



Miljø- og
Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

Pesticiders skæbne i biologiske rensningsanlæg

Litteraturundersøgelse

Miljøprojekt nr. 1929

April 2017

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Anita Rye Ottosen, Rambøll

Karolina Monika Furgal, Rambøll

Oplag: 1

ISBN: 978-87-93529-86-1

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

Forord	4
Sammenfatning	5
Summary	7
1. Indledning	9
1.1 Metode	9
1.2 Læsevejledning	10
2. Baggrundsviden	11
2.1 Biologiske rensningsanlæg	11
2.2 Fjernelse af pesticider i biologiske rensningsanlæg	12
2.3 Teoretisk vurdering af pesticidernes skæbne	14
3. Pesticiders skæbne i biologiske rensningsanlæg	16
3.1 Insekticider	18
3.1.1 Godkendt til anvendelse i væksthuse	18
3.1.2 Ikke godkendt til anvendelse i væksthuse	20
3.2 Fungicider	21
3.2.1 Godkendt til anvendelse i væksthuse	21
3.2.2 Ikke godkendt til anvendelse i væksthuse	23
3.3 Vækstregulatorer	24
3.3.1 Godkendt til anvendelse i væksthuse	24
3.4 Mos-, alge- og sneglemidler	25
4. Konklusion og perspektivering	26
5. Referencer	29
5.1 Primære referencer	29
5.2 Sekundære referencer	30
Bilag 1. Pesticider godkendt til anvendelse i væksthuse i Danmark i 2016	34
Bilag 2. Oversigtstabeller	36
Bilag 2.1 Insekticider	36
Bilag 2.2 Fungicider	37
Bilag 2.3 Vækstregulatorer	38
Bilag 2.4 Mos-, alge- og sneglemidler	39

Forord

Denne rapport er en sammenstilling af den eksisterende viden om pesticiders skæbne i biologiske rensningsanlæg baseret på international litteratur.

Litteraturundersøgelsen og afrapporteringen er foretaget af Rambøll i perioden november 2016 til marts 2017 af en projektgruppe bestående af Anita Rye Ottosen (projektleder) og Karolina Monika Furgal. Rapporten er kvalitetssikret af Dorte Harrekilde.

Rapportens disposition er aftalt imellem Rambøll og Miljøstyrelsen.

Projektets faglige følgegruppe har bestået af:

Bo Svenning Petersen	Miljøstyrelsen
Hans Martin Kühl	Miljøstyrelsen
Per Helmggaard	Miljøstyrelsen
Anna Gade Holm	Miljøstyrelsen
Pernille Folker-Hansen	Odense Kommune
Helle Thorsager Kelly	Odense Kommune
Christian Ammitsøe	VandCenter Syd
Anne Fabricius	Dansk Gartneri
Inge Ulsted Sørensen	GartneriRådgivningen

Sammenfatning

Væksthusgartnerier anses i princippet for at være lukkede systemer, da de recirkulerer størstedelen af deres vand. Undersøgelser peger dog på, at væksthuse i mange tilfælde ikke er lukkede systemer, da der er fundet forhøjede mængder pesticider i drænvand og vandløb nær gartnerier.

Der er behov for at finde en løsning på, hvordan udledninger fra væksthuse kan håndteres på en miljømæssigt forsvarlig måde. Desuden er der behov for rådgivning til kommunerne om håndtering af pesticidholdigt spildevand fra produktionen i væksthuse. En af løsningerne kan være at lede spildevand fra returkar til et spildevandsrensningsanlæg. Inden dette eventuelt kan anbefales, skal det imidlertid afklares, i hvilket omfang pesticiderne nedbrydes i rensningsanlæggene, samt om der sker en ophobning af pesticider eller deres nedbrydningsprodukter i spildevandsslammet.

Dette projekt er igangsat af Miljøstyrelsen for at få en sammenstilling af den eksisterende viden om pesticiders skæbne i biologiske rensningsanlæg. Det er Miljøstyrelsens ønske, at sammenstillingen er baseret på den eksisterende internationale litteratur om emnet. Det er ikke indenfor rammerne af opgaven at vurdere 1) hvorvidt pesticiderne påvirker de biologiske processer i rensningsanlæggene negativt, og 2) hvorvidt pesticider, og deres eventuelle nedbrydningsprodukter, i spildevandsslam og udløbsspildevand fra rensningsanlæggene kan udgøre en risiko.

Projektets formål er udelukkende at belyse hvilken grad af fjernelse og hvilke restkoncentrationer, der kan forventes for pesticider i forbindelse med biologisk spildevandsrensning. Dette vil forbedre Miljøstyrelsens grundlag til vurdering af, hvorvidt spildevand med et indhold af pesticider fra væksthusgartnerier kan udledes til kloaksystemer tilsluttet biologiske rensningsanlæg.

Litteraturundersøgelse

Der findes meget litteratur om mikroforurenende stoffers skæbne igennem et biologisk rensningsanlæg, men størstedelen omhandler stoffer som lægemidler, personlig pleje produkter og triclosan (biocid) – for pesticidernes vedkommende er litteraturen mere begrænset.

Af de studier, der omhandler pesticiders skæbne i biologiske rensningsanlæg, er det kun et meget begrænset antal, der omhandler fuldskalatest – resten af undersøgelserne er laboratorietest. Fælles for alle undersøgelserne er, at der ses meget varieret fjernelseeffektivitet igennem rensningsanlæggene, hvor der gennemsnitligt fjernes mindre end 50 % fra vandfasen. Ofte ses samme koncentration i ind- og udløbsspildevandet, hvilket er et udtryk for, at mange pesticider passerer direkte igennem rensningsanlægget.

Hertil kommer, at størstedelen af de undersøgte pesticider ikke er blandt de pesticider, som Miljøstyrelsen har størst interesse omkring – nemlig pesticider, som er godkendt til anvendelse i væksthuse i Danmark eller fundet i returkar.

Nedenstående tabel opsummerer, hvad litteraturundersøgelsen har vist om skæbnen for pesticider, som er godkendt til anvendelse i væksthuse i Danmark eller fundet i returkar.

Type	Pesticid	Praktisk skæbne
Insekticider	Acetamiprid	Stoffet og dets nedbrydningsprodukt, acetamiprid-N-desmethyl, er svært nedbrydelige og fjernes kun begrænset igennem rensningsanlæg (ca. 18 % til sammen). Ikke nedbrudt stof og nedbrydningsproduktet ender i udløbet.
	Imidacloprid	Stoffet er svært nedbrydeligt og nedbrydes kun begrænset igennem rensningsanlægget. Ikke nedbrudt stof ender i udløbet.
	Pyriproxyfen	<25 % fjernes. Ikke fjernet stof ender i udløbet.
	Fipronil	Fipronil fjernes med <25 %, hvoraf 1 % ender i spildevandsslammets, nedbrydningen sker primært til andre nedbrydningsprodukter (primært fipronilsulfon). Ikke nedbrudt fipronil og dets nedbrydningsprodukter ender i udløbet.
Fungicider	Imazalil	Der ses op til 60 % fjernelse af imazalil, det vides ikke om det nedbrydes eller bindes til spildevandsslammets.
	Pyrimethanil	Der er målt en fjernelsesgrad for pyrimethanil igennem biologiske rensningsanlæg på 31 %. Fjernelsen skyldes primært adsorption til slammets.
	Propiconazol	Propiconazol fjernes ikke i biologiske rensningsanlæg, og udledes med udløbsspildevandet.
	Carbendazim	Der er målt 37 % fjernelsesgrad af carbendazim igennem et biologisk rensningsanlæg. Fjernelsen er primært sket ved sorption til slammets.
Vækstregulatorer	Daminozid	Der er målt fjernelsesgrad på omkring 17 %.

Konklusion og perspektivering

Ud fra litteraturundersøgelsen kan det konkluderes, at der savnes viden om pesticiders skæbne i biologiske rensningsanlæg. De få tilgængelige undersøgelser tyder på en dårlig fjernelse af pesticiderne (<50 %), hvor der ofte er set eksempler på, at pesticiderne passerer direkte igennem rensningsanlægget eller ender i spildevandsslammets. Dette betyder, at der kan være en eksponering af recipienten, hvis spildevandet fra væksthuse ledes til offentlig kloak og renses på et biologisk rensningsanlæg, enten ved at pesticiderne udledes med det rensede spildevand eller bindes til spildevandsslammets.

Flere lande i Europa har fokus på at rense husholdningsspildevand og problematisk spildevand på en bedre og mere miljøeffektiv måde. I nogle lande udbygges rensningsanlæggene med et avanceret efterpoleringstrin (fx ozon og aktiv kul), mens der andre steder fokuseres på rensning ved kilden. Rensning ved kilden kan være forrensning før udledning til offentlig kloak eller total rensning inden udledning til recipient.

Summary

In principle greenhouse horticultures are considered to be closed systems as they recycle the major part of the irrigation water. However, studies indicate that in a number of cases, greenhouse horticultures are not closed systems, as increased amounts of pesticides have been detected in drainage water nearby.

A solution should be found for an environmentally acceptable handling of discharge from greenhouses. Furthermore the municipalities should be advised on the handling of wastewater with pesticides from production in greenhouses. One solution could be to discharge the wastewater from recirculation basins to a wastewater treatment plant. Before this may be recommended, it shall, however, be clarified to which extent pesticides are degraded in the treatment plants and whether pesticides or their metabolites accumulate in the sewage sludge.

This project has been initiated by the Danish Environmental Protection Agency to collate the existing knowledge on the fate of pesticides in biological wastewater treatment plants. The collation is based on the existing international literature on the subject. It is not within the framework of the project to evaluate 1) whether pesticides influence the biological processes in the treatment plants in a negative way and 2) whether pesticides and their metabolites in sewage sludge and discharge from treatment plants may pose a risk to the environment.

The purpose of the project is solely to clarify the degree of removal and which residue concentrations can be expected for pesticides in connection with biological wastewater treatment. This will improve the decision basis for the Danish EPA in their evaluation of whether wastewater with a content of pesticides from greenhouses may be discharged to sewer systems that are connected to biological treatment plants.

Literature survey

There is much literature on the fate of micro pollutants in biological treatment plants, but the majority deals with substances such as pharmaceuticals, personal care products, and triclosan (biocide) – with regards to pesticides the literature is rather limited.

Only a very limited number of all the studies on the fate of pesticides in biological treatment plants concerns full scale trials – the remainder are laboratory tests. Common to all the investigations are that the removal efficiency varies a lot through the treatment plants, with less than 50% being removed from the water phase in average. Often the same concentration is found in the inlet and outlet wastewater, indicating that many pesticides pass directly through the treatment plant.

Furthermore, the majority of the investigated pesticides are not among those with the highest interest of the Danish EPA – that is pesticides that are approved for use in greenhouses in Denmark or are found in the recirculation basins.

The below table summarizes the results for pesticides that are approved for use in greenhouses in Denmark or have been found in recirculation basins.

Type	Pesticide	Fate
Insecticides	Acetamiprid	The substance and its metabolite, acetamiprid-N-desmethyl, are not readily degradable and are only removed to a limited extent through treatment plants (approx. 18 % in total). Non-degradable substance and metabolites are discharged.
	Imidacloprid	The substance is not readily degradable, and is only degraded to a limited extent through the treatment plant. Non-degradable substance is discharged.
	Pyriproxyfen	<25 % is removed. Non-removed substance is discharged with the wastewater.
	Fipronil	<25 % of fipronil is removed, of which 1 % ends up in the sewage sludge; the degradation is primarily to metabolites (primarily fipronil sulfone). Non-degraded fipronil and its metabolites are discharged.
Fungicides	Imazalil	As much as 60 % imazalil is removed, it is unknown whether it is degraded or bound to the sewage sludge.
	Pyrimethanil	A removal of 31 % has been measured for pyrimethanil through biological treatment plants. The removal is primarily caused by adsorption to the sludge.
	Propiconazole	Propiconazole is not removed in biological treatment plants, and is discharged with the outlet water.
	Carbendazim	A removal of 37 % of carbendazim has been measured through a biological treatment plant. The removal is mainly caused by sorption to the sludge.
Plant growth regulators	Daminozide	17 % removal has been measured

Conclusion and perspectivation

Based on the literature survey it is concluded that knowledge on the fate of pesticides in biological treatment plants is sparse. The few available investigations point towards a poor removal of the pesticides (<50 %) with frequent examples of the pesticides passing directly through the treatment plant or ending up in the sewage sludge. This may lead to exposure of recipients if the wastewater from the greenhouses is discharged to the public sewer, either as treated wastewater or bound to the wastewater sludge.

