

# Ozonförsök för rening av läkemedelsrester vid Himmerfjärdsverket

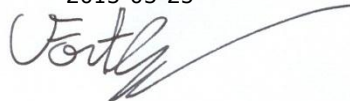
Mats Ek

Christian Baresel

2013-03-13

Arkivnummer: U4201

Rapporten godkänd:  
2013-03-25



Uwe Fortkamp  
Gruppchef

**IVL** Svenska  
Miljöinstitutet

Box 21060, SE-100 31 Stockholm  
Valhallavägen 81, Stockholm  
Tel: +46 (0)8 598 563 00  
Fax: +46(0)8 598 563 90  
[www.ivl.se](http://www.ivl.se)

Box 53021, SE-400 14 Göteborg  
Aschebergsgatan 44, Göteborg  
Tel: +46 (0)31 725 62 00  
Fax: + 46 (0)31 725 62 90

## **Innehållsförteckning**

Bakgrund.....	2
Genomförande.....	2
Resultat.....	3
Slutsats, diskussion och rekommendation.....	5
Bilaga.....	6

## Bakgrund

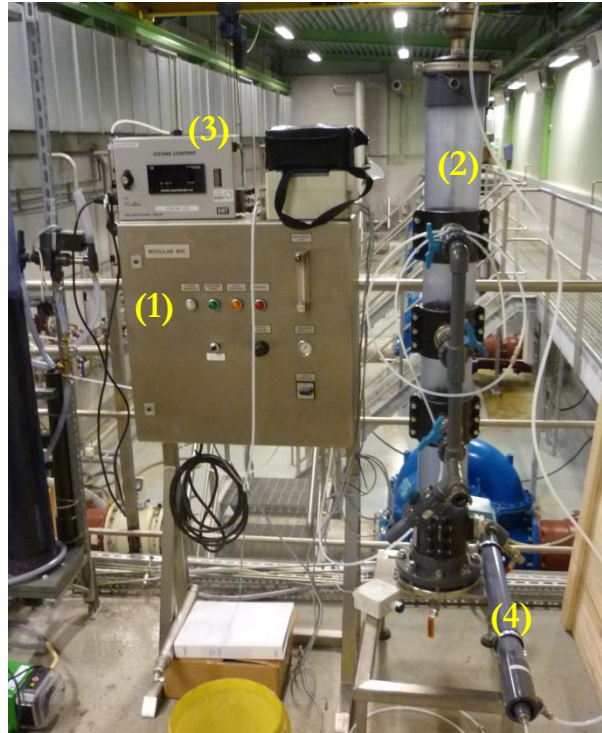
SYVAB (Sydvästra Stockholmsregionens VA-verksaktiebolag) har givit IVL Svenska Miljöinstitutet uppdrag att genomföra pilotförsök för rening av läkemedelsrester baserat på ozonteknik. Försöken vid Himmerfjärdsverket ska ge beslutsunderlag inför ombyggnaden av anläggningen och i senare skede ge underlag för jämförelse med pågående försök med aktiv kol.

## Genomförande

WEDECO Xylem har i samarbete med IVL tillhandahållit en pilotanläggning för ozonförsök. Testerna genomfördes genom dygnsförsök under januari och februari 2013 på utgående vatten från en pilot-MBR anläggning som testas på SYVAB Himmerfjärdsverket. Tidpunkten för testerna bestämdes i stort sett av hur MBR anläggningen fungerade. Endast när representativt provvatten kunde garanteras genomfördes ozonförsöken.

Utflöde från MBR-piloten samlades upp i en plastbehållare på 1 m<sup>3</sup> för att kunna genomföra ozontester med ett kontinuerligt högt flöde. Detta vatten användes som inflöde till pilotanläggningen för ozonbehandling. Ozongeneratoren som användes levererades av Wedeco Xylem och hade beteckningen *Modular 4HC*. Reaktionskärlet hade en volym på 13,9 l och var ca 1 m högt. 15 l syrgas per timme levererades från ett syrepaket (paket med ett antal tuber) med ett tryck på 0,5 bar. Vattenflödet in till reaktionskärlet justerades till 100 l per timme för att få en hydraulisk retentionstid (HRT) på 8,3 minuter. Totalt testades fem olika ozondoser och prover togs efter att minst 5 HRT hade passerat.

Analyserna omfattade ett tjugotal av de vanligaste läkemedelssubstanser som enligt tidigare studier passerar reningsverken. Detta inkluderar ämnen som metoprolol och propranolol som ingår i blodtryckssänkande mediciner, den lugnande substansen oxazepam, det antiepileptiska ämnet karbamazepin samt det antidepressiva ämnet citalopram, samt ofta diskuterade föreningarna diklofenak (inflammationshämmande) och trimetoprim (antibiotika). Analyserna genomfördes på IVL Svenska Miljöinstitutet i Stockholm.

