

Løsning på pesticidproblemet?

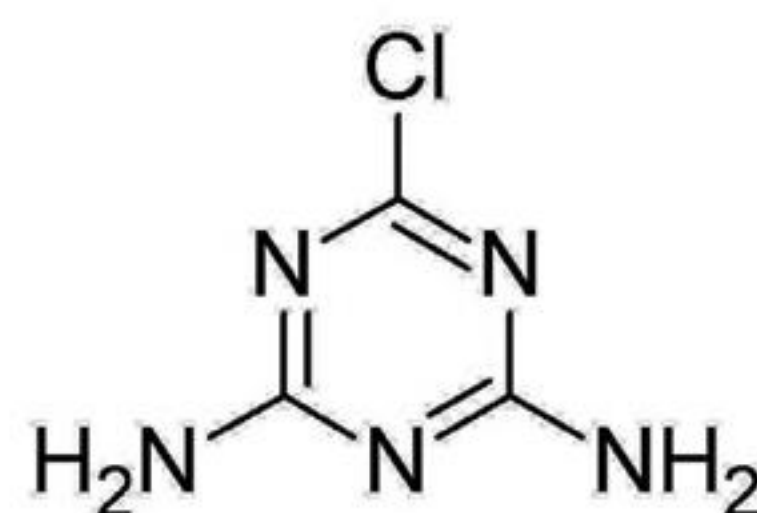
Pesticider i grundvandet udgør et stigende problem i Danmark. De eksisterende sandfiltre kan ikke tilbageholde pesticiderne, og indtil nu har den foretrukne løsning været enten at opgive vandboringen eller at etablere aktiv kulfiltrering. Med membranteknologi er det dog nu muligt at fjerne pesticiderne, samtidig med at den generelle vandkvalitet forbedres.

Af Henrik Tækker Madsen og Erik G. Søgaard,
Sektion for Kemiteknologi, Institut for Kemi, Miljø og
Bioteknologi, Aalborg Universitet Esbjerg

For bare 20 år siden hentede folk i Esbjerg deres drikkevand fra grundvandet direkte under deres fødder, men det har ændret sig radikalt siden. I takt med at man begyndte at analysere for sprøjtegifte, også kendt som pesticider, i grundvandet, måtte flere og flere borer lukkes, og det har betydet at Esbjerg i dag henter langt størstedelen af sit drikkevand fra grundvandsmagasiner omkring Holsted og Brørup, cirka 40 km væk. Denne historie er ikke enestående, og flere steder i Danmark har man oplevet lignende forløb. GEUS, der løbende overvåger tilstanden af det danske grundvand, har fundet pesticider i godt og vel halvdelen af de borer, der indgår i deres overvågningsprogram, og de pesticider, man finder i grundvandet, ser ud til at blive der. Det ses bl.a. ved, at pesticider, hvis brug ellers blev udfaset i 90'erne, stadig findes i grundvandet og i omtrent de samme koncentrationer [1].

Ikke alle steder har det været muligt at finde nye vandboringer. Særligt i hovedstadsområdet har det været nødvendigt at holde de forurenede borer i drift, og steder som Hvidovre og Frederiksberg har man måttet ty til kulfiltrering for at fjerne pesticiderne. Kulfiltrering er dog ikke effektivt overfor mindre polære molekyler, hvilket mange af pesticiderne netop omdannes til på vejen fra overflade til grundvand. Dertil kommer problemer med bakteriel vækst, tilbageholdelse af uorganiske

forureningsstoffer samt størrelse og pris. Et alternativ til kulfiltrering er brugen af membraner til nanofiltrering og omvendt osmose. Disse har vist sig at være særdeles effektive til at filtrere pesticiderne ud af vandet [2].



DEIA.

