al. 2015; Kaarsholm 2019; Schouw et al. 2021; Bymose et al. 2020; Hofman-Caris et al. 2015; Kaarsholm 2020;
Adsorption	2/1	DMS er fundet at kunne fjernes på AC filtre, men der er tilhørende høje omkostninger forbundet med hyppige skift af AC filtrene.	Hedegaard 2020; Schmidt and Brauch 2008; Konradt et al. 2021
Filtrering	RO: 1/2 NF: 1/-	Fjernelsen af DMS er undersøgt med både RO og NF, hvoraf kun RO resulterede i fjernelse af DMS >80%.	Hedegaard and Quinzanos 2020; Schmidt and Brauch 2008; Konradt et al. 2021
Flokkulering	1/-	Flokkulering vha. hhv. aluminium- og jernklorid blev forsøgt uden succes.	Schmidt and Brauch 2008

Bioremediering:

Den biologiske nedbrydning af DMS er meget langsom selv i det øverste muldlag (jf. bilag 1). Laboratorieforsøg med de dybere jordlag og med filtersand fra vandværk har i nogle tilfælde fundet en meget langsom nedbrydning af DMS under aerobe forhold, mens der ikke skete anaerobe nedbrydning (Albers et al. 2023, Thomsen et al. 2021). Det vurderes, at der ikke er det store potentiale for biologisk nedbrydning i grundvandet eller stimulering af dette.

Kemisk oxidation:

Den kemiske nedbrydning af DMS med (avancerede) oxidation processer er undersøgt både i laboratoriet og fuld skala på oppumpet grundvand. Både ozon og UV/H₂O₂ resulterer i en god fjernelse. Ved ozonering sker der dog en meget betydelig omdannelse til det toksiske NDMA (N-nitrosodimethylamine), mens dette ikke er tilfældet ved anvendelse af UV/H₂O₂. Hofman-Caris et al. (2015) tilskriver dette anvendelsen af UV, da eventuelt dannet NDMA hurtigt kan

nedbrydes via fotolyse forårsaget af UV belysningen. Dermed vurderes kemisk oxidation kun at have potentiale til vandbehandling og ikke til in situ afværge.

Sorption:

DMS har en meget lav sorption (jf. bilag 1), så selvom sorption til aktivt kul er muligt, så er omkostningerne i denne forbindelse generelt anset for at være for store pga. de nødvendige hyppige skift af AC filtrene. Der er dermed behov for udvikling af en betydeligt mere effektiv sorbent for DMS, hvilket der ikke er fundet eksempler på i litteraturgennemgangen. Den lave sorption betyder også lavt potentiale for oprensning med in situ teknologier som baserer sig på sorption, såsom injicerbare/eller permeable barriere med aktiv kul.

Filtrering:

Fysisk fjernelse ved hjælp af omvendt osmose (RO) filtrering og nanofiltrering (NF) er undersøgt for DMS på pilot-skala, hvor der især opnås god fjernelse (>95%) ved RO ved lavt tryk (LPRO), mens fjernelsen med NF ikke blev vurderet at være tilstrækkelig.

Flokkulering:

Fjernelse ved hjælp af flokkuleringsmidler (hhv. aluminium- og jernklorid) blev forsøgt, men resulterede ikke i fjernelse af DMS.

På baggrund af ovenstående vurderes at der på nuværende tidspunkt ikke findes in situ afværgeløsninger til håndtering af en forurening med DMS. Alle lovende teknologier baserer sig på vandbehandling af oppumpet grundvand.

3.3 BENTAZON

Bentazon har været anvendt siden 1974. Salget har været faldende siden starten af 1990'erne og blev reguleret i 1995, men anvendes fortsat. Det anvendes som aktivstof i midler mod ukrudt i bl.a. korn, kløver-, majs- og ærtemarket.

Der er for bentazon fundet litteratur om både biologiske, kemiske og fysiske fjernelses processer (jf. Tabel 3-3). Generelt er litteraturen dog fokuseret på oprensning af oppumpet vand, og ikke på *in-situ* anvendelse af teknologierne. I et tidligere projekt (Rügge et al., 2011) blev der heller ikke fundet lovende in situ teknologier til forurening med bentazon.

Tabel 3-3. Opsummering af de vigtigste observationer i litteraturen for oprensningsteknologier for Bentazon. For detaljer henvises til bilag 2.

PROCES	STUDIER #LAB/PILOT+	KOMMENTAR	VIGTIGSTE REFERENCER
Bionedbrydning	6/-	Der er blandede resultater angående den biologiske nedbrydning af bentazon under aerobe forhold, mens nedbrydningen under anaerobe forhold ikke er signifikant.	Hedegaard et al. 2020; Hummelshøj 2021; Broholm et al. 2001; Wang et al. 2022
Oxidation	Ozon: -/1 UV/H ₂ O ₂ : -/2 Fenton: -/1 Elektrokemisk: 1/- Fotokatalytisk: 1/- ClO ₂ : 1/-	Omdannelse af bentazon er undersøgt med gode resultater for ozon, (hydroxyl) radikaler dannet elektrokemisk eller fotokatalytisk, samt ClO ₂ . Mere beskedne fjernelse er opnået via UV/H ₂ O ₂ og mindst effektiv fjernelse med Fenton.	Tsitonaki et al. 2013; Kruithof and Martijn 2013; Liu et al. 2020; Berberidou et al. 2017; Pergal et al. 2020
Adsorption	AC: 5/- Silica: 2/-	Der observeres effektiv fjernelse med forskellige AC materialer, samt funktionaliseret silica.	Spaltro et al. 2018, 2019; Bruzzoniti et al. 2016.
Filtrering	RO: 1/- NF: 2/-	Bentazon viser god fjernelse ved både omvendt osmose og nanofiltrering med >85% fjernelse for de fleste af membrantyperne.	Caus et al. 2009; Madsen & Søgård 2014
Elektrokinetik	1/-	Bentazon er i et forsøg med jord blevet mobiliseret mod både anoden og katoden (både elektromigration og elektroosmose). Fjernelsen var op til 40%.	Ribeiro et al. 2011
Fytoremediering	-/3	Afprøvet med høje koncentrationer af bentazon (mg/l), der opnås kun delvis fjernelse af bentazon	Conger and Portier 1997, 2006; Begum 1997

Bioremediering:

Studier af den biologiske nedbrydning af bentazon under aerobe forhold har vist blandede resultater, mens nedbrydningen under anaerobe forhold er stort set fraværende. I studier med landbrugsjord er der set et kraftigt fald i nedbrydningen alene i den øverste meter af jorden, hvor DT50 stiger fra ca. 60 dage i de øverste 30 cm til godt 500 dage i 70-80 cm dybde (Cruz et al. 2008). Forsøg med filtersand fra vandværk har i nogle tilfælde vist betydelig nedbrydning af bentazon, hvilket er tilskrevet co-metabolisk nedbrydning via metanotrofe bakterier, hvor bl.a. slægterne *Methylobacter*, *Methylomonas* og *Methylotenera* blev beriget (Hedegaard et al. 2020; Hummelshøj 2021, Wang et al. 2022). Wang et al. (2022) viste også, at nitrifikation har en positiv effekt på bentazon nedbrydningen i sandfiltre, hvor slægterne *Nitrosomonas* og *Nitrospira* var dominerende. Forsøg med grundvandssedimenter har dog vist et meget begrænset nedbrydningspotentiale for bentazon under flere forskellige redoxforhold (Luo et al. 2019). Under aerobe forhold er der dog i laboratorieforsøg med grundvandssediment set nedbrydning (Levi et al. 2014), mens der i felten ikke er observeret en betydelig nedbrydning (Broholm et al. 2001).

Kemisk oxidation:

Den kemiske nedbrydning af bentazon med (avancerede) oxidation processer er undersøgt både i laboratoriet og for nogle metoder på fuld skala i forbindelse med vandbehandling. Metoderne resulterer i varierende fjernelsesgrader, hvor ozon, ClO₂ og radikaler dannet via elektrokemiske eller fotokatalytiske processer resulterer i den mest effektive fjernelse, også ved grundvandsrelevante koncentrationer. Fjernelsen med UV/H₂O₂ og især Fenton er mere begrænset. For den fotokatalytiske oxidation er det påpeget, at der dannes mere toksiske mellemprodukter (hydroxy- og keto-forbindelser), som dog kan videre oxideres (Berberidou et al. 2017). Disse vil også kunne dannes ved andre oxidationsprocesser.

