

Non-targetet analyse af drikkevand

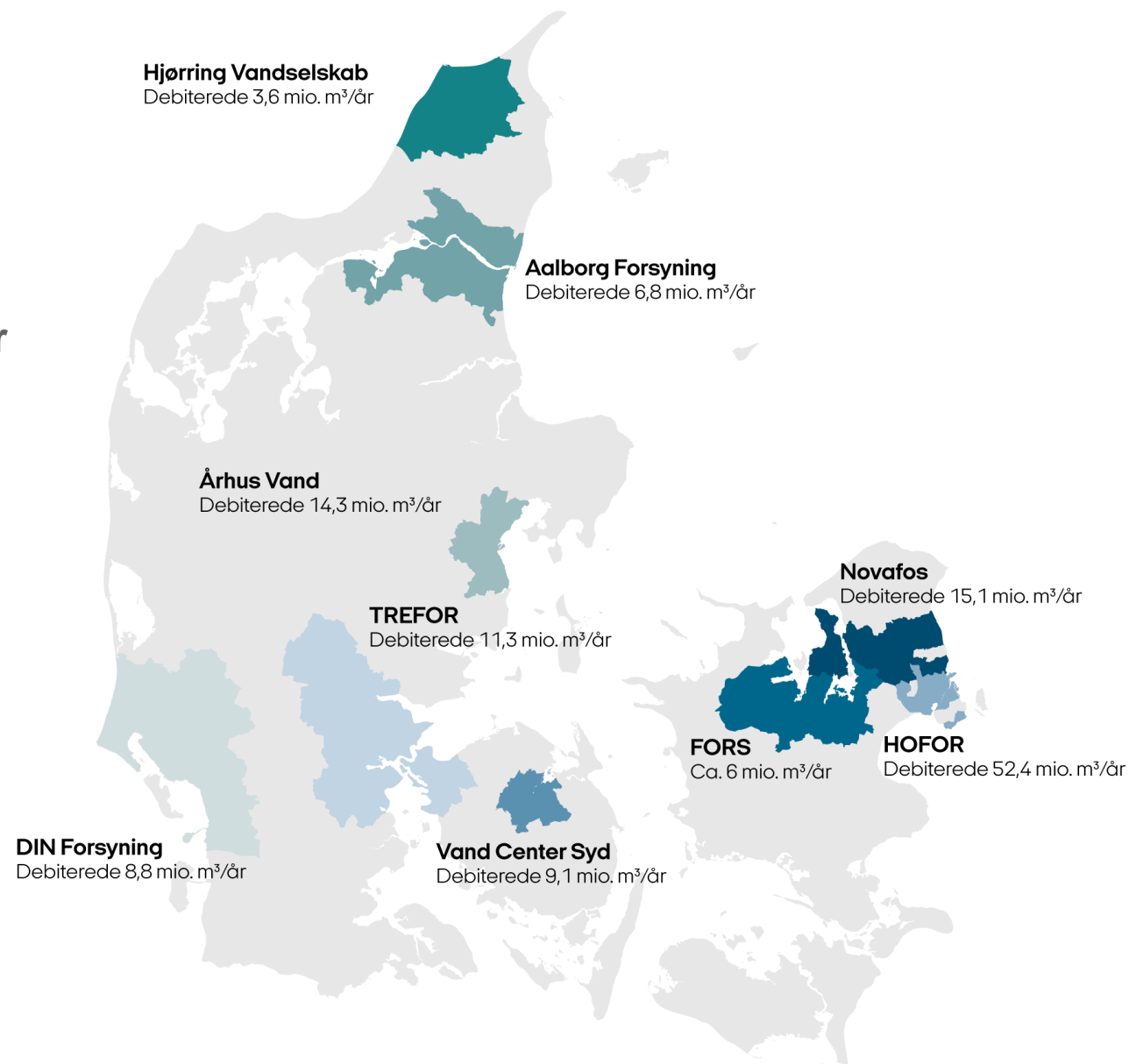
En undersøgelse af InSa-Drikkevand i samarbejde med Martin Hansen, AU

