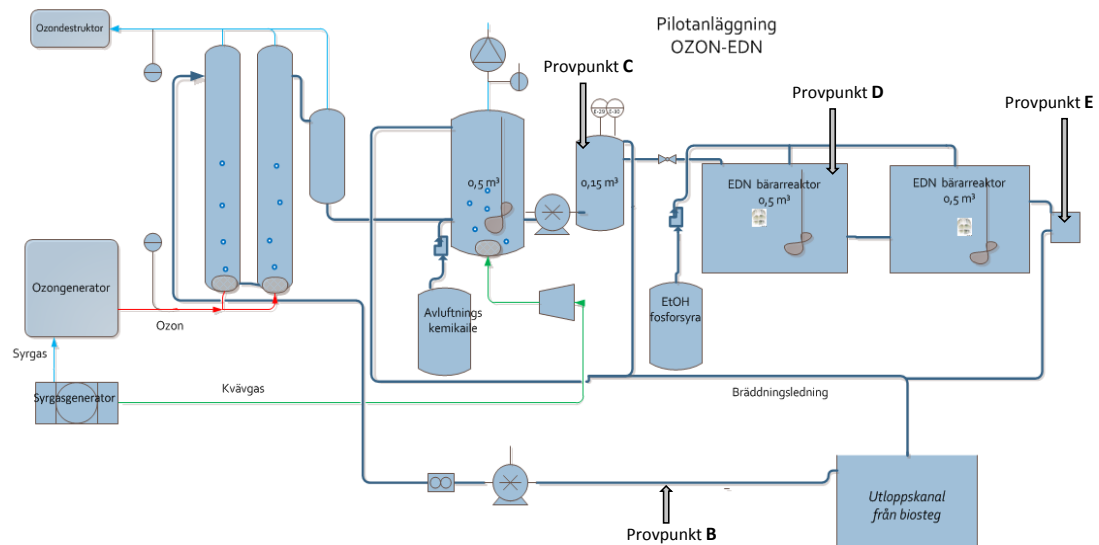


Pilotanläggning för ozonoxidation av läkemedelsrester i avloppsvatten



Robert Sehlén, Jonas Malmborg, Christian Baresel, Mats Ek, Jörgen Magnér, Ann-Sofie Allard, Jingjing Yang

Författare: Robert Sehlén, Jonas Malmberg Tekniska verken i Linköping AB
Christian Baresel, Mats Ek, Jörgen Magnér, Ann-Sofie Allard, Jingjing Yang IVL Svenska
Miljöinstitutet

Medel från: SIVL, Tekniska verken i Linköping AB, Havs- och vattenmyndigheten

Fotograf: Robert Sehlén Tekniska verken i Linköping AB

Rapportnummer: B 2218

Upplaga: Finns endast som PDF-fil för egen utskrift

© IVL Svenska Miljöinstitutet 2015

IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Box 210 60,100 31 Stockholm

Tel: 08-598 563 00 Fax: 08-598 563 90

www.ivl.se

Rapporten har granskats och godkänts i enlighet med IVL:s ledningssystem

Förord

Projektet har utförts i samarbete mellan Tekniska verken i Linköping AB (TVAB) och IVL Svenska Miljöinstitutet. Detta samarbete skapades genom båda partners vilja till en kunskapshöjning inom området samt för att svara på specifika frågor TVAB ställt. Projektet påbörjades som ett samfinansierat projekt vid IVL som i efterhand utökades med finansieringen av Havs- och vattenmyndigheten (HaV) genom anslag 1:12 Åtgärder för havs- och vattenmiljö. Medel från HaV har beviljats efter ansökan i konkurrens via öppen utlysning 2014. Svenskt Vatten bistod HaV i genomförande av utlysningen. Svenskt Vatten bidrar även till att resultaten tillgängliggörs för de kommunala VA-organisationerna genom att publicera slutrapporter från beviljade projekt via Svenskt Vatten Utvecklings rapportserie.

IVL Svenska Miljöinstitutet har byggt upp en omfattande kunskap om läkemedelsrester och andra svårnedbrytbara substanser genom olika screeningar vid svenska reningsverk, utveckling av analysmetoder för substanskvantifiering, studier och tester av olika reningstekniker både på och i samarbete med reningsverk och vid FoU-anläggningen Hammarby Sjöstadsvärk.