Sorption:

Bentazon er mobilt med angivne K_{oc} - og K_d -værdier i samme størrelse som DPC (jf. bilag 1). Sorption med aktivt kul er undersøgt i flere studier (dog med relativt høje startkoncentrationer), hvor de fundne sorptionskapaciteter for de forskellige kultyper er i størrelsen 100-400 mg/g AC. Der er også anvendt forskellige funktionaliseringer af silica, hvor bentazon bindes til de forskellige funktionelle grupper. Kapaciteten for at binde bentazon er lignende den fundet for aktivt kul (Spaltro et al. 2018, 2019).

Filtrering:

Fysisk fjernelse ved hjælp af omvendt osmose (RO) filtrering og nanofiltrering (NF) er undersøgt for bentazon, hvor der opnås god fjernelse (min. 85%) for en række membraner (>95%). Dette er også set for relativt lave koncentrationer (10 µg/l) ved anvendelsen af NF membraner (Caus et al. 2009).

Elektrokinetik:

Bentazon er mobiliseret i jord vha. elektrokinetik, hvor der opnås en fjernelse på op til omkring 40% (Ribeiro et al. 2011). Mobiliseringen sker både via elektroosmose, samt ved elektromigration af dissocieret bentazon ($pK_a = 3.3$, jf. bilag 2). Den bedste fjernelse blev opnået i forsøg med den laveste startkoncentration (50 mg/kg) og den højeste strømintensitet (20 mA). Fjernelsen er i den lave ende, men laboratorieforsøgene er udført på jord, og yderligere optimering af metoden er eventuelt muligt.

Fytoremediering:

Fytoremediering er afprøvet i stor skala over en 5-årig periode, hvor der generelt kun opnås en delvis fjernelse (50-60%) af den oprindelige ret høje koncentration (ca. 5 mg/l) (Conger & Portier 2006). Pesticider i de typiske koncentrationer ved en punktkilde forventes ikke at udgøre en toksisk problem for træerne. Der kan altså ske et optag af pesticider i træerne, men om det er tilstrækkeligt til en kildeoprensning er usikkert. Det vurderes dog usandsynligt at teknologier vil være egnet til de fleste pesticidpunktkilder da forureningen typisk har spredt sig i de dybere jordlag og dermed ikke er tilgængelig for træerødder

På baggrund af ovenstående vurderes, at der på nuværende tidspunkt ikke findes in situ afværgeløsninger til forurening med bentazon. Der ses et potentiale i at undersøge stimuleret biologisk nedbrydning under aerobe forhold, men teknologien er umoden. Desuden ses der et potentiale i teknologier der baserer sig på sorption, eks. injektion af aktivt kul, fortrinsvis i kombination med stimulering af nedbrydning, men ligeledes er der ingen konkrete erfaringer.

3.4 BAM

BAM (2,6-dichlorbenzamid) er et nedbrydningsprodukt fra pesticiderne dichlobenil og chlorthiamid, der blev brugt i perioden fra 1965 til 1997, hvor stofferne blev forbudt. Pesticiderne er ukrudtsmidler og blev solgt under handelsnavnene Prefix, Casoron G, Prefix G og Prefix Garden. I perioden fra 1965 til 1997 har der i gennemsnit været brugt 29.000 kg pr. år af de to aktive stoffer dichlobenil og chlorthiamid (Juhl og Bjerg 2004).

Der er for BAM fundet litteratur om både biologiske, kemiske og fysiske fjernelses processer (jf. Tabel 3-4). Generelt er litteraturen dog fokuseret på oprensning af oppumpet vand, og ikke på *in-situ* anvendelse af teknologierne.

Tabel 3-4. Opsummering af de vigtigste observationer i litteraturen for oprensningsteknologier for BAM. For detaljer henvises til bilag 2.

PROCES	STUDIER #LAB/PILOT+	KOMMENTAR	VIGTIGSTE REFERENCER
Bionedbrydning	2/2	Bedst undersøgt for <i>Aminobacter niigataensis</i> MSH1, der kan nedbryde dichlobenil til BAM, og efterfølgende mineralisere BAM via to plasmider.	Nielsen et al. 2021; Albers et al. 2015
Oxidation	Ozon: -/1 UV/H ₂ O ₂ : -/1 Fenton: -/1 Elektrokemisk: 1/-	Omdannelse af BAM er undersøgt med gode resultater for ozon og (hydroxyl) radikaler dannet elektrokemisk, samt mere varierende resultater for UV/H ₂ O ₂ og mindst effektiv fjernelse med Fenton	Tsitonaki et al. 2013; Bymose et al. 2020; Madsen et al. 2014
Adsorption	1/1	BAM kan sorberes til AC i grundvandsrelevante koncentrationer.	Clausen et al. 2003
Filtrering	RO: 2/1 NF: 2/- FO: 1/-	RO >90% fjernelse af BAM, mens mere varieret fjernelse med NF (30-90%) og fremadrettet osmose (FO) (60->95%).	Fini et al. 2019; Madsen & Søgaard 2014; Madsen et al. 2015

Bioremediering:

Den naturlige nedbrydning af BAM i grundvandssedimenter er meget begrænset under flere forskellige redoxforhold. (Clausen et al. 2007; Luo et al. 2019). I den øvre mere biologisk aktive jord er der dog mulighed for fuldstændig mineralisering af BAM. Studier af den biologiske nedbrydning af BAM under aerobe forhold har vist, at *Aminobacter niigataensis* MSH1 (tidligere *Aminobacter sp.* MSH1) kan nedbryde BAM fuldstændigt ved grundvandsrelevante koncentrationer vha. to plasmider (pBAM1 og pBAM2) (Nielsen et al. 2021). Bakterien er brugt i forbindelse med bioaugmentering af vandværks sandfiltre i både laboratorie- og pilotforsøg, hvor der dog er observeret problemer med faldende effektivitet over tid bl.a. pga. bakterierne vaskes ud af filtrene. Fokus er i litteraturen i høj grad på sandfiltre, men bioaugmentering kunne eventuelt også have potentiale under aerobe forhold *in situ*, hvor strømningshastigheder er lavere end i sandfiltre og dermed er der mindre behov for høje nedbrydningsrater, da opholdstiden er længere.

Kemisk oxidation:

Den kemiske nedbrydning af BAM med (avancerede) oxidation processer er undersøgt både i laboratoriet og større skala i forbindelse med vandbehandling, herunder forsøg med grundvandsrelevante koncentrationer. Omdannelse af BAM er undersøgt med gode resultater (helt oxideret) for ozon og (hydroxyl) radikaler dannet elektrokemisk, mens effektiviteten har varieret mere for UV/H₂O₂ (30->95%). Den mindst effektive fjernelse blev fundet med Fenton, hvor der kun blev set en effekt ved samtidig anvendelse af UV (ca. 40%). For den elektrokemiske oxidation er det nævnt, at der dannes mellemprodukter, hvoraf 80% efterfølgende blev mineraliseret (Madsen et al. 2014). Der er ikke fremhævet nogle toksiske bekymringer i forbindelse med dannede oxidationsprodukter, men ej heller konkluderet at de er uproblematisk.

Sorption:

BAM er ligesom DPC og bentazon meget mobilt (jf. bilag 1) og har dermed beskeden sorption på aktivt kul, men kan fjernes effektivt i grundvandsrelevante koncentrationer. Sorptionen til forskellige aktivt kul typer er undersøgt i både laboratoriet og i pilotskala, hvor sorptionskapaciteten for kullet var i størrelsen 200 µg/g AC for laboratorieforsøg med tid til ligevægt og omkring 50 µg/g AC for kolonnerne i pilotskala (Clausen et al. 2003).

Filtrering:

Fjernelse vha. forskellige membraner (omvendt osmose, fremadrettet osmose og NF) er undersøgt for BAM. Der opnås generelt gode resultater med omvendt osmose, hvor der ofte er en fjernelseseffektivitet på over 95%. Dette er også set for lave koncentrationer (1 µg/L) i studiet af Fini et al. (2019). For fremadrettet osmose er der fundet rigtig god fjernelse med en membrantype (>95%), men mere begrænset for en anden type (50-60%). Det billede gentager sig for NF membraner, hvor der ofte kun er omkring 30% fjernelse, mens enkelte membraner giver en bedre fjernelse.