ATV vintermøde den 05.03.2024

Ida Balsby Jakobsen, TREFOR

Hvem er InSa-Drikkevand

- Innovationssamarbejde
- 9 af Danmarks største vandforsyninger
 - Leverer vand til mere end **hver tredje dansker**
- Fagligt referencecenter: DTU Sustain
- Samarbejder med GEUS, Aarhus Universitet, Københavns Universitet, regioner, private teknologi-leverandører og rådgivere.
- Forskningsprojekter, udviklingsprojekter (ph.d., VUDP, MUDP, Innovationsfonden)

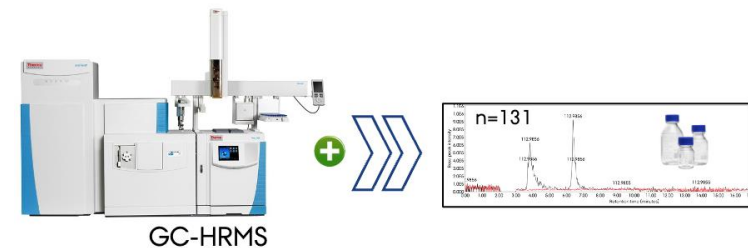
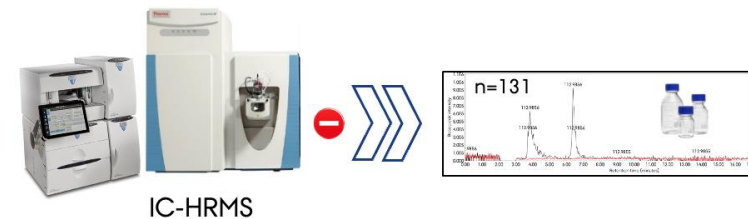
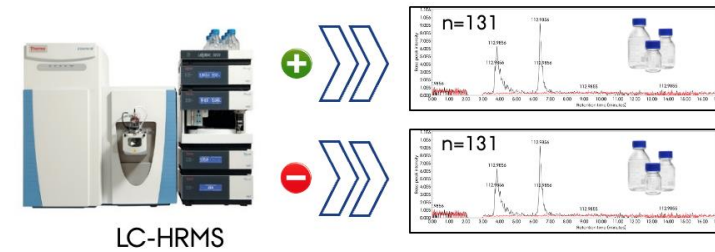


Massescreening af drikkevand med suspect-screening og Non-target screening

Formålet med undersøgelsen:

- Teste samme suspect-screeningsmetode som Miljøstyrelsen (MST) anvender til screening af 80 GRUMO-boringer
- At afprøve non-target screening, som metode til karakterisering af vandkvalitet på drikkevandet fra et bredt udsnit af danske vandværker

GRUMO 2022  Suspect list

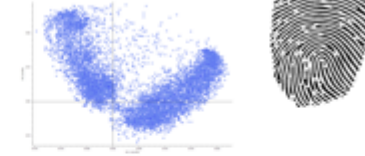


Analysemetoden

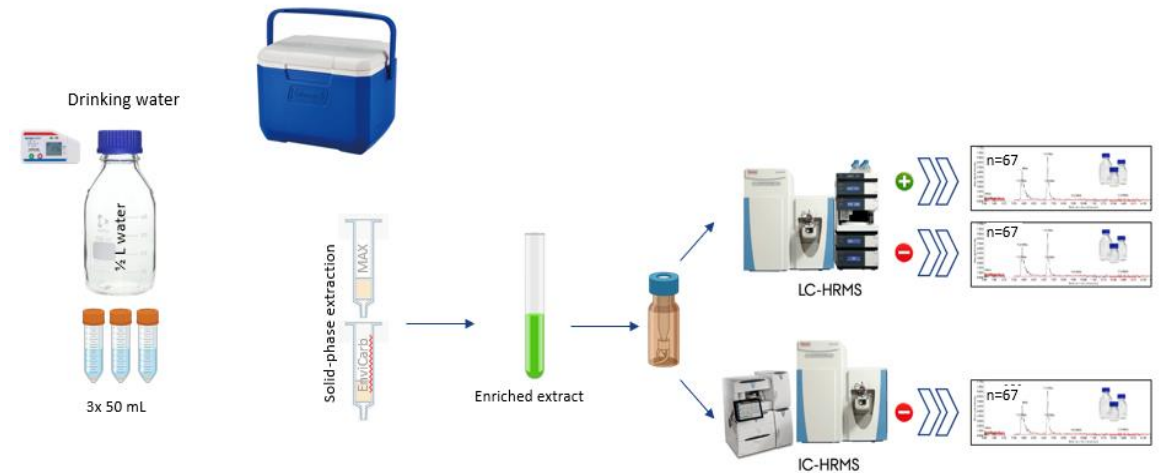
- Næsten den samme metode som MST, dog ikke GC-HRMS
- 7 forsyninger er gået sammen:
 - Prøver fra 2-3 vandværker pr. forsyning
 - I alt 17 prøver afgang vandværker
- Metode = "højopløselig masse-spektrometri" – kan identificere mange stoffer på én gang
 - I modsætning til de traditionelle akkrediterede target-analyser, som kan identificere enkelt stoffer eller en mindre stofgruppe ad gangen
- **Det skal understreges, at metoden fortsat er under udvikling og ikke er akkrediteret**
- Der er varierende usikkerhed på bestemmelsen af stofnavnet, og derfor kategoriseres resultaterne i Level 1-3.

InSa 2023

Non-target analysis



- 17 Waterworks
- 17 Samples in triplicate
- 7 field blanks



Procesforløbet

Maj (1. afrapportering):

12 stoffer på Level 1, 39 stoffer på Level 2 og 136 stoffer på Level 3

→ Vi besluttede at indkøbe standarder for 19 stoffer på Level 2 (over 10 ng/l) og 3 stoffer på Level 3 (100 ng/l)

September (2. Rapportering):

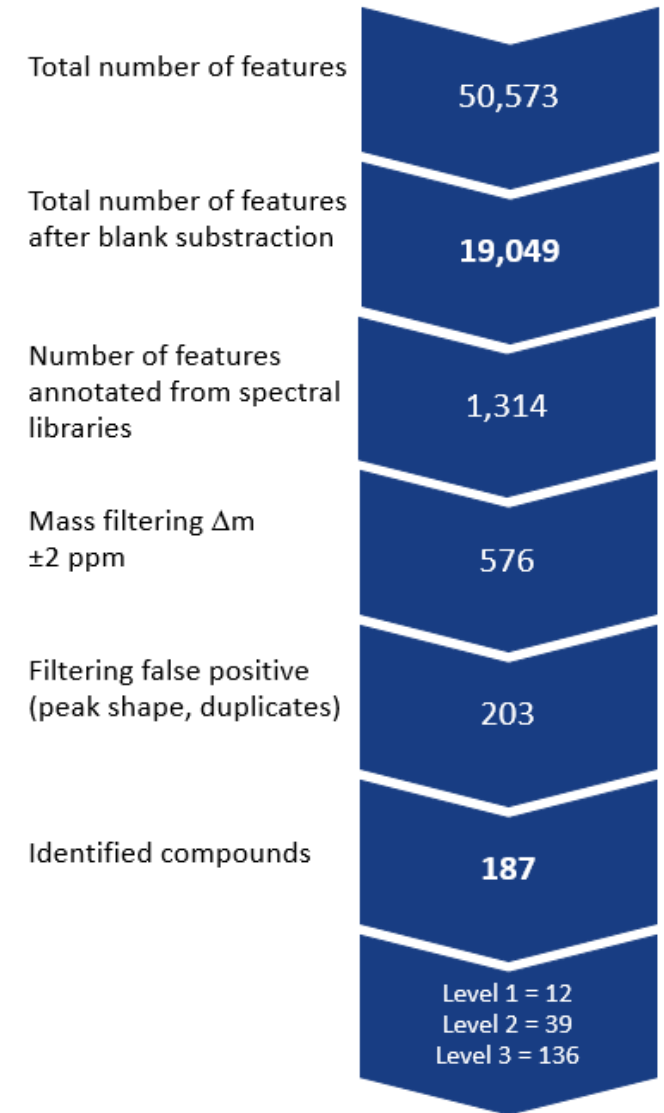
42 stoffer på Level 1, 26 stoffer på Level 2, og 278 stoffer på Level 3

September (3. afrapportering):

39 Stoffer på Level 1, 28 stoffer på Level 2 og 256 stoffer på Level 3

DATASÆTTET er aldrig helt færdiganalyseret

→ det er en ny måde at analysere på og en helt anden tankegang i forhold til vores nuværende akkrediterede analyse.



Antal fund på Level 1 inddelt i niveau

Den gode nyhed:

- Vi finder ikke nogen stoffer over 0,1 µg/L
- Ikke tegn på noget nyt DPC eller DMS-stof, som vil lukke boringer eller vandværker akut

Det er dog ikke det fulde billede, som metoden viser, da denne metode endnu ikke kan fange små polære stoffer som DMS og R471811

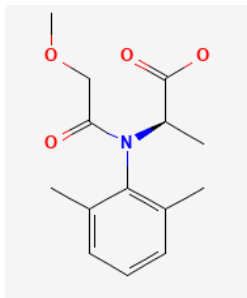
Stof anvendelse	Pesticider/Biocider	Lægemidler (+nedbrydningsprodukter)	Industri kemikalier	Naturligt produkt	SUM
0,1 µg/L-0,01 µg/L	4	2	1	2	9
0,01 µg/L-0,001 µg/L	11	6	0	0	17
Under 0,001 µg/L	7	3	3	0	13
Sum	22	11	4	2	39

Level 1,2,3 samlet giver mellem 66-161 stoffer pr. afgang Vandværk i denne undersøgelse.

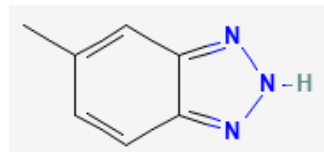
På Level 2 og Level 3 er der mindst 50 % usikkerhed på identifikationen og de fleste koncentrationerne er umiddelbart under 10 ng

Disse nye fund efterlader os med en masse spørgsmål

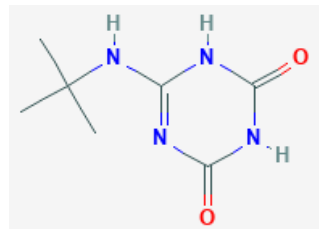
- Er det vi finder farligt ?
- Finder vi blot så mange ting fordi detektionsgrænsen i denne analysemetode er så lav, at vi finder spor af alt der efterlader et kemisk spor?
- Hvordan kommunikerer vi resultaterne ? Og til hvem?
 - Det er komplekst og meget fagligt → det er svært at gøre let kommunikerbart!
 - Skal resultaterne kommunikeres til myndigheder? til forbrugere?
- Kan resultaterne genskabes og kan vi finde samme niveauer ved akkrediteret analyse?



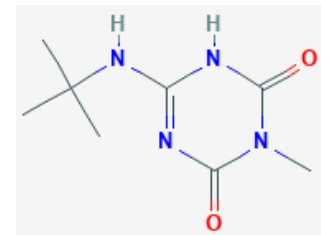
(R)-2-((2,6-Dimethyl-phenyl)-(2-methoxy-acetyl)-amino)-propionic acid (Metalaxyl TP2)



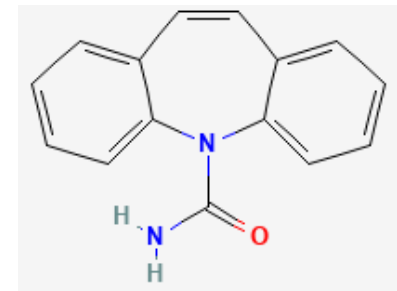
5-Methyl-1H-benzotriazole



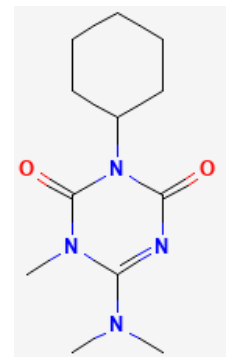
Terbuthylazine-TP (LM5)



Terbuthylazine-TP (LM6)



Carbamazepine
(treatment of epilepsy)



Hexazinone
(herbicide)

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					
Herbicid (ukrudtsmiddel)			Terbuthylazine TP (LM4)	0,010	14/17
Herbicid (ukrudtsmiddel)	x	x	Terbuthylazine-TP MT23 (LM5)	0,010	12/17
Herbicid (ukrudtsmiddel)	x	x	Desphenyl Chloridazon (DPC)	0,069	7/17
Fungicid (Svampemiddel)	x		Metalaxyl CGA62862	0,039	1/17
0,01 µg/L-0,001 µg/L					
Herbicid (ukrudtsmiddel)	x	x	2,6-dichlorbenzamid (BAM)	0,0063	15/17
Herbicid (ukrudtsmiddel)		x	Terbuthylazine TP CSCD692760 (LM3)	0,0045	14/17
Herbicid (ukrudtsmiddel)		x	Terbuthylazine-TP CSCD648241 (LM6)	0,0043	11/17
Herbicid (ukrudtsmiddel)	x	x	Methyl-desphenylchloridazon (MDPC)	0,0034	10/17
Herbicid (ukrudtsmiddel)			Terbuthylazine TP MT24 (LM1)	0,0023	8/17
Herbicid (ukrudtsmiddel)	x	x	Hexazinone	0,0024	6/17
Insekticid (insektbekæmpelse)	x		N,N-diethyl-m-toluamid (DEET)	0,0015	6/17
Insekticid (insektbekæmpelse)	x		Decanoic acid (Caprinsyre, decanayre)	0,0075	3/17
Insekticid (insektbekæmpelse)			Schradan (Octamethyl)	0,0049	3/17
Fungicid (Svampemiddel)	x		N,N-Dimethyl-N'-phenylsulfamide	0,0019	3/17
Herbicid (ukrudtsmiddel)	x	x	Metribuzin-desamino-diketo	0,0025	1/17
Under 0,001 µg/L					
Herbicid (ukrudtsmiddel)	x		Atrazine-2-hydroxy	0,0004	3/17
Herbicid (ukrudtsmiddel)	x	x	Atrazine-desethyl (DEA)	0,0001	3/17
Herbicid (ukrudtsmiddel)	x	x	Monuron	0,0001	3/17
Herbicid (ukrudtsmiddel)	x		Alloxydim	0,0005	2/17
Herbicid (ukrudtsmiddel)	x	x	Atrazine	0,0001	2/17
Fungicid (Svampemiddel)	x		Metalaxyl TP CGA 108906	0,0009	1/17
Herbicid (ukrudtsmiddel)	x	x	Simazine	0,0001	1/17
SUM	17	12	22		

Lægemedler

Forventelig EU grænseværdi for Sum af Lægemedler = 0,25 µg/L*

Anvendelse af Lægemiddel	EU Groundwater Watch List	Compound	Maks Koncentration µg/L	Fund Hyppighed (antal)
0,1 µg/L-0,01 µg/L				
Komponent til coensym NAD. Tilskud i foder, supplement i medicin, komponent i tobak.		Nicotinamide (Vitamin B3)	0,029	4/17
Sulfonamider er en syntetisk gruppe antibiotika		Perfluorobutylsulphonamide	0,012	4/17
0,01 µg/L-0,001 µg/L				
Behandling af smerter, feber og inflammation	x	Phenazone (Antipyrine)	0,0084	15/17
Behandling af smerter, feber og inflammation	x	Propyphenazone (Isopropyl Phenazone)	0,0040	7/17
Anti-epilektikum	x	Primidone	0,0011	4/17
Nedbydningsprodukt af Antipyrine		3-Hydroxymethylantipyrine (Antipyrine metabolit)	0,0059	2/17
Nedbydningsprodukt af Carbamazepine		Dihydroxycarbamazepine	0,0041	1/17
Anti-epilektikum		Topiramate	0,0010	1/17
Under 0,001 µg/L				
Behandling af demens		Memantine	0,0009	5/17
Behandling af kramper/epilepsi og smerte	x	Carbamazepine (Tegretol)	0,0006	4/17
Nedbrydningsprodukt til Oxcarbazepine. Benyttes som antiepileptisk middel.		10,11-Dihydro-10-Hydroxycarbamazepine (Licarbazepine)	0,0002	1/17

Industri kemikalier

Anvendelse	Compound	Maks Koncentration ug/L	Fund Hyppighed (antal)
0,1 µg/L-0,01 µg/L			
Antioxidant. Antioxidanter meget nært kemisk beslægtet med dette stof indgår som stabilisator i plastrør	3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoic acid	0,027	15/17
Under 0,001 µg/L			
DPG bruges som katalysator i dækproduktionen til at accelerere tværbindingen af gummimateriale med svovl	<u>1,3-Diphenylguanidine (DPG)</u>	0,0008	10/17
Benyttes i industrien som anti-frysvæske og i rengøringsprodukter og belægningsprodukter	4-Methyl-1H-benzotriazole	0,0008	10/17
Benyttes i industrien som anti-frysvæske og i rengøringsprodukter og belægningsprodukter	5-Methyl-1H-benzotriazole	0,0007	5/17

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

Parametre navn	
N,N-Dimethylsulfamid (DMS)	Cis-1,2-dichlorethylen
4-bis-amido-3,5,6-trichlorobenzenesulfonat (R471811)	Dichlormethan (Methylenchlorid)
Trifluoreddikesyre (TFA)	Methyl-tert-butylether (MTBE)
Dimethachlor CGA 369873	Tetrachlorethylen
Dimethachlor ESA	Trichlorethylen
Dimethachlor CGA 373464	1,2-Dibromethane
Metazachlor ESA	1,1,1-Trichlorethan
Alachlor ESA	2-(4-chlorphenoxy)propionsyre (4-CPP)
1,1,2,2-Tetrachlorethan	Pentadecafluorooctanoic Acid (PFOA)
1,1-Dichlorethylen	Perfluorooctansulfonsyre (PFOS)
1,1-Dichlorethan	Perfluorobutanoic acid (PFBA)
4-nitrophenol	Perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS)

- Denne sammenligning bekræfter, at den valgte metode/metoder har klare begrænsninger
- Det underbygger, at der ikke pt. findes "én metode der fanger alt"
- Finder langt fra alt f.eks. ikke DMS og R471811
- Metoden har ikke været målrettet PFAS og meget polære stoffer (INSA-massescreening version 2.0)

Billedet i dag hos TREFOR Vand

Fund af miljøfremmede stoffer	Staurbyskov (land – Lukket pga. DPC over grænseværdien)	Lysholt 3 (Bynært)	Kongsted 2 (Land)	Follerup 1 (Land)
DMS	X			
DPC	X		X	
MDPC	X		X	
R471811	X		X	X
BAM	X		X	
2,6-Dimethyl-phenylcarbamoyl-methansulfonsyre			X	
TFA	X		X	
PFOA			X	
Tolkning	Udfordret kildeplads – vandværket er lukket	Uproblematisk	Udfordret kildeplads på sigt	Uproblematisk (Få lave fund af miljøfremmede stoffer)

Kildepladser uden/kun få fund af miljøfremmede stoffer, anser vi som uproblematisk i forhold til investering og anser dem som fremtidige kildepladser. De udfordrede kildepladser kan også være fremtidige kildepladser men investering er sværere at retfærdiggøre, da vi ikke er helt sikker på hvordan det går kildepladsen på sigt.

→ men er dette billede det samme efter Non-target resultaterne

Non-target Level 1 fund hos TREFOR Vand

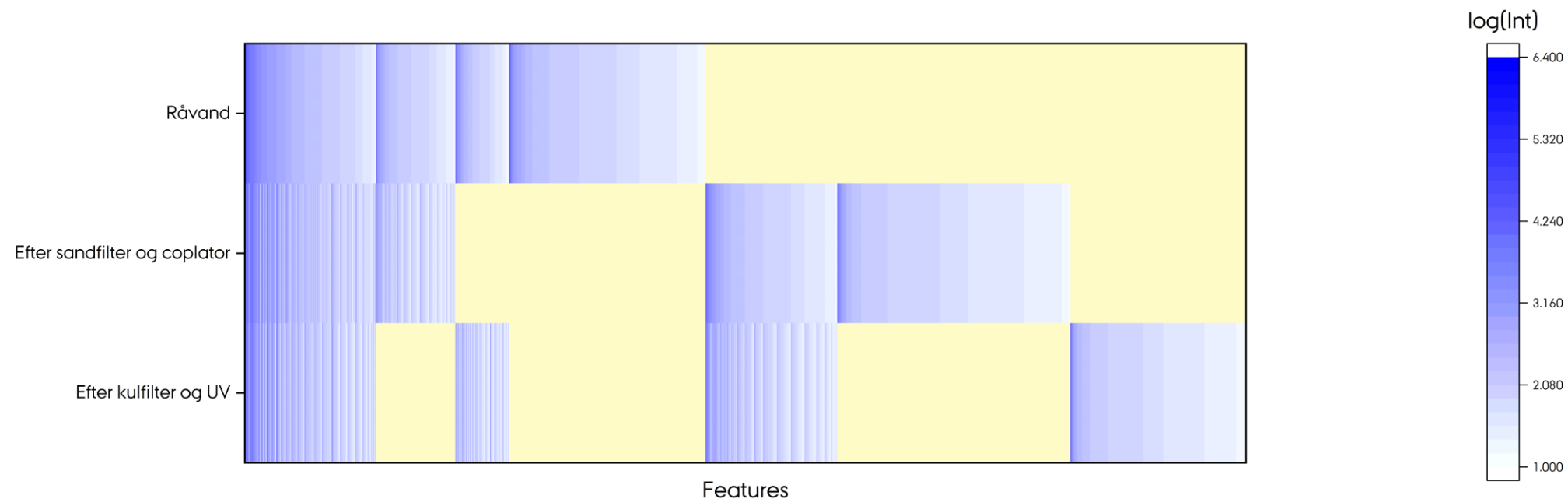
Application	Compound	Staubyskov (land – Lukket pga. DPC over grænseværdien)	Lysholt 3 (Bynært)	Kongsted 2 (Land)	Follerup 1 (Land)
0,1 µg/L-0,01 µg/L					
Pesticid/Biocid (H)	Desphenyl Chloridazon (DPC)	0,149		0,03	
Pesticid/Biocid (H)	Methyl-desphenylchloridazon (MDPC)	0,02		0,003	
Pharmaceutical	Nicotinamide (Vitamin B3)		0,029		
Natural product	(1R,2R,6R,9R)-2,11,11-Trimethyl-3-oxotricyclo[4.3.2.0~1,5~]undecane-9-carboxylic acid			0,010	
0,01 µg/L-0,001 µg/L					
Industrial	3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoic acid	0,0002	0,003	0,005	0,003
Natural product	5a-Hydroxy-1,7,7-trimethyl-1,2,3,3a,5a,6,7,8-octahydrocyclopenta[c]pentalene-4-carboxylic acid	0,0007	0,003		0,004
Pesticid/Biocid (H)	Terbuthylazine-TP MT23 (LM5)			0,002	
Pesticid/Biocid (H)	Terbuthylazine TP (LM4)	0,00024		0,001	
Pesticid/Biocid (H)	2,6-dichlorbenzamid (BAM)	0,00029	0,00013	0,006	
Pesticid/Biocid (H)	Terbuthylazine TP CSCD692760 (LM3)	0,00047		0,002	
Pesticid/Biocid (H)	Terbuthylazine-TP CSCD648241 (LM6)	0,00044		0,004	
Under 0,001 µg/L					
Pharmaceutical	Phenazone (Antipyrine)	0,0003	0,0003	0,0003	0,0004
Pesticid/Biocid (I)	Decanoic acid (Caprinsyre, decanayre)	0,0007			
Pharmaceutical	Propyphenazone (Isopropyl Phenazone)			0,00005	
Pesticid/Biocid (H)	Hexazinone			0,00001	
Pesticid/Biocid (H)	Terbuthylazine TP MT24 (LM1)			0,0004	
Industrial	1,3-Diphenylguanidine	0,0003	0,0004		0,0008
Industrial	5-Methyl-1H-benzotriazole			0,00002	
Pesticid/Biocid (H)	Alloxydim	0,00007			
Pesticid/Biocid (H)	Monuron			0,00002	
Pesticid/Biocid (H)	Atrazine				0,00002

Fund hos TREFOR Vand

Antal fund på Level 1/2/3	Staurbyskov (land – Lukket pga. DPC over grænseværdien)	Lysholt 3 (Bynært)	Kongsted 2 (Land)	Follerup 1 (Land)
Level 1	12	6	15	6
DMS	X			
DPC	X		X	
MDPC	X		X	
R471811	X		X	X
BAM	X		X	
2,6-Dimethyl-phenylcarbamoyl-methansulfonsyre			X	
TFA	X		X	
PFOA			X	
Level 2	10	10	13	10
Level 3	97	74	121	71

- Level 1 resultaterne viser "lidt" samme tendens som vores nuværende men der kommer lidt flere stoffer på listen.
- Level 2 og Level 3 resultaterne gør konklusionen meget svær !
- Vi vil gerne vide alt om vores vand men det giver os udfordringer → for hvordan ser situationen nu ud ?

Processen gennem et vandværk



- Figuren viser 6000 features hvoraf kun 100-200 stoffer er identificeret i massescreeningen
- Der er stor forskel på hvilke stoffer der er tilstede i Råvand, Efter sandfilter og efter Kulfilter/UV → **Dette komplicere yderligere vores fortolkning af vores resultater.**
- Vi har brug for mere viden omkring hvad der sker gennem vores vandværk og om det stoffer vi finder er tilstede i Råvand eller Afgang Vandværk → **Dette undersøger vi i INSA Non-target screening 2.0**

InSa Non-target projekt 2.0

Undersøgelse af råvand og drikkevand med non-target-screening

- Vi har i et tidligere InSa-projekt anvendt suspect-screenings-metoden til at påvise en række hidtil ukendte miljøfremmede stoffer i drikkevandet på 17 vandværker i Danmark. Det er relevant af undersøge om stofferne fra tidligere undersøgelse kan genfindes og afklare i hvor høj grad stoffernes tilstedeværelse i drikkevandet skyldes selve behandlingen på vandværket, afsmitning eller om stofferne er grundvandsrelaterede.
- Alle 9 forsyninger i InSa drikkevand deltager i projekter
- 10 Vandværker undersøge med tripliket på råvand og afgang Vandværk → **Dette skal give en indikation af hvor i processen stofferne optræder og dermed hjælpe på vej mod en forståelse af hvor de kan komme fra.**
- 4 screeninger af råvand fra udvalgte kildepladser
- Screeninger fra forsøgssites
- 39 screeninger af yderligere afgang Vandværk → i alt data fra 49 afgang Vandværk

Konklusion

- Vi har et stort arbejde foran os....
 - Metoderne udvikler sig hastigt – med der er lang vej til noget, der simpelt kan anvendes
- Vi har mange uafklarede spørgsmål men vi er på en rejse i at forstå og bruge disse nye resultater som Non-target giver os.
- Suspect- og Non-target screening er ikke svaret på alt, men det er et stærkt værktøj at give os endnu mere viden om vores vand. Og til udvikling af nye analysemetoder så stofferne også kan påvises på akkrediteret analyser.
- Efterprøvning af resultaterne med akkrediterede analysemetoder efterfulgt af risikovurdering (afventer INSA Non-target 2.0) → Vi skal have afdækket kilderne og risikovurderet disse. Det er ikke afklaret, om stofferne er materialeafsmitning, prøvetagningsusikkerheder eller grundvandsrelateret forurening, men kilderne har stor betydning for hvordan risikoen skal håndteres.

Tak for opmærksomheden

Tak til mine samarbejdspartnere i **InSa-Drikkevand** og særligt tak til Peter Lysholm Tüchsen(Novafos), som er medansvarlig på dette projekt og INSA Non-target 2.0

Tak til **Martin Hansen**, Emil Egede Frøkjær, Mulatu Y Nanusha, Sara R Marques Pereira fra Institut for miljøvidenskab, Aarhus Universitet