Several countries in Europe focus on how to treat household wastewater and problematic wastewater in a better and more environmentally efficient way. Some countries extend the treatment plants with an advanced extra phase (e.g. ozone and active carbon), whilst other countries focus on treatment at the source of wastewater. Treatment at the source can be e.g. pre-treatment before discharge to public sewer or total treatment before discharge to recipient.

1. Indledning

Pesticider er oftest kunstigt fremstillede stoffer, som ikke forekommer naturligt i miljøet. Da pesticider potentielt kan have utilsigtede skadevirkninger på dyr, mennesker og planter, er de som udgangspunkt uønskede i miljøet. Der har igennem tiden været et større miljømæssigt fokus på anvendelse af pesticider på friland, i forhold til væksthusegartnerier – da væksthuse generelt, jf. Pesticidforordningen (1107/2009/EF), anses for at være lukkede systemer.

Undersøgelser foretaget af Odense Kommune i 2011-2014 (Gartner Tidende, 2015) og GartneriRådgivningen i 2014-2015 (GartneriRådgivningen, 2015) peger dog på, at væksthuse i mange tilfælde ikke er lukkede systemer, da der blandt andet er fundet forhøjede mængder pesticider og gødningsstoffer i drænvand og vandløb nær gartnerier.

Der skal findes en løsning på, hvordan udledninger fra anvendelsen af pesticider i væksthuse kan håndteres på en miljømæssigt forsvarlig måde. Desuden er der behov for rådgivning til kommunerne om håndtering af spildevand fra produktionen i væksthuse. En af løsningerne kan være at lede spildevand fra væksthuses returkar til et spildevandsrensningsanlæg. Inden dette eventuelt kan anbefales, skal det imidlertid afklares, i hvilket omfang pesticiderne nedbrydes i rensningsanlæggene, samt om der sker en ophobning af pesticiderne eller deres nedbrydningsprodukter i spildevandsslammet.

Dette projekt er igangsat af Miljøstyrelsen for at få en sammenstilling af den eksisterende viden om pesticiders skæbne i biologiske rensningsanlæg. Sammenstillingen baseres på den eksisterende internationale litteratur om emnet. Ved skæbne forstås, i hvilket omfang pesticiderne fjernes fra vandfasen, og i hvilket omfang de pågældende stoffer bindes til slammet eller nedbrydes. For aktivstoffer, der helt eller delvis nedbrydes ved rensningsprocessen, ønskes det belyst, i hvilket omfang der dannes metabolitter eller sker en fuldstændig mineralisering.

Det er ikke indenfor rammerne af opgaven at vurdere:

1. Hvorvidt pesticiderne i spildevand fra væksthuse kan påvirke de biologiske processer i rensningsanlæggene negativt (dette fordi Miljøstyrelsen på baggrund af EU-vurderingen af aktivstofferne har vurderet, at der ikke kan ske nogen væsentlig negativ påvirkning af de biologiske processer).
2. Hvorvidt pesticider, og deres eventuelle nedbrydningsprodukter, i spildevandsslam og udløbsspildevand fra rensningsanlæggene kan udgøre en risiko for miljøet.

Projektets formål er derfor udelukkende at belyse hvilken grad af fjernelse og hvilke restkoncentrationer, der kan forventes for pesticider i forbindelse med biologisk spildevandsrensning. Dette vil forbedre Miljøstyrelsens grundlag til at vurdere, hvorvidt spildevand fra væksthusegartnerier med et indhold af pesticider kan udledes til kloaksystemer, der er tilsluttet biologiske rensningsanlæg. Projektet skal bl.a. bruges til at afklare, hvorvidt der i forbindelse med godkendelse af pesticider til brug i væksthuse kunne være behov for at foretage en risikovurdering for udledning via spildevand.

1.1 Metode

Litteraturundersøgelsen omfatter en grundig gennemgang af litteratur om pesticiders skæbne igennem konventionelle biologiske rensningsanlæg (se definition under afsnit 2.1), med speci-

fik fokus på de pesticider, som er godkendt til anvendelse i væksthuse i Danmark, samt andre pesticider som er fundet i returkar i danske væksthuse. Under Bilag 1 er vist en oversigt over de pesticider, som er godkendt til anvendelse i væksthuse i Danmark i 2016. De pesticider, som er markeret med "fed", er af Miljøstyrelsen vurderet som de vigtigste og mest anvendte. I litteraturundersøgelsen har der været et ekstra fokus på disse stoffer.

Der er taget udgangspunkt i Rambølls artikelbibliotek indenfor området. For at sikre, at al relevant litteratur er medtaget, er der i litteraturundersøgelsen desuden anvendt følgende litteraturdatabaser:

- Web of Science
- Search Analyzer
- Sciencedirect
- Google Scholar

Derudover er der undersøgt relevant litteratur fra fagspecifikke rapporter fra forskningsinstitutioner og myndigheder samt gjort brug af "Research gate" til at finde artikler og gruppediskussioner om emnet.

Der er under litteraturundersøgelsen fundet meget litteratur indenfor området, men kun den mest relevante litteratur, set i forhold til udarbejdelse af denne rapport, er medtaget under referencelisten i Kapitel 5. Der er i alt udvalgt 45 referencer, som for overskuelighedens skyld er inddelt i primære og sekundære referencer, alt efter hvor relevant og anvendt referencen har været. Der er i alt 18 primære og 27 sekundære referencer.

1.2 Læsevejledning

Litteraturundersøgelsen er præsenteret i rapportens Kapitel 3 "Pesticiders skæbne i biologiske rensningsanlæg". Her er der først givet en præsentation af den overordnede litteratur omkring pesticiders skæbne, herefter er der i de enkelte underafsnit (afsnit 3.1, 3.2, 3.3 og 3.4) givet en uddybende præsentation af den litteratur, der er fundet for:

- Pesticider, som er godkendt til anvendelse i væksthuse i Danmark (afsnit 3.X.1).
- Pesticider, som ikke er godkendt til anvendelse i væksthuse i Danmark, men som er fundet i returkar (GartneriRådgivningen, 2015) (afsnit 3.X.2).

I de enkelte underafsnit (3.X.X) er der for udvalgte pesticider et lille tekstafsnit, som er bygget op omkring en tabel (tabellen er et udsnit af tabellerne i Bilag 2, som så vidt muligt er lavet på baggrund af PPDBs database (PPDB database)). Tekstafnittet inden tabellen er udelukkende baseret på den teoretiske viden – og hvilken skæbne, man kan forvente ud fra den teoretiske viden. Teksten efter tabellen beskriver den praktiske viden, der er fundet i litteraturen ved fx fuldskalatest på konventionelle biologiske rensningsanlæg.

2. Baggrundsviden

Indløbsspildevand til et rensningsanlæg vil være en blanding af husholdningsspildevand, regnvand og industrispildevand. Hvor meget regnvand, der tilledes renseanlægget, afhænger af hvor meget af kloakken, der er henholdsvis fælles- eller separatkloakeret.

Regnvand kan fx indeholde pesticider, der anvendes i private haver og på landbrugsjorden, mens husholdningsspildevand fx kan indeholde pesticider, der indtages igennem kosten og efterfølgende udskilles med urinen. Hertil skal det nævnes, at enkelte aktivstoffer er godkendt til anvendelse som både pesticider og biocider, hvorfor deres tilstedeværelse kan være forårsaget af anvendelse af biocider.

Koncentrationen af pesticider i indløbsspildevand kan variere meget, da den påvirkes af årstiden og regnmængden, fordi bestemte pesticider anvendes på bestemte tidspunkter af året, samtidig med at regnvejr fortynder indløbskoncentrationen i rensningsanlægget. I Schweiz er der konstateret en konstant tilførsel af flere pesticider under tørvejr, hvilket tyder på husstandsbrug, da landbrugsrelaterede pesticider primært tilledes med regnvand.

Bortset fra max koncentrationsniveauer på flere µg/l for enkelte pesticider (4 µg/l aminomethyl, 4,2 µg/l diazinon og 2 µg/l simazin) ved særlige hændelser, er den gennemsnitlige indløbskoncentration for de enkelte pesticider normalt <1 µg/l, mens den gennemsnitlige udløbskoncentration for de enkelte pesticider ligger mellem 0,005-0,3 µg/l (Margot et al., 2015) og (Köck-Schulmeyer et al., 2013).

2.1 Biologiske rensningsanlæg

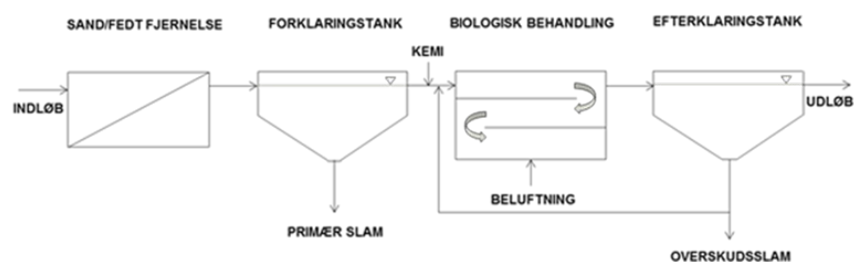
Biologiske rensningsanlæg er en bred betegnelse for rensningsanlæg, som har en form for biologisk rensning. Der findes flere forskellige typer af biologiske rensningsanlæg, hvor der i denne rapport udelukkende ses på konventionelle biologiske rensningsanlæg, som ud over biologisk rensning også har mekanisk rensning, nitrifikation, denitrifikation, kemisk rensning og evt. efterpolering med filtrering. I henhold til punktkilderrapporten (Punktkilder, 2017) kaldes disse rensningsanlæg avancerede renseanlæg/rensningsanlæg med tertiær rensning¹. I 2015 blev 93,3 % af landets spildevand rensset igennem et avanceret rensningsanlæg med tertiær rensning. I det efterfølgende dækker "konventionelle biologiske rensningsanlæg" over MBND(K)/MBND(K)F avancerede rensningsanlæg med tertiær rensning.

De konventionelle biologiske rensningsanlæg (se Figur 1) er designet til, og yderst effektive til, at rense spildevand for almindelige indholdsstoffer som ristestof, fedt, sand, suspenderet stof, let nedbrydeligt organisk stof samt en vis andel næringsstoffer som fosfor og kvælstof. Overordnet kan konventionelle biologiske rensningsanlæg deles op i to behandlingstrin.

Det første behandlingstrin består som udgangspunkt af to renssetrin. I det første renssetrin fjernes sand og fedt fra spildevandet. I det andet renssetrin fjernes spildevandets suspenderede stof som spildevandsslam. Dette slam kaldes "primær slam" og har ikke været igennem rensningsanlæggets biologiske processer.

¹ Betegnes MBND(K) eller MBND(K)F

Det andet behandlingstrin består som udgangspunkt af to rensetrin. I det første rensetrin sker den kemiske og biologiske behandling af spildevandet, hvor fosfor fældes, kvælstof fjernes, og let nedbrydelige stoffer omdannes. I det andet rensetrin fjernes "overskudsslam". Dette slam kaldes også for "biologisk slam" og har været igennem rensningsanlæggets biologiske processer.