På baggrund af ovenstående vurderes, at de mest lovende afværgeteknologier for BAM er stimuleret biologisk nedbrydning under aerobe forhold, samt teknologier der baserer sig på sorption, eks. injektion af aktiv kul i kombination med stimulering af nedbrydning, men ligeledes er der ingen konkrete erfaringer.

3.5 CHLOROTHALONIL

Chlorothalonil er et svampemiddel, der tilhører stofgruppen chloronitriler. Stoffet har været på markedet i Danmark siden 1981 og havde sin maksimale salgsperiode fra 1990. Stoffet har været benyttet både som sprøjtemiddel og som biocid i udendørs træ- og bundmaling (Lassen, et al., 2001). Som sprøjtemiddel har det primært været brugt i forbindelse med dyrkning af hvede, kartofler, ærter og løg. To nedbrydningsprodukter af chlorothalonil (R417888 og R471811) er påvist hyppigt i grundvandet i Danmark og andre europæiske lande.

Der er for chlorothalonil fundet litteratur om især kemiske fjernelses processer (jf. Tabel 3-5). Litteraturen for nedbrydningsprodukterne (R417888 og R471811) er meget sparsom, men der er fundet studier for sorptions- og membranteknologier. Generelt er litteraturen fokuseret på oprensning af oppumpet vand, og ikke på *in-situ* anvendelse af teknologierne.

Tabel 3-5. Opsummering af de vigtigste observationer i litteraturen for oprensningsteknologier for chlorothalonil. For detaljer henvises til bilag 2.

PROCES	STUDIER #LAB/PILOT+	KOMMENTAR	REFERENCER
Bionedbrydning	-	Moderstoffet chlorothalonil kan nedbrydes via en række forskellige mikroorganismer både metabolisk og cometabolisk ved lavere koncentrationer. Sulfonsyre produkterne R417888 og R471811 er persistente.	Wang et al. 2011
Oxidation	Ozon: 1/1 UV/H ₂ O ₂ : 1/1	Moderstoffet og fenol-nedbrydningsprodukter kan oxideres, mens der ikke blev opnået betydelig oxidation af sulfonsyre nedbrydningsprodukterne.	Kiefer et al. 2020
Adsorption	AC: -/2	R417888 og i mindre grad R471811 kan fjernes på AC filtre, men med tilhørende høje omkostninger til hyppige skift af AC filtrene.	Kiefer et al. 2020; Merle et al. 2022
Filtrering	RO: -/1	Omvendt osmose kan fjerne >98% af R417888 og R471811.	Kiefer et al. 2020

Bioremediering:

Nedbrydning af chlorothalonil kan ske vha. mange forskellige mikroorganismer, men nedbrydningen kan resultere i persistente nedbrydningsprodukter (Wang et al. 2011; Wu et al. 2016). I litteraturen er det som udgangspunkt moderstoffet der er i fokus, og der er ikke fundet studier hvor der er bionedbrydning af sulfonsyre nedbrydningsprodukterne R417888 og R471811. Deres hyppige forekomst i grundvandet og manglende nedbrydning i landbrugsjord (jf. bilag 1) giver ikke de store forventninger til en effektiv bioremediering af nedbrydningsprodukterne.

Kemisk oxidation:

Den kemiske (avancerede) oxidation er undersøgt i både laboratoriet og i pilotskala, hvor moderstoffet og fenol-nedbrydningsprodukter kan oxideres vha. ozonering og hydroxyl radikaler. For sulfonsyre nedbrydningsprodukterne (R417888 og R471811) sker der dog ikke en betydelig fjernelse (Kiefer et al. 2020).

Sorption:

Chlorothalonil sulfonsyre nedbrydningsprodukterne er ligesom DMS meget mobile (jf. bilag 1) og har dermed beskedent sorption på aktivt kul, men kan fjernes effektivt i grundvandsrelevante koncentrationer (Kiefer et al. 2020; Merle et al. 2022). R417888 fjernes lidt nemmere end R471811. Der er dog i to pilotforsøg på vandværk fundet et behov for at skifte det aktive kul efter 25-50 m³/kg. da stofferne brød igennem kulfilteret.

Filtrering:

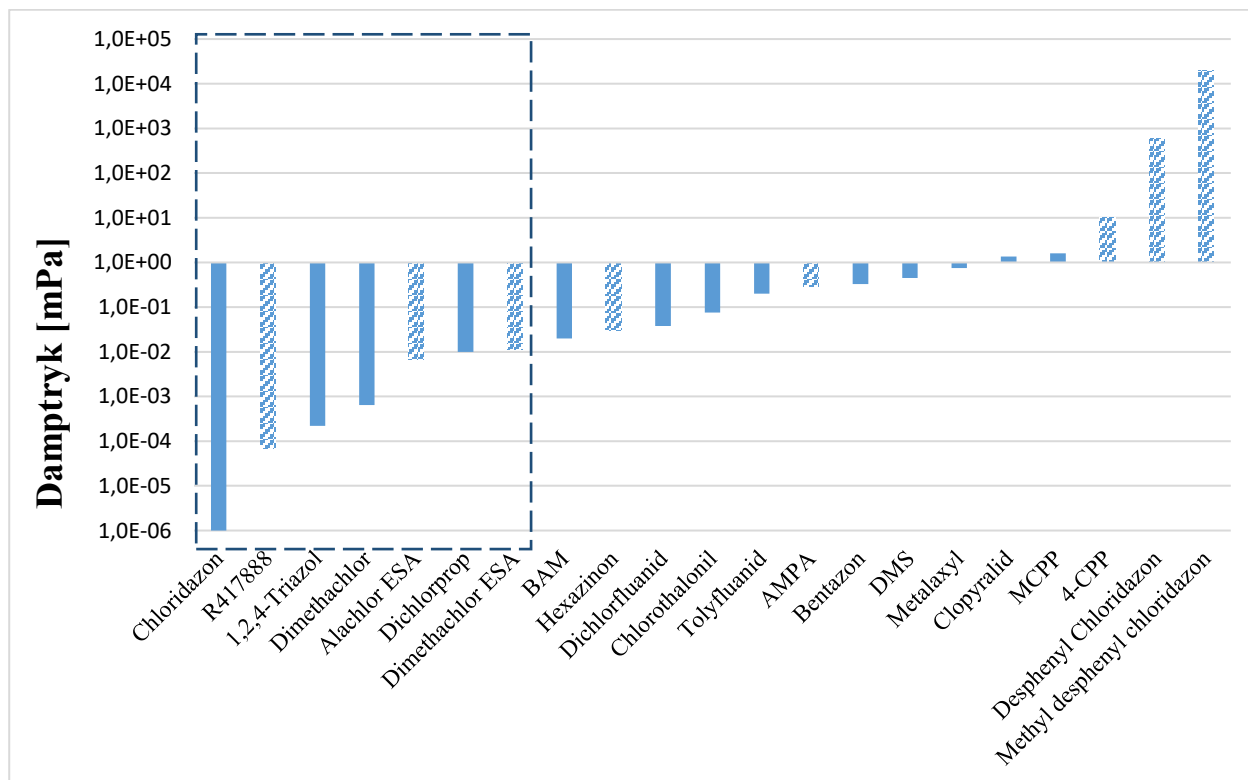
Fjernelse vha. omvendt osmose er undersøgt for chlorothalonil's nedbrydningsprodukter i pilotskala med lave koncentrationer. Der opnås generelt meget gode resultater, hvor >98% af forskellige chlorothalonil, herunder R471811 og R417888, blev fjernet (Kiefer et al. 2020).

På baggrund af ovenstående vurderes der, ikke at være nogle egnede afværgeteknologier for chlorothalonil og især dens nedbrydningsprodukter. Hvad angår vandbehandling i forbindelse med afværge er det kun membranfiltrering der vurderes at opnå effektiv fjernelse.