Membraner kort fortalt

Membraner er semipermeable barrierer, dvs. de tillader gennemgang af nogle stoffer, mens andre tilbageholdes. Den vigtigste faktor, som bestemmer om en partikel/molekyle kan transporteres gennem membranen, er det relative størrelsesforhold mellem partikel/molekyle og membranens porer. Pesticider har en størrelse på omkring 1 nm, hvilket betyder, at membraner, der skal bruges til at tilbageholde dem, må have porestørrelser i samme størrelsesorden. Membraner i denne kategori kan enten være nanofiltrerings (NF)- eller omvendt osmose (RO)-membraner. Porerne er lidt større i NF-membranerne, og de er kendetegnet ved en mere negativt ladet overflade sammenlignet med RO-membranerne, hvilket giver dem en vis selektivitet overfor dobbeltladede ioner som Ca^{2+} og Mg^{2+} . Denne selektivitet har vakt interesse for NF-membranerne, da det muliggør en filtrering, hvor vandet ikke afmineraliseres fuldstændigt, samtidig med at man kan opnå en noget højere vand-flux sammenlignet med RO-membranerne. Ind imellem disse to typer af membraner findes en tredje gruppe kaldet lavtryks omvendt osmose (LPRO)-membraner. Disse membraner har ikke NF-membranernes selektivitet, men kan opnå en højere flux sammenlignet med RO-membranerne.

Filtrering af pesticidrester kontra pesticider

Der foreligger efterhånden resultater fra en del videnskabelige studier, der viser, at NF-membraner kan anvendes til at tilbageholde pesticider. Desværre er disse resultater ikke direkte anvendelige til at vurdere, hvorvidt NF-membraner kan anvendes

Pipettecenteret

Kalibrering og service af alle fabrikater pipetter.

Vi kalibrerer både ved indsendelse eller på kundens adresse.

Salg af pipetter og laboratorie varer.



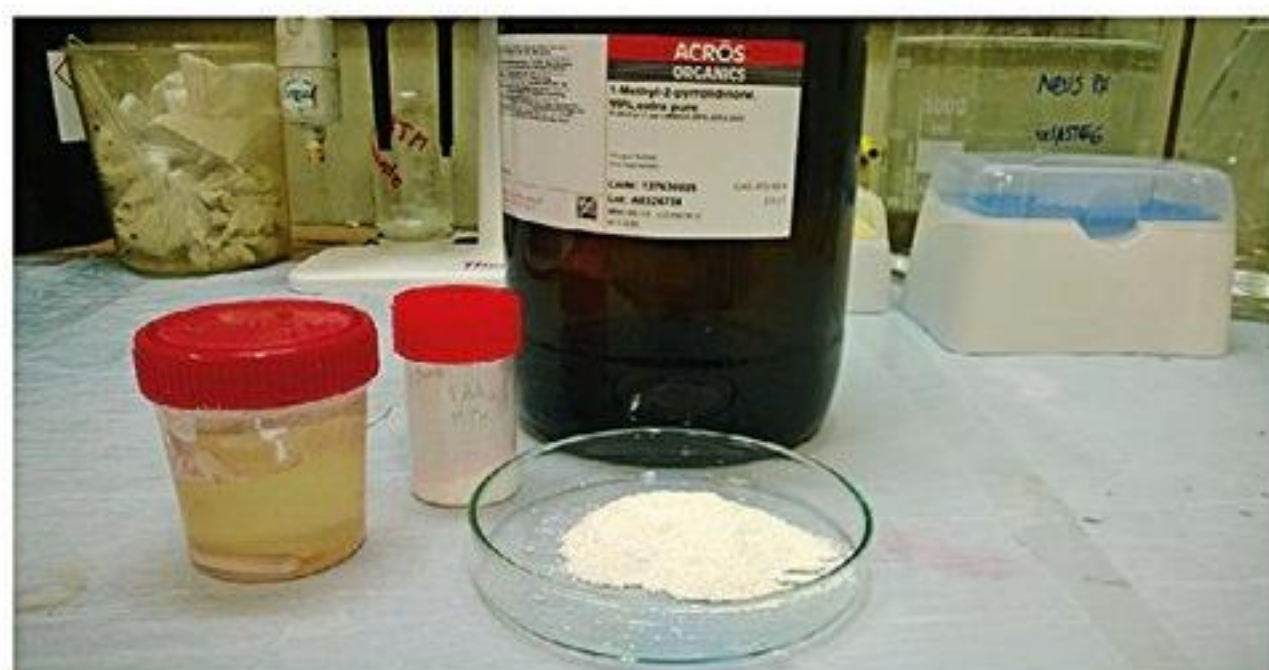
Pipettecenteret

Skovkanten 41 · 4700 Næstved
Tlf. 55 73 62 05 · Mobil 30 33 32 49
Email. nielslindgaard@stofanet.dk
www.pipettecenteret.dk



PES support

1)



2)



3)

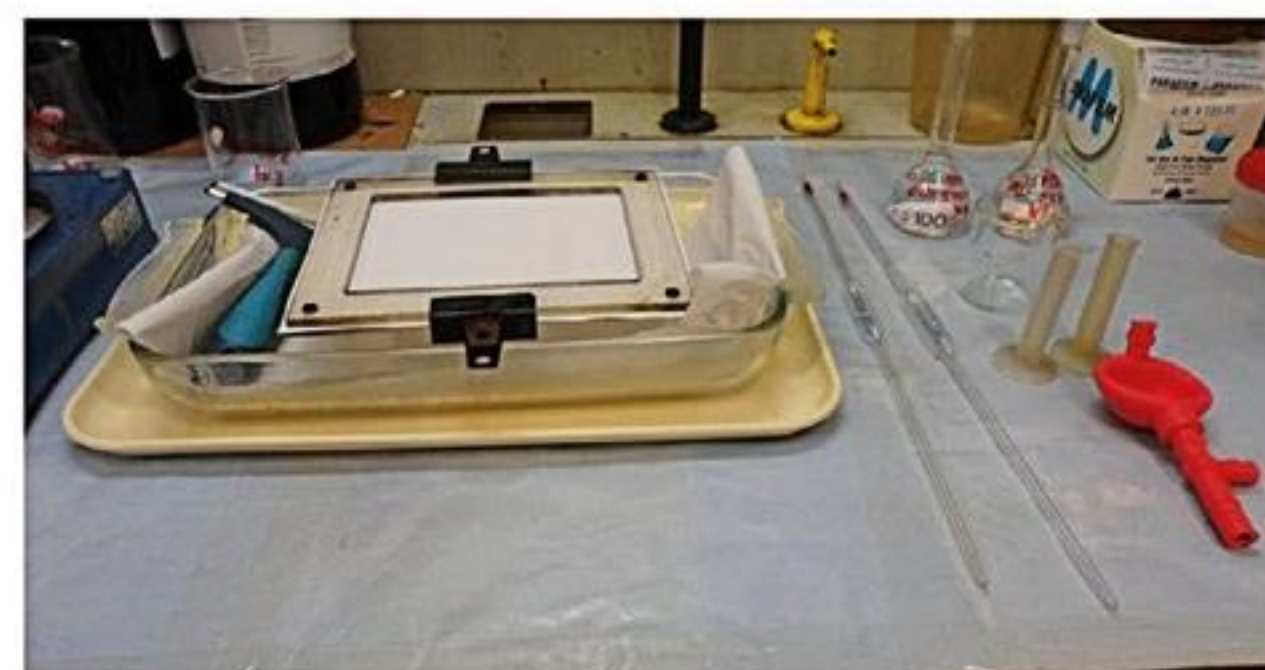


4)



PIP toplag

5)



6)

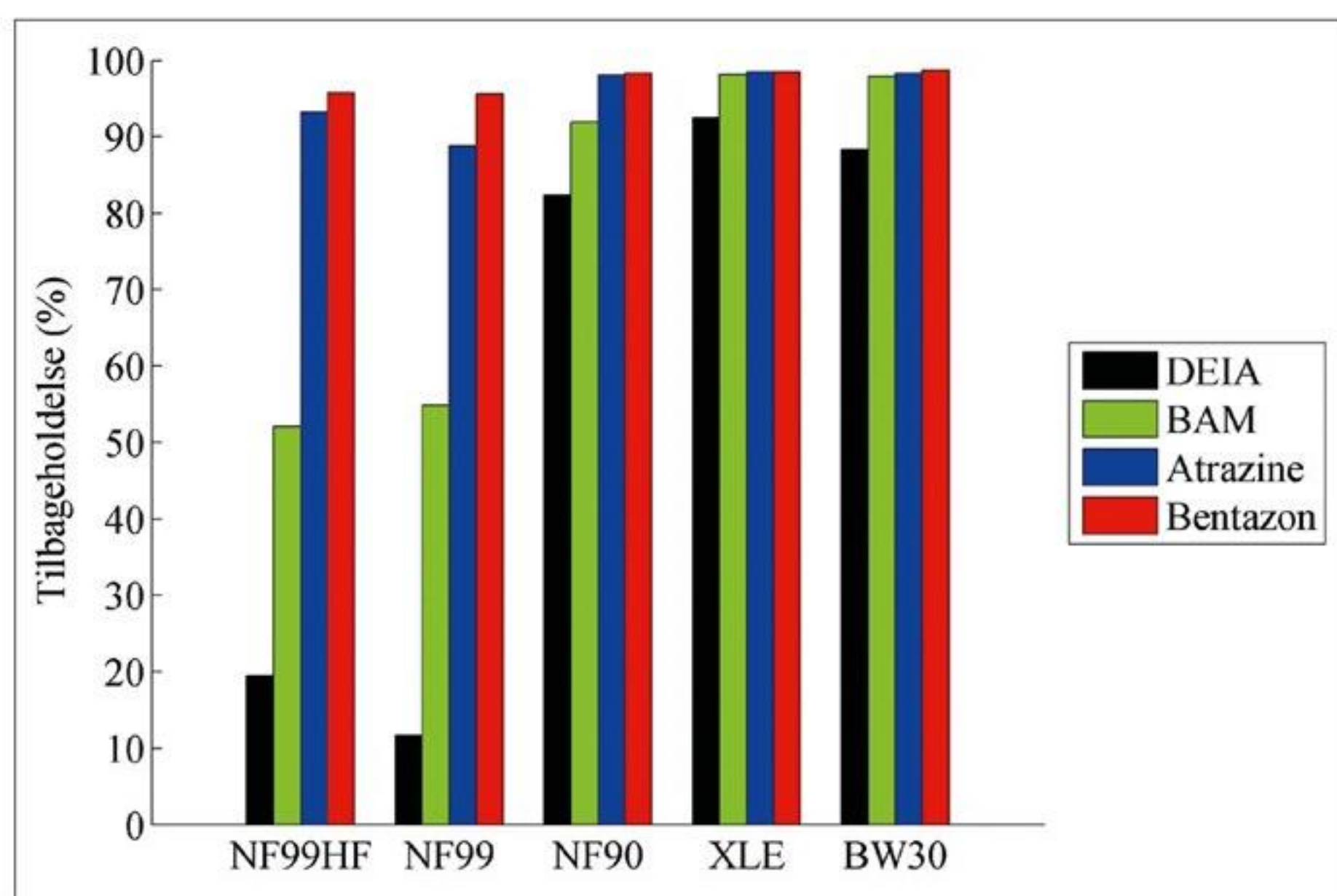


7)



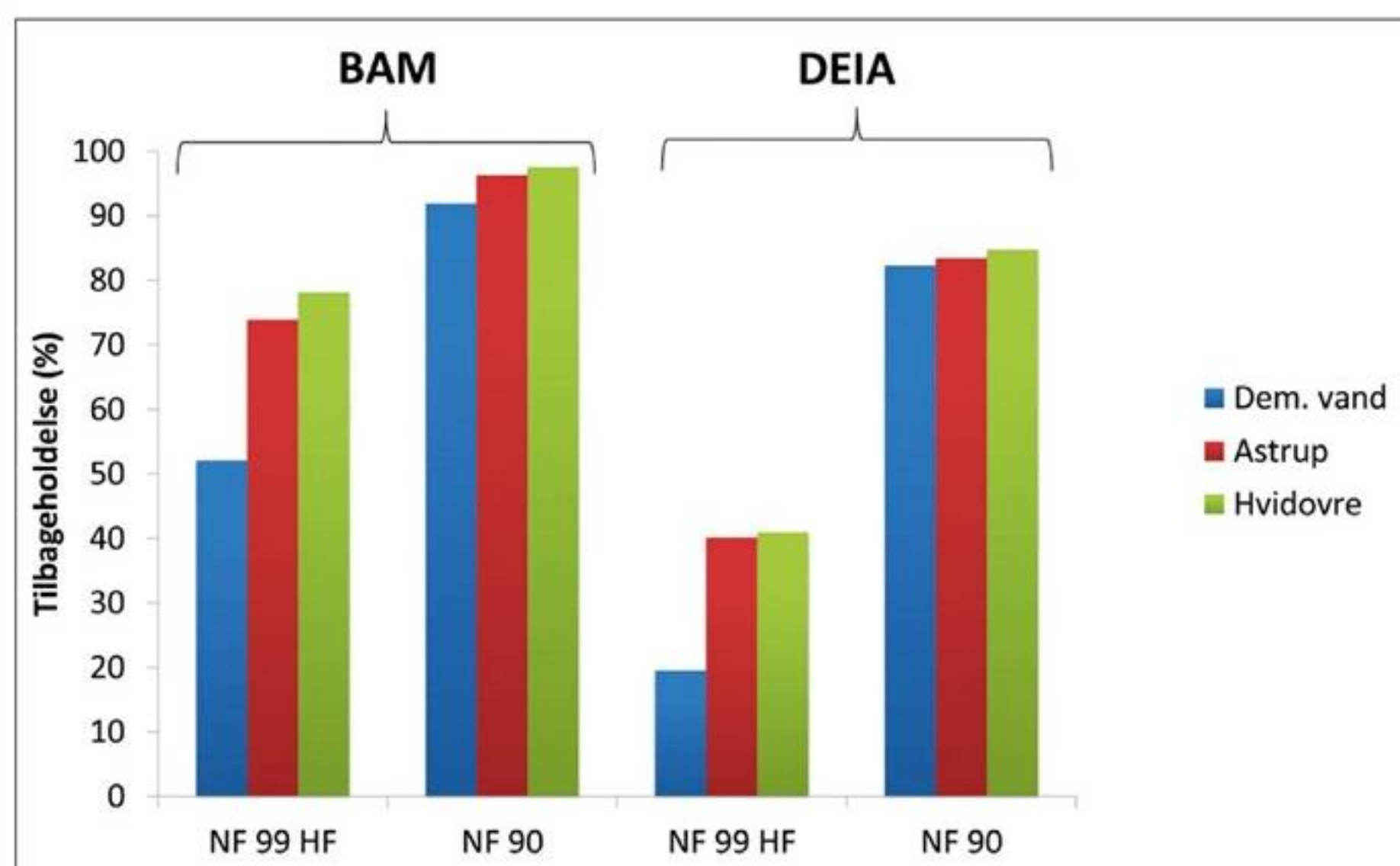
Figur 1. Hvordan laver man en nanofiltreringsmembran? De fleste NF-membraner er såkaldte Thin Film Composite (TFC)-membraner, hvilket betyder, at de består af tre lag: et groft underlag, et mellemlag (som regel af PES) og et tyndt toplag (som oftes en polyamid som f.eks. piperazin (PIP)). De overordnede trin er som følger:

- 1) Fremstilling af PES-opløsning. Her blandes PES-polymer samt evt. fyldmaterialer med et opløsningsmiddel, her NMP.
- 2) Klargøring af underlag. Her vædes et stykke uvævet polyester med opløsningsmidlet og fastgøres på et stabilt underlag som f.eks. en glasplade.
- 3) Spredning af polymerfilm. Her fyldes polymerblandingen i en støbeform, som herefter bevæges henover underlaget og efterlader en polymerfilm med en given højde.
- 4) Udfældning af membran. Polymerfilmen overføres til et vandbad, hvorved polymeren bliver uopløselig og udfælder.
- 5) PIP-toplaget. Ikke blandbare opløsninger af PIP og en syrechlorid bringes i kontakt med PES-membranen. Herved udfældes en tynd piperazin-polymer på PES-membranen.
- 6) Krydsbinding af piperazin-polymeren. Ved at hæve temperaturen bringes polymerkæderne i toplaget til at krydsbinde.
- 7) Den endelige membran.



Figur 2. Filtrering af fire pesticider/pesticidrester med fem forskellige membraner. NF99HF, NF99 er NF membraner. NF90 og XLE er LPRO-membraner, mens BW30 er en RO-membran.

til at behandle pesticidforurenet grundvand, da de stoffer man finder i grundvandet er anderledes end de stoffer, der anvendes i laboriestudierne. I løbet af pesticidernes vej fra overfladen til grundvandet omdannes en stor del til pesticidrester, og det er disse stoffer, der udgør langt den største del af pesticidforureningen. De to hyppigst fundne stoffer er 2,6-diclorobenzamid (BAM) og desethyl-desisopropyl-atrazin (DEIA, side 14), som stammer fra pesticiderne dichlobenil og atrazin. Hovedparten af



Figur 3. Effekt af grundvand på tilbageholdelse af pesticider.

den eksisterende forskning i brugen af membraner til at fjerne pesticider har fokuseret på de pesticider, der anvendes i selve bekæmpelsesprocessen og ikke pesticidresterne. Dette er interessant, da pesticidresterne har væsentligt anderledes karakteristika sammenlignet med selve pesticiderne. Pesticidresterne er mindre og mere polære, hvilket kan påvirke tilbageholdelsen. Som det ses i figur 2 er netop NF-membranerne ikke egnede til filtrering af pesticidrester, mens de opnår gode tilbageholdelser af de to undersøgte pesticider. Resultaterne fra forsøg med membranfiltrering af pesticider kan derfor blive misvisende, hvis det forventes, at pesticiderne er repræsentative for pesticidresterne.

Det er også interessant at bemærke, at den bedste tilbageholdelse af pesticidresterne opnås med LPRO-membranen XLE. Denne membran giver en større tilbageholdelse sammenlignet med RO-membranen, selvom den samtidig har et højere vandflux ved samme tryk.

Grundvandet påvirker tilbageholdelsen

Et andet interessant resultat er, at tilbageholdelsen af pesticider-

ne forbedres, når filtreringen foretages i grundvand sammenlignet med demineraliseret og destilleret vand, der ofte anvendes i laboratorieundersøgelser. Vi undersøgte tilbageholdelsen i grundvand fra to vandværker: Astrup Vandværk og Hvidovre Vandværk. Astrup Vandværk er placeret i Vestdanmark tæt ved Esbjerg og er karakteriseret ved at have meget blødt vand (6,6 dH) med et generelt lavt indhold af salte (tørstof = 290 mg/L), mens Hvidovre Vandværk er placeret i København og har meget hårdt vand (32,3 dH) og et højt indhold af salte (tørstof = 850 mg/L).



BAM.

Som det ses i figur 3 har grundvandstypen en signifikant indflydelse på tilbageholdelsen. Den øgede tilbageholdelse kan modelleres som en reduceret diameter af membranernes porer, og spørgsmålet er selvfølgelig, hvorfor grundvandet har netop denne effekt. Ved at måle strømningspotentialer for membraner kunne vi se, at membraner blev mere ladet, i takt med at indholdet af salte i vandet steg, hvilket hænger sammen med at ioner, især anioner, adsorberer til membranernes overflade. Her virker ionerne som en sterisk forhindring for pesticiderne, og den effektive porediameter bliver hermed reduceret.

Generel anvendelighed af membranfiltrering

Det danske pesticidproblem er komplekst, og hver grundvandsforurening er forskellig. De fire stoffer vi har undersøgt dækker en stor del af den samlede pesticidforurening, men for at kunne vurdere den generelle anvendelighed af membraner til at fjerne pesticider fra grundvandet, må man have et estimat for tilbageholdelsen af samtlige relevante pesticider.

For at kunne give dette estimat, udnyttede vi at tilbageholdelsen kunne modelleres sterisk, altså til kun at afhænge af det relative forhold mellem størrelsen af pesticidet og porediameter. Porediameteren kendte vi fra vores forsøg, og størrelsen af de resterende pesticider i GEUS's overvågningsprogram beregnede vi med programmet Gaussian. Herved kunne vi for membranen XLE, estimere en tilbageholdelse på over 90% for alle pesticider og pesticidrester med undtagelse af AMPA, nedbrydningsproduktet af glyphosat. Hvis også der ses bort fra glyphosat og pesticidresten desethyl-desisopropyl-hydroxy-atrazin, når estimatet op over 96%. Disse estimater kan også bruges som beslutningsværktøj for hvilken membran, der skal anvendes ved en given grundvandsforurening. NF-membranerne var ikke i stand til at opnå en tilstrækkelig tilbageholdelse af BAM og DEIA, men for forureninger med større pesticider/pesticidrester kan en NF-membran være tilstrækkelig. Det gælder især for de stoffer, der senest er tilføjet overvågningsprogrammet.

E-mail

Henrik Tækker Madsen: htm@bio.aau.dk

Erik G. Søgaard: egs@bio.aau.dk

Referencer

1. Thorling L, Hansen B, Langtofte C, Brüsch W, Møller RR, Mielby S. Grundvand: Status og udvikling 1989 – 2011. 2012.
2. Plakas K V., Karabelas AJ. Removal of pesticides from water by NF and RO membranes - A review. Desalination. 2012 Aug;287:255–65.