Innehållsförteckning

Förord.....	2
Sammanfattning.....	5
Summary	6
Förkortningar	7
1 Introduktion.....	8
2 Syfte, mål och avgränsningar.....	8
3 Bakgrund.....	8
3.1 Läkemedel i avloppet	10
3.2 Lagstiftning	11
3.3 Nykvarnsverket	11
4 Genomförande	12
4.1 Pilotanläggning för ozonering och efterdenitrifikation	12
4.1.1 Läkemedelssubstanser.....	14
4.1.2 Andra organiska föroreningar	16
4.1.3 Ekotoxikologiska studier och bakteriella undersökningar	18
4.1.4 Kväve, fosfor och organiskt kol.....	20
4.1.5 Aktivitetstester i pilot-EDN	21
4.2 Provtagning och provberedning.....	21
4.3 Delförsök	22
4.3.1 Massflöde.....	22
4.3.2 Dygnsvariation.....	22
4.3.3 Dos-respons	23
4.3.4 Belastningsstyrning	23
5 Resultat och diskussion	24
5.1 Prioritetslista – Rening av läkemedelsrester	24
5.2 Delförsök	25
5.2.1 Massflöde.....	25
5.2.2 Dygnsvariation.....	27
5.2.3 Dos-respons	29
5.2.4 Belastningsstyrning	32

5.3	Reduktion av andra parametrar och specifika ämnen	35
5.3.1	Organiska föreningar.....	35
5.3.2	Bromat	37
5.3.3	Kväve, fosfor och organiskt kol.....	37
5.3.4	Denitrifikationsaktivitet	41
5.3.5	Mikroskopering.....	42
5.4	Ekotoxikologi och desinfektion	43
5.4.1	Bakterier	43
5.4.2	Östrogen aktivitet	44
5.4.3	Grönalg	45
5.4.4	Rödalg	45
5.4.5	Nitocra	45
5.4.6	Ames test.....	46
5.5	Drifterfarenheter	47
5.5.1	Ozonpilot.....	47
5.5.2	Efterdenitrifikations-MBBR	48
5.5.3	Mät- och styrutrustning.....	48
6	Slutsatser.....	50
7	Rekommendationer	52
8	Referenser	54
9	Bilagor.....	57

Sammanfattning

För att minska belastningen av läkemedelsrester från avloppsvatten på recipienten (främst Stångån) har Tekniska verken i Linköping, i samarbete med IVL Svenska Miljöinstitutet genomfört pilotskalletester med ozonering för att använda som underlag för dimensionering, implementering och drift av fullskalanläggningen vid Linköpings största avloppsreningsverk, Nykvarnsverket. Systemet består av ett ozoneringssteg mellan biosedimentations- och efterdenitrifikationsprocessen. Förutom dimensionerings- och drifttekniska aspekter, undersöktes även eventuella störningar av ozonbehandlingen på efterföljande biologi samt biologins förmåga att reducera problemet med att ozonoxidation kan bilda ekotoxiska oxidationsbiprodukter. Slutmålet var att reducera halterna i utgående vatten av de mest prioriterade läkemedelssubstanserna till halter som inte leder till negativa effekter i recipienten, om den naturliga utspädningen av utgående halter räknas med.

Pilottester med den tilltänkta processkonfigurationen vid Nykvarnsverket genomfördes under andra halvåret 2014. I undersökningen ingick kartläggning av både dygnsvariation och massflöde över hela anläggningen, dos-respons-undersökningar för ozondoseringen, belastningsstyrningsförsök och ekotoxikologiska studier.

Från inledande mätningar skapades en prioritetslista för läkemedelssubstanser vid Nykvarnsverket som den extra ozoneringen skulle hjälpa till att reducera. Listan bygger på riskkvoten mellan koncentrationen i utgående vatten (medelvärde) och den lägsta koncentration av en substans där toxiska effekter på den akvatiska miljön inte påvisats enligt tillgänglig vetenskaplig litteratur, samt hänsynstagandet till olika säkerhetsfaktorer och utspädning i recipienten (Stångån). En hög risk definierades som en riskkvot på 1 eller högre och vid intervallet 0,1–1 definierades risken som måttlig. Fem ämnen (oxazepam, metoprolol, östron, trimetoprim och etinylöstradiol) klassades som hög risk och sju ämnen klassades som måttlig risk efter inventeringen av nuvarande reningen utan ozonering. Vid försöket med en ozondos på 5 mg O₃/L återstod endast en substans med hög risk (oxazepam, riskkvot 2) och två substanser med måttlig risk (metoprolol, riskkvot 0,5 och östron, riskkvot 0,13). Vid högre doser kan koncentrationen av dessa substanser minskas ännu mer, men då ökar samtidigt den eventuella risken för ökad ekotoxicitet orsakad av oxidationsprodukter från ozoneringen.