4 POTENTIALE AF FORSKELLIGE TEKNOLOGIER INKL. TEORETISKE VURDERINGER

4.1 TERMISK OPRENSNING

Termisk oprensning har været anvendt til pesticider (primært DDT og DDE), dog er der ikke fundet eksempler i litteraturen på anvendelse af teknologien på projektets fokusstoffer. Mange af fokusstofferne har et beskedent damptryk, så der vil forventeligt skulle bruges betydelige temperaturer til oprensningen. Idet der ikke findes laboratorie- eller feltforsøg med termisk oprensning af pesticider, er der lavet en vurdering baseret på damptryk af tidligere undersøgte pesticider og damptryk af fokusstofferne (jf. bilag 1). Det pesticid der er fundet eksempler på i litteraturen, som har det laveste damptryk er DDT (0,2 mPa). I Figur 4-1 er fokusstofferne med et lavere damptryk end DDT markeret indenfor den stiplede kasse, som en indikation på dem med mindst potentiale for termisk oprensning. Det bedste potentiale ses for clopyralid og MCPP med damptryk >1 mPa (til sammenligning har TCE et damptryk omkring 10 kPa). Desuden har 4-CPP, DPC og MDPC for fokusstofferne høje damptryk; disse er dog estimeret af US EPA vha. en QSAR model (OPERA), hvor værdierne for andre af stofferne virker relativt høje (jf. DMS og BAM i bilag 1) i forhold til andre kilder til værdierne. De QSAR estimerede damptryk skal derfor anvendes med forsigtighed. Selv de QSAR estimerede damptryk er dog lave i forhold til de stoffer der typisk remedieres med termiske metoder. Termisk oprensning er altså fra et teknisk perspektiv en mulig *in situ* afværgemetode, men fra et økonomisk perspektiv næppe relevant for en typisk pesticidpunktkilde med en beskednen masse.



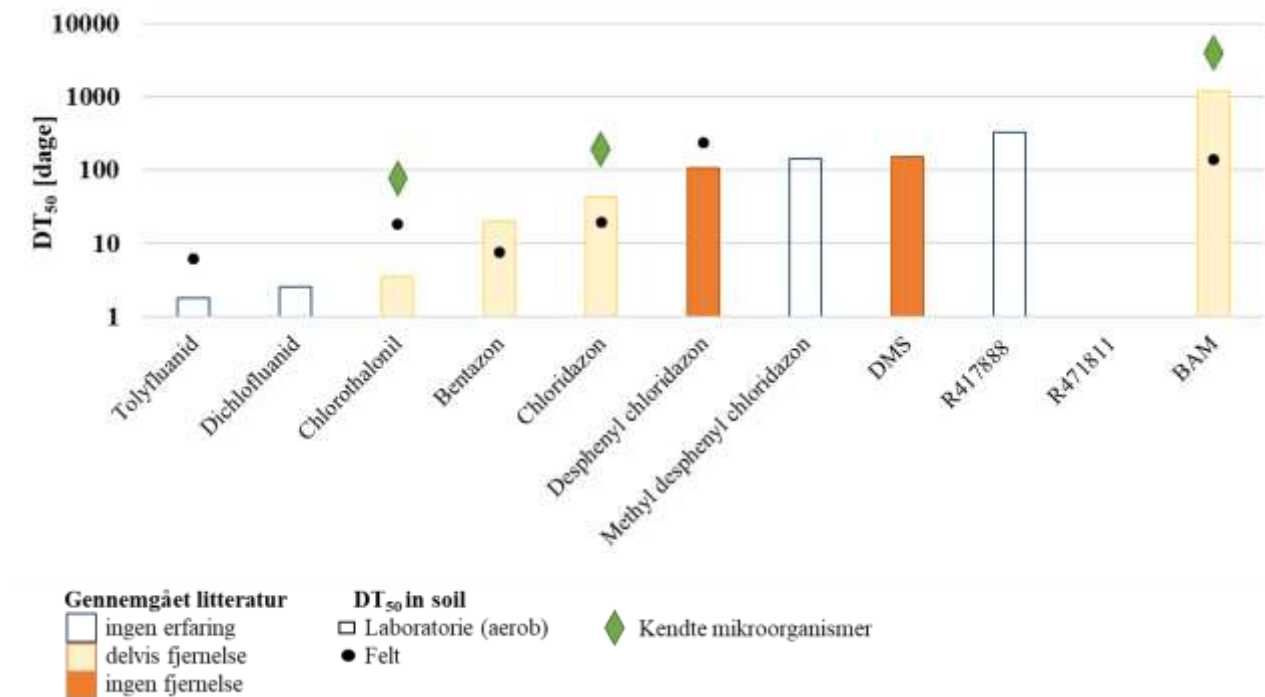
Figur 4-1. Stofferne er rangeret efter deres damptryk (logaritmisk skala). Stoffer med et damptryk mindre end 0,2 mPa er markeret med den stiplede kasse. Skraverede søjler er stoffer hvor damptrykket er estimeret med OPERA (QSAR model) med dertilhørende usikkerhed.

4.2 BIOREMEDIERING

For at bioremediering skal være effektiv kræver det, at der sker en fuldstændig nedbrydning til uproblematisk stoffer. Dette er for langt de fleste af 1. prioritets fokusstofferne ikke observeret i den gennemgåede litteratur. Mange af pesticidstofferne er i et vist omfang nedbrydelige aerobt, især moderstofferne, hvilket også ses i netop tilstedeværelsen af de mange problematiske nedbrydningsprodukter i grundvandet. For flere af moderstofferne er de specifikke nedbrydere kendt, dette er dog generelt ikke gældende for nedbrydningsprodukterne. Mere forskning indenfor den videre omdannelse af nedbrydningsstofferne er altså nødvendig for forståelsen af muligheden for bioremediering.

For de udvalgte 1. prioritets fokusstoffer er det blandt moderstofferne især bentazon, der er problematisk. For denne er der under aerobe forhold fundet eksempler på nedbrydning i/med grundvand, men også flere eksempler på det modsatte. Mere viden om de specifikke nedbrydere og de mest gunstige forhold for nedbrydningen er nødvendig.

Erfaringer for grundvandsrelevante forhold er meget begrænsede. De studier der er fundet viser dog, at når der sker en videre nedbrydning, så sker denne generelt meget langsomt (fx DPC til MDPC). Der har heller ikke været stor succes med forsøg på stimulering af forskellige grupper af mikroorganismer. En langsom nedbrydning er ikke nødvendigvis problematisk pga. den relativt lange opholdstid i grundvandet, så længe en fuldstændig nedbrydning er mulig. For nedbrydningsprodukterne er det blandt fokusstofferne kun for BAM at der er identificeret specifikke nedbrydere, der via bestemte plasmider kan nedbryde BAM. Disse mikroorganismer, *Aminobacter niigataensis* MSH1 (pBAM1 og pBAM2), har været brugt i forbindelse med bioaugmentering af sandfiltre, hvor der var udfordringer med tilstrækkelig opholdstid.



Figur 4-2. Median halveringstider (DT50) i aerob landbrugsjord (EFSA) for hhv. laboratorieforsøg (søjler) og feltforsøg (cirkler). Søjlernes farve angiver om der er andre erfaringer med nedbrydningsforsøg for mere grundvandsrelevante forhold, og i så fald om der blev set nedbrydning (lys) eller ej (mørk). De grønne ruder angiver om der er identificeret de specifikke mikroorganismer der nedbryder stofferne.

