

BILAG 1

UNDERSØGELSE AF AFSMITNING FRA RESINER TIL PFAS FJERNELSE

VUDP-FORENINGEN PROJEKTRAPPORT

DATO: 30. sep. 2024

Projekt ID: 2023.45

Udgiver:

DANVA, Vandhuset, Godthåbsvej 83, 8660 Skanderborg

Udarbejdet af:

Julie Elise Christoffersen (DTU) Anne H. Thomsen (DTU), Laila Vinter (DTU), Selina Tisler (KU), Hans-Jørgen Albrechtsen (DTU)

Finansiering:

Vejledningen er finansieret af VUDP-Foreningen, Vandsektorens forening til forbedring af vandsektorens effektivitet og kvalitet

Samarbejdspartnere:

HOFOR A/S, Envidan A/S, Wendt & Sørensen A/S, Spilt Water Nordic, Region Hovedstaden og DTU Sustain, Danmarks Tekniske Universitet

Indhold

Forord.....	4
1 Introduktion	5
1.1 Formål	5
2 Baggrund	5
2.1 Ionbytterresiner til PFAS-fjernelse	6
2.1.1 Struktur og karakterisering af resiner	6
2.1.2 Mekanismer for PFAS-binding	7
2.1.3 Afsmitning fra resiner	8
2.1.4 Resiner undersøgt for afsmitning i migrationsforsøg	10
2.2 Analyseprogram	11
3 Metode: Batchforsøg til at undersøge afsmitning fra ionbytter resiner.....	13
3.1 Materialer	13
3.2 Afvejning af resin	13
3.3 Batchforsøg	15
3.4 Prøveudtagning	17
3.5 Analyser	18
3.5.1 Specifikke analyser	18
3.5.2 Non-Target Screening (NTS)	20
4 Resultater og diskussion	22
4.1 Observationer	22
4.2 Specifikke analyser	22
4.2.1 Delkonklusion.....	24
4.3 Non-Target Screening (NTS)	25
4.3.1 Delkonklusion.....	28
4.4 Sammenligning mellem specifikke og NTS-analyser	28
4.5 Afsmitning fra resiner og regulering (kvalitetskrav).....	30
5 Erfaring fra andre afsmitningsundersøgelser	31
5.1 Migrationstest, Region Hovedstaden	31
5.2 Testanlæg og indkøring på Tune Vandværk, Greve Kommune.....	32
5.3 Indkøring på Fanø Vandværk, Silhorko.....	33
6 Forslag til analyseprogram til overvågning af drikkevandskvaliteten ved opstart og indkøring af ionbytter-resiner til PFAS-fjernelse	33
7 Konklusion	35
8 Referencer	37

9 Bilag40

Forord

Denne rapport beskriver laboratorieundersøgelser af afsmitning fra tre ionbytterresiner til PFAS-fjernelse. Rapporten udgør Bilag 1 til afrapportering for VUDP-projekt: PFAS-Rens GRAD (Afsmitning af miljøfremmede stoffer fra aktivt kul og ionbyttermaterialer samt test for tilstedeværelse af og rensning for +50 PFAS-stoffer).

Projektet er udført i perioden 1/5-23 til 31/08-24 i samarbejdet mellem HOFOR A/S, Envidan A/S, Split Water Nordic, Wendt & Sørensen, DTU Sustain og Region Hovedstaden.

Aktiviteterne i projektet er delvist finansieret VUDP-Foreningen (projekt ID 2023.45).

1 Introduktion

PFAS påvises i stigende grad i forskellige vandressourcer, og fx er PFAS påvist i 18 % af de undersøgte grundvandsboringer til drikkevandsproduktion i Danmark, og koncentrationen overstiger kravværdien for drikkevand på 2 ng/L for SUM 4 PFAS (PFAS, PFOA, PFHxS og PFNA) i 6 % af prøverne (Thorling et al., 2024). Fanø Vand, Tune Vandværk og Hedehusene Østre Vandværk renser nu for PFAS, og andre forsyninger leder efter mulige løsninger. Brug af resin er en mulighed til at fjerne PFAS, enten som en primær teknologi eller som et poleringstrin efter GAC-behandling. Resin overvejes især som en løsning, hvis pladsen er begrænset på vandværket.

Resiner er organiske polymere materialer med funktionelle grupper som fx ionbyttere. Når polymere materialer er i kontakt med drikkevand, kan nogle af molekylerne fra materialet migrere ud i vandet. Der foreligger ikke væsentlig international information om risikoen for en sådan migration, og derfor er det vigtigt at undersøge afsmitningen grundigt, så vandbranchen ikke implementerer en rensningsteknik, der fjerner PFAS, men tilføjer andre uønskede miljøfremmede stoffer til drikkevandet i stedet. Dette kan undersøges under standardiserede forhold i migrationsforsøg i laboratoriet, fx i form af batchforsøg, til at karakterisere specifikke materialer eller produkter.

Vandet, som resinerne har været i kontakt med under migrationstests, kan analyseres med specifikke kemiske analyser, der målrettet undersøger for stoffer, der fx er under mistanke for at kunne afsmitte fra ionbytteresiner. Ved at anvende Non-Target Screening (NTS) kan der derudover undersøges for tilstedeværelse af andre stoffer end de, der forventes eller tidligere er påvist.

1.1 Formål

I dette projekt blev der undersøgt afsmitning fra ionbytteresiner til PFAS-fjernelse i laboratorieundersøgelser med migrationsforsøg, udført som batchforsøg.

Det overordnede formål med afsmitningsundersøgelserne var at:

Undersøge om der sker afsmitning af uønskede miljøfremmede stoffer fra PFAS resiner, hvilket kunne betyde, at rensemetoderne ikke er brugbare til drikkevandsproduktion. Dette foretages ved at:

- a. Generere viden om afsmitning fra resiner
- b. Måle afsmitning fra 3 resiner i batchforsøg med standardprocedurer for afsmitning af materialer i kontakt med drikkevand
- c. Undersøge om der er andre stoffer, der afsmitter, end dem vi allerede kender eller har mistanke om. Dette undersøges ved Non-Target Screening (NTS).

Migrationsforsøgene var baseret på en amerikansk godkendelsesordning (NSF/ANSI 61¹), hvor kontakttiden er markant længere end ved faktisk brug, og på den måde undersøges et "worst case" scenarium.

2 Baggrund

Ved revideringen af EU's drikkevandsdirektiv i 2020 blev der indført en ny artikel 11 om materialer i kontakt med drikkevand (Direktiv (EU) 2020/2184 af 16. december 2020) og indført en positivliste med materialer, der kan anvendes ved fremstilling af produkter i kontakt med drikkevand. Artikel 11 omfatter ikke resiner, der anses som vandbehandlingsmaterialer og/eller filtermaterialer, som derimod omfattes af artikel 12 i direktivet (Direktiv (EU) 2020/2184, 2020). Denne artikel

¹ National Sanitation Foundation/American National Standards Institute 61: on Drinking Water Systems Components – Health Effects.

foreskriver, at udover at overholde minimumskrav for drikkevand (Artikel 4), må
behandlingskemikalier og filtermedier, der kommer i kontakt med drikkevand ikke:

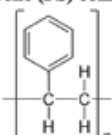
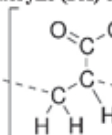
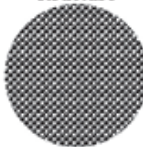
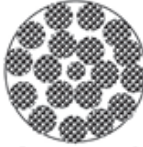
- direkte eller indirekte bringe beskyttelsen af menneskers sundhed i fare
- påvirke vandets farve, lugt eller smag negativt
- utilsigtet øge mikrobiel vækst
- forurene vandet på niveauer, der er højere end nødvendigt i forhold til det tiltænkte formål

Desuden forskrives, at renheden og kvaliteten af behandlingskemikalier og filtermedier skal sikres gennem anvendelse af relevante europæiske standarder (Direktiv (EU) 2020/2184, 2020).

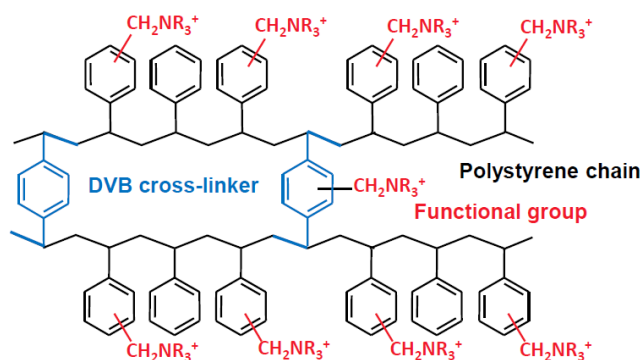
2.1 Ionbytterresiner til PFAS-fjernelse

2.1.1 Struktur og karakterisering af resiner

Grundlæggende består ionbytterresiner af et bærende skelet af polymerer, som bærer forskellige funktionelle grupper afhængigt af hvilke stoffer, der skal bindes til resinen. Polymerskelettet kan være yderligere forstærket ved cross-linkers, der binder polymererne sammen på midten (se Figur 2). Ionbytterresiner karakteriseres ud fra deres egenskaber så som polymer-matrix, porøsitet, struktur, funktionel gruppe og ladning. Polymeren består ofte af polystyren- (PS) eller polyakryl- (PA) elementer (Figur 1). Porøsiteten defineres af, om resinen er baseret på en gel (G) eller makroporøs (MP) struktur (Figur 1). Polystyren-resiner er mere hydrofobe end polyakryl-resiner, der har et højere vandindhold (Boyer et al., 2021; Dixit et al., 2021). Ionbytterresiner til

	Polystyrene (PS) composition 	Polyacrylic (PA) composition 
Gel (G) pore structure  Homogeneous solid phase	Type I, R-N⁺(CH₃)₃ A600 & A600E PFA400 AS-L K6362 PFA444 Dowex Marathon A USF A-284 IRA400 USF A-464 Type I, R-N⁺(C₄H₉)₃ Dowex PSR-2 Type I bifunctional, R-N⁺(C₂H₅)₂/R-N⁺(C₄H₁₃)₃ A532E Type II, R-N⁺(CH₃)₂C₂H₄OH A300 PFA300 IRA410 USF A-244 Complex amino PFA694E	Type I, R-N⁺(CH₃)₃ IRA458 USF A-714 Type II, R-N⁺(CH₃)₂C₂H₄OH Not commercially manufactured Tertiary amine, R-N(CH₃)₂ IRA67
Macroporous (MP) pore structure  Interconnected network of macropores	Type I, R-N⁺(CH₃)₃ AS-F 500 USF A-674 IRA900 Type I, R-N⁺(C₂H₅)₃ AS-F 520 A520E Type I, R-N⁺(C_nH_{2n+1})₃ (n > 2) AS-F 530 AS-F 555 Type II, R-N⁺(CH₃)₂C₂H₄OH IRA910 Complex amino A592E Tertiary amine, R-N(CH₃)₂ AW-F 100 Macronet MN102 AW-F 111 USF A-399 IRA96	Type I, R-N⁺(CH₃)₃ A860 IRA958 MIEX Type II, R-N⁺(CH₃)₂C₂H₄OH Not commercially manufactured Tertiary amine, R-N(CH₃)₂ No resins studied

Figur 1: Karakteristik af stærkt basiske (type I, type II, og complex amino) og svagt basiske (tertiær amin) anionbytterresiner (Boyer et al., 2021)



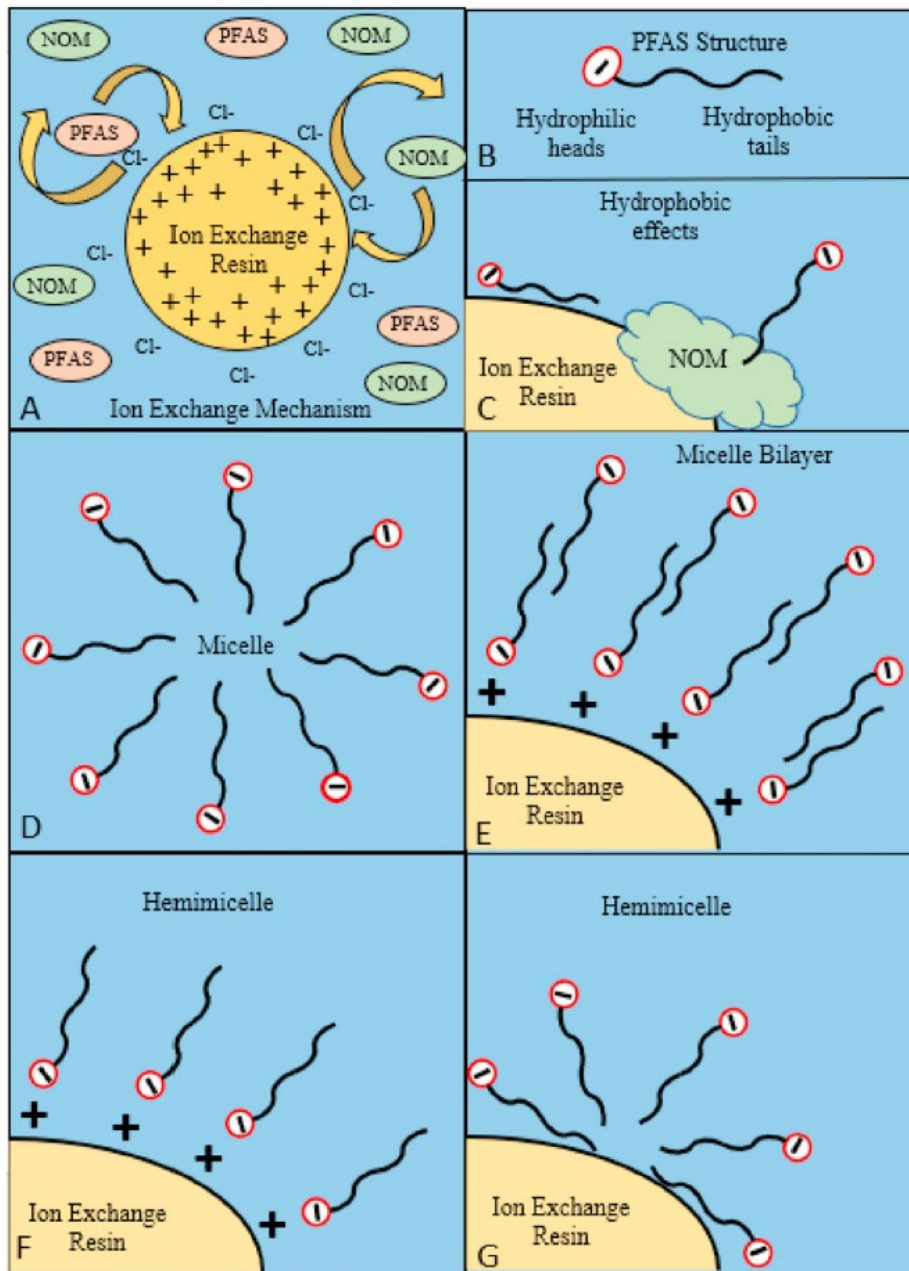
Figur 2: Struktur af resin opbygget af polystyren-divinylbenzen (DVB) og amino funktionel gruppe (Dinges, 2024).

vandbehandling klassificeres som stærke eller svage base resiner, baseret på den funktionelle gruppe. Stærkt basiske anionbyttere (strong base anion, SBA) er karakteriseret ved, at den funktionelle gruppe er en kvarternær ammoniumforbindelse, der har permanent positiv ladning og en lang hydrofobisk alkylgruppe. Svagt basiske anionbyttere (weak base anion, WBA) er karakteriseret ved enten primære, sekundære, tertiære amingrupper eller en blanding, hvis ladning er pH-afhængig. SBA-resiner kategoriseres typisk efter kemisk struktur som type I (alkylamin-gruppe) og Type II (dimethylethanolamin-gruppe) (Figur 1). Type I er mere hydrofob end Type II, og hydrofobiciteten og størrelsen af Type I funktionel gruppe øges med stigende alkylamin-kædelængde (Boyer et al., 2021; Dixit et al., 2021).

SBA-resiner er brugbare til PFAS-fjernelse på grund af resinens negative ladning og PFAS' positivt ladede hovedgrupper. PFAS-specifikke resiner har en polymermatrix af polystyren, der er krydsbundet med divinylbenzen (DVB) (Figur 2). Resinerne er designet med funktionelle grupper, der har høj affinitet for PFAS, hvilket ofte vil være kvarternær ammonium, complex amino-grupper (producentafhængig og kan være kombination af flere aminforbindelser) eller tributylamin-grupper (Dixit et al., 2021).

2.1.2 Mekanismer for PFAS-binding

SBA resiner sorberer PFAS gennem en kombination af elektrostatiske og ikke-elektrostatiske interaktioner (Figur 3). De negativt ladede funktionelle grupper på resinen bindes elektrostatisk til positivt ladede hovedgrupper af PFAS (Boyer et al., 2021). Den elektrostatiske binding frigiver kloridioner som funktion af PFAS-binding på resinen og ændrer opløsningens pH (Dixit et al., 2021). De mest relevante ikke-elektrostatiske interaktioner er fysisk adsorption og molekylær aggregering, der er resultat af van der Waals interaktioner og hydrofobe tiltrækning. Hydrofobe effekter sker på grund af PFAS' bevægelse mod ikke-polære hydrofobe overflader. Desuden kan overfladeaktive molekyler som PFAS interagere med hinanden i hydrofobe interaktioner herunder dannelse af hemimicelle (monolag), admiceller (dobbeltlag) og micelle formation, og optræder dermed i forskellige tilstande af molekylær aggregering (Figur 3). Således kan PFAS bindes på resinen uden elektrostatiske interaktion, og uden frigivelse af klorid fra resinen. Der er foreslået forskellige mekanismer for PFAS-binding ved ikke-elektrostatiske interaktioner i litteraturen, og det direkte bidrag fra ikke-elektrostatiske interaktioner til adsorbningen af PFAS er vanskeligt at definere. Ladede interaktioner menes dog at have større indflydelse på PFAS-binding end hydrofobe interaktioner (Boyer et al., 2021; Dixit et al., 2021).



Figur 3: A) Mekanisme for Ionbytning (NOM = Naturligt organisk materiale), B) PFAS-struktur med hydrofob hale og hydrofil hoved, C) Oversigt over hydrofobiske interaktioner, D-G) oversigt over molekylær aggregering af PFAS ved micelle, micelle dobbeltlag (admicelle) og hemimicelle (monolag) hydrofobiske interaktioner (Dixit et al., 2021).

2.1.3 Afsmitning fra resiner

Når polymere materialer er i kontakt med vand, kan nogle molekyler fra materialet migrere ud i vandet. Migration fra resiner er sparsomt belyst i litteraturen, og der er navnlig meget lidt nyere litteratur. Kun få studier har undersøgt migration fra ionbytterresiner. Afsmitningen varierer og afhænger af de forskellige polymerer, porestrukturer og funktionelle grupper samt af fremstillingsmetoden - og afsmitningen kan være både organiske og uorganiske stoffer (Botta & Mantica, 1999; Sidwell & Willoughby, 2006).

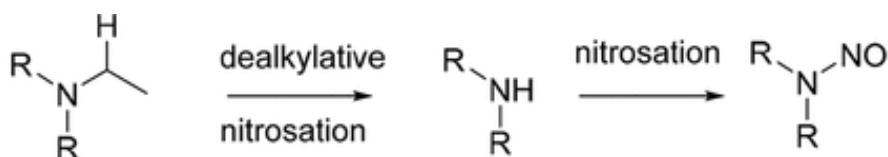
Polymeren fremstilles ved at mange monomer-molekyler bindes sammen, hvilket for det meste sker ved olie-vand eller vand-olie suspension, hvor der tilsættes en initiator, der er opløselig i monomeren. Når polymeren er dannet, tilsættes overfladeaktive stoffer for at stabilisere suspensionen og forhindre koagulation. Eventuelle urenheder i monomeren forbliver indkapslet i polymeren. Ofte tilsættes også hydrofobe væsker for at stabilisere polymerstrukturen. For at omdanne polymeren til en ionbytter integreres funktionelle grupper i polymermatrixen. Derefter hydreres polymeren og omdannes til den form fx gel eller makroporøs, der er mest hensigtsmæssig for anvendelsen. Forbindelser, der er anvendt under fremstillingen af resinen, kan frigives til det behandlede vand (Botta & Mantica, 1999). Der kan være urenheder i resinen både i form af stoffer tilsat under produktionen og stoffer, der dannes under produktionen, der frigives fra emballagen eller der kan dannes ved reaktioner ved den tætte pakning af resiner i emballagen. Derfor anbefales det, at resiner skylles igennem før ibrugtagning.

Desuden kan resinen være overloaded med funktionelle grupper (tilsat i overskud ved produktion) samt have precursere til de funktionelle grupper fanget i polymermatrixen, som langsomt diffunderer ud gennem matrixen og frigives ved længere tids kontakt med vand (Flowers & Singer, 2013). Der er imidlertid kun publiceret begrænset international information om mekanismerne, der ligger til grund for frigivelse af stoffer fra polymere resiner til vandbehandling.

2.1.3.1 Dannelse af nitrosaminer

Anionbytter resiner kan være kilde til nitrosaminer i batch- og kolonnetest (Flowers & Singer, 2013), fx N-nitrosodimethylamin (NDMA), N-nitrosodiethylamin (NDEA), N-nitrosodi-n-propylamin (NDPA) og N-nitrosodi-n-butylamin (NDBA) og deres precursors. Flere resiner kan frigive høje niveauer (op til >2000 ng/L) af nitrosaminer ved første skylning med deioniseret vand. Niveaue af nitrosaminer faldt ved skylning med 50–100 bed volumener. Desuden frigav resinerne tilsvarende høje niveauer af nitrosamin-precursors, fx dimethylamin (DMA) og tertiære aminer, der indeholder DMA-grupper. Polymerer, der indeholder ladede amingrupper, samt anionbytter resiner er kilder til disse precursors (Flowers & Singer, 2013).

Nitrosaminer kan dannes ud fra primære og sekundære aminer ved nitrosering, dvs. at '-H' erstattes af '-O' i en sekundær amin (R_2-NH) (Figur 4). Sekundære aminer er særligt følsomme overfor nitrosering, da de kan reagere direkte med en nitroserende gruppe og danne den korresponderende nitrosamin. Nitrosaminer kan også dannes ud fra tertiære aminer, men det kræver først et dealkyleringstrin, hvor en C-N binding i en af de N-bundne alkylgrupper spaltes, så



Figur 4: Dealkylering af tertiær amin (R_3-NH) til sekundær amin (R_2-NH), efterfulgt af nitrosering og dannelse af nitrosamin (R_2-NO) (Ashworth et al., 2023).

der dannes en sekundær en C-N binding i en af de N-bundne alkylgrupper spaltes, så der dannes en sekundær amin (Figur 4) (Ashworth et al., 2023; Europa Kommissionen, 2012). Nitrosaminer kan også dannes, når en amin reagerer med nitrit eller nitrat. Nitrat og nitrit anvendes ofte i produktfremstilling på grund af deres konserverende egenskaber, og kan dermed bidrage til dannelse af nitrosaminer under fremstilling af anionbytter resiner (Bang-Lauritsen & Larsen, 2020).

2.1.4 Resiner undersøgt for afsmitning i migrationsforsøg

I dette projekt blev der undersøgt for afsmitning fra ionbytterresiner fra forskellige leverandører, og som er anvendt på det danske marked til at fjerne PFAS forureninger. Tre forskellige resiner blev udvalgt på baggrund af deres anvendelse eller test til PFAS-fjernelse i Danmark. I forsøget blev afsmitning undersøgt fra følgende tre ionbytterresiner (Figur 5):

- Resinex PFCR-1 (Producent: Jacobi Carbons) – i tekst benævnt Resinex
- Purofine PFA694E (Producent: Purolite) – i tekst benævnt Purofine
- Fortrolig resin – navn og producent er fortrolig – i tekst benævnt SE/DW

Resinex blev undersøgt efter anbefalinger fra Jacobi Carbons af HOFOR på Solhøj Kildeplads mht. PFAS-fjernelse (dette projekt, se Bilagsrapport 3), Purofine blev anvendt på et afværgeanlæg i Hedehusene af Region Hovedstaden (Se Bilagsrapport 2) og SE/DW blev anvendt på Fanø Vandværk og Tune Vandværk.

Resinernes ionbytteregenskaber har forskellige karakteristika (Tabel 1) SE/DW resinen blev forhandlet af SILHORKO, og dens egenskaber var fortrolige, så kun porestruktur og polymermatrix var kendt (Tabel 1). Forhandleren bekræftede, at denne resin var forskellig fra de to andre resiner. Purofine og SE/DW var godkendt til brug i kontakt med drikkevand gennem amerikansk national standard (NSF/ANSI-61) (Tabel 1). Resinex og SE/DW var under ansøgning til europæisk certificeringsordning. Afsmitningsundersøgelser af Purofine var igangsat af Region Hovedstaden.

Tabel 1: Egenskaber for tre udvalgte resiner der anvendes eller testes til PFAS-fjernelse i Danmark

	Resinex PFCR-1	Purofine PFA694E	SE/DW
Producent	Jacobi Carbons	Purolite	-
Porestruktur	Makroporøs	Gel	Gel
Polymer matrix	Polystyren-DVB	Polystyren-DVB	Polystyren
Ionbytter	SBA	SBA	-
Funktionel gruppe	Tributylamin	Complex amino	-
Type	PS-DVB/M/Type I	PS-DVB/G/CA	-
Bulk densitet	700-800 kg/m ³	650-700 kg/m ³	-
Certificering		NSF/ANSI-61	NSF/ANSI-61



Figur 5: Udseende og struktur på resiner direkte fra original indpakning (ingen behandling). a) Purofine PFA694E resin, b) Resinex PFCR-1 resin, c) fortroligt resin navngivet SE/DW. Forbehandling af resiner

2.2 Analyseprogram

Strategien for udvikling af et grundigt analyseprogram var baseret på litteraturgennemgang og viden fra tidligere afsmitningsanalyser og analyseprogrammer for i alt seks forskellige ionbytterresiner, hvoraf fire var selektive PFAS-resiner, og to var målrettet fjernelse af meget polære stoffer som DMS. Baseret på et analyseprogram for afsmitningsundersøgelse af Amberlite PSR2 og Purofine PFA694E resiner udviklet af toksikologer fra DHI med indsigt i resinens receptur, blev der udvalgt en række specifikke stoffer til analyseprogrammet (Tabel 2). Desuden blev der indhentet information om afsmitning fra tidligere tests af ionbytterresiner til fjernelse af DMS. Dette omfattede analyser fra pilotforsøg med Resinex AD-3015 og Resinex AD-3004 på Hvidovre Vandværk, udført af HOFOR A/S (påvist afsmitning af phenoler og chlorerede opløsningsmidler) (Hedegaard & Clausen, 2023), indkøring og brug af SE/DW resinen på Fanø Vandværk ved SILHORKO, samt fra NSF/ANSI 61 certificering af Resinex PFCR-2. Baseret på disse analyser blev en række stofgrupper og stoffer valgt til et analyseprogram for specifikke analyser (Tabel 2).

). Analyseprogrammet for Amberlite og Purofine resiner inkluderede i øvrigt fire stoffer klassificeret som fortrolige, som DHI vil medtage i en afsmitningsundersøgelse, men ikke kunne oplyse stofnavne på. For at overvinde denne udfordring samt for at undersøge for forekomst af hidtil ukendt afsmitning og sikre, at analyseprogrammet omfattede så mange relevante forbindelser som muligt, blev Non-Target (ikke-målrettet) Screening (NTS) inkluderet i analyseprogrammet. Enkelte stoffer i analyseprogrammet kan ikke detekteres med NTS metoden, hvorfor disse også blev analyseret med specifikke analyser (Tabel 2).

Analyserne til afsmitningsundersøgelserne er konventionelle, stofspecifikke analyser, målrettet til detektion af stoffer, som der er risiko for at afsmitte fra de tre udvalgte resiner. NTS anvendes for at identificere eventuelt ukendte forbindelser i migrationsprøverne fra de tre resiner. NTS er en semikvantitativ metode, hvor kvantificeringen baseres på intensiteten af de identificerede peaks (signal) og angiver dermed en relativ koncentration i forhold til signaler i andre prøver. Den metodiske tilgang i NTS er afgørende for, hvilke stoffer der kan påvises (Thomsen et al., 2023).

NTS blev udført af Københavns Universitet (KU), Afdeling for plante- og miljøvidenskab (PLEN). Specifikke analyser for nitrosaminer (NDMA, NMEA, NDEA, NDPA, NDBA, NPIP, NPYR, NMOR) og chlorerede alifater (chlorethan, 1,2-dichlorethan, dichlormethan, vinylchlorid) blev analyseret hos Eurofins, og de resterende specifikke analyser blev analyset på DTU Sustains laboratorie.



Tabel 2: Analyseprogram til migrationstest af ionbytterresiner til PFAS-fjernelse

	Testprogram for Amberlite og Purofine*	Tidligere påvist i test/brug	Detekterbare med NTS	Udvalgt til specifikke analyser
Stofgrupper:				
NVOC (ikke-flygtigt organisk kulstof)				
Phenoler	X	X	X	*
PAH (polyaromatisk hydrocarbon)	X	-	-	O
PAA (primære aromatiske aminer)	X	n.a.	X	^
Nitrosaminer ¹⁾	X	-	(X)	O
Chlorerede alifater ²⁾	X	X	-	O
Specifikke stoffer:				
4-nitrophenol	X	X	X	*
4-butoxyphenol	X	-	X	-
4-methylphenol (p-cresol)	X	X	X	*
Acetophenon	X	X	X	*
Benzophenon	X	n.a.	X	-
5-methyl-2-hexanon	X	-	X	-
Styren	X	X	X	*
Tributylamin	X	-	X	^
Benzyl_alkohol	-	X	X	*
Diethylphtalate	-	X	X	*
Divinylbenzen (ortho)	X	n.a.	-	O
Formaldehyd	X	n.a.	-	O
MTBE	X	-	-	O
Naphthalen	-	X	-	O
Benzen	X	-	-	O
4 fortrolige stoffer	X	?	?	-

*Testprogram udfærdiget af DHI til afsmitningsundersøgelse af Amberlite PSR2 og Purofine PFA694E baseret på resinens receptur

1) Nitrosaminer (8): NDMA, NMEA, NDEA, NDPA, NDBA, NPIP, NPYR, NMOR

2) Chlorerede alifater (4): Chlorethan, 1,2-dichlorethan, dichlormethan, vinylchlorid

X = Ja, - = Nej, n.a. = Ikke undersøgt,

O = Valgt til specifik analyse, da stoffet/stofgruppen ikke kan detekteres med Non-Target Screening (NTS) på KU.

* = Valgt til specifik analyse, da stoffet/stofgruppens tilstedeværelse tidligere er påvist.

^ = Valgt til specifik analyse, da stoffet/stofgruppen er af særlig interesse på baggrund af resinens ingrediensliste.

3 Metode: Batchforsøg til at undersøge afsmitning fra ionbytter resiner

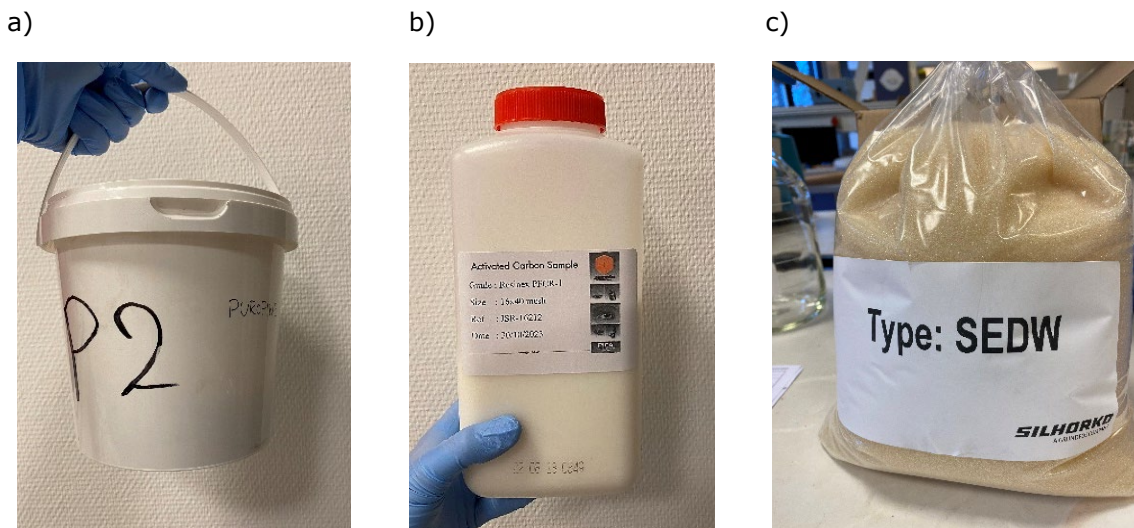
Laboratorieundersøgelserne blev udført som migrationstest i batchforsøg i henhold til den amerikanske standard for godkendelse af materialer til brug i kontakt med drikkevand (NSF/ANSI 61, 2022). Konceptet i migrationsundersøgelserne var, at resinerne - efter forbehandling - blev fordelt i glasflasker og tilsat vand. Efter en migrationsperiode blev vandet skiftet ud og nyt vand tilsat. Efter endnu en migrationsperiode blev der udtaget vandprøver til analyse med NTS og nyt vand tilsat. Efter denne 3. migrationsperiode blev udtaget vandprøver til de resterende analyser. Batchforsøgene blev udført i duplikat for alle tre resiner, og der indgik kontrolprøver (metode blindprøve). I alt blev der udført otte batchforsøg.

3.1 Materialer

Efter modtagelse af resinerne fra leverandørerne blev de opbevaret i den originale indpakning indtil brug (Figur 6). Resiner og kontrolprøver blev forbehandlet med postevand fra vandhane i laboratoriet. I batchforsøgene blev der anvendt Milli-Q vand produceret fra ELGA Purelab Flex 2 vandbehandlingsanlæg (18.2 M Ω .cm, 5 ppm TOC). Der blev udtaget Milli-Q vand fra samme anlæg til alle batchforsøg inkl. kontroller.

3.2 Afvejning af resin

Inden forsøget blev resin (~945 g) og vand (~1,5 L) afvejet for at opnå et resin/vand-forhold på 625 ± 25 g/L, som standarden (NSF/ANSI 61, 2022) forskriver (se bilag A for eksakte forhold). Resinen blev afvejet direkte i en 2 L Bluecap glasflaske med teflonlåg (PTFE). Resinen blev overført direkte fra den oprindelige emballage til glasflaske med glasmaterialer (bægerglas, tragt), der blev udskiftet efter brug.



Figur 6: Resiner i original indpakning modtaget fra leverandør. a) Purofine PFA694E resin, b) Resinex PFCR-1 resin, c) fortroligt resin navngivet SE/DW.

Resinerne blev forbehandlet efter de respektive producenters forskrifter (Tabel 3). For alle tre resiner er producenternes forbehandling beskrevet til brug i fuldskala kolonner. I denne undersøgelse blev forbehandlingen tilpasset til batchforsøg ved at resinerne blev forbehandlet i glasflasken, som batch-forsøgene efterfølgende blev udført i. Denne procedure blev anvendt for at reducere kontakt med resinerne, efter forbehandlingen.

Postevand blev tilført til bunden af hver flaske via en hård nylon slange (PA 11 FDA, 6,0/4,0 mm), så resinen blev gennemskyllet (svarende til backwash) fra bund til top i flasken med det foreskrevne flow (Figur 5) og i det foreskrevne antal bed volumes (BV) (Figur 5). Resinen blev holdt tilbage i flasken med et 0,2 mm metalnet (Figur 5). Efter sidste gennemskylning blev resinen drænet for vand ved at dekantere vandet ud af flasken. I nogle tilfælde, hvor resinen ikke kunne holdes tilbage i flasken ved dekantering, blev resinen opsamlet i en si af metalnet (som omtalt ovenfor) i en glastragt, så vandet blev drænet fra resinen, der derefter blev ført tilbage i flasken (Figur 5).

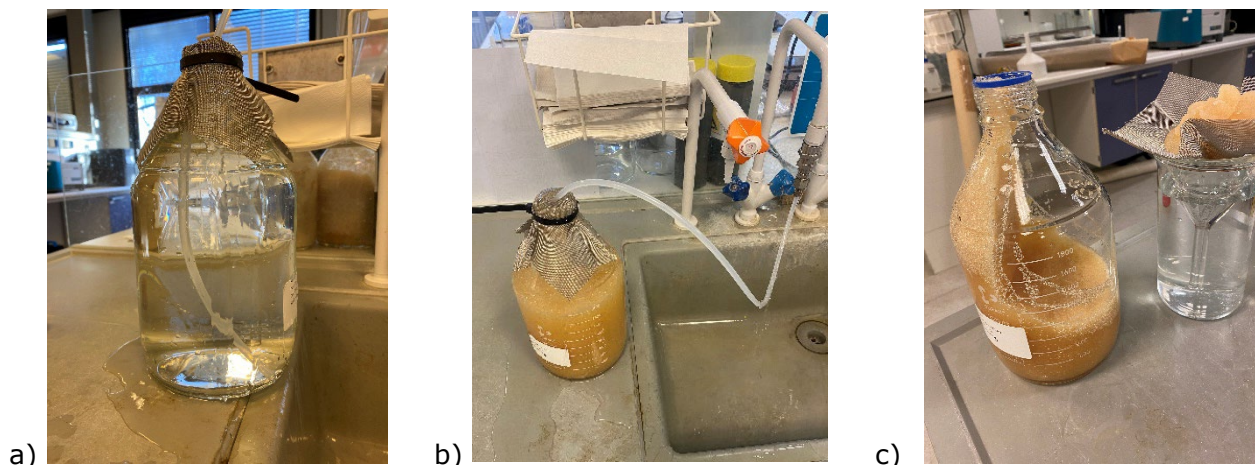
Tabel 3: Forbehandling af resinerne efter producentens forskrifter. BV = Bed Volumes

Resinex PFCR-1	Purofine PFA694E	SE/DW¹
		Desinfektion*
24 timer iblødsætning	Ingen iblødsætning beskrevet af producent.	1 times iblødsætning
Backwash med flow på 1 m ³ /time i ca. 15 minutter (1/4 time)	Backwash ikke foreskrevet.	Backwash i mindst 30 min (flow ikke angivet)
20 BV kasseres før ibrugtagning (flow ikke angivet).	20 BV kasseres før ibrugtagning (flow ikke angivet). BV skal udvides med 50-70% i 10-15 min	20 BV skylles igennem med flow på 4 BV/time.

1) Formidlet af Arne Koch, Silhorko

*Anbefalet undladt af Arne Koch, Silhorko.

Selv om producenten af Purofine ikke beskriver, at resinen skal lægges i blød (Tabel 3) blev resinen sat i blød i 1 time før yderligere forbehandling i overensstemmelse med forskriften i standarden (NFS/ANSI/CAN 61, 2022).



Figur 5: Forbehandling af resiner. a) opstilling til forbehandling (vist for kontrolprøve). b) Gennemskylning af Purofine resin med konstant flow. c) Dræning af Purofine resin gennem metalnet i glastragt

Ifølge producentens forskrift skal SE/DW resinen desinficeres før forbehandling (Tabel 3). Dette blev undladt på baggrund af anbefaling fra Arne Koch, Silhorko, da desinfektion af resinen ville give opstartsproblemer og udfordringer med vandkvalitet ved ibrugtagning, formentlig pga. frigivelse af NVOC.

I de tilfælde, hvor producentens forskrift ikke angav en flowhastighed (Tabel 3), blev der benyttet et stabilt (relativt lavt) flow, hvor det var tydeligt, at vandstrømmen bevægede resinen. Dette blev observeret allerede ved et flow på 1 L/min, hvorfor SE/DW resinen blev backwashet i 30 min med et flow på 1 L/min. Ligeledes blev 20 Bed Volumes (BV) kasseret/gennemskyllet fra Resinex og Purofine med et flow på 1 L/min i 30 minutter.

For Resinex resinen blev backwash tilpasset forholdene i DTU Sustain's laboratorium, med et flow på 4 L/min i 15 minutter, da dette var det højeste flow, der kunne opnås i laboratoriet. Dermed afveg flow og totalt skyllevolumen til gennemskylning fra producentens forskrift på 17 L/min, men kontakttiden på 15 min var i overensstemmelse med forskriften (Tabel 3).

For SE/DW resinen skulle der gennemskylles med 20 BV med et flow på 4 BV/time. Dette ville svare til et flow på 0,1 L/min i 5 timer. Da det var vanskeligt at opnå et stabilt lavt flow, blev der gennemskyllet med 20 BV med et flow på 0,2 L/min i 2,5 timer. For at fastholde kontakttiden blev der skyllet i fem intervaller af 30 minutter med 30 minutters henstand imellem hvert interval. Den totale kontakttid med vand for resinen blev dermed 5 timer. Ved gennemskylningen skyllede vandet kontinuert lidt resin ud af flasken, da disse resinkorn var mindre end gennemsnittet for resinen og ikke kunne tilbageholdes af metalnettet.

3.3 Batchforsøg

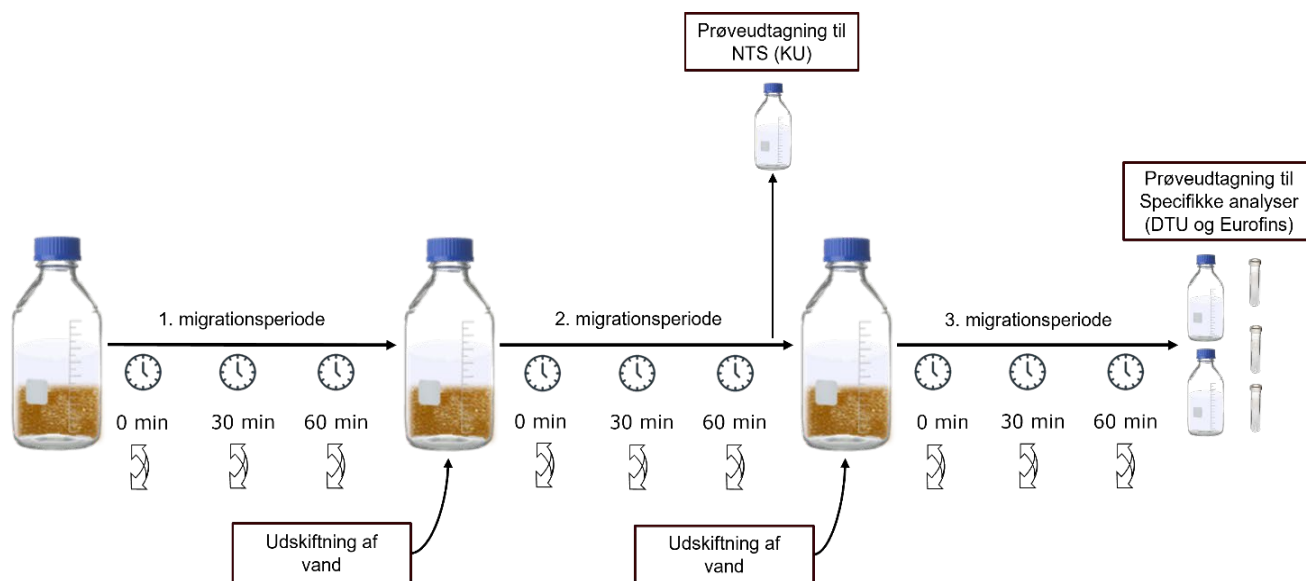
Migrationsundersøgelserne blev udført som batchforsøg ved stuetemperatur i duplikat (A og B) med tre migrationsperioder (Figur 6). Batchforsøgene blev ikke udført samme dag som forbehandlingen fandt sted, så på grund af henstand blev resinerne skyllet yderligere én gang med Milli-Q vand og drænet inden migrationstesten blev igangsat.

I migrationsundersøgelserne blev Milli-Q vand (eksponeringsvand) (23 ± 2 °C) tilført 2 L Bluecap glasflaskerne (teflonlåg (PTFE)) med forbehandlet resin i et resin/vand forhold på 625 ± 25 g/L ($0,625 \pm 0,025$). For at sikre kontakt mellem resin og eksponeringsvand blev flasken vendt rundt 10 gange efter Milli-Q vandets tilførsel (0 min). Efter henstand (30 min) og ved afslutning af

migrationsfasen (60 min) blev flasken igen vendt 10 gange. Efter hver 10 gange vending, hvor resinen suspenderes, bundfældes resinen igen i løbet af 5 minutter. Efter endt eksponering (60 ± 5 min) i hver migrationsperiode blev der udtaget prøver, og eksponeringsvandet blev udskiftet ved dræning fra resinen. Derefter blev der tilført nyt Milli-Q vand i det foreskrevne forhold (10 min) og næste migrationsfase indledes. I 3. migrationsperiode var der mindre afvigelser fra den foreskrevne migrationsperiode på 60±5 min: for Resinex A: 68 min.; for Purofine B: 66min.; samt for SE/DW A: 67 min. og B: 70 min. (se bilag B for varighed af perioder).

Desuden blev der opsat 2 kontrolflasker som ovenstående, men uden tilsætning af resin.

Efter 1. migrationsperiode blev der ikke udtaget prøver, efter 2. migrationsperiode blev der udtaget prøver til NTS-analyser, og efter 3. migrationsperiode blev der udtaget prøver til specifikke analyser (se bilag C for oversigt over prøvetagning) (Figur 6).



Figur 6: Princip for batchforsøg til undersøgelse af afsmittning fra ionbytter resiner



Figur 7: Migrationstest for undersøgelse af afsmittning fra ionbytter resiner udført som batchforsøg. Fra venstre mod højre: Kontrol, SE/DW resin, Resinex PFCR-1, Purofine PFA694E.

3.4 Prøveudtagning

Den anvendte migrationsforskrift foreskriver, at der udtages prøver efter 3. migrationsperiode, hvilket blev fulgt for prøverne til specifikke analyser ved Eurofins og DTU Sustain (se bilag C for oversigt over prøvetagning). Analyseprogrammet var imidlertid så omfattende, at det krævede et prøvevolumen, der var større end det tilgængelige volumen. Derfor blev der udtaget prøver til NTS analyse efter 2. migrationsperiode. Her er koncentrationerne muligvis højere end efter 3. migrationsperiode, hvilket kan være én fordel, idet formålet med NTS netop var at undersøge for forekomst af hidtil ikke detekterede stoffer. Prøverne til NTS blev udtaget i glasflasker (1 L) via glastragt med metalnet i for tilbageholdelse af resinen (Figur 8) (Tabel 4). Prøver til specifikke analyser blev udtaget efter 3. migrationsperiode med sprøjte og kanyle til P&T vials (40 mL) undtagen prøver til analyse for nitrosaminer, der blev udtaget i målebæger (500 mL) ved samme procedure som prøveudtagning til NTS (Tabel 4). Prøven blev overført fra målebæger til glasflaske

Prøver til eksterne laboratorier blev opbevaret på køl og leveret samme dag som migrationstesten blev udført.

Tabel 4: Procedure for prøveudtagning i batchforsøg

2. migrationsperiode	
NTS	Prøve udtages direkte fra migrationsvandet til glasflaske (1 L). Flasken fyldes ikke helt (to fingers bredde til låg). Opbevares på køl inden levering til KU.
3. migrationsperiode	
Chlorerede alifater	Prøver (3 x 40 mL P&T vials + 1 x 20 mL vial) udtages fra migrationsvandet i batchflasken med sprøjte og kanyle. Opbevares på køl inden levering til Eurofins
Flygtige stoffer	Prøver (3 x 40 mL P&T vials) udtages fra migrationsvandet i batchflasken med sprøjte og kanyle. Opbevares på køl, på hovedet til analyse udføres.
Nitrosaminer	Prøve udtages fra migrationsvandet i batchflasken i målebæger (500 ml) og overføres til glasflaske (1 L), hvor der fortyndes 1:1 med Milli-Q vand. Opbevares på køl inden levering til Eurofins
Ikke-flygtige stoffer (øvrige)	Prøver (2 x 40 mL P&T vials) udtages fra migrationsvandet i batchflasken med sprøjte og kanyle. Opbevares på køl, på hovedet til analyse udføres.

(1 L) og fortyndet 1:1 med Milli-Q vand (Tabel 4). Alle prøver blev opbevaret på køl (5-10 °C) indtil analyse.



Figur 8: Prøveudtagning til glasflaske gennem metalnet i glastragt for tilbageholdelse af resin.

3.5 Analyser

3.5.1 Specifikke analyser

Nitrosaminer og chlorerede alifater (Chlorethan, 1,2-dichlorethan, dichlormethan, vinylchlorid) blev analyseret af Eurofins Miljø A/S med de i Tabel 5 angivne metoder og detektionsgrænser.

Andre stofgrupper og specifikke stoffer blev analyseret af DTU Sustain med de i Tabel 6 angivne metoder og detektionsgrænser.

Tabel 5: Stoffer analyseret af Eurofins Miljø A/S.

Stof	Detektionsgrænse	Enhed	Analytisk metode	Urel (%)
Nitroforbindelser og aniliner				
N-Nitrosomorpholine (NMOR)	1	ng/L	Internal Method EFW-MA-OCIII 10: 2022-10 GC-MS	A
N-Nitrosodimethylamin (NDMA)	1	ng/L	Internal Method EFW-MA-OCIII 10: 2022-10 GC-MS	A
N-Nitrosodiethylamin (NDEA)	1	ng/L	Internal Method EFW-MA-OCIII 10: 2022-10 GC-MS	A
N-Nitrosodipropylamin (NDPA)	1	ng/L	Internal Method EFW-MA-OCIII 10: 2022-10 GC-MS	A
N-Nitrosodibutylamin (NDBA)	1	ng/L	Internal Method EFW-MA-OCIII 10: 2022-10 GC-MS	A
N-Nitrosomethylethylamin (NMEA)	1	ng/L	Internal Method EFW-MA-OCIII 10: 2022-10 GC-MS	A



N-Nitrosopiperidin (NPIP)	1	ng/L	Internal Method EFW- MA-OCIII 10: 2022-10 GC-MS	A
N-Nitrosopyrrolidin (NPYR)	10	ng/L	Internal Method EFW- MA-OCIII 10: 2022-10 GC-MS	A
Halogenerede alifatiske kulbrinter				
Vinylchlorid	0,02	µg/L	ISO 15680: 2004 P&T- GC-MS	30
Dichlormethan	0,02	µg/L	ISO 15680: 2004 P&T- GC-MS	20
Chlorethan	0,02	µg/L	ISO 15680: 2004 P&T- GC-MS	20
1,2-dichlorethan	0,02	µg/L	ISO 15680: 2004 P&T- GC-MS	20

Urel = Ekspanderende relative usikkerhed med dækningsfaktor 2 (Eurofins).

Underleverandør:

A: Eurofins Umwelt West GmbH (Wesseling) (DIN EN ISO/IEC 17025:2018 DAkkS D-PL-14078-01-00)



Tabel 6: Stofgrupper og specifikke stoffer analyseret af DTU Sustain.

Stofgruppe	Detektionsgrænse	Enhed	Analytisk metode	Usikkerhed*
NVOC	0,49	mg/L	Combustion based elemental analysis	10%
Phenoler ¹⁾	1	µg/L	GC-MS	10%
PAH ²⁾	0,25	µg/L	GC-MS	10%
PAA ³⁾	0,1	µg/L	LCMSMS	5%
Specifikke stoffer				
Benzen	0,124	µg/L	Headspace GC-MS	15%
Formaldehyd	1	µg/L	Headspace GC-MS	15%
MTBE	0,124	µg/L	Headspace GC-MS	15%
Divinylbenzen (Ortho)	0,1	µg/L	Headspace GC-MS	15%
Diethylphtalat	10	µg/L	Headspace GC-MS	15%
Benzyl alkohol	1	µg/L	Headspace GC-MS	15%
Tributylamin	0,1	mg/L	Headspace GC-MS	15%
Styren	0,25	µg/L	Headspace GC-MS	15%
Acetophenon	0,05	µg/L	Headspace GC-MS	15%

*Usikkerhederne er konservative skøn baseret på kvalitetskontrol opløsninger, analyseret sammen med prøverne, samt den typiske instrumentvarians.

1) Phenoler (17) analyseret: 4-nitrophenol, p-cresol, m-cresol, o-cresol, 2-phenylphenol, 4-chloro-3-methylphenol, 2,6-dimethylphenol, 3,5-dimethylphenol, 2,3-dimethylphenol, 2,3,5-trimethylphenol, 2,5-dimethylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-ethylphenol, 4-bromo-2,6-dichlorophenol, 4-nonylphenol, nonylphenol (T), 4-octylphenol, 4-tert-octylphenol

2) Polyaromatisk hydrocarbon (PAH) (18) analyseret: Naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Phenantrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Benz(a)anthracene, Crysene, Benz(b+k)fluoranthene, Benz(a)pyrene, Dibenzo[a,h]anthracene, Benzo[ghi]perylene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene

3) Primære aromatiske aminer (PAA) (18) analyseret: 2,4-diaminotoluene, 2-methoxyaniline, Aniline, 4-aminophenyl Ether, 4,4-methylenedianiline, Benzidine, o-toluidine, 2-Methoxy-5-methylaniline, 4-chloroaniline, 3,3-dimethoxybenzidine, 4,4-thiodianiline, 2,6-dimethylaniline, 2-Naphtylamine, 4-aminobiphenyl, 4-chloro-2-methylaniline, p-phenylazoaniline, 3,3-dichlorobenzidine, 4,4-methylene-bis-chloroaniline

3.5.2 Non-Target Screening (NTS)

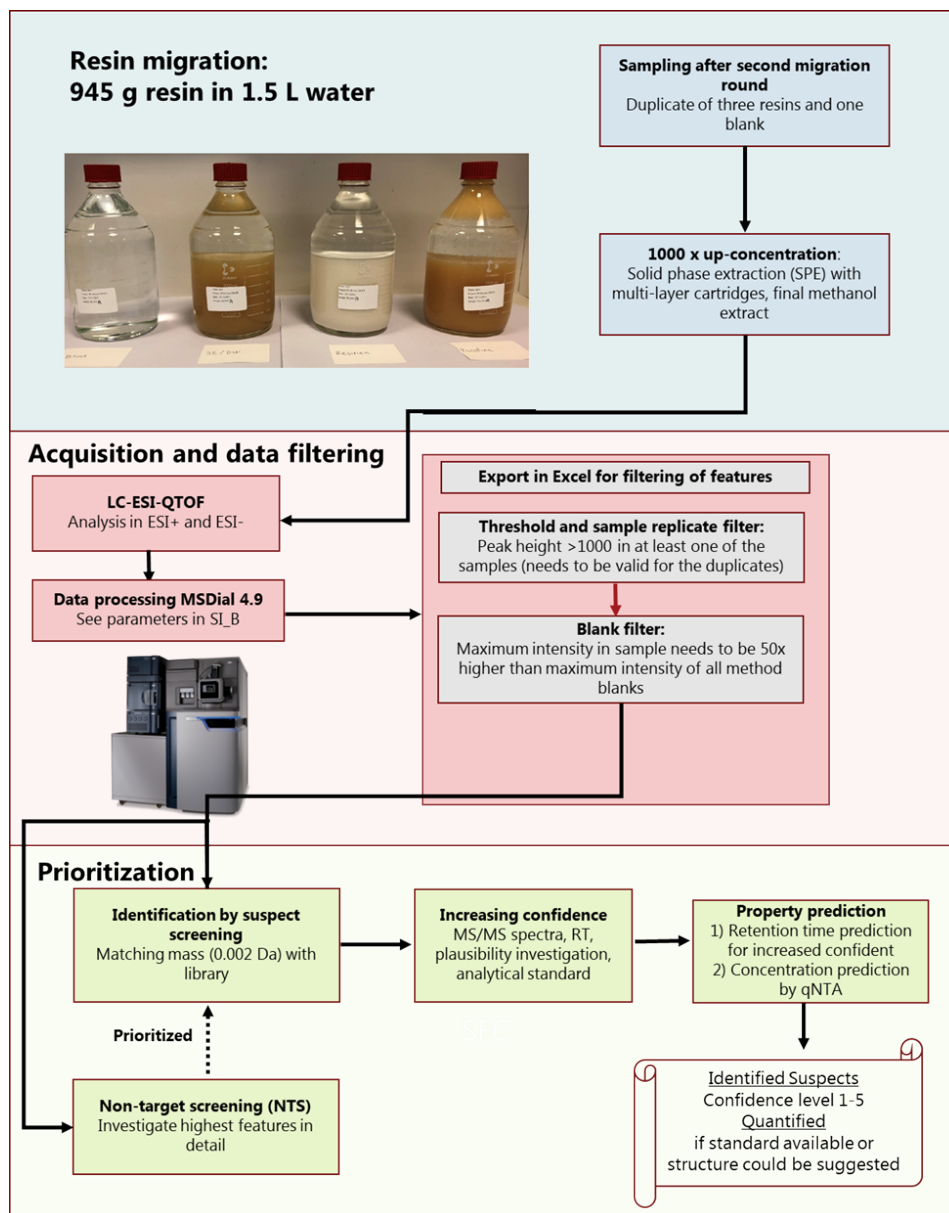
NTS blev udført af KU PLEN med SPE ekstraktion og LC-QTOFMS (Liquid Chromatography Quadrupole Time of Flight Mass Spectrometry) analyse (Figur 9).

Solid Phase Ekstraktion (SPE)-forbehandling:

Vandprøverne blev opkoncentreret med et automatiseret SPE-system fra PromoChrom Technologies Ltd. (Richmond, Canada). SPE-kassetterne indeholdt flerlags Supelclean ENVI-Carb (200 mg; Merck Darmstadt, Tyskland) som det nederste lag under en blanding (560 mg (\pm 10 mg); forhold 1:1:0,8) af Oasis Weak Anion Exchange (WAX), Kationic Exchange (WCX) (Waters, Taastrup, Danmark) og Isololute ENV+ (Biotage Uppsala, Sverige). Vandprøverne blev opkoncentreret 900 gange til et slutvolumen på 1 ml i methanol.

Væskekromatografi (LC):

LC-analyse blev udført på en Acquity UPLC med en Acquity BEH C18-søjle (2,1 × 100 mm, 1,7 µm porestørrelse) fra Waters (Taastrup, Danmark) ved 0,3 ml/min flow. Gradientprogrammet steg fra startbetingelser på 90 % eluent A (MilliQ H₂O + 0,1 % myresyre) til 99 % B (acetonitril + 0,1 % myresyre) i løbet af 16 minutter, holdt i 5 minutter, før der blev skiftet tilbage til startbetingelserne og ækvilibrering af søjlen (3 min).



Figur 9: Metode for Non-Target Screening af prøver fra migrationsforsøg analyseret med væskechromatografi (LC) (Tisler et al., in prep).

Solid Phase Ekstraktion (SPE)-forbehandling:

Vandprøverne blev opkoncentreret med et automatiseret SPE-system fra PromoChrom Technologies Ltd. (Richmond, Canada). SPE-kassetterne indeholdt flerlags Supelclean ENVI-Carb (200 mg; Merck Darmstadt, Tyskland) som det nederste lag under en blanding (560 mg (\pm 10 mg); forhold 1:1:0,8) af Oasis Weak Anion Exchange (WAX), Kationic Exchange (WCX) (Waters, Taastrup, Danmark) og Isololute ENV+ (Biotage Uppsala, Sverige). Vandprøverne blev opkoncentreret 900 gange til et slutvolumen på 1 ml i methanol.

Væskechromatografi (LC):

LC-analyse blev udført på en Acquity UPLC med en Acquity BEH C18-søjle (2,1 \times 100 mm, 1,7 μ m

porestørrelse) fra Waters (Taastrup, Danmark) ved 0,3 ml/min flow. Gradientprogrammet steg fra startbetingelser på 90 % eluent A (MilliQ H₂O + 0,1 % myresyre) til 99 % B (acetonitril + 0,1 % myresyre) i løbet af 16 minutter, holdt i 5 minutter, før der blev skiftet tilbage til startbetingelserne og ækvilibrering af søjlen (3 min).

Masse Spektrometri (QTOF):

LC'en blev koblet til et G2-Si Synapt quadrupol time of flight massespektrometer (QTOFMS) med elektropray-ionisering (ESI) (fra Waters (Milford, MA) i m/z-området 50-1000. Prøverne blev kørt i MSe kontinuum tilstand (scanningstid, 0,35 s; rampefælde-kollision, 10-40 V) og analyseret i både positiv og negativ ioniserings(ESI)-tilstand.

Databehandling og -filtrering:

I prøver fra migrationsforsøg forventedes signaler (features) at blive detekteret med højere intensiteter, hvorfor kun signaler hvor peakintensiteten var > 1000 for begge duplikater blev medtaget. Desuden blev kun features, hvor signalet var > 50 gange større end signalet for SPE-blanke (duplikat). Databehandling blev udført i MSDial (version 4.9). Hver batch blev behandlet individuelt (dvs. hvert tidspunkt i ESI+ og ESI- for LC og SFC). Efter detektion og justering af funktionerne blev funktionslisten eksporteret til Excel for videre behandling.

Identifikation:

Højeste peaks fra NTS blev prioriteret til suspect screening med tre forskellige biblioteker. Hvis der ikke fandtes et match i en af disse biblioteker, blev den akkurate masse brugt til identifikation. Potentielle sumformler blev tildelt inden for 5 ppm for at begrænse mulighederne. PubChem blev brugt til at identificere mulige kemikalier. Hvis tilgængeligt, blev MS/MS biblioteksspektre brugt til sammenligning.

4 Resultater og diskussion

4.1 Observationer

Resinex-resinen sank til bunds i flasken, da vand blev tilsat. Der blev observeret en kraftig kemisk lugt fra Resinex ved åbning af beholder fra leverandøren samt efter de 24 timers iblødsætning. Lugten aftog ikke ved gennemskyning af resinen. Desuden farvede Resinex vandet tåget/mælkehvidt.

Der blev observeret nogle mørkere partikler i Purofine-resinen. Purofine var svær at arbejde med, da en væsentlig del af resinen flød til tops i flasken, hvilket besværliggjorde arbejdet med at dekantere vand fra resinen. Der blev også observeret lugt fra resinen i beholderen, men ikke bemærkelsesværdig efter iblødsætning.

Der blev også observeret nogle mørkere partikler i varierende størrelse i SE/DW-resinen. SE/DW-resinen sank til bunds i flasken, da vand blev tilsat.

4.2 Specifikke analyser

For størstedelen (68) af de 75 stoffer (Tabel 5 og Tabel 6), der blev analyseret med specifikke analyser, var resultaterne under detektionsgrænsen (Bilag D og E for resultater af alle specifikke analyser). Der var imidlertid afsmitning af en række stoffer fra resinerne (Tabel 7). Ved påvist afsmitning af et stof, blev stoffet detekteret i begge duplikater, og ingen af de fundne stoffer blev detekteret i kontrolprøverne (på nær NVOC) (Tabel 7), hvilket underbygger, at de påviste stoffer kommer fra de undersøgte resiner.



Tabel 7: Påviste stoffer i én eller flere prøver fra 3. migrationsperiode ved migrationstest af tre ionbytter resiner i duplikeret batchforsøg, analyseret med specifikke analyser. DL = detektionsgrænse

	Enhed	DL	Kontrol		Resinex PFCR-1		Purofine PFA694E		SE/DW		Analyse udført af
			A	B	A	B	A	B	A	B	
NVOC	mg/L	0,1	-	0,17	1,14	1,04	1,29	1,12	0,46	0,36	DTU Sustain
Formaldehyd	µg/L	1,0	-	-	443	322	-	-	-	-	DTU Sustain
Acetophenon	µg/L	0,05	-	-	0,065	0,056	-	-	0,26	0,35	DTU Sustain
Tributylamin	µg/L	100	-	-	850	770	-	-	220	150	DTU Sustain
Dichlormethan	µg/L	0,02	-	-	0,057	0,047	-	-	-	-	Eurofins
1,2-dichlorethan	µg/L	0,02	-	-	5,1	4,8	-	-	0,15	0,19	Eurofins
N-Nitrosodibutylamin (NDBA)	ng/L	1	-	-	26,0	56	14,1	4,0	64,0	70,0	Eurofins

- angiver at koncentrationen i prøven er under detektionsgrænsen (DL)

Den højeste afsmitning efter 3. migrationsperiode blev målt for tributylamin i begge duplikater fra Resinex (770-850 µg/L) og SE/DW (150-220 µg/L) (Tabel 7). Tributylamin er den funktionelle gruppe i Resinex, og den høje afsmitning kunne afspejle, at stoffet tilsættes i overskud under syntesen af resinen, og at dette overskud vaskes ud. De specifikke analyser indikerer, at tributylamin også kunne være den funktionelle gruppe for SE/DW resinen.

Chlorerede alifater blev påvist i begge prøver fra Resinex: dichlormethan (0,05-0,06 µg/L) og 1,2-dichlorethan (4,8-5,1 µg/L) (Tabel 7). Dichlorethan blev også påvist (0,15-0,19 µg/L) i begge prøver fra SE/DW (Tabel 7). Der påvises ingen flygtige stoffer fra Purofine. Ved prøveudtagning til specifikke analyser for flygtige stoffer fra Purofine opstod der udfordringer med kanyle og sprøjte, som måtte udskiftes midt i prøvetagningen. Dette kan have påvirket prøvens indhold og resultatet i lavere detektion sammenlignet med Resinex- og SE/DW-prøver. Chlorerede opløsningsmidler kan være brugt under fremstilling af resinen, så der er rester tilbage, som så skal skylles ud af resinen før brug i drikkevandsbehandling.

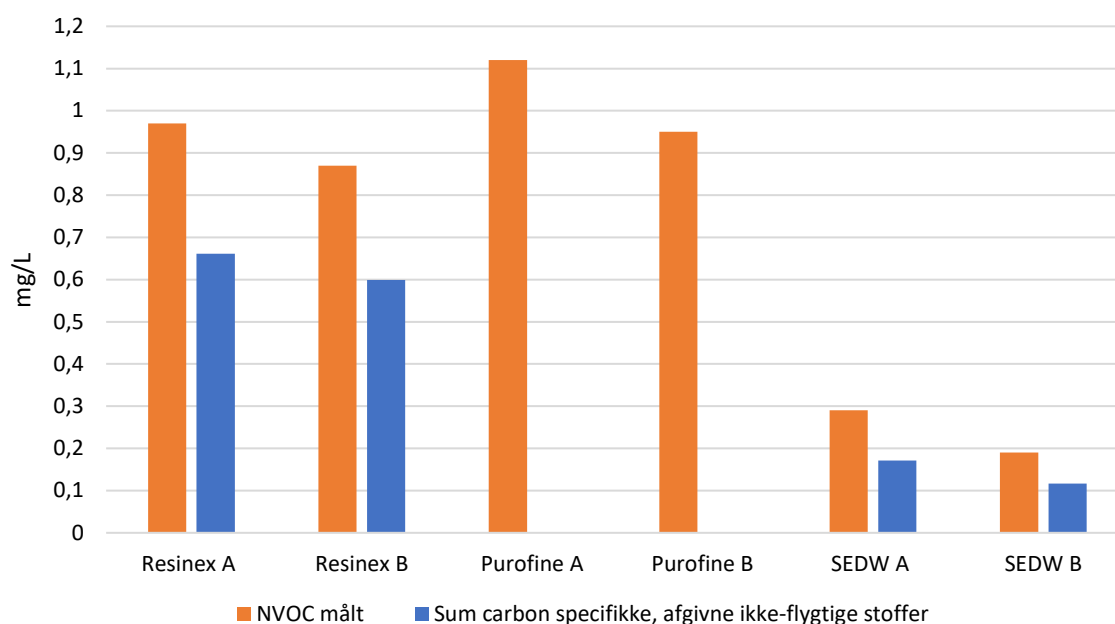
Begge prøver fra Resinex viste høje koncentrationer af formaldehyd (322-443 µg/L) (Tabel 7). Formaldehyd har en kraftig ammoniaklugt (PubChem, u.å.), hvilket kan forklare den kraftige lugt, der blev observeret fra resinen under migrationstesten. Formaldehyd anvendes som konserveringsmiddel, og indgår med høj sandsynlighed i Resinex' receptur eller som hjælpestof under fremstilling. Flere af de andre fundne stoffer kan dog også give anledning til lugt. Acetophenon blev påvist i begge prøver fra Resinex (0,06-0,07 µg/L) samt i begge prøver fra SE/DW (0,26-0,35 µg/L) (Tabel 7). Acetophenon bruges også i fremstilling af produkter fx som kemisk mellemprodukt eller solvent i resin-fremstilling. Både formaldehyd og acetophenon kan også være rester fra fremstillingen, der skal skylles ud af resinen før brug til drikkevandsbehandling.

Derudover var der afsmitning af NDBA (N-Nitrosodibutylamin) i alle resin-prøver. Den højeste koncentration af NDBA blev målt i prøver fra SE/DW (64,0-70,0 ng/L), dernæst fra Resinex (26,0-56,2 ng/L) og Purofine (4,0-14,1 ng/L) (Tabel 7). Målte koncentrationer af NDBA blev korrigeret for prøvens 1:1 fortynding med Milli-Q vand. De højeste NDBA-koncentrationer blev målt i prøver fra

Resinex og SE/DW, hvor der også blev målt afsmitning af tributylamin, der er en precursor til nitrosaminer.

Alle tre resiner afgiver desuden organisk stof, hvor NVOC blev målt i begge prøver fra Resinex (1,04-1,14 mg/L), Purofine (1,12-1,29 mg/L) og SE/DW (0,36-0,46 µg/L) (Tabel 7). NVOC-analysen omfatter også kulstof (carbon) fra de påviste stoffer/stofgrupper i prøverne, omend meget flygtige stoffer som formaldehyd, dichlormethan og 1,2-dichlorethan ikke forventes at indgå i NVOC (som jo principielt er non-volatile carbon). Der måles også NVOC i kontrolprøve B (0,17 mg/L), hvorfor målte NVOC-koncentrationer i prøver fra resiner korrigeres med kontrolværdien. Andelen af kulstof i de specifikke ikke-flygtige stoffer (tributylamin, acetophenon, NDBA) fra Resinex udgør 68% for prøve A og 69% for prøve B af den målte NVOC-koncentration (fratrullet kontrol B) (Figur 10). Andelen af kulstof i de specifikke ikke-flygtige stoffer (tributylamin, acetophenon, NDBA) fra SE/DW udgør 59% for prøve A og 62% for prøve B af NVOC-koncentrationen (fratrullet kontrol B) (Figur 10). I Purofine-prøver er NDBA det eneste påviste stof med de anvendte analyser, og andelen af kulstof i NDBA kan ikke forklare den målte NVOC-koncentration (Figur 10).

For Resinex og SE/DW udgør de kvantificerede stoffer således en væsentlig del af NVOC, hvorimod den målte koncentration af kulstof i prøver fra Purofine, kan ikke forklares fra stoffer fundet ved specifikke analyser. Dette indikerer afsmitning af ikke-målte stoffer, hvilket også gælder for Resinex og SE/DW, hvor 30-40% af NVOC ikke kan forklares fra de målte stoffer. Uanset oprindelse udgør afsmitning af organisk stof en risiko for bakteriologisk vækst, der er uønsket i drikkevandsbehandling.



Figur 10: NVOC-koncentration (fratrullet kontrol) og summen af kulstof (carbon) i ikke-flygtige stoffer i prøver fra Purofine, Resinex og SE/DW ionbytterresiner efter afsmitningsundersøgelse.

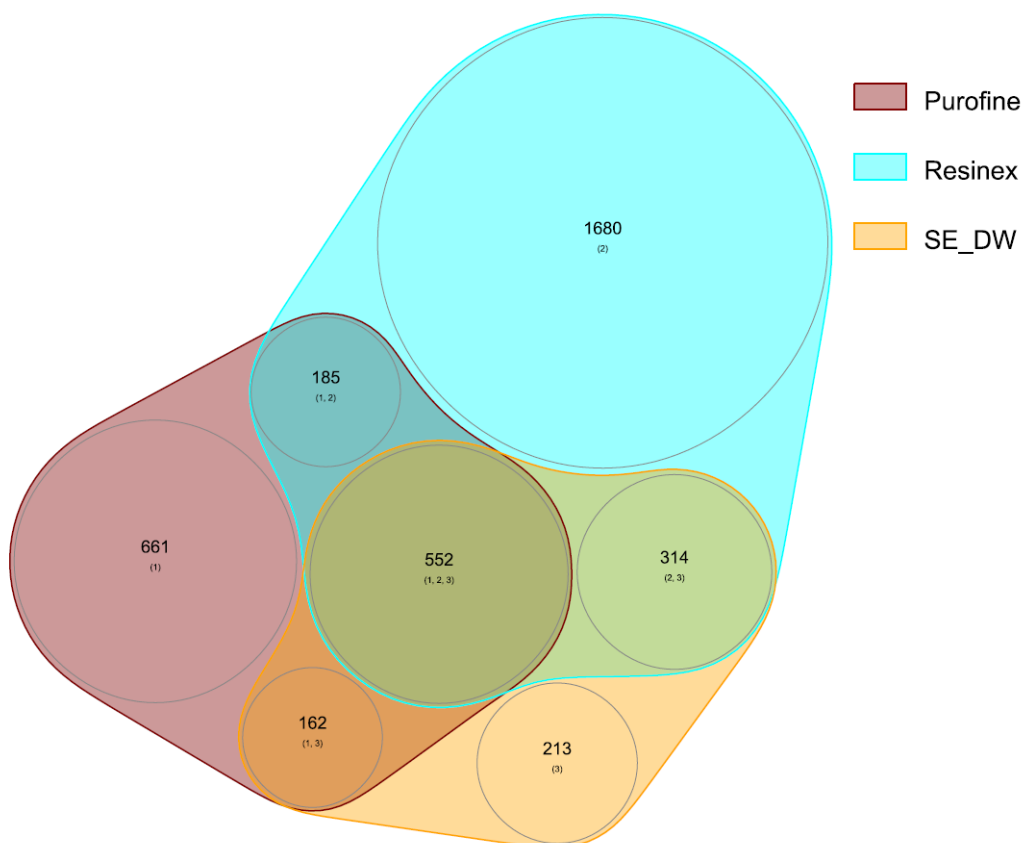
4.2.1 Delkonklusion

De specifikke analyser påviste afsmitning af NVOC, acetophenon, tributylamin, formaldehyd, dichlormethan, 1,2-dichlorethan og NDBA fra Resinex-resinen, afsmitning af NVOC og NDBA fra Purofine-resinen, samt afsmitning af NVOC, acetophenon, tributylamin, 1,2-dichlorethan og NDBA fra SE/DW-resinen. Ved fund var stoffet til stede i begge migrationsprøver (A og B) fra alle resiner. Afsmittende stoffer blev påvist i varierende koncentrationer, hvor den højeste koncentration blev

målt for tributylamin i prøver fra Resinex (770-850 µg/L) og den laveste koncentration blev målt for NDBA i prøver fra Purofine (4,0-14,1 ng/L). Ingen af de påviste stoffer var til stede i kontrolprøverne, men i én kontrolprøve blev NVOC målt over detektionsgrænsen på 0,1 mg/L. Overordnet er der afsmitning fra resinens funktionelle gruppe samt stoffer fra fremstilling af resinene og dennes receptur, herunder stoffer som nitrosaminer, der kan være dannet under selve fremstillingen.

4.3 Non-Target Screening (NTS)

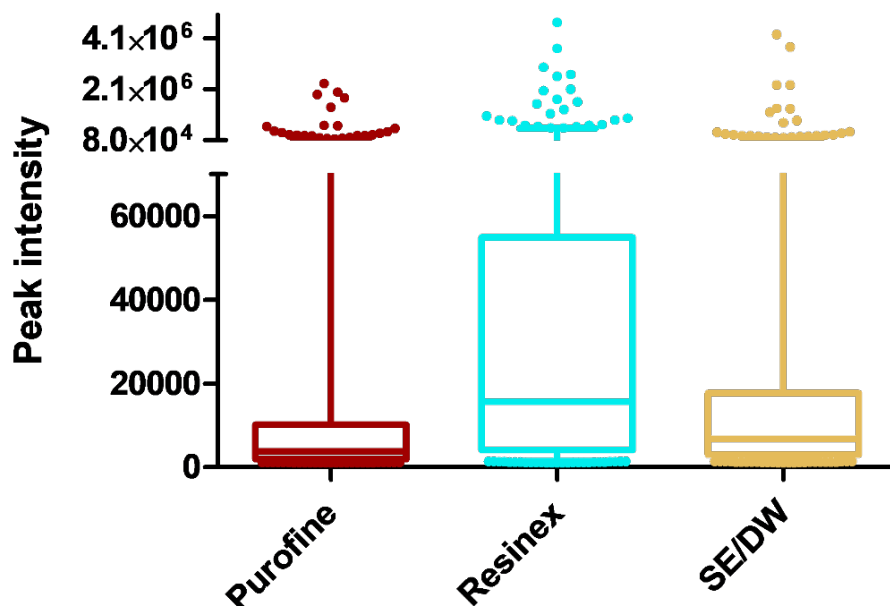
NTS-analyserne viste features fra migrationsprøverne, hvor intensiteten af signalet (peak) var over en threshold på 1000 i minimum én af prøverne fra resinene (se bilag F for alle data). En feature er en kromatografisk top (peak) ved en specifik retentionstid og masse. En feature kan være ét kemisk stof, men kan også være et fragment, så flere features tilsammen udgør et kemisk stof. Analyserne viste i alt 1008 features > 1000 i Purofine-prøver, hvoraf 661 var unikke (Figur 11). I alt blev 2179 features > 1000 fundet i Resinex-prøverne, hvoraf 1680 var unikke (Figur 11). I SE/DW-prøverne blev i alt fundet 689 features > 1000, hvoraf 213 var unikke (Figur 11). Der blev fundet 552 features, der var fælles for alle tre resinere (Figur 11).



Figur 11: Venn-diagram over features fundet ved Non-Target Screening af migrationsprøver fra ionbytteresiner: Purofine (rød (1)), Resinex (blå (2)) og SE/DW (gul (3)). Cirklerne viser unikke features (rød, blå, gul) samt features, der er fælles for resinerne indbyrdes og for alle tre resinere. Diagrammet viser features, hvor peakintensitet er målt over 1000 (med væskechromatografi) i minimum én af to prøver fra hver resin.

Migrationsprøverne for de tre resinere viste forskellig peakintensitet for de 552 identificerede fælles features (Figur 12). Migrationsprøver fra Resinex viste markant højere peakintensitet ved de 552 identificerede fælles features end for prøver fra SE/DW og Purofine resinene (Figur 12). Desuden

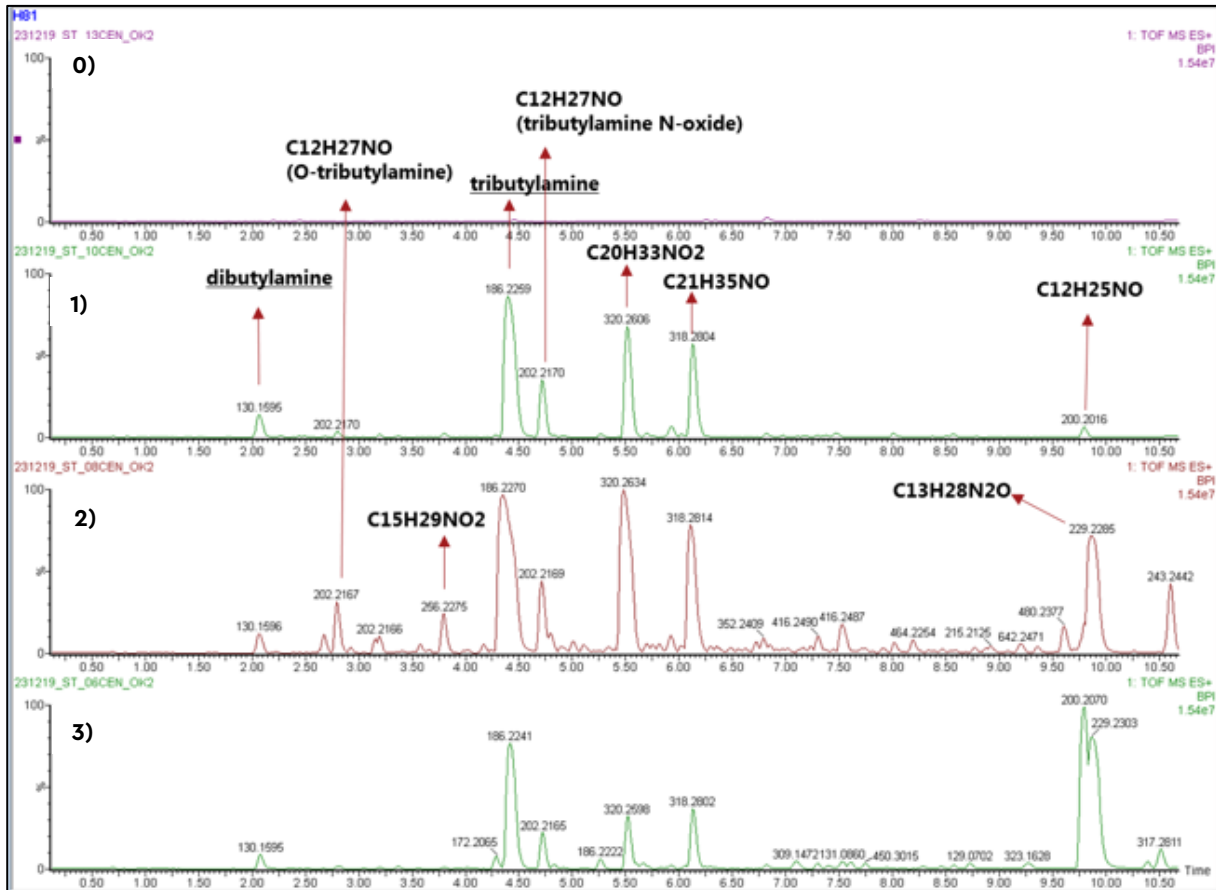
blev flest peaks med meget høj intensitet (signal $>10^4$) observeret for Resinex, dernæst SE/DW og Purofine (Figur 12).



Figur 12: Boksplot af peak intensitet (y-akse) for 552 fælles features fundet ved Non-Target Screening af migrationsprøver fra ionbytterresiner: Purofine (rød), Resinex (tyrkis) og SE/DW (gul). Boksene viser fordelingen (Q1, Q2, Q3) af peak intensiteten målt for de 552 fælles features ved positiv ioniseringstilstand samt optrædende features med særlig høj peak intensitet ($>8.0 \times 10^4$).

Peakintensiteten på de fælles features varierede mellem resinerne, men hovedparten af de observerede peaks med høj intensitet var fælles for alle resinerne (Figur 13). Det vil sige, at de unikke features for hvert resin ikke har høje intensiteter sammenlignet med de fælles features, og at der dermed ikke blev fundet features, der skiller sig markant ud resinerne imellem. Peaks for tributylamin ($m/z \approx 186,23$) og dibutylamin ($m/z \approx 130,16$) blev observeret i prøver fra alle tre resiner (Figur 13). Tilstedeværelsen af dibutylamin ($C_8H_{19}N$) og tributylamin ($C_{12}H_{27}N$), blev bekræftet med standarder. Dibutylamin kan være dannet af tributylamin, men kan også være en del af resinens receptur. Tributylamin er den funktionelle gruppe i Resinex resinen, og complex amino er funktionel gruppe i Purofine resinen. Den funktionelle gruppe i SE/DW er ukendt, men de detekterede peaks indikerer meget sammenlignelige karakteristika med særligt Resinex (Figur 13).

Størstedelen af de detekterede peaks med høj intensitet var relateret til tertiære aminforbindelser, der kan relateres til de funktionelle grupper i resinerne. Tertiære aminforbindelser er sensitive for in-source fragmentering, så den funktionelle gruppe fragmenterer i instrumentet, og en forbindelse detekteres dermed som flere fragmenter. Tertiære aminforbindelser kunne forklare 23% af summen af alle peak intensiteter for SE/DW, 34% for Resinex og 60% for Purofine. Uden baggrundsviden og standarder kan det dog være kompliceret at skelne mellem tertiære eller kvaternære aminer. En stor del af de detekterede tertiære aminforbindelser er relateret til tributylamin og optræder som afarter af sum-strukturformlen enten i form af fragment, oxidationsprodukt eller fragment med påsat en eller flere grupper. Tertiære aminforbindelser, der er relateret til kendte m/z -fragmenter af tributylamin, udgør 20%, 27% og 40% af summen af peakintensiteten for hhv. Purofine, Resinex og SE/DW.



Figur 13: Base peak (BPI) kromatogrammer (LC-MS) fra suspect screening i positiv ioniseringstilstand (ES+) fra Non-Target Screening af migrationsprøver fra ionbytterresiner: 1) SE/DW, 2) Resinex og 3) Purofine sammenlignet med 0) SPE kontrol.

Foruden fund relateret til tributylamin og tertiære aminforbindelser påviste NTS-analyserne fragmenter af styren ($m/z \approx 105,07$) fra alle tre resiner. Relativt til detekterede aminforbindelser var disse peaks af lav intensitet, men alle peaks var af intensitet >5000 . Styren kan ikke påvises som molekyle ved detektionsmetoden (LC-ESI-MS) anvendt ved NTS, da molekylet ikke ioniserer. Styren-fragmentet blev dog bekræftet ved tilstedeværelsen af mindre fragmenter relateret til det store styren-fragment. Styren er en monomer af polystyren, der danner skelet for ionbytterresinen, og det er muligt, at der kan være rester af styren fra polymer-fremstillingen tilbage i resinen.

Derudover blev N,N-dibutylformamid ($m/z \approx 158,15$) påvist for alle tre resiner med højeste peaks for Purofine og Resinex. N,N-dibutylformamid er meget ens i struktur med nitrosaminen NDBA, hvorfor standarder var nødvendig for validering af stoffet og afskrivning af nitrosamin-dannelse. NDBA-standard kan detekteres på instrumentet, men ikke påvises i migrationsprøverne med tydeligt signal (<2 gange højere end signal i blank prøve) med NTS.

Prøver fra alle tre resiner viste features beslægtet med phthalater. I prøver fra Resinex var der bekræftet (ved sammenligning med en standard) påvisning af monoethyl phthalate og dimethyl phthalate. Tilstedeværelsen af diethyl phthalat i prøver fra alle tre resiner blev forsøgt bekræftet med standard, men uden klare resultater. Phthalater anvendes bredt, og særligt med deres blødgørende funktion. Phthalater er ikke kemisk bundet i de materialer, de tilsættes, og kan derfor let udvaskes.

Ved negativ ioniseringstilstand blev der påvist pentasakkarider i prøver fra Purofine og SE/DW. De detekterede features er sandsynligvis fragmenter af hinanden, så precursor-molekylet (oprindelige molekyle) er endnu ukendt (evt. verbasose eller amolypectin). Sakkarider er ufarlige, men kan give anledning til bakterievækst og eftervækst i vandledninger, hvis de findes i drikkevandet. Fund af sakkarider var højest i Purofine-prøver, hvor signalet havde omtrent samme intensitet i begge prøver. Sukkerstofferne fra Purofine kan forklare en andel af den målte NVOC, som ikke kunne forklares ved de specifikke analyser. Sakkariderne kan være en del af resinernes receptur.

NTS viste imidlertid også en lang række features, der ikke kunne identificeres. Der er behov for mere viden om stoffernes struktur for at specificere karakteristika og identitet af de fundne features.

4.3.1 Delkonklusion

Der var flest unikke features i prøver fra Resinex, dernæst fra Purofine og SE/DW. Der blev fundet 552 fælles features for de tre resiner, med de højeste peak-intensitet i prøver fra Resinex, dernæst SE/DW og Purofine.

De features, der havde højest peak-intensitet, var til stede i prøver fra alle tre resiner. Størstedelen af alle høje peaks var relateret til tributylamin eller tertiære aminforbindelser. Der detekteres flere features i form af fragmenter, der er svære at skelne fra hinanden. Uden baggrund for, hvilke stoffer der ledes efter, er identifikation af precursor-molekylet vanskelig.

Ud over aminforbindelser indikerede NTS migration af styren og N,N-dibutylformamid fra alle tre resiner samt phthalater fra Resinex. NTS viste desuden fund af pentasakkarider fra Purofine og SE/DW, som ikke i sig selv er farlige, men som kan give anledning til bakterievækst.

4.4 Sammenligning mellem specifikke og NTS-analyser

Non-Target Screening supplerede de specifikke analyser med fund af en række features, der både understøttede fundene i de specifikke analyser og indikerede flere afsmittende stoffer end de, der i forvejen var kendte eller mistanke om (Tabel 8).

De primære fund ved NTS var tributylamin samt fragmenter af tributylamin og andre aminforbindelser. Dette svarer til påvisning med specifikke analyser af tributylamin for både Resinex og SE/DW men ikke for Purofine, hvor der blev detekteret høje peaks i NTS, selv om de specifikke analyser ikke påviste stoffet (Tabel 8). De specifikke analyser for tributylamin havde en relativt høj detektionsgrænse (detection limit, DL) (100 µg/L), så stoffet kan forekomme i koncentrationer under denne grænse uden at blive detekteret med de specifikke analyser. Den funktionelle gruppe i Resinex er tributylamin, hvilket meget vel kan forklare de høje koncentrationer af dette stof (670-750 µg/L) målt i de specifikke analyser, samt den tydelige tilstedeværelse ved NTS. De højere koncentrationer, der blev målt for tributylamin i SE/DW (50-120 µg/L), kan skyldes, at den funktionelle gruppe i denne resin også er tributylamin. Den funktionelle gruppe i Purofine er 'complex amino', som kan være tributylamin, men også andre aminforbindelser eller en kombination af aminforbindelser. De specifikke analyser påviste ikke afgivelse af tributylamin fra Purofine, men NTS-resultaterne detekterede de samme amin-fragmenter i prøver fra Purofine som fra Resinex og SE/DW, nogle dog med lavere intensitet (Tabel 8). På grund af den større kompleksitet i den funktionelle gruppe i Purofine kan det være vanskeligere at etablere specifikke analyser for afsmittning herfra.

Fragmenter af styren blev påvist ved NTS for alle tre resiner, men ikke ved specifikke analyser (Tabel 8), hvor der blev analyseret med en detektionsgrænse på 0,25 µg/L. I tidligere analyser er migration af styren undersøgt med en detektionsgrænse på 0,3 µg/L uden fund, på 0,02 µg/L med fund, og på 0,01 µg/L uden fund. Da NTS-resultaterne indikerer stoffets tilstedeværelse efter 2. migrationsperiode (hvor koncentrationerne forventes at være højere end efter en yderligere



Tabel 8: Sammenligning af resultater fra specifikke analyser (specifik) og Non-Target Screening (NTS) af migrationsprøver fra ionbytterresiner

Fundne stoffer/analyse	Kontrol		Resinex PFCR-1		Purofine PFA694E		SE/DW	
	Specifik	NTS	Specifik	NTS	Specifik	NTS	Specifik	NTS
NVOC	+	n.a	+	n.a	+	n.a	+	n.a
Formaldehyd	<	n.a	+	n.a	<	n.a	<	n.a
Dichlormethan	<	n.a	+	n.a	<	n.a	<	n.a
1,2-dichlorethan	<	n.a	+	n.a	<	n.a	+	n.a
Acetophenon	<	<	+	<	<	<	+	<
Styren (styren-fragmenter)	<	<	<	+	<	+	<	+
N-Nitrosodibutylamin (NDBA)	<	<	+	<	+	<	+	<
Dibutylamin (C ₈ H ₁₉ N)	-	<	-	+	-	+	-	+
Tributylamin (C ₁₂ H ₂₇ N)	<	<	+	++	-	++	+	++
<i>Tributylamin fragmenter:</i>								
C ₆ H ₁₃ N	-	<	-	+	-	+	-	+
C ₇ H ₉ NO	-	<	-	++	-	+	-	++
C ₁₂ H ₂₅ N	-	<	-	+	-	+	-	+
C ₁₂ H ₂₅ NO	-	<	-	+	-	+	-	+
C ₁₂ H ₂₇ NO (O- tributylamin/tributylamin N- oxide)	-	<	-	++	-	++	-	++
<i>Øvrige tertiære aminforbindelser/fragmenter:</i>								
C ₁₁ H ₂₆ N	-	<	-	+	-	+	-	+
C ₂₀ H ₃₃ NO ₂	-	<	-	++	-	++	-	++
C ₂₁ H ₃₅ NO	-	<	-	++	-	+	-	++
C ₆ H ₁₃ N	-	<	-	+	-	+	-	+
C ₆ H ₈ O	-	<	-	+	-	+	-	+
Tetraethylammonium (fragment)	-	<	-	+	-	+	-	+
<i>Andet</i>								
N,N-Dibutylformamid	-	<	-	+	-	+	-	+
Monoethyl phthalat	-	<	-	+	-	-	-	-
Diethyl phthalat	-	<	-	+	-	-	-	-
Pentasakkarider	-	<	-	-	-	+	-	+
Ikke definerede fragmenter	-	<	-	++	-	++	-	++
- = Ikke analyseret, n.a.= Ikke tilgængelig med analysemetoden, < = Mindre end detektionsgrænse/ikke detekteret, + = Fund, ++ = Fund med høj peakintensitet (signal >10 ⁶)								

migrationsperiode), er det muligt, at der med en højere følsomhed af den specifikke analyse kunne være påvist migration af styren efter 3. periode. Dog påvises styren ikke som monomer, da detektion ved NTS er afhængig af, at stoffet kan ionisere. De påviste fragmenter af styren udviste ikke høj peak-intensitet i NTS sammenlignet med de øvrige features, hvorfor det er muligt, at styren er udvasket allerede efter 2. migrationsperiode. Påvisning af styren-fragmenter ved NTS giver indikation af afsmitning af styren, men med resultaterne fra både specifikke og NTS-analyser kan kræves yderligere verifikation af styren.

Flygtige stoffer kan ikke detekteres med den anvendte NTS, hvorfor fund af formaldehyd (Resinex) og chlorerede alifater (Resinex og SE/DW) ved specifik analyse ikke kan understøttes af NTS. De specifikke analyser viste også migration af acetophenon fra Resinex og SE/DW samt NDBA fra alle tre resiner. Ingen af de to stoffer blev fundet ved NTS. De specifikke analyser for acetophenon blev udført med høj følsomhed (DL på 0,05 µg/L), og stoffet er tidligere påvist ved både test og ved brug.

NDBA blev påvist med specifikke analyser efter 3. periode, men ikke ved NTS (bekræftet med standard) efter 2. periode. Ved NTS blev NDBA-lignede fragmenter i prøven detekteret ved en lidt anderledes detektionstid end ved NDBA-standard. Efter henvendelse til Eurofins har de krydstjekket resultaterne og oplyst de anvendte retentionstider, hvilket bekræfter målingerne af NDBA i prøverne.

NTS-analyserne viste imidlertid også afsmitning af N,N-dibutylformamid, phthalater og sukkerstoffer, som ikke indgik i analyseprogrammet med specifikke analyser. Der kan dog være brug for yderligere bekræftelse med standarder, før konkret viden om disse stoffer kan implementeres i specifikke analyser. Det samme gælder for en lang række features, der blev detekteret ved høje peakintensiteter, men ikke blev identificeret (ukendte).

4.5 Afsmitning fra resiner og regulering (kvalitetskrav)

Migrationsforsøgene er udført som batchtest med en øget kontakttid (60 min.), som er meget længere end i fuldskaladrift i kolonner (3-5 min.), og således udgør et worst case scenarie. Resultaterne siger derfor noget om, hvilke stoffer der kan afgives fra resinerne, når de tages i brug – og dermed hvilke stoffer, det vil være relevant at analysere for – især under opstart og indkøring, men forsøgene siger ikke noget om kvaliteten af drikkevandet efter længere tids drift.

På trods af iblødsætning og skylning af resinerne inden brug, var der afsmitning både efter 2. og 3. migrationsperiode. For størstedelen af de påviste stoffer er der ikke kvalitetskrav til drikkevand i drikkevandsbekendtgørelsen (BEK 810 af 18/06/2024) (Drikkevandsbekendtgørelsen, 2024). Kvalitetskravet for NVOC er 4 mg/L, og 1 µg/L for hhv. dichlormethan og 1,2-dichlorethan (BEK 810 af 18/06/2024). Batchforsøget viste afsmitning af 1,2-dichlorethan i begge prøver fra Resinex i koncentrationer fem gange højere (4,8-5,1 µg/L) end kvalitetskravet til drikkevand ved en kontakttid, der er mere end 10 gange højere end ved fuldskalaapplikation. Den europæiske positivliste (Annex 1 til Direktiv (EU) 2020/2184 (Document C(2024)237) under udarbejdelse) over stoffer til fremstilling af materialer i kontakt med drikkevand (Europa Kommissionen, 2024) omfatter kvalitetskrav til formaldehyd, og anfører en maksimalt tolerabel koncentration ved vandhanen på 750 µg/L. Denne værdi overskrides ikke, trods høje koncentrationer for begge prøver fra Resinex. Dog foreskriver artikel 12 i Drikkevandsdirektivet (Direktiv (EU) 2020/2184, 2020), der omfatter vandbehandlingskemikalier og resiner, at vandbehandlingen ikke må afgive farve eller lugt til vandet, hvilket Resinex ikke imødekommer, da der både blev afgivet kraftig lugt og farve til vandet. Der er ikke identificeret kvalitetskrav for acetophenon eller tributylamin i hverken nationale eller internationale standarder eller godkendelsesordninger.

Afsmitning af tributylamin blev bekræftet ved både specifikke og NTS -analyser, hvilket indikerer, at der kan være tilsat overskud af funktionelle grupper i produktionen for særligt Resinex og SE/DW resinerne. De funktionelle grupper kan være udgangspunkt for dannelse af nitrosaminer, der blev målt i alle tre resiner (4-70 ng/L) ved specifik analyse. US EPA DWSHA, 2018, angiver en estimeret livslang cancer risiko på 1 ud af 10.000 ved en koncentration på 70 ng/L N-nitrosodimethylamin (NDMA) i drikkevand (United States Environmental Protection Agency, 2018). Der angives ikke kvalitetskrav for andre nitroforbindelser såsom NDBA. Nitrosaminer kan dannes så længe resinen afsmitter aminforbindelser, der er precursere til nitrosaminer. NTS-analysen viste også afsmitning af styren og phthalater. Phthalater er uønskede i drikkevandsbehandling på grund af hormonforstyrrende og miljøskadelige effekter (ECHA, u.å.), men er ikke reguleret i drikkevandsbekendtgørelsen (BEK 810 af 18/06/2024). Styren er heller ikke reguleret i drikkevandsbekendtgørelsen (BEK 810 af 18/06/2024) eller anden EU-lovgivning.

Overordnet viste både specifikke analyser og NTS, at afsmitning var størst fra Resinex, dernæst fra SE/DW og mindst fra Purofine (Tabel 8). Under forbehandling blev Resinex skyllet med lavere flow og total volumen end forskrevet af producenten. Den manglende gennemskylning kan være årsag til den høje afsmitning fra resinen, da manglende skylning før brug kan øge migration af stoffer til prøvevandet ved opstart. Dog observeredes så høje koncentrationer af stoffer i Resinex-prøver, at afvigelse fra producentens forskrift i forbehandlingen næppe kan forklare den totale afsmitning.

Resultaterne understreger vigtigheden af gennemskylning af resinerne inden brug. Desuden bør niveauet af afsmitning fra resinen være aftaget markant under indkøring i drikkevandsbehandling – før overgang til drift. Under drift bør drikkevandskvaliteten overvåges. Viden om afsmitning genereret i dette batchforsøg kan bruges til at målrette et analyseprogram mod indkøring af ionbytterresiner til PFAS-fjernelse i drikkevandsbehandling.

5 Erfaring fra andre afsmitningsundersøgelser

Som en del af introduktionen af ionbytterresiner til PFAS-fjernelse i dansk vandbehandling har andre undersøgelser for at evaluere afsmitning fra resinerne fundet sted sideløbende med dette projekt. Der er blandt andet blevet udført migrationstest og analyser på indkøring og drift på vandværker.

5.1 Migrationstest, Region Hovedstaden

Region Hovedstaden har fået undersøgt afsmitning fra Purofine PFA694E resin til PFAS-fjernelse hos Teknologisk Institut på baggrund af testprogrammet udviklet af DHI. DHI ledte undersøgelsen på vegne af Region Hovedstaden. Ved metode EN 12873-3:2019 blev Purofine resinen testet for afsmitning af totalt organisk kulstof (TOC), phenoler (sum), PAH (16 EPA), PAA, chlorerede alifater, nitrosaminer samt en række andre stoffer, heriblandt tre af de fire fortrolige stoffer (benævnt "confidential substance 2, 3, 4"). (Region Hovedstaden, 2024). Metoden var baseret på kolonnetest, hvor der i migrationstesten blev anvendt 2 L resin pr. kolonne og et flow på $5 \pm 0,25$ bed volume/time. Kolonnerne var i øvrigt beklædt med metalfolie for at beskytte mod lys. Analyser blev foretaget efter 3. migrationsperiode, hvor der blev målt afsmitning af TOC (VOC + NVOC) på 3,9 mg/L og acetophenon på 1,11 µg/L. Der blev dog også målt acetophenon på 1,06 µg/L i kontrolprøven og dermed blev prøvens koncentration korrigeret til 0,05 µg/L. De øvrige analyser var under detektionsgrænsen. I denne migrationstest blev tributylamin eller andre aminforbindelser (foruden PAA) ikke udvalgt til analyse. Tilstedeværelsen af tributylamin og aminfragmenter i Purofine-prøver fundet ved NTS i nærværende forsøg kan derfor ikke bekræftes ved Region Hovedstadens migrationsundersøgelse af Purofine.

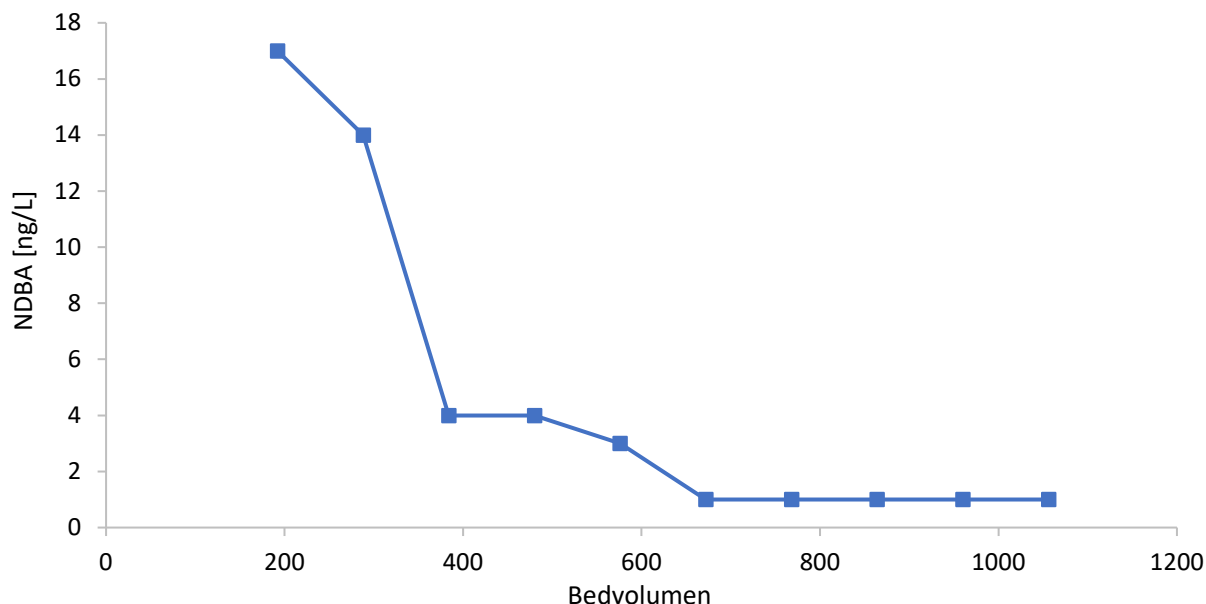
Efterfølgende analyserede Teknologisk Institut TOC-indholdet i migrationsvandet ved GC-MS-screening. Der blev fundet to stoffer: 1,3-dimethoxypropylbenzene (1100 µg/l) og (Z)-4-phenyl-3-

butene-1,2,3-triol (1900 µg/l). Ud fra Miljøstyrelsens retningslinjer har DHI foreslået et uofficielt drikkevandskriterium på 100 µg/l for summen af de to stoffer.

5.2 Testanlæg og indkøring på Tune Vandværk, Greve Kommune

Greve kommune undersøgte fjernelse af PFAS med SE/DW resin i et testanlæg til behandling af vand fra boring 4 (DGU nr. 206.934), der er forurenset med PFAS. Formålet var også at undersøge og dokumentere eventuelt afsmitning fra resin til drikkevand, samt om denne i så fald var blivende eller aftagende. Testanlægget repræsenterede en nedskalering, hvor 6 timers flow på resin (240 L/t) svarede til ca. ét døgn drift af fuldskaalanlæg på Tune Vandværk ved max flow. Resinens kapacitet var 15 L, hvormed 16 bed volumes (BV) blev kørt igennem resin pr. time, og kontakttiden mellem resin og vand var 3,75 min (se Bilag G for testprotokol). Før forsøgets start blev 192 BV vand kørt igennem kolonnen (12 timers flow), og der blev udtaget første prøve. Derefter der blev udtaget yderligere én prøve hver 6. time til i alt fem prøver svarende til 480 BV (576 inkl. opstart) BV igennem resin (se analyse 1 til 5 i testskema i bilag G). Herefter var der en periode på ca. 2 måneder uden drift. I perioden med driftsstop stod der vand i kolonnen, og 30 L vand blev kasseret fra kolonnen før forsøget blev genoptaget. Da anlægget herefter havde driftet i 6 timer, blev endnu en prøve udtaget. Dette blev gentaget til i alt fem prøver svarende til yderligere 480 BV flow igennem resin og i alt 1056 BV flow igennem (se analyse 6 til 10 i testskema i bilag G) (Peter Hegel, personlig kommunikation, 31. juli 2024).

Der blev undersøgt for afsmitning af nitrosaminer (8) og chlorerede alifater (4) i prøve 1-6 og alene for nitrosaminer (8) i prøve 7-10. I prøve 6 (den første efter en driftspause) blev der undersøgt for afsmitning af yderligere en række af stoffer (aromatiske kulbrinter, PAH, blødgørere, aldehyder og phenoler) og NVOC. NDBA blev som det eneste stof påvist i analyse 1-5 (Figur 14), hvorimod der ikke blev påvist nogen stoffer i prøve 6-10. Dog blev der målt afsmitning af NVOC i prøve 6. Ved første prøvetagning (192 BV) blev NDBA målt til 17 ng/L, hvorefter koncentrationen faldt med antal



Figur 14: Målt afsmitning (ng/L) af N-nitrosodibutylamin (NDBA) som funktion af gennemskylning af resin (bedvolumes) i testforsøg med SE/DW resin udført af Greve Kommune. Fem punkter er under detektionsgrænsen på 1 ng/L. Data modtaget fra Peter Hegel, Greve Kommune.

gennemskylninger i de første fem prøvetagninger (Figur 14). Ved 6. prøvetagning (42 timer drift, 672 BV) var indholdet af NDBA under detektionsgrænsen på 1 ng/L og blev derfor anset som skyllet ud (Figur 14). Efter testforsøget blev resin-anlægget testet i fuldskala på Tune Vandværk (Se bilag H for testskema og resultater). Ved opstart af kolonnen (0 BV flow igennem) blev der udtaget en prøve på hovedanlægget efter 1. filter og en efter 2. filter, der viste hhv. 12 ng/L og 10 ng/L NDBA. Efter fem dages drift og 280 BVs flow igennem kolonnen, blev udtaget endnu en prøve efter filter 2, der viste 5 ng/l NDBA. Efter 4086 BVs flow igennem kolonnen blev der udtaget yderligere en kontrolprøve ved afgang vandværk efter PFAS-anlægget, hvor koncentrationen af NDBA var under detektionsgrænsen på 1 ng/L. Ved analysen udført ved opstart (0 BVs) blev der desuden målt 0,011 µg/l 4-nitrophenol og 0,4 mg/l NVOC efter 2. filter. Disse blev ikke analyseret ved de øvrige prøvetagninger (Peter Hegel, personlig kommunikation, 11. september 2024).

5.3 Indkøring på Fanø Vandværk, Silhorko

SE/DW-resinen driftes på Fanø Vandværk, hvor der løbende har været kontrol med indholdet af nitrosaminer i drikkevandet både før og efter ionbytter samt efter UV. Driftskontrol af vandkvaliteten på Fanø Vandværk (1. før ionbytter, 2. efter ionbytter og 3. efter ionbytter og UV) viste NDBA-koncentrationer under detektionsgrænsen på 1 ng/L.

6 Forslag til analyseprogram til overvågning af drikkevandskvaliteten ved opstart og indkøring af ionbytter-resiner til PFAS-fjernelse

Det anvendte analyseprogram til migrationsforsøget tog udgangspunkt i et testprogram udfærdiget af DHI baseret på Purofines receptur og tidligere påviste stoffer ved test/brug af nogle resiner. De specifikke analyser påviste migration af fem af de mistænkte eller tidligere påviste stoffer/stofgrupper samt organisk stof (Tabel 9) og NTS bekræftede migration af to af de mistænkte eller tidligere påviste stoffer (Tabel 9).

NTS-analyserne viste desuden afsmitning af en række både uidentificerede og identificerede stoffer/features – heriblandt N,N-dibutylformamid, phthalater og penta/oligosakkarider. På grund af de hormonforstyrrende effekter af phthalater bør specifikke analyser for denne gruppe indgå i et fremtidigt analyseprogram. Der vil dog være behov for uddybende undersøgelse af afsmitning af phthalater, før resultaterne i nærværende forsøg kan danne baggrund for at udvælge specifikke phthalater til analyse. Sukkerstoffer giver risiko for bakterievækst og eftervækst i distributionsnettet. Risiko for bakterievækst kan undersøges ved analyse for assimilerbart organisk kulstof (AOC), der er den kulstoffraktion, der anvendes til mikrobiel vækst.

Med udgangspunkt i det oprindelige analyseprogram og fund ved specifikke og NTS-analyser, foreslås et analyseprogram til overvågning af drikkevandskvaliteten ved indkøring af ionbytterresiner som Resinex, Purofine og SE/DW til PFAS-fjernelse (Tabel 10). Udvælges og anvendes en ionbytterresin med markant andre karakteristika end de undersøgte (Resinex, Purofine, SE/DW), bør et analyse- og overvågnings-program ligeledes tage udgangspunkt i den udvalgte resins receptur og fremstillingsmetode. Dette gælder særligt de funktionelle grupper (og stoffer afledte heraf), polymermatricen samt relevante hjælpestoffer til fremstilling af resinen, der kan optræde som urenheder og afsmitte til vandet.



Tabel 9: Sammenligning af analyseprogrammer som grundlag for forslag af fremtidigt analyseprogram. Tabellen omfatter analyseprogrammer for migrationsforsøget kombineret med fund ved specifikke analyser, Non-Target Screening og kvalitetskrav til drikkevand.

Parametre	Base- ret på recep- tur *	Tidligere påvist i test/brug	Påvist ved NTS	Påvist ved specifikke analyser	Regulering ¹⁾	Forslag til analyseprogram
Stofgrupper:						
NVOC	-	X	-	X	4 mg/L	X
Phenoler ²⁾	X	X	-	-	n.a.	X (Sum)
PAH'er ³⁾	X	-	-	-	n.a.	-
PAA ⁴⁾	X	n.a.	-	-	n.a.	-
Nitrosaminer ⁵⁾	X	-	-	X	n.a.	X
Chlorerede alifater ⁶⁾	X	X	-	X	Vinylchlorid: 0,5 µg/L Øvrige: 1 µg/L (3 µg/L sum)	X
Specifikke stoffer:						
4-nitrophenol	X	X	-	-	0,1 µg/L	X
4-butoxyphenol	X	-	n.a.	n.a.	n.a.	-
4-methylphenol (p-cresol)	X	X	-	-	n.a.	Evt.
Acetophenon	X	X	-	X	n.a.	X
Benzophenon	X	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	-
5-methyl-2-hexanon	X	-	n.a.	n.a.	n.a.	-
Styren	X	X	(X)	-	n.a.	X
Tributylamin	X	-	X	X	n.a.	X
Benzyl_alkohol	-	X	-	-	n.a.	-
Diethylphtalat	-	X	-	-	n.a.	Evt.
Divinylbenzen (ortho)	X	n.a.	-	-	n.a.	-
Formaldehyd	X	n.a.	-	X	n.a.	X
MTBE	X	-	-	-	n.a.	-
Naphthalen	-	X	-	-	n.a.	X
Benzen	X	-	-	-	1 µg/L	-
X = Ja, - = Nej, n.a. = Ikke undersøgt/ingen regulering						

* Testprogram udfærdiget af DHI til afsmitningsundersøgelse af Amberlite PSR2 og Purofine PFA694E baseret på resinens receptur

1) BEK 810 af 18/06/2024

2) Phenoler (17) analyseret: 4-nitrophenol, p-cresol, m-cresol, o-cresol, 2-phenylphenol, 4-chloro-3-methylphenol, 2,6-dimethylphenol, 3,5-dimethylphenol, 2,3-dimethylphenol, 2,3,5-trimethylphenol, 2,5-dimethylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-ethylphenol, 4-bromo-2,6-dichlorophenol, 4-nonylphenol, nonylphenol (T), 4-octylphenol, 4-tert-octylphenol

3) PAH'er (15) analyseret: Naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Phenantrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Benz(a)anthracene, Crysene, Benz(b+k)fluoranthene, Benz(a)pyrene, Dibenzo[a,h]anthracene, Benzo[ghi]perylene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene

4) PAA (18) analyseret: 2,4-diaminotoluene, 2-methoxyaniline, Aniline, 4-aminophenyl Ether, 4,4-methylenedianiline, Benzidine, o-toluidine, 2-Methoxy-5-methylaniline, 4-chloroaniline, 3,3-dimethoxybenzidine, 4,4-thiodianiline, 2,6-dimethylaniline, 2-Naphtylamine, 4-aminobiphenyl, 4-chloro-2-methylaniline, p-phenylazoaniline, 3,3-dichlorobenzidine, 4,4-methylene-bis-chloroaniline

5) Nitrosaminer (8) analyseret: NDMA, NMEA, NDEA, NDPA, NDBA, NPIP, NPYR, NMOR

6) Chlorerede alifater (4) analyseret: Chlorethan, 1,2-dichlorethan, dichlormethan, vinylchlorid

Tabel 10: Forslag til analyseprogram til overvågning af drikkevandskvaliteten ved opstart og indkøring og af ionbytterresiner til PFAS-fjernelse i drikkevandsproduktion, baseret på analyse for specifikke stoffer.

Anbefalet Detektionsgrænse*	
Stofgrupper	
NVOC	n.a. (0,1 mg/L)
AOC/mikrobiologisk eftervækst ¹⁾	n.a.
Nitrosaminer ²⁾	≤1 ng/L
Chlorerede alifater ³⁾	≤0,02 µg/L
Alkylaminer ⁴⁾	n.a.
Phthalater fx mono- og diethylphthalat	n.a.
Specifikke stoffer	
Acetophenon	≤0,05 µg/L
Styren	≤0,01 µg/L
Tributylamin	≤25 µg/L
Formaldehyd	≤2 µg/L
Naphtalen	≤0,25 µg/L
N,N-dibutylformamid	n.a.

1) Er ikke undersøgt, men relevant hvis NVOC-analysen indikerer afgivelse af organisk stof, som ikke kan forklares med de påviste stoffer

2) Nitrosaminer: NDMA, NMEA, NDEA, NDPA, NDBA, NPIP, NPYR, NMOR

3) Chlorerede alifater: Chlorethan, 1,2-dichlorethan, dichlormethan, vinylchlorid

4) Der bør udføres en vurdering af, hvilke alkylaminer der kan afledes fra den specifikke resins funktionelle gruppe.

For resiner sammenlignelig med Resinex er relevante afledte fx dibutylamin, tripropylamin.

*Angivet af DHI i analyseprogram for Amberlite og Purofine. n.a.= ingen anbefalet værdi

7 Konklusion

Formålet med denne undersøgelse var at undersøge for afsmitning fra tre ionbytterresiner (Resinex PFCR-1, Purofine PFA694E og SE/DW) til PFAS-fjernelse på det danske marked. Det blev udført ved migrationstest i batchforsøg efter amerikansk godkendelsesordning (NSF/ANSI 61). Disse tests er baseret på et princip om, at når resinerne er forbehandlet efter leverandørens forskrift for ibrugtagning af resinerne, suspenderes de i vand i migrationsperioder på 60 minutter, hvorefter vandet udskiftes. Der blev prøvetaget til Non-Target Screening (NTS) efter 2. migrationsperiode og til specifikke analyser efter 3. migrationsperiode. Der blev anvendt et analyseprogram, der var udviklet på baggrund af informationer fra tidligere analyser ved test/brug, samt et analyseprogram udarbejdet på baggrund af resinens receptur.

Undersøgelsen påviste migration fra alle tre resiner. Der blev i alt påvist afsmitning af acetophenon, dibutylamin, tributylamin, tertiære aminforbindelser/fragmenter, O-tributylamin / tributylamin-N-oxid, N-nitrosodibutylamine (NDBA), N,N-dibutylformamid, formaldehyd, dichlormethan, 1,2-dichlorethan, styren (fragmenter), monoethyl phthalat og diethyl phthalat, pentasakkarider samt NVOC. De specifikke analyser viste tydelige fund, hvor de migrerende stoffer blev påvist i betydelige koncentrationer. Analyserne viste god overensstemmelse mellem duplikaterne og uden fund i kontrolprøver. Størstedelen (65) af de 72 stoffer, der blev analyseret for med specifikke analyser, blev derimod ikke påvist.

Udover at bekræfte fundet af tributylamin ved kvantitative, specifikke analyser, påviste Non-Target Screeningen en række stoffer, som ikke blev påvist med de specifikke analyser: dibutylamin, tertiære aminforbindelser/fragmenter, O-tributylamin/tributylamin-N-oxid, styren-fragmenter, N,N-dibutylformamid, monoethyl phthalat og diethylphthalat, samt pentasakkarider og en række ikke-

karakteriserede features. De fleste af disse stoffer var ikke omfattet af måleprogrammet for specifikke analyser, så på denne måde bidrog Non-Target Screening til påvisning af stoffer, som det med den forudgående viden ikke kunne forudses.

Alle resinerne afgav dibutylamin, tributylamin eller fragmenter heraf, tertiære aminforbindelser/fragmenter, O-tributylamin/tributylamin-N-oxid, NDBA, styren-fragmenter samt NVOC. Derudover var der forskellig migration fra de forskellige resiner, og de specifikke analyser viste størst migration fra Resinex, dernæst SE/DW og Purofine. Udover de stoffer, som alle resinerne afgav, blev der desuden afgivet acetophenon, formaldehyd, dichlormethan, 1,2-dichlorethan samt monoethyl phthalat og diethyl phthalat fra Resinex; og acetophenon, 1,2-dichlorethan samt pentasakkarider fra SE/DW. Migrationen var mindst fra Purofine både i antal stoffer og koncentration, og baseret på de specifikke analyser blev der kun påvist afsmitning af NDBA og NVOC. NVOC-koncentrationen var imidlertid på samme niveau som fx Resinex, hvilket ikke kunne forklares med kulstofindholdet i de påviste stoffer. Non-Target Screeningen påviste imidlertid afgivelse af en række sukkerstoffer (fx pentasakkarider) og tributylamin, samt fragmenter herfra, som kunne forklare den tilsyneladende forskel. Non-Target Screeningen viste flest unikke features (1680) for Resinex, dernæst Purofine (661) og SE/DW (213). Der blev fundet 552 fælles features for de tre resiner, hvor den højeste peakintensitet blev fundet i prøver fra Resinex, dernæst fra SE/DW og Purofine.

De betydelige fund af tributylamin og aminforbindelser viste afsmitning fra resinernes funktionelle grupper. Fund af styren-fragmenter indikerede afsmitning fra fremstilling af polymermatricen til resinens skelet, og de øvrige fundne stoffer kan stamme fra elementer til fremstillingen af resinene – eller være nedbrydningsprodukter fra disse elementer. Der kan også være tale om hjælpestoffer benyttet under fremstillingen.

De højeste koncentrationer blev målt for tributylamin i prøver fra Resinex (670-750 µg/L) og SE/DW (50-120 µg/L), samt for formaldehyd i prøver fra Resinex (322-443 µg/L). I prøver fra Resinex blev 1,2-dichlorethan påvist i koncentrationer over kvalitetskrav til drikkevand (BEK 1023 af 29/06/2023). Nitrosaminer som N-nitrosodibutylamin (NDBA) blev påvist i koncentrationer på 4-70 ng/L, men der foreligger ikke egentlige grænseværdier for dette stof. Nitrosaminer betragtes generelt som carcinogene, og for et lignende stof (N-nitrosodimethylamin (NDMA)) angives en estimeret livslang cancerisiko på 1 ud af 10.000 ved en 70 ng/L i drikkevand.

Undersøgelsen blev udført som en standardiseret batchtest, der repræsenterer et worst case scenarium med nye resiner og meget længere kontakttid end under normal drift. Formålet var at identificere stoffer, der afgives fra resinerne, med henblik på at etablere et analyseprogram til overvågning af drikkevandskvalitet ved opstart og indkøring af disse resiner. De målte koncentrationer afspejler således ikke en normal driftssituation. På baggrund af undersøgelsen blev der opstillet et forslag til analyseprogram til opstart og indkøring af resiner til PFAS-fjernelse.

Danske erfaringer med etablering og indkøring af resiner til PFAS-fjernelse viste ligeledes fund af acetophenon og NDBA – men der har ikke nødvendigvis været analyseret for alle de stoffer, som denne undersøgelse har påvist. Generelt viste erfaringerne, at efter forbehandlingen faldt koncentrationen af disse stoffer. Disse erfaringer understøttede nødvendigheden af at monitorere vandkvaliteten efter behandling med resinerne, også efter forbehandlingen af resinerne.

8 Referencer

- Ashworth, I. W., Curran, T., Dirat, O., Zheng, J., Whiting, M., & Lee, D. (2023). A Consideration of the Extent That Tertiary Amines Can Form N-Nitroso Dialkylamines in Pharmaceutical Products. *Organic Process Research & Development*, 27(10), 1714–1718.
<https://doi.org/10.1021/acs.oprd.3c00073>
- Bang-Lauritsen, L. F. S., & Larsen, H. L. (2020). *Nitrosaminurenheder i lægemidler*. Sundhedsstyrelsen.
<http://www.sst.dk/da/udgivelser/2020/Rationel-Farmakoterapi-3-2020/Nitrosaminurenheder-i-lægemidler>
- Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg, BEK nr 810 af 18/06/2024 (2024).
<https://www.retsinformation.dk/eli/lta/2024/810>
- Botta, D., & Mantica, E. (1999). Micropollutants migration from ion-exchange resins into water. *Water Research*, 33(4), 1054–1064. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00299-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00299-1)
- Boyer, T. H., Fang, Y., Ellis, A., Dietz, R., Choi, Y. J., Schaefer, C. E., Higgins, C. P., & Strathmann, T. J. (2021). Anion exchange resin removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from impacted water: A critical review. *Water Research*, 200, 117244.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117244>
- Dinges, B. (2024, juni 12). *Lewatit® ion exchange resins for PFAS remediation: Challenges & Removal*. LANXESS Deutschland GmbH, ZeroPM Rastatt.
- Direktiv (EU) 2020/2184, Pub. L. No. 2020/2184 (2020). <http://data.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj/eng>
- Dixit, F., Dutta, R., Barbeau, B., Berube, P., & Mohseni, M. (2021). PFAS removal by ion exchange resins: A review. *Chemosphere*, 272, 129777. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129777>
- ECHA. (u.å.). *Phthalater*. European Chemicals Agency. Hentet 23. juli 2024, fra
<https://echa.europa.eu/da/hot-topics/phthalates>
- Europa Kommissionen. (2024, januar 23). *COMMISSION IMPLEMENTING DECISION (EU) .../... laying down rules for the application of Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council by establishing the European positive lists of starting substances, compositions and constituents authorised for use in the manufacture of materials or products that come into contact with water intended for human consumption*. European Union. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=PI_COM%3AC%282024%29237&%3Bqid=1706193038892

- Europa Kommissionen. (2012). *Opinion on nitrosamines and secondary amines in cosmetic products*. Directorate-General for Health and Consumers. European Commission.
<https://doi.org/doi/10.2772/4079>
- Flowers, R. C., & Singer, P. C. (2013). Anion Exchange Resins as a Source of Nitrosamines and Nitrosamine Precursors. *Environmental Science & Technology*, 47(13), 7365–7372.
<https://doi.org/10.1021/es4003185>
- Hedegaard, M. J., & Clausen, L. (2023). *Laboratorie- og pilotundersøgelser af aktivt kul og resiner til sorption af DMS* [Bilag 2 til VUDP-rapport 19. september 2023].
<https://danva.dk/publikationer/vudp-rapporter/renseteknologi-for-nye-pesticidrester-dms-og-metabolitter-fra-alachlor-og-dimethachlor-paa-vandvaerker/>.
- NSF/ANSI 61. (2022). *NSF/ANSI/CAN 61-2022/NSF/ANSI/CAN 600-2021—Drinking Water System Components—Health Effects*. National Sanitation Foundation International (NSFI) /American National Standards Institute (ANSI).
https://webstore.ansi.org/standards/nsf/nsfansi6120226002021?source=blog&_gl=1*136805s*_gcl_au*OTg2MjI3MDE3LjE2OTg4NDk2MTk
- Peter Hegel. (2024, juli 31). *Telefonsamtale med Peter Hegel, Greve Kommune, om test af Resin til PFAS-fjernelse på Tune Vandværk* [Telefonsamtale].
- Peter Hegel. (2024, september 11). *Mailkorrespondence med Peter Hegel, Greve Kommune, om test af Resin til PFAS-fjernelse på Tune Vandværk* [Mail].
- PubChem. (u.å.). *Tributylamine*. National Center for Biotechnology Information. Hentet 19. marts 2024, fra <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7622>
- Region Hovedstaden. (2024). *Migration of resin for PFAS removal (EN 12873-3:2019)* [Testprogram]. Teknologisk Institut.
- Sidwell, J. A., & Willoughby, B. G. (2006). Examination of styrene-divinylbenzene ion-exchange resins, used in contact with food, for potential migrants. *Food Additives and Contaminants*, 23(7), 726–737. <https://doi.org/10.1080/02652030600576189>
- Thomsen, A. H., Karlby, L. T., Christensen, P., Hansen, J. B., Trettenes, U. B., Dideriksen, K., Diera, T., Rosshaug, P. S., Christensen, J. H., & Albrechtsen, H.-J. (2023). *Undersøgelse af afsmitning fra materialer i kontakt med drikkevand—Gummi, polyethylen og epoxy* (Bedre vandkvalitet til forbrugere (VUDP-Projekt ID: 4304.2018)) [Teknisk rapport].

Thorling, L., Albers, C. N., Ditlefsen, C. B., Hansen, B., Johnsen, A. R., Kazmierczak, J., Mortensen, M. H., & Troldborg, L. (2024). *Grundvandsovervågning. Status og udvikling 1989-2022* [Teknisk rapport]. GEUS.

Tisler, S. K., Skrbic, N., Reinhardt, L. M., Jensen, C. M., Clausen, L., Thomsen, A. H., Albrechtsen, H.-J., & Christensen, J. H. (u.å.). Effective PFAS Removal but Unintended Groundwater Contamination? A Non-Target Evaluation of Treatment and Migration by Activated Carbon and Anion Exchange Resin. *in prep.*

United States Environmental Protection Agency. (2018). *2018 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories (DWSHA)* (Standard EPA 822-F-18-001; s. 12). EPA, Office of Water.



9 Bilag

A: Afvejning af resin – Resin/vand forhold

	Kontrol		Resinex PFCR-1		Purofine PFA694E		SE/DW	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Vægt (g)								
Glas vægt (tom) m. låg	1015	1018	1013	1015	1016	1015	1016	1015
Glas vægt (resin) m. låg	1015	1018	1959	1960	1961	1965	1961	1965
Glas vægt (resin + vand) m. låg	3380	3390	3430	3430	3426	3435	3426	3435
Vægt - resin	0	0	945	945	945	950	945	950
Vægt - vand	2365	2372	1472	1470	1465	1470	1465	1470
Resin/vand forhold	-	-	0,64	0,64	0,65	0,65	0,65	0,65



B: Varighed af migrationsperioder [tt:mm] i batchforsøg

	Kontrol		Resinex PFCR-1		Purofine PFA694E		SE/DW	
	A	B	A	B	A	B	A	B
1. migrationsperiode	01:03	01:03	01:00	01:04	01:00	01:02	01:01	01:04
2. migrationsperiode	01:07	01:11	01:00	01:05	01:00	01:02	01:02	01:04
3. migrationsperiode	01:05	01:03	01:08	01:04	01:02	01:06	01:07	01:10



C: Oversigt over prøvetagning i batchforsøg

Prøver/volumen	Resinex PFCR-1		SE/DW		Purofine PFA694E		Kontrol	
	A	B	A	B	A	B	A	B
1. Migrationsperiode:								
Vandet kasseres								
2. Migrationsperiode								
NTS 1 L	X	X	X	X	X	X	X	X
Restvand kasseres for alle resiner								
3. Migrationsperiode								
Nitrosaminer 0,5 L	X	X	X	X	X	X	X	X
Chlorerede alifater 3x40 mL + 1x20 mL	X	X	X	X	X	X	X	X
Flygtige stoffer 3x40 mL	X	X	X	X	X	X	X	X
Øvrige (ikke flygtige) 2 x 40 mL	X	X	X	X	X	X	X	X



D: Analyseresultater for specifikke analyser udført af DTU Sustain

Koncentration af stoffer i eksponeringsvandet efter 3. migrationsperiode analyseret med specifikke analyser udført af DTU Sustain's laboratorie. Angivet som middel (Standardafvigelse). – angiver at prøvens indhold er lavere end detektionsgrænsen (DL).

Stofgruppe/specifikke stoffer	Enhed	DL	Kontrol		Resinex PFCR-1		Purofine PFA694E		SE/DW	
			A	B	A	B	A	B	A	B
NVOC	mg/L	0,107	-	0,17	1,14	1,04	1,29	1,12	0,46	0,36
Phenoler										
4-nitrophenol	µg/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
p-cresol	µg/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
2-phenylphenol	µg/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
4-chloro-3-methylphenol	µg/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-dimethylphenol	µg/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
3,5-dimethylphenol	µg/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3-dimethylphenol	µg/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3,5-trimethylphenol	µg/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
m-cresol	µg/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
o-cresol	µg/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
2,5-dimethylphenol	µg/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-di-tert-butyl-4-ethylphenol	µg/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
4-bromo-2,6-dichlorophenol	µg/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
4-nonylphenol	µg/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
nonylphenol (T)	µg/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
4-octylphenol	µg/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
4-tert-octylphenol	µg/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
PAH'er										
Naphthalene	µg/L	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-
Acenaphthylene	µg/L	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-
Acenaphthene	µg/L	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluorene	µg/L	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-
Phenantrene	µg/L	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-
Antracene	µg/L	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoranthene	µg/L	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-
Pyrene	µg/L	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-
Benz(a)anthracene	µg/L	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-
Crysene	µg/L	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-
Benz(b+k)fluoranthene	µg/L	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Benz(a)pyrene	µg/L	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibenzo[a,h]anthracene	µg/L	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo[ghi]perylene	µg/L	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	µg/L	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-
PAA										
2,4-diaminotoluene	µg/L	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
2-methoxyaniline	µg/L	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Aniline	µg/L	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-



4-aminophenyl ether	µg/L	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4-methylenedianiline	µg/L	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzidine	µg/L	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
o-toluidine	µg/L	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Methoxy-5-methylaniline	µg/L	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
4-chloroaniline	µg/L	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
3,3-dimethoxybenzidine	µg/L	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4-thiodianiline	µg/L	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-dimethylaniline	µg/L	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Naphtylamine	µg/L	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
4-aminobiphenyl	µg/L	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
4-chloro-2-methylaniline	µg/L	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
p-phenylazoaniline	µg/L	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
3,3-dichlorobenzidine	µg/L	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4-methylene-bis-chloroaniline	µg/L	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Øvrige										
Formaldehyde	µg/L	1,0	-	-	443,1	322,2	-	-	-	-
Styrene	µg/L	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzene	µg/L	0,124	-	-	-	-	-	-	-	-
MBTE	µg/L	0,124	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzyl alkohol	µg/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetophenone	µg/L	0,05	-	-	0,065	0,056	-	-	0,26	0,35
Divinylbenzene	µg/L	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Tributylamine	µg/L	100	-	-	850	770	-	-	220	150
Diethylphatlate	µg/L	10	-	-	-	-	-	-	-	-

- angiver at prøvens indhold er lavere end detektionsgrænsen (DL)



E: Analyseresultater for specifikke analyser udført af Eurofins Miljø A/S

Koncentration af stoffer i eksponeringsvandet efter 3. migrationsperiode analyseret med specifikke analyser udført af Eurofins Miljø A/S. Angivet som middel (Standardafvigelse). – angiver at prøvens indhold er lavere end detektionsgrænsen (DL).

Stofgruppe/specifikke stoffer	Enhed	DL	Kontrol		Resinex PFCR-1		Purofine PFA694E		SE/DW	
			A	B	A	B	A	B	A	B
Nitrosaminer										
N-Nitrosomorpholine (NMOR)	ng/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
N-Nitrosomorpholine (NMOR)	ng/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
N-Nitrosodimethylamine (NDMA)	ng/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
N-Nitrosodiethylamine (NDEA)	ng/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
N-Nitrosodipropylamine (NDPA)	ng/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
N-Nitrosodibutylamine (NDBA)*	ng/L	1	-	-	26,0	56,2	14,1	4,0	64,0	70,0
N-Nitrosomethylethylamine (NMEA)	ng/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
N-Nitrosopiperidine (NPIP)	ng/L	1	-	-	-	-	-	-	-	-
N-Nitrosopyrrolidine (NPYR)	ng/L	10	-	-	-	-	-	-	-	-
Chlorede Alifater										
Vinylchlorid	µg/L	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-
Dichlormethan	µg/L	0,02	-	-	0,057	0,047	-	-	-	-
Chlorethan	µg/L	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2-dichlorethan	µg/L	0,02	-	-	5,1	4,8	-	-	0,15	0,19

– angiver at prøvens indhold er lavere end detektionsgrænsen (DL)

*Koncentration korrigeret efter 1:1 fortynding med Milli-Q

F: Features, der kan karakteriseres og der har peak intensitet > 1000 i minimum én af prøverne ved Non-Target Screening i positiv ioniseringstilstand (ESI+) af Purofine, Resinex og SE/DW (duplikat).

Characteristic of identified peak	Average Rt(min)	Average Mz	peak intensity		
			Purofine B	Resinex A	SE/DW A
Tributylamine fragment	4,372	57,07086	125033	207968	152576
Tributylamine fragment	4,429	57,07101	125033	161989	152576
Tributylamine fragment	9,869	57,07105	22137	18580	73
Tributylamine fragment	10,382	57,07109	11139	884	216
Tributylamine fragment	6,292	57,0711	1406	6621	149
Tributylamine fragment	5,499	57,07115	1795	11191	2889
Tributylamine fragment	2,079	57,07121	3380	4806	6060
Tributylamine fragment	12,275	57,07122	9462	4712	402
Tributylamine fragment	6,127	57,07126	1668	6977	3019
Tributylamine fragment	10,08	57,07127	2768	2339	178
Tributylamine fragment	4,29	57,07135	6808	27211	1472
Tributylamine fragment	3,176	57,07152	330	5811	520
Tributylamine fragment	7,302	57,07157	1934	6605	1235
Tributylamine fragment	5,268	57,0716	3487	1384	1135
Fragment tributylamine/tetramethylammonium/diethylamine	2,641	74,09666	290	2702	133
Fragment tributylamine/tetramethylammonium/diethylamine	4,363	74,09671	30495	76429	47185
Fragment tributylamine/tetramethylammonium/diethylamine	2,079	74,09686	2736	3870	4869
Fragment tributylamine/tetramethylammonium/diethylamine	5,27	74,09695	17818	3838	4670
Fragment tributylamine/tetramethylammonium/diethylamine	4,29	74,09695	19005	12638	3823
Fragment tributylamine/tetramethylammonium/diethylamine	4,919	74,097	4067	18872	4149
Fragment tributylamine/tetramethylammonium/diethylamine	5,595	74,09701	18076	49347	17810
Fragment tributylamine/tetramethylammonium/diethylamine	4,426	74,09711	47066	51681	56858
Fragment tributylamine/tetramethylammonium/diethylamine	12,275	74,09726	23691	11867	41
Fragment tributylamine/tetramethylammonium/diethylamine	13,11	74,09745	1318	3658	31
Fragment tributylamine/tetramethylammonium/diethylamine	9,869	74,09746	7719	6406	31
Tetraethylammonium (fragment)	4,418	86,09687	5778	31244	6565
Tetraethylammonium (fragment)	6,128	86,09723	1445	5694	2821
Tetraethylammonium (fragment)	5,498	86,09748	789	9469	2571
Tetraethylammonium (fragment)	3,198	86,09767	233	2001	403
C6H13N (tributylamine fragment)	7,503	100,1121	365	4903	833
C6H13N	10,873	100,1121	21708	33	9
C6H13N	8,206	100,1121	293	3602	452



C6H13N	5,498	100,1124	21324	313686	81579
C6H13N	6,127	100,1124	36052	160400	77413
C6H13N	10,503	100,1124	147548	103	52
C6H13N	4,44	100,1125	1928	22958	3618
C6H13N	6,359	100,1125	361	7930	1170
C6H13N	7,304	100,1126	290	5403	615
C6H13N	8,388	100,1128	99	1668	438
C6H13N	4,724	100,1128	9073	23241	18415
C6H13N	4,035	100,1128	2471	1270	204
C6H13N	6,487	100,1128	400	7486	1179
C6H13N	7,163	100,1129	331	5060	1027
C6H13N	4,299	100,113	1626	3399	4161
C6H13N	3,193	100,113	824	7319	1383
Styrene as fragment	6,127	105,07	7068	31556	13363
Styrene as fragment	7,152	105,07	2450	9691	2516
Styrene as fragment	9,497	105,0702	674	4177	319
Styrene as fragment	11,396	105,0704	2204	678	387
Styrene as fragment	6,318	105,0704	776	10641	1509
Styrene as fragment	4,435	105,0704	225	2303	704
Styrene as fragment	8,36	105,0705	521	2629	862
Styrene as fragment	6,633	105,0705	3629	195	188
Styrene as fragment	6,424	105,0705	1063	5492	1001
Styrene as fragment	7,007	105,0705	1883	203	276
Styrene as fragment	5,402	105,0706	343	3158	938
Styrene as fragment	8,111	105,0707	634	2253	1139
Styrene as fragment	7,513	105,0714	1892	1699	1860
C6H8O	6,376	121,0646	209	2000	355
C6H8O	5,322	121,0651	1333	17441	4326
C6H8O	8,713	121,0652	12166	44	119
Fragment tributylamine or dibutylamine	3,179	130,1588	225	2542	477
Fragment tributylamine or dibutylamine	8,916	130,1589	5843	70989	232
Fragment tributylamine or dibutylamine	2,08	130,1591	35040	49227	60359
Fragment tributylamine or dibutylamine	4,363	130,1592	123875	438359	282543
Fragment tributylamine or dibutylamine	6,293	130,1592	3935	15826	201
Fragment tributylamine or dibutylamine	4,017	130,1592	317	23033	532
Fragment tributylamine or dibutylamine	9,693	130,1594	1062	20930	2928
Fragment tributylamine or dibutylamine	7,999	130,1595	373	2784	240
Fragment tributylamine or dibutylamine	4,43	130,1595	289055	277268	340469
Fragment tributylamine or dibutylamine	1,88	130,1596	934	10975	2344
Fragment tributylamine or dibutylamine	4,093	130,1596	2947	2744	173
Fragment tributylamine or dibutylamine	9,868	130,1596	1870890	1567666	1868
Fragment tributylamine or dibutylamine	10,382	130,1598	12516	6003	98
Fragment tributylamine or dibutylamine	9,796	130,16	278822	347803	2589



Fragment tributylamine or dibutylamine	2,575	130,1602	875	1811	2186
Fragment tributylamine or dibutylamine	2,68	130,1604	785	4767	1796
C7H9NO	10,156	142,1581	308	5973	584
C7H9NO	7,18	142,159	10191	163954	33794
C7H9NO	7,492	142,159	3568	173778	19943
C7H9NO	6,365	142,159	6905	219137	26291
C7H9NO	7,307	142,159	3923	195306	16316
C7H9NO	8,214	142,1591	5558	167989	13492
C7H9NO	8,399	142,1591	3096	58767	15768
C7H9NO	4,723	142,1591	101907	253330	201480
C7H9NO	3,199	142,1592	1085	10214	1913
C7H9NO	4,284	142,1592	1838	18121	4610
C7H9NO	5,114	142,1592	3756	102693	9913
C7H9NO	2,807	142,1592	471	7903	940
C7H9NO	9,166	142,1593	2153	43462	5154
C7H9NO	9,372	142,1593	3018	69057	3326
C7H9NO	6,485	142,1594	6514	166260	22806
C7H9NO	10,268	142,1594	322	9018	489
C7H9NO	8,138	142,1595	4924	82827	17250
C7H9NO	6,133	142,1595	662010	2573691	1327882
C7H9NO	4,429	142,1596	5036	73405	6822
C7H9NO	5,201	142,1596	3621	86547	10812
C7H9NO	7,365	142,1596	7705	132975	21900
C7H9NO	10,364	142,1597	1243	3366	644
C7H9NO	5,503	142,1598	377215	4690105	1302780
C7H9NO	3,055	142,1607	2337	2029	236
N,N-Dibutylformamide	7,302	158,1541	20686	54878	8224
C11H26N	12,276	172,2053	9187	4996	14
C11H26N	4,697	172,2055	2903,75	315,5	166,5
C11H26N	4,005	172,206	24268,25	1613,5	2335,25
C11H26N	3,544	172,2062	1428,25	22963	61,25
C11H26N	4,284	172,2065	22272,75	4130,25	5324,5
C11H26N	3,677	172,2072	3100,25	230	17,75
C12H25N	10,358	184,205	2846	9802,25	1458
C12H25N	3,944	184,2052	4581,5	5918,25	641,5
C12H25N	6,494	184,2055	6287,75	79003,5	13748,25
C12H25N	11,092	184,2055	2307,75	1907,75	362
C12H25N	10,092	184,2057	2131,5	12086,25	2114,75
C12H25N	8,087	184,2059	7690	72839	19124,5
C12H25N	10,268	184,2059	2205,25	18653	1224,25
C12H25N	6,13	184,2059	157795,25	656882,5	316339,5
C12H25N	7,504	184,2059	3437,25	169837	20737
C12H25N	8,192	184,206	5841,75	162764,5	18129,75



C12H25N	7,307	184,206	3835,75	171800	14725,25
C12H25N	9,374	184,206	4386,25	86835,75	5163,75
C12H25N	5,498	184,206	65539,75	862492,5	229031,25
C12H25N	7,187	184,2061	8091,75	125542,75	33904,5
C12H25N	11,398	184,2061	3317	970	234,75
C12H25N	7,366	184,2062	6798	110118	22683,25
C12H25N	6,359	184,2062	5399	132442,25	17799,25
C12H25N	8,391	184,2062	3692,75	80906,5	16187,5
C12H25N	9,177	184,2062	5665,5	58532,25	7460,5
C12H25N	8,464	184,2063	3242,5	73648,5	11672,25
C12H25N	4,724	184,2063	34037,5	81515	63991,5
C12H25N	5,128	184,2064	1790,5	54086	4815,75
C12H25N	3,201	184,2065	3238,25	33996,25	6247,75
C12H25N	2,807	184,2067	1029	19368,5	2017,25
C12H25N	11,206	184,2069	1770,25	1918,75	372,5
C12H25N	2,967	184,2069	1508,25	11626,5	2240,25
C12H27N	7,627	186,2206	1082,5	4393,5	2081
C12H27N	8,103	186,2208	378,75	6606	912,75
C12H27N	13,198	186,2211	10688,25	380,25	98,5
C12H27N	4,093	186,2213	13111,75	617,25	93,75
C12H27N	7,214	186,2214	683,5	24663,5	2417,75
C12H27N or C12H28N+	4,175	186,2216	455	3057,25	110,5
C12H27N	4,443	186,2217	1964846,25	1675151,5	2235768,25
C12H27N	6,925	186,2219	2236,75	7558,5	3195,5
C12H27N	5,559	186,222	104705,5	17056,5	21261,5
C12H27N	5,693	186,2221	7027,75	23075,25	9642
C12H27N	5,269	186,2221	21558,25	13342	8414,75
C12H27N	4,919	186,2224	112874,5	460624,75	125605
C12H27N	4,38	186,2224	1740442,5	2655895	2235768,25
C12H25NO	9,65	200,2011	8737,5	11227,5	842
C12H25NO	2,581	200,2013	470,5	72109,75	1876
C12H25NO	2,727	200,2013	639,5	64199,5	4309
C12H25NO	3,163	200,2013	1078,25	105206,75	2012,5
C12H25NO	2,894	200,2015	682,75	17966,5	3158,5
C12H25NO	8,576	200,2015	261333	1397	1559,75
C12H25NO	8,705	200,2018	20313,75	760	1566,25
C12H25NO	4,469	200,2019	889,75	5683	2214,5
C12H25NO	11,596	200,2019	4653,5	516,5	465,75
C12H27NO	3,201	202,2167	10778,25	120734,5	22252,25
C12H27NO	4,726	202,2169	2294751,5	5084314	4223488
C12H27NO	2,676	202,217	19649	1282165,25	71654,25
C12H27NO	2,807	202,2173	182054,25	3673746,5	410790,25
C12H27NO	3,818	202,2177	2643,75	1401,25	410,75



C21H35NO	6,775	318,2794	3974,5	17890	11744,5
C21H35NO	5,627	318,2795	1565	17170	3407,25
C21H35NO	7,003	318,2798	2399,75	108671,75	42636
C21H35NO	6,131	318,2799	606484,5	2023837,5	1176159,75
C20H33NO2	5,785	320,2589	11006	73399	43327,25
C20H33NO2	4,005	320,2598	250,75	2294	861,5
C20H33NO2	5,557	320,2604	1366368,75	6510708,75	3735939
C20H33NO2	6,585	320,2613	424,75	5864	1547,25



G: Testforsøg med SE/DW resin udført af Greve kommune ved Tune Vandværk, Boring 4 DGU nr. 206.934

Testprotokol

Resin	15 L
Flow	240 L/t
BV	16 BV/t
BV	384 BV/dag

Kontaktid	3,75 min
	0,0625 kontaktid/t

Testskema (svarende til 1 uger drift på stort anlæg)			Dato	Tidspunkt	Driftstid (T)	Bedvolumes
Analyse 1	1. måling	12 timer skyl start kl. 20:00 dagen før	11-03-2024	08:00	12	192
Analyse 2	2. måling		11-03-2024	14:00	18	288
Analyse 3	3. måling		11-03-2024	20:00	24	384
Analyse 4	4. måling		12-03-2024	02:00	30	480
Analyse 5	5. måling		12-03-2024	08:00	36	576
Stop/Opstart	Henstand	30 L vand kasseret fra kolonnen efter anlæg har været stoppet	13-05-2024	04:00	36	576
Analyse 6	6. måling		13-05-2024	10:00	42	672
Analyse 7	7. måling		13-05-2024	16:00	48	768
Analyse 8	8. måling		13-05-2024	22:00	54	864
Analyse 9	9. måling		14-05-2024	04:00	60	960
Analyse 10	10. måling		14-05-2024	10:00	66	1056



H: Test af afsmitning fra SE/DW resin ved indkøring og drift på Tune Vandværk

	Tune Vandværk, Hovedanlæg, PFAS-fjernelse med resin				
Dato	16-05-2024	16-05-2024	21-05-2024	21-05-2024	28-06-2024
Prøvested	Mellem filtre (efter filter 1)	Efter filter 2	Ekstra mellem filtre (efter filter 1)	Ekstra efter filter 2	Afgang VV
Periode/tidspunkt for prøve	Opstart	Opstart	Efter 5 dages drift	Efter 5 dages drift	
Antal Bedvolumes kørt igennem kolonnen	0	0	280	280	4086
NDBA-koncentration (ng/L)	12	10	NA	5	<1
Øvrige fund		NVOC: 0,4 mg/L 4-nitrophenol: 0,011 µg/L			

NA=ingen analyse



BILAG 2 – PFAS MÅLINGER PÅ REGION HOVEDSTADENS AFVÆRGEANLÆG OG HOFORS KILDEPLADSER

VUDP-FORENINGEN PROJEKTRAPPORT

DATO: 30. september 2024

Projekt ID: 2023.45

Udgiver:

DANVA, Vandhuset, Godthåbsvej 83, 8660 Skanderborg

Udarbejdet af:

Niels Døssing og Line Mørkebjerg Fischer (Region Hovedstaden)

Peter Borch Nielsen (Envidan)

Liselotte Clausen (HOFOR)

Finansiering:

Vejledningen er finansieret af
VUDP-Foreningen, Vandsektorens forening til forbedring af vandsektorens effektivitet og kvalitet

Samarbejdspartnere:

HOFOR A/S, Envidan A/S, Wendt & Sørensen A/S, Spilt Water Nordic, Region Hovedstaden og DTU
Sustain, Danmarks Tekniske Universitet

Indholdsfortegnelse

Forord	3
1 Indledning og formål	4
2 Metode og resultater	5
2.1 Target-analyser med udvidede PFAS-pakker	5
2.2 Tidslig udvikling i adsorptionskapacitet og -dynamik (gennembrudskurve)	7
2.3 Non-target screening	12
2.4 Erfaring med ionbytterresiner til PFAS-fjernelse	14
3 Referencer	16

Forord

Denne rapport beskriver undersøgelser på en række af Region Hovedstadens afværgeanlæg og HOFORs kildepladser med udvidede PFAS analyser. Rapporten udgør Bilag 2 til afrapportering for VUDP-projekt: PFAS-Rens GRAD (Afsmitning af miljøfremmede stoffer fra aktivt kul og ionbyttermaterialer samt test for tilstedeværelse af og rensning for +50 PFAS-stoffer).

Projektet er udført i perioden 1/5-23 til 31/08-24 i samarbejdet mellem HOFOR A/S, Envidan A/S, Split Water Nordic, Wendt & Sørensen, DTU Sustain og Region Hovedstaden.

Aktiviteterne i projektet er delvist finansieret VUDP-Foreningen (projekt ID 2023.45).



1 Indledning og formål

Region Hovedstaden og InSa-Drikkevand har i 2023 gennemført en erfaringsopsamling om PFAS-rensning på adsorptive anlæg i Danmark (Ansbæk og Nielsen, 2024). Erfaringsdata er primært fra Region Hovedstadens afværgeanlæg, hvor der er målt for PFAS på 38 GAC (Granulært aktivt kul) anlæg. Erfaringsopsamlingen viser, at der er et potentiale for at fjerne både SUM4 PFAS og SUM22 PFAS på aktivt kul, men at der mangler målinger af detaljerede gennembrudskurver, så reelle rensningskapaciteter kan bestemmes.

For at øge vidensniveauet om rensningskapaciteter på GAC-anlæg er der i nærværende VUDP-projekt indsamlet flere informationer ved følgende undersøgelser:

1. **Target-analyser med udvidede PFAS-pakker**

Målinger for om der er flere PFAS-stoffer til stede end de, der typisk analyseres for i grundvandet (SUM 22 PFAS). Dette er undersøgt ved analyser af en pakke med 51 PFAS-stoffer på fem afværgeanlæg og på 46 af HOFORs kildepladser med forskellige typer af PFAS-forurening. Resultaterne af de store PFAS-pakker sammenlignes med resultaterne af de mindre sum-12 og sum-22 analysepakker.

2. **Tidlig udvikling i adsorptionskapacitet og -dynamik**

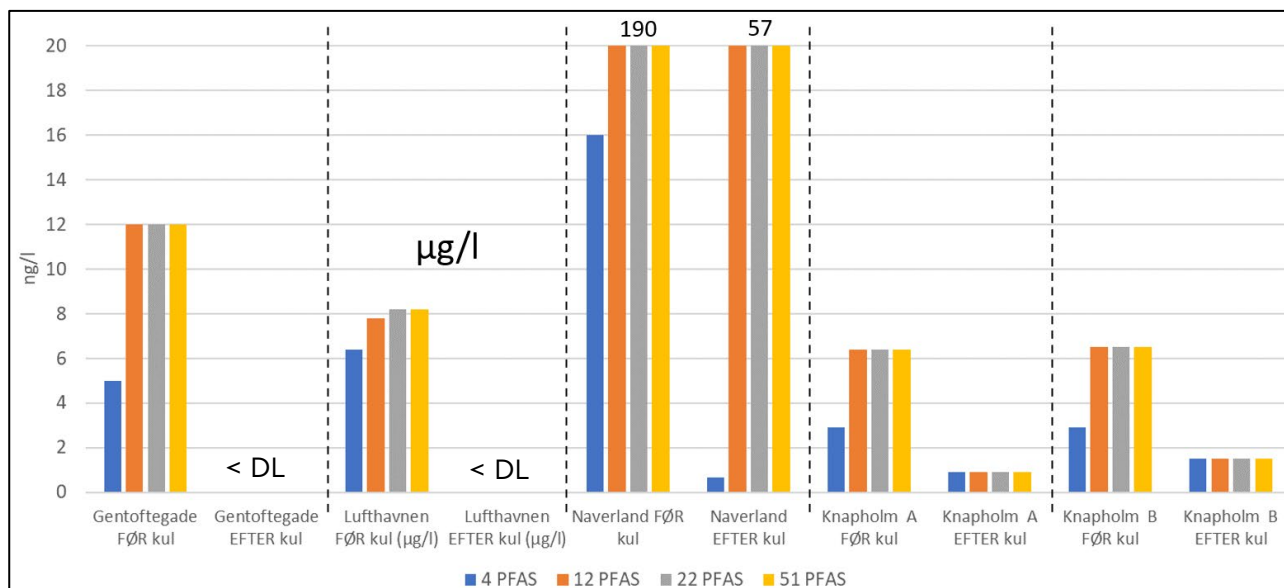
Beregning af kapacitet for PFAS-stoffer og klorerede opløsningsmidler i kulfiltre på et afværgeanlæg med høj forureningsbelastning. Undersøgelsen er foretaget på afværgeanlægget Naverland 26 i Albertslund ved hyppig prøvetagning efter et kulskift, fire steder i anlægget, for at følge gennembrud af de forskellige PFAS stoffer. Undersøgelsen udføres så adsorptionskapacitet på et anlæg med høj belastning og anden sammensætning af naturlige grundvandsparametre kan sammenlignes med HOFORs resultater for mindre belastet råvand til drikkevandsforsyning (bilag 3).

3. **Non-target screening**

Non-target screening af PFAS-stoffer og pesticider på Naverland-anlægget som supplement til punkt 1 og 2. Formålet er at vurdere, om non-target screening kan identificere stoffer, som ikke indgår i target-analyserne (kontrolprogrammerne).

4. **Erfaring med ionbytterresiner til PFAS-fjernelse**

Erfaringsopsamling på kapaciteten af ionbytter (IX) resinen Purofine PFA694E, som har været i drift på et afværgeanlæg. Erfaringerne bruges til kost-effektivitetsvurdering af aktivt kul vs. IX.

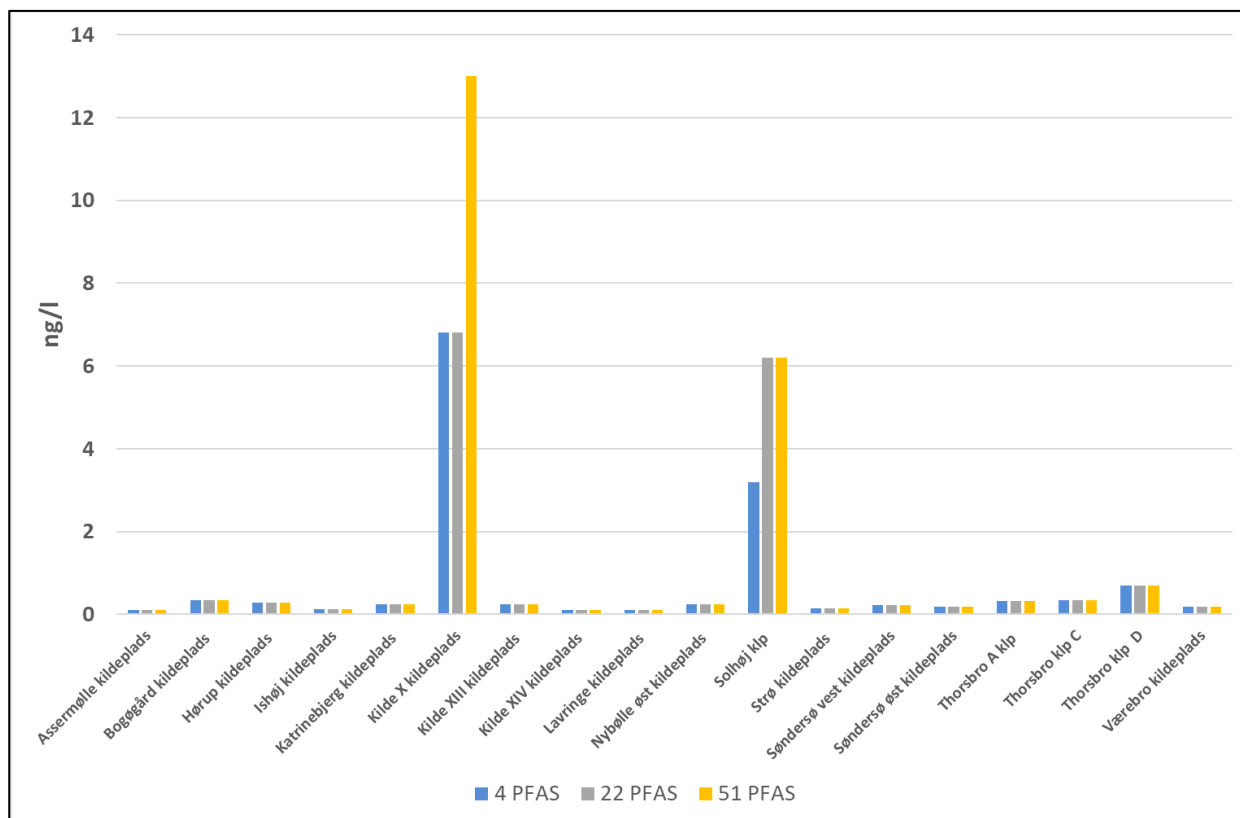


Figur 2: Analyseresultater for forskellige PFAS-pakker før og efter kulfiltrering på fem udvalgte anlæg. På Knapholm fordeles indløbsvandet til to parallelle filterkolonner, A og B. Prøvetagning og analyse er udført i sep.-nov. 2023.

Som det fremgår af Figur 2 er der sammenfald mellem de påviste stoffer i hhv. 22 og 51 PFAS på alle anlæg, og sammenfald med 12 PFAS på alle anlæg undtagen lufthavnen. Det betyder, at der for dette datasæt ikke påvises yderligere stoffer i 51-pakken end i 22-pakken, og at 12-pakken også giver en god indikation på det samlede indhold. De udvalgte anlæg udgør worst case blandt Region Hovedstadens anlæg, og repræsenterer ganske forskellige sammensætninger af PFAS-stoffer.

HOFOR har analyseret 46 kildepladser for 51 PFAS. Der er fund af PFAS på 18 kildepladser jf. Figur 3. På 16 kildepladser er der sammenfald mellem PFAS4, PFAS22 og PFAS51. Det vil sige, at der ikke påvises andre PFAS-stoffer end dem som indgår i PFAS4. På 9 ud af de 16 kildepladser er der udelukkende tale om fund af PFOA, som kan skyldes afsmittning fra teflontape. Kun på 2 kildepladser (Kilde X og Solhøj Kildeplads) påvises PFAS-indhold over kravværdien for drikkevand (2 ng/l for PFAS4). På Kilde X påvises ét ekstra PFAS-stof, som ikke indgår i PFAS22. Der er her fund af stoffet PFECBS (Perfluor-4-ethylcyclohexan sulfonat), som er fundet i en koncentration på 6,1 ng/l. I en opfølgende analyse genfindes stoffet i samme koncentrationsniveau. På Solhøj Kildeplads er der ikke påvist PFAS-stoffer ud over PFAS22 pakken ved target analyser.

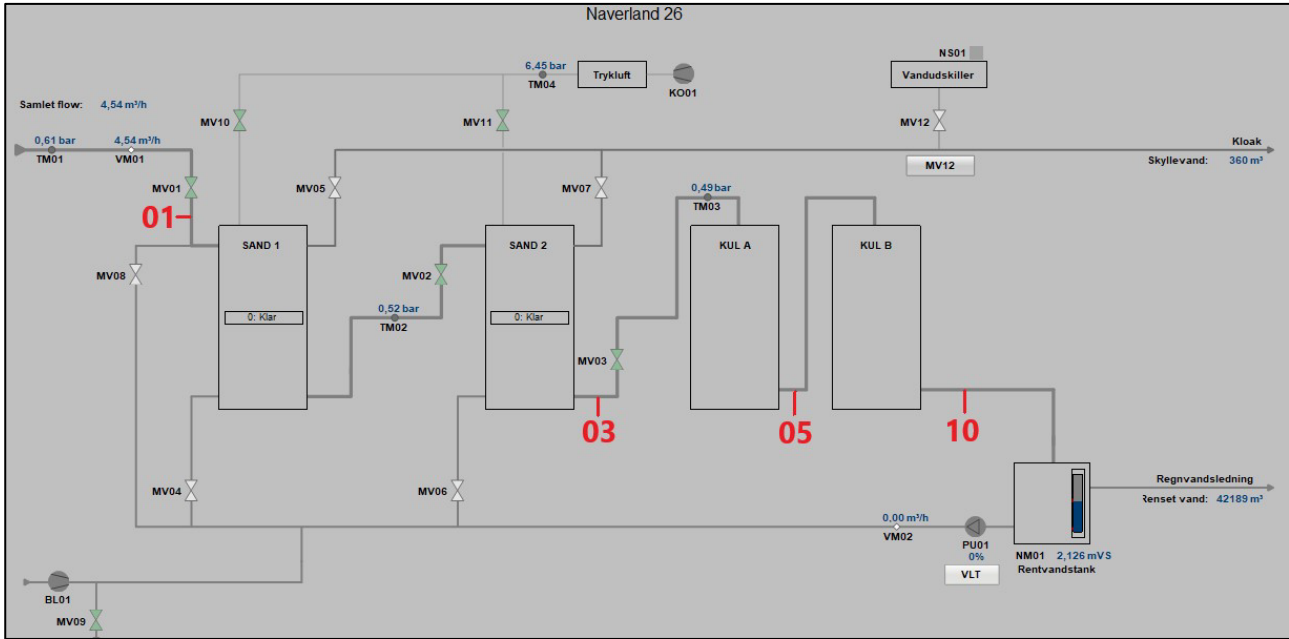
Generelt kan det således konkluderes, at der i alle analyser udført af Region Hovedstaden og HOFOR er sammenfald mellem de påviste stoffer i hhv. 22 og 51 PFAS-analysen med en enkelt undtagelse på HOFORs Kilde X, hvor stoffet PFECBS påvises, som kun indgår i 51 analysepakken.



Figur 3: Analyseresultater for forskellige PFAS-pakker på 18 af HOFORs kildepladser.

2.2 Tidlig udvikling i adsorptionskapacitet og -dynamik (gennembrudskurve)

Anlægget Naverland 26 i Albertslund blev udvalgt til undersøgelse af gennembrudskurver på GAC-anlæg for de enkelte PFAS-stoffer pga. høje koncentrationer af både klorerede opløsningsmidler og PFAS-stoffer. Anlægget vil sandsynligvis repræsentere en worst-case adsorptionskapacitet for PFAS pga. den høje belastning af andre miljøfremmede stoffer. Anlægget er udstyret med to sandfiltre samt to kulfiltre i serie, som skitseret på Figur 4. Figuren viser også de fire prøvesteder (01, 03, 05 og 10), som er prøvetaget i projektet.



Figur 4: Skitse af afværgeanlægget på Naverland 26, Albertslund. Flowet følger de tykke grå linjer, hvor vandet kommer ind i anlægget ved punkt 01 og efter rensning ledes til regnvandsledning via rentvandstank. Med rødt er angivet de fire prøvesteder gennem anlægget.

Begge kulfiltre er skiftet d. 16-01-2024 til ubrugte kokosnødbaserede Aquasorb CS GAC fra Jacobi, med 1.000 kg, ca. 2 m³, i hvert filter.

Anlægget er prøvetaget før kulskiftet og med høj frekvens det første halvår efter kulskiftet. Prøvetagningsprogrammet fremgår af Tabel 1.

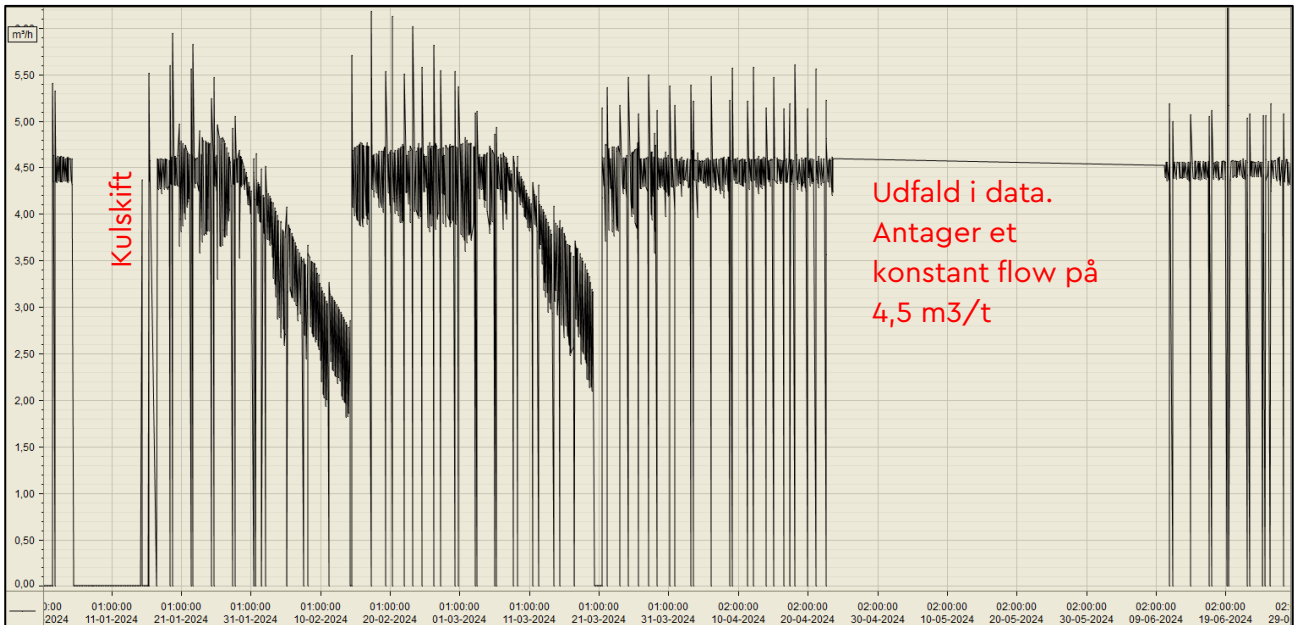
Tabel 1: Oversigt over prøvetagninger på Naverland-anlægget. Et kryds angiver prøvetagning og analyse af 24 PFAS-stoffer iht. Miljøstyrelsens nye vandkvalitetskrav (Miljøstyrelsen, 2024) samt klorerede opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter. Evt. supplerende analyser er angivet.

Prøvetagninger 24 PFAS + chlorerede

	01 - Indløb	03 - Efter SF	05 - Mellem KF	10 - Udløb	Andre parametre
14-12-2023	x	x	x	x	+ boringskontrol
16-01-2024	Kulskift				
02-02-2024		x	x		
04-03-2024		x	x	x	
18-03-2024	x	x	x	x	+ nontarget (AU)
04-04-2024	x	x	x	x	
18-04-2024	x	x	x	x	
14-05-2024	x	x	x	x	+ NVOC
27-05-2024	x	x	x	x	+ NVOC
11-06-2024	x	x	x	x	+ NVOC
24-06-2024	x	x	x	x	+ boringskontrol

Udviklingen i koncentrationer følges almindeligvis som funktion af gennemløbne beholdervolumener/bed volumes, for hvilken der er udtrukket en tidsserie for flow gennem anlægget, jf. Figur 5.

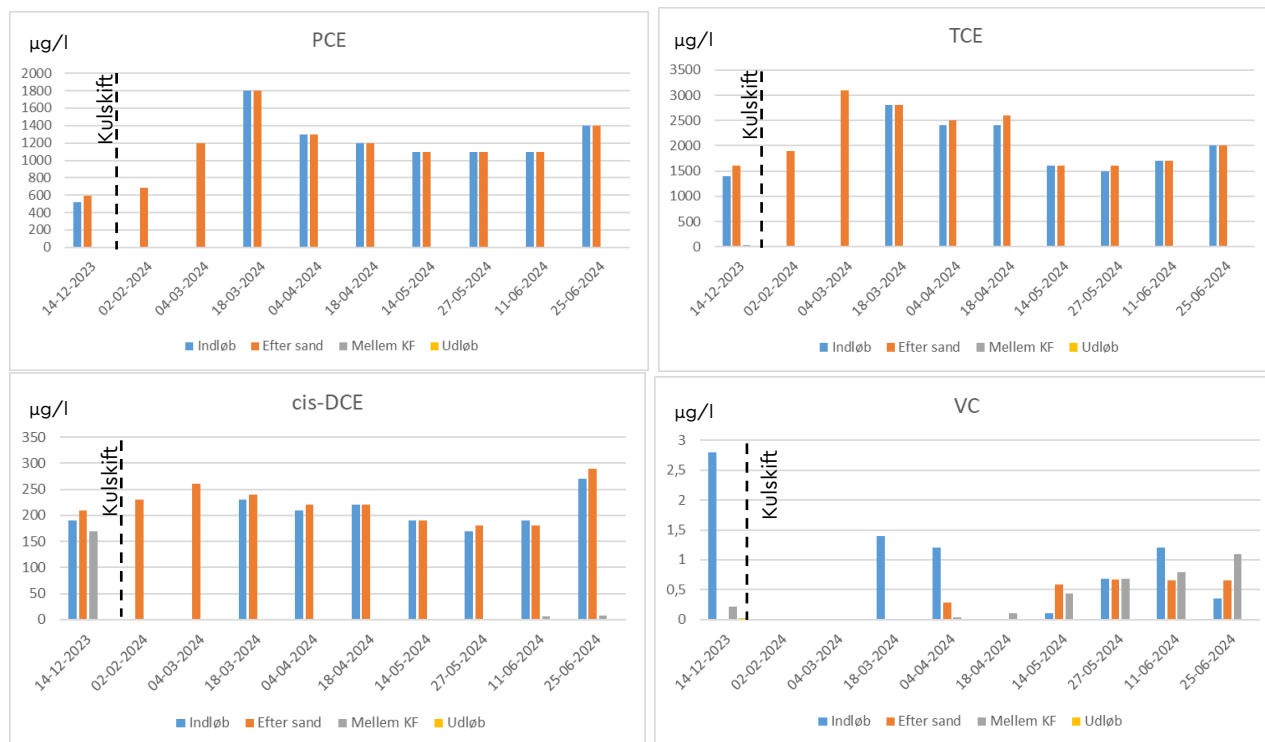
Filterdiameteren er ca. 1,45 m, hvilket giver et filterareal på 1,7 m². Ved et flow på 4,5 m³/t giver dette en opholdstid på 27 min/filter og en filterhastighed på 2,7 m/t.



Figur 5: Flowkurve for afværgeboringen på Naverland 26. D. 21. marts 2024 er der skiftet til en ny pumpetype (MONO), som præsterer et meget jævnt flow, så der antages et konstant flow i perioden med udfald i data.

Resultater for klorerede opløsningsmidler

Indløbskoncentrationer af klorerede opløsningsmidler er på flere tusinde µg/l for moderstofferne PCE og TCE, 150-300 µg/l for cis-DCE og 0,5-3 µg/l for vinylchlorid (VC). Som det ses af Figur 6, fjerner kulfiltrene disse stoffer, om end der ses et svagt gennembrud af cis-DCE og mere markant for VC efter første kulfilter.



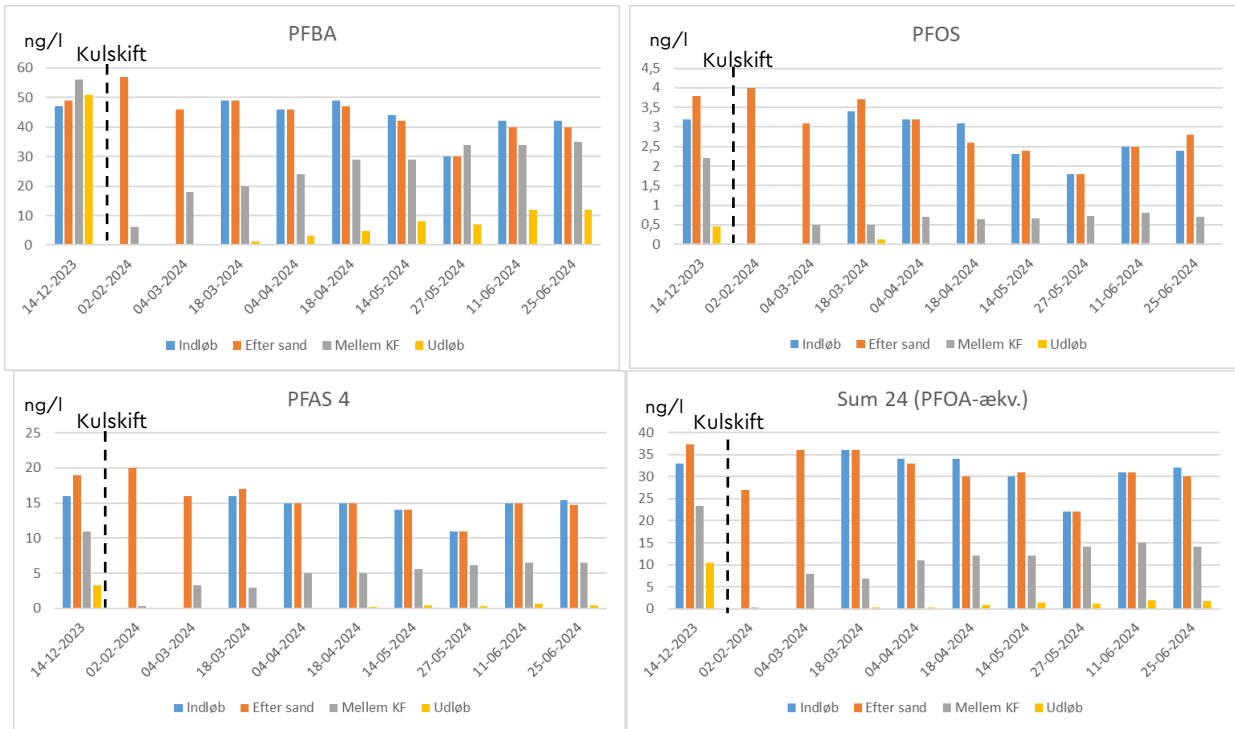
Figur 6: Koncentrationer af udvalgte klorerede opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter gennem Naverland afværgeanlæg over tid.

Resultater for PFAS-stoffer

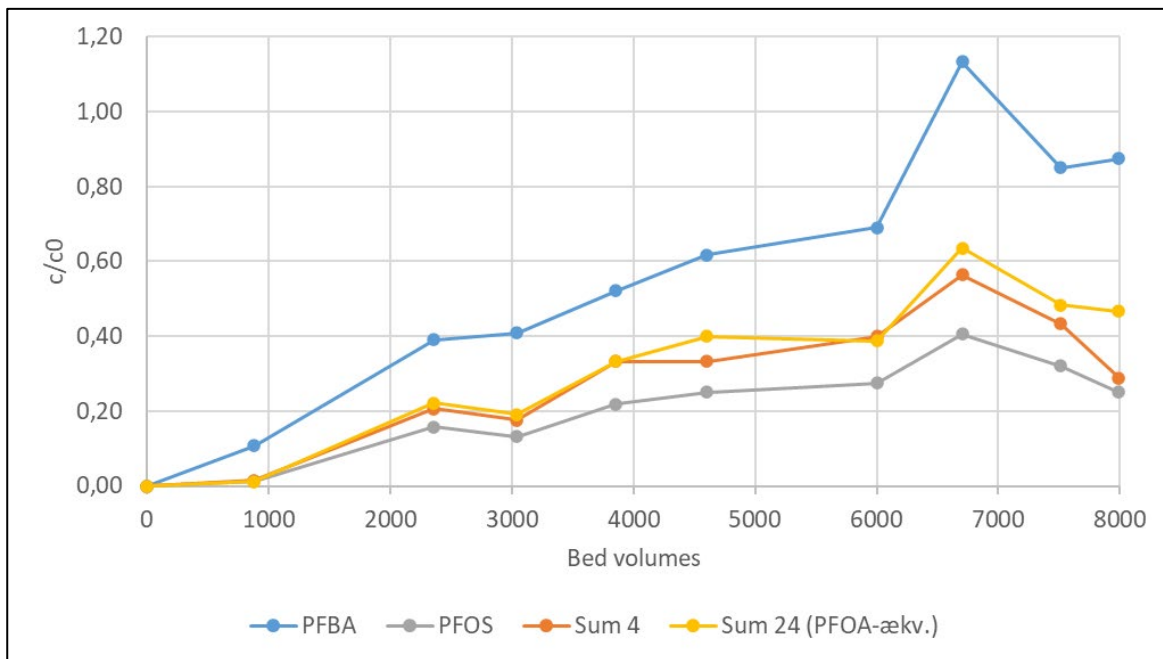
Indløbskoncentrationer af PFAS-stoffer ligger i niveauet 30-50 ng/l PFBA, 1,8-3,4 ng/l PFOS, 8-12 ng/l PFOA, 11-16 ng/l PFAS-4 og 22-36 ng/l PFAS-24 (PFOA-ækvivalenter)¹. Koncentrationer gennem anlægget over tid ses af figur 7.

Der er desuden regnet gennembrudskurver efter første kulfilter for de mest betydende PFAS-stoffer og -grupper, som vist på Figur 8.

¹ For udledning til fersk overfladevand har Miljøstyrelsen fastsat et vandkvalitetskrav på 4,4 ng/l for sum af 24 PFAS-stoffer, som er vægtet i forhold til deres relative giftighed, repræsenteret ved PFOA-ækvivalenter (Miljøstyrelsen, 2024). Der gælder desuden generelle krav til PFOS på 0,65 ng/l og for trifluoreddikesyre (TFA) på 560 ng/l. TFA er ikke med i denne undersøgelse.



Figur 7: Koncentrationer af udvalgte PFAS-stoffer og -grupper gennem anlægget over tid.



Figur 8: Gennembrudskurver for udvalgte PFAS-stoffer og -grupper efter første kulfilter, som funktion af gennemløbne beholdervolumener efter kulskift d. 16. jan. 2024.

Af figurene ses, at der hurtigt er gennembrud af PFBA efter < 1.000 BV og 80-90% gennembrud af PFBA efter første kulfilter efter ca. 6.700 beholdervolumener, hvor der også er ca. 25% gennembrud på andet kulfilter. Spiken ved 6.700 BV skyldes formentligt usikkerhed i målingen, snarere end desorption. Der er bedre tilbageholdelse af de længere carbonkæder, men ved

prøveperiodens slutning er der 30-50% gennembrud efter første kulfilter og begyndende gennembrud efter det andet.

Resultater for naturlige parametre

Der er foretaget stikprøveanalyser af naturligt forekommende stoffer i afværgenvandet for at vurdere, hvilke andre stoffer, der måtte konkurrere om adsorptionspladserne i kulfiltrene, jf. Figur 9.



Figur 9: Naturlige parametre gennem anlægget over tid. Lodret stiplede linje markerer kulskift.

Det fremgår af figurerne, at der sker en vis fjernelse af NVOC på kulfiltrene, men at fjernelsen aftager over kulfiltrenes levetid. Fjernelsen svarer til 100-300 µg-C/l på hvert kulfilter. Det svarer til 250 - 750 µg/l organisk stof, hvis den simplificerede molekylformel er CH₂O. Til sammenligning svarer den fjernede stofmængde af NVOC til 10-30% den fjernede stofmængde af klorerede opløsningsmidler.