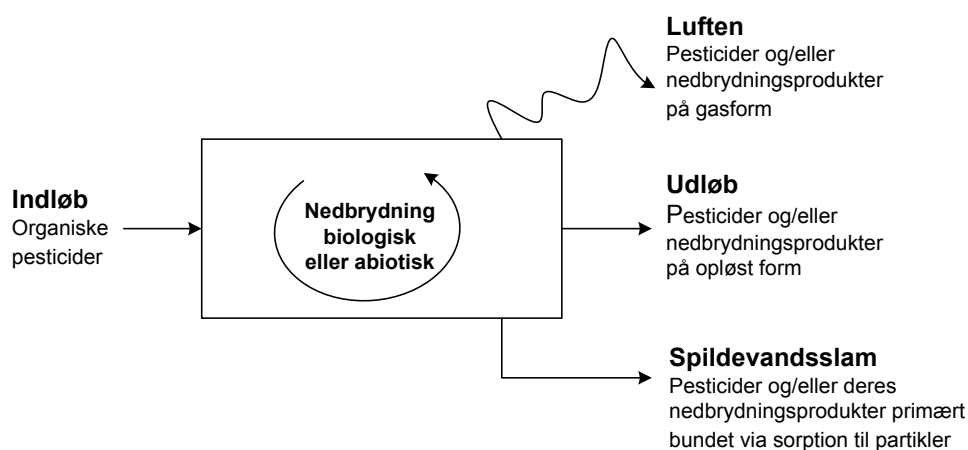
Figur 1 – Konventionelle biologiske rensningsanlæg

2.2 Fjernelse af pesticider i biologiske rensningsanlæg

I hvilket omfang og hvordan et pesticid fjernes igennem et rensningsanlæg, er som udgangspunkt bestemt af pesticidets kemiske og fysiske egenskaber samt af rensningsanlæggets fysiske, kemiske og biologiske processer.

Igennem et konventionelt biologisk rensningsanlæg vil alle organiske stoffer (se Figur 2), også organiske pesticider, kunne fjernes fra spildevandet ved:

- biologisk nedbrydning (helt eller delvist)
- sorption til partikler
- fordampning
- abiotisk nedbrydning (fotolytisk og hydrolytisk)



Figur 2 – Fjernelse af organiske pesticider igennem biologiske rensningsanlæg

Ved nedbrydning (biologisk eller abiotisk) omdannes stoffet til et andet stof/stoffer (nedbrydningsprodukt) eller nedbrydes via en komplet mineralisering til vand, CO₂ og uorganiske restprodukter (fx næringsstoffer). Ved sorption bindes stoffet til partikler i det suspenderede stof og fjernes med spildevandsslammet. Ved fordampning overgår stoffet til gasform og bobler ud af spildevandet. Biologisk nedbrydning og sorption til partikler er de mest almindelige måder til fjernelse af organisk stof i de konventionelle biologiske rensningsanlæg, mens fordampning eller abiotisk nedbrydning er mere sjældent. De organiske stoffer, som ikke fjernes med spildevandsslammet eller nedbrydes i rensningsanlægget, vil blive udledt med udløbsspildevandet til recipienten.

Ved sorption til partikler ender pesticiderne i spildevandsslammet. Det er meget forskelligt fra rensningsanlæg til rensningsanlæg, hvordan de efterbehandler deres slam, og hvordan slammet anvendes efterfølgende. De seneste opgørelser viser, at mellem 70-80 % af det danske spildevandsslam anvendes til landbrugsformål (Affaldsstatistik, 2014), mens det resterende går til forbrænding eller deponi. Efterbehandling af slam inden anvendelse til jordbrugsformål er meget forskellig – men de mest almindelige behandlingsmåder er energiudnyttelse i rådnetanke, kompostering, kalkstabilisering, tørring og slammineralisering. Pesticiders skæbne i spildevandsslammet afhænger meget af, hvilken efterbehandling spildevandsslammet udsættes for. Flere studier har vist, at miljøfremmede stoffer oftest nedbrydes mere effektivt under aerobe behandlinger (fx kompostering) frem for anaerob behandling (fx rådnetanke) (Bondarenko og Gan, 2004), (Tuxen et al., 2006) og (Luo et al., 2014).

Den biologiske nedbrydningseffekt kan være forskellig fra rensningsanlæg til rensningsanlæg. Dette skyldes hovedsageligt, at bakteriepopulationen i de enkelte rensningsanlæg afhænger af den spildevandssammensætning, som rensningsanlæggene modtager – og der kan derfor være konventionelle biologiske rensningsanlæg, som afviger fra "almindelige" konventionelle biologiske rensningsanlæg. Aalborg Universitet har de seneste år undersøgt biologien i mange danske rensningsanlæg og fundet, at deres biologi kan være forskellig (McIlroy et al., 2015). Eksempelvis har Fredericia Centralrensningsanlæg en bakteriesammensætning, som minder mere om et industrirensningsanlæg end et konventionelt biologisk rensningsanlæg, fordi en stor del af deres indløbsspildevand er industrispildevand fra fx Carlsberg, Arla og Shell.

Når der laves massebalancer over pesticider og andre mikroforurenende stoffers skæbne i fuldskalatest på konventionelle biologiske rensningsanlæg, måles der ofte højere koncentrationer i udløbsspildevandet end i indløbsspildevandet, hvorfor fjernelseseffektiviteten bliver negativ. Der kan være flere årsager til dette, og en af de helt basale er afvigelser i analysemetoden forårsaget af baggrundskoncentrationer, forkert prøvetagning og/eller prøvekonservering (Ort et al., 2010). Hertil kommer, at der under rensningen kan ske hydrolyse af pesticider, desorption af partikler, eller at konjugerede pesticider og/eller metabolitter vender tilbage til deres oprindelige form (Köck-Schulmeyer et al. 2013). Eksempelvis kan insekticidet endosulfan (organisk chlorforbindelse som har været forbudt i EU siden 2006) metaboliseres i mennesker til endosulfan sulfat og udskilles med urinen, hvorefter der igennem rensningsanlægget kan ske en dekonjugering af sulfat (Fujioka og Casida, 2007).

2.3 Teoretisk vurdering af pesticidernes skæbne

Ud fra organiske pesticiders kemiske og fysiske egenskaber er det muligt at give en teoretisk vurdering af hvilken skæbne, man kan forvente for det pågældende pesticid igennem et konventionelt biologisk rensningsanlæg.

De vigtigste fysiske og kemiske egenskaber ved vurdering af et organiske stofs mulige skæbne igennem et rensningsanlæg er:

- Bionedbrydelighed (let eller svært omsætteligt)
- Octanol-vand fordelingsforholdet, K_{ow} (opgives ofte som $\log K_{ow}$)
- Organisk kulstof-vand fordelingskoefficient, K_{oc}
- Vandopløselighed

Stoffer med høj **bionedbrydelighed** vil med stor sandsynlighed blive nedbrudt biologisk igennem rensningsanlægget, hvis de rette redoxforhold er til stede. Hvorvidt stoffet bliver nedbrudt afhænger også af halveringstiden i forhold til opholdstiden i rensningsanlægget, (som oftest er omkring 1 dag). Afhængig af stoffets egenskaber og rensningsanlæggets forhold vil nedbrydningen ikke nødvendigvis forløbe til ende, og der kan dannes nedbrydningsprodukter, der i nogle tilfælde kan være mere problematiske end udgangsstoffet fx mere persistente.

K_{ow} siger noget om, hvor opløseligt et stof er i vand i forhold til et upolært opløsningsmiddel som octanol, og anvendes ofte til at vurdere et organisk stofs binding (adsorption) til et fast stof (som fx partikler og spildevandsslam). En tommelfingerregel for anvendelse af K_{ow} til vurdering af sorption er (PPDB database):

$\log K_{ow} < 2,7$ indikerer lavt sorptionspotentiale
 $\log K_{ow} 2,7 - 3$ indikerer moderat sorptionspotentiale
 $\log K_{ow} > 3$ indikerer højt sorptionspotentiale

K_{oc} siger noget om et stofs fordeling mellem organisk kulstof og vand og anvendes ofte til at forudsige et organisk stofs skæbne i jorden, da sorptionen af stoffet korrelerer med indholdet af organisk kulstof. En tommelfingerregel for anvendelse af K_{oc} til vurdering af sorption er:

$K_{oc} < 200$ indikerer lavt sorptionspotentiale
 $K_{oc} 200-2.000$ indikerer moderat sorptionspotentiale
 $K_{oc} > 2.000$ indikerer højt sorptionspotentiale

K_{oc} anvendes primært til at forudsige et organisk stofs skæbne i jord, men både K_{ow} og K_{oc} kan anvendes til at forudsige et organisk stofs skæbne i et konventionelt biologisk rensningsanlæg, da $\log K_{ow}$ og K_{oc} udviser stor lineær sammenhæng, når de måles i forbindelse med skæbne i konventionelle biologiske rensningsanlæg.

Vandopløselighed fortæller, hvorvidt et stof er tilbøjeligt til at være på opløst eller uopløst form i spildevandet. Uopløst stof kan fjernes med spildevandsslammet, hvilket eksempelvis er gældende for det uorganiske pesticid ferrifosfat. Opløst stof kan nedbrydes biologisk eller passere direkte igennem rensningsanlægget og udledes med udløbsspildevandet.

Organiske pesticiders vandopløselighed ($v/20^{\circ}\text{C}$) defineres ved (PPDB database):

0-50 mg/l indikerer lav vandopløselighed
50-500 mg/l indikerer moderat vandopløselighed
>500 mg/l indikerer høj vandopløselighed

Ud fra de enkelte pesticiders opløselighed i vand og deres log K_{ow} værdi er det muligt at give en teoretisk vurdering af, hvorvidt pesticidet vil være tilbøjeligt til at være på opløst form eller bindes til partiklerne i spildevandet og udskilles med spildevandsslammet. Denne teoretiske vurdering siger dog ikke noget om i hvilken omfang, pesticidet nedbrydes biologisk. Dette afhænger af stoffets bionedbrydelighed.

- Høj vandopløselighed (>500 mg/l) og log $K_{ow} < 3$; stoffet findes sandsynligt i udløbet.
- Lav vandopløselighed (<50 mg/l) og log $K_{ow} > 3$; stoffet findes sandsynligt i spildevandsslammet.

Det er vigtigt at være opmærksom på, at de organiske pesticiders kemiske og fysiske egenskaber kun kan bruges som en indikation og som supplement til praktiske test så som fuldskala-forsøg, da teori og praksis ikke altid følges ad.

3. Pesticiders skæbne i biologiske rensningsanlæg

Der findes meget litteratur om mikroforurenende stoffers skæbne igennem et konventionelt biologisk rensningsanlæg, men kun begrænset litteratur om pesticiders skæbne. Dette skyldes til dels, at pesticider ikke anses som stoffer, der vedrører et rensningsanlæg, men stoffer der tilføres recipienter uden om rensningsanlæg, da de kan forurene overfladevand og grundvand ved diffus afstrømning fra landbrugsarealer (Köck-Schulmeyer et al., 2013).

Campo et al., 2013 har tidligere vist, at de organiske stoffers forskellige fysisk-kemiske egenskaber ikke har vist nogen sammenhæng med den fjernelseseffektivitet, der er målt igennem konventionelle biologiske rensningsanlæg. Hvilket er i overensstemmelse med de resultater, der er rapporteret af Köck-Schulmeyer et al. 2013. Det er derfor vigtigt, at man ikke blot ser på de fysiske og kemiske egenskaber, men laver specifikke laboratorie- og fuldskalatest for at undersøge de enkelte pesticiders skæbne.

De fleste af de undersøgelser, der er udført omkring pesticider, er laboratorietests, hvor fx effektiviteten af forskellige adsorbenter til fjernelse af pesticider fra spildevand er undersøgt. Kun meget få undersøgelser er gennemført som fuldskalatest på konventionelle biologiske rensningsanlæg (Kahle et al., 2008; Morasch et al., 2010; Ormad et al., 2008; Pitarch et al., 2010; Singer et al., 2010; Stamatis et al., 2010; Teijon et al., 2010; Wittmer et al., 2010, Köck-Schulmeyer et al., 2013). De fleste af resultaterne viser en utilstrækkelig fjernelse af pesticider i de konventionelle biologiske rensningsanlæg (Pitarch et al., 2010; Stamatis et al., 2010), hvor der er stor variation i, hvor effektivt pesticiderne fjernes i rensningsanlæggene med en gennemsnitlig fjernelsesgrad på <50 % (Campo et al., 2013; Köck-Schulmeyer et al., 2013), og hvor der ofte ses samme pesticidkoncentration i ind- og udløbsspildevandet (Margot et al., 2015).