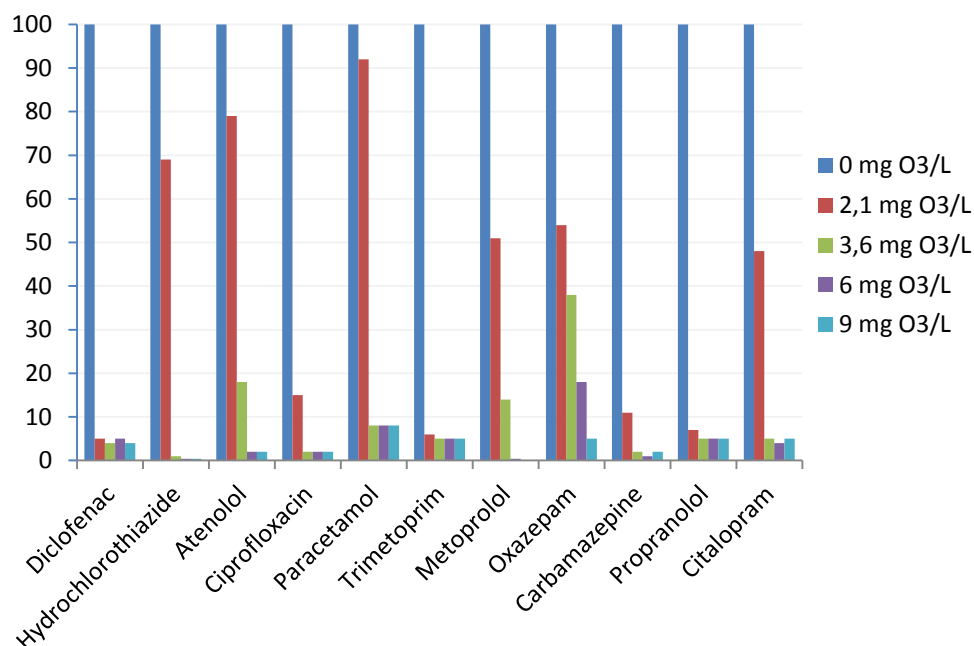


**Figur 1.** WEDECO Xylem pilotanläggning för ozonering inklusive ozongenerator (1), reaktionskär (2), ozonanalysator (3) och destrueringsenhet (4).

## Resultat

Bestämningar av läkemedelsrester före och efter olika behandlingar redovisas i sammandrag i Figur 2, och för samtliga analyser i bilagan.

Vid en dos på 9 mg O<sub>3</sub>/l ligger samtliga analysresultat under kvantifieringsgränsen med undantag för Oxacepam. Stapeln som redovisas för 9 mg O<sub>3</sub>/l i figuren motsvarar kvantifieringsgränsen för respektive ämne, förutom för Oxacepam, och verkliga halter ligger lägre än så. Urvalet av redovisade ämnen i figuren är baserat på de föroreningar som varit möjliga att kvantifiera vid behandling vid den lägsta ozondosen.



**Figur 2.** Analysresultat för utvalda läkemedelsrester före och efter olika doser av ozonbehandlingar. I bilagan redovisas samtliga analysresultat.

Behandlingen med 2,1 mg O<sub>3</sub>/l är uppenbarligen inte tillräcklig för många föreningar, men en behandling med 3,6 mg O<sub>3</sub>/l har redan en god effekt på de flesta analyserade läkemedelsrester. Endast för tre föroreningar ger en dos på 6 mg O<sub>3</sub>/l en bättre rening än vid 3,6 mg O<sub>3</sub>/l. För att minska alla föroreningar till koncentrationer som ligger under detektionsgränsen verkar det nödvändig med doser högre än 9 mg O<sub>3</sub>/l.

Tabell 1 visar hur BOD, COD och TOC påverkades av ozonbehandlingen vid olika doser.

**Tabell 1.** Påverkan av BOD, COD och TOC vid olika ozonbehandlingar.

Analyserat ämne	Ozon dos mg O <sub>3</sub> /l					
	0	2,1	3,6	6	9	12
BOD <sub>7</sub> [mg/l]	1,2	1,1	1,4	3,5	2,3	
COD [mg/l]	19,9	20,3	18,7	16,8	18,6	16,1
TOC [mg/l]	7,7	7,3	7,2	7,1	7,1	
Restozon [mg/l]	0,095*	0,17	0,24	0,42	0,53	0,67

\* Under metodens undre gräns

Det blir tydligt att effekten på COD och TOC är liten och generellt inom osäkerheten för metoderna. För BOD finns det en signifikant ökning vid 6 och 9 O<sub>3</sub> mg/l, som visar att mer komplexa föreningar i viss utsträckning har oxiderats till mer biologiskt nedbrytbara

ämnen. Ökningen är dock inte tillräckligt hög för att kräva en andra biologisk behandling efter ozonbehandling för att uppfylla tänkta utsläppskrav på BOD<sub>7</sub> som ligger på 5 mg/l. Att analysresultatet för en dos på 6 mg O<sub>3</sub>/l ligger över resultatet vid 9 O<sub>3</sub> mg/l kan tyda på att vid denna dos bryts mer komplexa föreningar ner till mer biologiskt nedbrytbara ämnen, medan vid en högre dos fortsätter oxidationen av dessa föreningar. Notera dock att det finns en viss osäkerhet i analysen.

Det kvarvarande ozonet i behandlat vatten direkt efter provtagning visar att inte all tillsatt ozon har reagerat. Vid högre doser fanns en distinkt lukt av ozon från proverna.

## **Slutsats, diskussion och rekommendation**

Resultaten av testerna med pilotanläggningen för ozonering av WEDECO Xylem visar att ozondoser som ligger över 9 O<sub>3</sub> mg/l kan rena alla undersökta läkemedelsrester till låga resthalter, så att de flesta inte går att detektera i utgående vatten, vilket betyder att halterna ligger under detektionsgränsen för analysmetoden. Redan en dosering av 6 O<sub>3</sub> mg/l ger en mycket bra rening av nästan alla analyserade ämnen samtidigt som en ökning i BOD tyder på att fler av de mer komplexa föreningarna bryts ner till mer biologiskt nedbrytbara ämnen. Detta innebär att naturen lättare kan ta hand om dessa ämnen själv.

Särskilt analyserna av hormoner och hormonstörande föreningar bör kompletteras, då den använda metoden för läkemedelsrester inte klarar de låga halter av hormoner som fortfarande kan ha betydelse.

Med tanke på en resurseffektiv behandling av läkemedelsrester som ska ta hänsyn till den totala miljöpåverkan av reningen så framstår en dos av 6 O<sub>3</sub> mg/l som ett bra alternativ som väger in både för och nackdelar med höga ozondoser. Ju kraftiga ozonbehandlingen är desto högre är risken för bildande av andra toxiska föroreningar, ett område som fortfarande inte är kartlagt. Samtidigt innebär en kraftigare ozonbehandling ökad miljöpåverkan i form av förbrukade resurser för reningen. Innan man bestämmer en viss nivå för ozonbehandling i en fullskaleanläggning borde ett bredare spektrum av organiska mikroföroreningar analyseras för att identifiera ytterligare för- och nackdelar av olika ozondoser.

Att det fortfarande fanns ozon i det behandlade vatten efter provtagning tyder på att det finns optimeringsmöjligheter för att förbättra behandlingssteget ytterligare. För att förbättra effektiviteten och för att undvika en aktiv destruktion av kvarvarande ozon skulle en längre retentionstid i reaktionskärlet kunna beaktas. De relativt stora bubblorna i reaktionskärlet kan även indikera att själva utformningen av överföringen av ozonet till vattnet kan ske ännu bättre.

En fullskaleanläggning bör även kunna utformas för att tillämpa olika ozondoser och olika uppehållstider. En uppföljning med pilottester i större skala bör göras innan slutgiltig driftkonfiguration bestäms.

## Bilaga

Analyserat ämne	Analysresultat före och efter olika ozondoseringar [ng/l]				
	Ut från MBR (0 mg O <sub>3</sub> /L)	2.1 mg O <sub>3</sub> /L	3.6 mg O <sub>3</sub> /L	6 mg O <sub>3</sub> /L	9 mg O <sub>3</sub> /L
Diclofenac	607	<32	<25	<32	<25
Enalapril	<22	<22	<22	<22	<22
Ethinylestradiol	<200	<200	<200	<200	<200
Furosemide	961	<100	<100	<100	<100
Sulfamethoxazole	37	11	<10	<9	<10
Hydrochlorothiazide	1600	1100	22	<6	<6.0
Ibuprofen	54	<30	<30	<30	<30
Naproxen	52	<19	<20	<19	<20
Estradiol	<100	<100	<100	<100	<100
Estriol	<100	<100	<100	<100	<100
Estrone	<50	<50	<50	<50	<50
Warfarin	<4.0	<4	<4.0	<4	<4.0
Ramipril	<15	<14	<15	<14	<15
Norfloxacin	<55	<51	<55	<51	<55
Caffeine	458	130	<110	<88	<110
Atenolol	482	380	87	<11	<11
Ciprofloxacin	1299	190	<25	<28	<25
Paracetamol	99	92	<8.0	<8.3	<8.0
Terbutaline	<30	<25	<30	<25	<30
Trimetoprim	147	9	<8.0	<5.6	<8.0
Ranitidine	154	<36	<45	<36	<45
Metoprolol	3534	1800	504	<13	<5.0
Oxazepam	351	190	135	62	19
Carbamazepine	539	57	<10	<6.2	<10
Ketoprofen	<37	<36	<37	<36	<37
Finasteride	<18	<13	<18	<13	<18
Amlodipine	224	<10	<13	<10	<13
Propranolol	139	10	<15	<7.2	<15
Citalopram	292	140	<15	<13	<15
Norethindrone	<53	<47	<53	<47	<53
Bisoprolol	31	18	<29	<9	<29
Progesterone	<100	<100	<100	<100	<100
Simvastatin	<24	<14	<24	<14	<24
Sertralin	16	11	<12	<10	<12
Ketoconazole	<20	<16	<20	<16	<20
Tetracycline	105	<31	<25	<31	<25
Doxycycline	<74	<78	<74	<78	<74