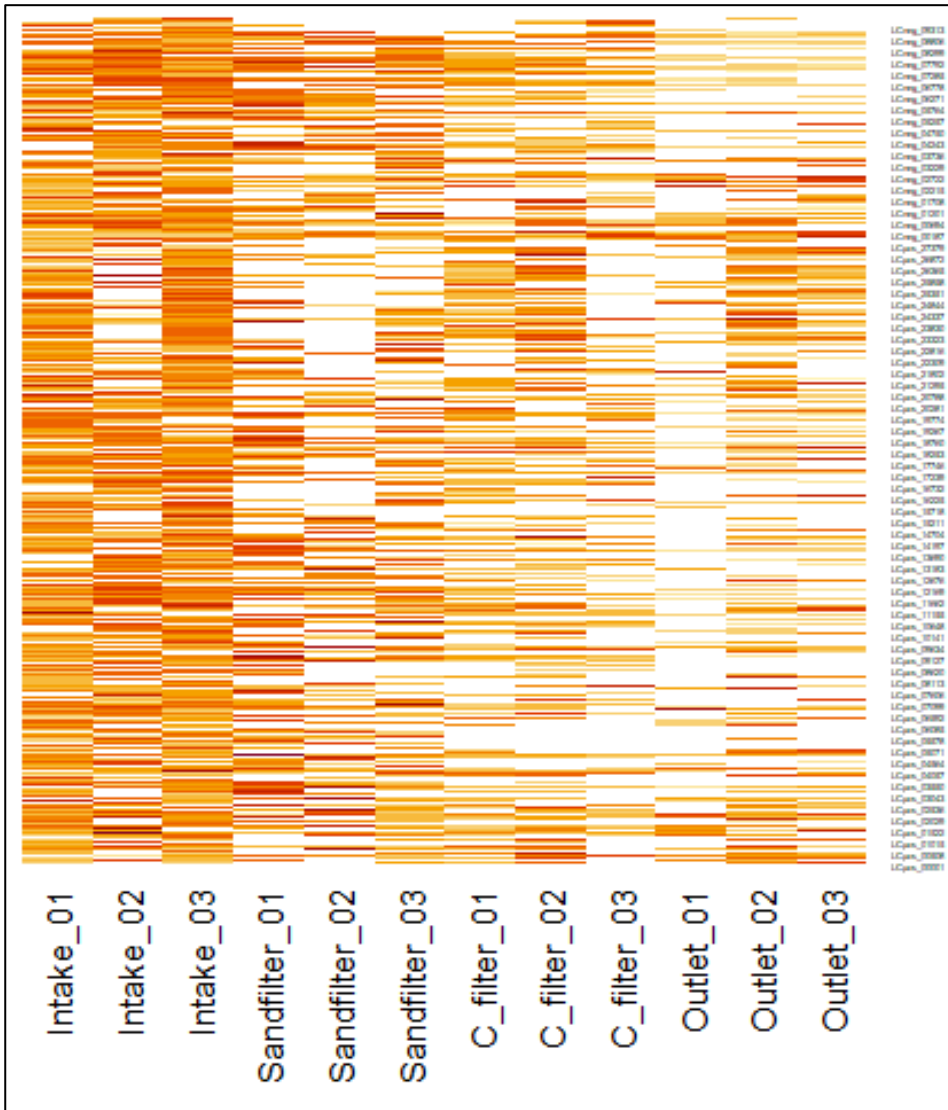
Jern fjernes til under detektionsgrænsen efter sandfiltrering. Mangan fjernes i ringe grad på sandfiltrene, men tilbageholdes i høj grad på første kulfilter. Calcium tilbageholdes ikke på hverken sand- eller kulfiltre.

2.3 Non-target screening

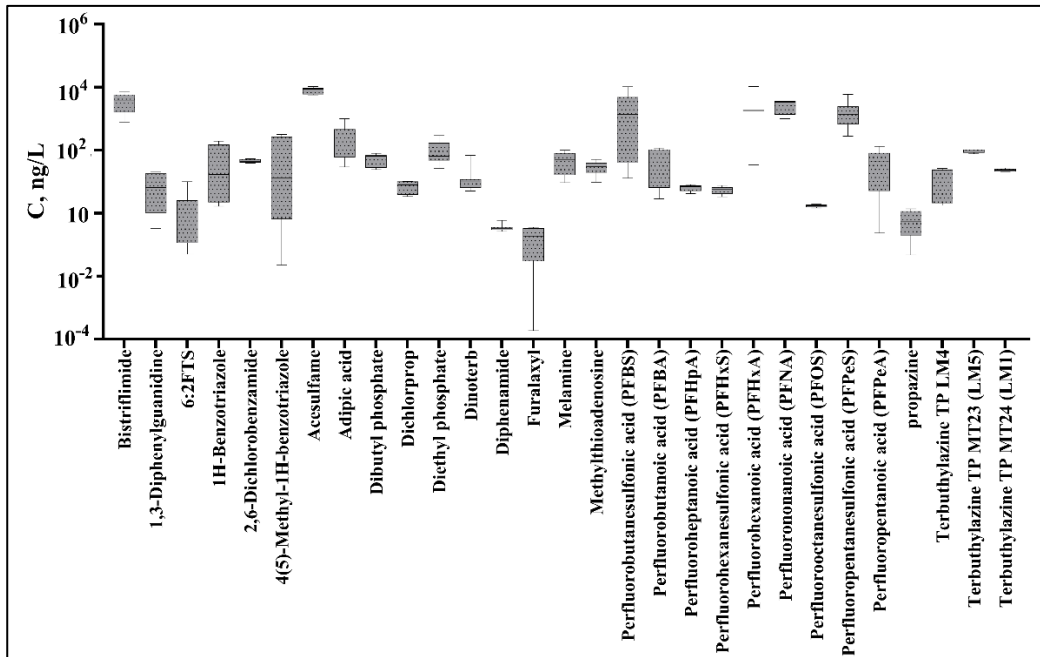
Den 18. marts 2024 er der taget tripler til non-target analyse fra de fire punkter gennem anlægget, som er vist på Figur 4. Analysen er udført af Århus Universitet og har til formål at identificere og om muligt kvantificere PFAS-stoffer, pesticider og lægemidler i vandbanen.

Århus Universitet har kort før deadline fremsendt foreløbige resultater af non-target screening i form af et heatmap (Figur 10) og kvantificering af de mest fremtrædende komponenter (Figur 11).

Overordnet viser Figur 10, at en stor del af komponenterne fjernes i renseprocessen, men at der også dannes nogle komponenter. Omkring 20% af komponenterne ses i udløb, men ikke i indløb. De er dog ikke kvantificeret på dette niveau, og hvor meget der skyldes hhv. måleusikkerhed og omdannelse i anlægget er ukendt.



Figur 10: Heatmap for 400 komponenter identificeret i vandet fra Naverland. Rød farve angiver højt indhold, mens hvid farve angiver fravær af komponenten.



Figur 11: Oversigt over bekræftede og kvantificerede komponenter, på tværs af prøverne fra vandet fra Naverland-anlægget.

Kvantificeringen af komponenter på Figur 11 viser en række PFAS-stoffer, pesticider og lægemidler.

De identificerede PFAS-stoffer ved non-target er alle en del af PFAS24-pakken, og der er generel overensstemmelse mellem fund ved non-target og ved target-analysen fra 18. marts, bortset fra PFPeS, som ikke er påvist ved target-analysen. Der er ikke overensstemmelse mellem koncentrationer, hvor non-target analysen generelt viser en faktor 10-100 højere end target-analysen.

For PFPeS bemærkes det, at den ikke er påvist i nogle af prøverne ved target-analyse, ej heller i indløb ved non-target. Men i resten af processen er komponenten påvist i non-target-analyse i koncentrationer mellem 280 og 5.900 ng/l.

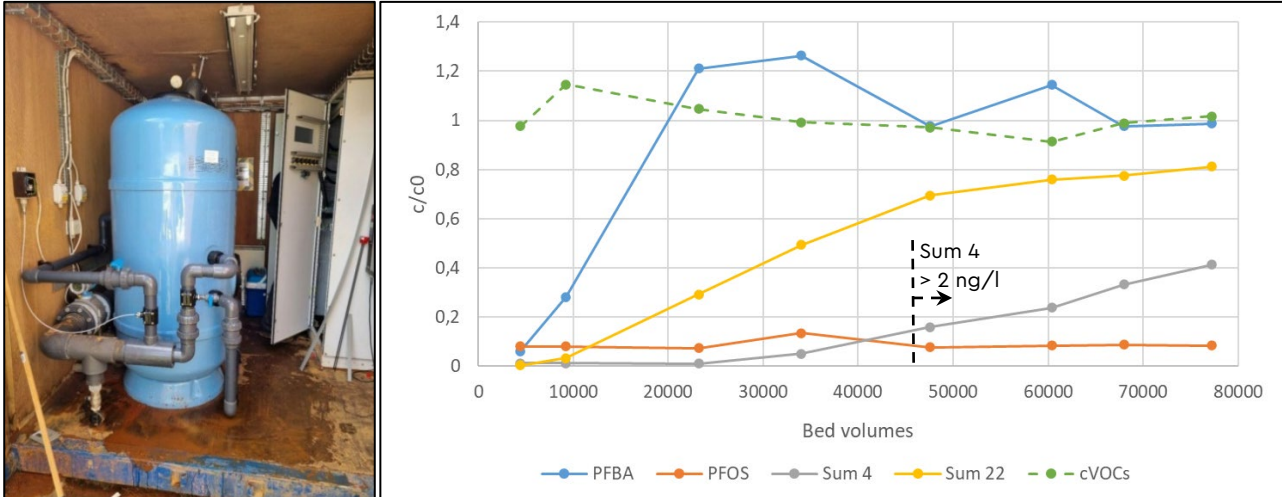
2.4 Erfaring med ionbytterresiner til PFAS-fjernelse

På anlægget Industrivej 28-30 i Hedehusene har Region Hovedstaden i en periode fra 2022-2024 kørt en kombineret akut indsats samt testforløb med PFAS-rensning med selektiv PFAS ionbytterresin. Det skyldes en overskridelse af kravet til PFOS i udløb til overfladevand. Indholdet er på 2,0-2,5 ng/l, hvor udløbskravet er 0,65 ng/l. På det tidspunkt var kravet til sum af 24 PFAS-stoffer (Miljøstyrelsen, 2024) ikke trådt i kraft og er således ikke målt.

Indholdet af PFAS4 i indløbet er 13-20 ng/l, PFAS22 er 70-90 ng/l og PFBA er 7-10 ng/l.

Den 30. maj 2022 blev et resinfilter idriftsat med 600 L Purofine PFA694E polystyren baserede resiner, jf. Figur 12. Filterdiametere er ca. 0,65 m, hvilket giver et filterareal på 0,33 m². Ved et flow på 11 m³/t giver dette en opholdstid på 3 minutter og en filterhastighed på 33 m/h, hvilket stemmer overens med anbefalingerne.

Figur 12 viser gennembrudskurver for udvalgte PFAS-stoffer og -grupper samt klorerede opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter (cVOCs) som funktion af beholdervolumener (BV) for det første resinbatch.



Figur 12 Tv: Foto af 600 L resinbeholder, diameter 0,65 m, flow 11 m³/t. Th: Gennembrudskurver for udvalgte PFAS-stoffer og -grupper samt sum af klorerede opløsningsmidler og nedbrydningsprodukter (cVOCs).

Der er i hele driftsperioden en god tilbageholdelse af PFOS og til dels PFAS4, mens der hurtigt ses gennembrud af PFBA og fuldt gennembrud efter 15-20.000 BV. Helt fra starten ses ingen tilbageholdelse af de klorerede forbindelser, så ift. denne parameter må IX resinen siges at være selektivt overfor PFAS.

Der var på pågældende tidspunkt ingen sandfilterrensning for jern og mangan på anlægget, og der blev observeret jernudfældninger i filteret. Jernfjernelse inden filteret ville formentlig have forbedret resultaterne. Indholdet af jern i indløbsvandet er 0,025-0,035 mg/l, mangan omkring 0,006 mg/l og ammonium + ammoniak på 0,13 mg/l, jf. vandprøver fra starten af 2022.

Der er udført laboratorieforsøg af afsmitning fra den anvendte IX resin (jf. bilag 1), men ikke på selve anlægget.

3 Referencer

Agnete Ansbæk og Peter Borch Nielsen: Erfaringsopsamling om PFAS-rensning på adsorptive anlæg i Danmark. Rapport udarbejdet for InSa-Drikkevand, 2024.

Miljøstyrelsen (2024): Grænseværdier for PFAS i miljøet,
https://mst.dk/media/4ito23o2/grænsevaerdier-ved-miljoestyrelsen_11-04-2024.pdf



BILAG 3 – PILOTANLÆG VED SOLHØJ KILDEPLADS MED ADSORPTIONS- TEKNOLOGIER TIL FJERNELSE AF PFAS

VUDP-FORENINGEN PROJEKTRAPPORT

DATO: 30-09-2024

Projekt ID: 2023.45

Udgiver:

VUDP-Foreningen, Godthåbsvej 83, 8660 Skanderborg

Udarbejdet af:

Anne H. Thomsen
Natasa Skrbic
Christine M. Jensen og
Liselotte Clausen

HOFOR A/S, Ørestads Boulevard 35, 2300 København S

Finansiering:

Vejledningen er finansieret af
VUDP-Foreningen, Vandsektorens forening til forbedring af vandsektorens effektivitet og kvalitet

Samarbejdspartnere:

HOFOR A/S, Region Hovedstaden, DTU Sustain, Envidan A/S, Split Water Nordic og Wendt & Sørensen

Dette udgør Bilag 3 til VUDP Slutrapport om PFAS-Rens GRAD.



Indholdsfortegnelse

Forord	3
1. Indledning og formål	4
2. Teori	5
2.1 Granulært og pulveriseret aktivt kul	5
2.2 Ionbytterresiner	6
3. Forsøgslokation – Solhøj Kildeplads	6
4. Pilotanlæg	8
4.1 Split Water Nordic – PAC pilotanlæg (testlinje 1)	11
4.2 Pilotanlæg med μ GAC (testlinje 2)	12
4.3 Pilotanlæg med traditionel GAC og IX (testlinje 3, 4 og 5)	14
4.4 Analyseprogram	14
5. Resultater	16
5.1 PFAS-fjernelse i PAC og membran-pilotanlæg	16
5.2 PFAS-fjernelse i μ GAC pilotanlæg	19
5.3 PFAS-fjernelse i traditionel GAC og ionbytter pilotanlæg	20
5.4 Estimering af kul-/resinforbrug	25
5.5 Fjernelse af andre stoffer	26
5.6 Suspect og non-target screening	28
6. Konklusion	32
Litteraturliste	33
Bilag A. PID-Diagram	34
Bilag B. SWN PAC og membranlæg	35
Bilag C. μGAC pilotanlæg	39
Bilag D. Pilotkolonner med GAC og IX	40
Bilag E. Suspect og non-target analyseresultater	44

Forord

Denne rapport beskriver pilotforsøg på Solhøj Kildeplads med sorptionsteknologier med aktivt kul (GAC, μ GAC and PAC) og ionbytterresin (IX) til at fjerne PFAS i dansk vandbehandling samt undersøgelser af pilotanlæggenes afsmitning. Rapporten udgør Bilag 3 til afrapportering for VUDP-projekt: PFAS-Rens GRAD (Afsmitning af miljøfremmede stoffer fra aktivt kul og ionbyttermaterialer samt test for tilstedeværelse af og rensning for +50 PFAS-stoffer).

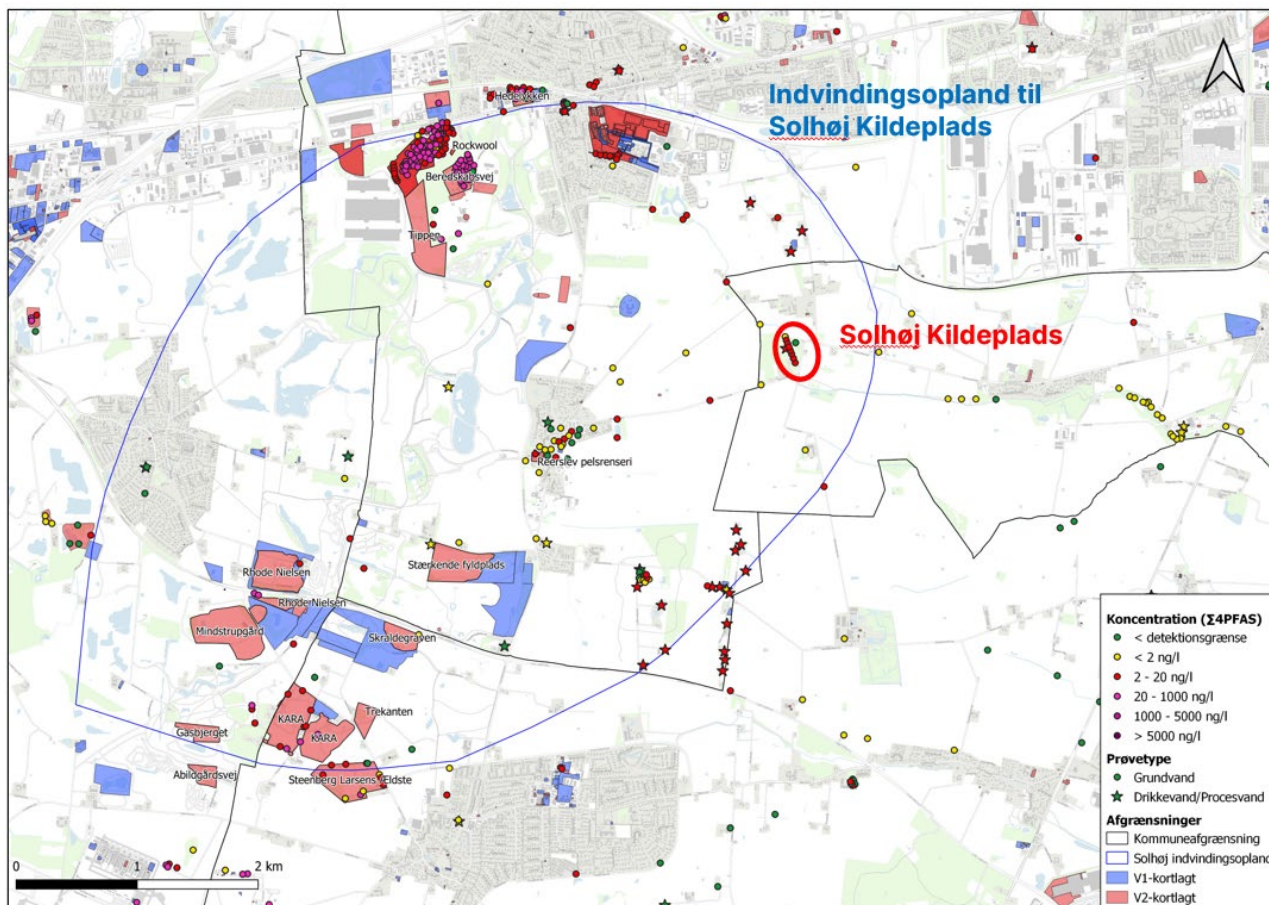
Projektet er udført i perioden 1/5-23 til 31/08-24 i samarbejdet mellem HOFOR A/S, Envidan A/S, Split Water Nordic, Wendt & Sørensen, DTU Sustain og Region Hovedstaden.

Aktiviteterne i projektet er delvist finansieret VUDP-Foreningen (projekt ID 2023.45).

1. Indledning og formål

Miljøstyrelsen skærpede i 2021 kvalitetskravet til PFAS (Per- og polyfluoralkylstoffer) i drikkevand ved at indføre et nyt krav for summen af fire PFAS i drikkevand (PFOA, PFHxS, PFNA og PFOS herefter benævnt "PFAS4") på 2 ng/L.

Det har betydet, at HOFOR har måtte reducere indvindingen fra HOFORs største kildeplads, Solhøj Kildeplads, da denne kildeplads er kraftig påvirket af PFAS fra mange potentielle punktkilder som brandøvelsespladser og deponier jf. Figur 1. Indvindingen fra Solhøj Kildeplads er på nuværende tidspunkt reduceret med ca. 2 mio. m³/år (fra 5 mio. m³/år), og hvis PFAS-koncentrationerne stiger yderligere, mistes en endnu større del af indvindingen, hvilket forringer forsyningsikkerheden.



Figur 1: Indvindingsopland til Solhøj Kildeplads med påviste koncentrationer af PFAS i grundvand samt beliggenhed af potentielle punktkilder.

For at kunne udnytte den fulde indvindingstilladelse til Solhøj Kildeplads og dermed forbedre forsyningsikkerheden overvejer HOFOR at implementere rensning for PFAS. HOFOR har derfor fået udført et litteraturstudium om rensningsmetoder til PFAS-fjernelse på vandværker (Nørgaard et al. 2022). Litteraturgennemgangen viser, at studier i udlandet er udført på vand med langt højere PFAS-koncentrationer end der hidtil er fundet i drikkevandsboringer i Danmark. Der mangler derfor – også internationalt – viden om rensning af PFAS ned til 2 ng/l for PFAS4. I Nørgaard et al. (2022) er det vurderet, at rensning med Granulært Aktivt Kul (GAC) og ionbytterresin (IX) er de renseteknologier med størst potentiale til fjernelse af PFAS fra drikkevand i Danmark. Fordelen ved disse metoder er, at der ikke tilsættes kemi, og at vandspildet og energiforbruget ved processerne er lavt sammenlignet med fx membranfiltrering.

For at forbedre vidensniveauet om renseteknologier til PFAS så fuldskala anlæg kan dimensioneres, og så fordele og ulemper ved forskellige behandlingsprocesser kan vurderes, har HOFOR, med Envidan som rådgiver, opstillet fem forskellige pilotanlæg på Solhøj Kildeplads. Formålene med pilotundersøgelserne har været:

1. At undersøge rensningseffektiviteten af forskellige sorptionsteknologier (filtrering med aktivt kul og ionbytterresiner) i forhold til at fjerne PFAS og primært PFAS4 til under kvalitetskravet i drikkevand på 2 ng/L.
2. At undersøge om der er udfordringer med afsmitning fra de undersøgte teknologier ved hjælp af target analyser (måling for kendte stoffer), suspect screening (screening for liste af stoffer) og non-target screening (ukendte stoffer).

2. Teori

Grundet PFAS-forbindelsernes fysiske-kemiske stofegenskaber fjernes de ikke ved traditionel behandling af drikkevand (iltning og sandfiltrering). Der findes alternative renseteknologier til fjernelse af PFAS, der baserer sig på forskellige fysiske principper herunder separation fx sorption via aktivt kul eller membranfiltrering, og destruktion fx via oxidation eller reduktion. Renseteknologier der anvender sorption opkoncentrerer PFAS-forbindelserne på et fast medie, som dernæst skal destrueres, hvorimod oxidations-/reduktionsprocesser forårsager en kemisk omdannelse af stofferne, hvorved de potentielt mineraliseres. Adsorption til aktivt kul er blandt de mest undersøgte renseteknologier, som grundet kullet høje porøsitet og overfladeareal adsorberer PFAS. Ionbytterresiner er en nyere renseteknologi, hvor resinernes polymerstruktur, porøsitet og ladning designes til at kunne tiltrække specifikke stoffer fx PFAS.

Granulært aktivt kul (GAC) og ionbytterresin (IX) er blandt de mest udbredte teknologier til fjernelse af PFAS. Deres renseseffektivitet og sorptionskapacitet vil afhænge af mange forhold bl.a. af molvægten, hvor det antages, at GAC er bedre til at fjerne de langkædede PFAS-forbindelser, imens IX er designet til også at fjerne kortkædede PFAS-forbindelser. GAC udgør en barriere overfor en lang række mikroforureninger, og PFAS-fjernelsen i GAC vil derfor også være påvirket af indholdet af øvrige mikroforureninger og den totale mængde af organiske stoffer (NVOC). IX er langt mere selektive, og deres PFAS-fjernelse vil i højere grad være påvirket af indholdet af anioner som fx klorid. Grundet disse forskelle kan GAC og IX anvendes af forskellige årsager separat eller i kombination.

2.1 Granulært og pulveriseret aktivt kul

Adsorption til aktivt kul er en velkendt renseteknologi til fjernelse af miljøfremmede stoffer i drikkevand. Aktivt kul findes i forskellige former ift. kornstørrelsen, hvor GAC er 0,5-4 mm, og pulveriseret aktivt kul (PAC) typisk varierer mellem 2 og 200 μm . Udover kornstørrelsen karakteriseres det aktive kul fx også ud fra dets råmateriale og kulstofkoncentration, aktiveringsmetode og som resultat heraf dets porøsitet og porer-karakteristika. PAC doseres i vandet og skal efterfølgende opsamles ved brug af fx kemisk flokkulering eller fysisk filtrering, hvorimod GAC typisk anvendes direkte i gravitationsfiltre. Mikro (μ) GAC er en nyere aktivt kulstype, som med kornstørrelser på typisk 0,3-0,8 mm anvendes i opstrøms fluid-bed kolonner.

Fjernelseeffektiviteten for aktivt kul beskrives ofte ud fra adsorptionskapacitet bestemt ved laboratorie- eller pilottest, og opgives typisk som g kul per m^3 behandlet vand. Adsorptionskapaciteten afhænger foruden kullets karakteristika også af PFAS-forbindelsernes fysiske-kemiske stofegenskaber så som kædelængden, funktionelle grupper og struktur. Undersøgelser har vist, at fjernelseeffektiviteten overordnet falder med aftagende kædelængde, dvs. at de langkædede PFAS-forbindelser fjernes mere effektivt end de kortkædede (McCleaf et al., 2017). Grundet højere elektrostatisk tiltrækning, har PFSA-forbindelser (Perfluoroalkansulfonsyrer) generelt en større adsorptionskapacitet end PFCA-forbindelser (Perfluoroalkancarboxylsyrer).

Pilotundersøgelser har vist, at over tid vil PFAS-forbindelsernes hydrofobiske egenskaber have en større betydning end ladningen, hvorfor tilbageholdelsen af specielt de kortkædede PFAS-forbindelser falder (McCleaf et al., 2017). Samtidig viste undersøgelserne, at forgrenede PFAS-forbindelser har lavere tilbageholdelse end de lineære over tid (McCleaf et al., 2017).

2.2 Ionbytterresiner

Fjernelse via ionbytning sker gennem porøse, polymeriske materialer, som tiltrækker og fastholder PFAS-forbindelserne. Ionbytterresiner (IX) er karakteriseret ud fra polymeren, dets porøsitet (makroporøse og gel-baserede), struktur, funktionel gruppe og ladning. Anionbyttere har positive ladninger, som tiltrækker de negativt ladede PFAS-forbindelser. Stærkt basiske anionbyttere kan ionbytte et bredt spektrum af PFAS-forbindelser (Dixit et al., 2021). PFAS-specifikke resiner er designet med en større affinitet for PFAS-forbindelse og vil ofte have en funktionel gruppe med enten tributyl-N-amin eller quaternary ammonium. Polymeren i IX til PFAS består ofte af krydsbundet polystyren divinylbenzen (PS-DVB) og kan anvendes direkte i gravitationsfiltre.

Makroporøse resiner har generelt en større kapacitet til at fjerne PFAS-forbindelse end de gel-baserede (Dixit et al., 2021). PFSA har en større hydrofobisitet end PFCA med samme antal C-atomer, og vil derfor generelt have en større affinitet til ionbytterresinen. Undersøgelser har vist, at kortkædede PFAS-forbindelser har en lavere fjernelseseffektivitet med IX, som det også var tilfældet med GAC. Over tid udvikler fjernelsesraten for kortkædede PFAS-forbindelse sig generelt negativt, hvilket betyder, at der kan ske en desorption af kortkædede PFAS, som følge af ionbytning med andre stoffer fx langkædede PFAS-forbindelse eller konkurrerende stoffer (McCleaf et al., 2017). Undersøgelser har desuden vist, at fjernelseseffektiviteten generelt påvirkes negativt af øvrige ioner i vandet, og det potentielt mere på resiner end GAC (Franke et al., 2019).

IX har traditionel set været anvendt til at fjerne uorganiske forureninger som fx arsen og nitrat. Men med den stigende interesse for renseteknologier til PFAS-forbindelser er IX bl.a. blevet fremhævet grundet rensemetodens lette betjening (plug'n'play), dens rapporterede fjernelseseffektivitet og relativt lave arealbehov. IX er kendt for at kunne afgive organisk stof til vandet og dermed skabe problemer med eftervækst i ledningsnet, men der foreligger meget lidt litteratur om mulige migrationsstoffer (Nørgaard et al. 2022).

3. Forsøgslokation – Solhøj Kildeplads

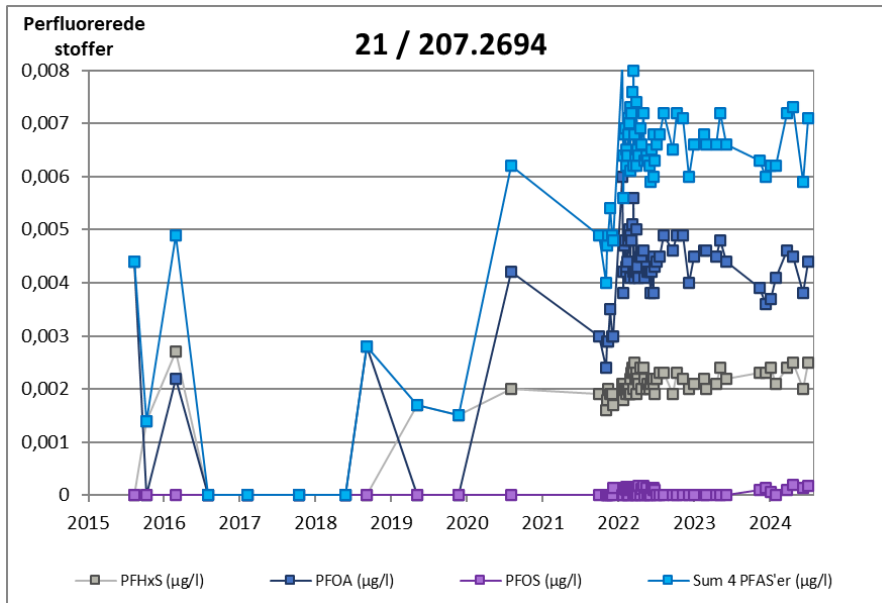
Solhøj Kildeplads er HOFORs største kildeplads, og har stor betydning for forsyningssikkerheden. Kildepladsen har tilladelse til at indvinde 5 mio. m³/år og udgør i daglig drift ca. 60% af vandet til Værket ved Thorsbro. Der er otte indvindingsboringer på kildepladsen, og heraf har boring nr. 21 (DGU nr. 207.2694) det højeste indhold af PFAS-forbindelser, hvorfor denne er valgt til at levere råvand til pilotundersøgelserne.

Der er siden 2015 blevet analyseret for PFAS i vandet fra boring 21 (Figur 2). I fortolkningen af den tidlige udvikling er det væsentligt at bemærke, at detektionsgrænsen for flere PFAS-forbindelser blev nedsat fra 1 ng/L til 0,2-0,3 ng/L fra 2022, og igen til 0,05 ng/L fra 2. halvdel af 2023

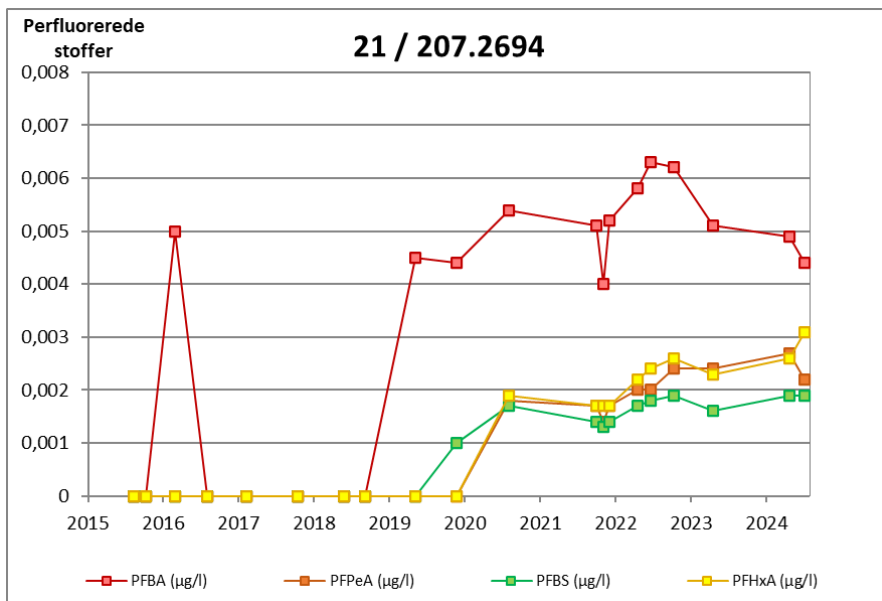
I boring 21 er der påvist syv forskellige PFAS-forbindelser: PFOA, PFOS, PFHxS, PFHxA, PFBA, PFBS og PFPeA i koncentrationer op til 6 ng/L for enkelte stoffer (PFBA). Efter fund af PFAS4 over kvalitetskravet på 2 ng/L blev der i 2021 indført skærpet overvågning, så der er målt for PFAS4 hver måned. I 2023 og 2024 varierede koncentrationen af PFAS4 mellem 5,9 ng/L og 7,2 ng/L (Figur 2a). PFOA udgør den største andel af PFAS4 med koncentrationer mellem 3,6 ng/L og 4,8 ng/L og dernæst PFHxS, som varierer mellem 2,0 ng/L og 2,5 ng/L. Af de resterende PFAS-forbindelser (PFAS22) påvises PFBA i de højeste koncentrationer og blev målt til 5,1 ng/L i 2023 (Figur 2b).



a)



b)



Figur 2: Tidlig udvikling af a) påviste PFAS4 (PFOA, PFOS, PFHxS og PFNA, hvor PFNA < 0,05 ng/L) og b) øvrige PFAS22-forbindelser i boring nr. 21 (DGU nr. 207.2694) ved Solhøj Kildeplads angivet i µg/L. Hvor koncentrationen er målt under detektionsgrænsen, er resultatet plottet som nul.

Den øvrige beskrivelse af vandkvaliteten i boring 21 er samlet i Tabel 1. Råvandet i boring 21 har generelt et lavt indhold af organisk stof (ca. 1 mg-NVOC/L), jern (<0,01 mg/L), klorid (63 mg/L), og nitrat (3.1 mg/L) samt et moderat indhold af sulfat (85 mg/L). Et vigtigt karakteristikum for grundvandet ved Solhøj Kildeplads er, at vandet er oxideret med iltindhold på mellem 1 og 3 mg/l ilt. Det betyder, at grundvandet er helt frit for jern og mangan, og vandet kan derfor behandles i GAC og IX filtre uden forbehandling i form af iltning og sandfiltrering.

Der er tidligere gjort fund af flere forskellige miljøfremmede stoffer i boring 21 herunder pesticidmetabolitten BAM, klorerede opløsningsmidler (PCE, TCE, Cis-DCE) og vinylchlorid. I seneste

analyser fra 2023 er det dog kun DMS og metabolitter fra dimethachlor (ESA og CGA 369873) som påvises, dog er alle målt under kvalitetskravet i drikkevand på 0,1 µg/L.

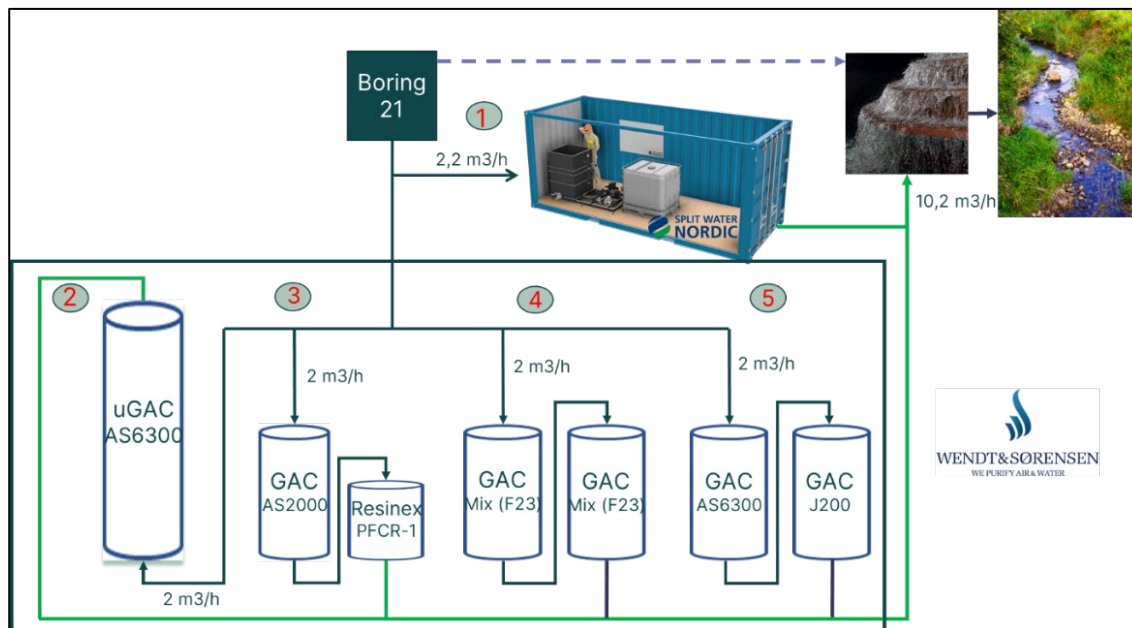
Table 1: Vandkvalitet for undersøgte boring nr. 21 (DGU nr. 207.2694).

Parameter	enhed	Koncentration
NVOC	mg/L	1
Konduktivitet	mS/m	91,1
Bikarbonat	mg/L	378
Hårdhed total	dH	24
Klorid	mg/L	63
Fluorid	mg/L	0,3
Sulfat	mg/L	85
Jern	mg/L	<0,01
Natrium	mg/L	14
Oxygen	mg/L	0,9
Nitrat	mg/L	3,1
Ammonium	mg/L	0,0052
Calcium	mg/L	140
Anioner total	meq/L	9,8
Kationer total	meq/L	9,2
TFA	µg/L	0,12
DMS	µg/L	0,055
Dimethachlor ESA	µg/L	0,011
Dimethachlor CGA 369873	µg/L	0,017

4. Pilotanlæg

For at vurdere sorptionsmediers potentiale for at rense PFAS fra drikkevand, er forskellige typer af aktivt kul inklusiv GAC, µGAC og PAC samt en ionbytterresin undersøgt i fem forskellige testlinjer opstillet parallelt til behandling af vand fra boring 21 på Solhøj Kildeplads (Figur 3).

Testlinje 2-5 blev placeret i en eksisterende bygning på Solhøj Kildeplads, som tidligere er anvendt som stripningsanlæg for klorerede opløsningsmidler. Testlinje 1 blev placeret i en 20 fods container umiddelbart i forlængelse heraf (Figur 3). Hver testlinje modtog og behandlede et flow på ca. 2 m³/t. Alle udløb blev ledt til en samlebrønd, og herefter udledt til den nærliggende å efter yderligere iltning, som en del af vilkår i indvindingstilladelsen om kompensationsudpumpning til åen (PID-diagram er vist i Bilag A).



Figur 3: Pilotanlægget på Solhøj Kildeplads til undersøgelser af adsorptionsmedier til PFAS-fjernelse.

Beskrivelse af hver test-linje:

1. Pulveriseret aktivt kul (PAC) i kombination med keramisk membran til tilbageholdelse af PAC, som er en ny renseteknologi udviklet af Split Water Nordic (SWN).
2. Fluidiseret mikro-granuleret aktivt kul (μ GAC, AquaSorb AS6300) i et såkaldt Opacarb®FL pilotanlæg, der er en ny renseteknologi udviklet af Veolia i Frankrig.
3. Traditionel granuleret aktivt kul (GAC, AquaSorb AS2000) i serie med ionbytterresin (Resinex PFCR-1 herefter benævnt RESINEX) som er anbefalet af Jacobi Carbons.
4. To traditionelle aktivt kulfiltre i serie med granuleret aktivt kul bestående af et GAC-mix (GAC Mix 1 og 2), hvor kulmixet er udvalgt af Jacobi Carbons på baggrund af vandkvaliteten i boring nr. 21 på Solhøj Kildeplads.
5. To traditionelle aktivt kulfiltre i serie med granuleret aktivt kul bestående af to standard GAC-typer, hvor den første kultype anbefales til fjernelse af langkædede PFAS og den efterfølgende kultype anbefales til kortkædede PFAS (GAC, AquaSorb AS6300 og AquaSorb J200).

De forskellige sorptionsmedier (GAC, μ GAC, PAC og ionbytterresin) er udvalgt på baggrund af rådgivning fra Wendt & Sørensen igennem Jacobi Carbons, og disse er beskrevet yderligere med hensyn til mængde, overfladeareal, densitet og porøsitet i Tabel 2 og Tabel 3.



Tabel 2: Specifikationer af kultyper og ionbytterresin anvendt i pilotundersøgelser på Solhøj Kildeplads.

Navn	Form	Type	Producent	Størrelse	BET ¹⁾ Overfladeareal (m ² /g)	Densitet (kg/m ³)
Pulsorb RD90	PAC	Stenkul	Chemviron	Min 90 % <325 mesh ²⁾ (0,045 mm)	1100	250
AquaSorb CP1-PAC-F	PAC	Kokosnød	Jacobi Carbons	8 – 15 µm D ₅₀ = 10 µm ²⁾	1100	330-505
SWN-PAC-B-1100	PAC	Stenkul	Century chemical works (Malaysia)	min 95 % < 120 mesh (0,12 mm)	1120	450-500
AquaSorb G9-PAC-F	PAC	Stenkul	Jacobi Carbons	min 90% <200 mesh (0,20 mm)	1050	250-380
AquaSorb AS6300	µGAC	Stenkul	Jacobi Carbons	20x45 mesh (0,85-0.354 mm)	1000	400-500
AquaSorb AS2000	GAC	Stenkul	Jacobi Carbons	12x40 mesh (1,70-0,425 mm)	950	520
Resinex PFCR-1	Ionbytterresin	Stærk basisk anion-bytter	Jacobi Carbons	16x40 mesh (0,3-1,25 mm)		600-800
AquaSorb F23	GAC	Kulmix	Jacobi Carbons	12x40 mesh (1,70-0,425 mm)	1050	400-500
AquaSorb AS6300	GAC	Stenkul	Jacobi Carbons	12x40 mesh (1,70-0,425 mm)	1000	400-500
AquaSorb J200	GAC	Kokosnød	Jacobi Carbons	8x30 mesh (2,36-0,60 mm)	1250	430

Noter: **1)** BET (Brunauer-Emmett-Teller) = Overflade areal bestemt ved gas-fysiosorption, **2)** US mesh = antallet af masker i et net per tomme (25,4 mm), **3)** D₅₀ (mean particle size diameter) = gennemsnitlig kornstørrelse.

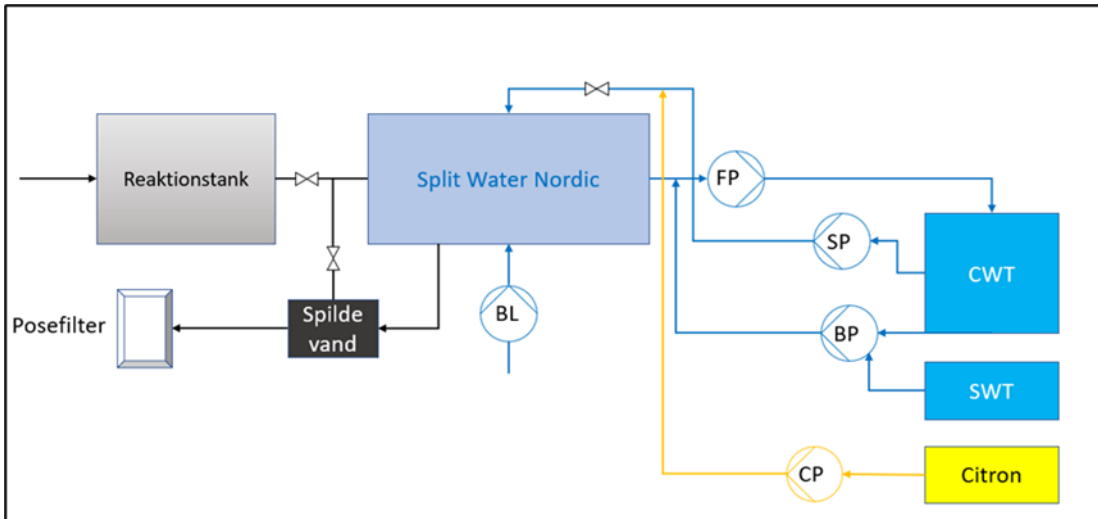
Tabel 3: Specifikationer for forskellige pilotanlæg til undersøgelse af sorptionsteknologier til fjernelse af PFAS.

Testlinje	Navn	Mængde (kg)	EBCT ¹⁾ (min)	Reaktor volumen (L)	BV ²⁾ , vol. af filtermedie (m ³)	Testperiode
1	SWN PAC + membran	1-4	0.4	-	-	03-10.07.2023 10-17.07.2023 28.08-04.09.2023 25.09-02.10.2023 02-10.10.2023 11.03-05.04.2024
2	µGAC AS6300	70	11	362 ³⁾	0,15	06.09.2023 - 29.05.2024
3	GAC AS2000	150	10	350	0,29	07.09.2023 - 29.05.2024
	+Ionbytterresin	100	4,2	140	0,14	07.09.2023 - 29.05.2024
4	GAC Mix 1	150	10	350	0,33	07.09.2023 - 29.05.2024
	+GAC Mix 2	150	10	350	0,33	07.09.2023 - 29.05.2024
5	GAC AS6300	145	10	350	0,33	07.09.2023 - 29.05.2024
	+GAC J200	150	10	350	0,35	07.09.2023 - 29.05.2024

Noter: **1)** EBCT (Empty bed contact time) = Opholdstid (min) i reaktor (reaktorvolumen divideret med flow igennem reaktor), **2)** BV (Bed volume) = volumen af filtermedie i reaktoren, beregnet som filtermængden i kg divideret med densiteten (kg/m³), **3)** Ekspansion af filtermateriale er ikke medregnet for µGAC.

4.1 Split Water Nordic – PAC pilotanlæg (testlinje 1)

Teknologien er udviklet og produceret af Split Water Nordic (SWN), Danmark. I processen anvendes PAC som adsorptionsmedie. PAC markedsføres som mere effektivt over for kortkædede PFAS-forbindelser. Den keramiske membran i anlægget (SiC membranmodul, produceret og udviklet af Cembrane) sørger for at holde kulpartikler tilbage med porer på 0,1 µm, hvorved kun det behandlede vand passerer igennem. Når kulpartiklernes adsorptionskapacitet er mættet, stoppes anlægget, og PAC kullet fjernes fra membranen ved returskyl. Derefter tilsættes et nyt lag aktivt PAC kul på de keramiske membraner, og processen kan starte forfra. Alle processer i anlægget kan ifølge SWN konstrueres, så anlægget er fuldautomatisk og kun kræver lidt eller ingen indsats fra driftspersonalets side (Figur 4).



Figur 4: Principdiagram for Split Water Nordic pilotanlæg som undersøgt ved Solhøj Kildeplads.

Anlæg- MFA-1X1 er et pilotanlæg, der blev specialbygget til pilotforsøgene på Solhøj Kildeplads, (Figur 5). Fem testrunder blev udført med forskellige typer af PAC (stenkul- og kokosbaserede) og doseringsmængder (1, 2 og 4 kg) blev undersøgt i løbet af en driftsperiode på 7 eller 14 dage. Anlæggets flow i forsøgsperioden er 2,2 m³/t, og anlægget er bygget som en produktionslinje på 2,2 m³/t, som er direkte skalerbar til fuldskala.



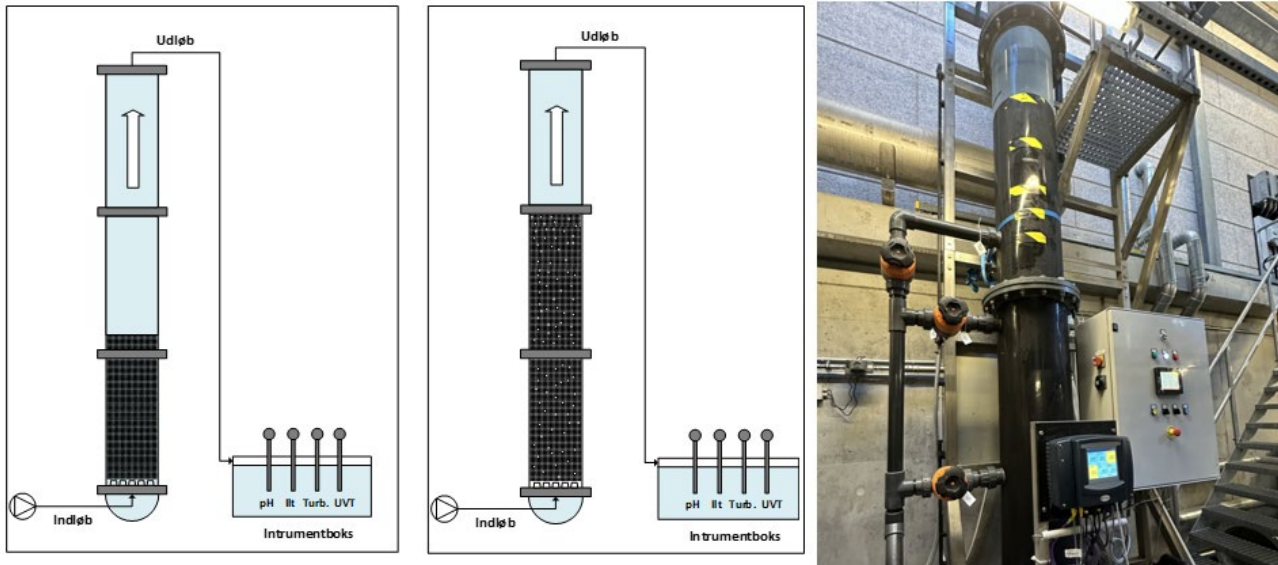
Figur 5: Split Water Nordic pilotanlæg på Solhøj Kildeplads (tv) og et indblik filtermodulet med keramiske membraner og PAC (th).

Undersøgelserne er udført som batchtest i pilot skala, og der er i forsøget ikke foretaget tilbageskyl eller CIP (Cleaning In Place med citronsyre) af membranen, som ellers kan blive nødvendig i fuldskala grundet opbygning af filterkage. Det brugte PAC kul kan ikke regenereres, men skal bortskaffes til godkendt forbrændingsanlæg.

4.2 Pilotanlæg med μ GAC (testlinje 2)

Opacarb®FL er en teknologi, som er udviklet og produceret af Veolia Water Technologies, Frankrig. Teknologien består af en cylindrisk reaktor/kolonne, der er fyldt med GAC med en kornstørrelse på 0,3-0,8 mm, kaldet μ GAC. I reaktoren filtreres den opadgående vandstrøm af det fluidiserede μ GAC. Fødevandet til anlægget tilføres i bunden af kolonnen, hvor der er etableret en dysebund, for at sikre at vandet bliver fordelt over hele kolonnens tværsnitsareal. Vandet bevæger sig nedefra og op, hvilket får kullet til at ekspandere og fluidisere, og kullet er således "i bevægelse" i reaktoren (Figur 6). Den lille kornstørrelse af μ GAC kombineret med fluidiseringen skulle ifølge Veolia gøre, at man udnytter al kullet kapacitet, og gennembrudskurverne forventes at være stejle.

Når processen startes, tilsættes der en nyt batch μ GAC til kolonnen, som kaldes startpåfyldning. Koncentrationen af miljøfremmede stoffer måles løbende i udløbet. Når det ønskede gennembrud er nået, stoppes anlægget og der udskiftes en batch af det brugte kul med nyt kul. Det brugte μ GAC drænes og bortskaffes. Det brugte μ GAC kan regenereres på godkendte regenereringsanlæg og kan derfor genbruges. Der er i løbet af forsøgsperioden ikke udskiftet kul.



Figur 6: Skitse af et µGAC anlæg i stilstand (tv) og i drift (midten) og µGAC forsøgskolonnen på Solhøj Kildeplads (th).

Forsøgskolonnen har en indvendig diameter på ca. 357 mm (0,1 m² areal) og en højde på ca. 4,5 m. Til startpåfyldning blev der anvendt ca. 70 Kg "Aquasorb 6300 – 20x45 mesh" i µGAC fra Wendt & Sørensen (Tabel 4).

Kullet blev lagt manuelt ind i kolonnetoppen, hvorefter der blev påfyldt råvand fra boring nr. 21. Efter henstand i 24 timer blev kolonnen startet med et indløbsflow på 1,5 m³/t i ca. 24 timer for at skylle små kulparkler (fines) ud. Derefter blev indløbsflowet øget til 2 m³/t kontinuerligt, hvilket svarer til en vandhastighed på 20 m/t. Kulniveauet i kolonnen blev målt i stilstand og ved 2 m³/t, og resultater blev brugt til at beregne ekspansionen til 73%. Opholdstiden i anlægget er 11 minutter. Tabel 5 viser indstillinger ved indkøring og drift af µGAC pilotanlægget.

Tabel 4: Indstillinger ved indkøringen af µGAC-kolonnen på Solhøj kildeplads.

Type µGAC	Aquasorb 6300	
Mængde µGAC	Ca. 70	Kg
Indløbsflow	2	m ³ /t
Niveau stilstand	209	cm
Niveau ved 2 m ³ /t	362	cm
Ekspansion	73	%
Hydraulisk opholdstid	11	min.
Hastighed	20	m/t

4.3 Pilotanlæg med traditionel GAC og IX (testlinje 3, 4 og 5)

Tre parallelle testlinjer (Figur 3) med hver to filtre i serieforbindelse er blevet undersøgt på Solhøj Kildeplads.

GAC pilotanlæg blev opstillet i 350 liters beholdere fra Wendt & Sørensen (AquaFlow P250) og fyldt med ca. 150 kg GAC-materiale svarende til en EBCT på ca. 10 minutter i hver kolonne.

Ionbytterresinen blev opstillet i en 140 liters beholder fra Pantair (C-1465-A3) med en top-åbning på 4" (8 UN female) og fyldt med 100 kg ionbytterresin (RESINEX) (Figur 7). De tre linjer blev idriftsat samtidig (Tabel 1). Alle pilotanlæg blev indledningsvist fyldt med vand og henstod i 24-48 timer for at fjerne evt. luftlommer. Herefter blev GAC-filtrene returskyllet med $\leq 0,2$ m³/t for at fjerne mindre urenheder samt for at neutralisere pH. Ionbytterresinen blev returskyllet med 1 m³/t i 15 minutter.



Figur 7: GAC pilotkolonner er AquaFlow P250 (tv) og ionbytterresin, RESINEX pilotkolonne C-1465-A3 (th).

4.4 Analyseprogram

Efter idriftsættelse af pilotanlæggene blev der udtaget vandprøver til analyse ved indløb og udløb kontinuert over en længere periode. SWN pilotanlæg (Testlinje 1) med PAC blev prøvetaget dagligt over syv dage. De øvrige pilotanlæg med μ GAC, GAC og ionbytterresin blev prøvetaget med faldende frekvens: To gange om ugen, ugentligt eller hver anden uge over hele prøveperioden.

Vandprøverne blev analyseret for en række parametre efter hvert pilotanlæg (Tabel 5) herunder PFAS-forbindelser, DMS (N,N-dimethylsulfamid), NVOC, nitrat og klorerede opløsningsmidler på akkrediteret analyselaboratorie (Eurofins). Prøverne blev udtaget i prøveemballage modtaget fra analyselaboratoriet, og prøverne blev sendt til analyse samme dag. Generelle kemiske analyseparametre herunder temperatur, pH, turbiditet, jern, mangan, nikkel, ilt, calcium og nitrit blev analyseret på et mindre udsnit af prøver og analyseret på HOFORs analyselaboratorie. Derudover blev der udtaget prøver til analyse for nitrosaminer (Eurofins) og formaldehyd (DTU Sustain) fra indløb og udløb til ionbytterresinen, til opfølgende undersøgelse af evt. afsmitning

herfra på baggrund af resultater fra DTUs migrationsforsøg (Bilagsrapport nr. 1). For hver prøvetagning blev flow, tidspunkt og antal af behandlede bed volumener noteret.

Tabel 5: Overblik over specifikke analyser og non-target screening anvendt i projektet til undersøgelse af fjernelseseffektivitet og afsmitning i pilotanlæg med forskellige adsorptionsteknologier.

	SWN PAC	µGAC	GAC AS2000	GAC AS2000 + Resinex	GAC AS F23 I	GAC AS F23 I + II	GAC AS 6300	GAC AS 6300 + J200
PFAS, DMS, NVOC, nitrat, klorerede (Eurofins)	+	+	+	+	+	+	+	+
pH, turiditet, Fe, Mg, Ni, Ca, O ₂ (HOFOR)	+	+	+	+	+	+	+	+
Nitrosaminer og formaldehyd (DTU)				+				
Suspect og non-target screening (KU)	+	+	+	+		+		+

4.4.1 Suspect og non-target screening

For at få et større indblik i drikkevandskvaliteten efter rensning herunder fjernelsesgrad såvel som potentiel afsmitning igennem de forskellige adsorptionsteknologier, blev der anvendt suspect og non-target screening. Disse blev udført af KU PLEN, Institut for Plante og Miljøvidenskab og analyserne inkluderede LC-EIS-QTOF og SFC-EIS-QTOF kombineret med massespektrometri, nærmere beskrevet i Tisler et al., (*submitted*). For at vurdere en eventuel afsmitning fra selve pilotanlæggene blev der udtaget referenceprøver fra tomme pilotanlæg. Der blev efterfølgende udtaget prøver til suspect og non-target screening efter fire dages drift (d. 11.09.2023) af alle testlinjer og igen efter ca. 7 måneders drift (d. 15.04.2024) med undtagelse af testlinje 1, som ikke var i drift på dette tidspunkt.

Ved prøvetagning blev der udtaget prøver i triplikater af indløbsprøver, efter hver testlinje (1-5) samt blindprøver bestående af tomme flasker som blev åbnet og eksponeret ved pilotanlægget under prøvetagning. Prøverne blev udtaget i 1 L syrevaskede glasflasker fra KU og blev transporteret til laboratoriet til prøveforberedelse samme dag. På KU blev prøverne forbehandlet via SPE (solid phase extraction) senest fire timer efter prøvetagning. Ved SPE blev prøverne opkoncentreret 1.000 gange fra et prøvevolumen på 1 L til et analysevolumen på 1 mL opløst i methanol. Herefter blev de nedfrosset inden analyse.

I suspekt screening blev der anvendt tre forskellige databaser til identifikation af stoffer: KU's egen database fra Tisler et al., 2022, PMT-listen fra EAWAG (Kiefer et al., 2021) og ESI+/ESI- fra MS-Dial. Derudover blev der anvendt databaser (MoNA og PubChem) til sammenligning af MS/MS-resultater og retentionstider for identifikation af level 1 og level 2 stoffer jf. Schymanski et al., 2014. For en nærmere beskrivelse af metoderne henvises til Tisler et al., (*submitted*).

5. Resultater

Under pilotundersøgelserne blev der ved target-analyser målt seks forskellige PFAS-forbindelser i indløbet: PFOA, PFHxS, PFHxA, PFBA, PFBS og PFPeA i gennemsnitskoncentrationer fra 1,81 til 5,24 ng/L (Tabel 6). Der blev desuden påvist PFOS i enkelte indløbsprøver (<0,05-0,2 ng/L), men koncentrationen lå lige omkring detektionsgrænsen, så det var ikke muligt at vurdere fjernelseeffektiviteten af stoffet igennem pilotanlæggene. Gennemsnitskoncentrationen af PFAS4 i indløbet blev målt til 6,3 ng/L og af PFAS22 til 18,5 ng/L. Foruden stoffer inkluderet i PFAS22 blev der i den udvidet undersøgelse af 51 PFAS-forbindelser, men der blev ikke påvist øvrige stoffer på Solhøj Kildeplads (Bilagsrapport nr. 2).

Tabel 6: Indløbskoncentrationer af PFAS-forbindelser under pilotundersøgelser på Solhøj Kildeplads (boring nr. 21 (DGU nr. 207.2694)), hhv. minimum (min), maksimum (max) og gennemsnits-koncentrationer (Gens.) i ng/L, samt standardafvigelsen i absolut tal (ng/L) og relativ til gennemsnitskoncentrationen (%). n =27. Målt over forsøgsperioden fra 1/5-23 til 31/08-24.

Parameter	min ng/L	max ng/L	Gens. ng/L	Std. ng/L	Relativ Std. %
PFOA	3,10	4,80	3,94	0,49	12
PFOS	<0,05	0,2	-	-	-
PFHxS	1,40	3,60	2,23	0,38	17
PFHxA	1,70	4,30	2,80	0,58	21
PFBA	4,30	6,60	5,24	0,52	10
PFBS	1,40	2,90	1,81	0,30	16
PFPeA	2,00	4,40	2,45	0,49	20
PFAS4	4,50	7,60	6,29	0,68	11
PFAS22	16,0	23,0	18,5	1,66	9

Driften af pilotanlægget var overordnet meget konstant og uden større afbrydelser. Temperatur (9-10 °C), pH (7,1-7,3) og turbiditet (0,1-0,3 FNU) var uændret gennem pilotanlæggene. Iltindholdet steg en smule i µGAC på grund af et lille vandfald i toppen af kolonnen. Modsat var der et lille fald af iltindholdet igennem de traditionelle GAC-filtre, da GAC ved opstart forbruger ilt. Øvrige vandkvalitetsparametre (fx jern, mangan og nitrit) var uændrede.

Alle analyseresultaterne omfattede lineær + forgrenede PFAS-forbindelser. I præsentationen af resultaterne herunder blev der inddraget målte koncentrationer i ind- og udløb til et givent tidspunkt. I en videre fortolkning af resultaterne er udløbskoncentrationerne normaliserede i forhold til de målte indløbskoncentrationer for hvert prøvetagningstidspunkt (C/C_0). Gennembrud af PFAS4 til 2 ng/l i udløbskoncentration er brugt til estimering af kul-/resinforbrug på tværs af sorptionsmedier.

5.1 PFAS-fjernelse i PAC og membran-pilotanlæg

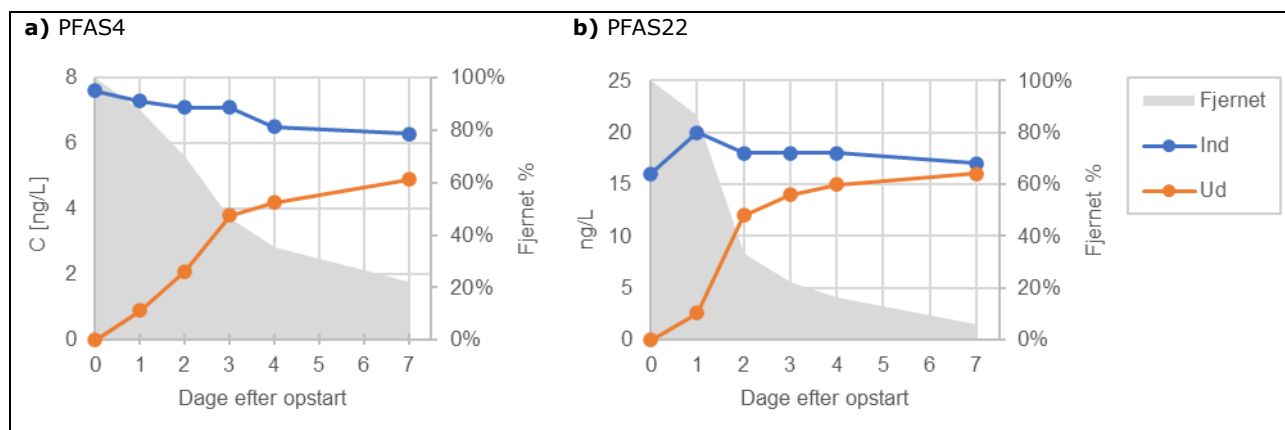
Pilotanlægget med SWN PAC (testlinje 1) forløb over seks forsøgsrunder med forskellige PAC typer og doseringsmængder (Tabel 7). Anlægget kørte generelt med planlagt flow på 2,2 m³/t, men havde få udsving under forsøget med PAC 2 (AquaSorb CP1-PAC-F, kokosnød-baseret PAC).



Tabel 7: Resultater fra pilottest med Split Water Nordics teknik (PAC kul i kombination med keramisk membran). Kulforbrug er beregnet ved en udløbskoncentration af PFAS4 på 2 ng/l.

SWN	PAC type	PAC mængde	Fjernet %	Fjernet %	PAC	Kulforbrug
Test runde	navn	(kg)	PFAS 4 (7 dage)	PFAS 22 (7 dage)	Producent navn	(PFAS4 2 ng/l) g/m ³
1	Pulsorb RD90	1	22	6	Chemviron	10
2	Pulsorb RD90	2	47	26	Chemviron	7
3	AquaSorb CP1-PAC-F	2	25	10	Jacobi	36
4	SWN PAC B-1100	2	88	48	Century chemical	< 5
5	AquaSorb G9-PAC-F	2	60	35	Jacobi	10
6	Pulsorb RD90	4	-	-	Chemviron	13

Den første forsøgsrunde udført med en dosering på 1 kg Pulsorb R90 viste, at den procentvise fjernelse af PFAS-forbindelserne faldt hurtigt, og at udløbskoncentrationen var over 2 ng/l PFAS4 allerede efter knap to døgn drift (Figur 8). Det estimerede kulforbrug ved en udløbskoncentration på 2 ng/l PFAS4 var ca. 10 g/m³ i de indledende undersøgelser.



Figur 8: Målte koncentrationer og beregnet procentvis fjernelse af a) PFAS4 og b) PFAS22 i testlinje 1 (PAC og membran-anlæg) ved dosering af 1 kg Pulsorb RD90, Chemviron i SNW pilotanlæg gennem forsøgsperioden på 7 døgn.

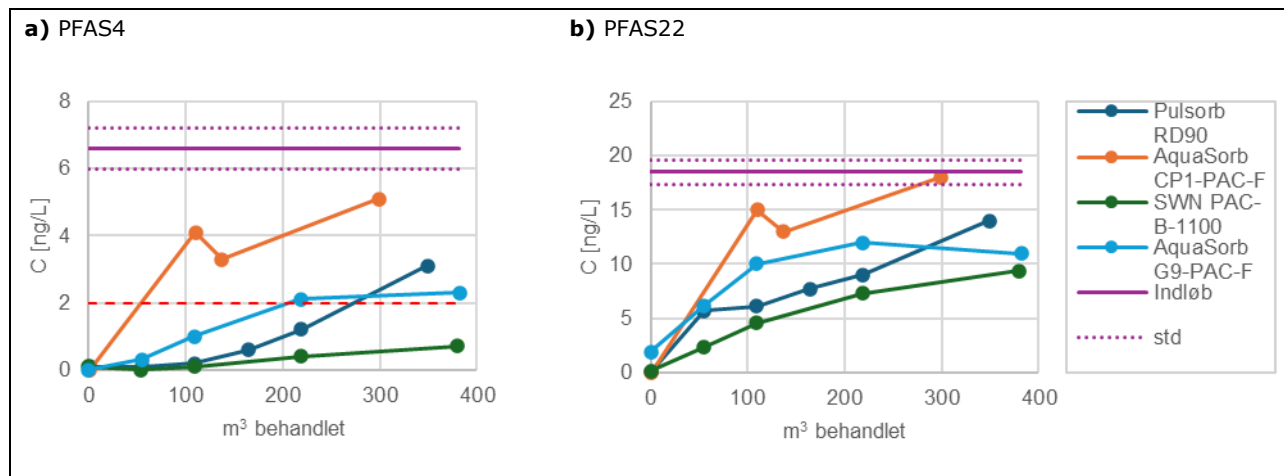
5.1.1 Forskellige typer af PAC (2 kg)

På baggrund af den begrænsede PFAS-fjernelse med 1 kg PAC kul (testrunde 1) blev det besluttet at tilsætte en større mængde PAC til anlægget, og de efterfølgende forsøgsrunder blev derfor udført med 2 kg af forskellige PAC kultyper (Tabel 7).

Den højeste fjernelseseffektivitet var for kultypen PAC 3: SWN-PAC-B-1100 (Figur 9). Her blev der observeret en næsten fuld fjernelse af PFAS4 over hele forsøgsperioden på syv døgn, hvilket svarede til ca. 380 m³ behandlet vand, og det totale kulforbrug var således < 5 g/m³. Sammenlignet hermed var totale kulforbrug for AquaSorb CP1-PAC-F på 36 g/m³ (Tabel 7). For fjernelse af PFAS4 var der således stor forskel mellem kultyperne undersøgt i SWN pilotanlæg



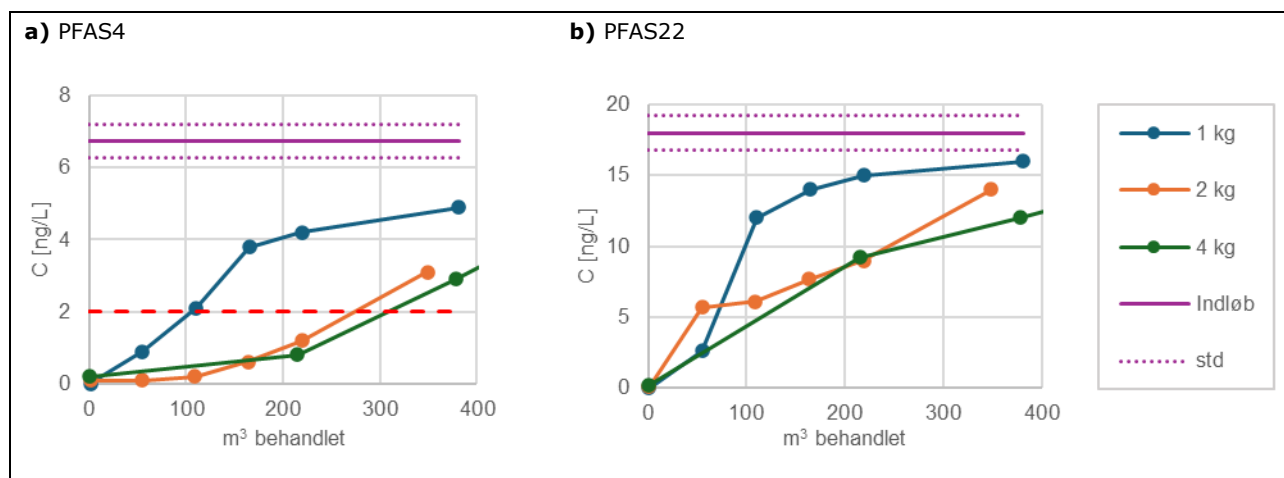
(Tabel 7). For PFBA blev der generelt observeret samme fjernelseseffektivitet på tværs af de undersøgte PAC-typer (Bilag B).



Figur 9: Gennembrudskurver for forskellige PAC-typer (PAC 1: Pulsorb RD90, PAC 2: AquaSorb CP1-PAC-F, PAC 3: SWN-PAC-B-1100, og PAC 4: AquaSorb G9-PAC-F) ved en doseringsmængde på 2 kg PAC-kul i SWN pilotanlæg, hvor a) PFAS4 og b) PFAS22.

5.1.2 Dosering af PAC (1, 2 og 4 kg)

Den kultype med den højeste sorptionskapacitet var SWN-PAC-B-1100, men desværre er denne produceret i Malaysia og er ikke en standard kultype. Der er således tvivl om levering af kultypen fremadrettet, og det blev derfor valgt at udføre supplerende test med den næstbedste kultype Pulsorb RD90, hvor rensningseffektiviteten blev undersøgt med en øget kulmængde (1, 2 og 4 kg kul). Ved forskellige doseringsmængder af samme type PAC blev der observeret en stigning i fjernelseseffektiviteten for PFAS4 fra 1 til 2 kg (Figur 10), så det estimerede kulforbrug faldt fra 10 til 7 g/m³ (Tabel 7). Den samme stigning i fjernelseseffektiviteten ved øget doseringsmængde blev ikke observeret fra 2 til 4 kg. Det skyldes formentligt, at en for høj PAC doseringsmængde påvirker dannelsen af kullaget på membranen, og at for meget PAC ikke kan fordele sig jævnt og opretholde strukturen på membranen ved det anvendte vakuum i pilotanlægget. En uhomogen fordeling på membranen påvirker fjernelsen og kan betyde, at kullet nogle steder bliver for tungt og i stedet vil bundfælde i reaktoren. Fjernelsen af PFBA var ligeledes uændret ved en øget doseringsmængde fra 2 til 4 kg (Bilag B). Den optimale kulmængde på membranen var derfor 2 kg PAC.

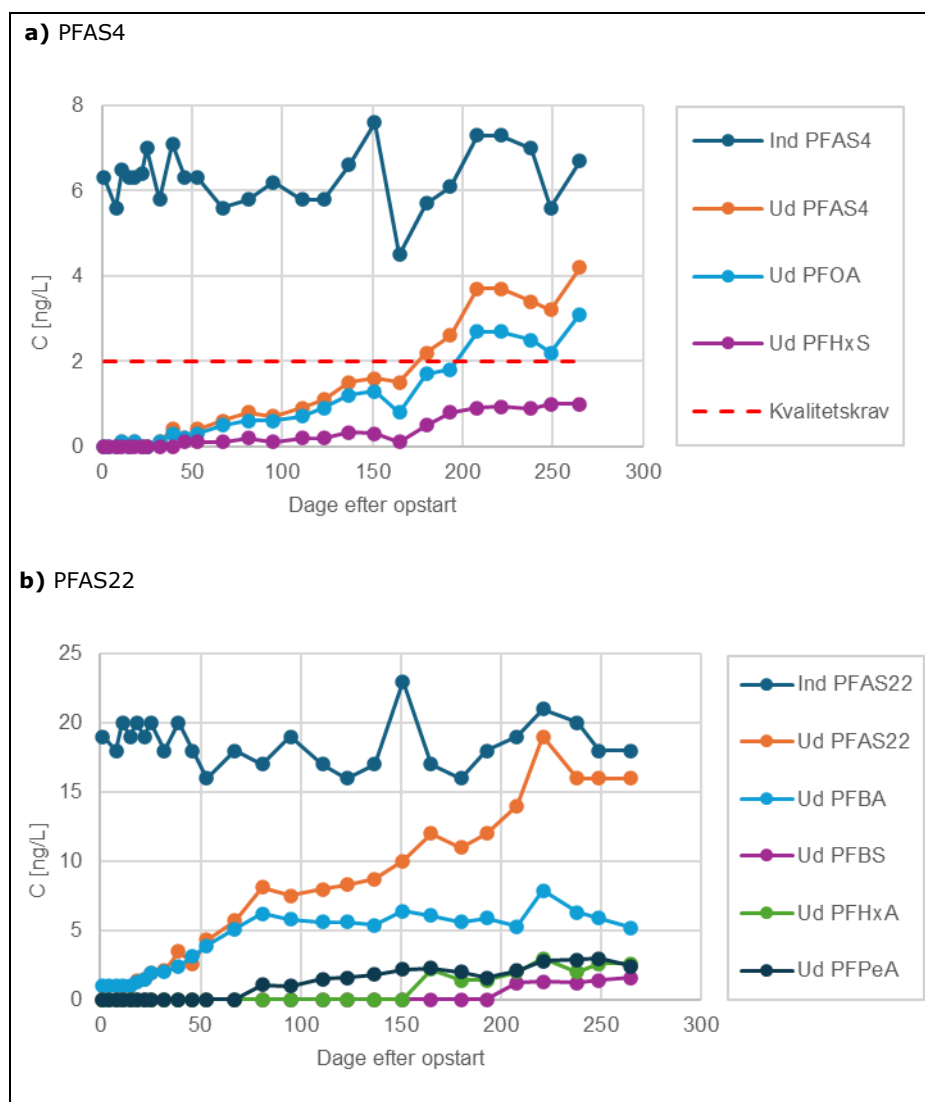


Figur 10: Gennembrudskurver for forskellige kuldoseringer (1, 2 og 4 kg) PAC 1: Pulsorb RD90 i SWN pilotanlæg, hvor a) PFAS4 og b) PFAS22.



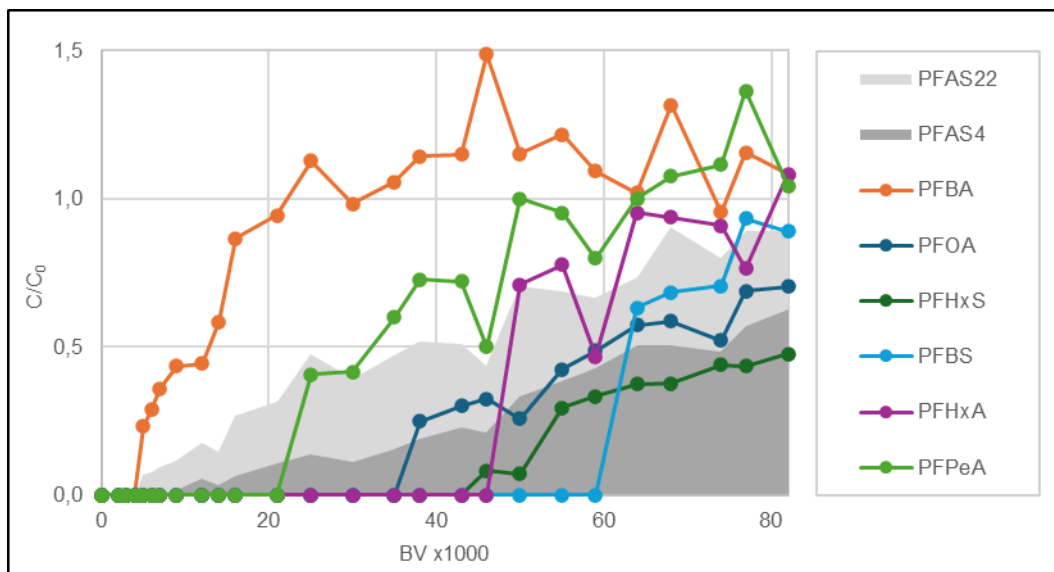
5.2 PFAS-fjernelse i μ GAC pilotanlæg

I Opacarb®FL pilotanlægget med μ GAC (testlinje 2) blev PFAS4 fjernet fuldstændigt i de første 25 dage, hvorefter der blev påvist PFAS4 i udløbet (Figur 11). Udløbskoncentrationen af PFAS4 blev målt over kvalitetskravet på 2 ng/L efter 180 dages drift, hvilket svarede til 8.400 m³ behandlet vand (ca. 56.000 BV). Her blev kulforbruget ved μ GAC estimeret til 8 g/m³.



Figur 11: Gennembrudskurver for PFAS i pilotanlæg med μ GAC (AS6300) på Solhøj Kildeplads, hvor a) PFAS4 og b) PFAS22, og forsøgsperioden på 265 dage med et flow: 2 m³/t.

Efter ca. 22.000 BV (dag 67) var der fuldt gennembrud af PFBA, hvorefter koncentrationen i udløbet begyndte at overstige indløbet, hvilket viste en desorption af PFBA i μ GAC-pilotanlægget (Figur 12), som også tidligere set i litteraturen (McCleaf et al., 2017; Croll et al., 2023).



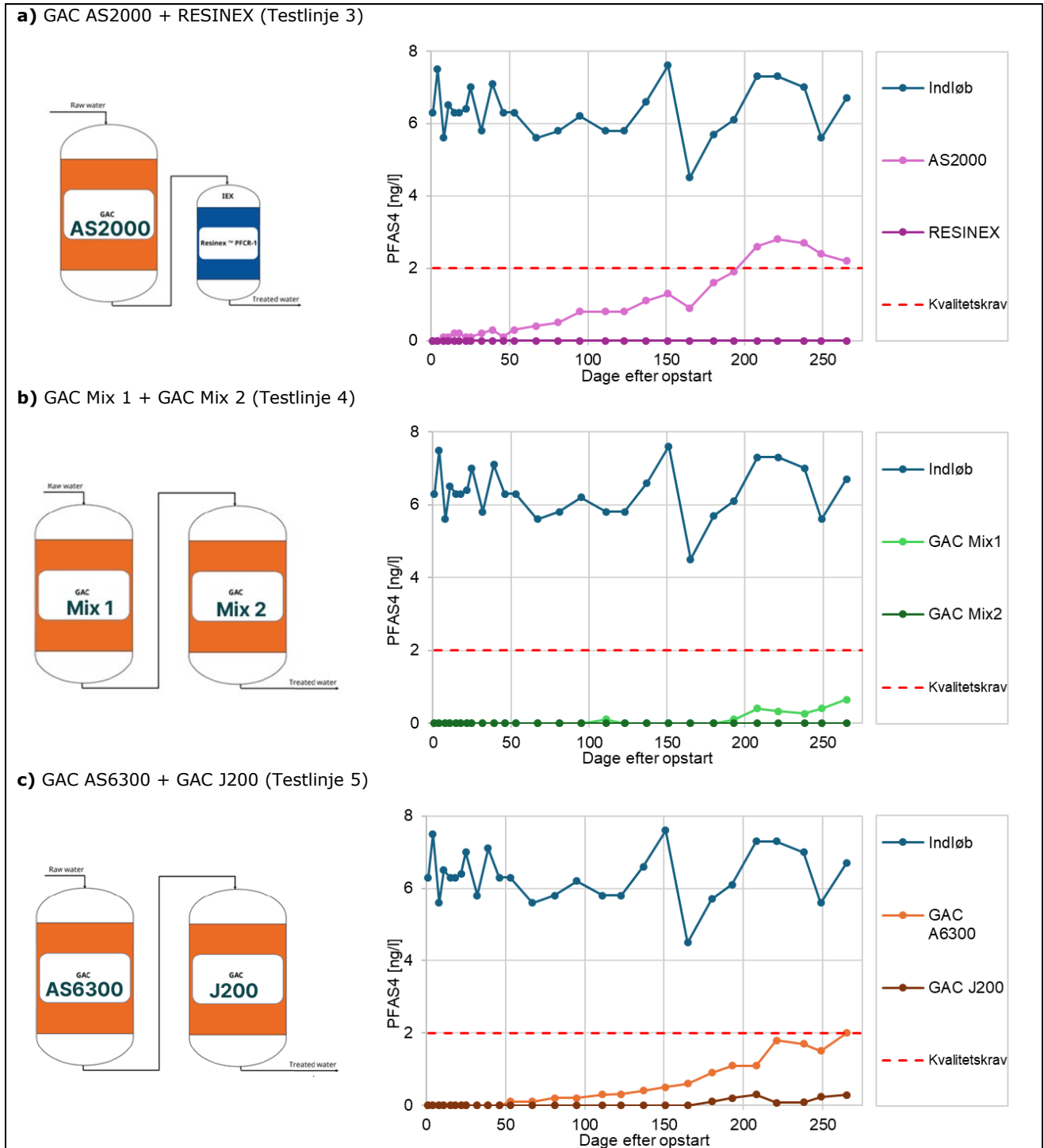
Figur 12: Gennembrudskurver for PFAS-forbindelser i pilotanlæg med μ GAC (AS6300) på Solhøj Kildeplads, hvor PFAS-forbindelser, PFAS4 og PFAS22 er angivet som normaliserede koncentrationer (C/C_0).

Over den fulde forsøgsperiode på 265 dage svarende til ca. 12.000 m³ behandlet vand (ca. 82.000 BV) blev samtlige PFAS-forbindelser påvist i indløbet også målt i udløbet af μ GAC-pilotanlægget. Sammenlignes adsorptionskapaciteten på tværs af PFAS-forbindelserne kan de rangordnes i forhold til deres fjernelseeffektiviteten således: PFBA (C4, PFCA) < PFPeA (C5, PFCA) < PFHxA (C6, PFCA) < PFBS (C4, PFSA) < PFOA (C8, PFCA) < PFHxS (C6, PFSA) (Figur 12). Det blev dermed observeret at fjernelseeffektiviteten både afhang af kædelængden og PFAS-forbindelsens struktur. Desto kortere kædelængde, desto hurtigere gennembrud og samtidig at perfluoroalkylcarboxylsyrer (PFCA) har en lavere fjernelseeffektivitet end perfluoroalkansulfonsyrer (PFSA). Gennembrudskurven var for mange af PFAS-forbindelserne stejl, hvilket indikerer, at adsorptionszonen er kort i forhold til kullagets tykkelse, og kontakten mellem μ GAC og PFAS-forbindelserne derfor er god. Samtidig har indløbskoncentrationen og detektionsgrænsen en væsentlig betydning for kurvens udformning. Resultaterne viste, at PFOA og PFHxS generelt havde fladere gennembrudskurver end de øvrige PFAS-forbindelser.

5.3 PFAS-fjernelse i traditionel GAC og ionbytter pilotanlæg

Pilottestene med traditionel GAC og IX (Testlinje 3, 4 og 5) forløb over i alt 265 dage. Med et flow på ca. 2 m³/t blev der i alt behandlet ca. 12.000 m³ vand. Da pilotanlæggene havde varierende størrelser og var påfyldt forskellige mængder filtermedie med forskellige densiteter blev fjernelsen af PFAS på tværs af de forskellige pilotanlæg sammenlignet og vurderet over antal af behandlede Bed Volumener (BV). Antallet af behandlede BV blev estimeret som den behandlede vandmængde (driftsdata aflæst via flowmeter på anlæggene) divideret med filtermediets volumen (beregnet ud fra filtermængden og -densiteten). For pilotanlæg i serier blev antallet af behandlede BV beregnet ved at dividere med summen af begge filtermediers volumener. De observerede gennembrud af PFAS-forbindelser blev således beskrevet både ud fra et tidsligt og et anlægs-perspektiv.

Der er indledningsvist foretaget en sammenligning af PFAS-fjernelsen på tværs af pilotanlæggenes første kolonner med GAC dvs. for GAC AS2000, GAC Mix 1 og GAC AS6300, da disse behandlede samme indløbskoncentrationer (Figur 13). Dernæst er pilotanlæggene vurderet som testlinjer med to kolonner i serie dvs. GAC AS2000 + RESINEX, GAC Mix 1 + Mix 2 og GAC AS6300 + J200 (Figur 14).



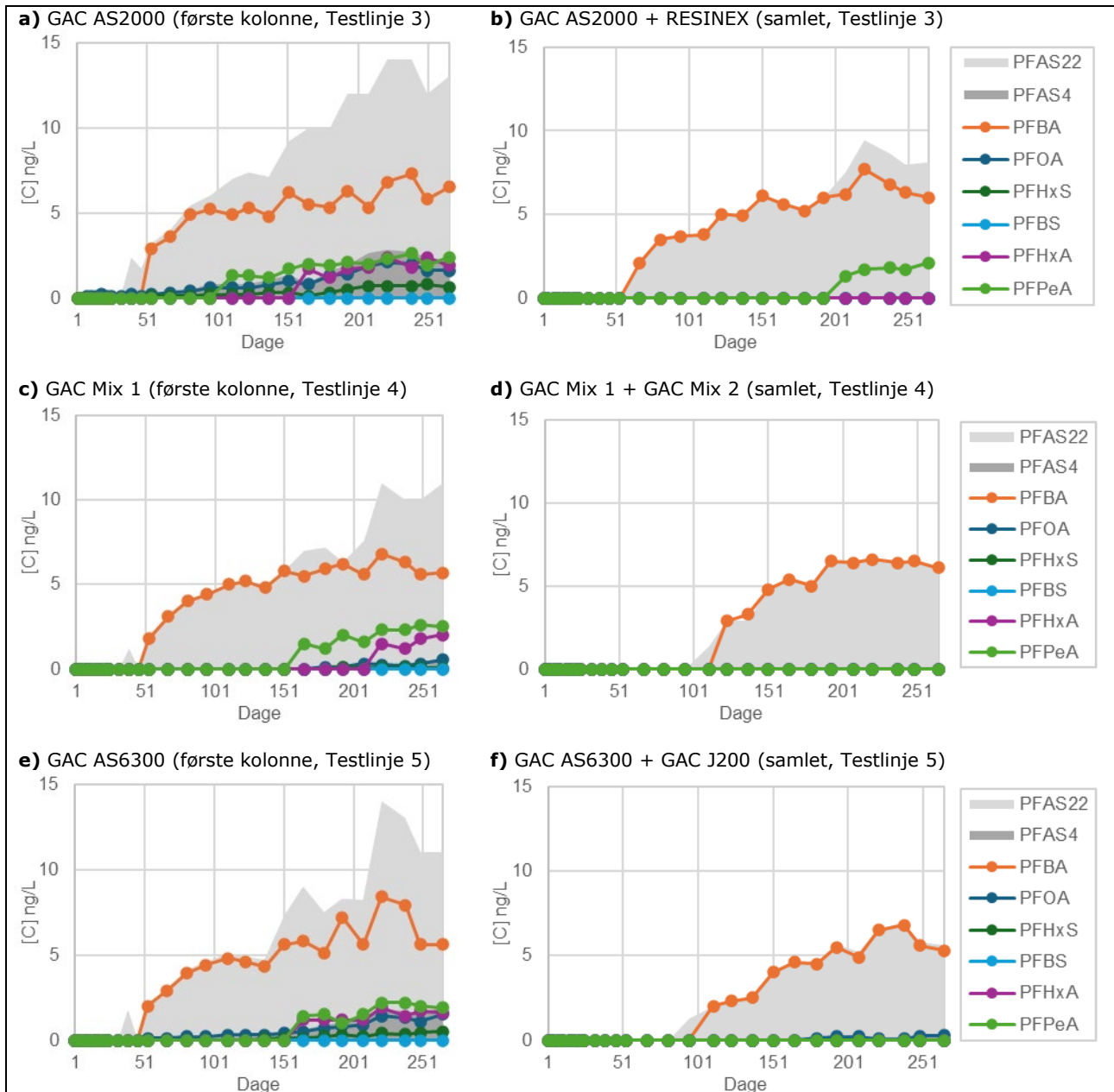
Figur 13: Gennembrudskurver for pilotanlæg (Testlinje 3-5) med sorptionsteknologier på Solhøj Kildeplads, a) Testlinje 1: GAC AS2000 + RESINEX, b) Testlinje 2: GAC Mix 1 + GAC Mix 2 og c) Testlinje 3: GAC AS6300 + GAC J200.

En sammenligning af PFAS4-fjernelsen på tværs af de første GAC-kolonner (Figur 13) viste, at der var gennembrud over kvalitetskravet på 2 ng/L i to ud tre undersøgte sorptionsmedier. For GAC AS2000 blev der observeret et gennembrud af PFAS4 med koncentrationer af PFAS4 > 2 ng/L efter ca. 9.800 m³ behandlet vand (ca. 34.000 BV). Her blev det estimerede kulforbrug for GAC AS2000 således 16 g/m³. For GAC AS6300 var koncentrationen af PFAS4 i udløbet > 2 ng/L efter 12.500 m³ behandlet vand (ca. 38.000 BV). Det estimerede kulforbrug for AS6300 var således 12 g/m³. For GAC Mix 1 blev der først påvist PFAS4 i udløbet efter ca. 9.100 m³ behandlet vand (ca. 28.000 BV), og under den fulde forsøgsperiode efter i alt 12.400 m³ behandlet vand er koncentrationen af PFAS4 i udløbet 0,65 ng/L, dvs. fortsat under halvdelen af kvalitetskravet. Et kulforbrug for GAC Mix kunne derfor endnu ikke estimeres.

Ved sammenligning på tværs af GAC-typer (første kolonner) viste GAC Mix samlet set den bedste fjernelse af PFAS4 (PFOA og PFHxS) samt en bedre fjernelse af PFHxA. GAC AS2000 viste modsat den dårligste fjernelse af PFAS4, PFOA samt PFPeA. Fjernelsen af PFBA var overordnet set den samme gennem de tre forskellige GAC-kolonner. Her blev der målt PFBA i udløbet efter 2.200-2.500 m³ behandlet vand og fuldt gennembrud efter 6.000-7.000 m³ (ca. 18.000-21.000 BV) uanset GAC-type.

GAC i kombination med IX eller anden GAC-type som efterpolering (to kolonner i serie) viste en overordnet god fjernelse af PFAS på Solhøj (Figur 14). Alle testlinjer fjernede fortsat PFAS4 (PFHxS og PFOA) fra indløbskoncentrationer på 6,3 ng/L til under 50 % af kvalitetskravet (< 1 ng/L) efter 265 dages drift svarende til ca. 12.000 m³ behandlet vand. GAC i kombination med IX og GAC Mix fjernede fortsat PFAS4 til under detektionsgrænsen, men i sidste testlinje med kombination af to GAC-typer (GAC AS6300 + GAC J200) blev der observeret et begyndende gennembrud af PFOA (ca. 0,3 ng/L i udløbet).

På alle testlinjer blev der observeret et gennembrud af PFAS22 grundet fuldt gennembrud af den kortkædet PFBA efter ca. 5.800-9.100 m³ behandlet vand. Der blev desuden observeret gennembrud af PFPeA i testlinjen med RESINEX (Figur 14).

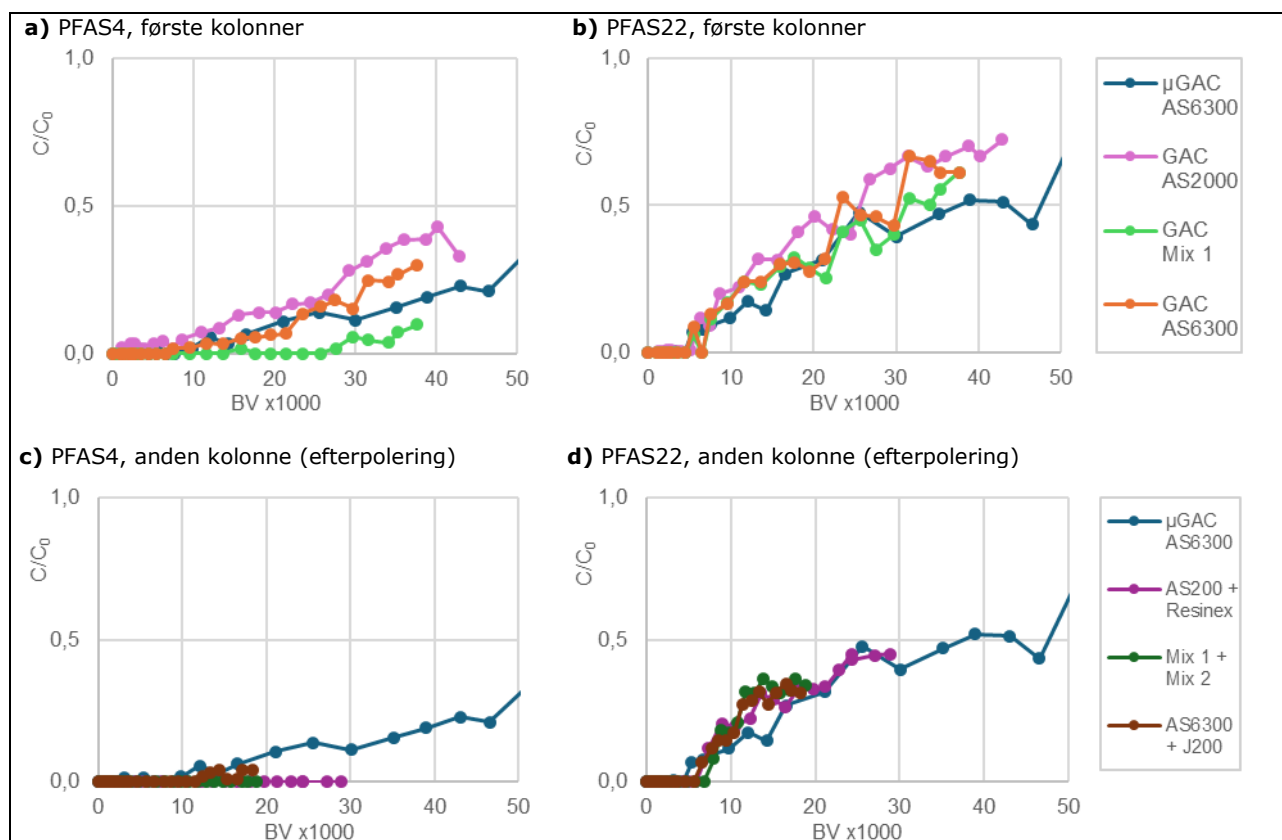


Figur 14: Gennembrudskurver for pilotanlæg (Testlinje 3-5) med sorptionsteknologier på Solhøj Kildeplads, hvor figurer til venstre er udløb af PFAS-forbindelser i første kolonne i serie, og figurer til højre er udløb af PFAS-forbindelser i samlet testlinje. **a)** GAC AS2000, første kolonne Testlinje 3, **b)** GAC AS2000 + RESINEX, samlet Testlinje 3, **c)** GAC Mix 1, første kolonne Testlinje 4, **d)** GAC Mix 1 + Mix 2, samlet Testlinje 4, **e)** GAC AS6300, første kolonne Testlinje 5, **f)** GAC AS6300 + GAC J200, samlet Testlinje 5.

For en sammenligning af PFAS-fjernelsen på tværs af alle testlinjer blev gennembrudskurverne normaliseret ift. indløbskoncentrationer og opgjort over antal behandlede BV i stedet for driftstid i dage (Figur 15). Da μ GAC-pilotanlægget havde et relativt mindre filtervolumen sammenlignet med de øvrige testlinjer med traditionel GAC, havde den behandlet et langt højere antal BV (> 80.000 BV) end traditionel GAC (38.000-40.000 BV) over samme driftsperiode. Gennembrudskurven for PFAS4 og PFAS22 i μ GAC-pilotanlægget var imidlertid sammenlignelig med gennembrudskurverne for traditionel GAC-filtrering uden efterpolering (første kolonner), hvilket indikerede en effektiv fjernelse i μ GAC-pilotanlægget (Figur 15a og Figur 15b).

I μ GAC-pilotanlægget var der efter 38.000 behandlede BV ca. 20 % gennembrud af PFAS4 med udløbskoncentrationer på 1,1 ng/L. Til sammenligning var der i traditionel GAC (med GAC AS6300, første kolonne) efter 38.000 BV ca. 30 % gennembrud af PFAS4 med udløbskoncentrationer omkring kvalitetskravet i drikkevand (2,0 ng/L). Kun GAC Mix syntes umiddelbart bedre end μ GAC, men den fulde gennembrud er endnu ikke set, hvorfor kulforbruget ikke kan estimeres (Figur 15a).

Sammenlignes μ GAC med testlinjerne, hvor traditionel GAC kombineres med efterpolering, er fjernelseeffektiviteten væsentlig lavere. Dog skal det bemærkes, at mængden af μ GAC (70 kg) er markant lavere sammenlignet med den totale mængde af sorptionsmedie anvendt i de to kolonner i serie (250-300 kg). Først ved gennembrud på de øvrige testlinjer vil man kunne estimere et kul-/resinforbrug som kan sammenlignes med det for μ GAC, og derved vurdere, hvorvidt rensemetoden har en bedre fjernelseeffektivitet.



Figur 15: Sammenligning af gennembrudskurver for forskellige sorptionsteknologier undersøgt i pilotanlæg på Solhøj Kildeplads med normaliserede koncentrationer (udløbskoncentration over indløbskoncentration) over antal behandlede Bed Volumener (BV) **a)** PFAS4, i første kolonne, **b)** PFAS22, i første kolonne, **c)** PFAS4, i anden kolonne (efterpolering) og **d)** PFAS22 i anden kolonne (efterpolering).

PFAS22-fjernelsen på tværs af de forskellige testlinjer var meget sammenlignelig (Figur 15b og Figur 15d). I μ GAC-pilotanlægget blev der set et 30 % gennembrud af PFAS22 efter 67 dages drift

ved 3.200 m³ behandlet vand (ca. 21.000 BV). GAC i kombination med efterpolering med IX (GAC AS2000 + RESINEX) viste 30 % gennembrud af PFAS22 efter 123 dages drift ved 5.800 m³ behandlet vand (ca. 14.000 BV). Kulmixet (GAC Mix 1 + Mix 2) viste 30 % gennembrud af PFAS22 efter 165 dages drift ved 7.800 m³ behandlet vand (ca. 12.000 BV). Kombination med to GAC-typer (GAC AS6300 + GAC J200) viste 30 % gennembrud af PFAS22 efter 193 dages drift ved 9.100 m³ behandlet vand (ca. 13.000 BV). Kulforbruget ved PFAS22-fjernelse blev således estimeret lavere for µGAC, men generelt var tilbageholdelsen af PFAS22 meget tilsvarende på tværs af de forskellige sorptionsmedier.

5.4 Estimering af kul-/resinforbrug

På baggrund af de observerede gennembrud i de forskellige sorptionsmedier i pilotanlægget er der estimeret et forventet forbrug af sorptionsmedie per behandlet m³ vand for fjernelse af PFAS4 til under kvalitetskriteriet i drikkevand på Solhøj Kildeplads (Tabel 8). Gennembrudskurver fra pilotanlæggene viste generelt, at fjernelsen af PFAS4 afhang af det undersøgte sorptionsmedie (GAC, µGAC eller PAC). PAC havde samlet set det laveste kulforbrug af de undersøgte sorptionsmedier potentielt < 5 g/m³, men med en standard PAC-type ned til 7 g/m³. For traditionel GAC-filtrering viste et kulmix baseret på indholdet af PFAS-forbindelser på Solhøj eller GAC med efterpolering med IX de bedste fjernelser af PFAS4. I forsøgsperioden på 265 dages drift af pilotanlægget var fortsat ikke gennembrud af PFAS4 på disse testlinjer, hvorfor der endnu ikke kan estimeres et egentligt kul-/resinforbrug.

Pilotanlægget med µGAC var relativt mindre end de øvrige pilotanlæg og havde dermed behandlet et langt større antal BV under samme forsøgsperiode. Det estimerede kulforbrug ved µGAC på 8 g/m³ var overordnet set lavere end ved traditionel kulfiltrering med GAC AS2000 (16 g/m³) og GAC AS6300 (12 g/m³) for fjernelse af PFAS4.

Der var overordnet en lavere fjernelseseffektivitet for PFAS22 i alle de undersøgte sorptionsmedier, primært grundet hurtigt gennembrud af den kortkædet PFBA (C4). Der blev ikke observeret en stor forskel på fjernelsen af PFBA på tværs af de forskellige adsorptionsmedier i pilotanlægget på Solhøj Kildeplads. Selvom PFAS-specifikke ionbytterresiner generelt er designet til at kunne fjerne kortkædet PFAS-forbindelser, havde RESINEX ikke en bedre evne til at fjerne PFBA. Det bør dog bemærkes, at opholdstiden for IX var markant lavere (ca. 4 min) end for de øvrige pilotanlæg med µGAC eller traditionel kulfiltrering (ca. 10 min), dvs. at denne teknologi generelt set vil kræve mindre plads på et vandbehandlingsanlæg.

Tabel 8: Sammenligning af PFAS-fjernelse i forskellige adsorptionsmedier i pilotanlæg på Solhøj Kildeplads.

Testlinje	1) PAC	2) µGAC	3) GAC + IX		4) GAC Kulmix		5) GAC	
Sorptionsmedie	PAC	µGAC AS6300	AS2000	AS2000 +RESINEX	Mix 1	Mix 1 + Mix 2	AS6300	AS6300 +J200
Mængde (kg)	2	70	150	250	150	300	145	295
EBCT (min)	3	11	10	14	10	20	10	20
PFAS4 > 2 ng/L								
Kulforbrug ^{1,2)} (g/m ³)	<5-36	8	16	<20	<12	<24	12	<24
- BV	-	59.000	32.000	> 29.000	>38.000	>19.000	38.000	>18.000
- m ³	50- >380	8.800	9.200	>12.400	>12.400	>12.400	12.400	>12.400

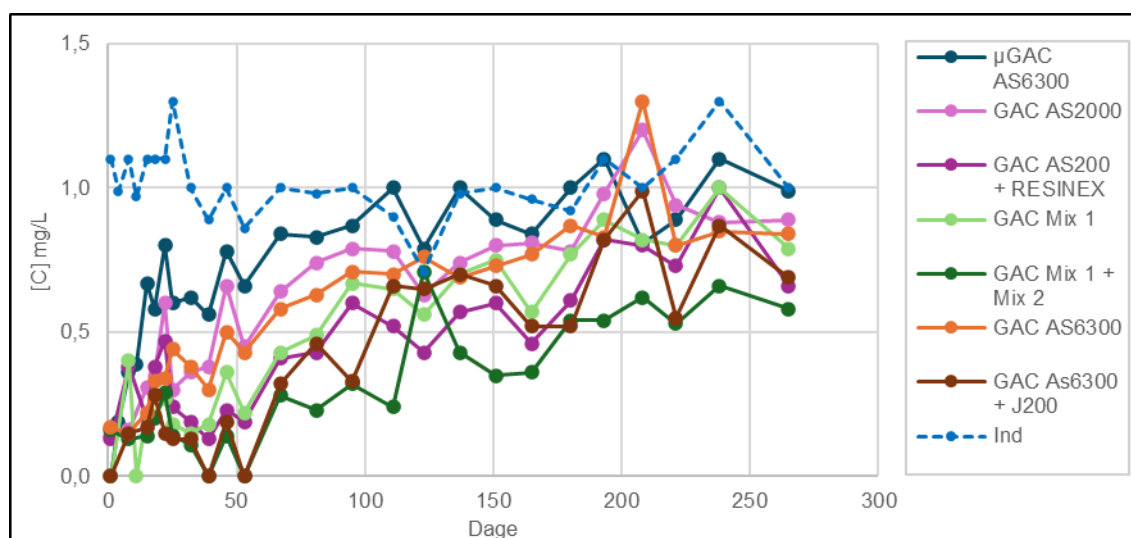
Note: **1)** Kul-/resinforbrug er beregnet mængde af filtermedie (g) divideret med den behandlede vandmængde (m³) ved et observeret gennembrud for PFAS4 > 2 ng/L. For anden kolonne i en serie er kulforbruget estimeret som summen af filtermedier for hele testlinjen. **2)** Hvor der er angivet "<" blev der endnu ikke observeret gennembrud af PFAS4 > 2 ng/L i forsøgsperioden på 265 dage.

5.5 Fjernelse af andre stoffer

I pilotundersøgelserne blev der foruden PFAS-forbindelser også screenet for tilbageholdelsen af ikke-flygtigt organisk stof (NVOC) og for en række miljøfremmede stoffer, som var til stede i indløbsvandet fra boring 21 herunder pesticidnedbrydningsproduktet DMS og klorerede stoffer.

5.5.1 Total organisk indhold, NVOC

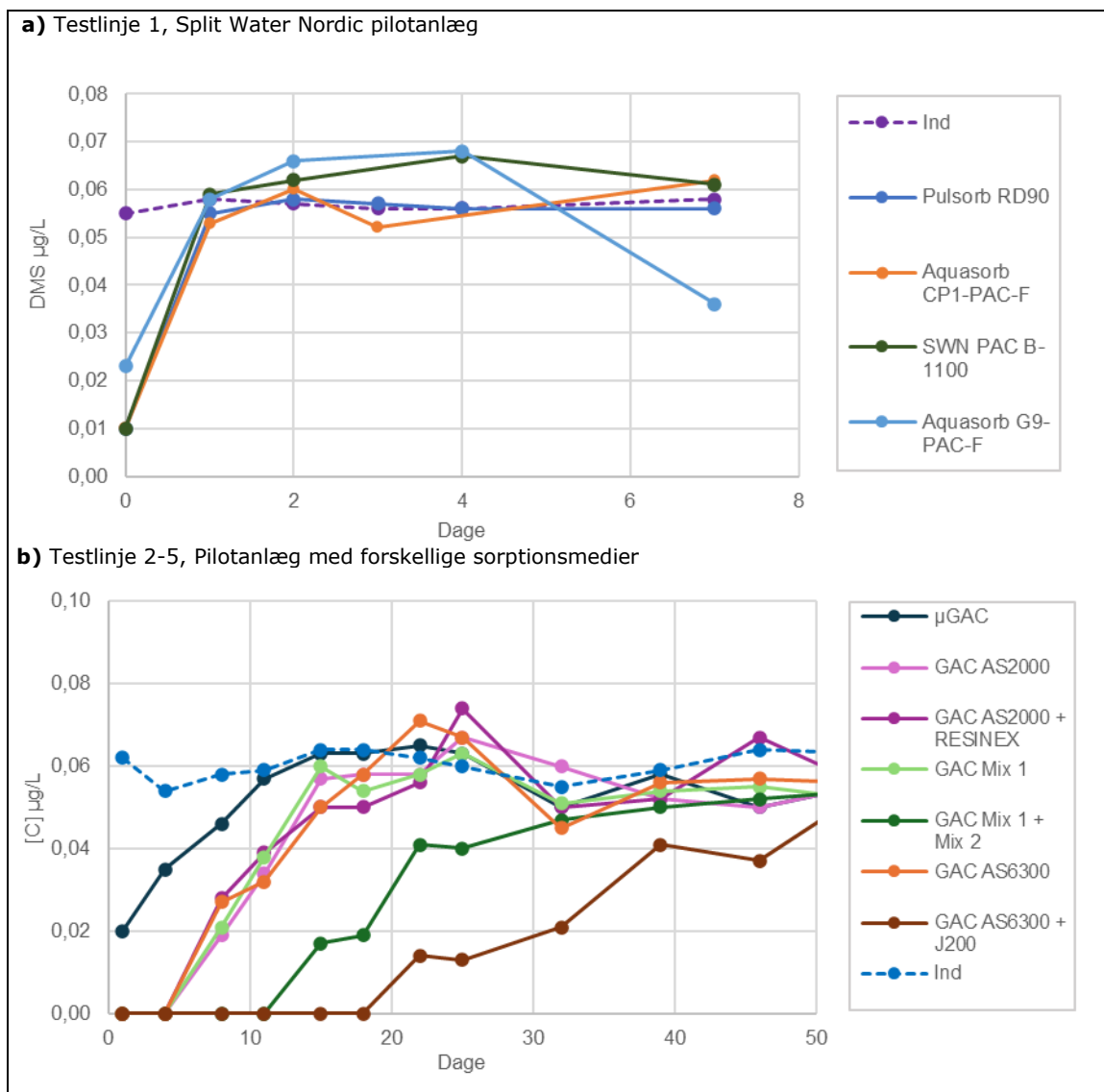
Koncentrationen af ikke-flygtigt organisk stof blev i indløbet til pilotanlæggene i gennemsnit målt til 1,0 mg/L (Figur 16). Koncentrationen af NVOC i udløbet til μ GAC pilotanlægget var på niveau med indløbet efter ca. 100 dages drift. Efter forsøgsperioden på 265 dage var NVOC-koncentrationen lavest for GAC kulmixet (testlinje 4). Fjernelseeffektiviteten for NVOC følger generelt fjernelseeffektiviteten for PFAS-forbindelser på tværs af de undersøgte sorptionsteknologier (Figur 16).



Figur 16: Gennembrudskurver for NVOC (ikke-flygtigt organisk kulstof) i pilotanlæg på Solhøj Kildeplads med forskellige sorptionsmedier: μ GAC, GAC AS2000, GAC AS2000 + RESINEX, GAC Mix 1, GAC Mix 1 + Mix 2, GAC AS6300 og GAC AS6300 + J200.

5.5.2 N,N-dimethylsulfamid (DMS)

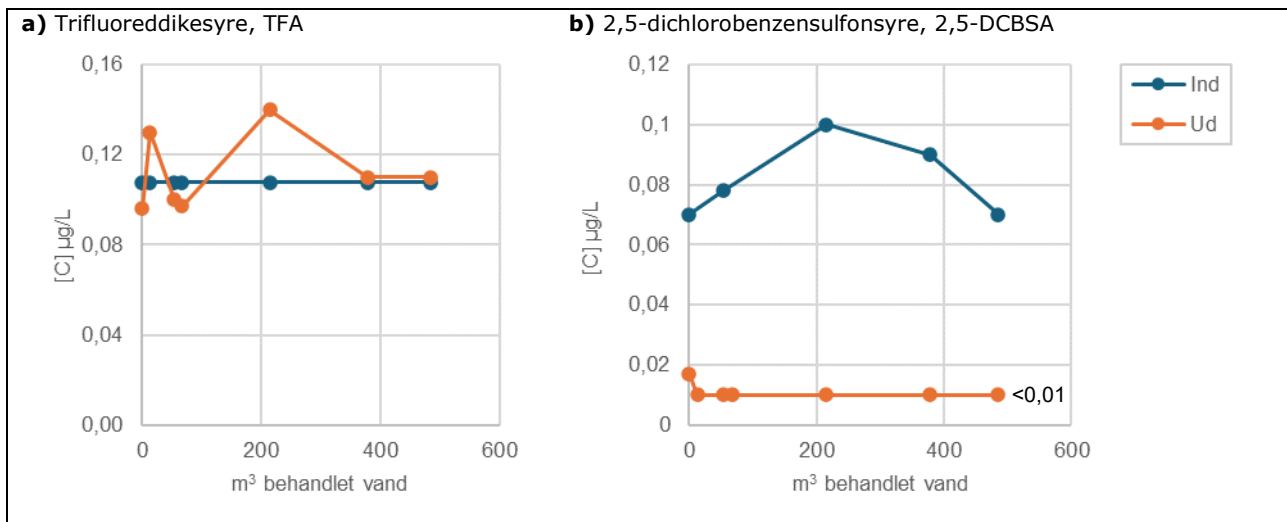
Under pilotundersøgelserne blev der målt DMS i indløbet med en gennemsnitskoncentration på 0,06 μ g/L. Resultaterne fra pilotundersøgelserne viste, at DMS blev fjernet i forsøgsperiodens indledende fase op til ca. 40 dage efter forsøgsstart i enkelte GAC pilotanlæg (Figur 17). Det hurtigste gennembrud blev observeret i μ GAC pilotanlægget, hvor der var fuldt gennembrud efter 11 dage svarende til ca. 500 m³ behandlet vand og et estimeret kulforbrug på 160 g/m³. Resultaterne var således i tråd med tidligere undersøgelser i HOFOR, hvor kulforbruget i μ GAC blev estimeret til 151-238 g/m³ (Tüchsen et al., *submitted*). I pilotundersøgelserne var fjernelsen af DMS højest i testlinje 5) med GAC AS6300 + GAC J200, hvor der først blev observeret fuldt gennembrud efter 53 dage, og kulforbruget for testlinjen dermed estimeret til ca. 120 g/m³.



Figur 17: Gennembrudskurver for DMS i pilotanlæg på Solhøj Kildeplads med forskellige sorptionsmedier a) Testlinje 1 med SWN PAC/membran pilotanlæg og b) Testlinje 2-5 med forskellige sorptionsmedier.

5.5.3 Øvrige miljøfremmede stoffer

I forsøg med PAC i kombination med keramisk membran (Testlinje 1) blev det undersøgt om nedbrydningsprodukterne trifluoreddikesyre (TFA) og 2,5-dichlorobenzensulfonsyre (2,5-DCBSA) kunne fjernes. TFA kunne ikke fjernes i pilotanlægget, da koncentrationen i udløbet var på samme niveau som der blev målt i indløbet (Figur 18). 2,5-DCBSA blev imidlertid fjernet fra indløbskoncentrationer på ca. 0,08 µg/L til en udløbskoncentration < 0,01 µg/L i hele forsøgsperioden. Kulforbruget ved fjernelse af 2,5-DCBSA var således < 8 g/m³. Stoffet 2,5-DCBSA er fundet i grundvandet på flere af HOFORs kildepladser. Kilderne til stoffet er ukendte, men det kan stamme fra farvestof anvendt i gødningsstoffer eller pesticider (Haagensen et al., 2023).



Figur 18: Ind- og udløbskoncentrationer i SWN pilotanlæg med PAC (4 kg Pulsorb RD90) på Solhøj Kildeplads, a) TFA og b) 2,5-dichlorobenzensulfonsyre.

5.6 Suspect og non-target screening

5.6.1 Fjernelse

Via suspect screening analyse blev der fundet yderligere to PFAS-forbindelse på Solhøj Kildeplads PFPrS (Perfluoropropanesulfonic acid) og PFECHS (Perfluoro(4-ethylcyclohexane)sulfonic acid). PFPrS er en ultrakort kædet PFSA (C3) og PFECHS er en cyklisk PFAS (C8). Begge stoffer blev fjernet i pilotanlæggene, og derfor ikke genfundet i udløbene. Der blev observeret delvist gennembrud af PFECHS (15 % af indløbet) i sidste testlinje med GAC AS6300 og J200 (Figur 19).

Derudover blev der ikke overraskende fundet nedbrydningsprodukter fra pesticider fx metabolitter fra dimetahchlor og terbutylazin, som alle blev fjernet < 90 %. Derudover blev der påvist to industrikemikalier 2,4,5-trichlorobenzenesulfonic acid (2,4,5-TCBS) og 2-amino-4-chloro-5-methylbenzenesulfonic acid (ACMBS). Begge stoffer blev fjernet > 92%. ACMBS blev fundet i relativt høje koncentrationer i indløbet op til 360 ng/L. Stoffet kan komme fra maling, gummi eller farvestof (Li et al., 2015).



						Testlinje	2	3		4		5	
						Sorptions- medie	µGAC	GAC AS2000	+ RESINEX	GAC Mix 1	+ Mix 2	GAC AS6300	+ J200
						Behandlet BV x1000	69	36	24	31	16	31	15
Stofnavn	Analyse	ID	RT (min)	m/z	Indløb (ng/L)	Fjernelse							
PFAS-forbindelser													
PFBA	SFC	1	4,77	168,988	5	-2%	-16%	5%	-5%	20%	-13%	23%	
PFPeA	SFC	1	4,62	262,975	2	-2%	7%	37%	12%	81%	5%	56%	
PFPrS	SFC	1	5,26	248,9423	1*	12%	29%	96%	46%	95%	47%	89%	
PFBS	LC	1	6,81	298,9422	2	41%	58%	98%	83%	98%	70%	95%	
PFHxA	SFC	1	6,91	268,9327	3	24%	31%	91%	54%	91%	57%	87%	
PFPeS	LC	1	8,24	348,9389	1*	58%	79%	99%	97%	99%	83%	98%	
PFHxS - lin	LC	1	9,59	398,9356	2	73%	84%	99%	99%	100%	93%	99%	
PFOA	LC	1	9,11	368,9757	3	45%	57%	98%	94%	99%	67%	99%	
PFECHS	SFC	1	5,02	460,9291	1	27%	23%	99%	62%	99%	44%	85%	
Øvrige miljøfremmede stoffer													
Alachlor ESA	SFC	1	5,78	314,1077	4*	38%	60%	51%	79%	90%	55%	89%	
Dimethachlor ESA	LC	1	3,76	300,0932	6*	36%	59%	51%	85%	98%	51%	94%	
Bentazon	LC	2	6,69	239,0478	35*	83%	93%	98%	99%	98%	96%	99%	
CGA369873	SFC	2	6,4	242,0443	5*	59%	82%	75%	97%	98%	86%	98%	
Terbutylazine MT23	SFC	1	4,67	183,087	4*	79%	90%	89%	98%	99%	93%	99%	
ACMBS	SFC	1	6,84	219,9826	360	95%	92%	98%	100%	100%	99%	100%	
2,4,5-TCBS	LC	2	5,8	258,878	35*	94%	94%	98%	98%	98%	98%	98%	

Figur 19: Identificerede stoffer via suspekt screening og deres fjernelse i pilotanlæg på Solhøj Kildeplads (Tisler et al., submitted), hvor rød angiver <60 % fjernelse og grøn >80 % fjernelse, indløbskoncentrationer markeret * er beregnet uden standarder, og stofferne er påvist ved brug af forskellige kemiske Analyser: SFC-MS eller LC-MS (jf. Tisler et al., submitted), ID: Identifikations-niveau (jf. Schymanski et al., 2014): 1) Stoffet er bekræftet med referencestandard; 2) Stoffet er en sandsynlig "stofkandidat" ud fra databaser. RT: Retentionstid, og m/z: Masse per ladning.

Ved prøvetagningen efter fem døgn drift blev 234 ud af 237 påviste features fjernet i pilotanlæggene > 94 %. Ved en feature forstås en påvist top fra kromatogram, som er karakteriseret ved en specifik masse til en specifik retentions tid. Et kemisk stof kan bestå af én eller flere features. Ved anden prøvetagning efter 7 måneders drift blev der påvist et større gennembrud af de påviste features. 79 % gennembrud af features i µGAC (69.000 BV). AS2000 viste dernæst den største andel (67%) af påviste features med gennembrud over 50 % efter ca. 36.000 BV. GAC AS2000 i kombination med RESINEX var generelt bedre til at fjerne de mindre polære stoffer med syre egenskaber. Samtidig var RESINEX selektiv overfor PFAS og havde et generelt højere gennembrud for øvrige miljøfremmede stoffer (fx pesticidnedbrydningsprodukter) end de andre adsorptionsmedier.

5.6.2 Afsmitning

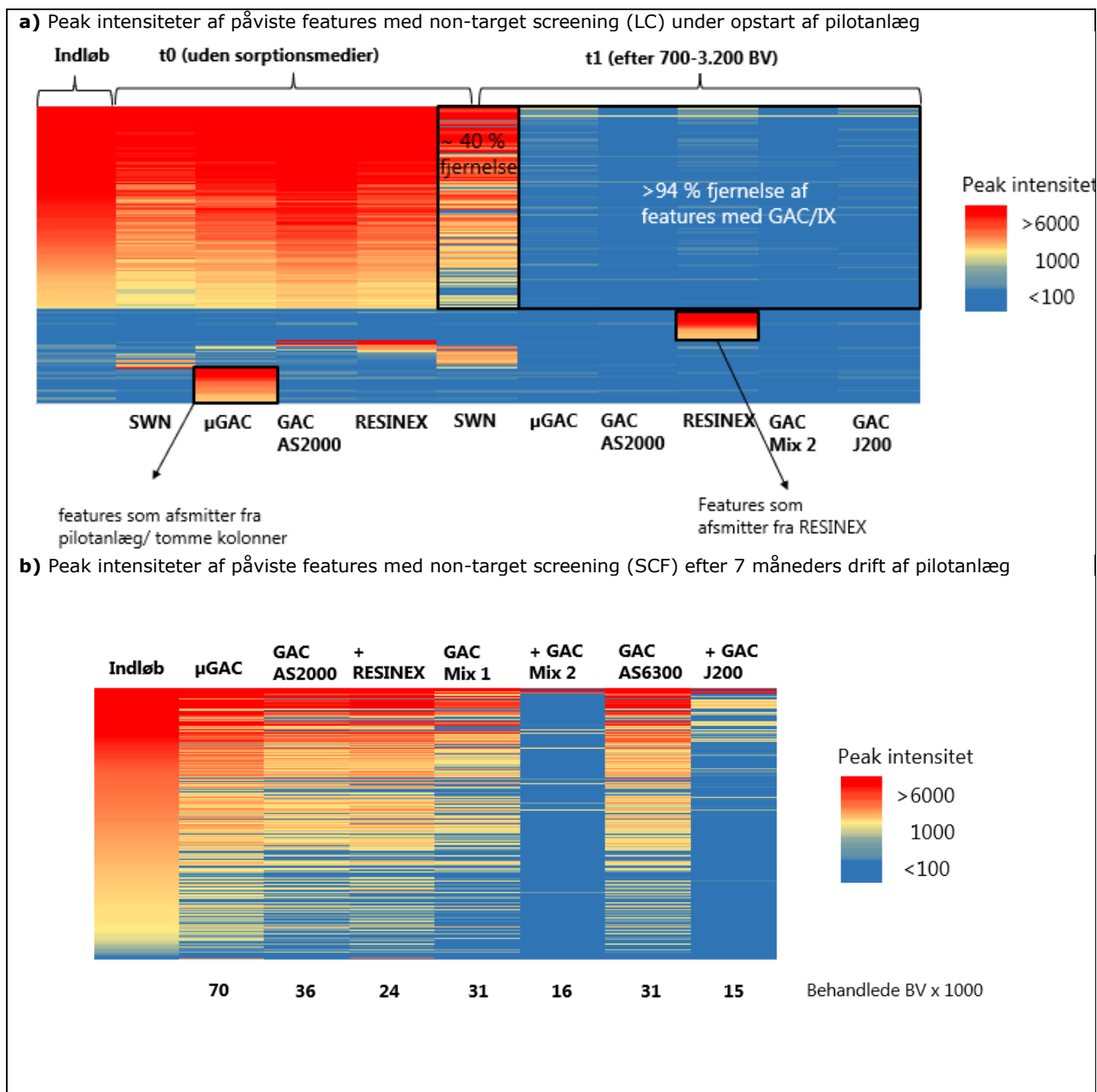
Der blev observeret afsmitning fra pilotanlæggene før påfyldning af adsorptionsmedier og idriftsættelse. Specielt fra μ GAC pilotanlægget fremstillet i plexiglas, hvor der blev identificeret to stoffer: Hexa(methoxymethyl)melamin and 2-Octenylsuccinic anhydrid (Tabel 9).

I alt blev 20 features påvist i udløbet fra RESINEX, som ikke var til stedet i indløbet, og derfor kan tilskrives afsmitning (Tabel 9 og Figur 20). Flere af de påviste features blev påvist med høje peak-intensiteter, som var på størrelse med enkeltstoffer påvist i indløbet. Koncentration blev estimeret i omegnen af 10-800 ng/L, og størstedelen af disse stammede fra ionbytteresinens funktionelle gruppe – tributylamin. Koncentrationen af derivater til tributylamin samt de øvrige påviste features og stoffer faldt overordnet set fra første prøvetagning efter 5 døgn til anden prøvetagning efter 7 måneder, hvilket indikerede en aftagende afsmitning under drift. Dog blev der efter 7 måneders drift (ca. 24.000 BV) fortsat påvist afsmitning af tributylamin fra RESINEX i samme størrelsesorden 13 ng/L.

Der blev desuden påvist afsmitning af ftalat (monobutyl), en stoftype som ofte anvendes som blødgøre i diverse plastikmaterialer. Det kan være bekymrende eftersom nogle ftalater mistænkes for at være hormonforstyrrende og derfor er uønskede i drikkevandet.

Tabel 9: Identificerede stoffer (via LC ESI+) som afsmitter fra RESINEX og μ GAC pilotanlæg på Solhøj Kildeplads. ID: Identifikations-niveau (jf. Schymanski et al., 2014), ID: Identifikations-niveau (jf. Schymanski et al., 2014): 1) Stoffet er bekræftet med referencestandard; 2) Stoffet er en sandsynlig "stofkandidat" ud fra databaser. Ip: ikke påvist (Tisler et al, submitted).

Navn/kemisk formel	Afsmitning fra	ID	5 døgn ng/L	7 md. ng/L
Monobutyl phthalate	RESINEX	1	140	Ip.
O-tributylamine	RESINEX	2	34	2
Tributylamine	RESINEX	1	12	13
N-oxide tributylamine	RESINEX	2	804	43
Hexa(methoxymethyl)melamine	μ GAC-anlæg	2	Ip.	Ip.
2-Octenylsuccinic Anhydride	μ GAC-anlæg	2	Ip.	Ip.



Figur 20: Resultater fra non-target screening af pilotanlæg ved Solhøj Kildeplads (Tisler et al., submitted). BV er antallet af behandlede filter volumener. **a)** Heat-map med peak intensiteter af påviste features i pilotanlæg uden sorptionsmedier (t_0) og pilotanlæg med sorptionsmedier efter indkøring (t_1) via nts LC-POS, og **b)** Heat-map med peak intensiteter af påviste features fra pilotanlæg efter 7 måneders drift (t_2) via nts SCF-POS.

På baggrund af resultater fra migrationstest af resiner (Bilag 1 til VUDP-Slutrapporten) blev der udført opfølgende analyser af nitrosaminer og formaldehyd ved udløbet til RESINEX efter 137 dages drift svarende til ca. 15.000 behandlede BV. Der blev ikke påvist hverken nitrosaminer ($< 1 \text{ ng/L}$) eller formaldehyd ($< 1 \text{ µg/L}$) over detektionsgrænserne.

6. Konklusion

PFAS-forbindelser i grundvandet på Solhøj Kildeplads (PFOA, PFOS, PFHxS, PFHxA, PFBA, PFBS og PFPeA) kunne fjernes ved brug af forskellige sorptionsmedier undersøgt i pilotanlæg. SWN pilotanlæg med PAC i kombination med en keramisk membran blev undersøgt i selvstændige forsøgsrunder af 7 eller 14 døgn, mens de øvrige pilotanlæg blev undersøgt over en længere forsøgsperiode på 265 dages drift svarende til ca. 12.000 m³ behandlet vand ved et flow på 2 m³/t. Sorptionsteknologierne kunne generelt set fjerne indløbskoncentrationer af PFAS4 (PFHxS og PFOA) på 6,3 ± 0,7 ng/L til under kvalitetskravet i drikkevand (<2 ng/L). Der blev overordnet observeret et hurtigere gennembrud af PFAS22 primært styret af den kortkædet PFBA (C4), som havde den laveste fjernelseseffektivitet blandt de undersøgte PFAS-forbindelser på Solhøj Kildeplads.

Undersøgelserne kunne konkludere følgende:

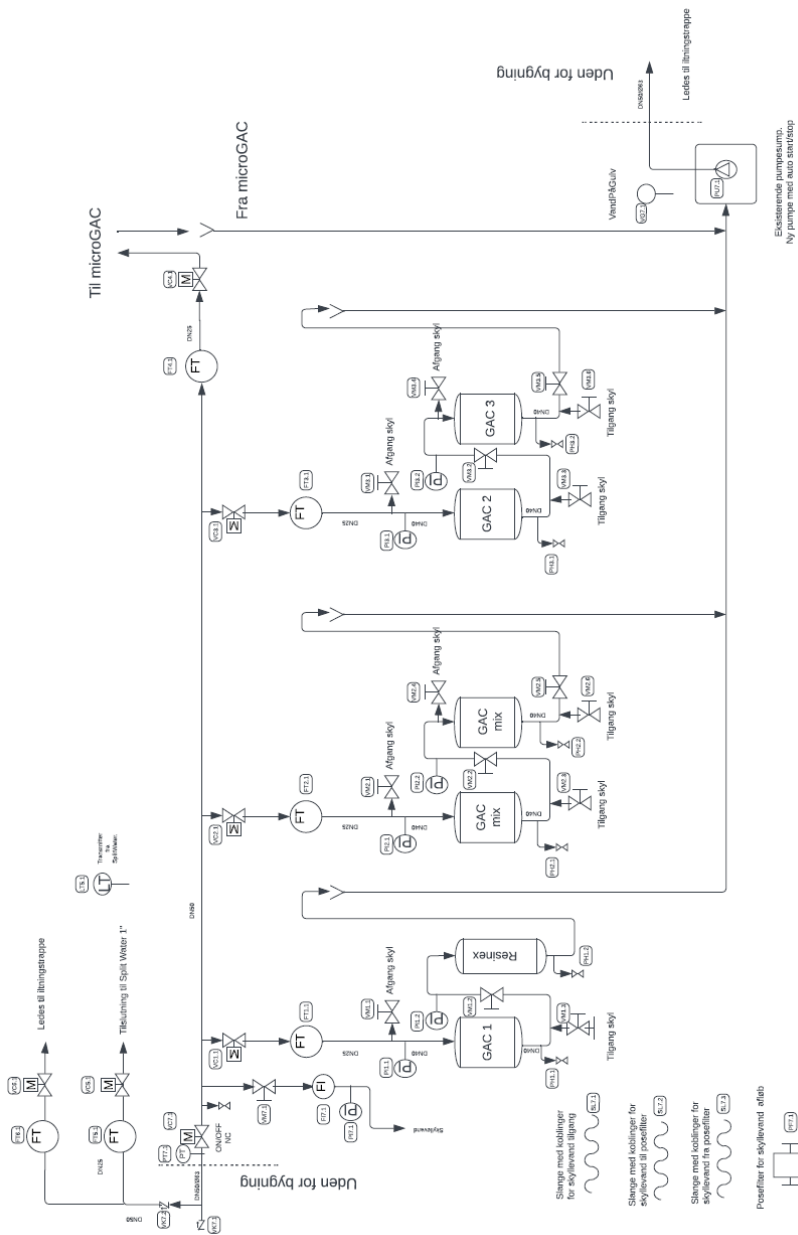
- Kulforbruget ved SWN PAC-pilotanlæg blev estimeret til <5-36 g/m³. PAC typen SWN-PAC-B-1100 havde den højeste fjernelseseffektivitet med et kulforbrug estimeret til <5 g/m³, da PFAS4 blev fjernet til under kvalitetskravet i hele forsøgsperioden. Denne kultype er ikke en standard kultype, og der er tvivl om levering af kultypen fremadrettet. Den næstbedste kultype var Pulsorb RD90 med et estimeret kulforbrug på 7 g/m³. En øget doseringsmængde af PAC fra 1 til 2 kg viste en øget fjernelseseffektivitet. Grundet udfordringer med at opretholde et homogent lag af PAC på de keramiske membraner ved høje doseringer, blev der ikke set samme en stigning effektiviteten fra 2 til 4 kg PAC.
- Der blev observeret gennembrud af samtlige PFAS-forbindelser i µGAC pilotanlæg i løbet af forsøgsperioden på 265 dage. Resultaterne viste ikke overraskende, at desto kortere kædelængde, desto hurtigere gennembrud samt et generelt hurtigere gennembrud af PFCA end PFSA. I pilotanlægget med µGAC var der gennembrud af PFAS4 over kvalitetskravet efter 180 dages drift, hvilket svarede til et estimeret kulforbrug på ca. 8 g/m³.
- Traditionel GAC-filtrering viste delvist gennembrud af PFAS-forbindelser. Der blev observeret gennembrud af PFAS4 over kvalitetskravet efter første kolonner i serie med 10 minutters opholdstid for GAC-typerne AS2000 og AS6300 efter hhv. 34.000 og 38.000 behandlede BV. Kulforbruget ved traditionel GAC-filtrering til fjernelse af PFAS4 blev her estimeret til 12-16 g/m³.
- For renseteknologier hvor der anvendes en kombination af flere sorptionsmedier, blev PFAS4 fortsat fjernet til under kvalitetskravet efter den fulde forsøgsperiode på 265 dage. Der er således behov for at følge denne udvikling nærmere for en estimering af kulforbruget.
 - GAC kulmix (AquaSorb F23) sammensat på baggrund af indholdet af PFAS-forbindelser på Solhøj Kildeplads viste en god effektivitet med fortsat fjernelse af PFAS4 til under kvalitetskravet og dermed et estimeret kulforbrug < 12 g/m³.
 - GAC i kombination med efterpolering med en ionbytterresin (RESINEX) viste ligeledes god effektivitet. PFBA blev ikke fjernet bedre ved efterpolering med ionbytterresinen end ved GAC i kombination med andre GAC-typer, dog viste den til sammenligning at have et hurtigere gennembrud af PFPeA.
- For øvrige miljøfremmede stoffer blev der observeret et gennembrud af pesticidmetabolitten DMS i pilotanlæg med et estimeret kulforbrug på 120-160 g/m³, som dermed var markant højere end kulforbruget estimeret til fjernelse af PFAS4. Der blev samtidig set en fuld fjernelse af stoffet 2,5-DBCSA men ingen observeret fjernelse af TFA i SWN PAC-pilotanlæg.
- Suspect og non-target screening af vand fra pilotanlægget viste, at:
 - Yderligere to PFAS-forbindelser blev påvist i grundvandet på Solhøj Kildeplads: PFPrS er en ultrakort kædet PFSA (C3) og PFECBS er en cyklisk PFAS (C8). Begge stoffer blev fjernet i pilotanlæggene med de forskellige sorptionsmedier i op til 210 dage.
 - GAC fjernede en bred vifte af stoffer til stede i indløbsvandet med mere end > 94 % fjernelse. Efterpolering med ionbytterresin (RESINEX) var mere selektiv overfor PFAS-forbindelser og havde dermed et generelt højere gennembrud af øvrige miljøfremmede stoffer end GAC-filtrering i kombination med andre GAC-typer.
 - Der blev observeret afsmitning fra pilotanlæggene uden sorptionsmedier primært fra µGAC kolonnen fremstillet i plexiglas.
 - Der blev påvist afsmitning af flere stoffer fra RESINEX herunder dens funktionelle gruppe tributylamin og derivater heraf samt et ftalat stof over hele forsøgsperioden.

Litteraturliste

- Croll, H. C., Adelman, M. J., Chow, S. J., Schwab, K. J., Capelle, R., Oppenheimer, J., & Jacangelo, J. G. (2023). Fundamental kinetic constants for breakthrough of per- and polyfluoroalkyl substances at varying empty bed contact times: Theoretical analysis and pilot scale demonstration. *Chemical Engineering Journal*, 464. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142587>
- Dixit, F., Dutta, R., Barbeau, B., Berube, P., & Mohseni, M. (2021). PFAS removal by ion exchange resins: A review. *Chemosphere*, 272, 129777. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129777>
- Franke, V., McCleaf, P., Lindegren, K., & Ahrens, L. (2019). Efficient removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: nanofiltration combined with active carbon or anion exchange. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 5(11), 1836–1843. <https://doi.org/10.1039/C9EW00286C>
- Haagensen, K., Tsitonaki, K., & Bischoff, J. A. (2023). Redergørelse for kilder til 2,5-dichlorbenzen-sulfonsyre. Rapport udarbejdet af WSP til HOFOR A/S.
- Kiefer, K., Du, L., Singer, H., & Hollender, J. (2021). Identification of LC-HRMS nontarget signals in groundwater after source related prioritization. *Water Research*, 196, 116994. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.116994>
- Li, H.-M., Han, G., Liu, S.-L., Li, Y.-X., Zhang, F.-B., Zhang, G.-L., & Xia, Q. (2015). Improvement of the Nitration Process in 2-Amino-5-chloro-4-methylbenzenesulfonic Acid Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(51), 12891–12896. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02883>
- McCleaf, P., Englund, S., Östlund, A., Lindegren, K., Wiberg, K., & Ahrens, L. (2017). Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests. *Water Research*, 120, 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.057>
- Nørgaard, Vibeke, Ingrid Frederiksen, Peter Borch Nielsen, Søren Dyreborg og Anders G. Christensen (2022): "PFAS. Litteraturstudie ang. metoder til fjernelse af PFAS på vandværker". Rapport udarbejdet for HOFOR af Niras/Krüger.
- McCleaf, P., Englund, S., Östlund, A., Lindegren, K., Wiberg, K., & Ahrens, L. (2017). Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests. *Water Research*, 120, 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.057>
- Schymanski, E. L., Jeon, J., Gulde, R., Fenner, K., Ruff, M., Singer, H. P., & Hollender, J. (2014). Identifying Small Molecules via High Resolution Mass Spectrometry: Communicating Confidence. *Environmental Science and Technology*, 48(4), 2097–2098. <https://doi.org/10.1021/es5002105>
- Tisler, S., Mrkajic, N. S., Reinhardt, L., Jensen, C. M., Clausen, L., Thomsen, A. H., Albrechtsen, H.-J., & Christensen, J. H. (submitted). Effective PFAS removal but unintended drinking water contamination? A non-target evaluation of treatment and migration by activated carbon and anion exchange resin.
- Tüchsen, P. L., Clausen, L., Quinzanos, S., Thomsen, A. H., Aahauge, L., Christoffersen, J., & Albrechtsen, H.-J. (submitted). Rensning for DMS i drikkevand med AOP/BAC- og µGAC-renseteknologier. Miljøstyrelsen MUDP Projekt rapport.



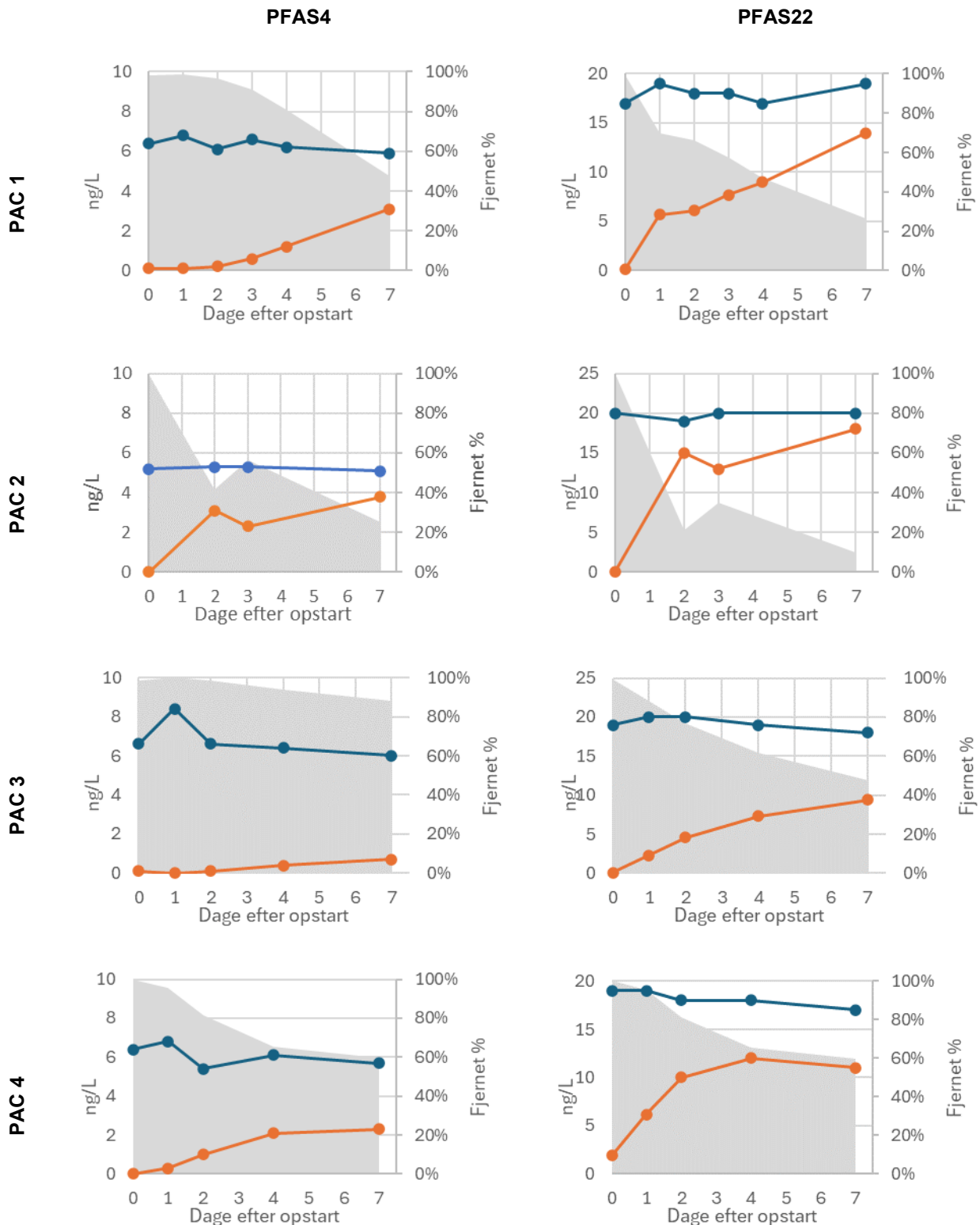
Bilag A. PID-Diagram



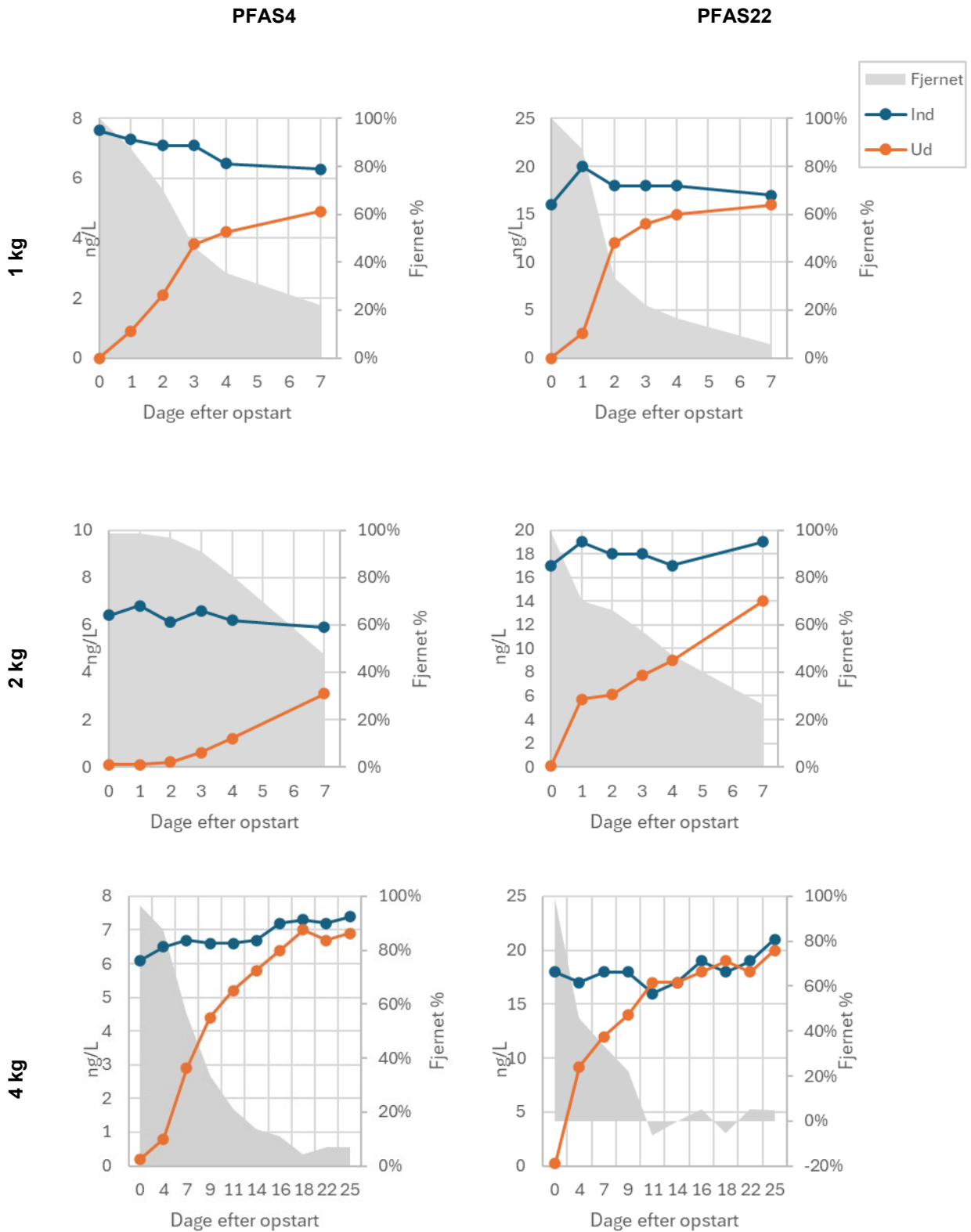
Figur 21: PID-Diagram for Pilotanlæg ved Solhøj Kildeplads.



Bilag B. SWN PAC og membranlæg



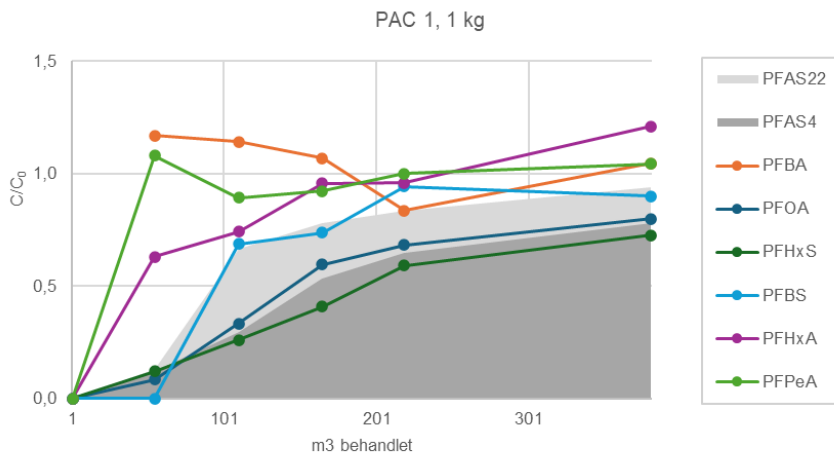
Figur 22: Undersøgelse af forskellige PAC-typer (PAC 1: Pulsorb RD90, PAC 2: AquaSorb CP1-PAC-F, PAC 3: SWN-PAC-B-1100, og PAC 4: AquaSorb G9-PAC-F) i pilotforsøg med SWN PAC og membranlæg til at fjerne PFAS-forbindelser (PFAS4 og PFAS22) ved Solhøj Kildeplads.



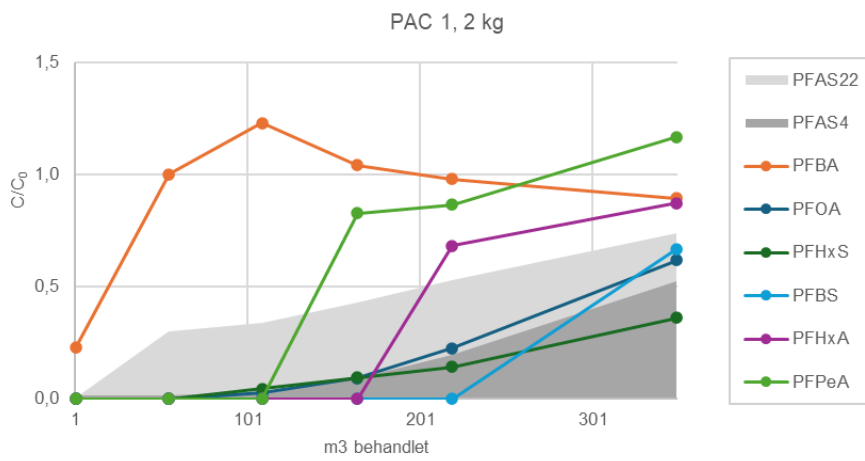
Figur 23: Undersøgelse af forskellige doseringer (1, 2 og 4 kg) af samme PAC-type (Pulsorb RD90) i pilotforsøg med SWN PAC og membranlæg til at fjerne PFAS-forbindelser (PFAS4 og PFAS22) ved Solhøj Kildeplads.



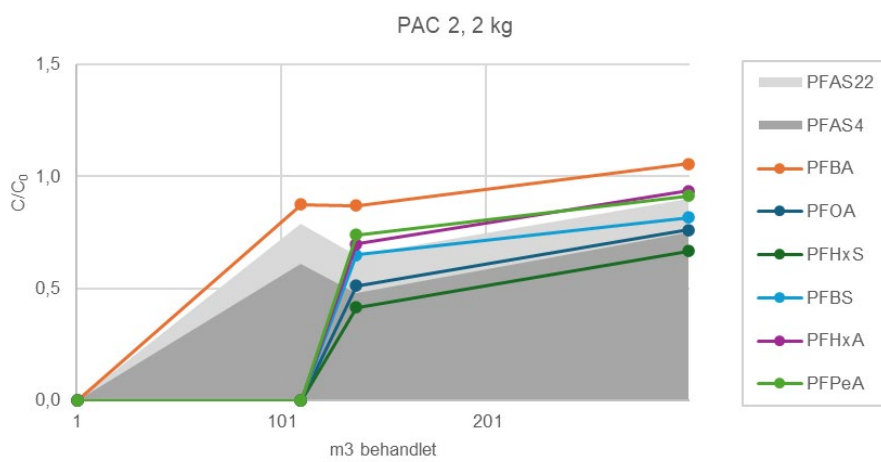
a)



b)

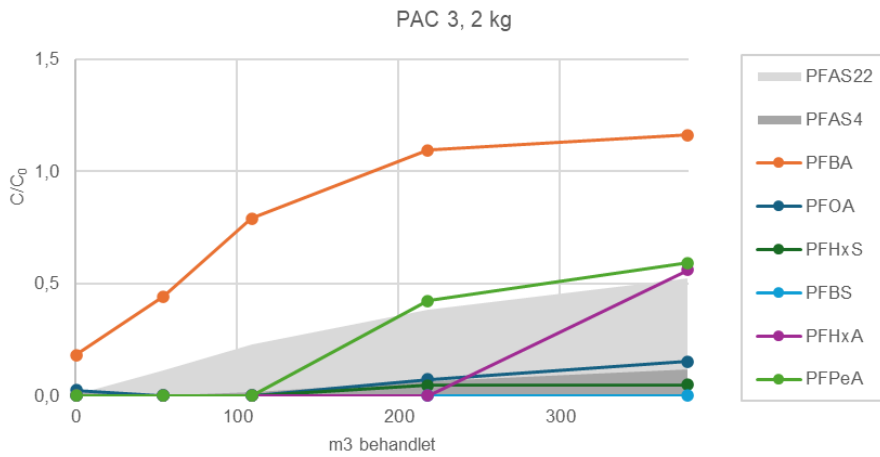


c)

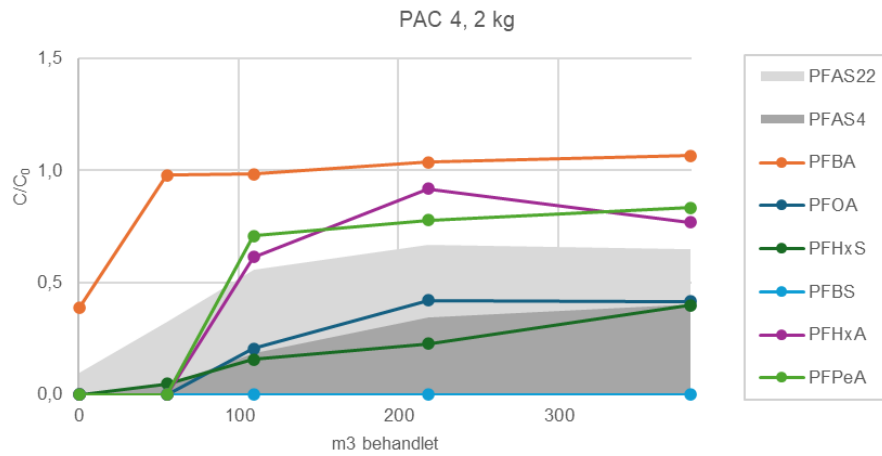




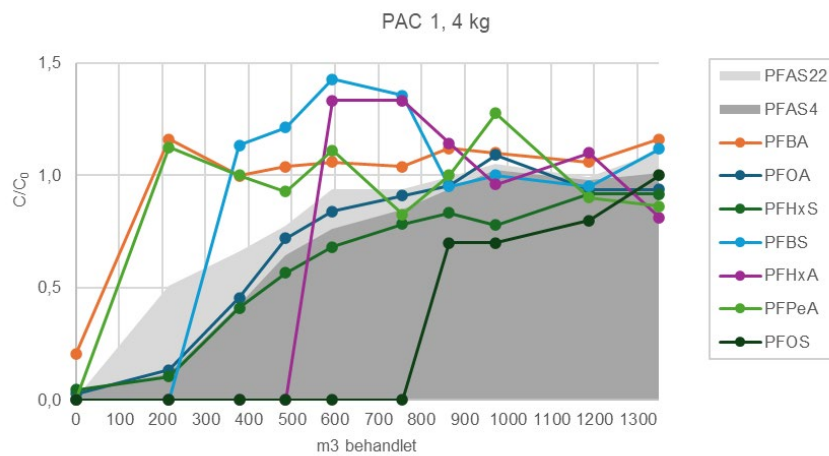
d)



e)



f)

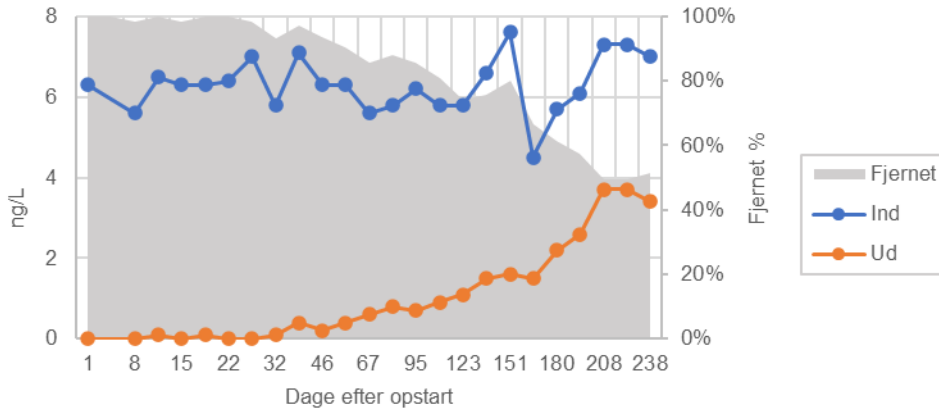


Figur 24: Normaliserede udløbskoncentrationer i SWN pilotanlæg med PAC og keramisk membran ved forskellige doseringer og PAC-type a) PAC 1, 1 kg, b) PAC 1, 2 kg, c) PAC 2, 2 kg, d) PAC 3, 2 kg e) PAC 4, 2 kg og f) PAC 1, 4 kg.

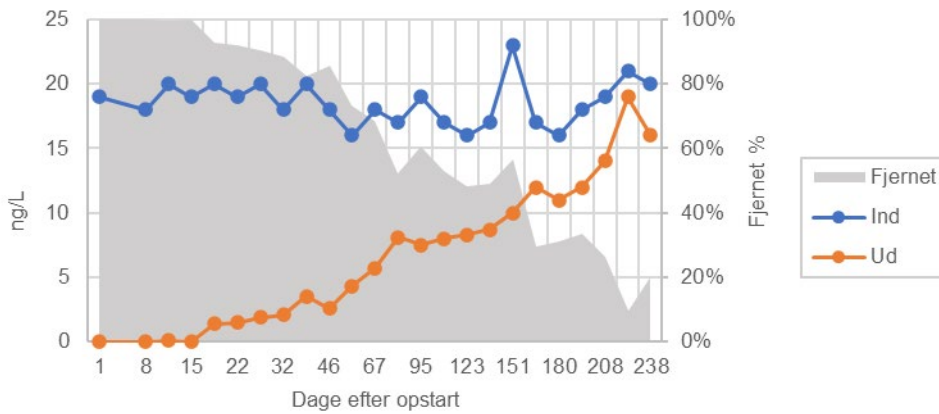


Bilag C. μ GAC pilotanlæg

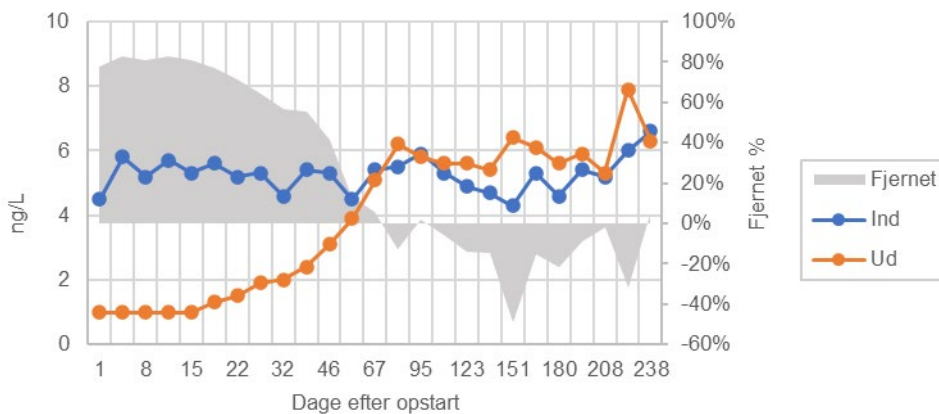
a) PFAS4



b) PFAS22



c) PFBA



Figur 25: Undersøgelse af PFAS-fjernelse **a)** PFAS4, **b)** PFAS22 og **c)** PFBA i μ GAC pilotkolonner på Solhøj Kildeplads.



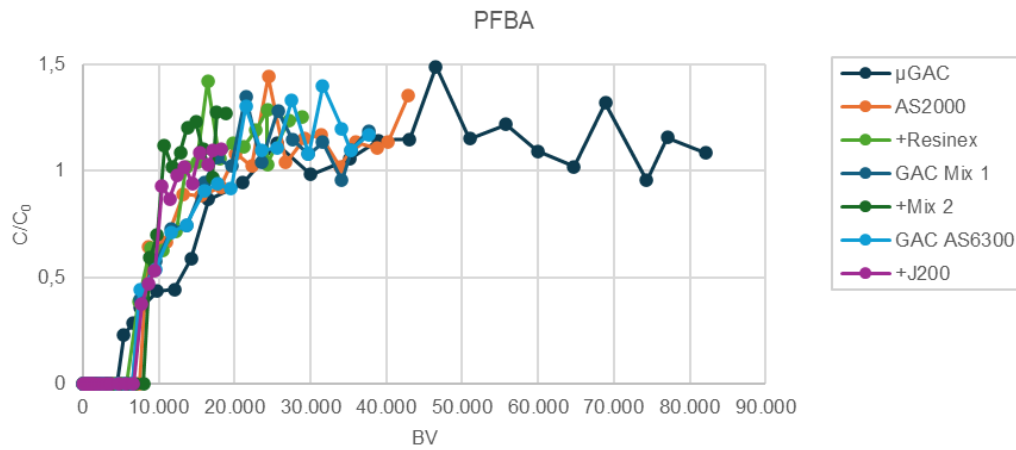
Bilag D. Pilotkolonner med GAC og IX

Tabel 10: Estimat af behandlede bed volumener (BV) for hvert de forskellige pilotanlæg/testlinjer på Solhøj Kildeplads.

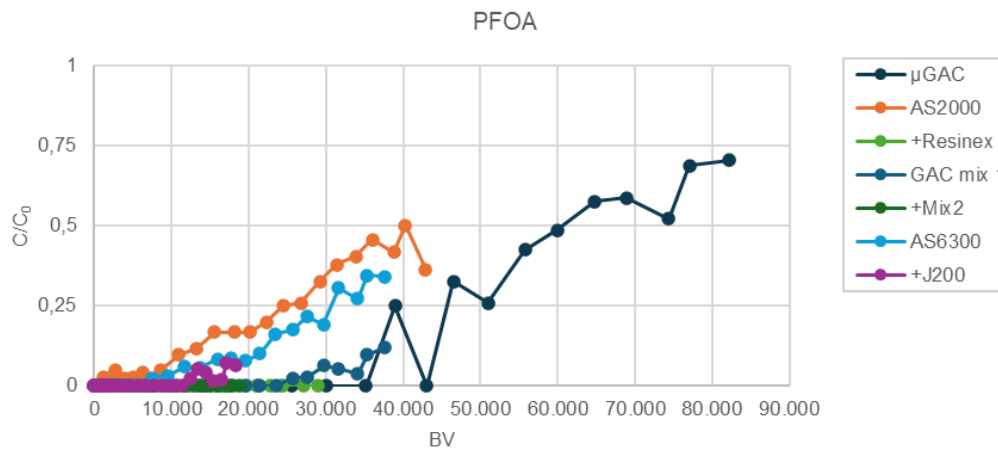
Dato	Dag nr.	BV*1000						
		AS2000	Resinex	Mix1	Mix2	AS6300	J200	μGAC
08.09.2023	1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
11.09.2023	4	0,48	0,32	0,42	0,21	0,42	0,20	0,91
15.09.2023	8	1,14	0,77	1,01	0,50	1,01	0,49	2,19
18.09.2023	11	1,64	1,11	1,44	0,72	1,44	0,70	3,14
22.09.2023	15	2,30	1,55	2,03	1,01	2,03	0,98	4,41
25.09.2023	18	2,79	1,88	2,45	1,23	2,45	1,19	5,35
29.09.2023	22	3,45	2,33	3,03	1,51	2,73	1,32	6,63
02.10.2023	25	3,95	2,67	3,47	1,73	3,47	1,68	7,58
09.10.2023	32	5,11	3,45	4,48	2,24	4,49	2,18	9,81
16.10.2023	39	6,27	4,23	5,48	2,74	5,49	2,66	12,03
23.10.2023	46	7,42	5,00	6,50	3,25	6,50	3,16	14,27
30.10.2023	53	8,60	5,80	7,54	3,77	7,53	3,65	16,55
13.11.2023	67	10,92	7,36	9,60	4,80	9,58	4,65	21,07
27.11.2023	81	13,24	8,93	11,64	5,82	11,62	5,64	25,57
11.12.2023	95	15,55	10,49	13,67	6,84	13,64	6,62	30,03
27.12.2023	111	18,17	12,26	15,98	7,99	15,95	7,74	35,13
08.01.2024	123	20,15	13,59	17,71	8,86	17,69	8,58	38,95
22.01.2024	137	22,26	15,01	19,57	9,78	19,54	9,48	43,03
05.02.2024	151	24,44	16,48	21,47	10,74	21,45	10,41	46,51
19.02.2024	165	26,76	18,04	23,51	11,75	23,48	11,40	50,99
05.03.2024	180	29,24	19,72	25,69	12,84	25,67	12,46	55,79
18.03.2024	193	31,40	21,17	27,58	13,79	27,56	13,37	59,96
02.04.2024	208	33,87	22,84	29,75	14,87	29,73	14,43	64,75
15.04.2024	221	36,01	24,29	31,63	15,81	31,61	15,34	68,88
02.05.2024	238	38,82	24,29	34,10	17,05	34,08	16,54	74,32
13.05.2024	249	40,23	27,13	35,33	17,67	35,31	17,14	77,03
29.05.2024	265	42,88	28,92	37,66	18,83	37,64	18,27	82,16



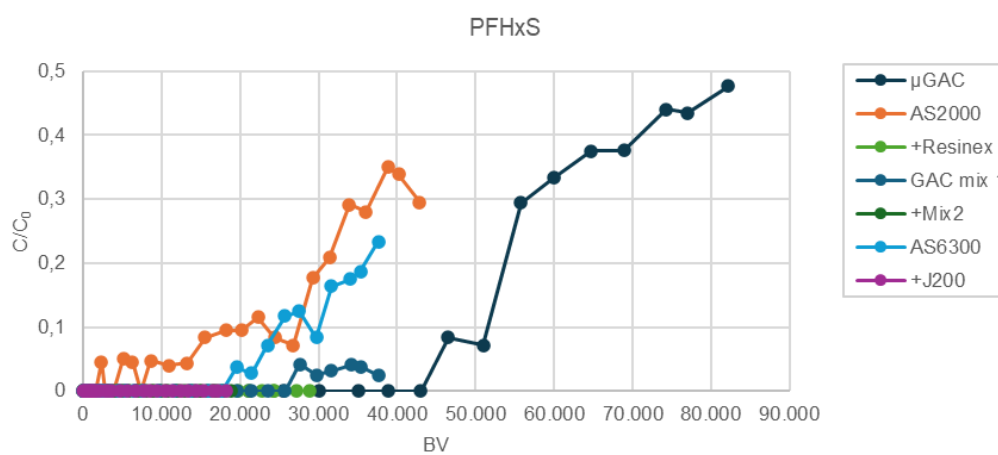
a)



b)

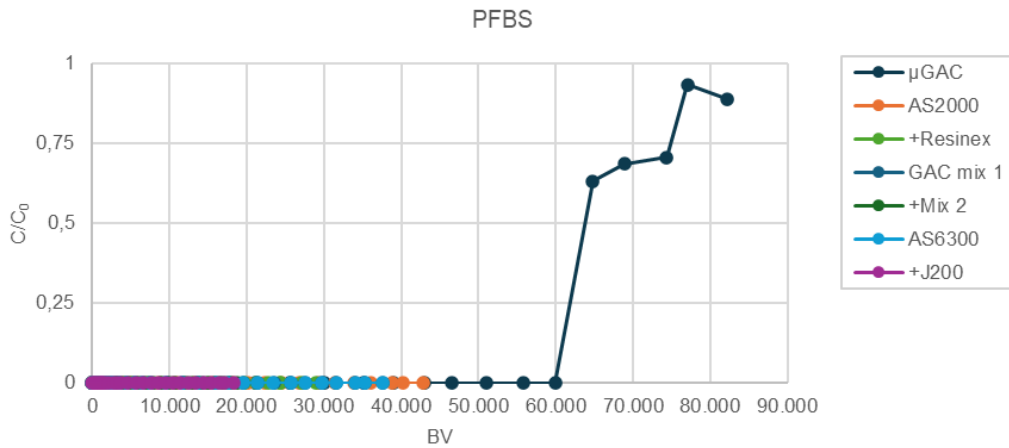


c)

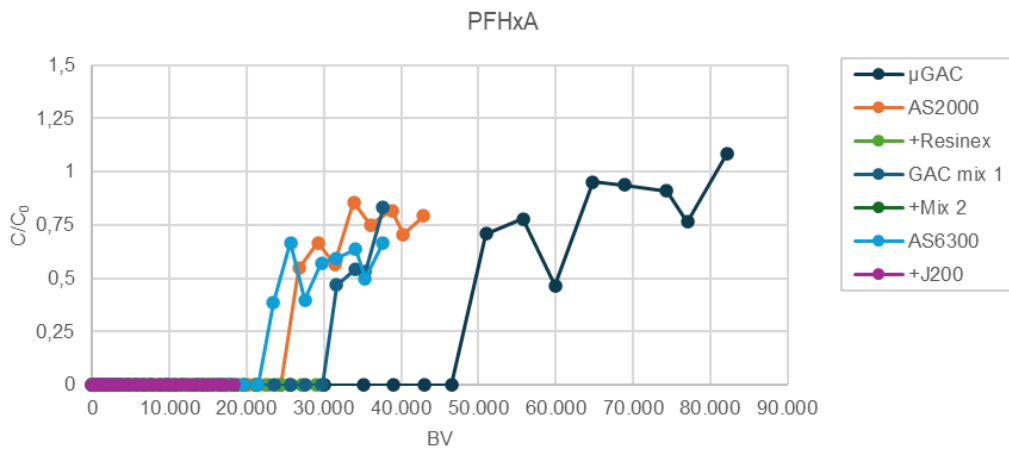




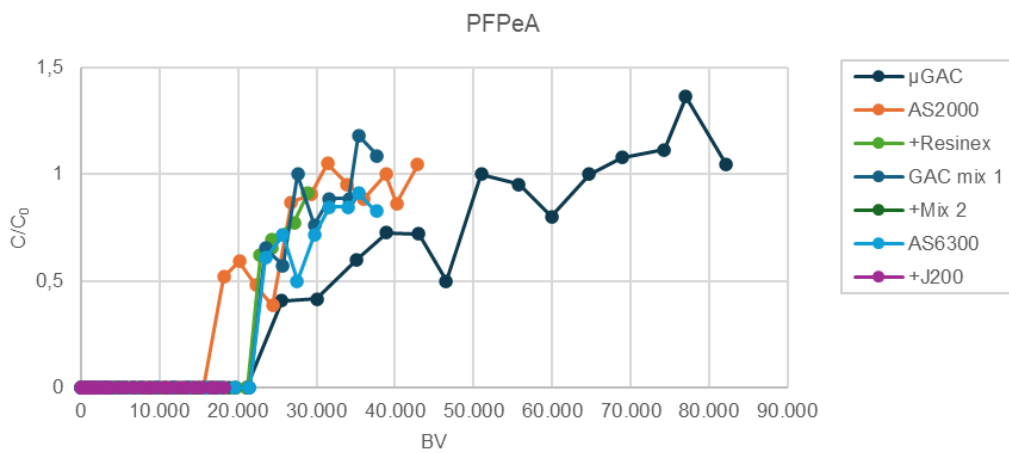
d)



e)



f)



Figur 26: Normaliserede udløbskoncentrationer i pilotanlæg med forskellige adsorptionsmedier for de forskellige påviste PFAS-forbindelser i indløbet ved Solhøj Kildeplads a) PFBA, b) PFOA, c) PFHxS, d) PFBS, e) PFHxA og f) PFPeA.



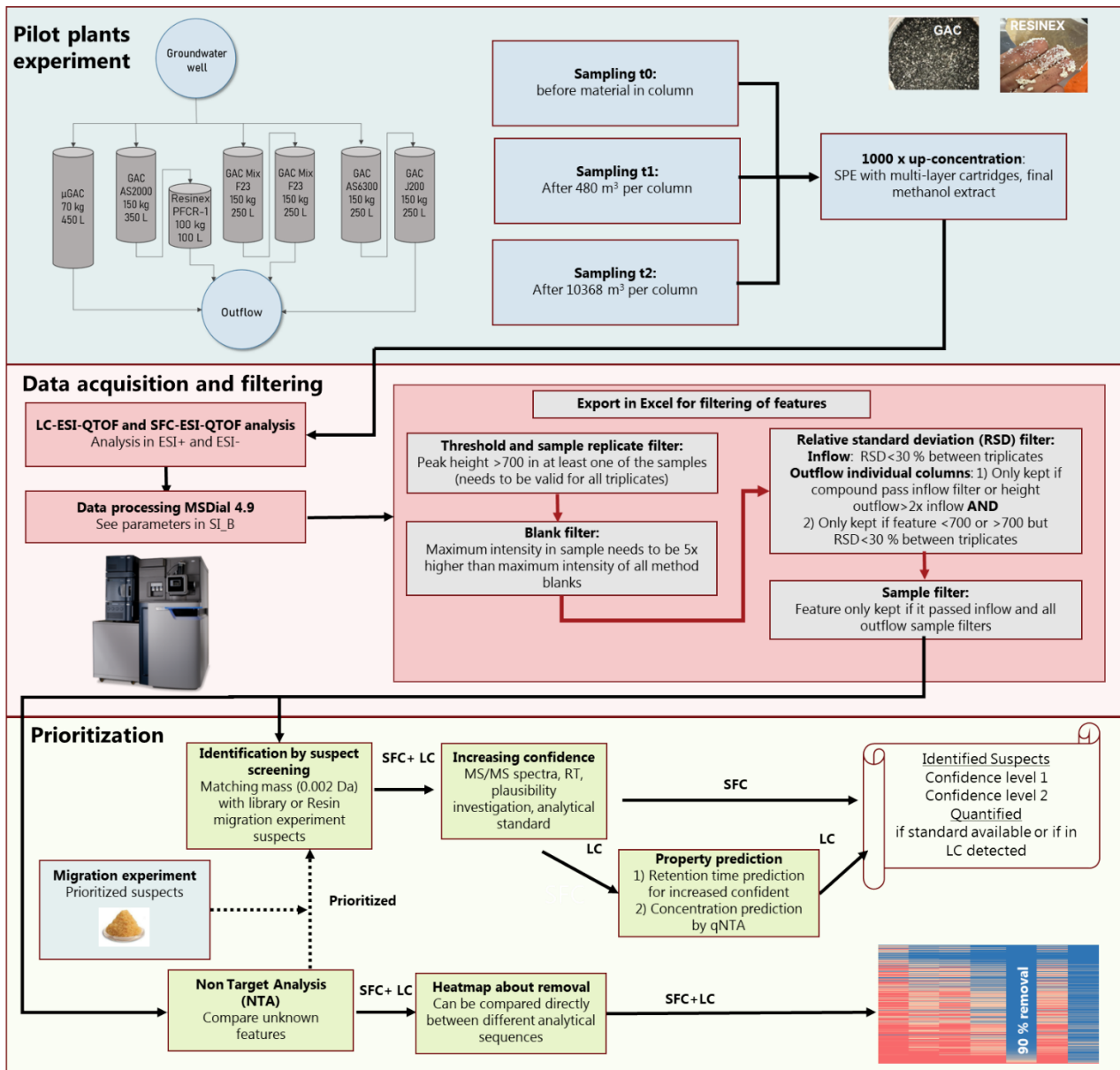
Tabel 11: Analyser af nitrosaminer ved udløb af RESINEX pilotanlæg.

22-01-2024 09:50/Rekvirenten, Anden/NS

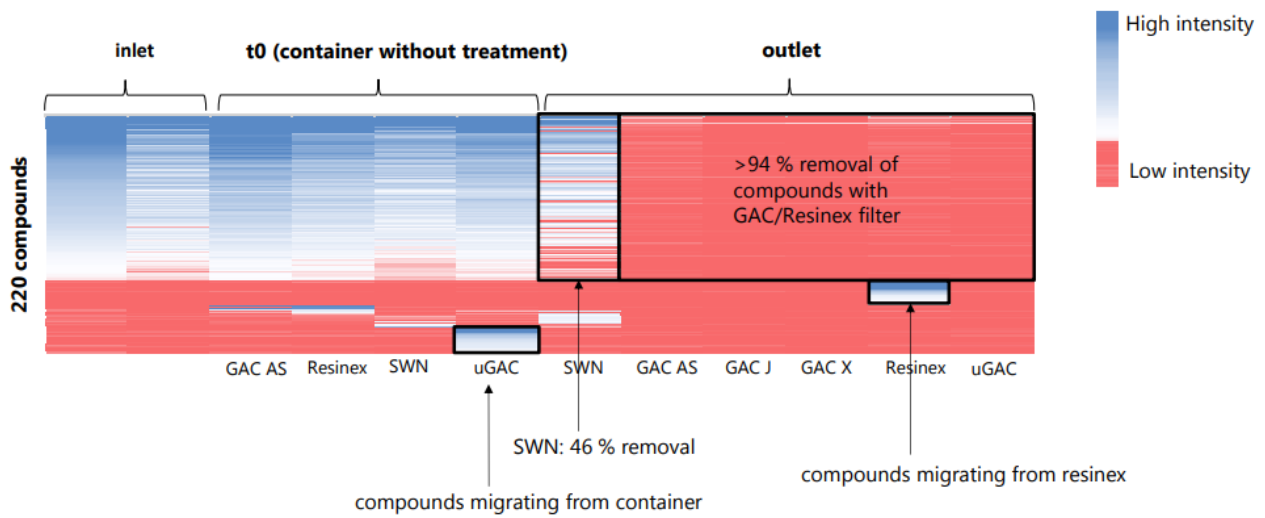
Komponent	Resultat	Enhed	DL	Metode	Um (%)
N-Nitrosomorpholine (NMOR)	< 1	ng/l	1	Internal Method EFW-MA-OCIII 10: 2022-10 GC-MS	
N-Nitrosodimethylamin (NDMA)	< 1	ng/l	1	Internal Method EFW-MA-OCIII 10: 2022-10 GC-MS	
N-Nitrosodiethylamin (NDEA)	< 1	ng/l	1	Internal Method EFW-MA-OCIII 10: 2022-10 GC-MS	
N-Nitrosodipropylamine (NDPA)	< 1	ng/l	1	Internal Method EFW-MA-OCIII 10: 2022-10 GC-MS	
N-Nitrosodibutylamine (NDBA)	< 1	ng/l	1	Internal Method EFW-MA-OCIII 10: 2022-10 GC-MS	
N-Nitrosomethylethylamin (NMEA)	< 1	ng/l	1	Internal Method EFW-MA-OCIII 10: 2022-10 GC-MS	
N-Nitrosopiperidine (NPIP)	< 1	ng/l	1	Internal Method EFW-MA-OCIII 10: 2022-10 GC-MS	
N-Nitrosopyrrolidine (NPYR)	< 10	ng/l	10	Internal Method EFW-MA-OCIII 10: 2022-10 GC-MS	



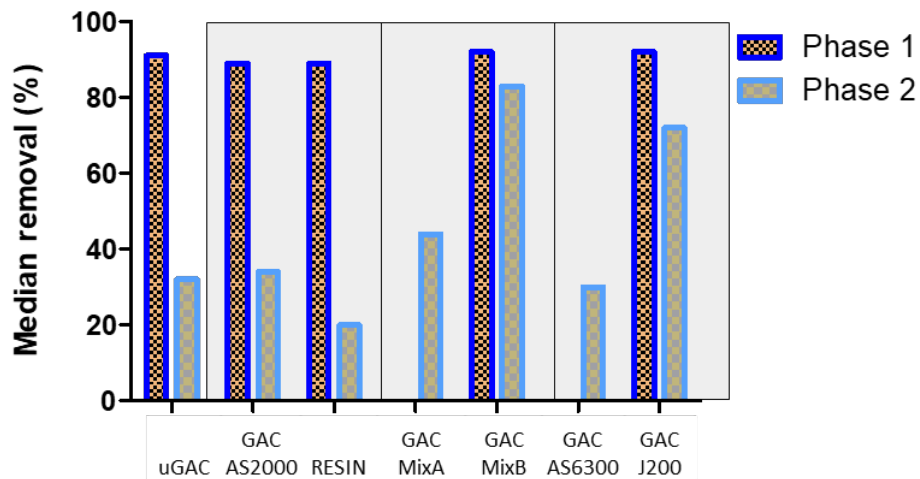
Bilag E. Suspect og non-target analyseresultater



Figur 27: Arbejdsgang for suspect og non-target analysemetoder anvendt i forbindelse med projektet (Tisler et al., submitted).



Figur 28: Påviste features (estimeret til ca. 220 stoffer) og deres intensiteter fra non-target screening af pilotanlæg ved Solhøj Kildeplads inden opstart (t0, uden adsorptionsmedier) og efter 4 dages drift (outlet), (Tisler et al., submitted).



Figur 29: Beregnet gennemsnitlig fjernelse (%) af features påvist i de forskellige pilotanlæg ved Solhøj Kildeplads efter 4 dages drift (phase 1) og ca. 7 måneders drift (phase 2), (Tisler et al., submitted).