

MIKROBIOLOGISK NEDBRYDNING AF DESPHENYL-CHLORIDAZON PÅ VANDVÆRKER

- Baseret på metanoxidation



FOTO: LOUISE RISØ

Mikrobiologisk nedbrydning af desphenyl-chloridazon på vandværker

- Baseret på metanoxidation

DANVA VUDP PROJEKTRAPPORT

DATO: 15. oktober 2021

Projekt ID: 4328.2018

Udgiver:

DANVA, Dansk Vand- og Spildevandsforening

Udarbejdet af:

Anne H. Thomsen
Rasmus Boe-Hansen
Charlotte S. Vesterlund
Hans-Jørgen Albrechtsen

Finansiering:

Projektet er finansieret af
VUDP, Vandsektorens Udviklings- og Demonstrationsprogram

Samarbejdspartnere:

TREFOR Vand A/S
DTU Miljø, Danmarks Tekniske Universitet
Krüger, Veolia Water Technologies

Kategori: Drikkevand

Indholdsfortegnelse

1	Sammenfatning	3
2	English summary	4
3	Introduktion	5
4	Projektets betydning for vandbranchen	6
4.1	Marked og/eller anvendelsesmuligheder	6
4.2	Næste skridt	6
4.3	Formidlingsplan	7
5	Projektet	8
5.1	Formål	8
5.2	Output	8
5.3	Projektresultater	9
5.4	Konklusion	9
6	Litteraturliste	11

1 Sammenfatning

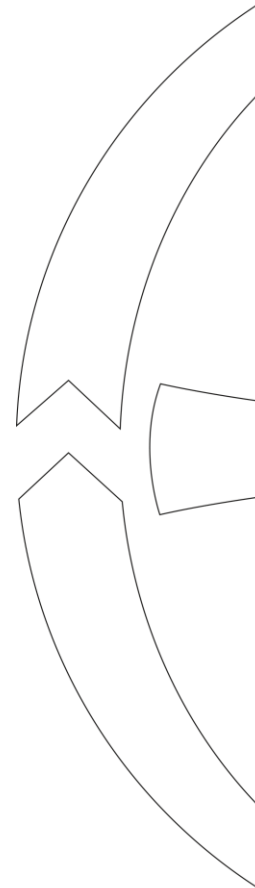
Fund af pesticidnedbrydningsprodukter fx Desphenyl-chloridazon (DPC) og N,N-dimethylsulfamid (DMS) i grundvand giver store udfordringer for den danske vandforsyning. Flere borerer må lukkes, og nogle gange må hele vandværker tages ud af drift på grund af koncentrationer over grænseværdien på 0,1 µg/L. Denne problemstilling har medført en stigende efterspørgsel på renseteknologier, der kan fjerne polære pesticidnedbrydningsprodukter.

Mikrobiologisk nedbrydning er en bæredygtig, ressource- og energieffektiv rensemetode sammenlignet med andre videregående vandbehandlingsteknologier fx aktiv kul eller membranfiltrering. Det er tidligere demonstreret, at mikroorganismer på vandværker kan nedbryde pesticider som fx bentazon, og at denne proces er koblet til metanoxydation (fx Hedegaard et al., 2018).

Formålet med dette projekt var at undersøge potentialet for en ny renseteknologi til mikrobiologisk fjernelse af DPC og DMS, baseret på metanoxydation. Dette blev undersøgt gennem en bred screening af nedbrydningspotentialet på forskellige vandværker i Danmark, en undersøgelse af optimeringsmulighederne samt en vurdering af processens skalérbarhed med henblik på at afdække muligheden for en implementering i dansk vandbehandling.

Resultaterne fra screeningen viste, at der på nogle vandværker er potentiale for at fjerne DPC og DMS i sandfiltre, og at dette potentiale er størst for sandfiltre, der behandler grundvand med højt indhold af metan. Grundet fald i koncentrationer i abiotiske kontroller, kunne projektet ikke entydigt afklare, at fjernelsen skyldes en biologisk proces. Metanoxydationen kan stimuleres ved tilsætning af metan til filtersand, men nedbrydningspotentialet blev ikke forøget ved øgede koncentrationer af metan. En række optimeringsmuligheder for nedbrydningen af DPC og DMS blev undersøgt i laboratorieforsøg: tilsætning af metan, regulering af substrat-forhold og ændring i kobberkoncentration, men uden væsentlig effekt. En kultur af metanoxyderende bakterier (MOB) viste ikke potentiale for co-metabolisk nedbrydning af DPC og DMS. *På baggrund af disse resultater, har projektet ikke fundet be-læg for, at fjernelsen af DPC og DMS i sandfiltre skyldes en co-metabolisk proces baseret på metanoxydation.*

Forsøg med bentazon som positiv kontrol viste imidlertid, at filtersand kan nedbryde bentazon relativt hurtigt, samt at potentialet herfor kan kobles til en co-metabolisk proces baseret på metanoxydation. Laboratorieforsøg med en startkoncentration på 2 µg/L af pesticidmetabolitterne og 7 dages kontakt viste, at det samme filtersand kunne fjerne bentazon totalt, men maksimalt fjerne 23 % DPC og 35 % DMS. *På baggrund af de observerede lave fjernelseshastigheder i batchforsøgene, og at der ikke er identificeret oplagte optimeringsmuligheder, er det vurderet, at processen på nuværende tidspunkt ikke er skalérbar til sandfiltre i drikkevandsbehandling.*



2 English summary

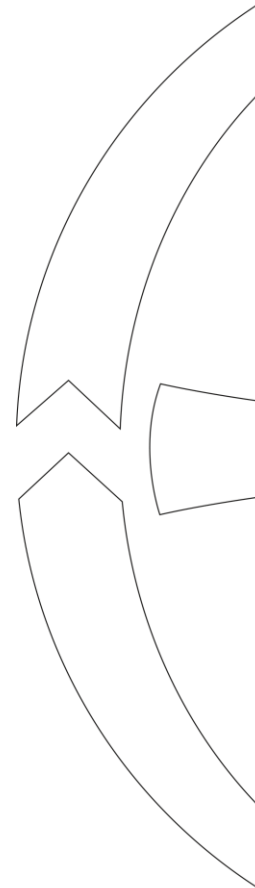
In recent years, pesticide degradation products such as Desphenyl-chloridazone (DPC) and N,N-dimethylsulfamide (DMS) found in groundwater have challenged the Danish water supply. Several abstraction wells have been closed and some waterworks have been removed from operation due to concentrations above the national limit value of 0.1 µg/L. This problem has led to an increasing demand for new treatment technologies, as the current design of waterworks is not able to remove polar pesticide degradation products from drinking water.

Microbiological degradation has been suggested as a more sustainable, resource- and energy-efficient treatment technology compared to other advanced technologies e.g. activated carbon or membrane filtration. It has previously been demonstrated that microorganisms already present at waterworks can degrade some pesticides, such as bentazone, and that this process is linked to methane oxidation (Hedegaard et al., 2018).

The aim of this project was to investigate the potential of a treatment technology using microbiological degradation based on methane oxidation to remove DPC and DMS. This was investigated through a screening of the degradation potential at various waterworks in Denmark, an assessment of the optimization parameters as well as an evaluation of the possibilities to upscale the process in order to implement it into drinking water treatment.

The results from the screening showed that waterworks had a potential for removing DPC and DMS in sand filters, and that this potential was highest for sand filters treating groundwater with a high content of methane. However, due to a decrease in concentrations in abiotic controls, the project could not demonstrate that the removal is solely linked to a biological process. The methane oxidation can be stimulated by adding methane to filter sand, but the degradation potential did not increase with increasing concentrations of methane. Different optimization strategies were investigated in laboratory experiments including: addition of methane, substrate ratios and copper availability, but without any observed effects. Furthermore, a culture of methane oxidizing bacteria (MOB) did not show potential for co-metabolic degradation of DPC and DMS. *Based on these results, the project has not found evidence that the removal of DPC and DMS in sand filters is caused by a co-metabolic process based on methane oxidation.*

Meanwhile, experiments with bentazone as a positive control, showed that filter sand can degrade this pesticide, and that this is linked to a co-metabolic process based on methane oxidation. Laboratory experiments with a starting concentration of 2 µg/L and 7 days of incubation showed that while filter sand could fully remove bentazone, the pesticide metabolites were removed at a maximum of 23% for DPC and 35% for DMS. *Based on the observed low removal rates in the batch experiments and the lack of identified optimization strategies, it has been concluded that the process is currently not applicable and ready to implement in drinking water treatment.*



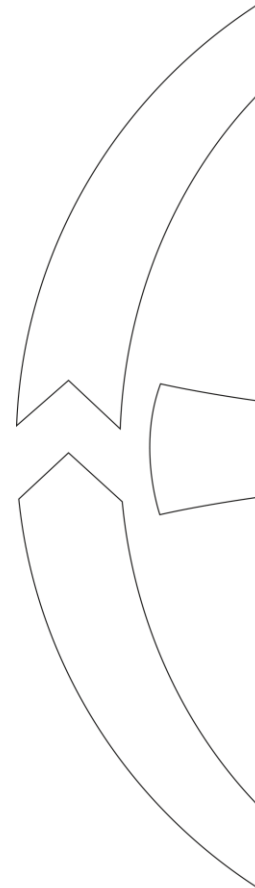
3 Introduktion

Der er i de seneste år fundet flere pesticidnedbrydningsprodukter (fx Desphenyl-chloridazon og N,N-dimethylsulfamid) i vandværksboringer. Pesticidnedbrydningsproduktet Desphenyl-chloridazon blev første gang fundet i danske vandværksboringer i 2017, og stoffet er siden fundet over grænseværdien (på 0,1 µg/L) i afgang fra en lang række danske vandværker (Thorling et al., 2019). Denne forurening kan næppe stoppes eller begrænses yderligere, da moderstoffet Chloridazon blev forbudt i 1996, og derfor må forureningen nu håndteres på vandværkerne. Desphenyl-chloridazon (DPC) og N,N-dimethylsulfamid (DMS) er polære nedbrydningsprodukter, som derfor har en lavere adsorption end pesticider, der tidligere har udfordret vandforsyningerne i Danmark, fx BAM. Stoffernes lave adsorption betyder, at effektiviteten af behandling med aktivt kul er tilsvarende lavere. Med de mange fund af polære pesticidnedbrydningsprodukter i grundvandet, er der et stigende behov for nye alternative metoder til at fjerne dem fra drikkevandet.

DTU Miljø har tidligere påvist potentiale for mikrobiologisk nedbrydning af flere forskellige pesticider i filtersand fra vandværker (Hedegaard & Albrechtsen, 2014). Kan pesticiderne nedbrydes biologisk, kan de mineraliseres, dvs. nedbrydes fuldstændigt til CO₂ og mineraler. Nedbrydningen af fx bentazon er koblet med metanoxidation (Hedegaard et al., 2018), da metanoxiderende bakterier har uspecifikke enzymer, metan monooxygenase (MMO), som kan nedbryde bentazon co-metabolisk. Det giver mulighed for at kontrollere nedbrydningen ved at kontrollere metanoxidationen. Denne fremgangsmåde har et stort potentiale, idet en teknologi baseret på co-metabolisk nedbrydning via uspecifikke enzymer formodentligt ville kunne fjerne en bred vifte af pesticidstoffer, som ellers er vanskelige at nedbryde direkte.

Partnernes roller

TREFOR Vand (Charlotte S. Vesterlund) var projektansvarlig. DTU Miljø (Hans-Jørgen Albrechtsen og Anne H. Thomsen) refererede til den projektansvarlige og forestod koordinering og løbende drift af projektet, planlægning og gennemførelse af forsøg, undersøgelser og analyser. DTU Miljø har udført laboratorieundersøgelser med filtersand fra forskellige vandværker heriblandt Staurbyskov Vandværk (TREFOR Vand) m. fl. TREFOR Vand har derudover bidraget med data og prøvetagning. På projektmøderne er erfaringer og resultater blevet udvekslet, og hele projektgruppen har bidraget til planlægning af forsøg og undersøgelser, samt til fortolkning af de opnåede resultater.



4 Projektets betydning for vandbranchen

Et stort antal danske vandforsyninger har påvist forureninger med især DPC i flere grundvandsboringer. Problemet har i de seneste år været stigende, og fund af DMS har yderligere aktualiseret problemstillingen med håndtering af polære pesticidnedbrydningsprodukter. Den traditionelle danske drikkevandsbehandling er ikke designet til at håndtere disse forureninger, hvorfor flere boringer må lukkes og enkelte vandværker helt tages ud af drift. Det har affødt et stigende behov for afklaring af hvilke rensningsmuligheder, der eksisterer til at håndtere de nye pesticidnedbrydningsprodukter i grundvandet. Tilgængelige teknologier til videregående vandbehandling fx aktiv kul eller membranfiltrering giver ofte stigende energi- og ressourceomkostninger, hvorfor det er relevant at undersøge, om der findes mere bæredygtige rensemetoder. Biologisk rensning er potentielt en mere bæredygtig rensning, da man kan udnytte eksisterende infrastruktur og potentielt opnå en total fjernelse, samtidig med at de afledte effekter minimeres. Korrekt valg af intelligent og bæredygtig rensning af forurenede råvand vil styrke den fremtidige danske vandforsyning, og fastholde ambitionen om godt og rent drikkevand i hanerne. Dette projekt har bidraget til netop dette formål.

4.1 Marked og/eller anvendelsesmuligheder

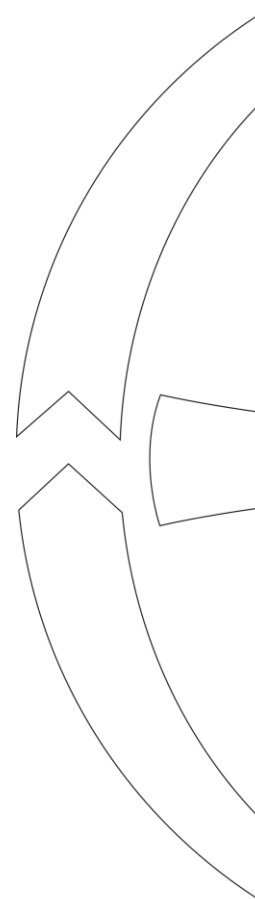
For vandbranchen og for TREFOR vand har en afdækning af potentialet for biologisk nedbrydning af DPC og DMS baseret på metanoxidation bidraget til at styrke det teknologiske beredskab ift. at håndtere pesticidnedbrydningsprodukter i grundvand. *På baggrund af projektets resultater er der ikke grundlag for at udvikle en teknologi til biologisk rensning af DPC og DMS baseret på metanoxidation.*

Idet DPC- og DMS-forureninger også er et problem i udlandet, er det relevant også at dele resultaterne af dette projekt med internationale partnere, så der ikke bruges yderligere ressourcer på afdækning af denne strategi.

4.2 Næste skridt

Da projektet ikke har påvist et tilstrækkeligt hurtigt nedbrydningspotentiale for mikrobiologisk fjernelse af DPC og DMS baseret på metanoxidation, er der ikke planlagt en videre implementering af metoden efter projektafslutning.

Resultaterne har således bidraget til, at der nu er et øget fokus på at afdække andre rensningsteknologier til at fjerne DPC og DMS. TREFOR Vand har i den forbindelse valgt at gå videre med undersøgelser af brug af aktivt kul til decentral rensning. Andre danske forsyninger undersøger avancerede oxidationsprocesser (AOP). Sidstnævnte kan føre til behov for biologisk efterpolering, hvor metode og erfaringer fra indeværende projekt kan bidrage til en belysning af dette aspekt.



4.3 Formidlingsplan

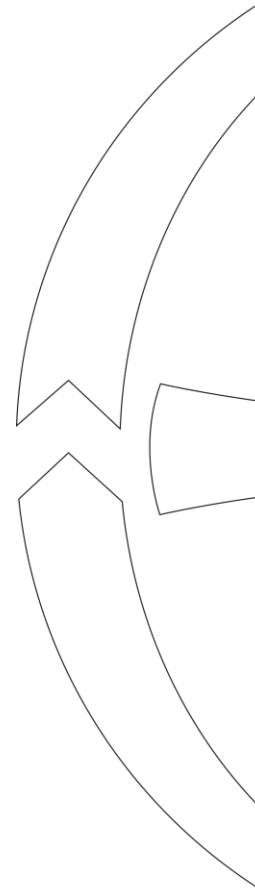
Resultaterne er blevet formidlet både nationalt og internationalt bl.a. med præsentationer på:

- Dansk Vand Konference 2019, d. 12.-13. november 2021, Centralværkstedet Aarhus. Titel: "Mikrobiologisk nedbrydning af DMS og DPC i sandfiltre?", Oplægsholder: Anne H. Thomsen, DTU Miljø.
- IWA Digital World Water Congress 2021, May 24th – June 4th 2021, Online Conference. Title: "Microbial Co-metabolic Degradation of Pesticide Metabolites, e.g. DMS, DPC, in Groundwater-based Drinking Water Treatment". Presenter: Anne H. Thomsen, DTU Environment.

Den tekniske rapport af projektet (Bilag til denne rapport) dokumenterer systematisk projektets resultater og er til gavn for fremtidige undersøgelser på området.

I de næste par år vil projektets resultater indgå i Ph.d.-projekter på DTU Miljø, hvor centrale resultater vil blive formidlet og offentliggjort i international videnskabelig peer-reviewed litteratur. Derudover vil erfaringer og konklusioner viderebringes i et nyt Ph.d.-projekt om renseteknologier for nye pesticider (Optimal implementering af pesticid-renseteknologier for grund- og drikkevand).

Endelig vil projektets resultater indgå i InSa-Drikkevand (innovationssamarbejdet mellem de 5 største vandforsyninger i Danmark og DTU Miljø) som både TREFOR Vand og DTU Miljø er medlemmer af. Krüger vil ligeledes benytte den nye viden i udviklingen af deres fremtidige behandlingsstrategier.



5 Projektet

5.1 Formål

Siden 2017 er pesticidnedbrydningsprodukter fx DPC og DMS fundet over grænseværdien på 0,1 µg/L på flere danske vandværker. Anvendelse af metanoxiderendes bakteriers egenskaber til at nedbryde miljøfremmede stoffer via co-metabolisme har tidligere været undersøgt i forbindelse med fx grundvandforureninger med chlorerede opløsningsmidler. Det er dog først for nyligt påvist, at nogle pesticider kan nedbrydes via denne proces i materiale fra vandværker (Hedegaard et al., 2018). Det var derfor aktuelt at undersøge, om især DPC og DMS kan nedbrydes af metanoxiderende bakterier, idet det vil give et potenti-ale for at udvikle en teknologi, der kan håndtere et aktuelt problem.

Projektets formål var at undersøge mulighederne for en ny renseproces til mikrobiologisk fjernelse af DPC og DMS til brug på berørte danske vandværker. Projektet var opdelt i tre faser:

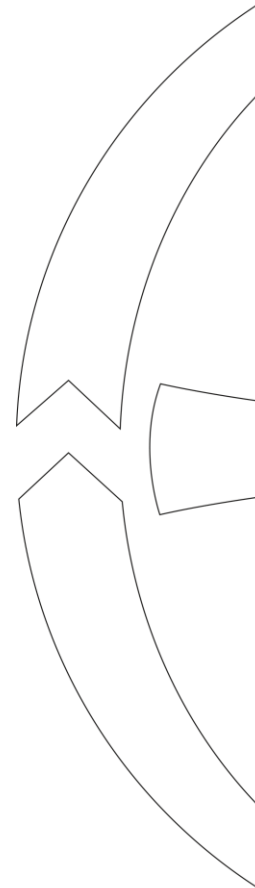
- **Screening og proof-of-concept:** Screening af nedbrydningspotentialet på 10 forskellige danske vandværker, som inkluderede både vandværker med og uden forurening af DPC og DMS samt vandværker med metan i råvandet.
- **Optimering af nedbrydningspotentialet:** Laboratorieundersøgelser af mulighederne for at optimere nedbrydningspotentialet fx ved tilsætning af metan og forskellige doseringsstrategier.
- **Skalérbarhed og konceptuel design:** Vurdering af processens skalérbarhed herunder hvorvidt den kunne overføres og anvendes til håndtering af pesticidforurening.

Det var projektets ambition - såfremt der blev opnået en succesfuld nedbrydning - at udvikle en proces, hvor nedbrydningen kunne udnyttes så vandforsyningerne kan overholde kravværdierne og levere sikkert vand.

5.2 Output

Dette projekt har bidraget med vigtig viden i forhold til en afdækning af mikrobiologisk baserede rensningsmuligheder for DPC og DMS. Projektet søgte at udvikle en renseproces til mikrobiologisk fjernelse baseret på metanoxidation, men resultaterne har ikke givet grundlag for dette. Projektet har haft følgende outputs:

- Der blev ikke påvist et væsentligt potentiale for nedbrydning af DPC og DMS i sandfiltre i en systematisk og geografisk bred screening af 10 forskellige danske vandværker
- Der blev ikke identificeret et væsentligt optimeringspotentiale ved test af, hvordan en række forskellige parametre herunder metantilsætning, doseringsstrategi og kobberkoncentration påvirker nedbrydningen af DPC og DMS i sandfiltre
- Tilsætning af en kultur af metanoxiderende bakterier kunne ikke igangsætte en co-metabolisk nedbrydning af DPC og DMS.
- På baggrund af omregning fra de fjernelseshastigheder der blev målt i batchforsøg til forventede fjernelseshastigheder i fuldskala blev det vurderet, at processen ikke havde en relevant skalérbarhed ift. en fremtidig implementering.



5.3 Projektresultater

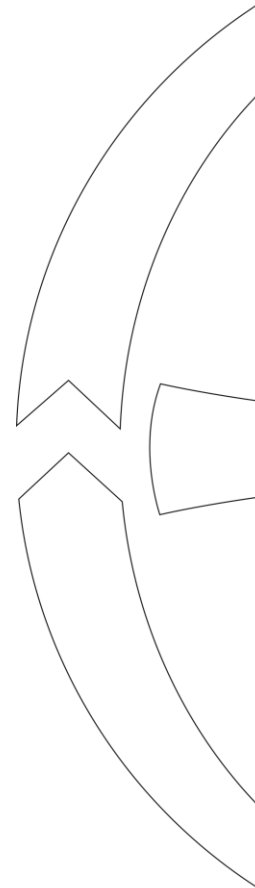
Dette projekt har undersøgt potentialet for mikrobiologisk nedbrydning af DPC og DMS på vandværker baseret på metanoxidation. I nedestående afsnit opsummeres projektets tekniske resultater. For mere dybdegående resultater, analyse og diskussion henvises der til den tekniske rapport, der er vedlagt denne slutrapport (Bilag 1).

- Biologisk materiale fra nogle vandværker har potentiale til at fjerne DPC og DMS. Der er generelt et fald i koncentrationen over tid som resultatet af kontakt mellem drikkevand med pesticidnedbrydningsprodukter og filtersand.
- Biologisk materiale fra vandværker, med højt indhold af metan i råvand har overordnet vist størst potentiale for at fjerne pesticidnedbrydningsprodukterne, hvilket tyder på, at en mikrobiologisk nedbrydning kan være co-metabolisk og baseret på metanoxidation.
- Det største potentiale for nedbrydning er observeret i biologisk materiale fra Sjælsø anlæg II. Her blev der fundet en fjernelse af DPC på 23 % og en fjernelse af DMS på 35 % efter 14 dages kontakt med filtersand. Grundet fald i abiotiske kontroller, kunne resultaterne ikke entydigt afklare, om fjernelsen skyldes en biologisk proces.
- Ved tilsætning af metan til batchforsøg øges forbruget af både metan og ilt, hvilket indikerer, at aktiviteten af MOB til stede i sandfiltrene stimuleres.
- Øget tilsætning af metan (2 til 10 mg CH₄/L) til batchforsøg med materiale fra sandfiltre øger ikke fjernelsen af DPC eller DMS. Forsøg med en MOB kultur viste ikke potentiale for at fjerne DPC eller DMS, og der er ikke observeret en effekt ved tilsætning af metan.
- Potentialet for at fjerne DPC og DMS kan i nogle tilfælde overføres fra biologisk materiale fra ét filter til filtermateriale og vand fra et andet.
- Bioargumentation med filtersand (50:50) eller en opdyrket MOB kultur (3 vol. %) kan stimulere potentialet for at fjerne DPC og DMS.
- Der er ikke identificeret optimeringsparametre blandt de undersøgte hhv. metantilsætning, substratforhold, kobberkoncentration eller doseringsstrategi for nedbrydning af DPC eller DMS på vandværker.
- Potentialet for at fjerne DPC og DMS er relativt lavt, sammenlignet med det identificerede potentiale for nedbrydning af bentazon (positiv kontrol).
- Batchforsøg viste fuld nedbrydning af bentazon efter 7 dages kontakt med filtersand, hvorfor denne fungerede som positiv kontrol af metode og forsøgsdesign.
- Det identificerede potentiale for nedbrydning af DPC og DMS er ikke relevant i forhold til dansk drikkevandsbehandling med traditionel sandfiltrering med en opholdstid på ca. 20 min.

5.4 Konklusion

Dette projekt har undersøgt og dokumenteret potentialet for mikrobiologisk nedbrydning af DPC og DMS baseret på metanoxidation og vurderet mulighederne for en fremtidig anvendelse af denne proces til håndtering af pesticidnedbrydningsprodukterne i dansk drikkevandsbehandling.

Overordnet set er der observeret et potentiale for at fjerne DPC og DMS med filtersand, og der er indikationer på at dette potentiale er størst for materiale fra vandværker, der behandler vand med højt indhold af metan. Projektet har ikke identificeret nogen optimeringsparametre for processen blandt de undersøgte testforhold herunder tilsætning af metan (2-10 mg CH₄/L), varierende substrat-forhold (3:1-3000:1), kobberkoncentration (30-



300 µg/L) eller doseringsstrategi (hhv. udsultning og stimulering med metan). På baggrund af de observerede fjernelseshastigheder i batchforsøg, vurderes processen ikke umiddelbart at være relevant ift. udvikling af en ny rensemetode med afsæt heri.

6 Litteraturliste

Hedegaard, Mathilde Jørgensen, H el ene Deliniere, Carsten Prasse, Arnaud Dechesne, Barth F. Smets, & Hans-J orgen Albrechtsen (2018): "Evidence of Co-Metabolic Bentazone Transformation by Methanotrophic Enrichment from a Groundwater-Fed Rapid Sand Filter." *Water Research* 129: 105–14. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.073>.

Hedegaard, Mathilde Jørgensen, & Hans-J orgen Albrechtsen (2014): "Microbial Pesticide Removal in Rapid Sand Filters for Drinking Water Treatment – Potential and Kinetics." *Water Research* 48 (1): 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.024>.

GEUS (2018). "Forekomst af desphenylchloridazon og methyldesphenylchloridazon i grundvandet". GEUS-Notat, Geokemisk Afdeling. 14. Marts, 2018. Notat nr: 05-VA-18-01. J.nr. GEUS: 014-00250. De Nationale Geologiske Unders ogelser for Danmark og Gr nland (GEUS), Energi-, Forsynings- og Klimaministeriet.

GEUS (2019). "Forekomst af N,N-dimethylsulfamid (DMS) og 1,2,4-triazol i de almene vandv erkeres boringskontrol". GEUS-Notat, Geokemisk Afdeling. 28. Februar, 2019. Notat nr: 05-VA-19-01. J.nr. GEUS: 014-00250. De Nationale Geologiske Unders ogelser for Danmark og Gr nland (GEUS), Energi-, Forsynings- og Klimaministeriet.

Thorling, L erke, Ditlefsen, Claus, Ernsts en, Vibeke, Hansen, Birgitte, Johnsen, Anders R., & Troldborg, Lars (2019): "Grundvand. Status og udvikling 1989 – 2018". Teknisk rapport, GEUS 2019.