

Erfaringer med metoder til at rense PFAS ud af drikkevand

-Pilottest ved Solhøj Kildeplads

Liselotte Clausen, Natasa Skrbic, Anne H.
Thomsen, Christine M. Jensen, Mathilde J.
Hedegaard, Oliver Schürmann, Sonsoles
Quinzanos, Martin Rygaard, Kristian Bitsch og
Helle Ugilt Sø



HOFOR

InSa-Drikkevand

Innovationssamarbejde for rent og sundt drikkevand

Link til hjemmeside:
<https://insa-drikkevand.dk/>

Hjørring Vandselskab
3,1 mio. m³/år

Aalborg Forsyning
6,9 mio. m³/år

Århus Vand
14,3 mio. m³/år

TREFOR
10,7 mio. m³/år

Novafos
18,2 mio. m³/år

HOFOR
50,4 mio. m³/år

FORS
6,1 mio. m³/år

**Frederiksberg
Forsyning**
4,8 mio. m³/år

DIN Forsyning
8,2 mio. m³/år

Vand Center Syd
9,6 mio. m³/år

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



Problemer med PFAS i grundvandet opstår i 2021, hvor der kommer skærpede kravværdier til drikkevand

- det medfører et akut behov for opsporing af kilder og udvikling af afværge- og rensningsteknikker

Skærpede krav til PFAS-stoffer i drikkevand

08-06-2021

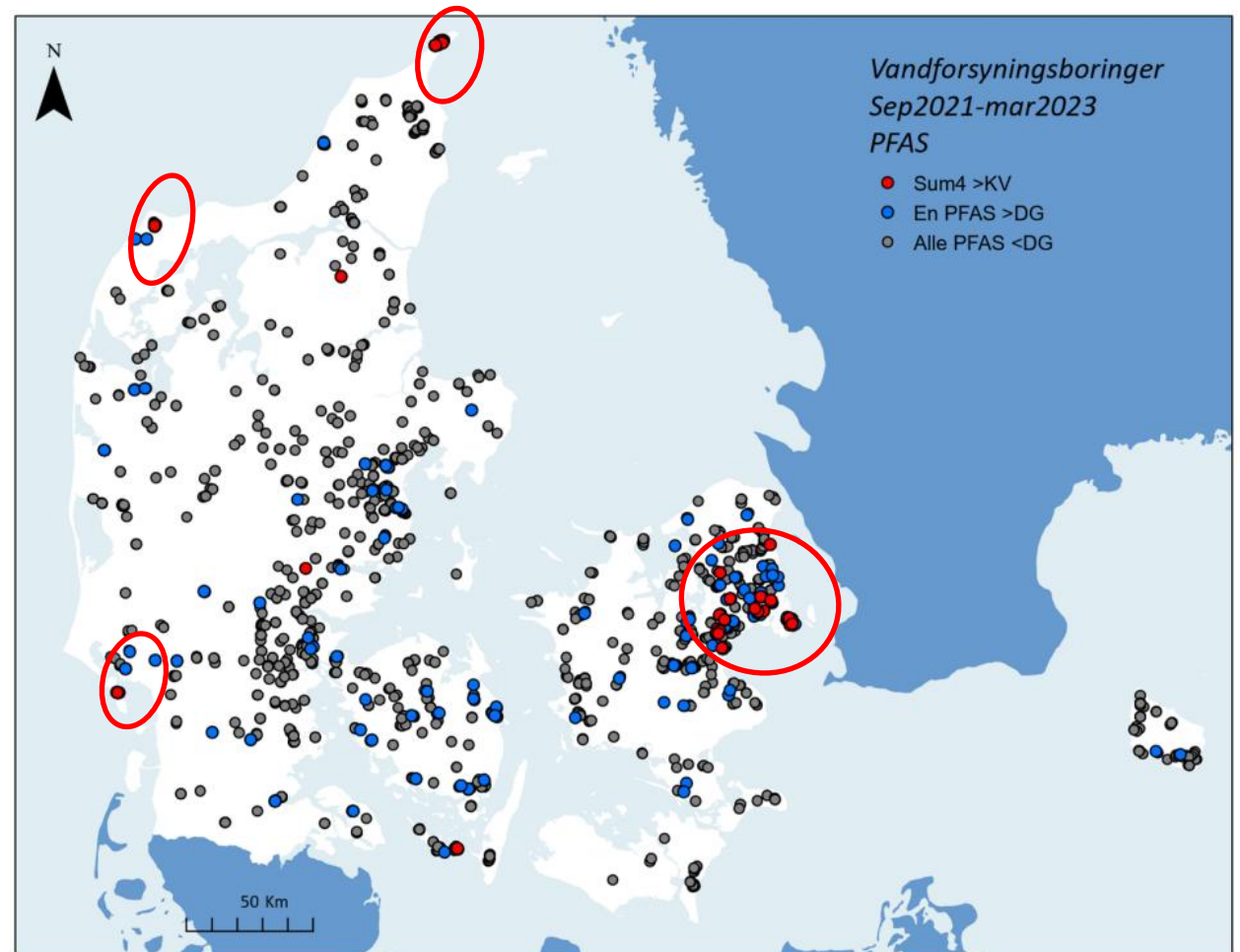
Vand i hverdagen Kemikalier PFAS

Miljøstyrelsen sænker grænseværdien for PFAS-stoffer i drikkevand efter anbefaling fra Det Europæiske Fødevareagentur. OPDATERET 23/2-2022 med faktaboks om de nye og de gamle kvalitetskrav.

De nye og de gamle kvalitetskrav

Det oprindelige kvalitetskrav på 0,1 mikrogram/liter gælder fortsat for 12 navngivne PFAS-forbindelser. Det nye kvalitetskrav på 0,002 mikrogram/liter gælder for fire PFAS-forbindelser, der er en delmængde af de 12. Det er dette kvalitetskrav, som fremgår af den nyeste drikkevandsbekendtgørelse fra 26. november 2021.

[Kvalitetskravene fremgår af Bilag 1D, inkl. bilagets noter](#)



<https://insa-drikkevand.dk/files/media/document/INSA-GEUSrapport-2023-42.pdf>

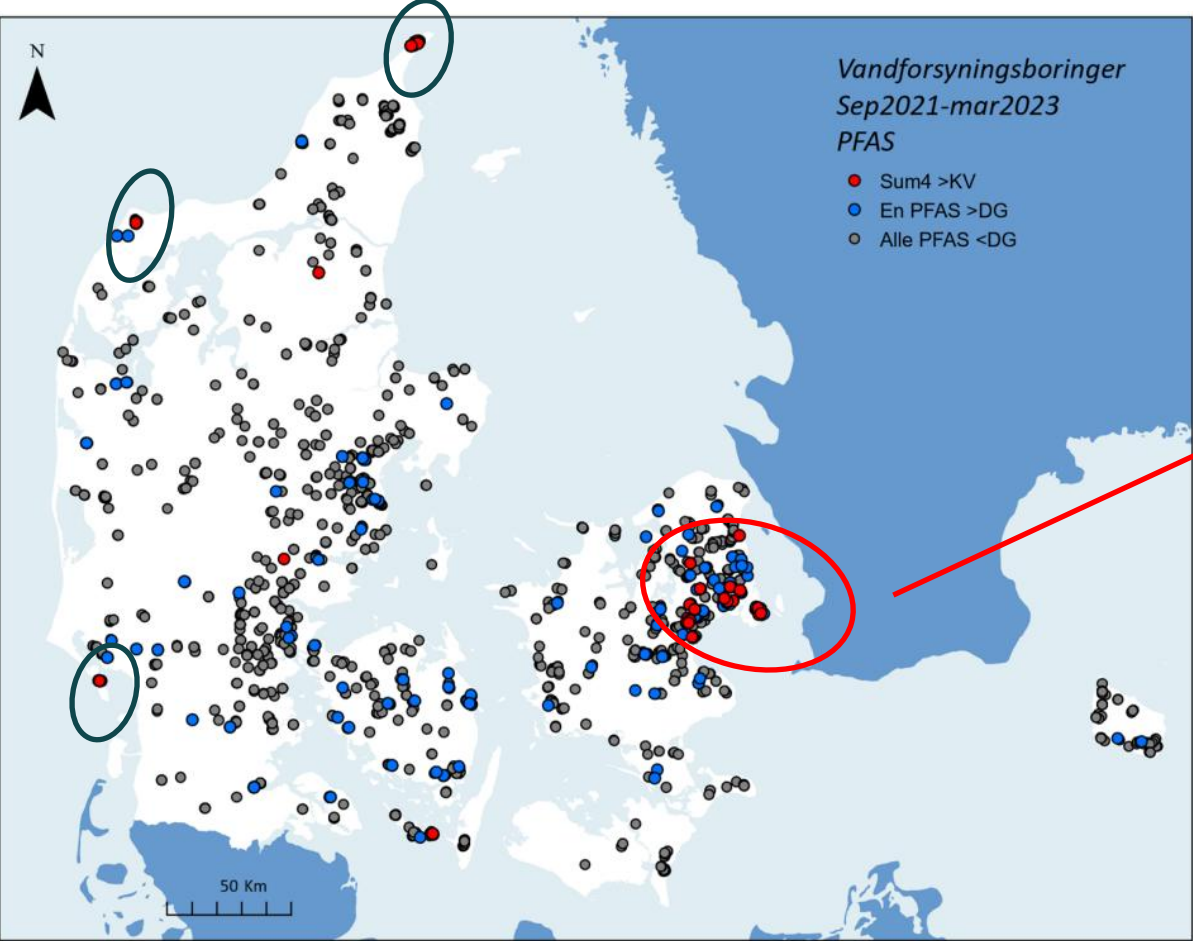
Grænseværdier for PFAS i EU

Country	PFAS-4 limit values (ng/L)	Sum of PFAS	Regulatory Approach and Implementation Process
Denmark	2	Includes additional substances beyond EU's 20 PFAS.	Immediate implementation of PFAS4 limit values (since 2021). Focused on strict health protection for vulnerable groups (infants).
Germany	20	Implemented as in DWD.	Delayed implementation of PFAS4 limit values, allowing a transition period (effective from 2028). Balance between risk minimization and practical feasibility.
The Netherlands	4.4 (as PFOA equivalents)	Implemented as in DWD.	Implemented in 2024 based on scientific recommendations, employing a relative potency factor approach comparing PFAS toxicity to PFOA.
Sweden	4 (guidance now, mandatory by 2026)	Includes one additional substance beyond EU's 20 PFAS.	Gradual implementation with interim guidance values transitioning to mandatory regulations. Emphasizes minimizing PFAS exposure "as low as possible".

