



Rensningsmuligheder for pesticider med fokus på aktivt kul og membraner

Del 2. Nedbrydningsprodukterne R471811, LM5 og LM6

Thomsen, Anne Holm; Baun, Anders; Albrechtsen, Hans-Jørgen

Publication date:
2023

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):

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 No. 60 <https://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2023/apr/rensningmuligheder-for-pesticider-med-fokus-paa-aktivt-kul-og-membraner/>

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Rensningsmuligheder for pesticider med fokus på aktivt kul og membraner

Del 2. Nedbrydningsprodukterne R471811, LM5 og LM6

Orientering fra
Miljøstyrelsen nr. 60

April 2023

Udgiver: Miljøstyrelsen

Forfattere:

Anne Holm Thomsen, DTU Sustain

Anders Baun, DTU Sustain

Hans-Jørgen Albrechtsen, DTU Sustain

Dette er del 2 af "*Rensningsmuligheder for pesticider – med fokus på aktivt kul og membraner*". [Del 1 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	13
5.	Referencer	14
	Bilag 1. Datagrundlag med fysisk-kemiske stofegenskaber	16

Liste over forkortelser

R471811	4-bis-amido-3,5,6-trichlorobenzensulfonat
LM5	6-(tert-butylamino)-1,3,5-triazine-2,4-diol
LM6	4-(tert-butylamino)-6-hydroxy-1-methyl-1,3,5-triazin-2(1H)-on
(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

Siden udgivelsen af *Rensningsmuligheder for pesticider – med fokus på aktivt kul og membraner* (Thomsen et al., 2021) er der i massescreeningen 2021 fundet tre nye pesticidnedbrydningsprodukter over kravværdien på 0,1 µg/l (Miljøministeriet, 2022). Disse tre stoffer er: R471811 (4-bis-amido-3,5,6-trichlorobenzensulfonat), LM5 (GCA324007, 6-(tert-butylamino)-1,3,5-triazine-2,4-diol) og LM6 (SYN545666, 4-(tert-butylamino)-6-hydroxy-1-methyl-1,3,5-triazin-2(1H)-on). I massescreeningen i 2021 blev de tre stoffer påvist over kravværdien i 23 indtag, hvilket svarer til ca. 9 % af de i alt 250 undersøgte indtag (Miljøministeriet, 2022). Dansk drikkevandsbehandling er traditionelt set ikke designet til at fjerne pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter, hvorfor fund over kravværdien udfordrer vandforsyningerne. Stigende fundhyppigheder og mange nye pesticidnedbrydningsprodukter kan betyde, at stadigt flere vandforsyninger må afsøge mulighederne for videregående vandbehandling for at opretholde forsynings sikkerheden. Dertil kommer at de mange nye pesticidnedbrydningsprodukter, der findes i dansk grundvand, er dårligt beskrevet i litteraturen, og der foreligger således begrænset viden om håndteringsmuligheder for stofferne.

Formålet med denne rapport er at vurdere mulighederne for at fjerne tre nye pesticidnedbrydningsprodukter (R471811, LM5 og LM6) med aktivt kul og membranfiltrering i drikkevandsbehandling. Dette skal ses som en udvidelse af den tidligere vurdering (Thomsen et al., 2021), som omhandlede alle stoffer i Drikkevandsbekendtgørelsens daværende liste i Bilag 2. Med denne rapport foreligger der en vurdering for samtlige pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter i den gældende Drikkevandsbekendtgørelse (BEK nr. 1383 af 03/10/2022).

Rensningsmulighederne for de tre nye pesticidnedbrydningsprodukter (R471811, LM5 og LM6) er vurderet med udgangspunkt i fysisk-kemiske stofegenskaber bl.a. opløselighed, adsorptionskoefficienter, polaritet og molekyl størrelser. For at vurdere rensningsmulighederne er der gjort en række antagelser fx om aktiv kulfilter og membran anlæg 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).

2. Vurdering af fjernelse ved adsorption

Der er generelt meget begrænset viden om de tre undersøgte pesticidnedbrydningsprodukter, og flere fysisk-kemiske stofegenskaber fremgår ikke af tilgængelige databaser (PPDB og PubChem). I EU-vurderingerne af moderstofferne fremgår det, at pesticidnedbrydningsprodukterne alle er meget mobile i jord, og dermed at de har en relativ lav evne til at adsorbere. For R471811 forventes adsorptionen at være for lav til at kunne bestemme K_{foc} eksperimentelt (EFSA, 2018). For LM5 og LM6 er mobiliteten i jord estimeret til hhv. 13-19 mL/g og 13-14 mL/g (EFSA, 2019), og K_{foc} -værdier indsamlet af Miljøstyrelsen er således anvendt i denne vurdering (Tabel 6, Bilag 1). Da der ikke foreligger eksperimentelt bestemte K_{foc} -værdier for R471811, er denne estimeret på baggrund af stoffets kemiske struktur (SMILES notation) ved hjælp af dansk-(Q)SAR (TABEL 1). Ud fra de estimerede, normaliserede adsorptionskoefficienter vurderes adsorption til organisk stof, og stofferne indplaceres i de øvrige stoffers rangordning (Thomsen et al., 2021). Adsorptionskapaciteter skal derfor ikke tolkes som reelle kapaciteter i forhold til muligheden for at fjerne stofferne med aktivt kul. Det skyldes for det første, at de estimerede værdier er udledt for organisk stof i jord og ikke for aktivt kul, og for det andet at fjernelsen i aktivt kul vil afhænge af flere forskellige faktorer så som kulstype og vandkvalitet, herunder indhold af andre stoffer.

Normaliserede adsorptionskapaciteter er estimeret for organisk stof i jord ved en ligevægtskoncentration i vandfasen på 0,2 µg/L. Det er således fundet, at de tre undersøgte nedbrydningsprodukter har adsorptionskapaciteter i samme størrelsesorden. (TABEL 1).

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
R471811	(Q)SAR	2,0	s	-4,3 ⁴⁾	Smiles notation, JChem for Office
LM5	K_{foc}	3,1	s	?	MST (EFSA)
LM6	K_{foc}	2,7	s	?	MST (EFSA)

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.
- 4) pKa-værdi for R471811 er estimeret af Kiefer et al., 2020 ved brug af JChem for Office.

En litteraturgennemgang viste få eksperimentelle undersøgelser af muligheden for at fjerne R471811 med aktivt kul (TABEL 2). Et studie har undersøgt fjernelse af flere nedbrydningsprodukter fra chlorothalonil eksperimentelt via laboratorie- og pilotforsøg (Kiefer et al., 2020).

Batchforsøg med pulveriseret aktivt kul (PAC) og grundvand tilsat 0,5 µg/L pesticidnedbrydningsprodukt viste den laveste adsorptionskapacitet for R471811 sammenlignet med de øvrige nedbrydningsprodukter fra chlorothalonil (Kiefer et al., 2020). Kun ved relativt høje doseringer af PAC (>30 mg/L) blev R471811 fjernet helt. Studiets forfattere gjorde desuden opmærksom på, at adsorptionskapaciteten potentielt blev overestimeret, da batchforsøgene var foretaget ved ligevægt efter 42 timers kontakt med PAC, hvilket er betydelig højere end realistisk implementering af PAC som renseteknologi. I fuldskala-undersøgelser med GAC (granuleret aktivt kul) blev der fundet en delvis fjernelse, hvor 80 % af R471811 (2 µg/L) blev fjernet i nye GAC-filtre. I ældre GAC filtre, der forsat fjerner andre nedbrydningsprodukter fra chlorothalonil (fx R419492), blev der i samme studie ikke observeret nogen tilbageholdelse af stoffet (Kiefer et al., 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
R471811	Ja	PAC, Eurocarb CC PHO 8x30	Grundvand (1,1 mg OC/l)	0,5	Indikationer ¹⁾		Kiefer et al., 2020
		GAC	Grundvand	2	≤ 80		Kiefer et al., 2020
		GAC, Filtrisorb 400	Grundvand (0,6 mg-C/l)	0,53-0,93	11-90		Aqua & Gas, 2022
		uGAC, Microsorb 400	Grundvand (0,6 mg-C/l)	0,53-0,93		0,036	Aqua & Gas, 2022
LM5	Nej						
LM6	Nej						

Noter:

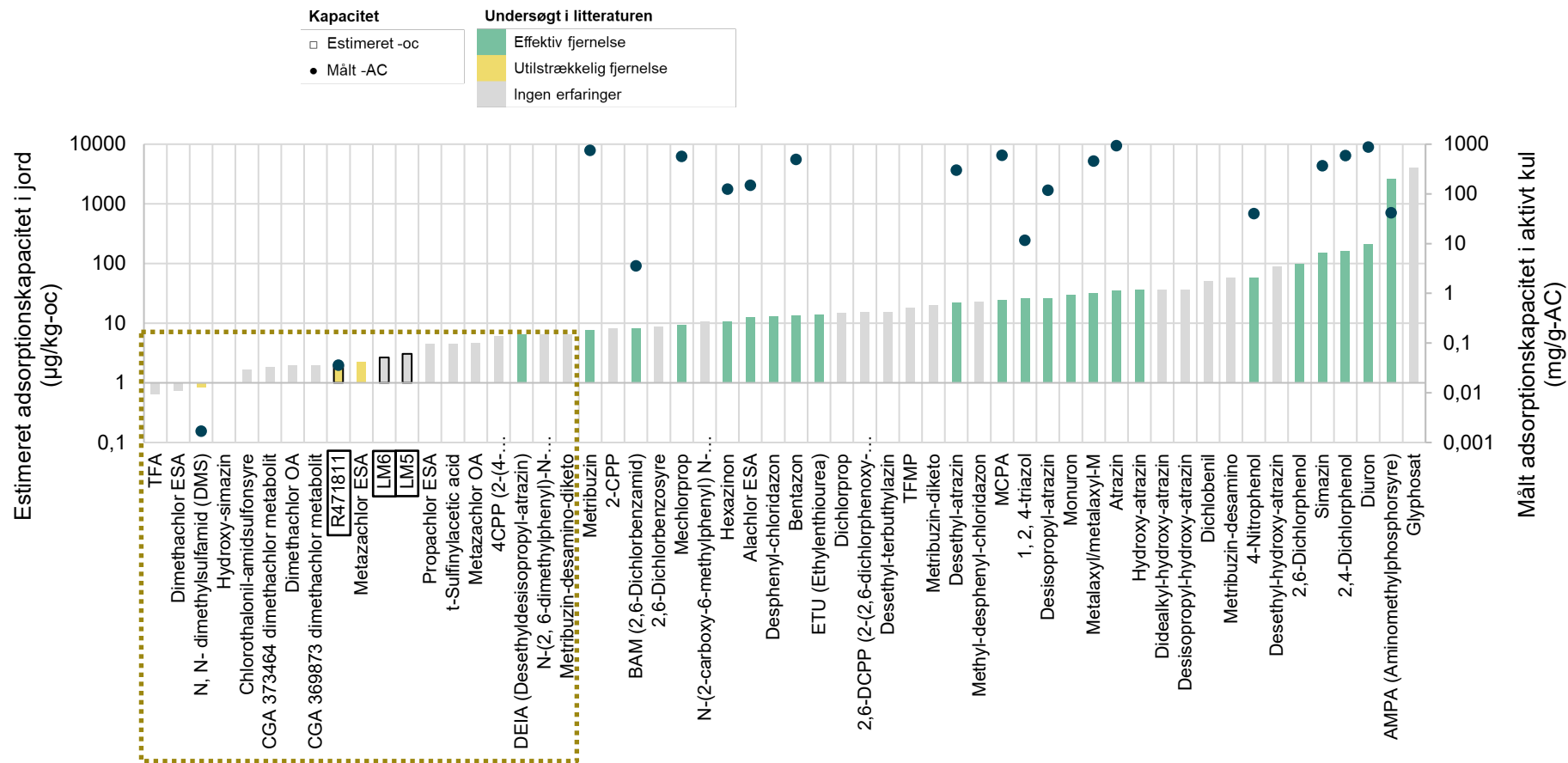
- 1) Indikationer angiver, at der er set en fjernelse, men at den ikke er kvantificeret. Fjernelsen er estimeret relativt til øvrige nedbrydningsprodukter fra chlorothalonil. Ved fortolkning af resultater, kan der opnås en 90 % fjernelse ved dosering af 30 mg/L PAC.