4.3 KEMISK OXIDATION OG REDUKTION

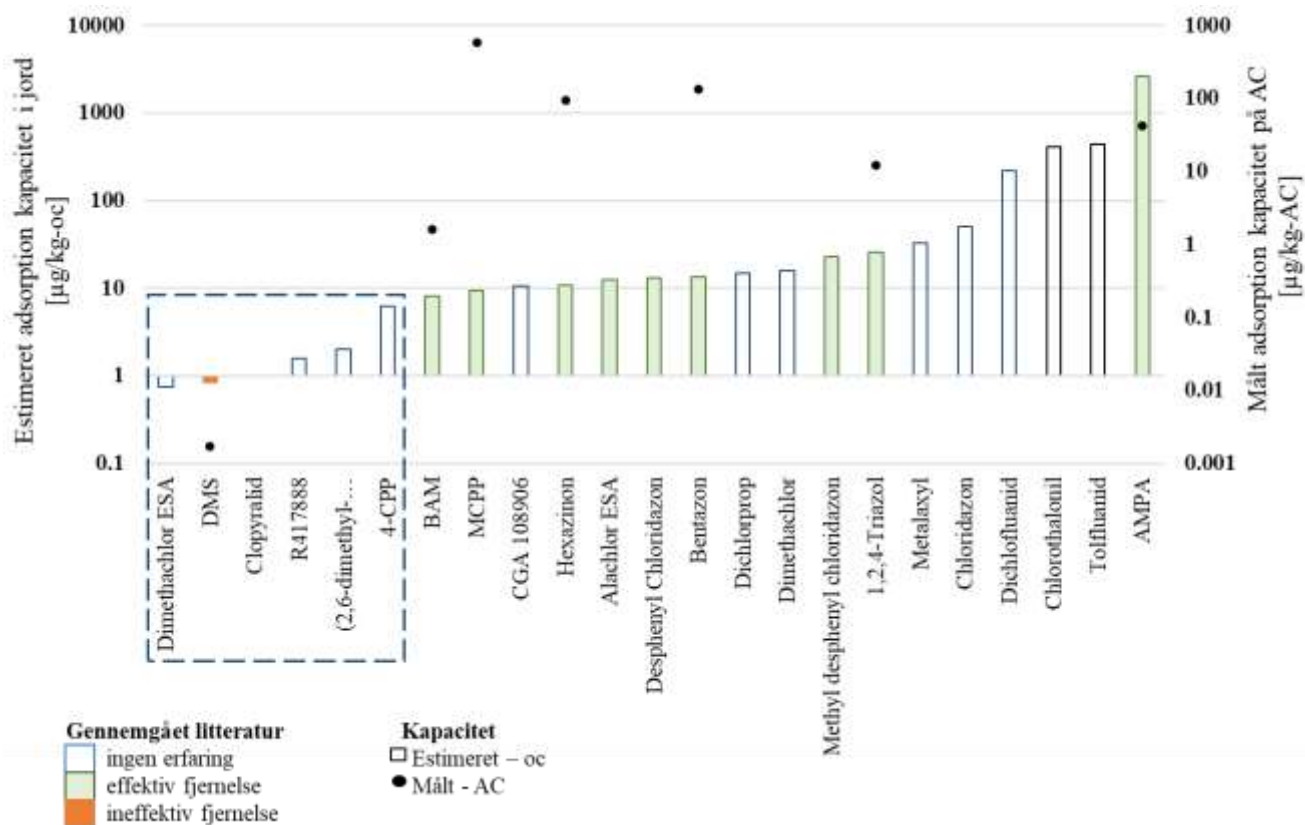
Kemisk oxidation er generelt fundet at være relativ effektiv overfor de fleste af 1. prioritets fokusstofferne (undtagen sulfonsyre nedbrydningsprodukterne af chlorothalonil). Det er især anvendelse af ozon og metoder hvor der dannes radikaler som er effektive. Der er dog generelt mange potentielle (og problematiske) mellemprodukter i oxidationsprocessen såsom 6-azauracil for DPC og NDMA for DMS. De mange forskellige oxidationsveje er ikke gengivet her; for eksempler på disse henvises der til Berberidou et al. 2017, Madsen et al. 2014, Schatz 2012 og Trogolo et al. 2015. En stor del af disse problematiske mellemprodukter kan oxideres videre, men det stiller betydelige krav til styringen af den kemiske proces. Selv i godt kontrollerede laboratorieforsøg kan det være svært at opnå tilstrækkelig fjernelse af alle produkterne. Kemisk oxidation vurderes derfor hovedsageligt at være relevant i forbindelse med rensning af oppumpet grundvand, og ikke som en *in-situ* teknologi.

For kemisk reduktion med f.eks. nulvalent jern er der fundet meget begrænset litteratur. Den kemiske reduktion vil generelt forventes at være effektiv i forbindelse med dechlorering af de mange chlorerede pesticider, men mindre effektiv i forbindelse med brydning af den aromatiske ring der indgår i mange af pesticidstofferne. Dette ses i forbindelse med anvendelse af nulvalent jern for f.eks. clopyralid (pyridin ring, Ferreira et al. 2020). Her er der dannet 6-chloropyridin-3-ol som resultat af reduktionen af clopyralid. Lignende resultater af manglende mineralisering er fundet for chlorothalonil, selv ved reduktion med bimetallisk jern, der bisidder katalytiske egenskaber (Ghauch & Tuqan, 2008).

4.4 SORPTIONSBASERET OPRENSNING

Litteraturen om sorption baseret oprensning er i meget høj grad centeret omkring vandbehandling, og sorption på aktivt kulfiltre, hvilket kan anvendes i forbindelse med afværgepumpning. I Figur 4-3 er projektets fokusstoffer rangeret i forhold til deres estimerede sorptionskapacitet til det organiske kulstof i jord (søjler). Estimering er foretaget på samme måde som i Thomsen 2021. For en betydelig del af fokusstofferne er der også fundet konkrete erfaringer med sorption til aktivt kulstof (cirkler). Sorption af pesticidstofferne i den stiplede boks i Figur 4-3 er så beskeden, at der må forventes store økonomiske omkostninger med hyppige skift af AC filtrene.

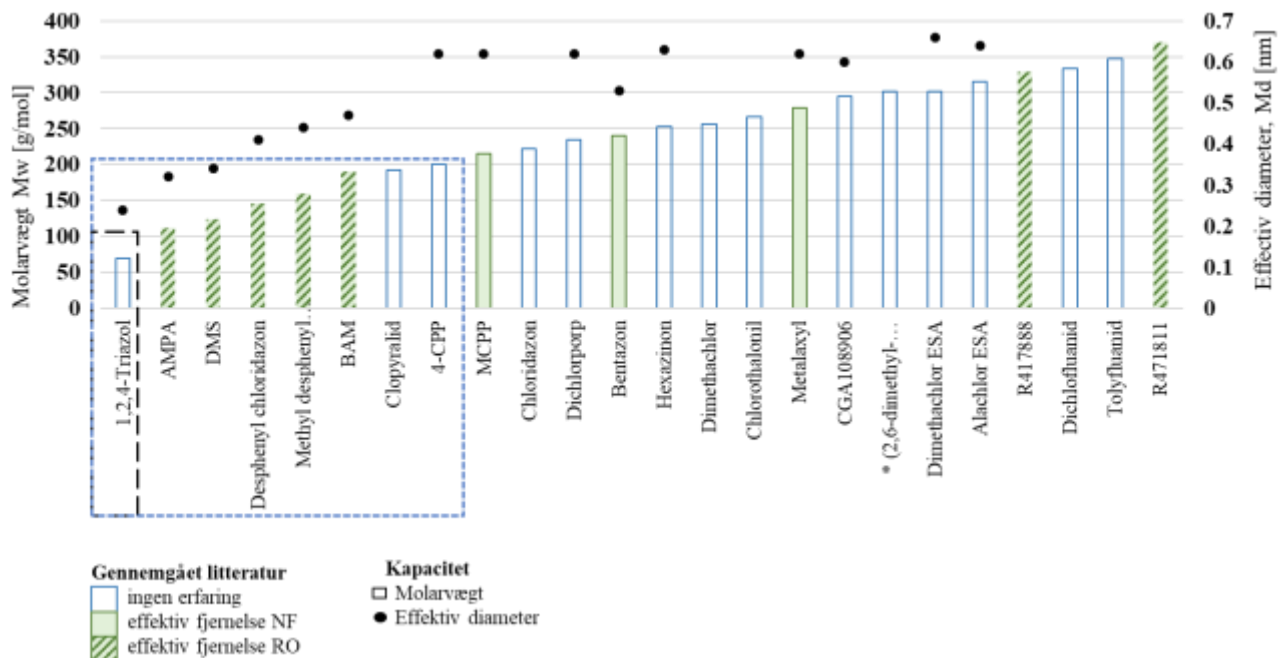
Der er ikke fundet erfaringer med *in-situ* oprensning af fokusstofferne i form af f.eks. en barriere teknologi med aktivt kul til forsinkelse af transporten i grundvandet. En sådan barriere teknologi vil give bedst mening i kombination med en oprensningsteknologi. Dette kunne f.eks. være i kombination med biologisk nedbrydning, hvor længere opholdstid er ønskværdig for at fuldstændig nedbrydning bliver muliggjort. Før en sådan kombination kan komme på tale skal potentielle bioremediering teknologier dog udvikles yderligere, da der som beskrevet i 4.2 stadig mangler basal viden i forhold til hvilke mikroorganismer, der eventuelt vil kunne nedbryde pesticidstofferne under hvilke forhold.



Figur 4-3. Den estimerede sorptionskapacitet til organisk materiale i jord baseret på stoffernes egenskaber (søjler) og den målte sorptionskapacitet til aktivt kul (cirkler). Søjlernes farve angiver om der er erfaringer med sorptionsforsøg i litteraturen og i så fald hvor effektiv fjernelsen var (grøn: >85 % fjernelse eller >3,6 mg/gAC; orange: < 70% fjernelse eller < 1,7 µg/gAC). Stoffe med en sorptionskapacitet <7.6 µg/kg er angivet i den stiplede kasse. Figuren er tilpasset fra Thomsen et al. 2021, hvor mange af fokusstofferne indgår.

4.5 MEMBRANFILTRERING

Litteraturen om membranfiltrering er ligesom sorption centreret omkring vandbehandling, hvorved metoden kan være aktuell i forhold til afværgpumpning. Omvendt osmose (RO) er generelt mere effektivt for en del af stofferne end nanofiltrering (NF), men det er også af betydning hvilken specifik membran der anvendes. I Figur 4-4 er fokusstofferne rangeret efter deres molvægt, da større molekyler generelt fjernes nemmest med membranfiltrering. For RO kan der forventes en god fjernelse af alle fokusstofferne på nær 1,2,4-triazol (sort boks). Dermed er membranfiltrering den eneste af de gennemgåede teknologier, hvor der er set effektiv fjernelse for chlorothalonil nedbrydningsprodukterne (R471811 og R417888).



Figur 4-4. Fokusstoffernes molvægt (søjler) og den estimerede effektive molekylediameter (cirkler) beregnet med PyMOL software (jf. Thomsen et al. 2021). Søjlerne farve angiver om der er erfaringer med membraner og i så fald om de var effektive (ca. 80% fjernelse eller mere) ved hhv. nanofiltrering (NF, grøn) og omvendt osmose (RO, skravet). De stiplede kasser angiver grænsen for ved hvilken molvægt 90% af et stof kan forventes at tilbageholdes for hhv. NF (100 g/mol) og RO (200 g/mol). Figuren er tilpasset fra Thomsen et al. 2021, hvor alle stofferne med beregnet effektiv diameter indgår.

5 ANBEFALINGER TIL METODER DER KAN UNDERSØGES I FELTEN

Projektet har haft til formål at afdække om der findes afværgeteknologier for pesticider med fokus på de pesticidstoffer der konstateres i forbindelse med pesticidpunktkilder. Derudover er der foretaget en vurdering af hvilke teknologier, der kan forventes at være egnede baseret på pesticidernes kemiske egenskaber. Projektet har også haft til formål at foreslå de teknologier, der er mest lovende, til videre undersøgelse i felten.

Helt overordnet er der i dette projekt, ligesom i et tidligere projekt fra 2011, bekræftet, at der er stort set ingen felterfaringer med afværgeteknologier og pesticider. Det primære fokus i litteraturen er på metoder til vandbehandling. Nogle af disse metoder kan anvendes på pesticidpunktkilder i kombination med afværgepumpning. Der er også fundet information, der kan bruges til at vurdere potentialet for in situ afværgeteknologier.

For de mest mobile problemstoffer såsom DMS og chlorothalonil nedbrydningsprodukter er der ingen in situ afværgeteknologier der virker lovende. Den eneste mulighed er afværgepumpning i kombination med vandbehandling, hvor det er nødvendigt at bruge omvendt osmose eller nanofiltrering til effektiv fjernelse. Derfor vurderes disse stoffer at være særlig problematiske.

For de problemstoffer hvor aktiv kul har vist sig effektiv i vandbehandling (eks. bentazon, DPC og til en vis omfang clopyralid) kan der udover afværgepumpning og kulfiltrering tænkes i in situ teknologier baseret på aktivt kul. Det kan eksempelvis være injektion af aktivt kul reagenter i punktkilder, eller installation af permeable barrierer. De nævnte pesticidstoffer er dog fortsat meget mobile, hvorved den nødvendige mængde injicerede aktivt kul kan være betydelig. For typiske pesticidpunktkilder med en begrænset samlet masse kan teknologien dog være en mulighed. Potentialet er størst, hvis der samtidigt kan opnås en nedbrydning af pesticidstofferne f.eks. i form af stimulering af den biologiske nedbrydning (der er eksempelvis set nedbrydning af DPC og bentazon i laboratorieforsøg men de specifikke nedbrydere er ikke identificeret. Det vurderes, at metoden på sigt kan have et anvendelsespotentiale over for pesticidpunktkilder.

I litteraturen er der desuden fundet flere oplysninger om anvendelse af avancerede oxidationsprocesser til vandbehandling. Generelt opnår metoderne en effektiv fjernelse af pesticiderne, men der er i flere forsøg observeret nedbrydningsprodukter ofte med høj toksicitet. I forbindelse med avancerede vandbehandling kan disse fjernes, men det betyder, at teknologien ikke har potentiale til in situ anvendelse, hvor det er meget svært at styre oxidationsprocessen.

Ligeledes er kemisk reduktion, eksempelvis med nulvalent jern en mulig kandidat for dechlorering af nogle pesticider, men da stofferne også indeholder aromatiske ringe kan der ikke forventes en fuldstændig nedbrydning til ikke skadelige stoffer.

På de fleste punktkildelokaliteter optræder flere pesticider i en blanding. Der findes eksempelvis ofte DPC sammen med bentazon og phenoxy-syre-pesticider. DMS optræder ofte sammen med chlorothalonil. Stoffer som clopyralid træffes også ofte sammen med phenoxy-syrer. På maskinstationer er der oftest blandingsforureninger bestående af virkelig mange stoffer. Det taler for teknologier der i større grad baserer sig på fysisk fjernelse eller afskæring, såsom barrierer med aktivt kul eller afværgepumpning og efterfølgende vandbehandling.

5.1 ANBEFALINGER TIL VIDERE ARBEJDE

Det foreslås derfor, at der arbejdes videre med at undersøge teknologier der baserer sig på injektion (eller installation) af aktivt kul evt. i kombination med stimulering af biologisk nedbrydning for enkelte pesticider.

Idet der ikke findes felterfaringer med in situ afværge af pesticider, er det svært at komme med et økonomisk overslag.

Der er med baggrund i WSPs erfaringer fra diverse afværgeprojekter foretaget en sammenligning af forskellige metoder for en typisk pesticidpunktkilde i BOKS 1. Her er taget udgangspunkt i at sammenligne injektion af aktivt kul, som er en lovende men ikke moden teknologi med to kendte teknologier, som er opgravning og afværgepumpning.

BOKS 1:

Der er taget udgangspunkt i en pesticidpunktkilde, hvor forurening er beliggende i et sekundær sandmagasin med en tykkelse af 4 meter overlejret af ca. 10 meter moræneler ved en vaskeplads på ca. 200 m². Forureningsfane har en bredde på 15 meter. Det formodes at forureningsfanen ikke har spredt sig mere en 40 meter nedstrøms.

Der er foretaget en sammenligning pba erfaringspriser fra projekter med andre forureningsstoffer. Det skal bemærkes at priserne ikke tager i betragtning at mangel på erfaring fra lignende sager kan fordyre projekterne.

Teknologi	Anlægs-omkostninger	Driftsovervejelser	Teknologiens modenhed	Styrende faktorer for prisen
Opgravning af hotspot og deponering	5-10.000.000	Ingen driftsomkostninger	God	At det opgravede jord kan deponeres uden yderligere omkostninger
Afværgepumpning ved etablering af en boring + vandbehandling med kulfilter	3-5.000.000	Lang driftstid > 30 år. Driftsomkostninger på ca. 0,2-0,5 mio. kr. årligt.	God	Driftsomkostninger, mulighed for reinjektion uden at betale udledningsafgift.
In Situ injektion af aktiv kul og efterfølgende monitorering	1,5-4.000.000	Lav driftsomkostninger (kun monitorering, så muligvis 0,1-0,2 mio. kr. årligt Kort driftstid (ca. 10 år)	Lav for pesticider	Antal injektioner, fordeling af reagenten og mulighed for nedbrydning som kan forkorte den efterfølgende monitoreringstid

REFERENCER

- Albers, CN, Feld, L, Ellegaard-Jensen, L, Aamand, J. 2015. Degradation of Trace Concentrations of the Persistent Groundwater Pollutant 2,6-Dichlorobenzamide (BAM) in Bioaugmented Rapid Sand Filters. *Water Research* 83: 61–70.
- Albers, CN, Johnsen, AR, Bollmann, UE. 2023. Urban areas as sources of the groundwater contaminants N,N-dimethylsulfamide (N,N-DMS) and 1,2,4-triazole. *Science of the Total Environment* 881, 163377.
- Begum, Sajida. 1997. Field Validation of Bentazon Phytoremediation. MSc thesis, Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College. https://digitalcommons.lsu.edu/gradschool_theses
- Berberidou, C, Kitsiou, V, Kazala, E, Lambropoulou, DA, Kouras, A, Kosma, CI, Albanis, TA, Poullos, I. 2017. Study of the decomposition and detoxification of the herbicide bentazon by heterogeneous photocatalysis: Kinetics, intermediates and transformation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental* 200, 150-163.
- Broholm, MM, Rügge, K, Tuxen, N, Højberg, AL, Mosbæk, H, Bjerg, PL. 2001. Fate of Herbicides in a Shallow Aerobic Aquifer: A Continuous Field Injection Experiment (Vejen, Denmark). *Water Resources Research* 37(12): 3163-76.
- Bruzzoniti, MC, De Carlo, RM, Rivoira, L, Del Bubba, M, Pavani, M, Riatti, M, Onida, B. 2016. Adsorption of Bentazone Herbicide onto Mesoporous Silica: Application to Environmental Water Purification. *Environmental Science and Pollution Research* 23(6): 5399-5409.
- Buttiglieri, G, Peschka, M, Frömel, T, Müller, J, Malpei, F, Seel, P, Knepper, TP. 2009. Environmental Occurrence and Degradation of the Herbicide N-Chloridazon. *Water Research* 43(11): 2865-73.
- Bymose, M, Rahbek, R, Schouw, M. 2020. Fjernelse Af Pesticider Og Chlorerede Opløsningsmidler i Vand Med UV-H₂O₂ AOP. MUDP Rapport, Miljøstyrelsen.
- Cai, Y, Koning, JT, Bester, K, Bollmann, UE. 2021. Abiotic Fate of Tolyfluanid and Dichlofluanid in Natural Waters. *Science of The Total Environment* 752: 142160.
- 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): 111–17.
- Clausen, L, Kagstrup, T, Christensen, TJ, Corfitzen, C, Albrechtsen, H-J, Arvin, E. 2003. Rensning Af Grundvand Med Aktivt Kul for BAM Og Atrazin. Miljøprojekt Nr. 859, Miljøstyrelsen.
- Clausen, L, Arildskov, NP, Larsen, F, Aamand, J, Albrechtsen, H-J. 2007. Degradation of the herbicide dichlobenil and its metabolite BAM in soils and subsurface sediments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 89, 157-173.
- Conger, RM, Portier, RJ. 1997. Phytoremediation Experimentation with the Herbicide Bentazon. *Remediation*, 7(2): 19-37.
- Conger, RM, Portier, RJ. 2006. Before-after Control-Impact Paired Modeling of Groundwater Bentazon Treatment at a Phytoremediation Site. *Remediation*, 17(1): 81-96.
- Cruz, MSR, Jones, JE, Bending, GD. 2008. Study of the spatial variation of the biodegradation rate of the herbicide bentazone with soil depth using contrasting incubation methods. *Chemosphere*, 73(8): 1211-1215.
- Danske Regioner 2022. Regionernes arbejde med jordforurening 2021, Opgaven vokser, juni 2022 ISBN elektronisk: 978-87-92686-43-5
- Ferreira, MB, Souza, FL, Muñoz-Morales, M, Sáez, C, Cañizares, P, Martínez-Huitle, CA, Rodrigo, MA (2020). Clopyralid degradation by AOPs enhanced with zero valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 392, 122282.
- Fini, MN, Madsen, HT, 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.
- GEUS 2023 Grundvand Status og udvikling 1989 – 2021 GEUS 2023 [Bilag 1989-2021.pdf \(geus.dk\)](#)
- [GEUS 2023a Fund af nedbrydningsprodukter over kravværdien for grundvand i Varslingssystemet for udvaskning af pesticider til grundvandet \(VAP\). Nyhed af 16-01-2023](#)
- Ghauch, A, Tuqan, A. (2008). Catalytic Degradation of Chlorothalonil in Water Using Bimetallic Iron-Based Systems. *Chemosphere* 73(5): 751–59.
- Hansen, JLG. 2022. Assessment of Biodegradation of Chloridazon and Desphenylchloridazon from Point Sources. MSc thesis, DTU Miljø.

- Hedegaard, MJ. 2020, Vandbehandlingsmetodernes effektivitet overfor DMS – forsøg med aktiv kulfiltrering på Hvidovre vandværk og membranfiltrering på Dragør vandværk. Abstrakt: https://www.miljoeogressourcer.dk/filer/lix/5107/Mathilde_J_rgensen_Hedegaard_HOFOR.pdf
- Hedegaard, MJ, Quinzanos, S. 2020. Membranfiltrering: Afrapportering Af Pilotforsøg Med Omvendt Osmose På Dragør Vandværk. HOFOR.
- Hofman-Caris, RCHM, Harmsen, DJH, Puijker, L, Baken, KA, Wols, BA, Beerendonk, EF, Keltjens, LLM. 2015. Influence of process conditions and water quality on the formation of mutagenic byproducts in UV/H₂O₂ processes. *Water Research*, 74, 191-202.
- Hummelshøj, TF. 2021. Optimization of Degradation of Pesticides and Pesticide Metabolites via Methane Oxidation. BSc thesis. DTU Miljø.
- Juhl M.M. og Bjerg, B. 2004. Økonomisk vurdering af forskellige strategier til at imødegå BAM-problemer på vandværker. Miljøprojekt nr. 915, Miljøstyrelsen
- Kaarsholm, KMS. 2019. Fjernelse Af DMS Ved Behandling Med Ozon. Notat, Vand og affald.
- Kaarsholm, KMS. 2020. UV/H₂O₂ Behandling for DMS i Vand Fra Skovmølleværket. Notat, Vand og affald.
- Khan, A, Mir, NA, Faisal, M, Muneer, M. 2012. Titanium Dioxide-Mediated Photocatalysed Degradation of Two Herbicide Derivatives Chloridazon and Metribuzin in Aqueous Suspensions. *International Journal of Chemical Engineering*, 850468.
- Kiefer, K, Bader, T, Minas, N, Salhi, E, Janssen, E M-L, von Gunten, U, Hollender, J. 2020. Chlorothalonil Transformation Products in Drinking Water Resources: Widespread and Challenging to Abate. *Water Research* 183: 116066.
- Konradt, N, Kuhlen, JG, Rohns, H-P, Schmitt, B, Fischer, U, Binder, T, Schumacher, V, Wagner, C, Kamphausen, S, Müller, U, Sacher, F, Janknecht, P, Hobby, R, ElSherbiny; IMA, Panglisch, S. 2021. Removal of Trace Organic Contaminants by Parallel Operation of Reverse Osmosis and Granular Activated Carbon for Drinking Water Treatment. *Membranes*, 11, 33.
- Kruihof, JC, Martijn, BJ. 2013. UV/H₂O₂ Treatment: An Essential Process in a Multi Barrier Approach against Trace Chemical Contaminants. *Water Supply* 13(1): 130-138.
- Lassen C, Skårup S, Mikkelsen SH, Kjølholt J, Nielsen PJ, Samsøe-Petersen L, 2001. Inventory of Biocides used in Denmark. Environmental Project No. 585. Miljøstyrelsen.
- Levi, S., Hybel, AM, Bjerg, PL, Albrechtsen; H-J. 2014. Stimulation of Aerobic Degradation of Bentazone, Mecoprop and Dichlorprop by Oxygen Addition to Aquifer Sediment. *Science of the Total Environment* 473–474: 667-675.
- Lingens, F, Blecher, R, Blecher, H. 1985. *Phenylbacterium Immobile* Gen. Nov., Sp. Nov., a Gram-Negative Bacterium That Degrades the Herbicide Chloridazon. *International Journal of Systematic Bacteriology* 35(1): 26-39.
- Liu, Y, Sun, T, Su, Q, Tang, Y, Xu, X, Akram, M, Jiang, B. 2020. Highly Efficient and Mild Electrochemical Degradation of Bentazon by Nano-Diamond Doped PbO₂ Anode with Reduced Ti Nanotube as the Interlayer. *Journal of Colloid and Interface Science* 575: 254-64.
- Luo, Y, Atashgahi, S, Rijnaarts, HHM, Comans, RNJ, Sutton, NB. 2019. Influence of different redox conditions and dissolved organic matter on pesticide biodegradation in simulated groundwater systems. *Science of the Total Environment*, 677, 692-699.
- Madsen, HT, Bajraktari, N, Hélix-Nielsen, C, Vander Bruggen, B, Søgaard, EG. 2015. Use of Biomimetic Forward Osmosis Membrane for Trace Organics Removal. *Journal of Membrane Science* 476: 469-74.
- Madsen, HT, Søgaard, EG, Muff, J. 2014. Study of Degradation Intermediates Formed during Electrochemical Oxidation of Pesticide Residue 2,6-Dichlorobenzamide (BAM) at Boron Doped Diamond (BDD) and Platinum-Iridium Anodes. *Chemosphere*, 109, 84-91.
- Madsen, HT, Søgaard, EG. 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.
- Melsbach, A, Torrentó, C, Ponsin, V, Bolotin, J, Lachat, L, Prasuhn, V, Hofstetter, TB, Hunkeler, D, Elsner, M. 2020. Dual-Element Isotope Analysis of Desphenylchloridazon to Investigate Its Environmental Fate in a Systematic Field Study: A Long-Term Lysimeter Experiment. *Environ. Sci. Technol.*, 54, 3929-3939.

- Merle, T, Cardot, R., Urfer, D. 2022. Charbon Actif et Métabolites Du Chlorothalonil. Aqua & Gas. https://www.aquaetgas.ch/fr/eau/eau-potable-eau-souterraine/20220627_charbon-actif-et-m%C3%A9tabolites-du-chlorothalonil/
- Nielsen, AK. 2021. Transport & Natural Attenuation of Desphenyl Chloridazon in Soil & Groundwater at Pesticide Contaminated Sites. MSc thesis, DTU Miljø.
- Pedersen, MBB. 2018. Aktivt Kul Renser Pesticiderne ud af Drikkevandet. Krüger og Wendt & Sørensen laboratorietest. Energy Supply. https://www.energy-supply.dk/article/view/610380/aktivt_kul_renses_pesticiderne_ud_af_drikkevandet
- Pergal, MV, Kodranov, ID, Pergal, MM; Avdin, VV, Manojlović, DD. 2020. Oxidative Degradation and Mineralization of Bentazone from Water. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 55(12): 1069-1079.
- Piai, L, Blokland, M, van der Wal, A, Langenhoff, A. 2020. Biodegradation and Adsorption of Micropollutants by Biological Activated Carbon from a Drinking Water Production Plant. Journal of Hazardous Materials 388: 122028.
- Ribeiro, AB, Mateus, EP, Rodríguez-Maroto, JM. 2011. Removal of Organic Contaminants from Soils by an Electrokinetic Process: The Case of Molinate and Bentazone. Experimental and Modeling. In Separation and Purification Technology, 193-203.
- Rickers, CK, Tang, L, Christensen, LD. 2023. Stimulering af Co-Metabolsk Pesticidfjernelse i Eksisterende Sandfiltre på Danske Vandværker. DANVA VUDP Projekt rapport.
- Roost, S., Tsitonaki, K, Nielsen A.K., Bjerg P.L., Mosthaf, K., Fjordbøge A.S., Johnsen, A.R., og Thorling, L. 2022. Skelnen mellem pesticidkilder. Miljøprojekt Nr. 2200, marts 2022, Miljøstyrelsen
- Rügge, K, Tsitonaki, K, Tuxen, N. 2011. Pesticider i grundvand, litteraturstudium vedr. mulige afværgeteknikker. Miljøprojekt Nr. 1387, 2011
- Schatz, NJ. 2012. Ozonation of Chloridazon Metabolites: Identification of Oxidation Products and Reaction Pathways. Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie.
- Schmidt, CK, Brauch, HJ. 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.
- Schouw, M, Rahbek, R, Bymose, M. 2021. Pilotforsøg Hos Novafos Med RemUVe® Til Fjernelse Af DMS. www.remuve.dk.
- Spaltro, A, Simonetti, S, Torrellas, SA, Rodriguez, JG, Ruiz, D, Juan, A, Allegretti, P. 2018. Adsorption of Bentazon on CAT and CARBOPAL Activated Carbon: Experimental and Computational Study. Applied Surface Science 433: 487-501.
- Spaltro, A, Simonetti, S, Laurella, S, Ruiz, D, Compañy, AD, Juan, A, Allegretti, P. 2019. Adsorption of bentazone and imazapyr from water by using functionalized silica: Experimental and computational analysis. Journal of Contaminant Hydrology, 227, 103542.
- Thomsen, AH, Kisbye-Bovin, E, Truelsen, SF, Baun, A, Albrechtsen, H-J. 2021. Rensningsmuligheder for Pesticider - Med Fokus På Aktivt Kul Og Membraner. Orientering Fra Miljøstyrelsen Nr 53. Miljøstyrelsen.
- Trogolo, D, Mishra, BK, Heeb, MB, von Gunten, U, Arey, JS. 2015. Molecular Mechanism of NDMA Formation from N, N-Dimethylsulfamide during Ozonation: Quantum Chemical Insights into a Bromide-Catalyzed Pathway. Environmental Science and Technology 49(7): 4163-4175.
- Tsitonaki, K, Andersen, KLB, Tuxen, N. 2013. Optimering Af Vandbehandling Af Pesticidforurennet Grundvand. Naturstyrelsen.
- Tuxen, N. 2002. In situ bioremediation of groundwater contaminated by herbicides from point sources. PhD afhandling, Miljø & Ressourcer, Danmarks Tekniske Universitet.
- Ulu, HB. 2019. Removal of Chloridazon Herbicide from Wastewaters Using Fe H₂O₂; UV H₂O₂ and UV FE H₂O₂. MSc Thesis. Middle East Technical University. <http://etd.lib.metu.edu.tr/upload/12623055/index.pdf>
- Ulu, HB, Değermenci, N, Dilek, FB. 2020. Removal of Chloridazon Pesticide from Waters by Fenton and Photo-Fenton Processes. Desalination and Water Treatment 194: 429-38.
- Vidal, J, Báez, ME, Calzadilla, W, Aranda, M, Salazar, R. 2022. Removal of Chloridazon and Its Metabolites from Soil and Soil Washing Water by Electrochemical Processes. Electrochimica Acta 425, 140682.
- Wang, G, Liang, B, Li, F, Li, S. 2011. Recent Advances in the Biodegradation of Chlorothalonil. Current Microbiology 63(5): 450-57.

- Wang, J, Zhang, C, Poursat, BAJ, de Ridder, D, Smidt, H, van der Wal, A, Sutton, NB. 2022. Unravelling the contribution of nitrifying and methanotrophic bacteria to micropollutant co-metabolism in rapid sand filters. *Journal of Hazardous Materials*, 424, 127760.
- Wu, M, Deng, J, Li, J, Li, Y, Li, J, Xu, H. 2016. Simultaneous biological-photocatalytic treatment with strain CDS-8 and TiO₂ for chlorothalonil removal from liquid and soil. *Journal of Hazardous Materials*, 320, 612-619.
- Yan, F, Kumar, S, Spyrou, K, Syari'ati, A, De Luca, O, Thomou, E, Alfonsín, EM, Gournis, D, Rudolf, P. 2021. Highly Efficient Remediation of Chloridazon and Its Metabolites: The Case of Graphene Oxide Nanoplatelets. *ACS Environmental Science and Technology Water* 1(1): 157-66.
- Zhao, J, Chi, Z, Dong, H, Sun, C, Yu, H, Yu, H. 2021. Degradation of Desphenyl Chloridazon in a Novel Synergetic Electrocatalytic System with Ni-Sb-SnO₂/Ti Anode and PEDOT/PSS-CNTs Modified Air Diffusion Cathode. *Journal of Cleaner Production* 300, 126961.

BILAG



BILAG