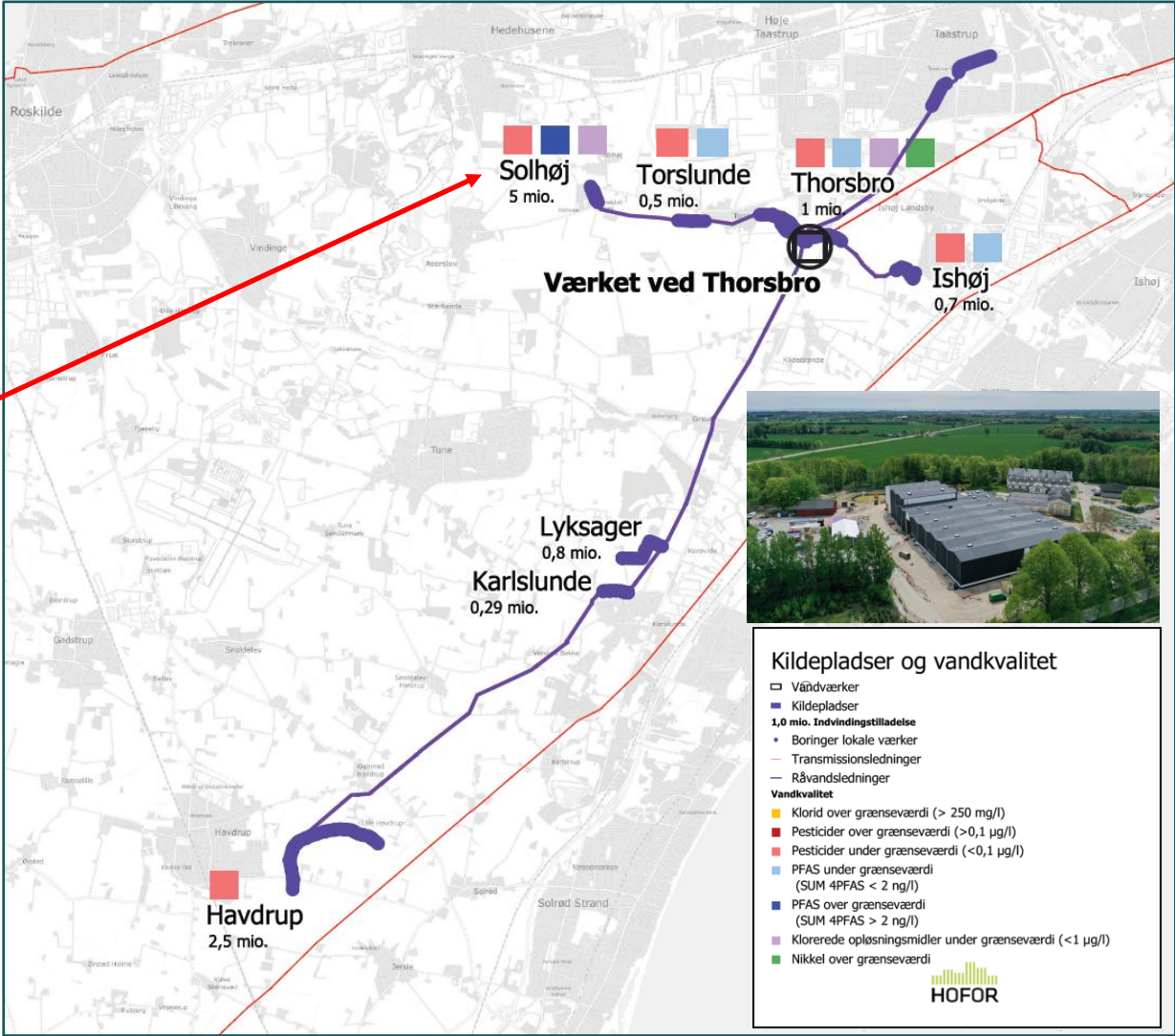
/Steffen Foss Hansen, DTU/



Akut behov for opsporing af kilder, afværge og udvikling af rensningsteknologier



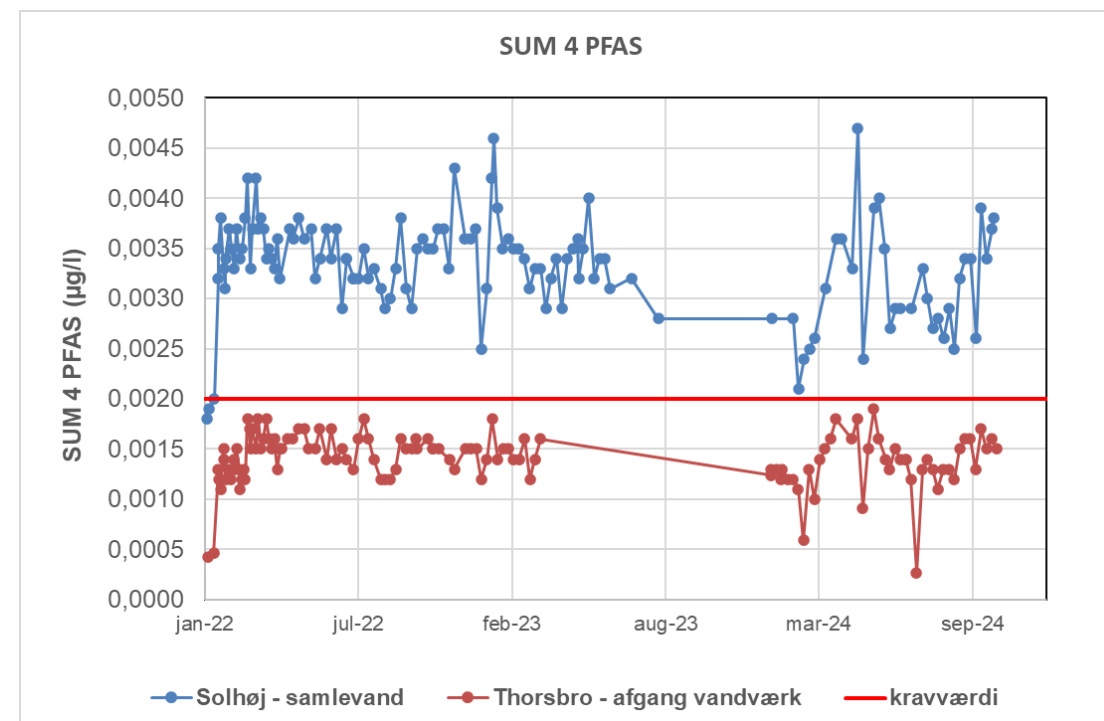
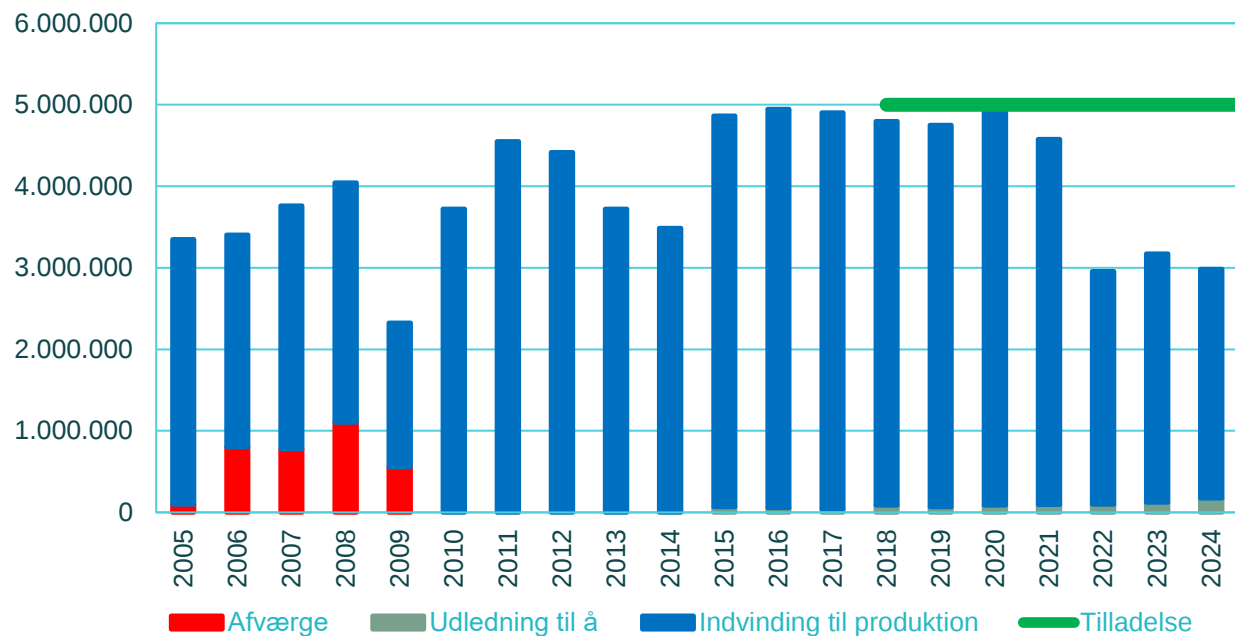
<https://insa-drikkevand.dk/files/media/document/INSA-GEUSrapport-2023-42.pdf>



Værket ved Thorsbro:

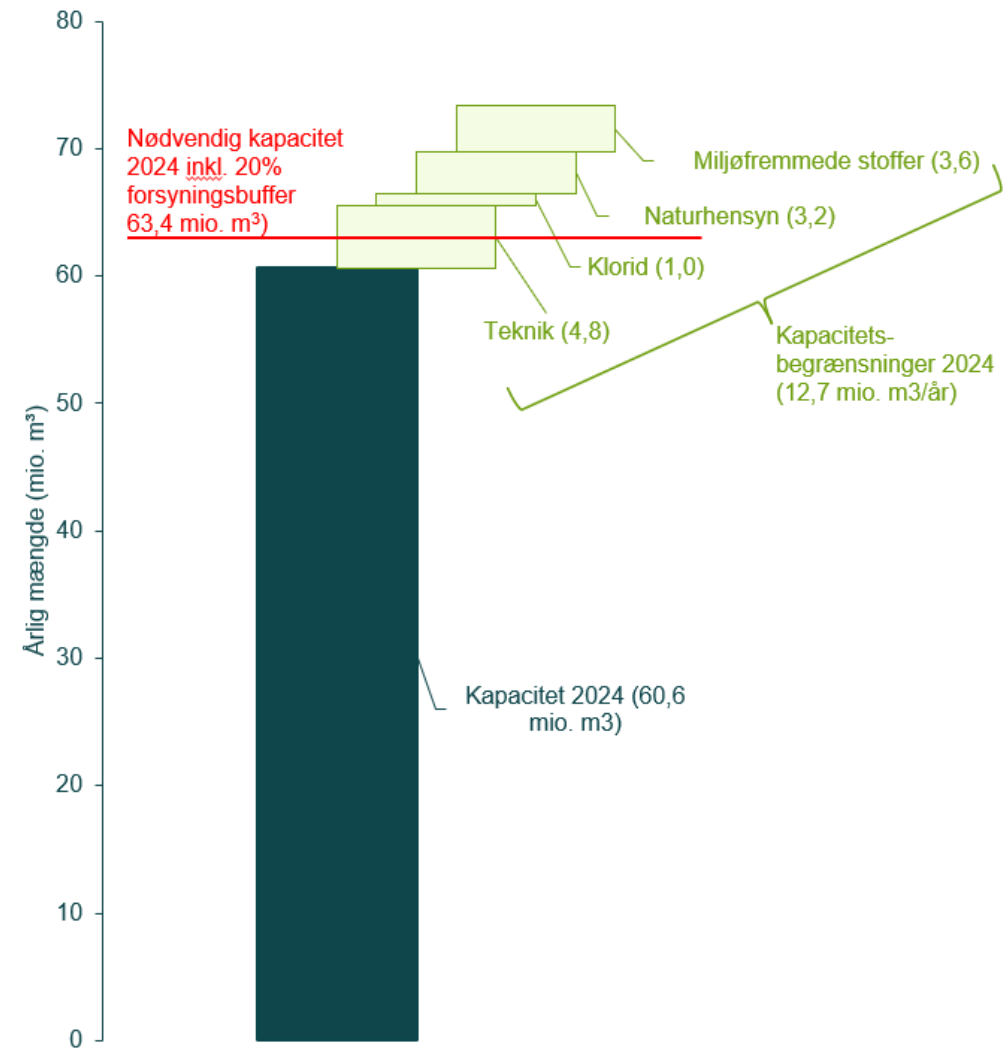
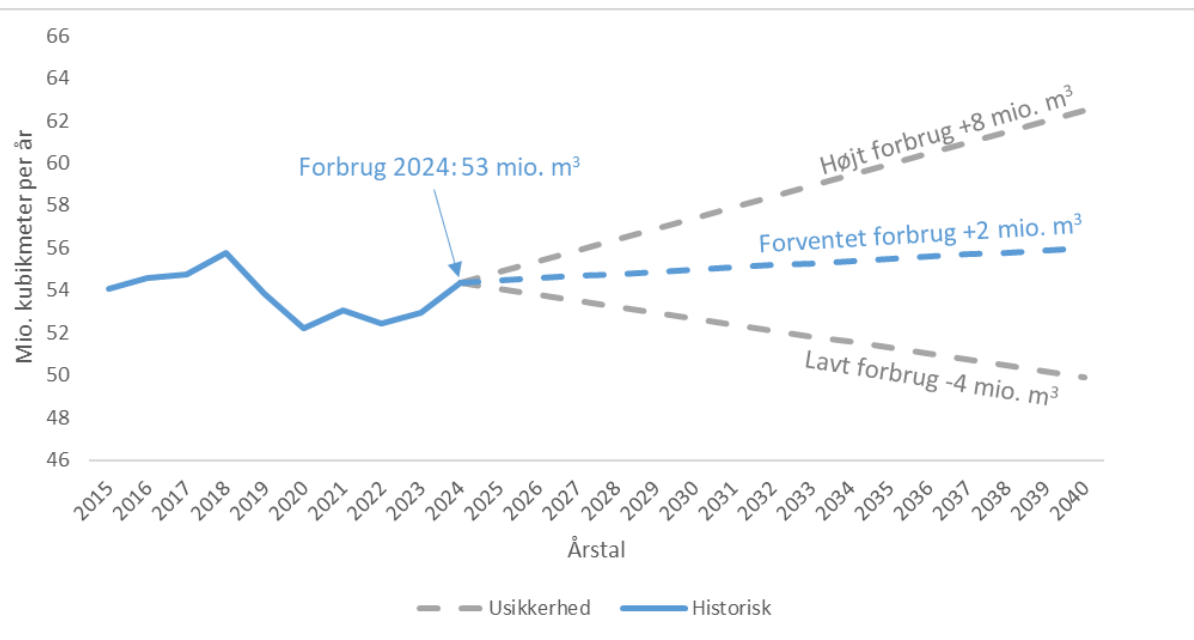
- Samlet Indvindingstilladelse 10,8 mio. m³ per år
- Udnyttelige indvindingstilladelse 8,8 mio. m³ per år pga. PFAS på Solhøj Kildeplads
- Hvis PFAS koncentrationer stiger eller drikkevandskravet skærpes yderligere mindskes den udnyttelige indvindingstilladelse yderligere

Årligt indvundne mængder på Solhøj Kildeplads



HOFORs produktionskapacitet i 2024 og begrænsninger

- Indvindingstilladelse: 73,3 mio m³
- Nødvendig kapacitet: 63,4 mio m³
- Aktuell kapacitet: 60,6 mio m³



Spørgsmål som vi som forsyning skal have besvaret for at håndtere den omfattende forurening med PFAS omkring Solhøj Kildeplads

Grundvandsressourcen

- Hvilke kilder er der til PFAS ?
- Hvilke PFAS stoffer ender i indvindingsboringerne?
- Hvor høje vil koncentrationer blive?
- Hvilke kildepladser bliver ramt?
- Hvornår vil grundvandet igen være rent - prognose for varighed?

Rensning

- Er det muligt at rense for de stoffer vi finder?
- Hvor meget vand skal renses?



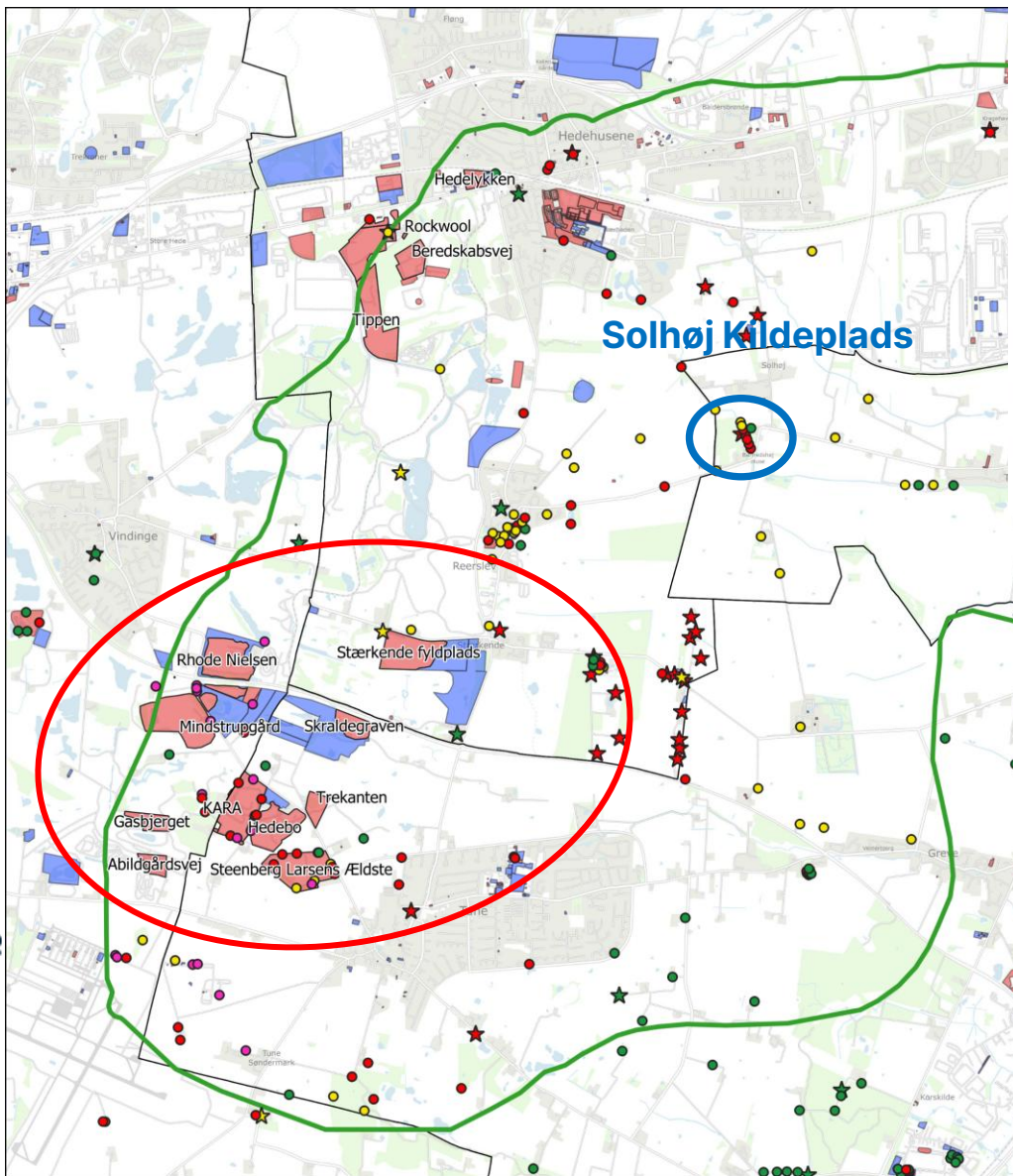
Grundvandsressourcen : Formaliseret samarbejde om kortlægning af PFAS kilder (Tunhøj samarbejdet)

Formål med samarbejdet:

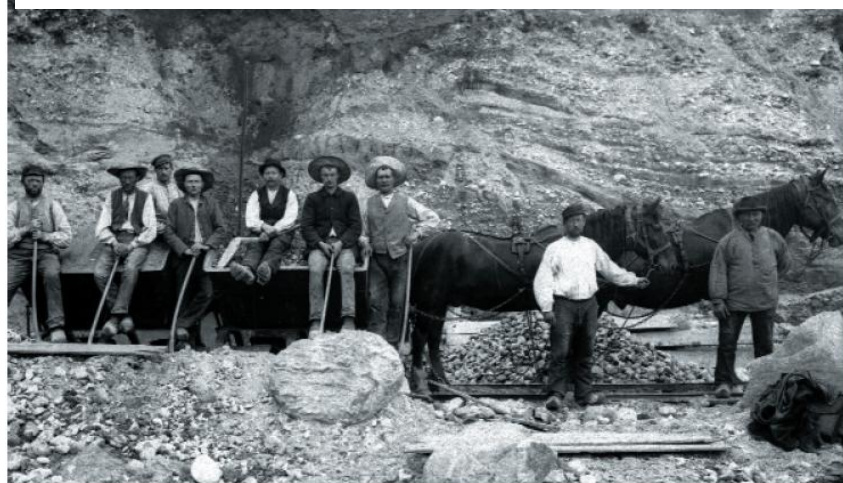
- at sikre en **samlet koordineret indsats** mellem region, kommuner og forsyninger i forhold til at **beskytte kvaliteten af grundvandet** i samarbejdsområdet, herunder at sikre mulighed for fortsat grundvandsindvinding i området.



Ishøj Kommune
– for alle



Tipvogne i Hedehusene Grusgrav og Skærvefabrik i 1899



I 1971 kørte dagligt mere 300 lastbiler til Hedeland deponierne



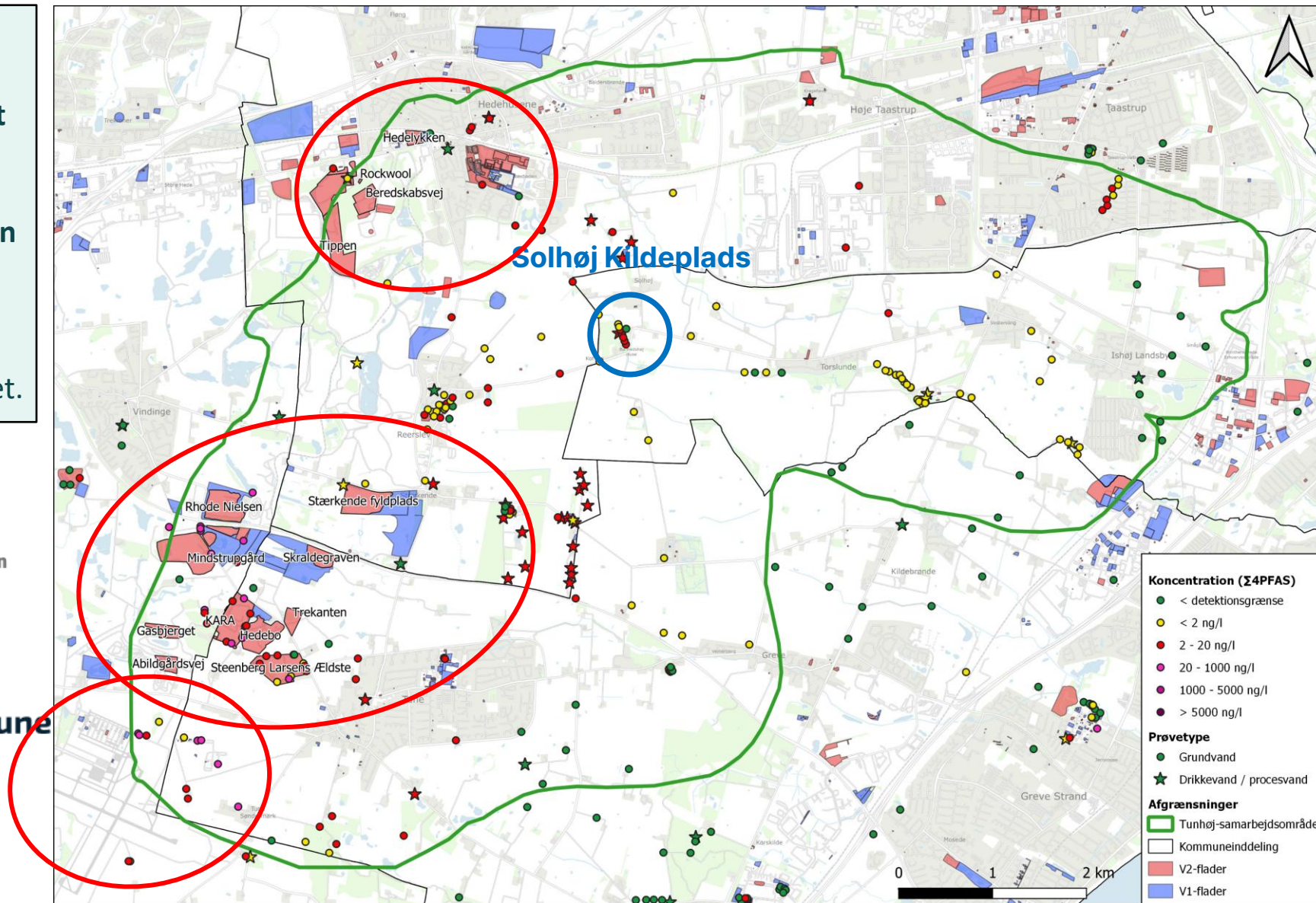
Grundvandsressourcen : Formaliseret samarbejde om kortlægning af PFAS kilder (Tunhøj samarbejdet)

Formål med samarbejdet:

- at sikre en **samlet koordineret indsats** mellem region, kommuner og forsyninger i forhold til at **beskytte kvaliteten af grundvandet** i samarbejdsområdet, herunder at sikre mulighed for fortsat grundvandsindvinding i området.



Ishøj Kommune
– for alle



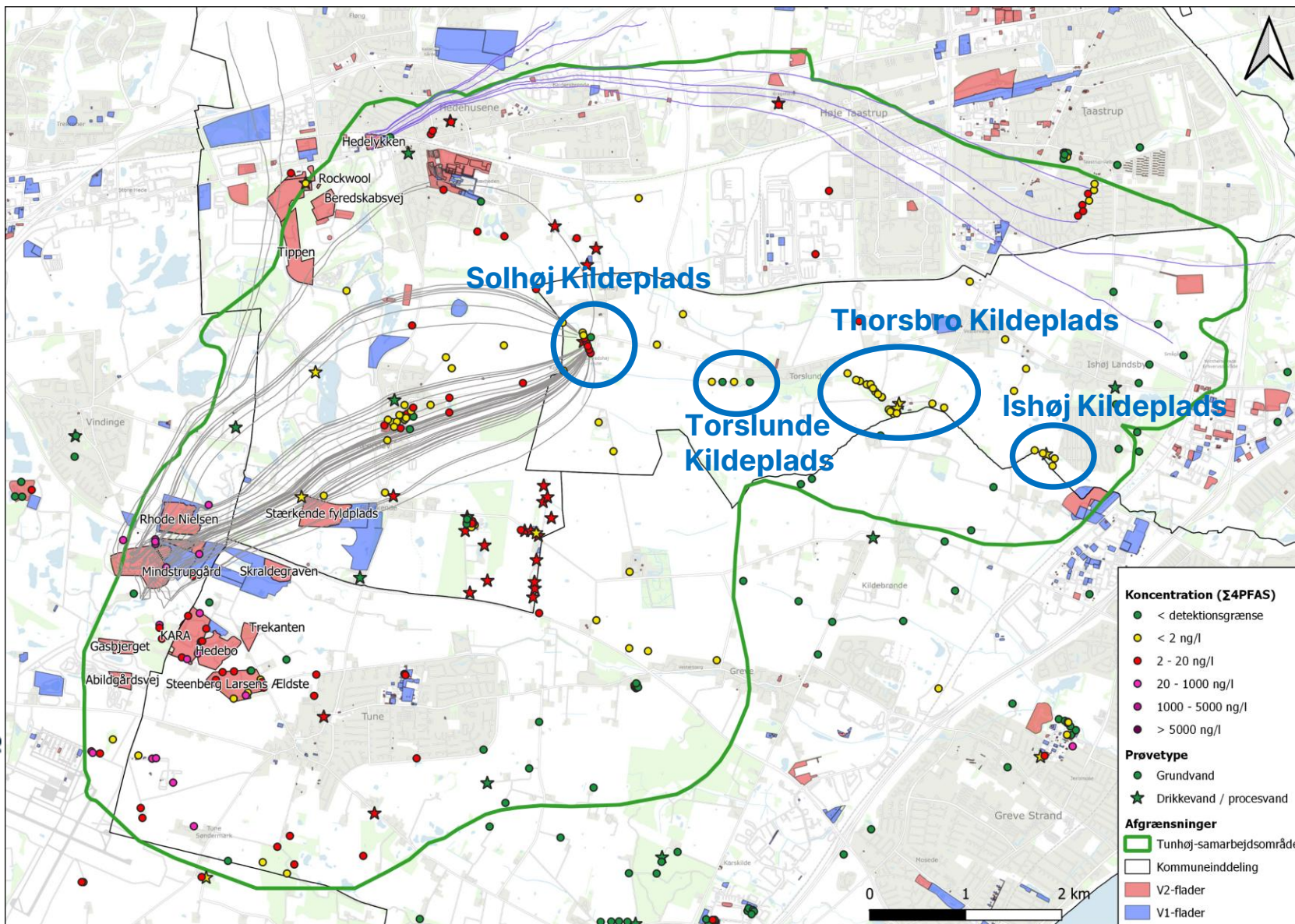
Grundvandsressourcen : Formaliseret samarbejde om kortlægning af PFAS kilder (Tunhøj samarbejdet)

Formål med samarbejdet:

- at sikre en **samlet koordineret indsats** mellem region, kommuner og forsyninger i forhold til at **beskytte kvaliteten af grundvandet** i samarbejdsområdet, herunder at sikre mulighed for fortsat grundvandsindvinding i området.



Ishøj Kommune
– for alle



Konklusion fra TunHøj samarbejdet: Rensning er nødvendig i en lang årrække fremover og forhåbentlig er det "kun" vand fra Solhøj Kildeplads, som skal renses, men hvilken rensningsteknik skal vi vælge?



VUDP projekt : PFAS-Rens Grad- Pilottest på Solhøj Kildeplads

Formål:

- 1) At undersøge rensningseffektiviteten for PFAS ved filtrering med aktivt kul (GAC, μ GAC og PAC) og en ionbytningsresin (RESINEX)
- 2) At undersøge er der udfordringer med afsmitning fra de undersøgte teknologier

Partnere:

- Peter Knudsen, Wendt & Sørensen
- Peter B. Nielsen, Envidan
- Alex-Sander M. Christensen, Split Water Nordic
- Line M. Fischer and Niels D. Overheu, Region H
- Julie E. Christoffersen og Hans-Jørgen Albrechtsen, DTU Sustain

Eksterne partnere:

- Rasmus Nørbøge Ottosen , Silhorko-Eurowater
- Selina K. Tisler, KU



<https://vudp.dk/afsluttede-projekter/afsmitning-af-miljoefremmede-stoffer>



PFAS – Rens Grad



Test af 5 forskellige teknologier på Solhøj Kildeplads:

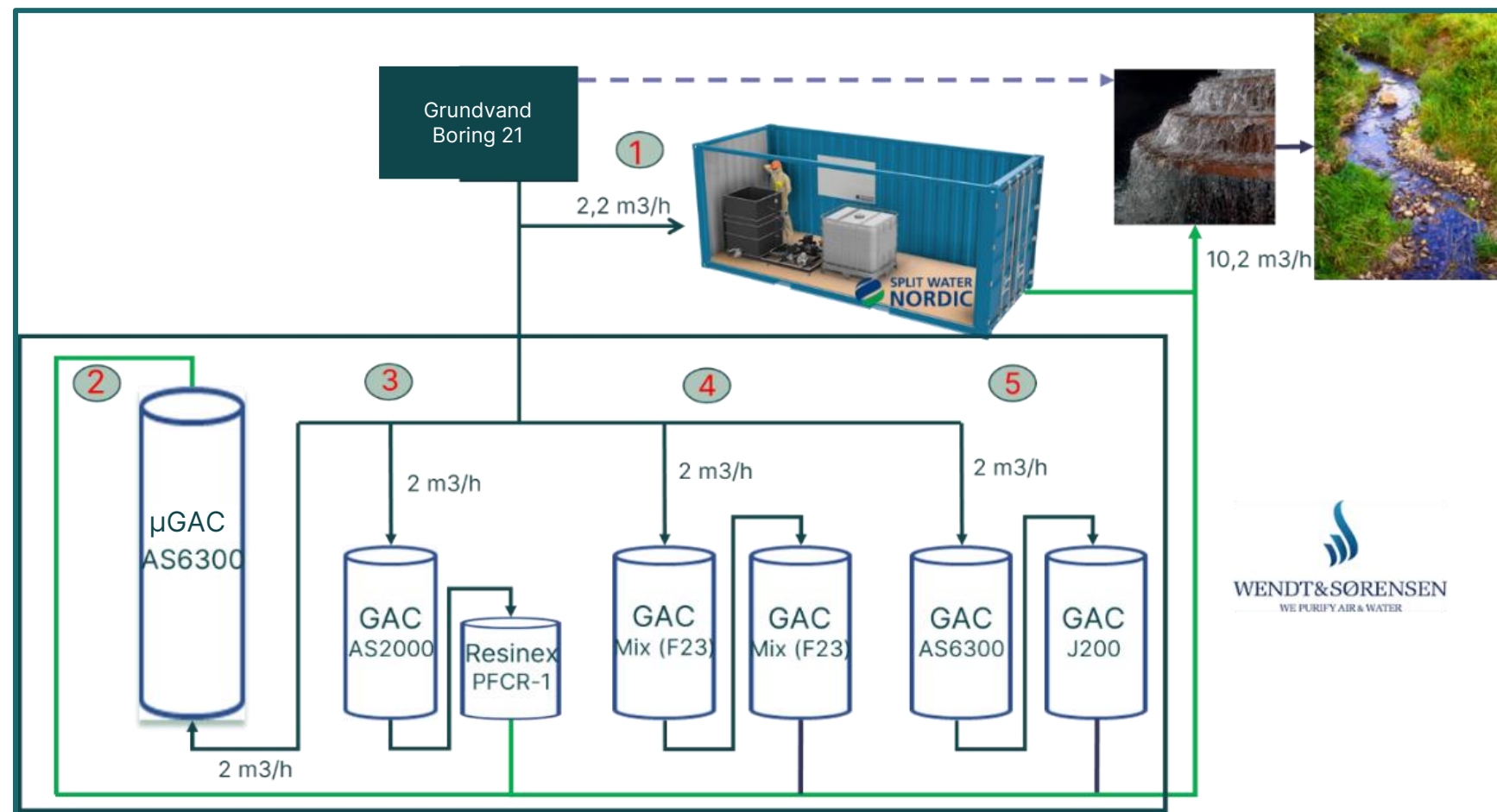
- 1 PAC i kombination med keramisk membran
- 2 Fluidiseret μ GAC
- 3 GAC i serie med en PFAS selektiv ionbytter
- 4 2 GAC filtre i serie: Kul mix
- 5 2 GAC filtre i serie med standard kultyper

Flow: 2-2.2 m³/t

Hydraulisk opholdstid:

- μ GAC: 11 min
- GAC og Resinex: 10 + 3 min
- GAC filtre i serie: 10+10 min

Filter bed volumes: 0.14-0.35 m³

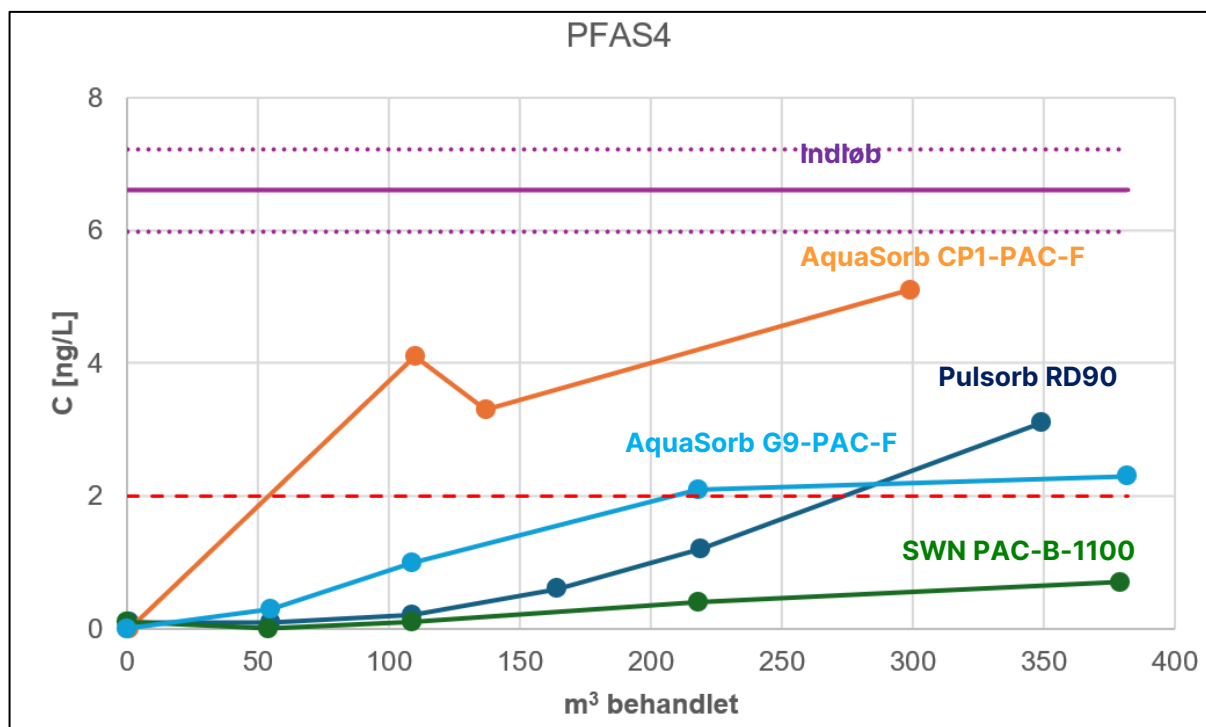


1 PAC i kombination med keramisk membran

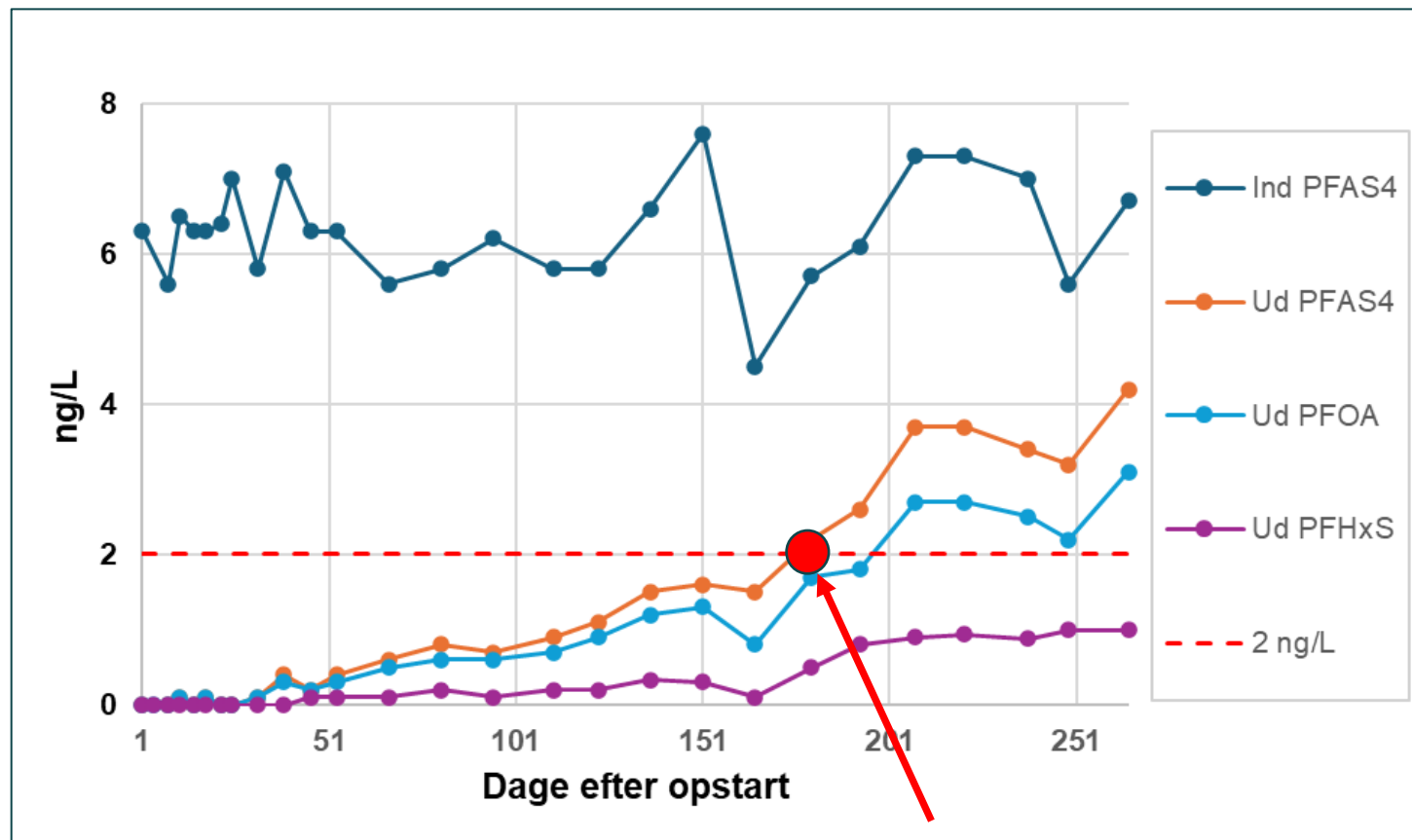
Split Water Nordic

Typen af PAC er vigtig:

Kulkapacitet:
<5-36 g-PAC/m³



2 μ GAC (kornstørrelse på 0,3-0,8 mm)
Opacarb®FL, Krüger Veolia



Kulforbrug: 8 g/m³



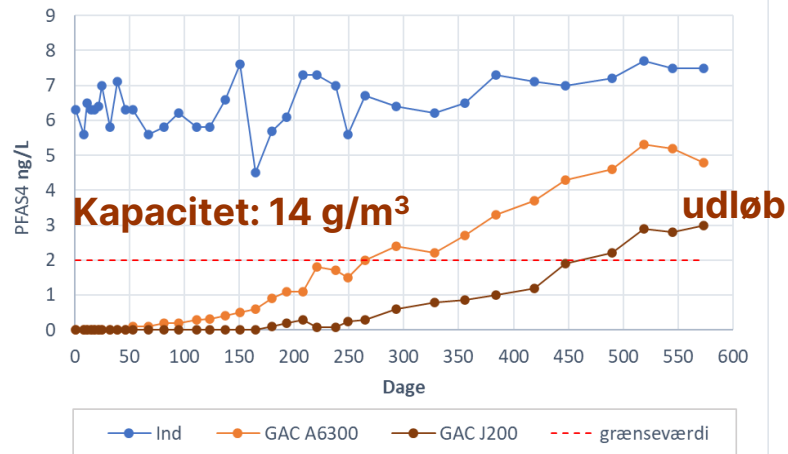
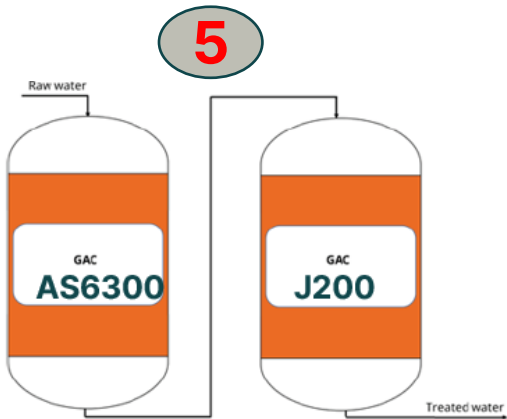
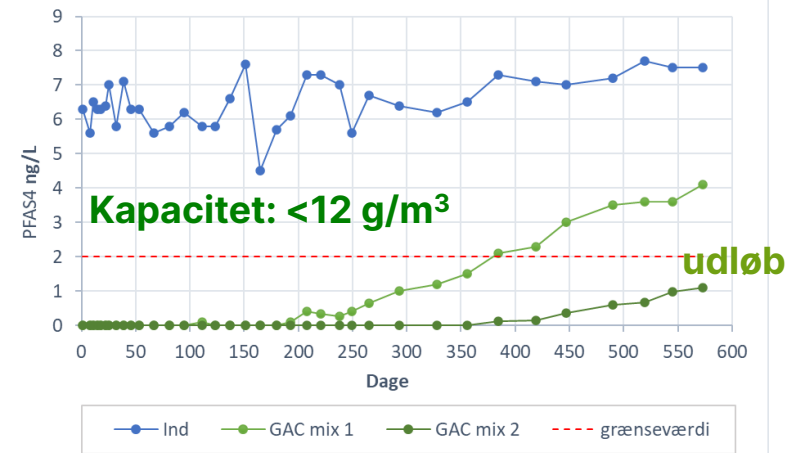
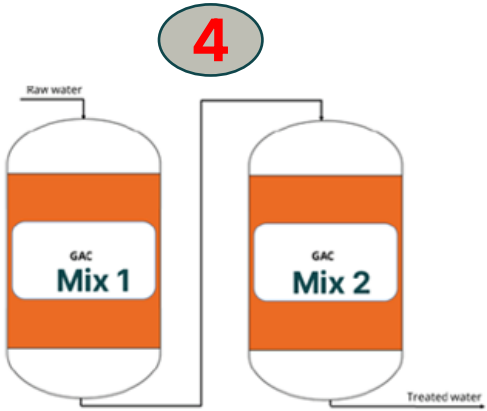
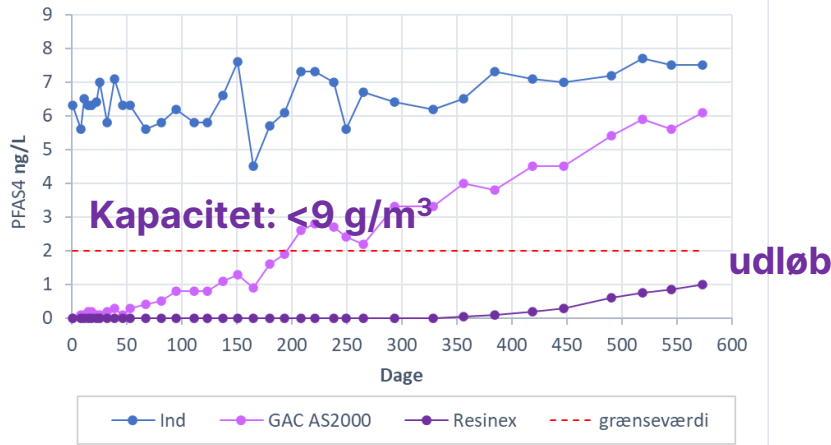
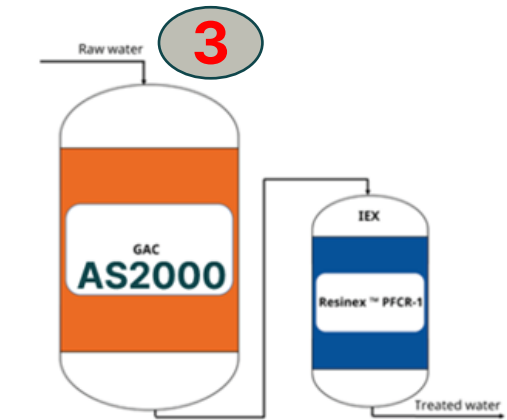
Resultater

GAC- resin og GAC - GAC

Konklusion: Fjernelse af PFAS4 < 2 ng/L er mulig med både PAC, GAC og selektiv ionbytter (IX)



<https://vudp.dk/afsluttede-projekter/afsmitning-af-miljofremmede-stoffer>



Men hvad med rensning for andre stoffer end SUM4 PFAS ?

Identificerede stoffer ved
suspekt screening udført af
Københavns Universitet efter 7
måneders drift

- og fjernelsesprocent efter 7
måneders drift

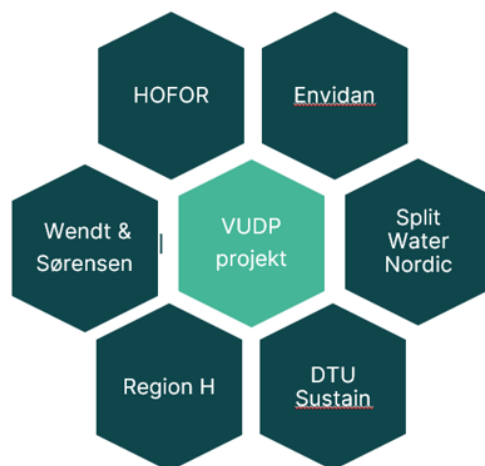


Farvekode: Rød < 60 % Grøn > 80 %									
		Testlinje	2	3		4		5	
		Sorptions- medie	µGAC	GAC AS2000	+ RESINEX	GAC Mix 1	+ Mix 2	GAC AS6300	+ J200
		Behandlet BV x1000	69	36	24	31	16	31	15
Stofnavn	Indløb (ng/L)	Fjernelse							
PFAS-forbindelser									
PFBA	5	-2%	-16%	5%	-5%	20%	-13%	23%	
PFPeA	2	-2%	7%	37%	12%	81%	5%	56%	
PFPrS	1	12%	29%	96%	46%	95%	47%	89%	
PFBS	2	41%	58%	98%	83%	98%	70%	95%	
PFHxA	3	24%	31%	91%	54%	91%	57%	87%	
PFPeS	1	58%	79%	99%	97%	99%	83%	98%	
PFHxS - lin	2	73%	84%	99%	99%	100%	93%	99%	
PFOA	3	45%	57%	98%	94%	99%	67%	99%	
PFECHS	1	27%	23%	99%	62%	99%	44%	85%	
Øvrige miljøfremmede stoffer									
Alachlor ESA	4	38%	60%	51%	79%	90%	55%	89%	
Dimethachlor ESA	6	36%	59%	51%	85%	98%	51%	94%	
Bentazon	35	83%	93%	98%	99%	98%	96%	99%	
CGA369873	5	59%	82%	75%	97%	98%	86%	98%	
Terbutylazine MT23	4	79%	90%	89%	98%	99%	93%	99%	
ACMBS	360	95%	92%	98%	100%	100%	99%	100%	
2,4,5-TCBS	35	94%	94%	98%	98%	98%	98%	98%	

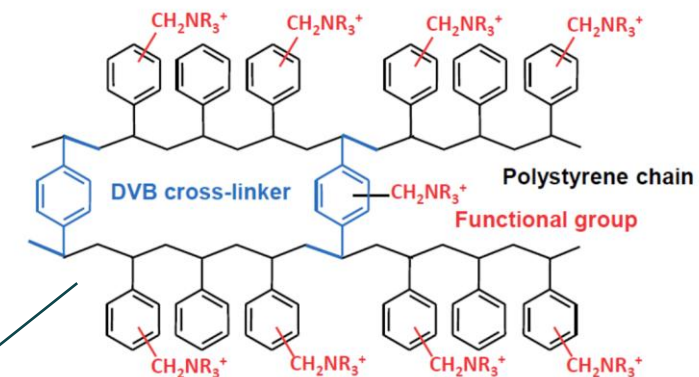
VUDP projekt : PFAS-Rens Grad- Pilottest på Solhøj Kildeplads

Formål:

- 1) At undersøge rensningseffektiviteten for PFAS ved filtrering med aktivt kul (GAC, μ GAC og PAC) og en ionbytningsresin (RESINEX) ✓
- 2) At undersøge er der udfordringer med afsmitning fra de undersøgte teknologier



Test af 3 forskellige PFAS selektive resiner i lab. forsøg på DTU



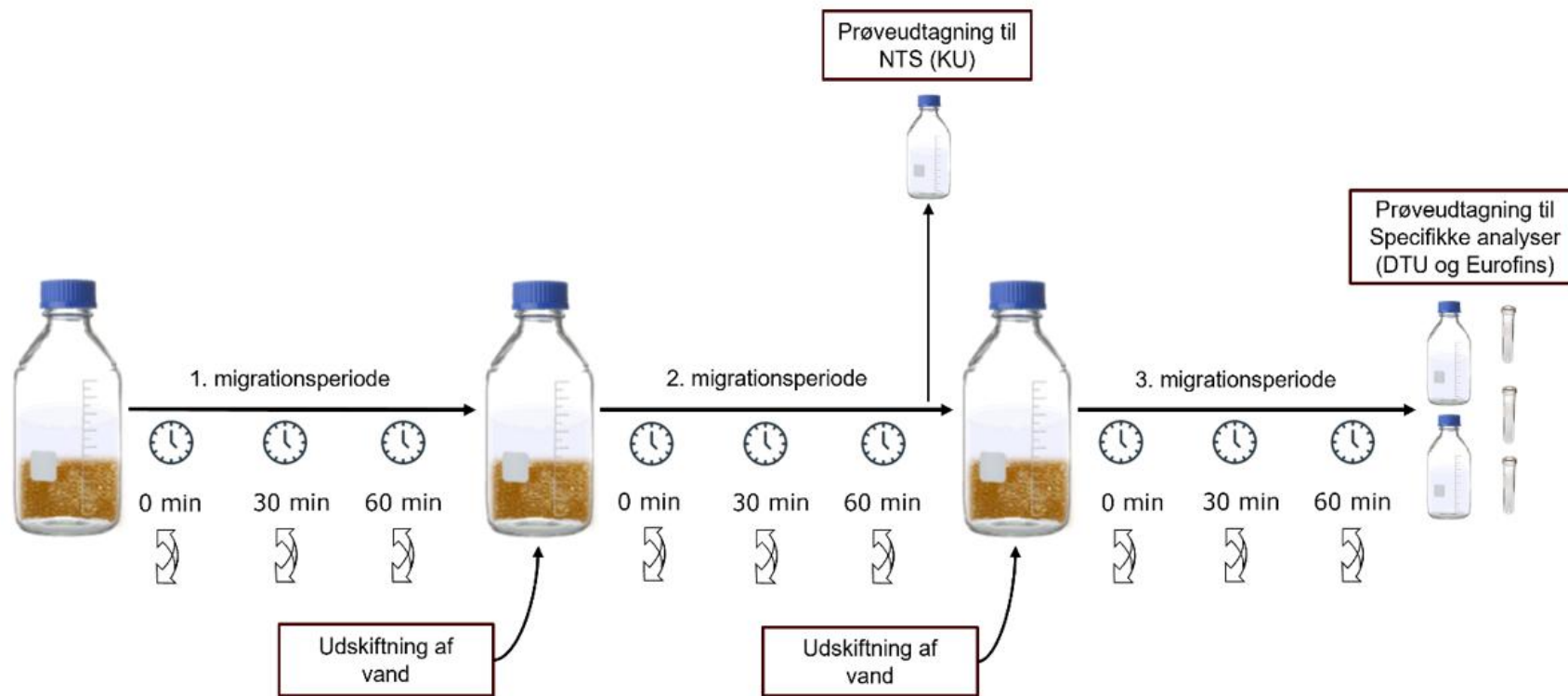
	Resinex PFCR-1	Purofine PFA694E	SE/DW
Producent	Jacobi Carbons	<u>Purolite</u>	-
Porestruktur	<u>Makroporøs</u>	Gel	Gel
Polymer matrix	Polystyrene-DVB ¹	Polystyrene-DVB ¹	Polystyrene
Ionbytter	SBA ²	SBA ²	-
Funktionel gruppe	Tributylamin	Complex amino	-
Type	PS-DVB/M/Type I	PS-DVB/G/CA	-
Bulk densitet	700-800 kg/m ³	650-700 kg/m ³	-
Certificering	Ansøgt godkendt under europæisk certificering	NSF/ANSI-61	NSF/ANSI-61

¹DVB: Divinylbenzen
²Strong base anion - Stærkt basisk anionbytter



/Julie Elise Christoffersen, Anne Holm Thomsen, Laila Vinther og Hans-Jørgen Albrechtsen, DTU/

Test af 3 forskellige PFAS selektive resiner i lab. forsøg på DTU



/Julie Elise Christoffersen, Anne Holm Thomsen, Laila Vinther og Hans-Jørgen Albrechtsen, DTU/

Resultater fra lab. forsøg på DTU målt med target analyser

	Enhed	DL	Kontrol		Resinex PFCR-1		Purofine PFA694E		SE/DW		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
<u>Dichlormethan</u>	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
<u>N-Nitrosodibutylamin (NDBA)</u>	ng/l	1	-	-	26,0	56	14,1	4,0	64,0	70,0	Eurofins
- angiver at prøvens indhold er under detektionsgrænsen (DL)											



/Julie Elise Christoffersen, Anne Holm Thomsen, Laila Vinther og Hans-Jørgen Albrechtsen, DTU/

Afsmitning målt ved targetanalyser i pilotforsøg på Solhøj

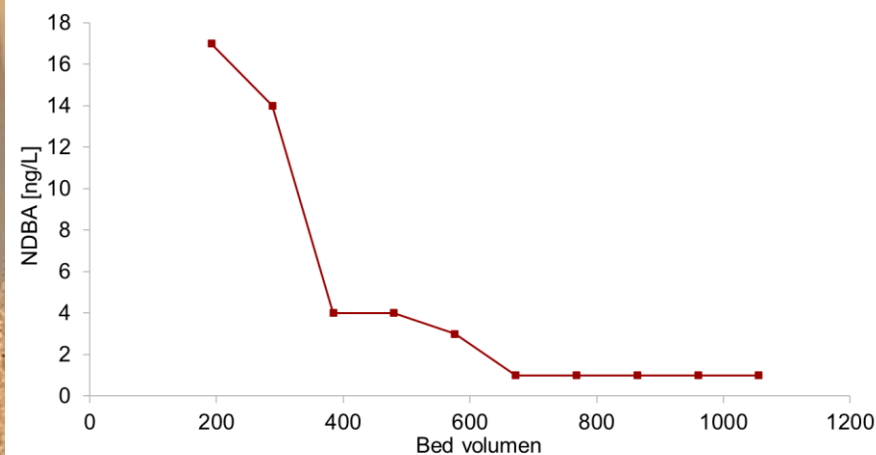
- Der er målt for nitrosaminer og formaldehyd i udløbet fra RESINRX efter 137 dages drift svarende til ca. 15.000 behandlede BV.
- Der er **ikke** påvist nitrosaminer (< 1 ng/L) eller formaldehyd (<1 µg/L) efter 137 dages drift

Afsmitning målt ved non-target screening (KU)

Navn/kemisk formel	Afsmitning fra	5 døgn ng/L	7 md. ng/L
Monobutyl phthalate	RESINEX	140	lp.
O-tributylamine	RESINEX	34	2
Tributylamine	RESINEX	12	13
N-oxide tributylamine	RESINEX	804	43

<https://vudp.dk/afsluttede-projekter/afsmitning-af-miljoefremmede-stoffer>

Målt afsmitning NDBA i testforsøg med SE/DW resin udført af Greve Kommune



Anbefalet analyseprogram:

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
Napthalen	≤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

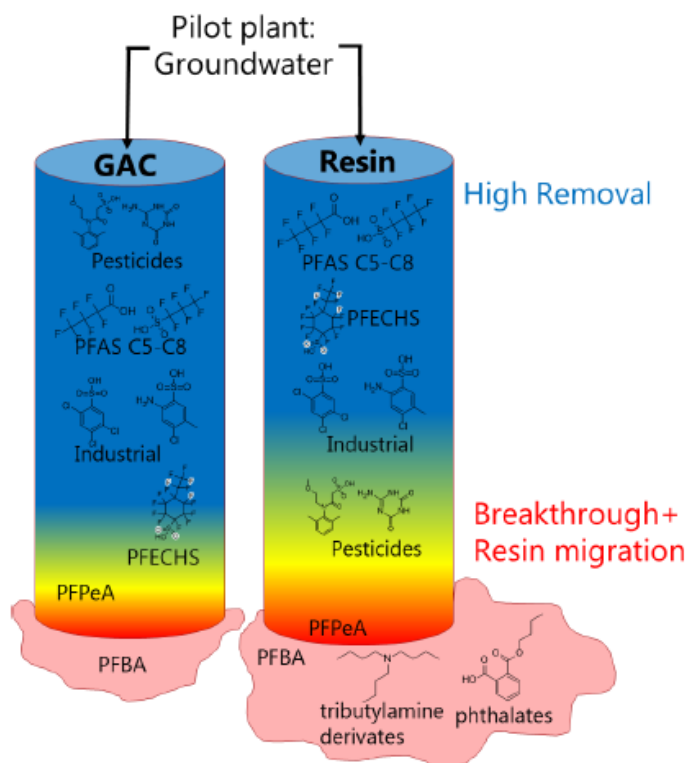
3) Chlorerede alifater: Chlorethan, 1,2-dichlorethan, dichlormethan, vinylchlorid

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**.

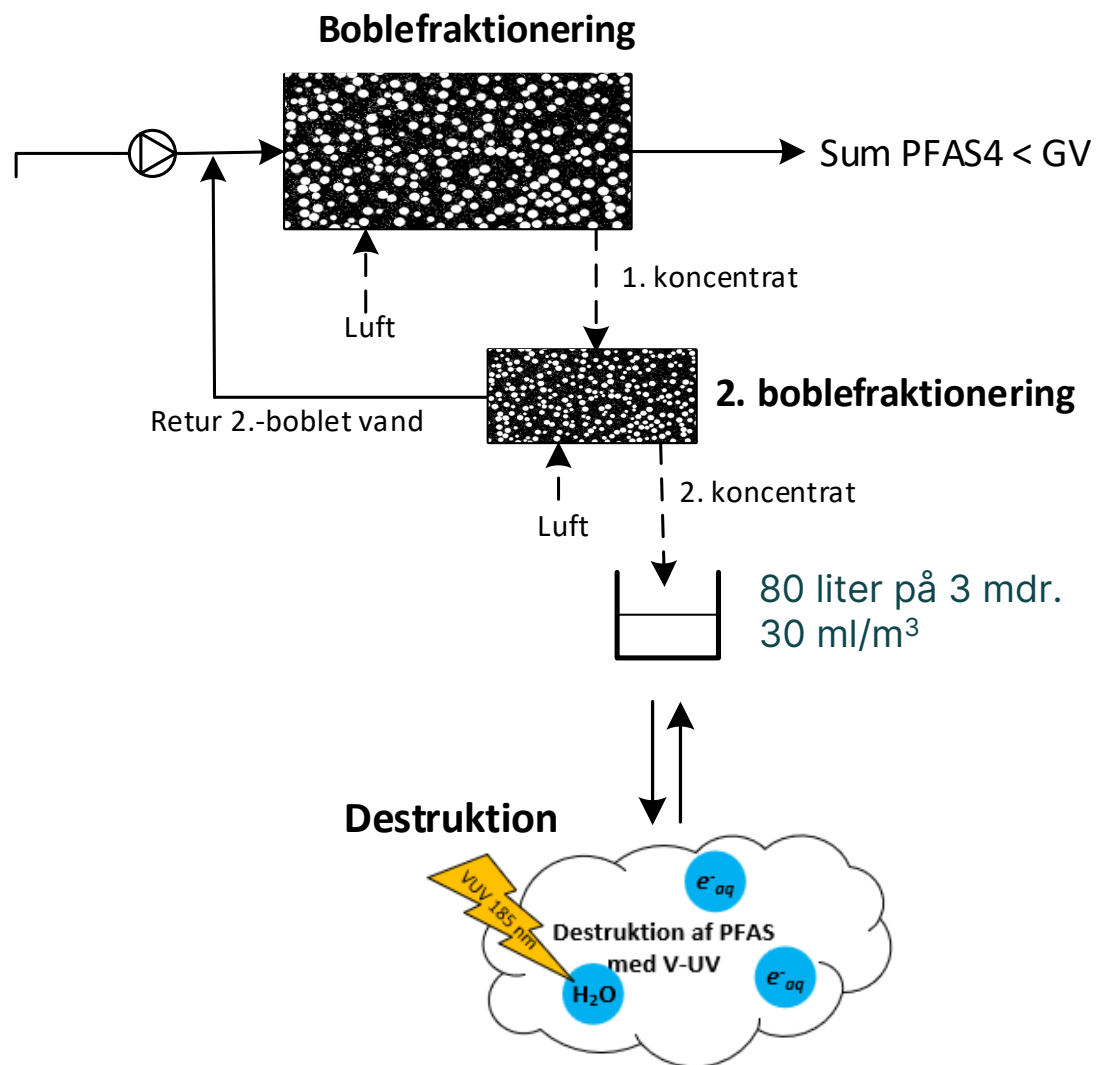
*Angivet af DHI i analyseprogram for Amberlite og Purofine. n.a.= ingen anbefalet værdi

Hvilken rensningsteknik vælger HOFOR?

- RESINEX (og andre selektive PFAS ionbyttere) fravælges pga. afsmitning, vandspild og manglende barriere overfor andre miljøfremmede stoffer, så det bliver en kulløsning.



Men der er en meget anden lovende teknik på vej til fjernelse af SUM4 PFAS



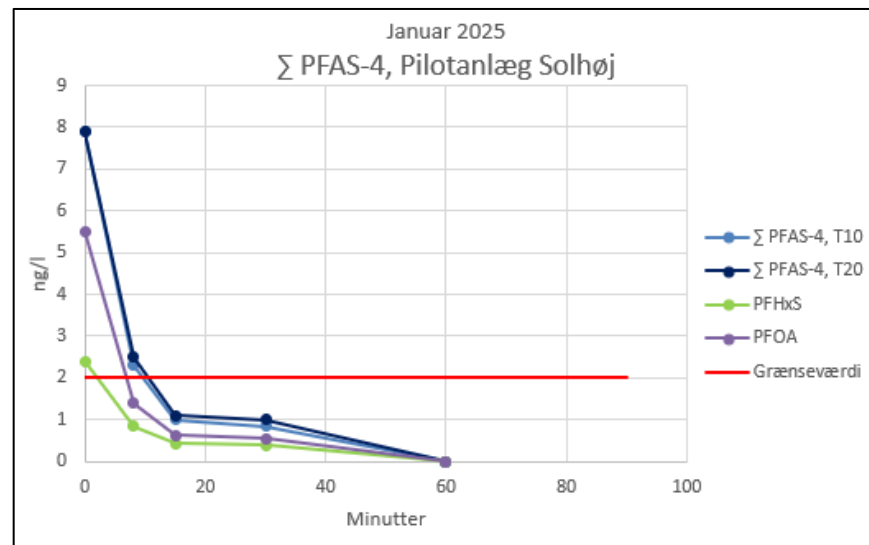
Kontakt: Ulf Nielsen – uni@ultraaqua.com



Resultater fra pilotanlæg med boblefraktionering ved Solhøj Kildeplads:



- Tæt på grænseværdien (PFAS4 2 ng/l) med procestid på 8 min – under 2 ng/l ved 15 min
- Opkoncentrering er bedre end forventet:
 - 1. koncentration: PFAS4: 320 gange
 - 2. koncentration: PFAS4: 26.000 gange
- Energiforbrug til pilotanlæg: 0,7 kWh/m³
- Energiforbrug til highflow forventes at blive: 0,1-0,2 kWh/m³
- Affaldsfri løsning = ingen koncentration til bortskaffelse
- Ingen fjernelse af TFA



Men hvad med rensning for TFA?

Tvivl om grænseværdi: Nye TFA-fund i drikkevand kan blive hovedpine for vandværker

Vandforsyning 13. december 2024 kl. 05:03



Sprøjtning af PFAS-holdige pesticider resulterer i spredning af kortkædede PFAS, TFA til grundvand. Illustration: Jakob Arnholtz/Biofoto/Ritzau Scanpix.

Uden rensning eller fortynding vil en fjerdedel af de undersøgte vandboringer ikke leve op til en revideret grænseværdi for TFA, som følger de gængse krav til pesticider, påpeger Geus. Vandselskaberne opfordrer til forbud mod de pesticider, hvorfra der udvaskes TFA til grundvandet.

...n dannes som et nedbrydningsprodukt
...e stoffer som bl.a. anvendes som
...midler i spraydåser. Moderstofferne
...eren, og det kan blive transporteret
...hvorefter det via nedbøren kan
...TFA behandles derfor på som et
...ættes en kravværdi baseret på en

TFA er også et PFAS-stof og er som udgangspunkt med i det generelle krav på 0,5 µg/L for total PFAS, som fastsat i den seneste udgave af drikkevandsdirektivet med ikrafttrædelse senest i 2024 (EU, 2020). Begrænsede toksikologiske data, mulig betydelig pesticidkilde og dét at tilhøre den større PFAS-gruppe gør således, at der er en vis usikkerhed omkring den fremtidige grænseværdi for TFA i drikkevand.

TFA dannes i landbrugsjord ved nedbrydning af trifluor-pesticider

11-12-2024

Nyhed

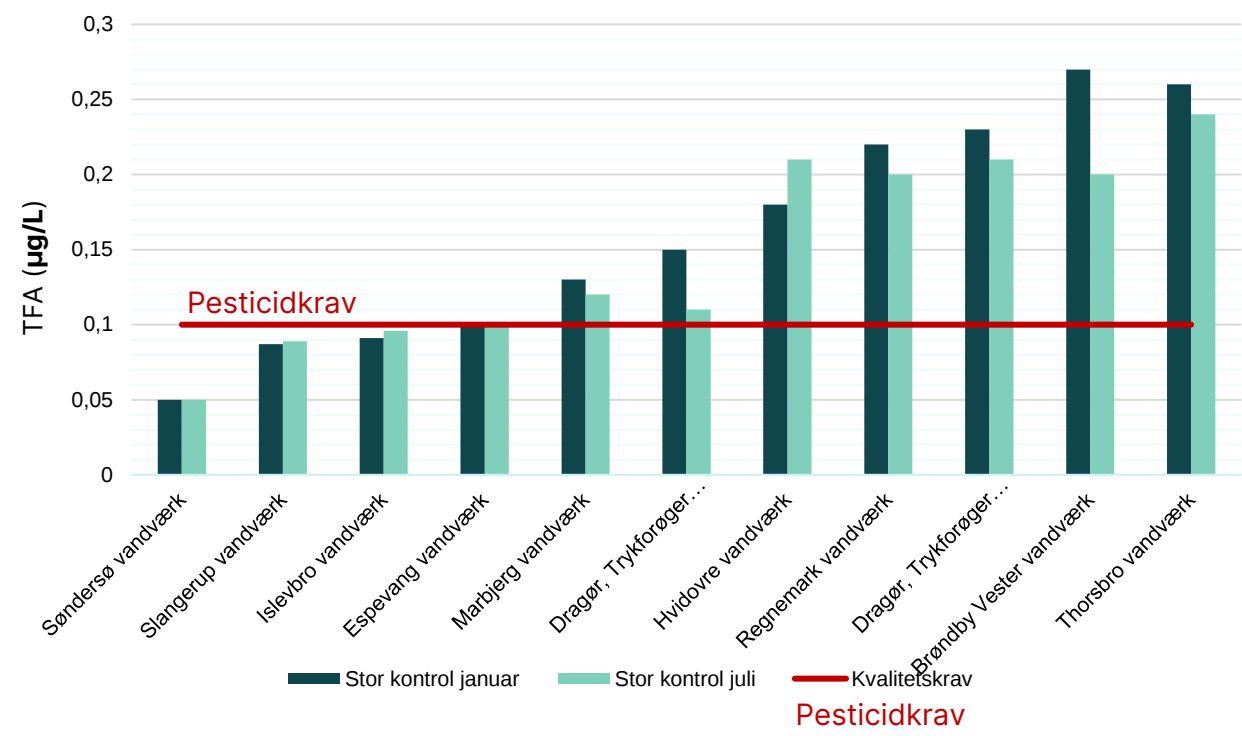
I et netop afsluttet forskningsprojekt har GEUS undersøgt, i hvilket omfang trifluor-pesticider (CCF3-pesticider) kan omdannes til trifluoreddikesyre (TFA) i landbrugsjord, og om de dannede TFA-mængder er tilstrækkelige til at påvirke grundvandets kvalitet under marker sprøjtet med CCF3-pesticider.



...dsdækkende grundvandsovervågning (GRUMO)

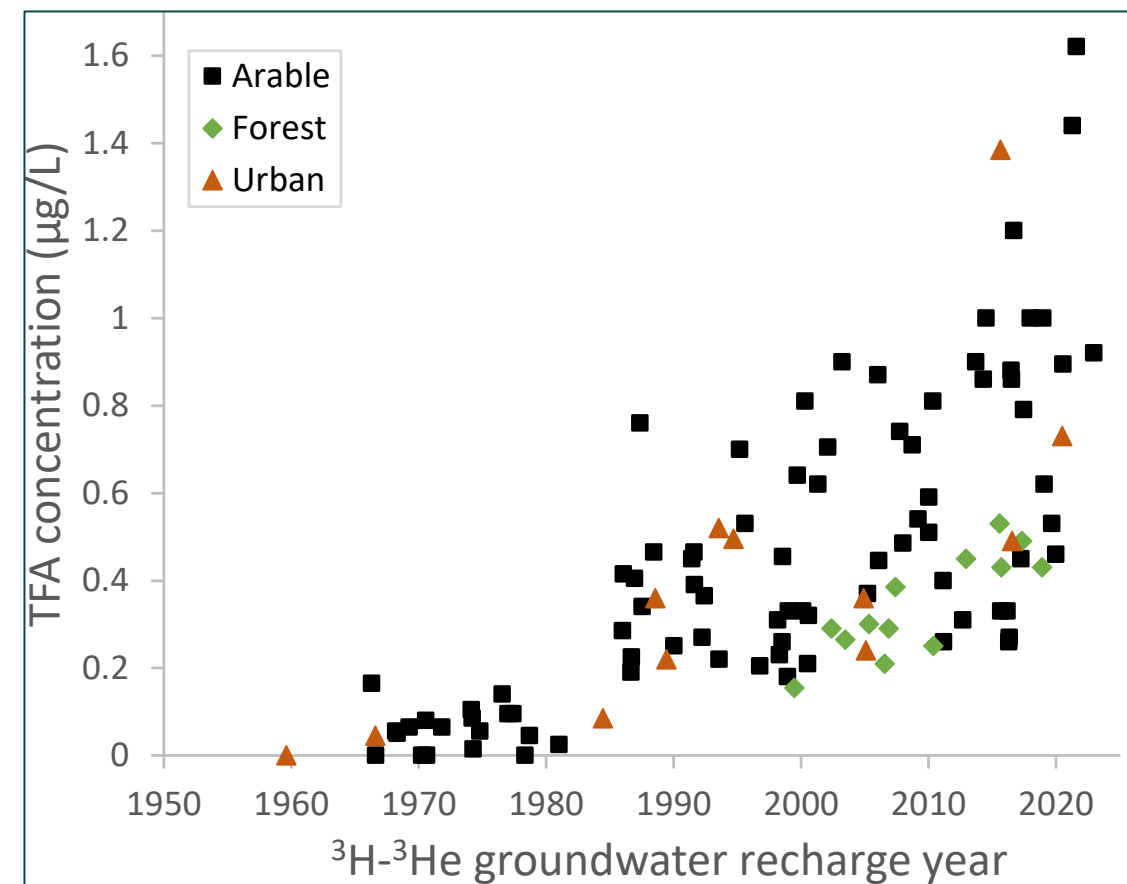
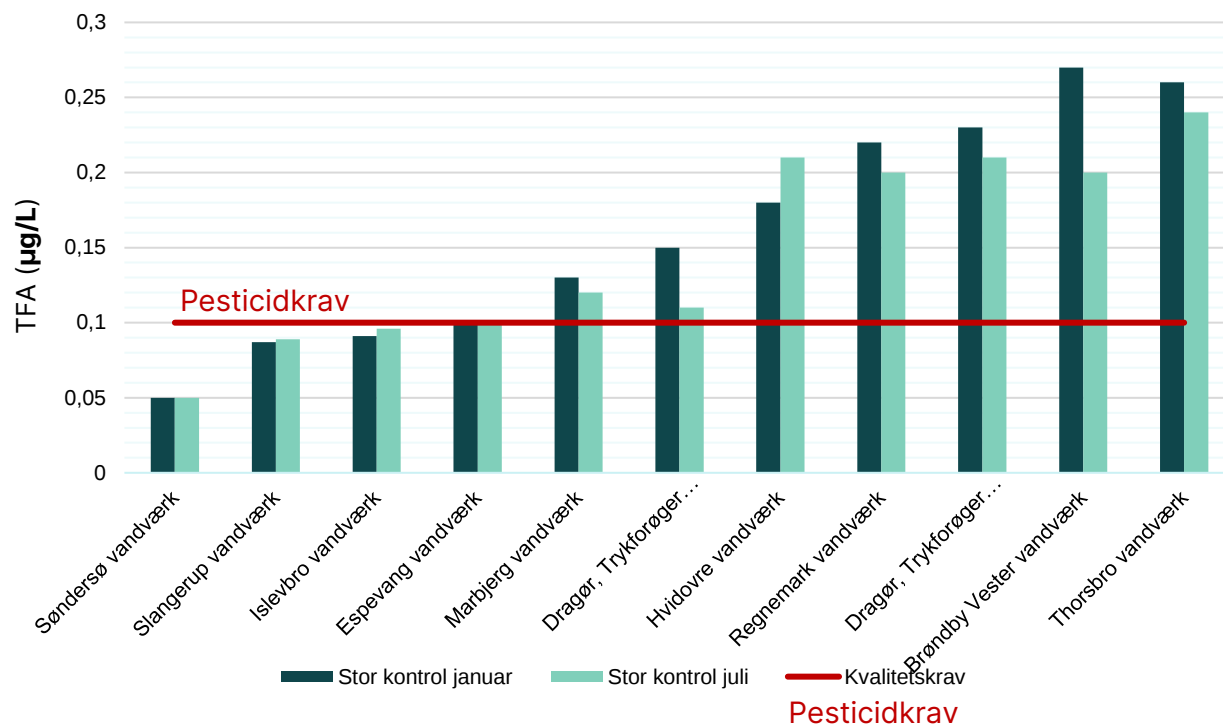
...testet for trifluoreddikesyre, også kaldet TFA. TFA blev fundet i 219 af boringerne. Man ved, at TFA kan dannes ved mange forskellige processer i miljøet, blandt andet ved nedbrydning af pesticidstofferne flurtamon og flufenacet, som dog ikke har været godkendt i Danmark. Efterfølgende har en GEUS-undersøgelse vist forhøjede TFA-koncentrationer i grundvandet under landbrugsarealer sammenlignet med grundvandet under skove.

TFA Afgang Vandværk hos HOFOR



TFA Afgang Vandværk hos HOFOR

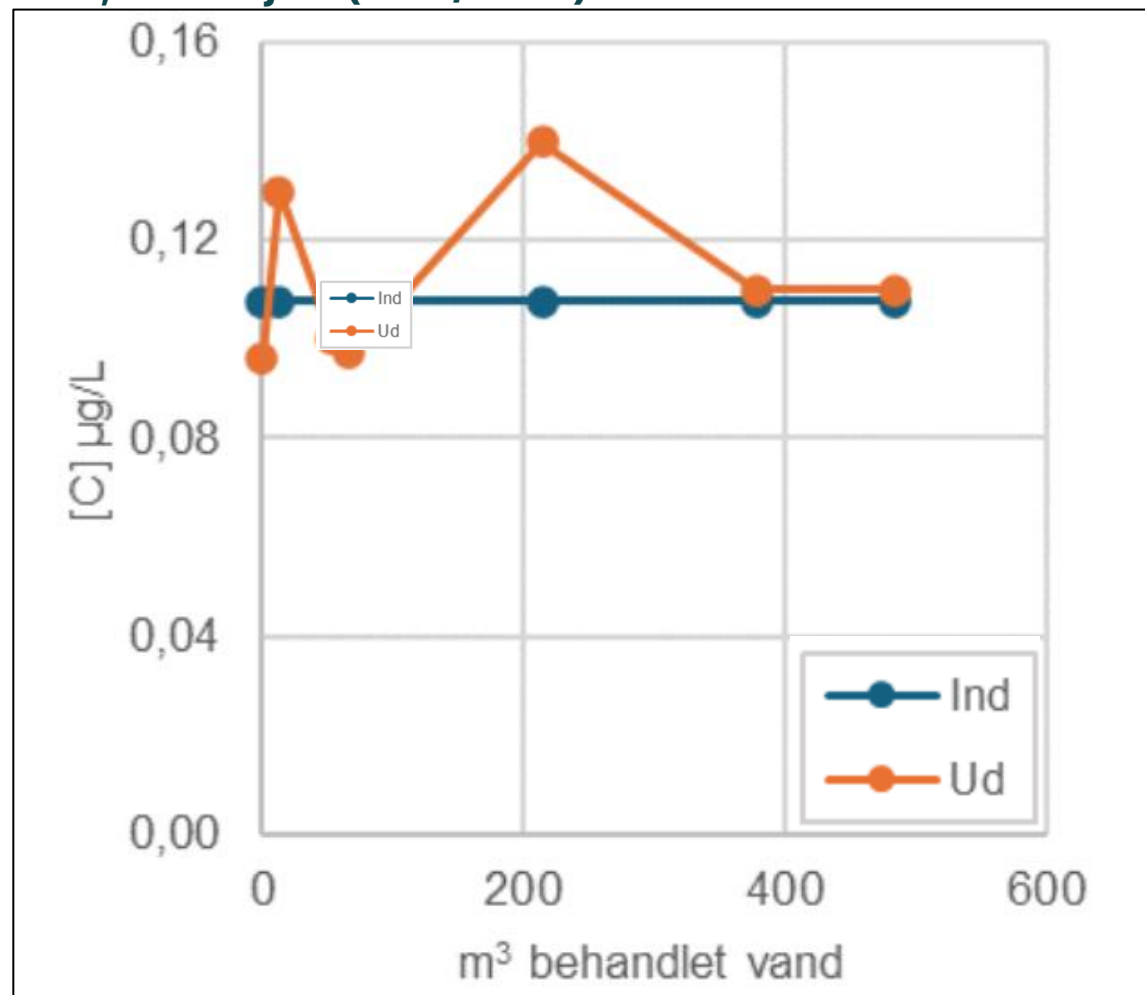
- Og vi forventer stigende koncentrationer



/Albers og Sültenfuss, 2024/

Kan vi rense for TFA?

TFA, testlinje 1 (PAC/SWN):



Kan vi rense for TFA?

Svar: Ikke med aktivt kul eller resiner

TFA målt efter 193 døgn på testlinje 2-5:

Trifluoreddikesyre (TFA) (µg/l)		
Indløb		Udløb
0,11	GAC AS2000	0,10
	Resinex	0,11
	GAC Mix 1	0,10
	GAC Mix 2	0,10
	GAC AS6300	0,10
	GAC J200	0,10
	µGAC	0,12

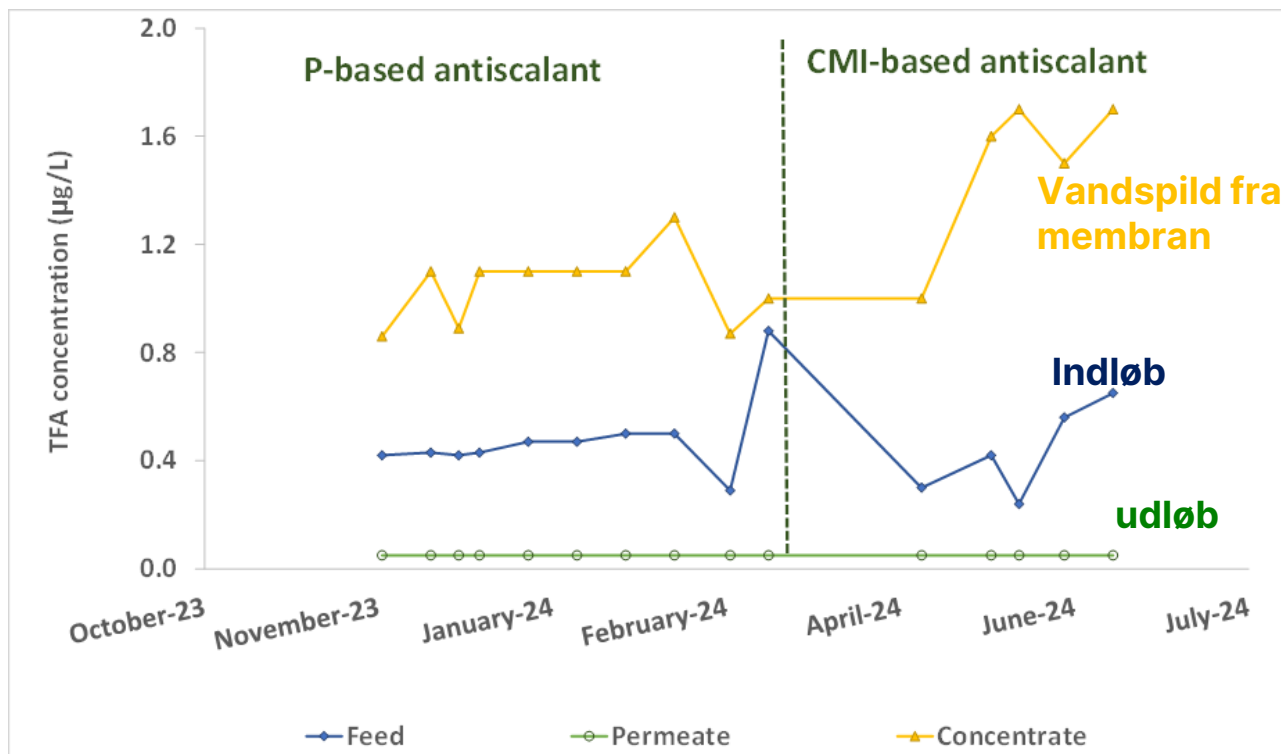
<https://vudp.dk/afsluttede-projekter/afsmitning-af-miljoefremmede-stoffer>



VUDP PROJEKTRAPPORT

Kan vi rense for TFA?

- Ja – drikkevandet kan renses med RO membraner, men konzentratet (vandspild fra membran) skal også renses!



/Sonsoles Quinzanos, Erhvervs Ph.D. hos HOFOR støttet af Innovationsfonden/

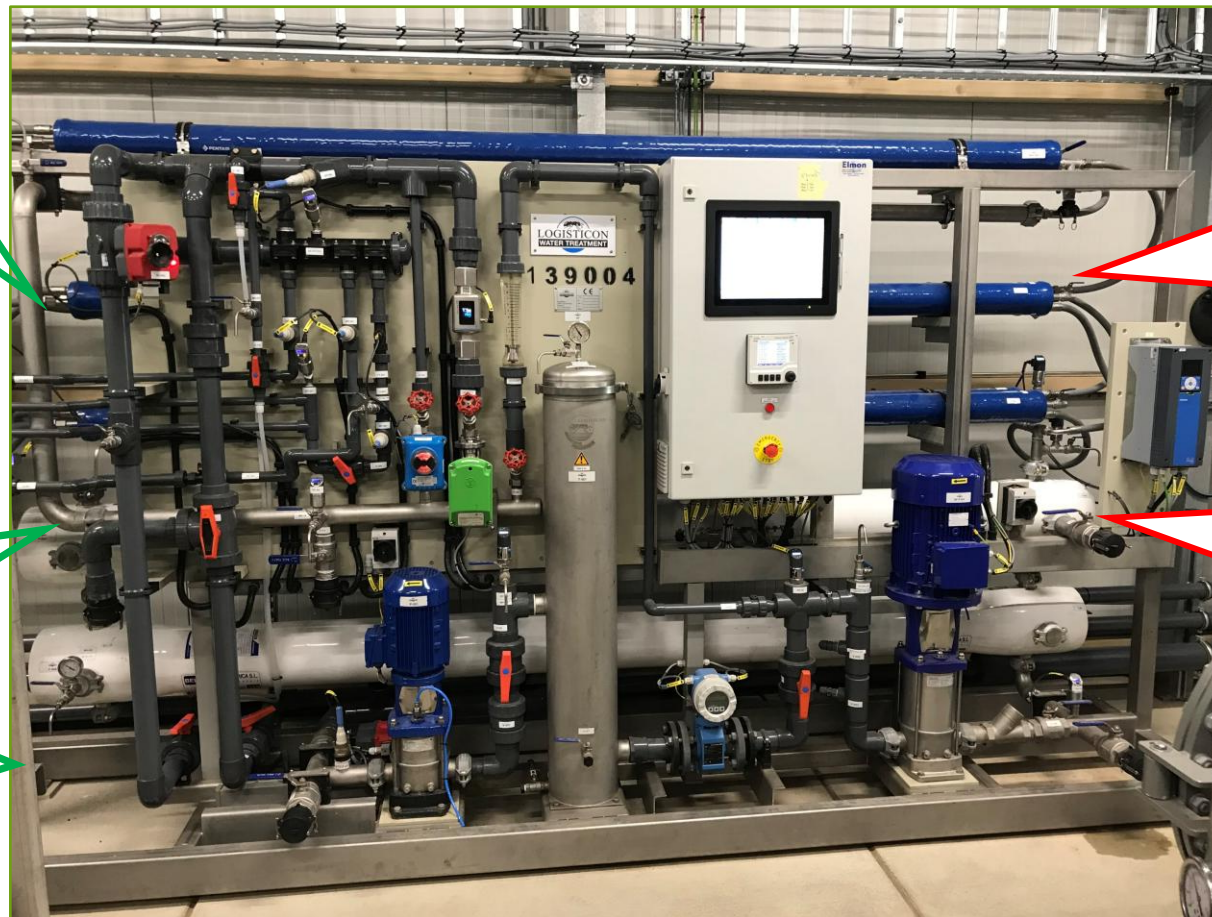


Membranfiltrering ikke implementeres i stor skala i Danmark ifølge gældende lovgivning

Barriere for
alle stoffer
(50-60%)

Velkendt
teknologi

Blødgørings
teknologi

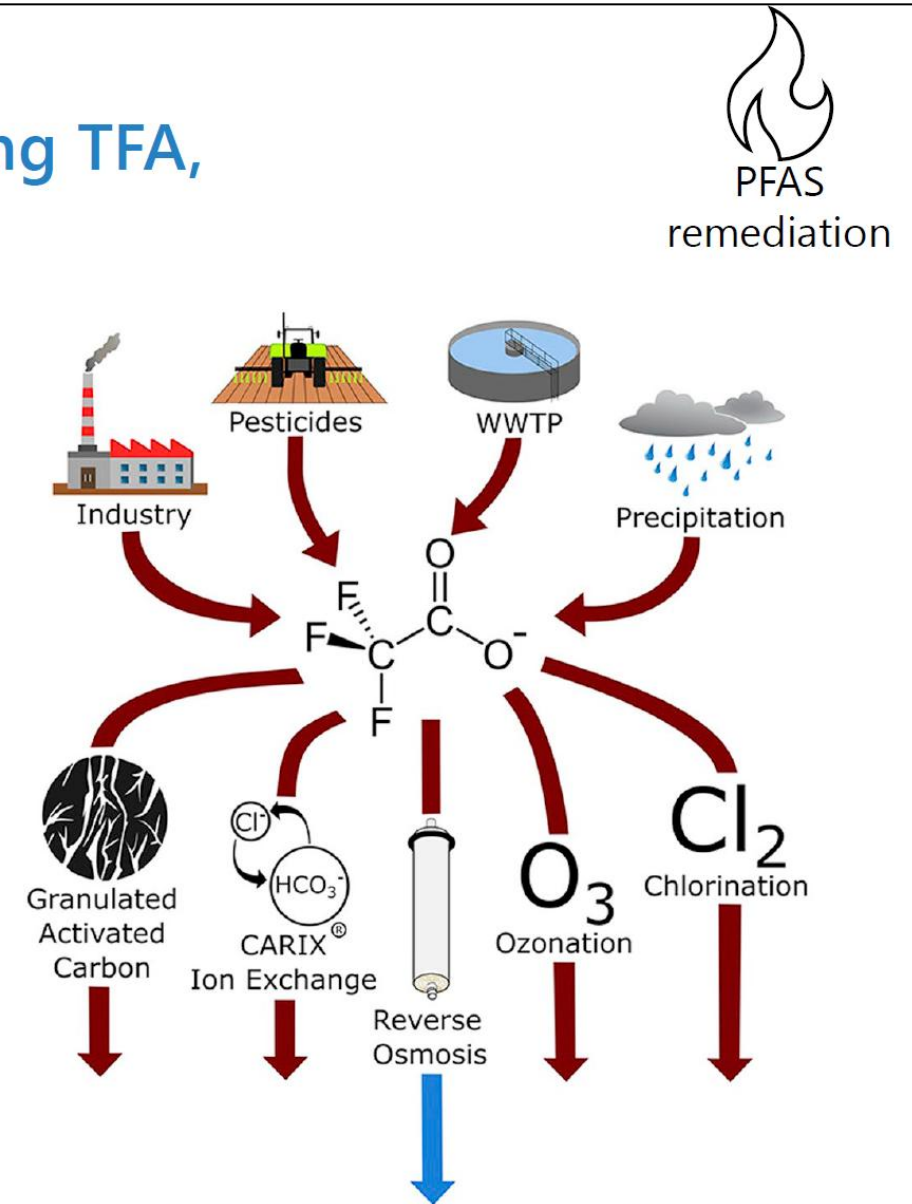


- Vandspild ved membranfiltrering er ca. 20%
- Ikke muligt at få nye indvindingstilladelser til ekstra 20% indvinding

- Afledning af vandspild til kloak ikke muligt uden rensning
- Rensningsteknikker til koncentrat er ikke udviklet

Water treatment ineffective at removing TFA,or can form TFA

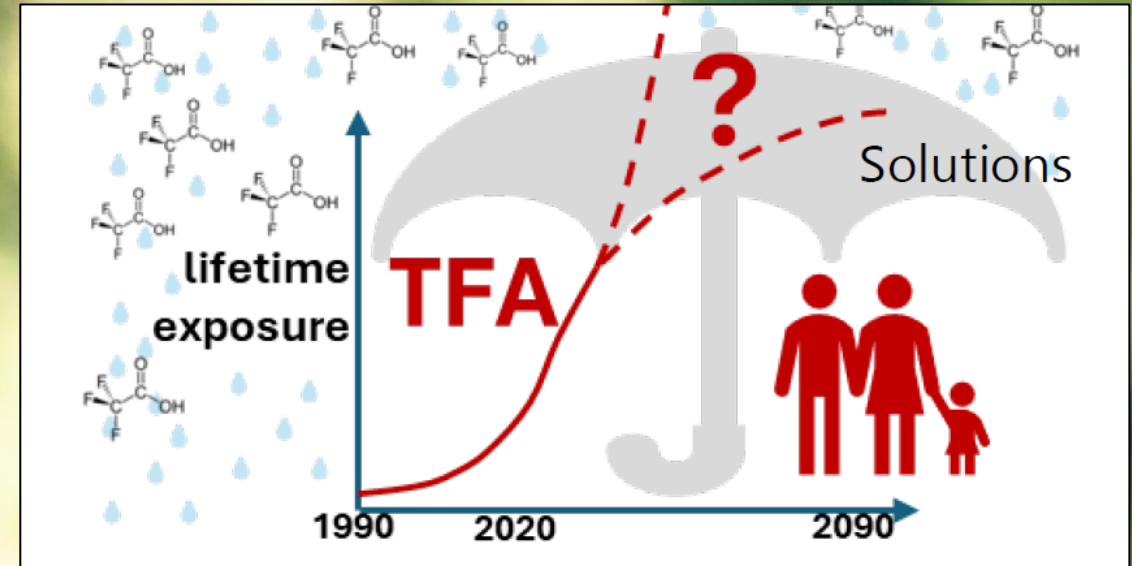
- Sorption techniques (activated carbon, ion exchange resins) -> **do not filter TFA**
- **Enhanced degradation techniques** (ozonation, chlorination, photolysis, electrolysis, incineration, pyrolysis etc.) **can lead to TFA formation from precursors** (along with other PFAS, F-gases)
- **Reverse osmosis** only technique that works for TFA, but requires an expensive destruction step for brines



Scheurer et al. (2017). *Water research*, 126, 460-471.

Erfaringer med metoder til at rense PFAS ud af drikkevand - opsamling

- SUM4 PFAS fjernes effektivt med aktivt kul (GAC, PAC og µGAC) og PFAS selektive resiner
- PFAS selektive resiner giver kortvarig afsmitning af nitrosaminer og kan give langvarig afsmitning af tributylamin (og/eller lignende stoffer)
- Boblefraktionering er en ny lovende metode til SUM4 PFAS
- TFA kan kun fjernes med membranfiltrering, hvilket ikke kan implementeres i dk



All you need is love and:

- Transition to PFAS and TFA free alternatives, start with TFA precursors produced in greatest volume
- Classify and label TFA as a PFAS, and integrate in PFAS reduction strategy (national and business)
- Remove TFA from active emission sources (industry effluent), ideally via the polluter pays principle