Et af studierne (Loos et al., 2013) omhandler en monitoring af forekomsten af organiske mikroforurenende stoffer i 90 udløbsprøver fra konventionelle biologiske rensningsanlæg i hele Europa (Østrig, Belgien, Tjekkiet, Cypern, Finland, Frankrig, Tyskland, Grækenland, Ungarn, Irland, Italien, Litauen, Holland, Portugal, Slovenien, Spanien, Sverige og Schweiz). Denne undersøgelse er den største af sin art, som er udført i EU-regi, og har resulteret i et omfattende datasæt på mange "nye" stoffer (fx lægemiddelstoffer, produkter til personlig pleje og pesticider), som hidtil kun har været undersøgt lokalt. Resultatet af undersøgelsen viser, at 80 % af de analyserede mikroforurenende stoffer, inklusiv pesticiderne, findes i udløbsspildevand fra rensningsanlæggene, hvormed det kan konkluderes at mange af stofferne passerer igennem de konventionelle rensningsanlæg. Flere europæiske lande (Schweiz, Tyskland og Holland) drøfter, om de konventionelle biologiske rensningsanlæg bør opgraderes med et ekstra renses trin (avanceret efterpolering). Sådanne avancerede efterbehandlingstrin kan fx være ozon og aktiv kul (STOWA, 2015).

En anden undersøgelse, som er lavet nogle år senere, har monitoreret fire europæiske konventionelle biologiske rensningsanlæg i 3,5 måned (Berset et al., 2016). Tre af rensningsanlæggene er landbrugsmæssigt domineret, mens det fjerde ligger i et byområde. I udløbsspildevandet fra alle 4 rensningsanlæg blev påvist 46 pesticider. Det største antal af pesticider blev fundet i udløbet fra de rensningsanlæg, der havde landbrugsdomineret opland. De pesticider, der blev fundet oftest og i højeste koncentrationer i udløbsspildevandet, var azoxystrobin, flufenacet, linuron, metamitron, methomyl, metribuzin, propamocarb, spiroxamin, og terbuthylazin. Derudover blev yderligere ni pesticider fundet i mindre omfang i udløbsspildevandet fra rensningsanlæggene (napropamid, pyrimethanil, fenamidon, lenacil, dimethenamid, boscalid, dinoseb, fludioxonil, og penconazol).

Der er gennemført fuldskalatest for udvalgte pesticiders (og andre mikroforurenende stoffers) skæbne i konventionelle biologiske rensningsanlæg, hvor deres forekomst og fjernelse igennem rensningsanlægget er undersøgt. Fælles for disse pesticider er, at de som udgangspunkt ikke p.t. er godkendt til anvendelse i væksthuse i Danmark. Resultaterne tyder på, at der generelt er dårlige fjernelsesgrader af pesticiderne fra vandfasen:

- Morasch et al. (2010) undersøgte forekomst og fjernelse af 58 mikroforurenende stoffer (herunder forskellige pesticider, blandt andet atrazin, diuron, isoproturon, mecoprop og diazinon) på et konventionelt biologisk rensningsanlæg. Der blev fundet fjernelsesgrader på mellem 70-98 % for nogle pesticiders vedkommende (chloridazon og tebufenozid), mens andre pesticider havde en lavere fjernelsesgrad (carbendazim, diazinon og terbutryn) eller ingen fjernelsesgrad (atrazin, mecoprop og propiconazol).
- Singer et al. (2010) evaluerede fjernelsen af adskillige pesticider (herunder diazinon, diuron, atrazin, desethylatrazin, terbuthylazin, isoproturon og mecoprop) i et konventionelt biologisk rensningsanlæg med sandfiltrering og fandt for næsten alle undersøgte pesticider, at fjernelsesgraden lå under 50 %. For mecoprop blev der observeret en negativ fjernelsesgrad.
- Endnu dårligere fjernelsesgrader blev observeret af Kahle et al. (2008) for de azole fungicider, propiconazol og tebuconazol, i forskellige konventionelle schweiziske biologiske rensningsanlæg med sandfiltrering. Her passerede de målte pesticider stort set upåvirket igennem rensningsanlæggene.
- Adskillige artikler omkring forekomst og fjernelse af pesticider i konventionelle biologiske rensningsanlæg antyder ligeledes en lav fjernelsesgrad samt en høj variation i fjernelsesgraderne, idet de målte koncentrationer i det afledte spildevand ofte er højere end indløbskoncentrationerne (Campo et al., 2013, Köck-Schulmeyer et al., 2013). Den ene af de to undersøgelser omfatter en spansk undersøgelse fra 2010-2011, som har undersøgt 40 pesticider i indløbet, udløbet og i det tørrede spildevandsslam fra 16 konventionelle spanske biologiske rensningsanlæg ved floderne Ebro, Guadalquivir, Jucar og Llobregat. Blandt de undersøgte pesticider er insekticiderne imidacloprid og pyriproxyfen, samt fungicidet imazalil (Campo et al., 2013), som er beskrevet nærmere i de efterfølgende afsnit.
- En anden undersøgelse (Stamatis et al. 2010) har undersøgt, hvor effektivt fungiciderne pyrimethanil, cyproconazol, penconazol, tebuconazol og triadimefon fjernes i konventionelle biologiske rensningsanlæg med sandfiltrering og klorering i Grækenland. Alle de undersøgte fungicider, undtagen triadimefon, viste relativt lave fjernelseseffektiviteter. Resultater for pyrimethanil er beskrevet nærmere i de efterfølgende afsnit.

Generelt savnes viden om pesticiders skæbne i konventionelle biologiske rensningsanlæg. De få tilgængelige undersøgelser, der eksisterer, tyder på dårlig fjernelse og understreger behovet for flere fuldskalaundersøgelser.

I de efterfølgende afsnit gives en beskrivelse af den litteratur, det har været muligt at finde om skæbnen igennem et konventionelt biologisk rensningsanlæg for de pesticider, som er godkendt til anvendelse i væksthuse i Danmark samt for de pesticider, som ikke er godkendt til anvendelse i væksthuse i Danmark, men fundet i returkar (GartneriRådgivningen, 2015).

3.1 Insekticider

Der findes overordnet set 3 typer af insekticider – naturlige (fremstilles af planter), uorganiske og organiske. Organiske insekticider kan fremstilles syntetisk og er inddelt i kemiske familiegupper. De største kemiske familiegupper er; organiske klorider, organofosfater, carbamater, pyrethroider og neonicotinoider.

3.1.1 Godkendt til anvendelse i væksthuse

I Tabel 1 ses listen over insekticider (aktivstoffer), der er godkendt til anvendelse i væksthuse i Danmark i 2016. De aktivstoffer der, af Miljøstyrelsen, er vurderet som de vigtigste og mest anvendte, er markeret med fed. De af insekticiderne, som er fundet omtalt i litteraturen, er præsenteret yderligere efter tabellen.

Tabel 1 – Oversigt over insekticider godkendt til anvendelse i væksthuse

Aktivstof navn	Kemisk familie	Godkendt til	
		Væksthuse	Væksthuse og friland
Abamectin	Avermectiner	X	
Acetamiprid	Neonicotinoider		X
Alpha-cypermethrin	Pyrethroider		X
Azadirachtin	Limonoide		X
Bifenazate			X
Cypermethrin	Pyrethroider		X
Fenpyroximat	Pyrazolium		X
Fonicamid	Flonicamider		X
Hexythiazox	Carboxamide		X
Imidacloprid	Neonicotinoider		X
Indoxacarb	Oxadiazine		X
Kaliumoleat			X
Lambda-cyhalothrin	Pyrethroider		X
Milbemectin			X
Pirimicarb	Carbamater		X
Pymetrozin	Pyridine		X
Pyrethin I + II			X
Pyriproxyfen	Pyriproxyfener	X	
Spinosad	Spinosyner	X	
Spirotetramat	Tetramic syre derivat		X
Thiacloprid	Neonicotinoider		X

Neonicotinoider (samt flonicamid og pirimicarb) udviser generelt høj opløselighed i vand og har lange halveringstider i jord og vand, hvor de er resistente overfor hydrolyse (ved neutral/sur pH og/eller under anaerobe forhold) – hvilket vil sige, at de er svært nedbrydelige (Morrisset al., 2015).

En amerikansk undersøgelse (Sadaria et al., 2016) har undersøgt massebalancen for seks højvolumen neonicotinoide (imidacloprid, acetamiprid, clothianidin, thiamethoxam, thiacloprid og dinotefuran) igennem 13 konventionelle biologiske rensningsanlæg. Undersøgelsen viste en ubetydelig fjernelse af imidacloprid og begrænset fjernelse af acetamiprid og dets nedbrydningsprodukt, acetamiprid-32 N-desmethyl. Clothianidin blev kun fundet sporadisk. Undersøgelsen er den første af sin slags og den første landsdækkende rekognosceringsundersøgelse i USA, som identificerede imidacloprid, acetamiprid, og clothianidin som ikke-nedbrydelige stoffer, der passerer direkte igennem konventionelle biologiske rensningsanlæg og udledes med udløbsspildevandet. Undersøgelsen viste desuden en ubetydelig sorption af de undersøgte neonicotinoide og deres nedbrydningsprodukter til spildevandsslammet.

Acetamiprid

Acetamiprid tilhører den kemiske familie "Neonicotinoide". I forhold til vandorganismer har stoffet faresætningerne H400 "Meget giftig for vandlevende organismer" og H410 "Meget giftig med langvarige virkninger for vandlevende organismer".

Stoffet har en høj vandopløselighed og en lav log K_{ow} og vil derfor med stor sandsynlighed være på opløst form og dermed findes i udløbet, hvis det ikke nedbrydes i rensningsanlægget.

Opløselighed i vand ved 20°C (mg/L)	Log K _{ow} pH 7	Teoretisk mulig skæbne	Praktisk skæbne
2.950	0,8	Udløb	Stoffet og dets nedbrydningsprodukt, acetamiprid-N-desmethyl, er svært nedbrydelige og fjernes kun begrænset igennem rensningsanlæg (ca. 18 % tilsammen). Ikke nedbrudt stof og nedbrydningsproduktet ender i udløbet.

Den tidligere nævnte amerikanske undersøgelse (Sadaria et al., 2016) har vist, at acetamiprid og dets nedbrydningsprodukt, acetamiprid-N-desmethyl, er svært nedbrydeligt. Den amerikanske undersøgelse har desuden vist en begrænset fjernelse igennem et konventionelt biologisk rensningsanlæg. Ikke nedbrudt stof og nedbrydningsprodukt ender i udløbet.

Massebalancen i den amerikanske undersøgelse har vist, at indløbsspildevandets koncentration af acetamiprid opnår en reduktion på 55 % igennem rensningsanlægget, men da størstedelen (37 ± 4 %) nedbrydes til nedbrydningsprodukt acetamiprid-N-desmethyl, som er svært nedbrydeligt, er den samlede reduktion igennem rensningsanlægget kun på 18 ± 4 %.

Imidacloprid

Imidacloprid tilhører den kemiske familie "Neonicotinoide". I forhold til vandorganismer har stoffet faresætningerne H400 "Meget giftig for vandlevende organismer" og H410 "Meget giftig med langvarige virkninger for vandlevende organismer".

Stoffet har en høj vandopløselighed og en lav log K_{ow} og vil derfor med stor sandsynlighed være på opløst form og dermed findes i udløbet, hvis det ikke nedbrydes i rensningsanlægget.

Opløselighed i vand ved 20°C (mg/L)	Log K _{ow} pH 7	Teoretisk mulig skæbne	Praktisk skæbne
610	0,57	Udløb	Stoffet er svært nedbrydeligt og nedbrydes kun begrænset igennem rensningsanlægget. Ikke nedbrudt stof ender i udløbet.

Den tidligere nævnte amerikanske undersøgelse (Sadaria et al., 2016) har vist, at imidacloprid er svært nedbrydeligt, har en ubetydelig fjernelse igennem et konventionelt biologisk rensningsanlæg, og at ikke nedbrudt stof ender i udløbet.

Den tidligere nævnte spanske undersøgelse har påvist imidacloprid i både indløbs- og udløbsprøver i koncentrationer fra 1.4-165.7 ng/l. Der ses ingen fjernelse fra vandfasen, da fjernelsen rangerer fra 0 til -2.175 %. Der er ikke målt imidacloprid i det tørrede spildevandsslam (Campo et al., 2013).

I Beijing, Kina blev imidacloprid påvist i indløbet og udløbet fra rensningsanlæg i koncentrationer på henholdsvis 45-100 ng/l (indløb) og 45-106 ng/l (udløb) (Qi et al, 2015).

Pyriproxyfen

Pyriproxyfen tilhører den kemiske familie "Pyriproxyfener". I forhold til vandorganismer har stoffet faresætningerne H400 "Meget giftig for vandlevende organismer" og H410 "Meget giftig med langvarige virkninger for vandlevende organismer".

Stoffet har en lav vandopløselighed og en høj log K_{ow}, og stoffet vil derfor med stor sandsynlighed bindes til partiklerne og udskilles med spildevandsslammet.

Opløselighed i vand ved 20°C (mg/L)	Log K _{ow} pH 7	Teoretisk mulig skæbne	Praktisk skæbne
0,37	5,37	Slam	< 25 % fjernes. Ikke fjernet stof udledes med spildevandet.

Selv om teorien siger, at pyriproxyfen med stor sandsynlighed vil bindes til spildevandsslammet, har den spanske undersøgelse (Campo et al., 2013) påvist en fjernelseeffektivitet fra vandfasen på mellem -290 og 25 % i de 16 undersøgte konventionelle biologiske rensesanlæg. Stoffet blev fundet i udløbet fra alle 16 rensningsanlæg i koncentrationer mellem 10-90 ng/l, samt i det tørrede slam fra 8 af de 16 anlæg i koncentrationer på 8-90 ng/g TS.

3.1.2 Ikke godkendt til anvendelse i væksthuse

Dansk Gartneri har for nyligt fået undersøgt pesticidindholdet i returkar i væksthuse (Gartneri-Rådgivningen, 2015). Ud over godkendte insekticider er der fundet 9 insekticider, som ikke er godkendt til anvendelse i danske væksthuse. De 9 insekticider er vist i Tabel 2. De af insekticiderne, som er fundet omtalt i litteraturen, er præsenteret efter tabellen.

Tabel 2 – Oversigt over insekticider (ikke godkendt til anvendelse i væksthuse) fundet i 26 prøver fra returkar

Aktivstof navn	Gns af prøver (µg/l)	Antal prøver >0
Fipronil	3,10	1
Cyromazin	2,45	2
Endosulfan-sulfat	0,54	1
Malathion	0,42	2
Fipronil sulfid	0,17	1
Endosulfan I	0,17	1
Diazinon	0,12	1
Clothianidin/Thiamethoxam (total)	0,11	1
Prosulfocarb	0,09	1

Fipronil

Fipronil tilhører den kemiske familie phenylpyrazoler. I forhold til vandorganismer har stoffet faresætningerne H400 "Meget giftig for vandlevende organismer" og H410 "Meget giftig med langvarige virkninger for vandlevende organismer".

Stoffet har en lav vandopløselighed og en høj log K_{ow}, stoffet vil derfor med stor sandsynlighed bindes til partiklerne og udskilles med spildevandsslammet.

Opløselighed i vand ved 20°C (mg/L)	Log K _{ow} pH 7	Teoretisk mulig skæbne	Praktisk skæbne
3,78	3,75	Slam	Fipronil fjernes med <25 %, hvoraf 1 % ender i spildevandsslammets nedbrydning sker primært til andre nedbrydningsprodukter (primært fipronilsulfon). Ikke nedbrudt fipronil og dets nedbrydningsprodukter ender i udløbet.

I 2009 er der gennemført en enkelt undersøgelse om fipronils skæbne i konventionelle biologiske rensningsanlæg baseret på en massebalance. Resultatet viser en fjernelse fra vandfasen på 18 ± 22 % igennem rensningsanlægget (Heidler et al. 2009). Undersøgelsen fra 2009 er forbundet med stor usikkerhed, samtidig med at der ikke er taget højde for eventuelle nedbrydningsprodukter, hvilket er vigtigt for fipronils vedkommende, da en hel eller delvis fjernelse af fipronil ikke nødvendigvis betyder en reduktion af den samlede toksicitet fra fipronil-relaterede forbindelser. Dette skyldes, at en ufuldstændig omdannelse af fipronil er kendt for at resultere i nedbrydningsprodukter med tilsvarende eller højere toksicitet (Gunasekara et al., 2007).

Senere har Supowit et al. (2016) udført en indledende vurdering af fipronils og 4 af dens vigtigste nedbrydningsprodukters (sulfon, sulfid, amid og desulfiny) skæbne i fuldskala konventionelle biologiske rensningsanlæg. Vurderingen tyder på, at konventionelle biologiske rensningsanlæg er ineffektive til at nedbryde fipronil, og at der ved nedbrydning ses omdannelse til et af de fire nedbrydningsprodukter. Supowit et al. (2016) så en meget begrænset sorption af de fipronile forbindelser til spildevandsslammets (både til det primære og biologiske slam) trods høj log K_{ow}. Fipronil blev reduceret med 25 %, hvoraf 1 % er bundet til spildevandsslammets – men grundet at fipronil nedbrydes til andre nedbrydningsprodukter (primært fipronilsulfon), var den samlede fjernelse af fipronil-forbindelser ikke målbar.

3.2 Fungicider

3.2.1 Godkendt til anvendelse i væksthuse

I Tabel 3 ses listen over fungicider (aktivstoffer), der i 2016 er godkendt til anvendelse i væksthuse i Danmark. De aktivstoffer der, af Miljøstyrelsen, er vurderet som de vigtigste og mest anvendte, er markeret med fed og nærmere omtalt i de efterfølgende underafsnit. De af fungiciderne, som er fundet omtalt i litteraturen, er præsenteret efter tabellen.

Tabel 3 – Oversigt over fungicider godkendt til anvendelse i væksthuse

Aktivstof navn	Kemisk familie	Godkendt til	
		Væksthus	Væksthus og friland
Azoxystrobin	Methoxy-acrylater		X
Boscalid	Pyridine-carboxamider		X
Cyprodinil	Aniline-pyrimidiner		X
Difenoconazol	Triazoler		X
Dimetomorph			X
Fenhexamid	Hydroxyanilider		X
Fenpyrazamin	Amino-pyrazolinoner	X	
Fludioxonil			X
Fosetyl-Al	Ethyl fosphonater		X
Imazalil	Imidazoler		X
Kresoxim-methyl	Oximino-acetater		X
Laminarin			X
Mancozeb			X
Mandipropamid			X
Metrafenon	Benzophenoner		X

Propamocarb	Carbamater		X
Prothioconazol	Triazoler		X
Pyraclostrobin	Methoxy-carbamater		X
Pyrimethanil	Aniline-pyrimidiner		X
Svovl			X
Tolclofos-methyl	Aromatic hydrocarboner		X

Imazalil

Imazalil tilhører den kemiske familie "Imidazoler". I forhold til vandorganismer har stoffet faresætningen H410 "Meget giftig med langvarige virkninger for vandlevende organismer".

Stoffet har en moderat vandopløselighed og en lav log K_{ow}. Stoffet vil derfor både kunne bindes til partiklerne og udskilles med spildevandsslammet, samt være på opløst form og dermed findes i udløbet, hvis det ikke nedbrydes i rensningsanlægget.

Opløselighed i vand ved 20°C (mg/L)	Log K _{ow} pH 7	Teoretisk mulig skæbne	Praktisk skæbne
184	2,56	Slam/udløb	Der ses op til 60 % fjernelse af imazalil, det vides ikke, om det nedbrydes eller bindes til spildevandsslammet.

Den tidligere nævnte spanske undersøgelse (Campo et al., 2013) har vist en fjernelseseffektivitet af imazalil på mellem -119 og 60 % igennem de 16 undersøgte konventionelle biologiske rensningsanlæg. Imazalil blev fundet i udløbsprøver i koncentrationer mellem 90-1.000 ng/l samt i det tørrede spildevandsslam fra alle 16 rensningsanlæg i koncentrationer mellem 0,1-1.000 ng/g TS.

Pyrimethanil

Pyrimethanil tilhører den kemiske gruppe "Anilino-pyrimidiner". I forhold til vandorganismer har stoffet faresætningen H411 "Giftig for vandlevende organismer, med langvarige virkninger".

Stoffet har en moderat vandopløselighed og en moderat log K_{ow}. Stoffet vil derfor både kunne bindes til partiklerne og udskilles med spildevandsslammet samt være på opløst form og dermed findes i udløbet, hvis det ikke nedbrydes i rensningsanlægget.

Opløselighed i vand ved 20°C (mg/L)	Log K _{ow} pH 7	Teoretisk mulig skæbne	Praktisk skæbne
121	2,84	Slam/udløb	Der er målt en fjernelsesgrad for pyrimethanil igennem biologiske rensningsanlæg på 31 %. Fjernelsen skyldes primært adsorption til slammet.

Ved en evt. nedbrydning vil pyrimethanil nedbrydes med dannelse af 2-amino-4,6-dimethylpyrimidin (EFSA, 2006).

En tidligere omtalt undersøgelse (Stamatis et al. 2010) har undersøgt, hvor effektivt pyrimethanil (og andre pesticider) fjernes i et konventionelt biologisk rensningsanlæg med sandfiltrering og klorering. Resultaterne viste, at pyrimethanil viste relativt lave gennemsnitlige fjernelsesgrader fra spildevandet efter den konventionelle biologiske behandling (31 %) og efter sandfiltrering og klorering (46 %).

3.2.2 Ikke godkendt til anvendelse i væksthuse

Ud over de godkendte fungicider, der er fundet i returkar, er der fundet 8 fungicider, som ikke er godkendt til anvendelse i væksthuse. De 8 fungicider er vist i Tabel 4. De af fungiciderne, som er fundet omtalt i litteraturen, er præsenteret efter tabellen.

Tabel 4 – Oversigt over fungicider (ikke godkendt til anvendelse i væksthuse) fundet i 26 prøver fra returkar

Aktivstof navn	Gns af prøver	Antal >0
Thiophanat (-ethyl)	74,48	3
Propiconazol	6,89	12
Chlorothalonil	0,64	3
Carbendazim (MBC) + Benomyl	0,50	13
Metalaxyl	0,27	2
Iprodion	0,15	1
Prochloraz	0,10	1
Prosulfocarb	0,09	1

Propiconazol

Propiconazol tilhører den kemiske familiegruppe "Triazoler". I forhold til vandorganismer har stoffet faresætningerne H400 "Meget giftig for vandlevende organismer" og H410 "Meget giftig med langvarige virkninger for vandlevende organismer".

Stoffet har en moderat vandopløselighed og en høj log K_{ow}. Stoffet vil derfor både kunne bindes til partiklerne og udskilles med spildevandsslammet samt være på opløst form og dermed findes i udløbet, hvis det ikke nedbrydes i rensningsanlægget.

Opløselighed i vand ved 20°C (mg/L)	Log K _{ow} pH 7	Teoretisk mulig skæbne	Praktisk skæbne
150	3,72	Slam/udløb	Propiconazol fjernes ikke i biologiske rensningsanlæg og udledes med udløbsspildevandet.

Fjernelse af propiconazol i konventionelle biologiske rensningsanlæg er tidligere undersøgt af Morasch et al. (2010) og Kahle et al. (2008). Begge forfattere rapporterer, at propiconazol passerede uændret igennem rensningsanlæggene.

Carbendazim

Carbendazim tilhører den kemiske familiegruppe "Benzimidazoler" og har været forbudt at anvende i Danmark siden 2011. I forhold til vandorganismer har stoffet faresætningerne H400 "Meget giftig for vandlevende organismer" og H410 "Meget giftig med langvarige virkninger for vandlevende organismer".

Stoffet har en lav vandopløselighed og en lav log K_{ow}. Stoffet vil derfor både kunne bindes til partiklerne og udskilles med spildevandsslammet samt være på opløst form og dermed findes i udløbet, hvis det ikke nedbrydes i rensningsanlægget.

Opløselighed i vand ved 20°C (mg/L)	Log K _{ow} pH 7	Teoretisk mulig skæbne	Praktisk skæbne
8,0	1,48	Slam/udløb	Der er målt 37% fjernelsesgrad af carbendazim igennem et biologisk rensningsanlæg. Fjernelsen er primært sket ved sorption til slammet.

Kupper et al., 2006 har undersøgt fjernelse af carbendazim (og andre mikroforurenende stoffer) i konventionelle biologiske rensningsanlæg. Formålet med undersøgelsen var at undersøge fjernelse i de forskellige rensetrin i fuldskala i et konventionelt biologisk rensningsanlæg. Undersøgelsen blev gennemført over 1 uge, og resultatet viste en fjernelsesgrad på 37 % fra vandfasen, hvoraf de 10 % er fjernet under den primære behandling. Fjernelsen blev primært drevet af sorption til spildevandsslam.

3.3 Vækstregulatorer

3.3.1 Godkendt til anvendelse i væksthuse

I Tabel 5 ses listen over vækstregulatorer (aktivstoffer), der i 2016 er godkendt til anvendelse i væksthuse i Danmark. De aktivstoffer der, af Miljøstyrelsen, er vurderet som de vigtigste og mest anvendte, er markeret med fed og nærmere omtalt i de efterfølgende underafsnit. De af vækstregulatorerne, som er fundet omtalt i litteraturen, er præsenteret efter tabellen.

Tabel 5 – Oversigt over vækstregulatorer godkendt til anvendelse i væksthuse

Aktivstof navn	Godkendt til	
	Væksthus	Væksthus og friland
1-naphtyleddikesyre	X	
6-benzyladenin	X	
Chlormequat-chlorid		X
Daminozid	X	
Ethephon		X
Mepiquat-chlorid		X
Metconazol		X
Natriumsølvthiosulfat	X	
Paclobutrazol	X	
Prohexadion-calcium		X

Daminozid

I forhold til vandorganismer har stoffet ingen faresætninger.

Stoffet har en høj vandopløselighed og en lav log K_{ow} og vil derfor med stor sandsynlighed være på opløst form og dermed findes i udløbet, hvis det ikke nedbrydes i rensningsanlægget.

Opløselighed i vand ved 20°C (mg/L)	Log K _{ow} pH 7	Teoretisk mulig skæbne	Praktisk skæbne
180.000	-1,512	Udløb	Der er målt fjernelsesgrad på omkring 17 %.

Daminozid er fundet i både indløbs- og udløbsspildevand fra et konventionelt biologisk rensningsanlæg, der primært modtager kommunalt spildevand. Indløbskoncentrationen er målt til gennemsnitlig 124,8 ± 9,9 ng/l og udløbskoncentrationen til gennemsnitlig 103,4 ± 7,8 ng/l. Den samlede fjernelsesgrad blev bestemt til omkring 17 % (Gan et al., 2015). Der blev ikke målt i spildevandsslammet.

3.4 Mos-, alge- og sneglemidler

I Tabel 6 ses listen over mos-, alge- og sneglemidler (aktivstoffer), der i 2016 er godkendt til anvendelse i væksthuse i Danmark. Stofferne er ikke blandt dem, som Miljøstyrelsen har vurderet som de vigtigste og mest anvendte i væksthuse i Danmark.

Tabel 6 – Oversigt over mos-, alge- og sneglemidler godkendt til anvendelse i væksthuse

Aktivstof navn	Godkendt til	
	Væksthus	Væksthus og friland
Quinoclamin (mos- og algemidler)		X
Ferrifosfat (sneglemidler)		X

Ingen af mos-, alge- eller sneglemidlerne er fundet omtalt i litteraturen. Sneglemidlet ferrifosfat er et uorganisk tungopløseligt salt, også kaldet jern(III)fosfat, med opløselighed i vand på <10.000 mg/l. Mange rensningsanlæg tilsættes jernchlorid for kemisk fjernelse af opløst fosfat. Hvis spildevandet indeholder Ferrifosfat, vil det fjernes med spildevandsslammet sammen med jernfosfat fra fældning af spildevandets fosfor.

4. Konklusion og perspektivering

Konventionelle biologiske rensningsanlæg er designet til, og yderst effektive til, at rense spildevand for almindelige indholdsstoffer (fx fosfor, kvælstof og suspenderet stof). De senere år har der været stor fokus på andre indholdsstoffer som eksempelvis de mikroforurenende stoffer. Dette skyldes, at studier har vist, at de konventionelle biologiske rensningsanlæg ikke er effektive til at fjerne og nedbryde disse stoffer – hvorfor stofferne, og deres eventuelle nedbrydningsprodukter, kan ende i spildevandsslammet eller udledes med det rensede spildevand til recipienten.

Der findes meget litteratur om mikroforurenende stoffers skæbne igennem et konventionelt rensningsanlæg, men størstedelen omhandler stoffer som lægemiddelstoffer, personlig pleje produkter og triclosan (biocid) – for pesticidernes vedkommende er litteraturen begrænset.

Konklusion

Af de studier, der omhandler pesticiders skæbne i konventionelle biologiske rensningsanlæg, er det kun et meget begrænset antal, der omhandler "virkelige" test på konventionelle biologiske rensningsanlæg – resten er laboratorietest. Hertil kommer, at størstedelen af de undersøgte pesticider ikke er pesticider, som er godkendt til anvendelse i væksthuse i Danmark eller fundet i returkar.

Fælles for alle undersøgelserne er, at der ses meget varieret fjernelseseffektivitet igennem de konventionelle biologiske rensningsanlæg. De få tilgængelige undersøgelser tyder på en dårlig fjernelse af pesticiderne (<50 %), hvor der ofte er set eksempler på, at pesticiderne passerer direkte igennem rensningsanlægget eller ender i spildevandsslammet.

Ud fra litteraturundersøgelsen kan det konkluderes, at der savnes viden om pesticiders skæbne igennem konventionelle biologiske rensningsanlæg, men at de tilgængelige undersøgelser tyder på dårlig fjernelse.

Perspektivering

Specielt i Europa er der stor fokus på, hvordan man kan rense husholdningsspildevand og industrispildevand på en bedre og mere miljøeffektiv måde. Der ses på forskellige muligheder, som består af rensning ved kilden (enten forrensning inden udledning til offentlig kloak eller totalrensning inden udledning til recipient) eller ved at udbygge de konventionelle biologiske rensningsanlæg med avanceret efterpolering (fx ozon og aktiv kul).

De stoffer, der er størst fokus omkring, er lægemiddelstoffer i husholdnings- og hospitalsspildevand. Nogle lande (fx Danmark) kræver, at større hospitaler renser deres spildevand separat, mens andre lande (fx Holland, Schweiz og Tyskland) fokuserer på etablering af avanceret efterpolering efter de konventionelle biologiske rensningsanlæg.

Den begrænsede litteratur i litteraturundersøgelsen peger på, at de fleste pesticider ikke fjernes i konventionelle biologiske rensningsanlæg. Dette betyder, at der kan være en potentiel risiko, hvis spildevandet fra væksthuse ledes til offentlig kloak (dette afhænger af mængden af pesticider i spildevandet og fortyndingsfaktor i rensningsanlægget).

De fleste væksthusegartnerier recirkulerer deres vandingsvand og opbevarer det i returkar, det skal dog nævnes, at disse gartnerier ikke nødvendigvis har 100 % recirkulering hele tiden. Ud over at alle væksthuse ikke kan recirkulere alt deres vand, så forekommer der også andre typer af "tab" af vand, som fx fra bordvask, overløb fra returkar, utætte borde, kondensvand fra kondensrender, filterskyllevand (skivefiltre), vask af sprøjter og almindelig renholdelse af drivhusgange, evt. pakkerum, og hvor der ellers bruges vand til renholdelse.

Mængden af spildevand fra returkar, som skal håndteres, varierer fra væksthuse til væksthuse, alt efter væksthuseets størrelse, mængden af recirkuleret vand, antal årlige tømninger af returkar osv. GartneriRådgivningen² og Odense Kommune³ har forsøgt at give bedste bud på mængden af spildevand pr. 1.000 m² væksthuse pr. år:

- GartneriRådgivningen besøgte sommer og efterår 2015 (GartneriRådgivningen, 2015) 48 gartnerier, som tilsammen har et væksthuseareal på 1.246.067 m², svarende til omkring 26.000 m² pr. bedrift. I forbindelse med besøget har gartnerierne besvaret forskellige spørgsmål. På baggrund af besvarelsenerne vurderer GartneriRådgivningen, at et gennemsnitligt returkar er på 4 m³ pr. 1.000 m² væksthuse/dyrkningsareal i Danmark (varierede fra 1,4 til 8,8 m³ pr. 1.000 m² væksthuse/dyrkningsareal). 70 % af de deltagende gartnerier tømmer deres returkar 1-2 gange årligt, 20 % tømmer aldrig deres returkar, mens de sidste 10 % tømmer deres returkar 3-4 gange årligt. Behovet for at bortskaffe spildevand er således gennemsnitlig 4 m³ pr. 1.000 m² væksthuse pr. tømning, hvilket ved 2-4 tømninger årligt svarer til en årlig spildevandsmængde på 8-16 m³ pr. 1.000 m² væksthuse. Gartnerierne har desuden oplyst, at de ved tømning af returkar/overløb leder spildevandet til mark (16 stk.), deponi/kloak (4 stk.), rensningsanlæg (3 stk.) eller kompost (2 stk.).
- Odense Kommune har oplyst, at gartnerier med recirkulation af deres spildevand gennemsnitligt har returkar på 11 m³, som kan dække 2.000 til 4.000 m² dyrkningsareal, svarende til 2,75 til 5,5 m³ returkar pr. 1.000 m² væksthuse. Tømningsbehovet er 3-4 gange årligt, hvorved den årlige spildevandsmængde kan estimeres til 8-22 m³ pr. 1.000 m² væksthuse. Odense Kommune har desuden rådført sig ved Ellen Beerling ved Wageningen Universitet i Holland, som ud fra erfaringer i Holland oplyser, at der gennemsnitligt ses 20-30 m³ spildevand årligt pr. 1.000 m² væksthuse, svarende til 5-10 m³ spildevand pr. 1.000 m² væksthuse pr. tømning.

Mængden af spildevand, der gennemsnitligt skal håndteres fra et væksthusegartneri med recirkulering, må således forventes at være mere end et par lastbillæs årligt. Enkelte mindre gartnerier med én årlig tømning kan muligvis klare sig med at køre spildevand til bortskaffelse med lastbil. Bortskaffelse kan i denne sammenhæng være destruktiv ved forbrænding – dog er dette en relativt dyr løsning, som koster mellem 1.000 – 1.500 kr./m³ + transport.

Andre teknologier, som kan anvendes til fjernelse af pesticider, er:

- Kemisk oxidation (fx ozon) eller avanceret oxidation (fx fenton reaktion og H₂O₂+UV) og/eller rensning igennem aktiv kul. Ulempen ved disse typer af teknologier er, at de ikke nedbryder eller adsorberer pesticiderne 100 %, og at der ved fx oxidation kan dannes nedbrydningsprodukter. Det vil derfor være nødvendigt at undersøge, hvor effektiv de enkelte teknologier er overfor hvert enkelt pesticid, og pesticidets eventuelle nedbrydningsprodukter.

² Inge Ulsted Sørensen, personlig kommentar.

³ Pernille Folker-Hansen og Helle T. Kelly, personlig kommentar.

- Superkritisk vandoxidation. Superkritisk vandoxidation er en relativ ny teknologi, hvor spildevandet først opkoncentreres med membraner. Permeat (rent spildevand) ledes til offentlig kloak eller recipient (kommer an på evt. restindhold af pesticider), mens retentat (det opkoncentrerede spildevand) bringes i superkritisk tilstand. Under superkritiske tilstande vil alle organiske stoffer nedbrydes 100 %. Spildevandets indhold af salte udfælder under superkritisk tilstand. Det rensede vand kan ledes til recipient. Teknologien er dyrere end alternative teknologier, men kan til gengæld nedbryde organiske stoffer mere effektivt. Teknologien er endnu ikke testet og udviklet specifikt til pesticidholdigt spildevand. Et anlæg kan med fordel placeres ved et større gartneri, som modtager opkoncentreret spildevand fra mindre gartnerier.
- Biobed er et biologisk system, der installeres ved kilden og kan nedbryde pesticider i koncentreret spildevand (Castillo og Torstensson, 2007). På baggrund af biobed-princippet er der udviklet forskellige biobed systemer, hvoraf nogle er lukkede systemer. BiomassBed har vist fjernelsesgrader på 92,4-100 % for udvalgte fungicider (bl.a. azoxystrobin og dimetomorph) fra procesvand fra Italienske vingårde (Vischetti et al., 2012). Phytobac® er siden 2012 testet ved Aarhus Universitet, her er der testet for 20 forskellige pesticider, hvoraf 6 er på listen over pesticider godkendt til anvendelse i væksthuse i Danmark. Boscalid nedbrydes med 50-70 % mens de resterende 5 pesticider (azoxystrobin, kresoxim-methyl, pirimicarb, pyraclostrobin og thiacloprid) nedbrydes over 90 % (Husby et al., 2013).
- Avanceret efterpolering på konventionelle biologiske rensningsanlæg (fx ozon og aktiv kul). Dette er en dyr løsning, da det kræver rensning af alt rensningsanlæggets udløbsspildevand. Hertil kommer, at denne rensning kun reducerer koncentrationen af pesticider i udløbsspildevandet – ikke i spildevandsslammet.

Nedenfor er vist en oversigt over de foreslåede teknologiske muligheder. Listen er ikke udtømmende og skal ses som inspiration.

Rensning ved kilden	Transport af spildevand	Behandling eksternt
Nej	Offentlig kloak	Konventionelt biologisk rensningsanlæg
Nej	Offentlig kloak	Konventionelt biologisk rensningsanlæg med avanceret efterpolering
Nej	Lastbil	Forbrænding
Ja; opkoncentrering med fx membraner	Lastbil og offentlig kloak	Permeat: konventionel biologisk rensningsanlæg Retentat: fx forbrænding eller superkritisk vandoxidation
Ja; forrensning med fx kemisk oxidation, avanceret oxidation og/eller aktiv kul	Offentlig kloak	Konventionelt biologisk rensningsanlæg
Ja; opkoncentrering med membraner	Permeat: offentlig kloak	Retentat: Superkritisk vandoxidation
Ja; lukkede biobede	Ingen	Ingen, ud over håndtering af biobedmateriale

5. Referencer

Der er under litteraturundersøgelsen fundet adskillige referencer indenfor emnet. For overskuelighedens skyld er referencerne inddelt i primært og sekundære, alt efter hvor relevant og anvendt referencen har været i forbindelse med udarbejdelse af denne rapport.

5.1 Primære referencer

(Campo et al., 2013)

Campo, J., Masia, A., Blasco, C., Pico, Y. Occurrence and removal efficiency of pesticides in sewage treatment plants of four Mediterranean River Basins. 2013. J. Hazard. Mater., 263, Part 1, 146-157

(EFSA, 2006)

EFSA (European Food Safety Authority), Summary of the EFSA Scientific Report (2006) 61, pp. 1–70, Conclusion on the peer review of pyrimethanil. <http://www.efsa.eu.int>, 2006

(Fujioka og Casida, 2007)

Fujioka, K., Casida, J.E. Glutathione S-transferase conjugation of organophosphorus pesticides yields S-phospho-, S-aryl-, and S-alkylglutathione derivatives. 2007. Chem Res Toxicol. 20 (8), 1211-7

(Gan et al., 2015)

Gan, W., Bond T., Yang, X., Westerhoff, P. Role of Chlorine Dioxide in N-Nitrosodimethylamine Formation from Oxidation of Model Amines. 2015. Environ Sci Technol. 49(19) 11429-37

(GartneriRådgivningen, 2015)

Slutrapport for projektet "Indsamling af ny viden og rådgivning til gartnere omkring håndtering af spildevand til gavn for miljøet" udarbejdet af GartneriRådgivningen for Dansk Gartneri januar 2015.

(Gartner Tidende, 2015)

"Pesticider i drænvand" i Gartner Tidende nummer 4, 2015

(Gunasekara et al., 2007)

Gunasekara, A. S.; Troung, T. Environmental fate of fipronil. Environmental Monitoring Branch; California Environmental Protection Agency: Sacramento, CA, 2007; <http://cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/fipronilrev.pdf>

(Heidler et al., 2009)

Heidler, J.; Halden, R. U. Fate of organohalogens in US wastewater treatment plants and estimated chemical releases to soils nationwide from biosolids recycling. 2009. J. Environ. Monit., 11 (12), 2207–2215

(Kupper et al., 2006)

Kupper T, Plagellat C, Brändli RC, de Alencastro LF, Grandjean D, Tarradellas J. Fate and removal of polycyclic musks, UV filters and biocides during wastewater treatment. 2006. Water Res. 40 (14) 2603-12

(Köck-Schulmeyer et al. 2013)

Köck-Schulmeyer, M., Villagrasa, M., López de Alda, M., Céspedes-Sánchez, R., Ventura, F., Barceló, D.. 2013. Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. *Science of the Total Environment* 458–460, 466–476

(Loos et al., 2013)

Loos R., Carvalho R., António D.C., Comero S., Locoro G., Tavazzi S., Paracchini B., Ghiani M., Lettieri T., Blaha L., Jarosova B., Voorspoels S., Servaes K., Haglund P., Fick J., Lindberg R.H., Schwesig D., Gawlik B.M. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 2013, 47(17), 6475-87

(Luo et al., 2014)

Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. 2014. *Science of the Total Environment* 473–474, 619–641

(Margot et al., 2015)

Margot, J., Rossi, L., Barry, D.A., Holliger, C. A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants. *WIREs Water* 2015, 2.457–487

(PPDB database)

PPDB: Pesticide properties database. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>

(Sadaria et al., 2016)

Sadaria, A.M., Supowit, S.D., Halden, R.U. Mass Balance Assessment for Six Neonicotinoid Insecticides During Conventional Wastewater and Wetland Treatment: Nationwide Reconnaissance in U.S. 2016. *Wastewater Environ. Sci. Technol.* 50 (12), 6199-6206

(Stackelberg et al., 2007)

Stackelberg, P.E., Gibs, J., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Lippincott, R.L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. 2007. *Science of the Total Environment* 377, 255-272

(Stamatis et al., 2010)

Stamatis, N., Hela, D., Konstantinou, I. 2010. Occurrence and removal of fungicides in municipal sewage treatment plant. *Journal of Hazardous Materials* 175, 829–835

(Supowit et al., 2016)

Supowit, S.D., Sadaria, A.M., Reyes, E.J., Halden, R.U. Mass Balance of Fipronil and Total Toxicity of Fipronil-Related Compounds in Process Streams during Conventional Wastewater and Wetland Treatment. 2016. *Environ. Sci. Technol.*, 50, 1519–1526

5.2 Sekundære referencer

(Affaldsstatistik, 2014)

Miljøstyrelsens affaldsstatistik 2014, Miljøprojekt nr. 1878 af september 2016

(Berset et al., 2016)

Berset, J.D., Rennie, E., Glauner, T. Screening and Identification of Emerging Contaminants in Wastewater Treatment Plant Effluents Using UHPLC/Q-TOF MS and an Accurate Mass Database and Library. 2016. Application Note, Agilent Technologies

(Bondarenko og Gan, 2004)

Bondarenko, S. and Gan, J. Degradation and sorption of selected organophosphate and carbamate insecticides in urban stream sediments. 2004. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 1809-1814

(Castillo og Torstensson, 2007)

Castillo, M. P., Torstensson, L. Effect of Biobed Composition, Moisture, and Temperature on the Degradation of Pesticides. 2007. *J. Agric. Food Chem.* 55 (14) 5725–5733

(De Freitas Matos et al., 2012)

De Freitas Matos, T.A., Nunes Dias, A.L., Di Piazza Reis, A., Apolinario da Silva, M.R., Kondo, M.M. Degradation of Abamectin Using the Photo-Fenton Process. 2012. *International Journal of Chemical Engineering*, Article ID 915724

(Hope et al., 2012)

Hope, B.K., Pillsbury, L., Boling, B. A state-wide survey in Oregon (USA) of trace metals and organic chemicals in municipal effluent. 2012. *Sci. Total Environ.* 417–418, 263-272

(Husby et al., 2013)

Husby, J., Spliid, H. Handling of substrate and water - Phytobac® test in Denmark, 2013, upubliceret powerpoint præsentation.

http://www.biobeds.org/uf/40000_49999/45709/bbb083f5b9d139260c7c78f493041f7c.pdf

(Kahle et al., 2008)

Kahle, M., Buerge I.J., Hauser A., Muller M.D., Poiger T. Azole fungicides: occurrence and fate in wastewater and surface waters. 2008. *Environ Sci Technol* 42, 7193–200

(Karras et al., 2007)

Karras, G., Savvas, D., Patakioutas, G., Pomonis, P., Albanis, T. Fate of cyromazine applied in nutrient solution to a gerbera (*Gerbera jamesonii*) crop grown in a closed hydroponic system. 2007. *Crop Protection*, 26, 721–728

(Kralj et al., 2007)

Kralj, M.B., Trebšec, P., Franko, M. Applications of bioanalytical techniques in evaluating advanced oxidation processes in pesticide degradation, 2007. *Trends in Analytical Chemistry*, 26, 11, 1020–1031

(Masiá et al., 2013)

Masiá, A., Campo, J.; Vázquez-Roig, P., Blasco, C., Picó, Y. Screening 525 of currently used pesticides in water, sediments and biota of the Guadalquivir River Basin (Spain). 2013. *J. Hazard Mater*, 263, Part 1, (0), 95-104

(McIlroy et al., 2015)

McIlroy, S.J., Saunders, A.M., Albertsen, M., Nierychlo, M., McIlroy, B., Hansen, A.A., Karst, S.M., Nielsen, J.L., Nielsen, P.H. MiDAS: the field guide to the microbes of activated sludge. 2015. *Database*, Article ID bav062; doi:10.1093/database/bav062

(Morasch et al., 2010)

Morasch B., Bonvin F., Reiser H., Grandjean D., de Alencastro L.F., Perazzolo C. Occurrence and fate of micropollutants in the vidy bay of Lake Geneva, Switzerland. 2010. Part II: micropollutant removal between wastewater and raw drinking water. *Environ Toxicol Chem* 29, 1658–68

(Morrissey et al., 2015)

Morrissey, C. A.; Mineau, P.; Devries, J. H.; Sanchez-Bayo, F.; Liess, M.; Cavallaro, M. C.; Liber, K. Neonicotinoid contamination of global surface waters and associated risk to aquatic invertebrates: A review. 2015. *Environ. Int.*, 74, (0), 291-303

(Ort et al., 2010)

Ort C., Lawrence M.G., Rieckermann J., Joss A. Sampling for pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and illicit drugs in wastewater systems: are your conclusions valid? A critical review. 2010. *Environ Sci Technol* 44, 6024–35

(Ormad et al., 2008)

Ormad M.P., Miguel N., Claver A., Matesanz J.M., Ovelleiro J.L. Pesticides removal in the process of drinking water production. 2008. *Chemosphere* 71, 97-106

(Pitarch et al., 2010)

Pitarch, E., Portolés, T., Marín, J. M., Ibáñez, M., Albarrán, F., Hernández, F. Analytical strategy based on the use of liquid chromatography and gas chromatography with triple-quadrupole and time-of-flight MS analyzers for investigating organic contaminants in wastewater. 2010. *Anal Bioanal Chem* 397, 2763–2776

(Plagellat et al., 2006)

Plagellat, C., Kupper, T., Furrer, R., De Alencastro, L.F., Grandjean, D., Tarradellas, J.. Concentrations and specific loads of UV filters in sewage sludge originating from a monitoring network in Switzerland. 2006. *Chemosphere* 62 (6), 915–925

(Punktkilder, 2017)

Miljø- og Fødevarerministeriet, Styrelsen for Vand- og Naturforvaltnings rapport Punktkilder 2015, januar 2017

(Qi et al., 2015)

Qi, W., Singer, H., Berg, M., Müller, B., Pernet-Coudrier, B., Liu, H., Qu, J. Elimination of polar micropollutants and anthropogenic markers by wastewater treatment in Beijing, China. 2015. *Chemosphere*, 119, 1054-1061

(Shi et al., 2012)

Shi, H., Cheng, X., Wu, Q., Mu, R., Ma, Y. Assessment and Removal of Emerging Water Contaminants. 2012. *J Environ Anal Toxicol*

(Singer et al., 2010)

Singer H., Jaus S., Hanke I., Lueck A., Hollender J., Alder A.C. Determination of biocides and pesticides by on-line solid phase extraction coupled with mass spectrometry and their behaviour in wastewater and surface water. 2010. *Environ Pollut* 158, 3054–64

(STOWA, 2015)

Mulder, M., Antakyali, D. Ante, S. Costs of Removal of Micropollutants from Effluents of Municipal Wastewater Treatment Plants – General Cost Estimates for the Netherlands based Implemented Full Scale Post Treatment of Effluents of Wastewater Treatment Plants in Germany and Switzerland. Rapport udarbejdet STOWA, Tapes og Waterschap De Dommel 2015

(Teijon et al., 2010)

Teijon G., Candela L., Tamoh K., Molina-Diaz A., Fernandez-Alba A.R. Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). 2010. *Sci Total Environ* 408, 3584–95

(Tuxen et al., 2006)

Tuxen, N., Reitzel, L. A., Albrechtsen, H. J. & Bjerg, P. L. Oxygen-enhanced biodegradation of phenoxy acids in ground water at contaminated sites. 2006. *Ground Water* 44, 256-265

Vischetti et al., 2012)

Vischetti, C., Monaci, E., Coppola, L., Marinozzi, M., Casucci, C. Evaluation of BiomassBed system in bio-cleaning water contaminated by fungicides applied in vineyard. 2012. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 92 (8) 949-962

(Wittmer et al., 2010)

Wittmer I.K., Bader H.P., Scheidegger R., Singer H., Luck A., Hanke I. Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. 2010. *Water Res* 44, 2850–62

Bilag 1. Pesticider godkendt til anvendelse i væksthuse i Danmark i 2016

Liste over aktivstoffer, der er godkendt til anvendelse i væksthuse i Danmark i 2016⁴. De aktivstoffer, der af Miljøstyrelsen vurderes som de vigtigste⁵ (mest anvendte) inden for hver af de tre hovedkategorier, er markeret med fed.

Kategori	Aktivstof navn	Godkendt til væksthuse	Godkendt til væksthuse og friland
Insekticider	Abamectin	X ⁶	
	Acetamiprid		X
	Alpha-cypermethrin		X
	Azadirachtin		X
	Bifenazate		X
	Cypermethrin		X
	Fenpyroximat		X
	Flonicamid		X
	Hexythiazox		X
	Imidacloprid		X
	Indoxacarb		X
	Kaliumoleat		X
	Lambda-cyhalothrin		X
	Milbemectin		X
	Pirimicarb		X
	Pymetrozin		X
	Pyrethin I + II		X
	Pyriproxyfen	X	
	Spinosad	X ⁷	
	Spirotetramat		X
Thiacloprid		X	
Fungicider	Azoxystrobin		X
	Boscalid		X
	Cyprodinil		X
	Difenoconazol		X
	Dimetomorph		X
	Fenhexamid		X
	Fenpyrazamin	X	
	Fludioxonil		X
	Fosetyl-AI		X
	Imazalil		X

⁴ Andre, ikke-godkendte aktivstoffer kan forekomme i spildevand fra væksthusegartnerier på grund af afsmitning fra importerede småplanter.

⁵ Ud fra en samlet vurdering af de anvendte mængder og beregnede behandlingshyppigheder i væksthuse. Mængder og behandlingshyppigheder er skønnede.

⁶ Desuden dispensation til frilandsanvendelse mod trips i porre 01.07-28.10.2016.

⁷ Desuden dispensation til frilandsanvendelse mod pletvingefrugtfluer i jordbær, vindruer, brombær, hindbær, blåbær, aroniabær, solbær, ribs, stikkelsbær, hyben, hyldebær, kirsebær og blommer 01.07-28.10.2016.

Kategori	Aktivstof navn	Godkendt til væksthus	Godkendt til væksthus og friland
	Kresoxim-methyl		X
	Laminarin		X
	Mancozeb		X
	Mandipropamid		X
	Metrafenon		X
	Propamocarb		X
	Prothioconazol		X
	Pyraclostrobin		X
	Pyrimethanil		X
	Svovl		X
	Tolclofos-methyl		X
Vækstregulatorer	1-naphtyleddikesyre	X	
	6-benzyladenin	X	
	Chlormequat-chlorid		X
	Daminozid	X	
	Ethephon		X
	Mepiquat-chlorid		X
	Metconazol		X
	Natriumsølvthiosulfat	X	
	Paclobutrazol	X	
	Prohexadion-calcium		X
Mos-/algedmidler	Quinoclamín		X
Sneglemidler	Ferrifosfat		X

Bilag 2. Oversigtstabeller

Oversigtstabellernes log K_{ow} og vandopløselighed er, så vidt muligt, fra PPDBs database (PPDB, database). I tilfælde hvor en anden reference er anvendt, står det nævnt under tabellen. Den "teoretisk mulige skæbne i biologiske rensningsanlæg" er en vurdering, forfatterne har lavet udelukkende ud fra stoffernes log K_{ow} og vandopløselighed. Den "praktiske skæbne" er resultatet af litteraturundersøgelsen – her er det vigtigt at være opmærksom på, at der for mange af stofferne kun er gennemført et enkelt studie, hvorfor resultatet kan være forbundet med stor usikkerhed.

Bilag 2.1	Insekticider
Bilag 2.2	Fungicider
Bilag 2.3	Vækstregulatorer
Bilag 2.4	Mos-, alge- og sneglemidler

Bilag 2.1 Insekticider

Aktivstof	Opløselighed i vand ved 20°C (mg/L)	Log K_{ow} pH 7	Teoretisk mulig skæbne i rensningsanlæg (udløb/slam)	Praktisk skæbne
Abamectin	1,2*	4,4	Slam	?
Acetamiprid	2.950	0,8	Udløb	Stoffet og dets nedbrydningsprodukt, acetamiprid-N-desmethyl, er svært nedbrydelige og fjernes kun begrænset igennem rensningsanlæg (ca. 18 % tilsammen). Ikke nedbrudt stof og nedbrydningsproduktet ender i udløbet.
Alpha-cypermethrin	5,5	0,004	Udløb/slam	?
Azadirachtin (A+B)	A: 3.000 B: 1.000	A: 0,79 B: 1,29	A: Udløb B: Udløb	?
Bifenazate	2,06	3,4	Slam	?
Cypermethrin	0,009	5,3	Slam	?
Fenpyroximat	0,023	5,1	Slam	?
Flonicamid	5.200	-0,24	Udløb	?
Hexythiazox	0,1	2,67	Udløb/slam	?
Imidacloprid	610	0,57	Udløb	Stoffet er svært nedbrydeligt og nedbrydes kun begrænset igennem rensningsanlægget. Ikke nedbrudt stof ender i udløbet.
Indoxacarb	0,2	4,65	Slam	?

Aktivstof	Opløselighed i vand ved 20°C (mg/L)	Log K _{ow} pH 7	Teoretisk mulig skæbne i rensningsanlæg (udløb/slam)	Praktisk skæbne
Kaliumoleat	100.000	-	Udløb	?
Lambda-cyhalothrin	0,005	5,5	Slam	?
Milbemectin (milbemectin A3 (methyl) og A4 (ethyl)**	A3:7,2; A4:0,88	A3:5,3 A4:5,9	Slam	?
Pirimicarb	3.100	1,7	Udløb	?
Pymetrozin	270	-0,19	Udløb	?
Pyrethrin I + II	I: 0,35 II: 125,6	I: 5,62 II: 3,56	I: Slam II: Udløb/ slam	?
Pyriproxyfen	0,37	5,37	Slam	<25 % fjernes. Ikke fjernet stof ender i udløbet.
Spinosad (spinosyn A + D)***	A: 235 D: 0,332 ved 25°C	A:4,01 D:4,53	A: Udløb/slam D:Slam	?
Spirotetramat	29,9	2,51	Udløb/Slam	?
Thiacloprid	184	1,26	Udløb/Slam	?

* International Union of Pure & Applied Chemistry. Pesticide Properties Database. abamectin (Ref: MK 936) Accessed 6/6/11.

** Tomlin CDS. The e-Pesticide Manual, 13th ed Ver 3.1 (2004-05). Surrey UK, British Crop Protection Council

*** Fra "Summary of the environmental fate of spinosad". Volume No. 52050-001, Department of Pesticide Regulation, Sacramento, California

Bilag 2.2 Fungicider

Aktivstof	Opløselighed i vand ved 20°C (mg/L)	Log K _{ow}	Teoretisk mulig skæbne i rensningsanlæg (udløb/slam)	Praktisk skæbne
Azoxystrobin	6,7	2,5	Udløb/slam	?
Boscalid	4,6	2,96	Udløb/slam	?
Cyprodinil	13	4	Slam	?
Difenoconazol	15	4,36	Slam	?
Dimetomorph	28,95	2,68	Udløb/slam	?
Fenhexamid	24,0	3,51	Slam	?
Fenpyrazamin	20,4	3,52	Slam	?
Fludioxonil	1,8	4,12	Slam	?
Fosetyl-AI	110.000	-2,1	Udløb	?
Imazalil	184	2,56	Udløb/slam	Der ses op til 60 % fjernelse af imazalil. Det vides ikke, om det nedbrydes eller bindes til spildevands-slammet.

Aktivstof	Opløselighed i vand ved 20°C (mg/L)	Log K _{ow}	Teoretisk mulig skæbne i rensningsanlæg (udløb/slam)	Praktisk skæbne
Kresoxim-methyl	2,0	3,4	Udløb/slam	?
Laminarin*	30,2 ved 23°C	-1,6	Udløb	?
Mancozeb	6,2	1,33	Udløb/slam	?
Mandipropamid	4,2	3,2	Slam	?
Metrafenon	0,492	4,3	Slam	?
Propamocarb	900.000	0,84	Udløb	?
Prothioconazol	300	3,82	Udløb/slam	?
Pyraclostrobin	1,9	3,99	Slam	?
Pyrimethanil	121	2,84	Udløb/slam	Der er målt en fjernelsesgrad for pyrimethanil igennem biologiske rensningsanlæg på 31 %. Fjernelsen skyldes primært adsorption til slammet.
Svovl	0,23	0,063	Udløb/slam	?
Tolclofos-methyl	0,708	4,56	Slam	?

* Fra EU Commission document: Review report for the active substance laminarin. 2004

Bilag 2.3 Vækstregulatorer

Aktiv stof	Opløselighed i vand ved 20°C (mg/L)	Log K _{ow}	Teoretisk mulig skæbne i rensningsanlæg (udløb/slam)	Praktisk skæbne
1-naphtyleddikesyre	460	2,24	Udløb/slam	?
6-benzyladenin	60	1,57	Udløb/slam	?
Chlormequat-chlorid	886.000	-3,47	Udløb	?
Daminozid	180.000	-1,512	Udløb	Der er målt fjernelsesgrad på omkring 17 %.
Ethephon	1.000.000	-1,89	Udløb	?
Mepiquat-chlorid	500.000	-3,55	Udløb	?
Metconazol	30,4	3,85	Slam	?
Natriumsølvthiosulfat	-	-	-	?
Paclobutrazol	22,9	3,11	Slam	?
Prohexadion-calcium	786	-2,9	Udløb	?

Bilag 2.4 Mos-, alge- og sneglemidler

Aktiv stof	Opløselighed i vand ved 20°C (mg/L)	Log K _{ow}	Teoretisk mulig skæbne i rensningsanlæg (udløb/slamb)	Praktisk skæbne
Quinoclamín	20,7	1,58	Udløb/slamb	?
Ferrifosfat	Lav		Slamb	Ender i slamb

Litteraturundersøgelse af pesticiders skæbne i biologiske rensningsanlæg.

Projektet er igangsat af Miljøstyrelsen for at få en sammenstilling af den eksisterende viden om pesticiders skæbne i biologiske rensningsanlæg, med særligt fokus på pesticider, der anvendes i væksthushavterier. Sammenstillingen er baseret på den eksisterende internationale litteratur om emnet.

Ud fra litteraturundersøgelsen kan det konkluderes, at der savnes viden om pesticiders skæbne i biologiske rensningsanlæg. De få tilgængelige undersøgelser tyder på en dårlig fjernelse af pesticiderne (<50 %), hvor der ofte er set eksempler på, at pesticiderne passerer direkte igennem rensningsanlægget eller ender i spildevandsslammet. Dette betyder, at der kan forekomme udledning af pesticider til miljøet, hvis spildevand fra væksthuse ledes til offentlig kloak, enten ved at pesticiderne udledes med det rensede spildevand, eller ved at de bindes til spildevandsslammet.



Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K

www.mst.dk