Et andet schweizisk studie har også undersøgt fjernelsen af R471811 med GAC og fundet, at der er gennembrud ved 25-30 m³/kg (Aqua & Gas, 2022). Studiet pegede samtidig på, at GAC er betydeligt mindre effektiv til at fjerne R471811 sammenlignet med fx nedbrydningsproduktet desphenyl-chloridazon (DPC). Samme studie har undersøgt optimering af fjernelse ved anvendelse af mikro-GAC (µGAC), der med et markant større overfladeareal generelt er i stand til at adsorbere mere sammenlignet med almindeligt GAC materiale. En total fjernelse af R471811 (0,9 µg/L) i pilotforsøg var muligt ved dosering af 25-30 mg µGAC/L, hvilket giver en relativt lav beregnet kapacitet på 0,036 mg/g-AC (Aqua & Gas, 2022). Disse undersøgelser peger på, at det vil kræve en hyppigere udskiftning af det aktive kulmateriale for at opretholde en effektiv fjernelse af R471811 ved adsorption.

Der er foreliggende ingen publiceret viden om fjernelse af de to pesticidnedbrydningsprodukter fra terbuthylazin hhv. LM5 og LM6 med aktivt kul (TABEL 2). Stofferne er kun nævnt i videnskabelig litteratur i forbindelse med massescreening af grundvand foruden omtalen i EU-vurderingen af moderstoffet (EFSA, 2018).

Baseret på de normaliserede, estimerede adsorptionskapaciteter for organisk stof i jord sammenholdt med tilgængelig videnskabelig litteratur, er stofferne blevet vurderet ift. rangordningen af samtlige pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter (Thomsen et al., 2021). På denne baggrund vurderes de undersøgte nedbrydningsprodukter alle at være 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), er meget vandopløselige og har syre-egenskaber. Syreegenskaberne bevirker, at stofferne dissocierer, og at de ved neutral pH kan optræde i sin ioneret form. Den reelle adsorption vil derfor givetvis være lavere end de estimerede. En teoretisk estimeret pKa-værdi for R471811 på -4,3 indikerer, at stoffet vil være fuld dissocieret ved neutral pH (7) (Kiefer et al., 2020). Stoffernes normaliserede, estimerede adsorptionskapaciteter til organisk stof i jord er $\leq 3,1 \mu\text{g}/\text{kg-oc}$, og dermed relativt lave i forhold til den samlede vurdering af alle pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter (Thomsen et al., 2021). Tilgængelig videnskabelig litteratur om fjernelse af R471811 bekræfter endvidere, at det kan være udfordrende at fjerne stoffet økonomisk overkommeligt med aktivt kul.

Nedbrydningsprodukter som R471811, LM5 og LM6 med relativt lave adsorptionskapaciteter kan kun fjernes med aktivt kul, såfremt kulmaterialet udskiftes hyppigt. Da en sådan udskiftning og evt. regenerering af kulmaterialet er forbundet med væsentlige omkostninger i form af driftsomlægning og ressourceforbrug, vil det udfordre en økonomisk effektiv implementering af rensemetoden med henblik på at fjerne de undersøgte nedbrydningsprodukter.



FIGUR 1: Rangordning af pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter i forhold til estimeret adsorptionskapacitet til organisk stof i jord (µg/kg-oc) (søjler). For stoffer, hvor adsorptionskapacitet i aktivt kul er målt i veldokumenterede undersøgelser, er dette angivet (mg/g-AC) (prikker). For stoffer, hvor der er målt en effektiv fjernelse (>85% eller >36 mg/g-AC), er søjlerne farvet grønne, og for stoffer hvor der er målt en utilstrækkelig fjernelse (<70 % eller <36 µg/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 µg/kg-oc (stiplet boks) (Thomsen et al., 2021).

3. Vurdering af fjernelse ved membranfiltrering

De tre nedbrydningsprodukter varierer meget i størrelser, med molvægte på 184-348 g/mol. Stoffernes effektive, molekylære diameter er beregnet ud fra deres gyrationsradius (Rg) ved brug af PyMOL software. Stoffernes sfæriske størrelser varierer med molekylediameter på 0,53-0,61 nm (TABEL 3). Stofferne er vurderet i forhold til deres mulighed for fjernelse i typiske NF- (nanofiltration) og RO- (reverse osmosis) membraner, som er nærmere beskrevet i Thomsen et al., 2021. R471811 er det største af de undersøgte nedbrydningsprodukter, med en effektiv molekylestørrelse på 0,61 nm (M_d) og en molvægt på 347,6 g/mol. Derfor vurderes det umiddelbart at kunne fjernes effektivt med NF-membraner. Da nedbrydningsprodukterne LM5 og LM6 er mindre end molecular weight cut-off (MWCO) for NF-membraner (200 Da), kan de være mere vanskelige at fjerne med denne membrantype. Alle stofferne er større end MWCO for RO-membraner, men da nedbrydningsprodukterne LM5 og LM6 har mindre effektive molekylestørrelser, forventes tilbageholdelsen i RO-membraner at være tilsvarende lavere sammenlignet med R471811 (FIGUR 2).

Muligheden for at fjerne et stof med membranfiltrering vil også afhænge af stoffets øvrige fysisk-kemiske egenskaber, herunder fx stoffets ladning (TABEL 3). Da alle stofferne har syre-egenskaber, vil de potentielt vekselvirke med membranens overflade. Afhængigt af membrantypen vil disse forhold interferere med tilbageholdelsen, men såfremt porestørrelsen er mindre end den effektive molekylediameter, vil stofferne ikke 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]	
R471811	-2,87	347,6	n	0,61	Dansk (Q)SAR, PubChem
LM5	0,61	184,2	?	0,53	Dansk (Q)SAR, PubChem
LM6	0,82	198,2	?	0,55	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.
- 2) Molekylediameter er estimeret ved brug af PyMOL software baseret på radius of gyration (Boks 5, Thomsen et al., 2021).

Der foreligger kun begrænset viden i litteraturen om muligheden for at fjerne stofferne med membranfiltrering (TABEL 4). Et studie har undersøgt muligheden for at fjerne R471811 ved hjælp af membranfiltrering. Her har pilotforsøg vist, at grundvand med 0,03-0,1 µg/L R471811 kan renses effektivt med RO-membraner (Kiefer et al., 2020). Studiets forfattere påpegede, at RO-membranerne generelt forårsager et væsentligt vandtab, samt en delstrøm (koncentrat), som kræver en efterhåndtering såfremt metoden implementeres.

Der er ikke fundet nogen viden i litteraturen om rensesmulighederne for nedbrydningsprodukterne LM5 og LM6 med membraner (TABEL 4).