Ekotoxtester bestående av östrogen aktivitet, grön- och rödalg, *Nitocra*- och Ames-tester visade ingen negativ påverkan vid de testade ozondoserna (upp till 18,4 mg O₃/L). Höga halter av den cancerogena föreningen bromat kunde inte heller detekteras vid rimliga ozondoser (<10 mg O₃/L). Höga syrehalter in till denitrifikationen till följd av ozoneringen kunde snabbt reduceras i det biologiska steget utan att påverka denitrifikationen. Mängden bakterier i det behandlade vattnet minskades kraftigt redan vid relativt låga ozondoser (<8 mg O₃/L). Genomförda aktivitetsmätningar på bärarmaterial i efterdenitrifikationsbassängen visade ingen negativ påverkan på biologin. Möjligtvis kunde en ökad tillgänglighet av organiskt material och tidigare organiskt bundet kväve detekteras. Kvävereningen under försöket har fungerat mycket bra förutom vid externa störningar kopplade till etanoldoseringen.

Testerna visade också på möjligheten till en belastningsstyrning via en återkoppling från ozon-residualen i gasfasen- och absorptionsmätning (UVA).

Baserat på dessa resultat kommer Tekniska verken nu arbeta med fullskaleimplementering av ozonrening vid Nykvarnsverket.

Summary

To reduce the loads of pharmaceutical residues from wastewater to receiving waters (mainly Stångån), Tekniska verken in Linköping has in collaboration with IVL Swedish Environmental Research Institute conducted pilot scale tests with ozonation. The results are to be used as a basis for the design, implementation and operation of a full-scale facility at Linköping's largest sewage treatment plant (STP), Nykvarn. The set-up consists of an ozonation step in-between the bio-sedimentation and post-denitrification. In addition to the definition of process parameters, possible negative impacts of ozone treatment on subsequent biology were also examined as well as the effect of the biological process on reducing eventual problems with toxic oxidation products. The ultimate objective was to achieve a removal rate of the highest priority pharmaceuticals to levels in the effluent water that will not cause adverse effects in the recipient, also considering the natural dilution.

Tests with a pilot plant of the intended process configuration at Nykvarn STP were carried out during the second half of 2014. The study included daily variation mapping, STP mass flows, dose-response studies for ozonation, load-control tests and ecotoxicological studies.

From initial investigations of emissions, a priority list was created with substances that an additional ozonation step would help to remove. The list was based on the risk ratio between the concentration in the effluent water (average) and the lowest concentration of a substance at which toxic effects on the aquatic environment are not found, according to available scientific literature. In addition, various safety factors and the dilution in the receiving water (Stångån) were considered. A high risk was defined when the risk ratio was 1 or higher and in the range of 0.1-1, the risk was considered moderate. Five substances (oxazepam, metoprolol, estrone, trimethoprim, ethinyl-estradiol) were classified as high risk and seven substances were classified as moderate risk. The pilot tests indicated that at an ozone dose of 5 mg O₃/L only one substance classified at high risk (oxazepam, risk ratio 2) and two compounds with moderate risk (metoprolol, risk ratio 0.5 and estrone, risk ratio 0.13), remained. At higher doses, the concentration of these substances can be reduced even further, however; also the risk of increased ecotoxicity caused by oxidation during ozonation might increase.

Eco-toxicological tests consisting of estrogenic activity, green and red algae, nitrocrand Ames Tests showed no negative effect with the tested ozone doses (up to 18.4 mg O₃/L). High levels of the carcinogenic compound bromate could not be detected at reasonable ozone doses (10 mg O₃/L). High levels of oxygen in the inflow to the denitrification due to ozonation could be rapidly reduced in the biological step without affecting the denitrification. The number of bacteria in the treated water was reduced significantly even at relatively low ozone doses (<8 mg O₃/L). Performed activity measurements in the biology following ozonation showed no negative effect. A slightly increased availability of organic matter and earlier organically bound nitrogen was observed. Nitrogen removal during the pilot tests has been very good except for periods of malfunctions in the dosing of carbon source.

The tests also indicated the possibility of a load-control via a feedback from ozone-residual in the gaseous phase and absorption (UVA). Based on these results, the technology department has now initiated the planning of a full-scale implementation of the system at Nykvarn STP.

Förkortningar

BOD	Biokemisk syreförbrukning (mg/L)
BOD ₇	Biokemisk syreförbrukning över 7 dygn (mg/L)
DBT	Dibutyltenn, tennorganiska förening
DOC	Löst organsikt kol (mg/L)
EDN	Efterdenitrifikation med tillsats av extern kolkälla
LOQ	Limit Of Quantification. Nedre bestämningsgränsen vid kemisk analys.
MBBR	Moving Bed Biofilm Reactors, process med suspenderande biofilmsbärare
NOEC	NO Effect Concentration. Den exponering där inga toxiska effekter statistiskt kan säkerställas på en exponerad population.
NSAID	Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug. En grupp läkemedel med inflammationsdämpande, smärtlindrande och febernedsättande verkningar.
pe	Personekvivalenter
PEC	Predicted Environmental Concentration, uppmätt koncentrationen av en substans (oftast medelvärde)
PFOS	Perfluoroktylsulfonat (PFOS) är en giftig perfluorerad organisk förening som inte bryts ner i naturen.
PNEC	Predicted No Effect Concentration, den lägsta koncentration av en substans där toxiska effekter på den akvatiska miljön inte påvisats i litteraturen
SAC	Spectral absorption coefficient, den spektrala absorptionskoefficienten vid 254 nm.
SSRI	Selective Serotonin Reuptake Inhibitor. En grupp antidepressiva läkemedel.
TBT	Tributyltenn, tennorganisk förening
TOC	Totalt organiskt kol (Total organic carbon, mg/L)
TPhT	Trifenyltenn, tennorganisk förening
TS	Torrsubstanshalt (Total Solids). Koncentration torrmasa i ett prov. Anges som procent av massa våtvikt.
VS	Glödförlust (Volatile Solids). Mått på koncentrationen av organiskt material i ett prov som anges som procent av massa torrsvikt.
YES	Yeast Estrogen Screen. Test för kvantitativ bestämning av östrogen aktivitet.

1 Introduktion

Det finns en politisk vilja inom Linköpings kommun att minska belastningen på närliggande vattentäkter (främst Stångån och sjön Roxen) av läkemedelsrester från avloppsvatten. Tekniska verken (TVAB) har därför velat utreda möjligheterna för en fullskaleanläggning för avancerad vattenrening vid Linköpings största avloppsreningsverk, Nykvarnsverket. I Sverige finns det dessutom generellt en stor efterfrågan efter kunskap om rening av läkemedelsrester och andra prioriterade substanser i avloppsvatten.

2 Syfte, mål och avgränsningar

Projektets primära syfte var att undersöka ozonbehandlingen som ett alternativ för läkemedelsrening vid Nykvarnsverket i Linköping och att ge tillförlitligt tekniskt underlag för ett beslut om en fullskalig processlösning. Ett mer generellt syfte har varit att öka branschens generella kunskap om ozonering som reningsteknik.

Projektets mål var att utreda vilka konsekvenser ett ozonoxideringssteg i vattenreningen vid Nykvarnsverket kan medföra. Projektet har därför haft som mål att svara på ett antal specifika frågor:

- 1) Hur god är reduktionen av läkemedel, andra organiska föroreningar, bakterier och östrogen aktivitet vid olika ozondoser?
- 2) Hur påverkas vattenlevande organismer (utvärdering av icke-specifik toxicitet)?
- 3) Bildas mutagena biprodukter (utvärdering av genotoxicitet)?
- 4) Hur påverkas efterdenitrifikationen (EDN) av ozonering?
- 5) Kan ozondosen optimeras genom belastningsstyrning?
- 6) Hur påverkas kväve, fosfor och organiskt kol i avloppsvattnet?
- 7) Finns det tider på dygnet lämpliga för bakteriell inympning av EDN?
- 8) Hur påverkar ozonering massflödet av olika substanser genom reningsverket?

Det ingick inte i projektets omfattning att göra en uppskattning av investerings- och driftskostnader för en fullskaleanläggning. Projektet avsåg inte heller att undersöka hur recipienten påverkas av ozoneringen.

3 Bakgrund

Via normalt bruk och passage genom kroppen hamnar rester av läkemedel i avloppet via toaletten. Det används idag över tusen aktiva substanser i Sverige och många av dem detekteras i avloppsvatten i nivåer från ng/L - µg/L (Falås 2012; Verlicchi *m fl.*, 2012) och redan vid de halterna har miljöstörande effekter påvisats för vissa substanser. Ett exempel är könsbyte och sterilitet av fisk och groddjur vid exponering av könshormoner vanligt förekommande i p-piller, vilket kanske är det enskilt största motivet till att införa rening av läkemedel (Metcalf *m fl.*, 2001). Ett annat uppmärksammat exempel är det förändrade beteendet hos abborrar vid exponering av det ångestdämpande medlet oxazepam (Broding *m fl.*, 2013). Men även substanser som metoprolol, fluoxetin och karbamazepin har visat effekter på

fisk vid nivåer som är relevanta för svenska avloppsreningsverk (Isidori *m fl.*, 2006; Triebkorn *m fl.*, 2007). Den dramatiska mortaliteten hos indiska gamar beroende på exponering av det anti-inflammatoriska medlet diklofenak har lett till att substansen (tillsammans med östradiol och etinylöstradiol) har förts upp på ramdirektivets lista över prioriterade ämnen (Europaparlamentet 2013). För svenska förhållanden är diklofenaks påverkan på njure och gälar hos fisk intressant (Hoeger *m fl.*, 2005; Schwaiger *m fl.*, 2004).

Läkemedel kan också påverka mikrobiella ekosystem, som i sin tur påverkar högre system. Antibiotika är av speciellt intresse här, delvis för att bakterier som gör nytta slås ut, men i större utsträckning för att det kan ge selektion av resistent bakterier. Effekten av antibiotika i de koncentrationer som finns i utgående avloppsvatten är oklar, men det har påvisats att även låga koncentrationer av t.ex. bredspektrumantibiotikumet ciprofloxacin kan gynna uppkomst av mutationer (Gullberg *m fl.*, 2011). En annan risk är att stora mängder bakterier, tarmpatogener och antibiotika blandas i den begränsade volym som avloppsreningsverken utgör. Ofarliga bakterier som bär på resistensfaktorer kan anrikas genom ett selektionstryck i denna miljö, resistensfaktorer som sedan kan överföras till patogener (Larsson och Greko, 2014). Det är därför värdefullt att vid avancerad vattenrening också minimera de resistent bakterier som lämnar verken, även om de i sig inte är patogena.

Flera reningstekniker för organiska föroreningar har utvärderats i flera stora studier (t.ex. Altmann *m fl.*, 2012; Giri *m fl.*, 2010; Tong *m fl.*, 2012). Olika tekniker har även undersökts i ett flertal projekt, som till exempel EU-projekten POSEIDON och REMPHARMAWATER, och det pågående svenska Mistra Pharma. Även Svenskt Vatten gjorde en bred undersökning av behandlingsmetoder i verkligt avloppsvatten, inklusive utvärdering med ekotoxikologiska parametrar (Wahlberg *m fl.*, 2010). Ozonoxidation och adsorption på aktivt kol framstår som de mest intressanta alternativen. De båda teknikerna är relativt jämförbara sett till reduktionskapacitet. Vid förstudien till detta projekt har även ekotoxiska effekter, reduktion av kväve, fosfor och BOD, reduktion av bakterier, livcykelkostnad, energiförbrukning och avfallshantering vägts in. Utifrån detta har TVABs styrgrupp gjort bedömningen att ozonoxidation är det mest intressanta alternativet för tillämpning vid Nykvarnsverket.

Ett välkänt problem med ozonoxidation är bildningen av oxidationsbiprodukter som t.ex. bromat, nitrosaminer, formaldehyd och andra toxiska ämnen (Hübner *m fl.*, 2015; Margot *m fl.*, 2013; Stalter *m fl.*, 2010). Ekotoxikologiska effekter kopplade till sådana nedbrytningsprodukter har gett ökad dödlighet och genotoxicitet hos fiskar, maskar och musslor (Margot *m fl.*, 2013). Med ett biologiskt eftersteg som t.ex. ett sandfilter kan effekterna av biprodukterna begränsas kraftigt (Breitholtz och Larsson, 2009; Magdeburg *m fl.*, 2014; Margot *m fl.*, 2013; Stalter *m fl.*, 2010). Vid Nykvarnsverket i Linköping finns ett steg för efterdenitrifikation (EDN) som är en så kallad Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR). I avsikt att utnyttja den biologiska aktiviteten i detta steg för att reducera eventuella toxiska oxidationsprodukter, samt att utnyttja eventuellt ökat biologiskt tillgängligt organiskt kol från oxidationen i denitrifikationsprocessen, placerades

därför ozoneringen efter nitrifikationen (inkl. sedimentering) och före efterdenitrifikationen (EDN, se Figur 3.1).

3.1 Läkemedel i avloppet

Det pågår ett ökat intresse och forskning kring läkemedelsresters miljöpåverkan och nya rön kommer i framtiden att föra upp fler substanser på olika prioriteringslistor. Reningsverkens förmåga att avlägsna dessa ämnen är substansberoende och inte alltid tillfredsställande. Även om läkemedlen fördelas både i vatten och i slam ligger fokus i projektet på reningen av vattenfasen. Det finns många internationella studier om förekomst av läkemedel i avloppsvatten och olika läkemedelskonsumtion, reningsverksdesign och klimat kan ge upphov till skillnader mellan länder (Falås, 2012). I Sverige finns ett antal större studier genomförda:

- Falås (2012) har sammanställt data från 70 svenska reningsverk.
- Fick *m fl.* (2011) redovisar halter från fyra reningsverk: Stockholm (Henriksdal), Skövde, Umeå och Uppsala.
- Helmfrid och Eriksson (2010) har undersökt tre östgötska reningsverk: Linköping, Norrköping och Motala.
- Naturvårdsverket (2008) har rapporterat halter vid 43 svenska reningsverk.
- Wahlberg *m fl.* (2010) har undersökt förekomsten av läkemedelsrester i vattnet vid två reningsverk i Stockholm: Henriksdal och Bromma.

I inkommande vatten dominerar smärtstillande och antiinflammatoriska medel som paracetamol, ibuprofen, diklofenak och naproxen. Även blodtryckssänkare som atenolol och metoprolol förekommer i höga koncentrationer, liksom diuretikan furosemid. För vissa ämnen med höga halter, speciellt paracetamol och ibuprofen, observeras goda reningsgrader i dagens reningsverk. I det utgående vattnet detekteras framförallt ämnen som inte bryts ned t.ex. furosemid, metoprolol, atenolol och diklofenak. Många ämnen avsedda för det centrala nervsystemet, som citalopram, fluoxetin, karbamazepin, oxazepam och sertralin, har också begränsade reduktionsgrader vid dagens reningsverk.

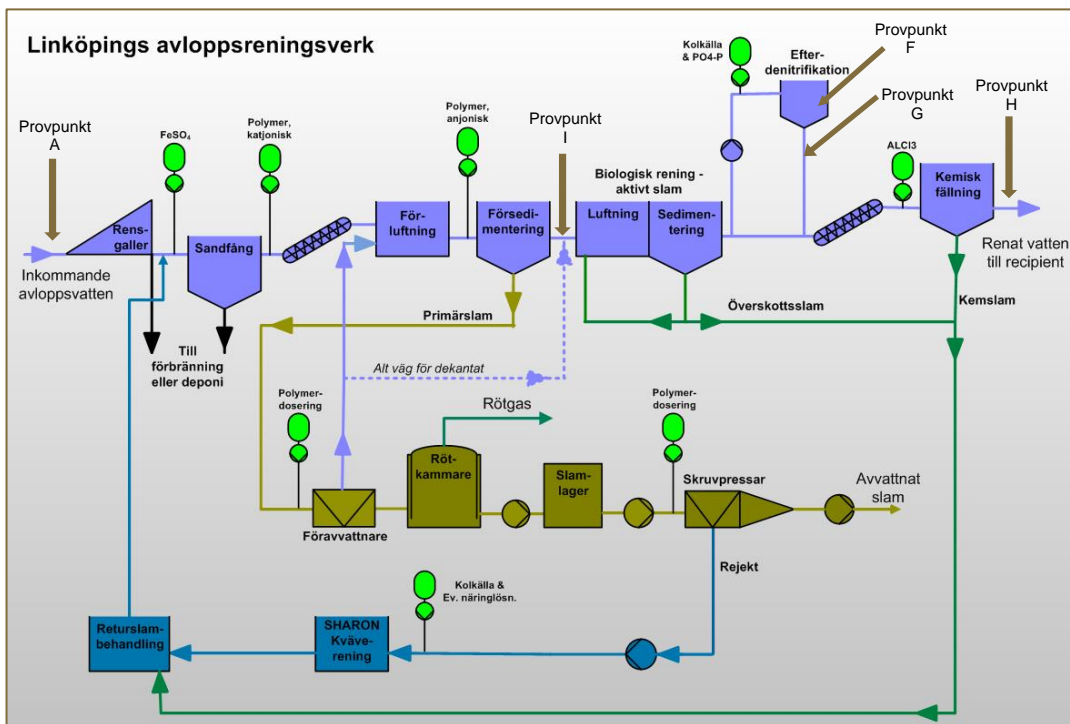
Vid analyser av utgående vatten från Nykvarnsverket i Linköping under 2013 framkom att flera substanser förekom i halter som översteg ekotoxikologiskt NOEC (NO Effect Concentration) givet att relevanta säkerhetsfaktorer och utspädning i recipient beaktades. Ämnena var t.ex. diklofenak, karbamazepin, metoprolol, oxazepam, och trimetoprim. Under projektets gång har denna initiala analys av förekomster uppdaterats med nya data (se Tabell 5.1). Könshormonerna östradiol, etinylöstradiol och levonorgestrel kunde inte detekteras i nivåer där litteraturen anger miljöpåverkan (Kvarnryd *m fl.*, 2011; Metcalfe *m fl.*, 2001). Östradiol har dock visats föreligga i svenska utgående avloppsvatten i halter runt 1-10 ng/L (Naturvårdsverket, 2008; Wahlberg *m fl.*, 2010), vilket är över dess NOEC (0,4 ng/L). Även etinylöstradiol har påvisats i halter över NOEC (Naturvårdsverket, 2008). För dessa hormoner torde det alltså inte finnas någon säkerhetsfaktor alls i utgående vatten. Det bör i sammanhanget påpekas att läkemedelsrester i svenska vatten påverkar det akvatiska livet, som ständigt vistas i miljön, men utgör inte någon direkt fara för människan (Larsson och Greko, 2014).

3.2 Lagstiftning

Halter av läkemedelsrester i avloppsvatten regleras i nuläget inte i några föreskrifter. Anledningen är att debatten är ung och att det ännu är oklart vilka läkemedel man ska reglera till vilka nivåer. Men i augusti 2013 infördes tre läkemedel, det antiinflammatoriska medlet diklofenak och könshormonerna 17- β -östradiol och 17- α -etinylostradiol, på EU-kommissionens bevakningslista för prioriterade ämnen. Senast den 14 september 2017 ska kommissionen föreslå åtgärder på EU- och/eller medlemstatsnivå för att hantera läkemedel (Europaparlamentet, 2013). Sveriges regering har tillsammans med Sveriges Kommuner och Landsting tagit fram en nationell läkemedelsstrategi där ett av sju insatsområden är att minska läkemedlens påverkan på miljön (Läkemedelsverket, 2014). Det finns således indikationer på att en framtida reglering av läkemedelsrester från avloppsreningsverk är trolig, om frågan om vilka läkemedel som ska reduceras och till vilken nivå kan avgöras. Det finns självklart goda skäl att reducera läkemedelsrester och andra organiska föroreningar i utgående vatten från avloppsreningsverk, även om man bortser från eventuella regleringar, då flera av läkemedlen, beskrivet ovan, uppvisat negativ påverkan hos recipient.

3.3 Nykvarnsverket

Huvuddelen av avloppsvattnet i Linköping renas via en omfattande reningsprocess vid Nykvarnsverket vid Stångåns strand. Verket är dimensionerat för 235 000 pe, beräknat utifrån BOD7-belastning i inkommande vatten (70 g/person, dygn) och behandlar avloppsvatten motsvarande i genomsnitt 180 000 pe. Reningsprocessen omfattar mekanisk, kemisk och biologisk rening.



Figur 3.1. Nuvarande processkonfiguration vid Nykvarnsverket samt relevanta provpunkter för projektet enligt Tabell 4.1.

Den mekaniska reningen består av rensgaller med 3 mm spaltvidd, renstvättpressar, luftat sandfång och sandtvätt. Förfällningen är en trestegsdosering med järn(II)sulfat, högmolekylär katjon och slutligen en lågmolekylär anjon. Innan sandfånget återförs interna slamströmmar från kemisk efterfällning, överskottsslam och behandlat rejektvatten. Blandslammet sedimenterar i två runda försedimenteringsbassänger. Vattnet leds vidare till biologisk rening i aktivslamprocess. Luftning sker intermittent baserat på nitrat- och ammoniumhalt i slutet av biobassängerna. Efter mellansedimentation leds i snitt ca 60 % av flödet till en efterdenitrifikation (EDN) med rörliga bärare. Utgående vatten från EDN blandas med resterande vatten och leds vidare till slutsedimentering. Efterfällning sker med polyaluminiumklorid. Innan det renade vattnet når utsläppspunkten i recipienten Stångån, passerar det en damm där möjlighet till klordosering finns.

För närvarande pågår många projekt på Nykvarnsverket för att optimera processen. Membranluftarna i biobassängerna är utbytta till en ny effektivare typ och bottentäckningsgraden har utökats betydligt. Nya energieffektiva blåsmaskiner ska installeras. Optimering av kemikaliedosering till förfällningen och efterfällning pågår. Försök har påbörjats med ombyggd inmatning till mellansedimentering för att minska problem med slamflykt. Utbyggnad av efterdenitrifikationen planeras under 2015 för att ta hand om hela flödet från mellansedimenteringen, förbättra kvävereningen och förbereda för den extra behandlingen med ozon som kräver vissa anpassningar.

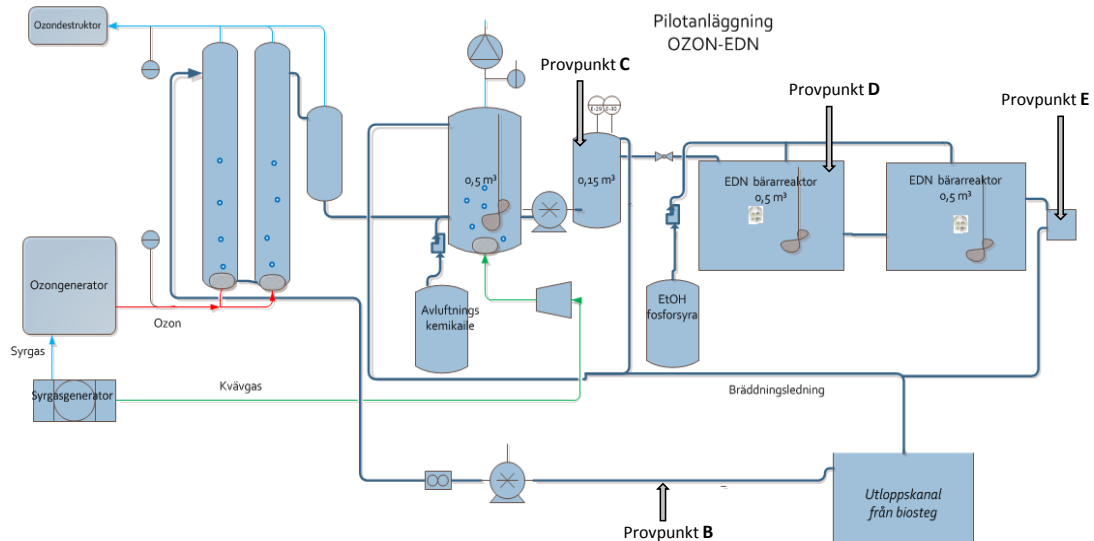
4 Genomförande

Projektet genomfördes under 12 månader framförallt under 2014, varav försöksperioden med ozonering varade ca 5 månader, under andra halvåret 2014. Förutom själva ozonförsöken etablerades även en fungerande biologi i en MBBR-pilotanläggning så att denitrifikationen var jämförbar med referens-EDN.

4.1 Pilotanläggning för ozonering och efterdenitrifikation

Pilotanläggningen för ozonering installerades vid Nykvarnsverket i Linköping under vecka 21, 2014. En delström på ca 1,5 m³/h avloppsvatten leddes från kanal efter biosedimentation in till pilotanläggningen (Figur 4.1). Som referens i försöket användes Nykvarnsverkets EDN i fullskala, här efter kallad Ref-EDN. Vattnet ozonerades i en externt tillhandahållen pilotanläggning från Wedeco (EFFIZON GSO 10). Den bestod av syrgasproduktion ur luft (pressure swing-metoden), ozongenerator, kylare, ozondestruktor, ozonmätare, reaktionskärn och avgasningskammare. Ozongeneratorns kapacitet var ca 35 g Ozon/h vid ett gasflöde på 320 l/h (25 mg Ozon/L eller 2,5 g Ozon/g DOC vid en genomsnittlig DOC-halt på 10 mg/L). Reaktionskärnen bestod av två seriekopplade kolonner med nerströms (kolonn 1) och uppströms (kolonn 2) flöde och ozoninblandning via diffusor i botten. Varje kolonn hade en volym på 115 liter och höjden 4,2 meter. Uppehållstiden i reaktionskolonnerna hölls konstant på 11 minuter (vid flödet 1,5 m³/h). Efter kolonnerna fanns en avgasningskolonn där restozon ventileras bort via Mankell-ventiler (backventiler) och en termisk-katalytisk destruktor. Det ozonbehandlade vattnet leddes in i en utjämningstank med bräddavlopp där

överskottet av löst ozon och syre reducerades genom luftning. I efterföljande provtagningstank reducerades löst syrgas ytterligare genom stripping med kvävgas från syrgasgeneratoren. Från provtagningstanken leddes vattenflödet till biosteget (nedskalad EDN, härefter kallad Pilot-EDN). Här doserades kolkälla samt fosforsyra motsvarande Ref-EDN. Från Pilot-EDN leddes vattnet via en provtagningstank åter till kanalen efter inloppspunkten (Figur 4.1).



Figur 4.1. Schematisk bild över pilotutrustningen som användes vid ozoneringsförsöken.

Provtagningspunkter som används i projektet och beteckningar i denna rapport återges i Tabell 4.1. Provpunkterna återges även i Figur 3.1 och Figur 4.1.

Tabell 4.1. Använda provtagningspunkter och beteckning.

Provpunkter	Beskrivning/läge
Provpunkt A	ARV_IN
Provpunkt B	Bio_UT
Provpunkt C	Pilot-O3_UT
Provpunkt D	Pilot-EDN
Provpunkt E	Pilot-EDN_UT
Provpunkt F	Ref-EDN
Provpunkt G	Ref-EDN_UT
Provpunkt H	ARV_UT
Provpunkt I	Försed_UT

Provpunkt B användes för on-linemätning av processparametrarna nitrat, fosfat, turbiditet, temperatur och pH. I punkt E och G analyserades nitrit, nitrat, ammonium, total-kväve, fosfat och DOC på veckobasis. De kontinuerligt uppmätta parametrarna användes till processmonitorering. Provpunkt B, C, E och G användes för att utvärdera effekten av ozonoxidation på organiskt bundet kol, kväve och fosfor. I punkt D och F genomfördes kontroller av biologisk aktivitet i biofilmen på bärrarna.



Figur 4.2. