

InSa Drikkevand

Er der stoffer vi har overset?

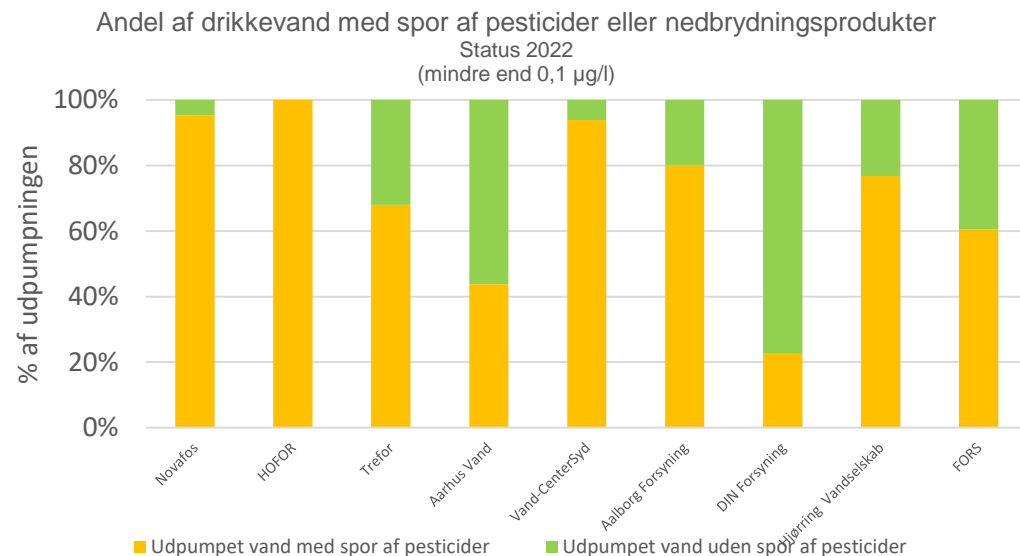
Non-target-analyser til risikovurdering af drikkevand

Natur og Miljø, den 29. maj 2024, Nyborg Strand

Bo Lindhardt, Direktør for Vand og IT& Automation, Novafos, Formand for styregruppen i InSa-Drikkevand

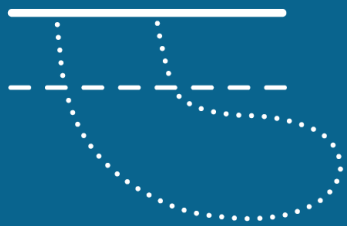
InSa-Drikkevand

- Innovationssamarbejde mellem 10 af Danmarks største vandforsyninger
 - 88 vandværker og mere end 900 borerer
- DTU Sustain deltager som fagligt referencecenter



Tallene repræsenterer solgte vandmængder og stammer fra Vand i tal 2023 undtagen tallene fra Novafos og HOFOR, der er opgivet direkte til kortet.

Indsatsområder for InSa-Drikkevand



Spør 1: Miljøfremmede stoffers skæbne i grundvand

- Forstå kilder
- Mobilitet og nedbrydning
- Prognose for varighed



Spør 2: Udvikling af renseteknologier

- Overblik over renseteknikker
- Test af renseteknikker
- Anbefaling til håndtering af kommende problemstoffer

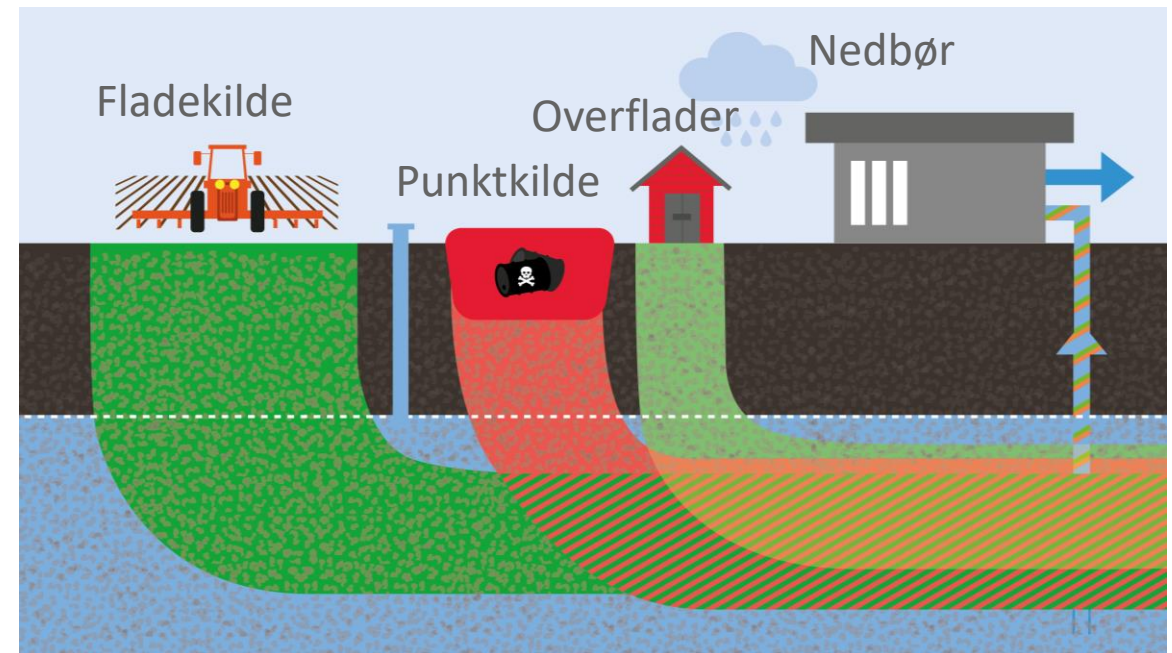


Spør 3: Bæredygtighed og samfunds- nytte

- Bæredygtighedsanalyse af mulige tiltag
- Værktøjer til beslutningsstøtte
- Ekstern kommunikation

Hvilke miljøfremmede stoffer giver os udfordringer?

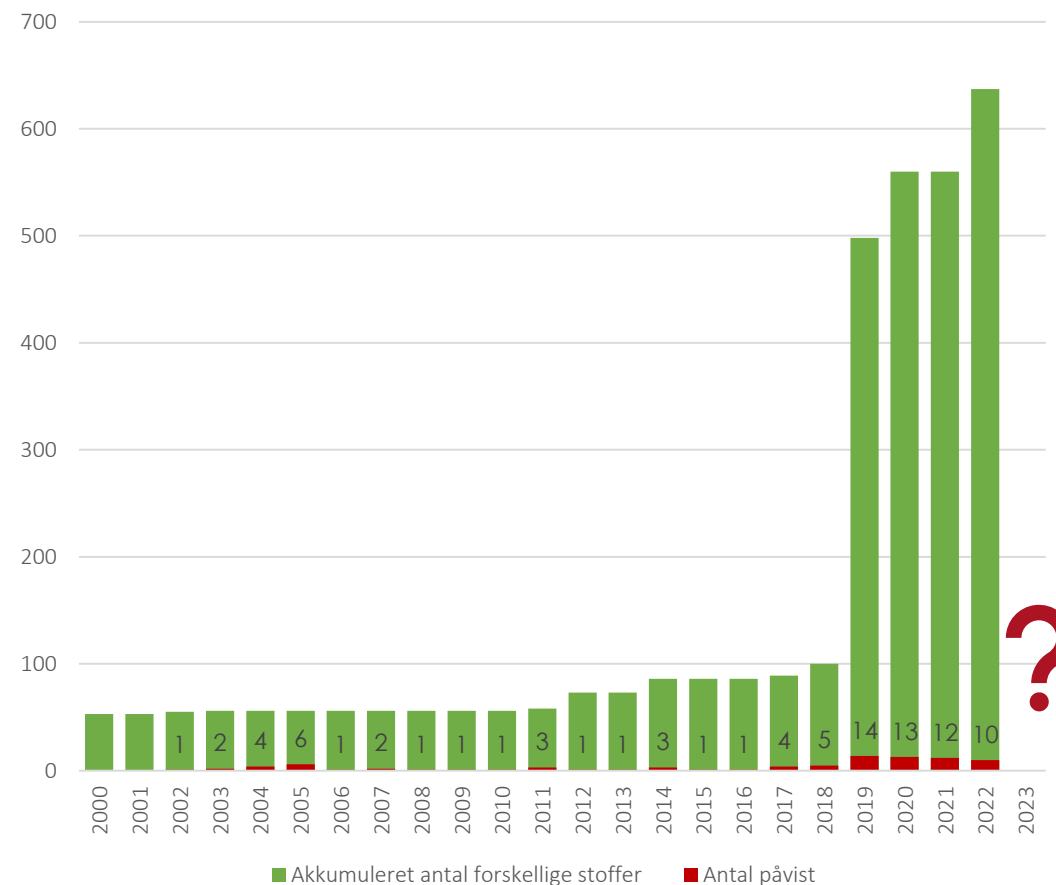
- Der har været meget fokus på grundvand, men det afgørende er koncentrationen i drikkevandet
- Grundvandet har en lang hukommelse. Stofferne er fra få år og op til mere end 100 år undervejs
- Der er mange forhold der er afgørende for hvilke MSF der reelt når frem i væsentlige mængder til vores drikkevand
- De skal være **meget persistente, meget mobile** og så skal de udgøre **en sundhedsmæssig udfordring**



Mange nye miljøfremmede stoffer

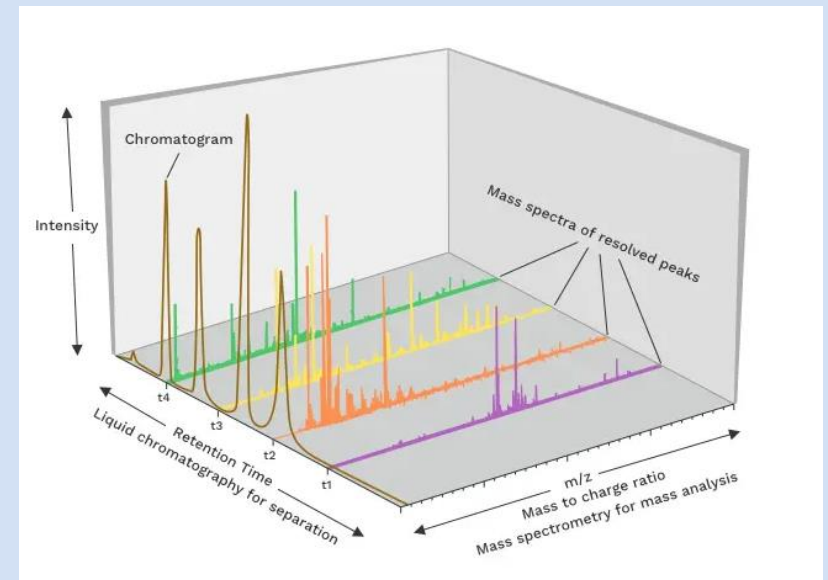
- De seneste 5 år har budt på flere overraskelser:
 - DPC (desphenylchloridazon)
 - DMS (N,N-dimethylsulfamid)
 - R471811 (4-bis-amido-3,5,6-trichlorobenzensulfonat)
- Novafos har målt for mere end 650 forskellige pesticidrester, hertil kommer PFAS'erne
- Med introduktion af non-taget metoder er vi holdt op med at tælle

Drikkevand (afgang vandværker)
Antal pesticidrester analyseret og påvist i drikkevand hos Novafos



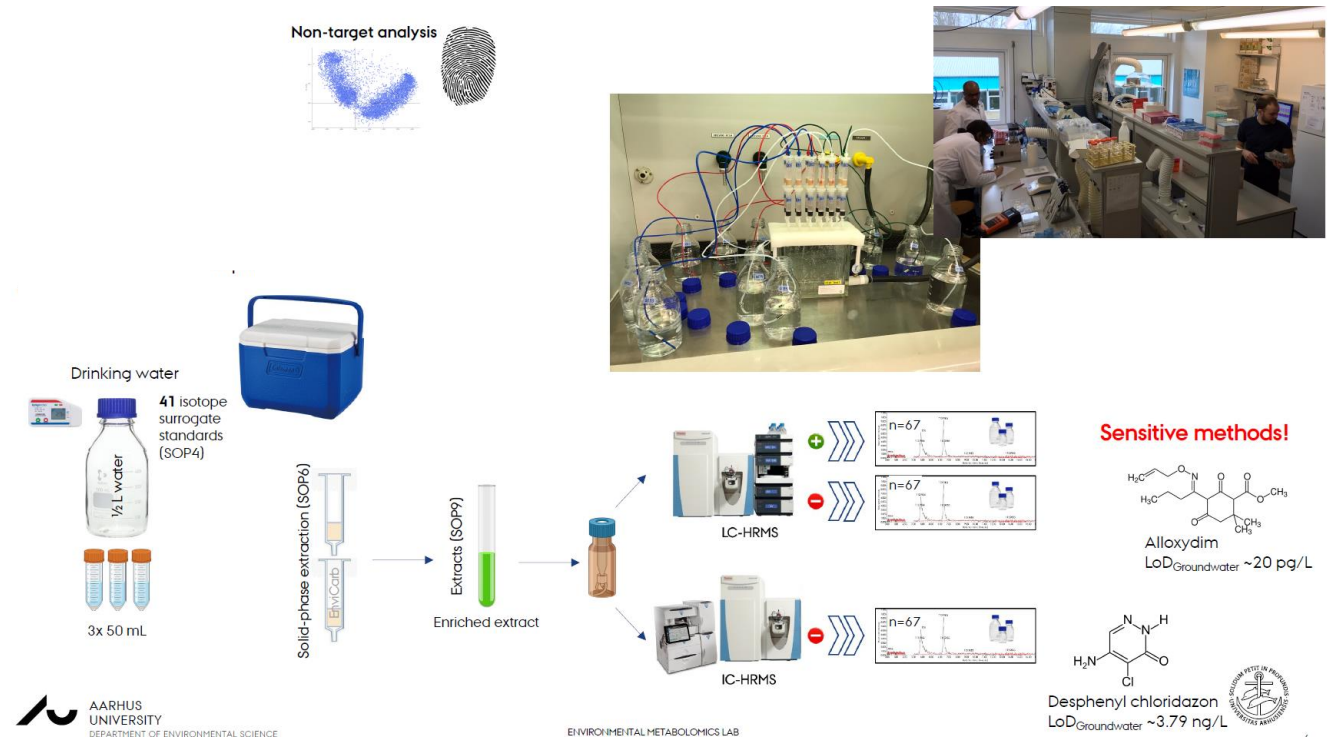
Hvad er non-targetet metoder?

Non-targetet analyse (NTA) sigter mod at identificere alle kemikalier i en given prøve, både kendte og ukendte komponenter



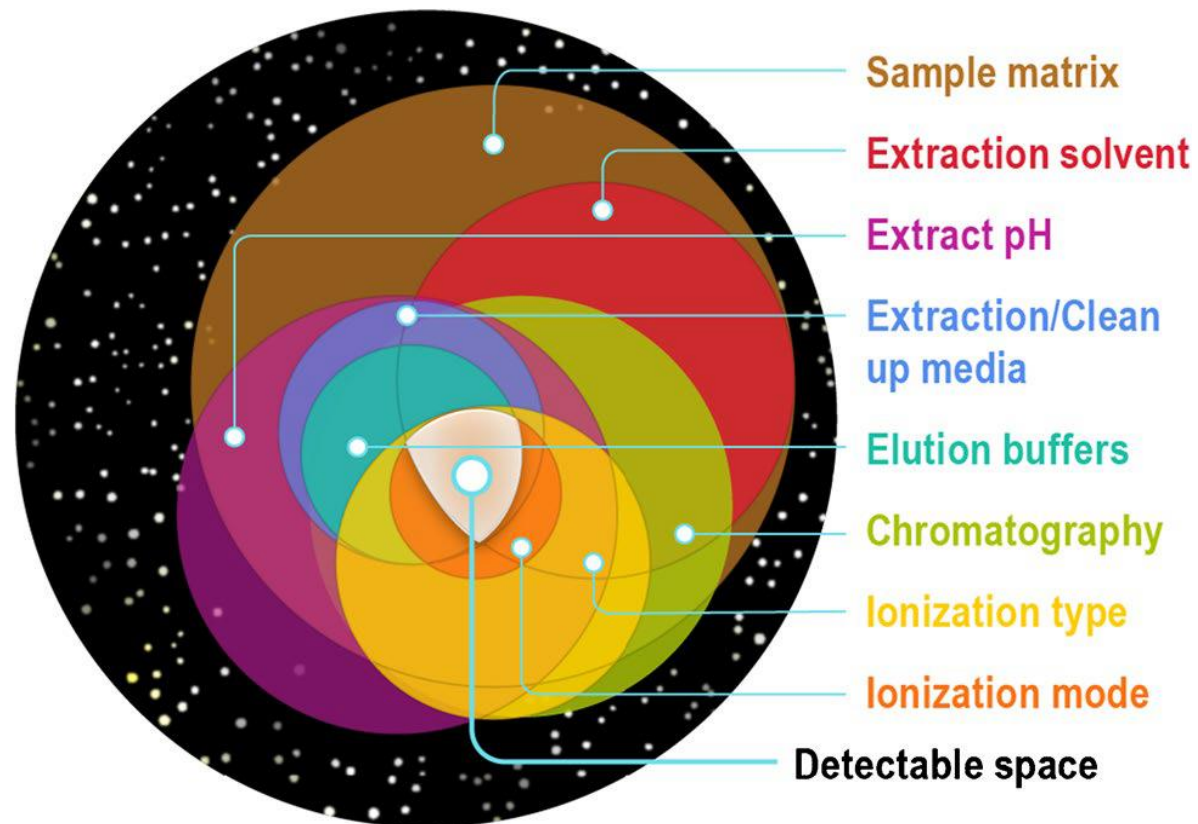
Kromatografisk analyse efterfulgt af MS-detektion, hvor "alle" fragmenterne gemmes og analyseres

- Der er ikke en standard
 - Der er meget forskellige tilgange
 - Det udvikler sig hurtigt
- Hvert trin i analysen er afgørende for hvad man finder
 - Opkoncentreringen
 - Kromatografien (GC eller LC)
 - Massespektrummet
- Meget følsomme metoder

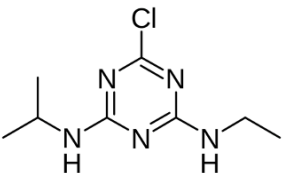
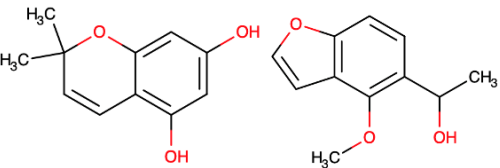


Non-target screening findes ikke...

Non-target findes ikke for når man vælger en oprensningsmetode, analysemetode osv, så vælger man et "target" område og ikke hele det kemiske rum.



Level 1,2,3... graden af sikkerhed hvormed stofferne er identificerede

Example	Identification confidence	Minimum requirements
 Atrazine	Level 1: Confirmed structure by reference analytical standard	MS, MS ² , RT, Reference standard
	Level 2: Probable structure by a) Library spectrum match b) Diagnostic evidence	MS, MS ² , Library MS ² MS, MS ² , Exp. data
 $C_{11}H_{12}O_3$	Level 3: Tentative candidate(s) Structure, substituent, class	MS, MS ² , Exp. data
$C_{11}H_{12}O_3$	Level 4: Unequivocal molecular formula	MS isotope/adduct
192.0786	Level 5: Exact mass of interest	MS

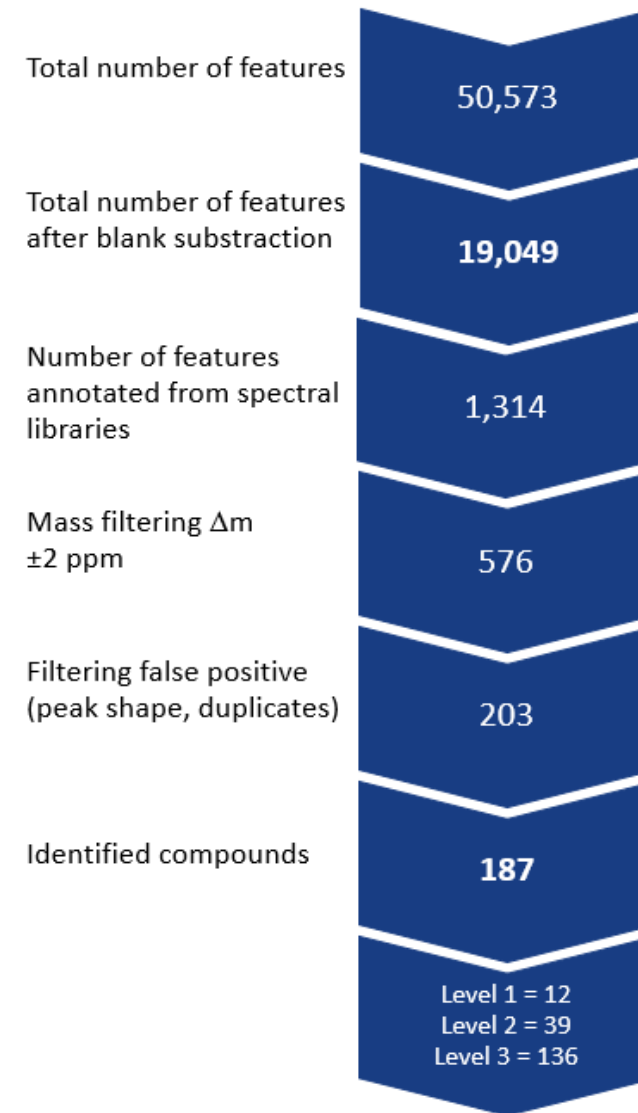
Et eksempel

InSa-massescreening runde 1

- 20 prøver fra 17 vandværker
 - 12 stoffer på LV1, 39 stoffer på LV2 og 136 stoffer på LV3
- Vi besluttede at indkøbe standarder for 19 stoffer på LV2 (over 10 ng/l) og 3 stoffer på LV3 (100 ng/l)

Afreportering:

- 39 Stoffer på LV1, 28 stoffer på LV2 og 256 stoffer på LV3



Target vs. non-target analyser

Target analyser

- Ét veldefineret stof, der skal være defineret på forhånd
- Veldefineret metode beskrivelse
- Akkrediteret analyse
- En veldefineret detektionsgrænse

Non-target analyser

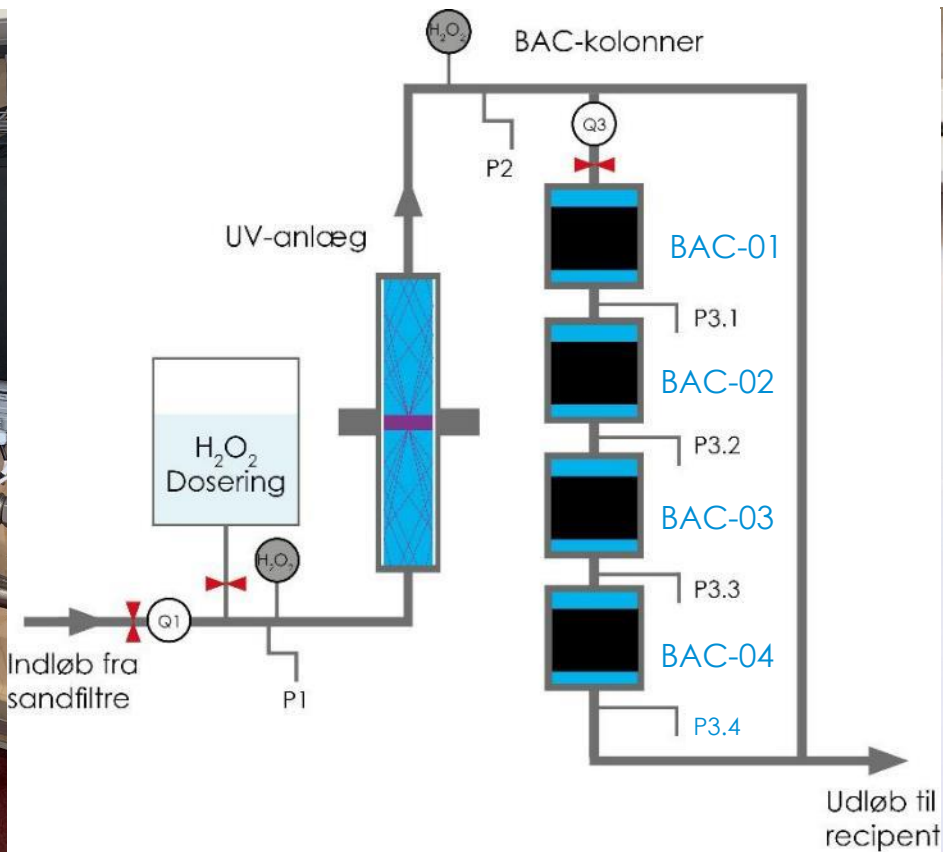
- Identificere op til flere hundrede stoffer, der ikke er fastlagt på forhånd
- Ikke kvantitet /semi kvantitet
- Der findes ikke en standardmetode i dag
- Det er et område i hastig udvikling

Relative analyser

- indhold før og efter et procestrin

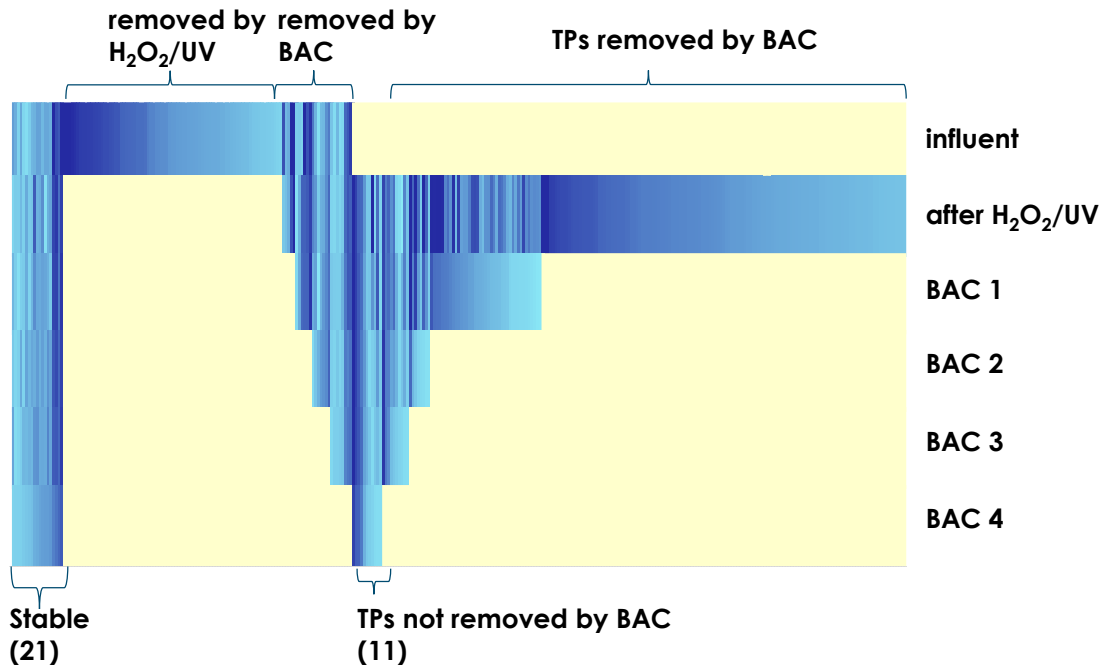


Forsøg med UV/H₂O₂ og BAC (Novafos)

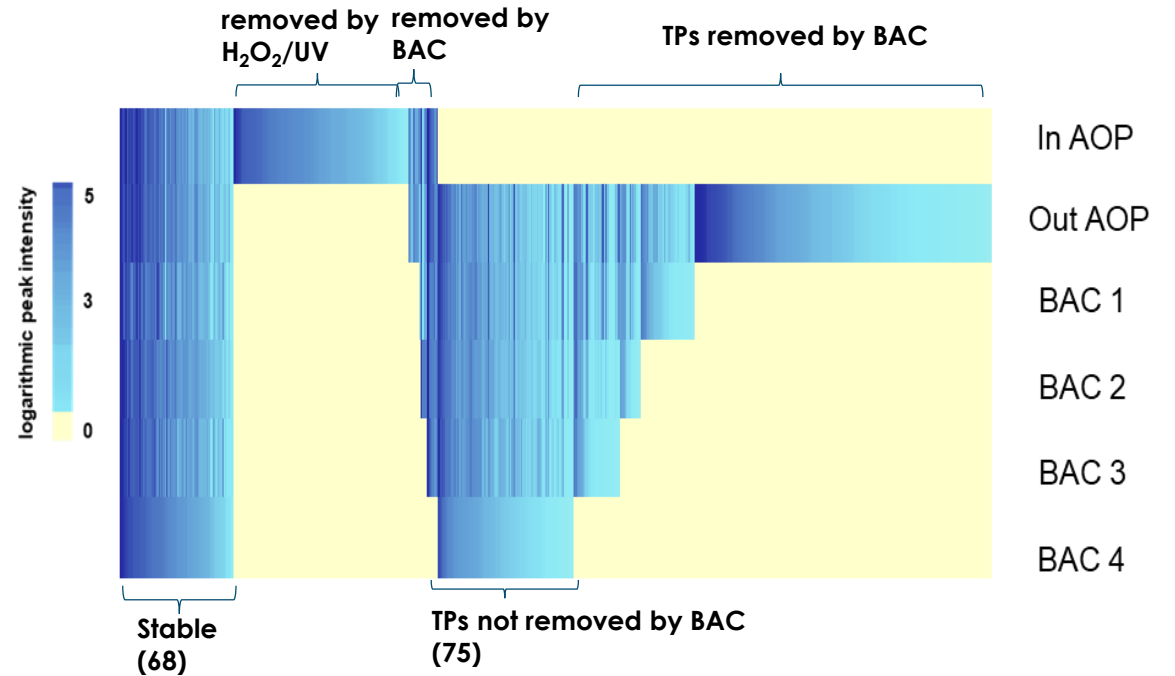


AOP danner flere nye stoffer end det fjerner

UV: 75%
 H₂O₂: 15 ppm
 128 inlet compounds (21 stable),
 206 TPs (11 stable)



UV: 40%
 H₂O₂: 10 ppm
 195 inlet compounds (68 stable),
 309 TPs (75 stable)



Stoffer i grundvandet til vandværket

Confidence Level	Identifikation
Niveau 1	Sikker identifikation som er bekræftet med referencematerialer, retentionstidsbestemmelse.
Niveau 2	Der foreligger en sandsynlig kandidat på baggrund af viden om eksakt masse, fragmentationsmønstre og information i databaser.

Selected TPs found in inlet		Confidence level	Effect of AOP	Available target analysis
melamine	Kan stamme fra hård plast og rengøringsmidler. Kan give nyre- og blæreskader og er hormonforstyrrende.	1	↗	✓
4-chlorobenzenesulfonic acid	Kan stamme fra industrikemikalier.	1	↘	✗
Trifluormethansulfonsyre (TFMS)	Bruges i brandslukningskum. Kan give fysiologiske forandringer i tarmbakterier hos pattedyr.	1	→	(✓)
Tris(1,3-dichloroisopropyl) phosphate (TDCPP)	Bruges bl.a. som flammehæmmere, pesticider og blødgørere. Hormonforstyrrende.	2	→	✗
Benzothiazol-2-sulfonat	Bruges bl.a. i bildæk. Høj giftighed i celletest.	2	(→)	✗
pyrimidinol	Muligvis nedbrydningsprodukt fra et pesticid.	2	↗	✗
4-nitrophenol	Bruges bl.a. som insektmiddel. Kan give alvorlige sundhedsskader.	2	↗	✓
2,4,6-trichlorophenol (TCP)	Bruges i industriprodukter. Kan være kræftfremkaldende.	2	↘	✓
2,5-dichlorobenzenesulfonic acid	Kan stamme fra farvestof i kunstgødning/pesticider	2	↘	✗

Enkeltstående analyse

- indholdet i en enkeltstående prøve



InSa-drikkevand

- screening af drikkevand fra afgang vandværk

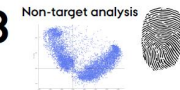
Formålet:

- At afprøve non-target screening som metode til karakterisering af vandkvalitet på drikkevandet fra bredt udsnit af danske vandværker
- Teste samme metode som MST anvender til screening af 80 GRUMO borer
- Metoden kvantificerer indholdet

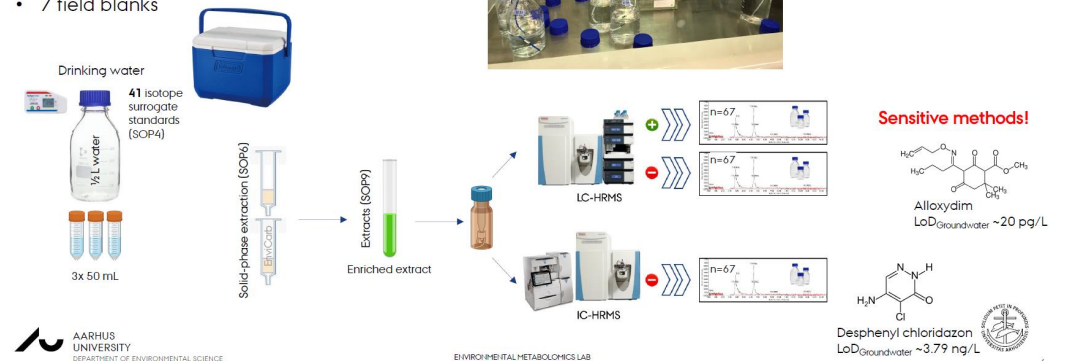
Omfang:

- Syv vandforsyninger
- Næsten den samme metode som MST, dog ikke GC
- Prøver fra 2-3 vandværker pr. forsyning
 - I alt 17 prøver afgang vandværker

InSa 2023



- 17 Waterworks
- One site sampling three process locations: raw water, before and after filters
- 20 Samples in triplicate
- 7 field blanks



Første konklusion

- Alene stoffer på Level 1 der vurderes og omtales
- Meget følsom metode LOD ned til 0,1 ng/l
- Der blev *ikke* identificeret stoffer over 0,1 µg/l
- En stor del af stofferne er i lavere koncentrationer end det vi normalt anvender, mindre end 0,01 µg/l = 10 ng/l

Stof anvendelse	Pesticider /Biocider	Lægemidler	Industri kemikalier	Naturligt produkt	I alt
100-10 ng/L	4	2	1	2	9
10-1 ng/L	11	5	1	0	17
<1 ng/L	7	3	3	0	13
Sum	22	10	5	2	39

Pesticider og biocider

Application	MST P/B liste	BO	Compound	Maks Koncentration µg/L	Fund Hyppighed (antal)
0,1 µg/L-0,01 µg/L					
Pesticid/Biocid (H)			Terbutylazine TP (LM4)	0,010	14/17
Pesticid/Biocid (H)	x	x	Terbutylazine-TP MT23 (LM5)	0,010	12/17
Pesticid/Biocid (H)	x	x	Desphenyl Chloridazon (DPC)	0,069	7/17
Pesticid/Biocid (F)	x		Metalaxyl CGA62862	0,039	1/17
0,01 µg/L-0,001 µg/L					
Pesticid/Biocid (H)	x	x	2,6-dichlorbenzamid (BAM)	0,0063	15/17
Pesticid/Biocid (H)		x	Terbutylazine TP CSCD692760 (LM3)	0,0045	14/17
Pesticid/Biocid (H)		x	Terbutylazine-TP CSCD648241 (LM6)	0,0043	11/17
Pesticid/Biocid (H)	x	x	Methyl-desphenylchloridazon (MDPC)	0,0034	10/17
Pesticid/Biocid (H)			Terbutylazine TP MT24 (LM1)	0,0023	8/17
Pesticid/Biocid (H)	x	x	Hexazinone	0,0024	6/17
Pesticid/Biocid (I)	x		N,N-diethyl-m-toluamid (DEET)	0,0015	6/17
Pesticid/Biocid (I)	x		Decanoic acid (Caprinsyre, decanayre)	0,0075	3/17
Pesticid/Biocid (I)			Schradan (Octamethyl)	0,0049	3/17
Pesticid/Biocid (F)	x		N,N-Dimethyl-N'-phenylsulfamide (DMSA)	0,0019	3/17
Pesticid/Biocid (H)	x	x	Metribuzin-desamino-diketo	0,0025	1/17
Under 0,001 µg/L					
Pesticid/Biocid (H)	x		Atrazine-2-hydroxy	0,0004	3/17
Pesticid/Biocid (H)	x	x	Atrazine-desethyl (DEA)	0,0001	3/17
Pesticid/Biocid (H)	x	x	Monuron	0,0001	3/17
Pesticid/Biocid (H)	x		Alloxydim	0,0005	2/17
Pesticid/Biocid (H)	x	x	Atrazine	0,0001	2/17
Pesticid/Biocid (F)	x		Metalaxyl TP CGA 108906	0,0009	1/17
Pesticid/Biocid (H)	x	x	Simazine	0,0001	1/17
SUM	17	12	22		

Lægemedler

Application	Compound	Maks Koncentration µg/L	Fund Hyppighed (antal)
0,1 µg/L-0,01 µg/L			
Pharmaceutical	Nicotinamide (Vitamin B3)	0,029	4/17
Pharmaceutical	Perfluorobutylsulphonamide	0,012	4/17
0,01 µg/L-0,001 µg/L			
Pharmaceutical	Phenazone (Antipyrine)	0,0084	15/17
Pharmaceutical	Propyphenazone (Isopropyl Phenazone)	0,0040	7/17
Pharmaceutical	Primidone	0,0011	4/17
Pharmaceutical (M)	3-Hydroxymethylantipyrine (Antipyrine metabolit)	0,0059	2/17
Pharmaceutical (M)	Dihydroxycarbazepine	0,0041	1/17
Pharmaceutical	Topiramate	0,0010	1/17
Under 0,001 µg/L			
Pharmaceutical	Memantine	0,0009	5/17
Pharmaceutical	Carbamazepine (Tegretol)	0,0006	4/17
Pharmaceutical (M)	10,11-Dihydro-10-Hydroxycarbamazepine (Licarbazepine)	0,0002	1/17

Stoffer der ikke er fundet i massescreeningen men ved target analyser hos forsyningerne

Parametre navn	Alternativt navn
(2,6-dimethyl-phenylcarbamoyl)-methansulfonsyre	Dimethachlor CGA 369873
Dimethachlor ESA	
[(2,6-Dimethylphenyl)(2-sulfoacetyl)amino]eddikesyre	Dimethachlor CGA 373464
Metazachlor ESA	
N, N-Dimethylsulfamid	DMS
Trifluoeddikesyre / Trifluoroacetic acid	TFA
Alachlor ESA	
Perfluorooctansulfonsyre / perfluorooctanesulfonic acid	PFOS
1,1,2,2-Tetrachlorethan	
1,1-Dichlorethylen	1,1-DCE, Vinylidenchlorid
1,1-Dichlorethan	
4-nitrophenol	
Cis-1,2-dichlorethylen	Cis-1,2-dichlorethen
Dichlormethan	Methylenchlorid
Methyl-tert-butylether	MTBE
Tetrachlorethylen	perchlor, perchlorethylen, tetrachlorethen
Trichlorethylen	TCE, Tri, trichlorethen
1,2-Dibromethane	Ethylene dibromide, EDB, glycol bromide
1,1,1-Trichlorethan	Methylchloroform, MC, 1,1,1-TCE
4-bis-amido-3,5,6-trichlorobenzenesulfonat	R471811
Pentadecafluorooctanoic Acid (PFOA)	PFOA
2-(4-chlorphenoxy)propionsyre	4-CPP
Perfluorobutanoic acid	PFBA
Perfluorohexane sulfonic acid	PFHxS

- Denne sammenligning bekræfter at den valgte metode/metoder har klare begrænsninger
- Det underbygger at der ikke pt. findes ”en metode der fanger alt”
- Finder langt fra alt fx ikke DMS og R471811
- Metoden har ikke været målrettet PFAS og meget polære stoffer (men dette forventer vi at arbejde på i INSA massescreening version 2.0)

Foreløbige erkendelser fra første runde

- Metoderne udvikler sig hastigt – med der er lang vej til noget der simpelt kan anvendes
- Vi forventer alene at kommunikere ud om fund af Level 1 stoffer, der er funder over 0,1 ng/l.
- væsentlige fund bør bekræftes med akkrediteret analyse
- Usikkerheden på koncentrationen og ”navn” på stoffer på Level 2 og Level 3 er så stor at stofferne skal bringes på LV1 før vi kan bruge resultatet.
- Non-target screening er ikke svaret på alt, men det er et stærkt værktøj til at udvælge stoffer der skal undersøges ved target metoder

Næste trin:

- Verificere resultater, der er igangsat screening hos de 10 største danske vandforsyning (InSa-Drikkevand)
- I alt på 47 vandværker
- På udvalgte vandværker bliver både råvand og drikkevand undersøgt

Perspektivering



Mange nye stoffer - hvordan skal de vurderes ?

Fx lægemidler

- Kvalitetskrav til grundvand - forslag
- Lægemidler forekommer i europæisk grundvand
- EU lægger op til at acceptere relativt høje koncentrationer for EQS?

	QS (µg/l)
Aktive lægemidler - sum	0,25
Carbamazepine	0,25
Sulfamethoxazol	0,01

ANNEX III

ANNEX I GROUNDWATER QUALITY STANDARDS

Note 1: The QS for the pollutants listed under entries 3 to 7 shall insert the date = the first day of the month following 18 months after the date of adoption of this amending Directive], with the aim of achieving good water quality by 22 December 2033.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
[Entry No]	Name of substance	Category of substances	CAS number (1)	EU number (2)	[QS (µg/l) or other value indicated]
1	Nitrates	Nutrients	not applicable	not applicable	50 mg/l
2	Active substances in pesticides, including their relevant metabolites, degradation and reaction products (3)	Pesticides	not applicable	not applicable	0,1 (individual)
					0,5 (total) (4)
3	Per- and poly-fluorinated alkyl substances (PFAS) - sum of 24 (5)	Industrial substances	See table note 6	See table note 6	0,0044 (6)
4	Carbamazepine	Pharmaceuticals	298-46-4	not applicable	0,25
5	Sulfamethoxazole	Pharmaceuticals	723-46-6	not applicable	0,01
6	Pharmaceutical active substances – total (7)	Pharmaceuticals	not applicable	not applicable	0,25
7	Non-relevant metabolites of	Pesticides	not applicable	not applicable	0,1 (8) or 1 (10) or 2,5 or 5 (11) (individual)



EUROPEAN
COMMISSION

Brussels, 26.10.2022
COM(2022) 540 final

ANNEXES 1 to 6

ANNEXES

to the

Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council

amending Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy, Directive 2006/118/EC on the protection of groundwater against pollution and deterioration and Directive 2008/105/EC on environmental quality standards in the field of water policy

{SEC(2022) 540 final} - {SWD(2022) 540 final} - {SWD(2022) 543 final}

Andre miljøfremmede stoffer

- Opfølgning af fund fra non-taget udført af KU i forbindelse med AOP/BAC hos Novafos
- 2,5-dichlorbenzensulfonsyre op til 0,9 µg/l
- Risikovurdering: ?

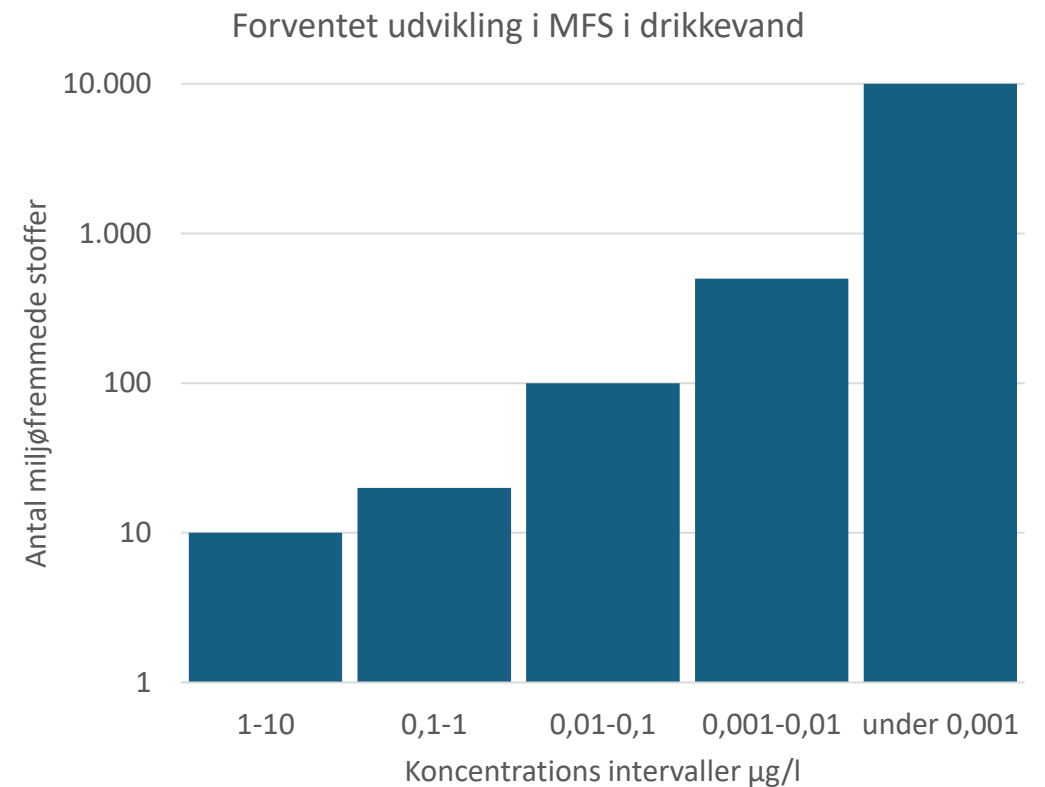
"Miljøstyrelsen har endvidere oplyst, at de på nuværende tidspunkt ikke har planer om at udarbejde et drikkevandskvalitetskriterier for de tre stoffer. Miljøstyrelsen har foretaget en lille screening af de tre stoffer (melamin, 4-chlor-benzensulfonsyre og 2,5-dichlorobenzensulfonsyre) for en meget overordnet vurdering af mulige kvalitetskriterier for stofferne. Undersøgelsen viser, **at de mulige kvalitetskriterier ligger væsentligt (ca. en faktor 500 - 15.000) over de fundne koncentrationer i drikkevandet.**"

	Melamin (21.11.23)	2,5- dichlorbenzensulf onsyre (21.11.23)	4-chlor-benzen- sulfonsyre (21.11.23)	TFMS (19.12.23)
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
VBA-Ballerup	< 0,05	0,02	< 0,01	<0,001
VBA-Lautrup	-	< 0,01	< 0,01	<0,001
VBA-Måløv	< 0,05	< 0,01	< 0,01	<0,001
VBA-Pilegården	< 0,05	0,12	< 0,01	<0,001
VEG-Ølstykke	< 0,05	0,38	0,03	<0,001
VFR-Dalby	< 0,05	< 0,01	< 0,01	<0,001
VFR-Femhøj	< 0,05	0,94	0,12	<0,001
VFR-Marbæk	< 0,05	0,24	0,01	<0,001
VFR-Skovsognet	< 0,05	0,3	0,02	<0,001
VFR-Ådalens	< 0,05	0,76	0,01	<0,001
VGE-Ermelundsværket	< 0,05	0,012	< 0,01	<0,001
VGL-Bagsværd	< 0,05	0,011	< 0,01	0,023
VGL-Søborg	< 0,05	< 0,01	< 0,01	<0,001
VRU-Holte	< 0,05	< 0,01	< 0,01	<0,001
VRU-Nærum	< 0,05	0,026	< 0,01	<0,001
VSJ-Sjælsø	< 0,05	< 0,01	< 0,01	<0,001

Værdier markeret med gult er højere end grænseværdien for pesticider på 0,1 µg/L

Rigtig mange MFS i lav koncentration

- I dag har vi relativt få miljøfremmede stoffer over 1 µg/l i drikkevandet, hvis nogen. Forventningen er, at det billede holder
- Der er relativt mange MFS under 0,1 µg/l, antallet vil stige
- Vi må forvente, at der bliver identificeret rigtig mange under 0,001 µg/l (under 1 ng/l) de kommende år



Er der proportionalitet?

Vi bliver eksponeret for miljøfremmestoffer fra mange kilder:

- Fødevarer
- Indeklima
- Parfumer og plejeprodukter
-



Ministeriet for fødevarer,
landbrug og fiskeri
Fødevestyrelsen

Pesticidrester i fødevarer 2021

Resultater fra den danske pesticidkontrol

I stikprøvekontrollen blev der fundet 20 prøver af frugt, 15 prøver af grøntsager og 4 prøver af cerealier med *pesticidrester over maksimalgrænseværdien svarende til henholdsvis 5%, 3,1% og 3,9% af alle prøver af konventionelt dyrket frugt, grøntsager og cerealier.*

Vi må leve med fortidens synder

– Forbrugerbladet 'Tænk'



Makrel og tungmetaller

Fisk er sundt, men fisk – især store rovfisk – indeholder tungmetaller på grund af forurening i havene. Vi har undersøgt makrelfileterne for indhold af tungmetallerne bly, kadmium og kviksølv. Der blev fundet tungmetaller i alle makrel i tomat, men mængden er under myndighedernes grænseværdier.

Vi har desuden undersøgt indholdet af dioxin i makrellen. Der blev fundet dioxin i alle produkterne, men ingen af dem havde et foruroligende højt indhold.

Vi har desuden undersøgt indholdet af dioxin i makrellen. Der blev fundet dioxin i alle produkterne, men ingen af dem havde et foruroligende højt indhold.

Drikkevand

– en særlig fødevare

Det særlige ved drikkevand

- Vi indtager det hver dag
- Mange får vand fra den samme kilde (ét vandværk):
 - Børn i Gentofte drikker f.eks. det samme vand hjemme, i skolen og til fritidsaktiviteter.
- Vi drikker vand fra den samme kilde over mange år

Andre fødevarer

- De fleste fødevarer spises kun lejlighedsvis
- Der er mange forskellige kilder til f.eks. mælk
- Indtaget ændrer over tid



Trussel fra mange miljøfremmede stoffer i drikkevandet?

Sandsynlighed

x

Konsekvens

=

Risiko

1

Kender vi den?

?

Vi bliver nødt til at leve med erkendelsen af, at der er mange MFS i meget lav koncentration i vores drikkevand

Hvad har vi lært ?

Non-target metoden:

- Non-target analyse er et utroligt vigtigt redskab til at øge vores forståelse af den eksponering vi er udsat for
- Metoderne er i hastig udvikling, bl.a. bliver de meget mere følsomme
- Det er kun første trin i rejsen mod større erkendelse, skal følges op af egentlige target analyser

Perspektivet

- Vi vil se mange flere stoffer i vores drikkevand, langt de fleste i meget lave koncentrationer
- Er der reelt en sundhedsmæssig effekt af de mange stoffer vi finder i meget lave koncentrationer?
- Hvordan prioriterer vi vores indsats?

Tak til de mange som har bidraget til disse resultater og erkendelser.

Speciel tak til:

- Ida Balsby Jakobsen, TREFOR og Peter Tüchsen, Novafos, som projektledere
- Selina Tisler og Jan Christensen, KU
- Martin Hansen mf., Aarhus Universitet