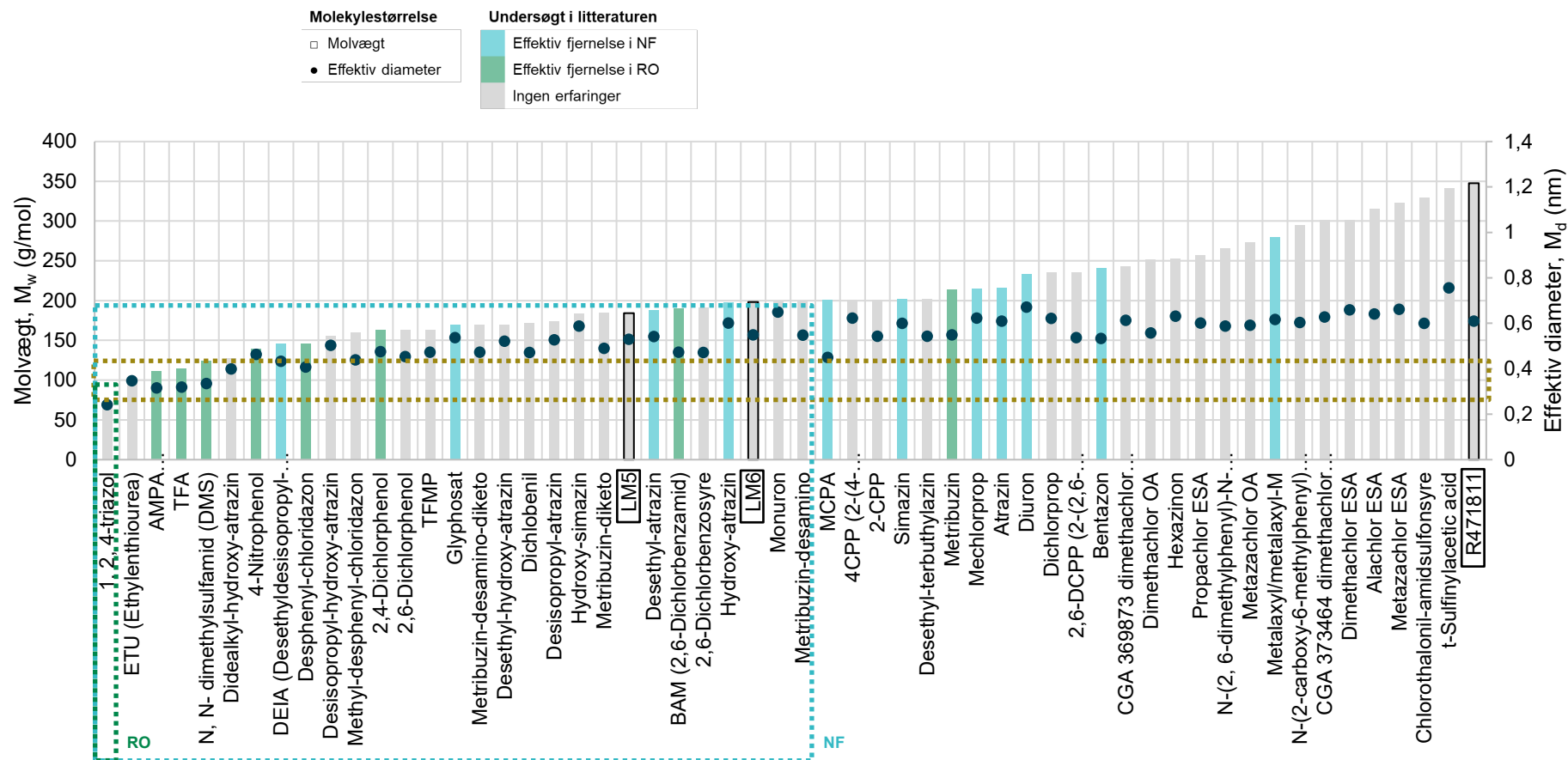
TABEL 4: Målte tilbageholdelser for membranfiltrering fra veldokumenterede undersøgelser.

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
R471811	Ja	RO, TMG20D-400	Grundvand	0,03-0,1	≥98	Kiefer et al., 2020
LM5	Nej					
LM6	Nej					

Sammenlignes de tre stoffer med den øvrige rangordning, ligger LM5 og LM6 størrelsesmæssigt omkring gennemsnittet af pesticider og pesticidnedbrydningsprodukter, og R471811 ligger som det tungeste stof (Thomsen et al., 2021). På baggrund af de fysisk-kemiske stofegenskaber, de estimerede molekylestørrelser og én målt tilbageholdelse i litteraturen vurderes alle de undersøgte stoffer at kunne fjernes effektivt i RO-membraner (Figur A6). Det vurderes samtidigt, at R471811 kan fjernes effektivt i NF-membraner, men at det kan være mere udfordrende at fjerne LM5 og LM6 med samme membrantype. Tilbageholdelsen af LM5 og LM6 i NF-membraner vil afhænge af den specifikke membranens egenskaber herunder porestørrelse og overfladestruktur.

Det bør nævnes, at rangordningens inddeling ikke skal tolkes som absolutte og fuldstændige tilbageholdelser, men som en generel vurdering baseret på overordnede membranfunktioner under en række antagelser (Thomsen et al., 2021). Den faktiske tilbageholdelse er et resultat af den specifikke membrantype i kombination med stoffernes fysisk-kemiske egenskaber og størrelser. Ydermere er design af membrananlæg, samt den aktuelle vandtype og de overordnede driftsforhold afgørende for den endelige vurdering af, hvorvidt stofferne tilbageholdes tilstrækkeligt og økonomisk effektivt. Ved implementering af membranteknologi skal der altid 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) og en RO-membran (>100 Da) er angivet sammen med en generel størrelsesorden for RO-membraners pore størrelser (stiplede bokse).

4. Samlet vurdering af rensningsmuligheder

Pesticidnedbrydningsprodukterne R471811, LM5 og LM6 er vurderet med hensyn til rensningsmuligheder med aktivt kul og membraner. Stofferne er alle meget mobile i jord, med høje vandopløseligheder og med lave evner til at adsorbere til organisk stof. Dertil kommer, at stofferne har syre-egenskaber, hvilket kan betyde, at de optræder i deres ioniserede form ved neutral pH som fx R471811 (Kiefer et al., 2020).

Der foreligger generelt meget begrænset viden om stofferne og om deres rensningsmuligheder. Få schweiziske studier har undersøgt R471811, men der er ingen videnskabelig litteratur om fjernelse af nedbrydningsprodukterne LM5 og LM6. De indsamlede og estimerede stofegenskaber, tilgængelig videnskabelig litteratur samt rangordningen fra Thomsen et al., 2021 har ledt til den overordnede vurdering af stoffernes rensningsmuligheder (TABEL 5).

TABEL 5: Vurdering af rensningsmuligheder for R471811, LM5 og LM6 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 molekyl størrelser 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
R471811	-	E	+	+	E,Q
LM5	-	Q	(-)	+	T,Q
LM6	-	Q	(-)	+	T,Q

Forklaringer:

- + Det forventes, at stoffet kan fjernes effektivt med denne rensningsmetode.
- (-) Der kan være udfordringer forbundet med at fjerne stoffet effektivt med denne rensningsmetode.
- Det vurderes, at stoffet ikke kan fjernes effektivt med denne rensningsmetode.
- E Eksperimentel undersøgt og kvantificeret i videnskabelig litteratur eller nationale erfaringer fra offentliggjorte, veldokumenterede undersøgelser.
- T Teoretisk vurdering baseret på eksperimentelt bestemte fysisk-kemiske stofegenskaber.
- Q Teoretisk vurdering baseret på estimerede stofegenskaber via dansk-(Q)SAR eller molekyl størrelser via PyMOL.

Det vurderes, at R471811, LM5 og LM6 ikke kan fjernes økonomisk effektivt med adsorption til aktivt kul. Til sammenligning med andre pesticidnedbrydningsprodukter vurderes R471811, LM5 og LM6 at kunne fjernes betydeligt mindre effektivt end despehyl-chloridazon (DPC), men mere effektivt end N,N-Dimethylsulfamid (DMS). Alle nedbrydningsprodukterne vurderes at kunne fjernes ved membranfiltrering. Det vurderes, at R471811 kan fjernes effektivt med NF-membraner. Da LM5 og LM6 er mindre molekyler, kan der være udfordringer forbundet med at fjerne disse effektivt i NF-membraner, afhængigt af den specifikke membrantypes porøse størrelser. Det vurderes, at alle stoffer kan fjernes effektivt med RO-membraner. Vurderingen af rensningsmulighederne for LM5 og LM6 skal generelt tilskrives en større usikkerhed, da der ikke foreligger eksperimentelle estimater, målte adsorptionskapaciteter til aktivt kul eller tilbageholdelser i membraner. Den mest troværdige vurdering af rensningsmulighederne vil altid bero på eksperimentelle erfaringer i pilot- eller fuldskala.

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>

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

Aqua & Gas (2022). Traitement de l'eau: Charbon actif et métabolites du chlorothalonil. Schweisisk artikel skrevet af Tony Merle. Hjemmeside (besøgt 16/11-2022): https://www.aqua-etgas.ch/fr/eau/eau-potable-eau-souterraine/20220627_charbon-actif-et-m%C3%A9tabolites-du-chlorothalonil/

European Food Safety Authority (EFSA), Arena, M., Auteri, D., Barmaz, S., Bellisai, G., Brancato, A., ... & Villamar-Bouza, L. (2018). Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance chlorothalonil. *EFSA Journal*, 16(1), e05126.

European Food Safety Authority (EFSA), Abdourahime, H., Anastassiadou, M., Arena, M., Auteri, D., Barmaz, S., ... & Villamar-Bouza, L. (2019). Updated peer review of the pesticide risk assessment for the active substance terbuthylazine in light of confirmatory data submitted. *EFSA Journal*, 17(9), e05817.

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 (2022). Notat: Fund over kravværdien i massescreeningen 2021. Miljø- og Fødevareudvalget 2021-22, MOF Alm.del – Bilag 388. J.nr. 2022-2384. Den 8. marts 2022.

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.

Thomsen, A. H., Bovin, E. K., Truelsen, 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.

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 R471811, LM5 og LM6. 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}	K_{foc}	$1/n^{2)}$	s/b - pKa	q_{oc} [µg/kg-oc]	$q_{AC}^{3)}$ [mg/g]	M_d [nm]	Tilbageholdelse ⁴⁾ [%]
R471811	-	347,6	18.000	-2,87	-	-	-	s - 4,3 ⁵⁾	2,00	0,036	0,61	98
LM5	309923-18-0	184,2	15.770 ¹⁾	0,61	-	15,3	-	s - ?	3,06	-	0,53	-
LM6	2206682-85-9	198,2	8.856 ¹⁾	0,82	-	13,3	-	s - ?	2,66	-	0,55	-

Noter:

- 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) Estimeret ved JChem for Office (Kiefer et al., 2020).

Rensningsmuligheder for pesticider med fokus på aktivt kul og membraner

Formålet med rapporten er at vurdere mulighederne for at fjerne tre nye pesticidnedbrydningsprodukter (R471811, LM5 og LM6) med aktivt kul og membranfiltrering i drikkevandsbehandling. Denne rapport skal ses som en udvidelse af den tidligere udgivet rapport om rensningsmuligheder for pesticider – med fokus på aktivt kul og membraner: Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 53, oktober 2021



Miljøstyrelsen
Tolderlundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk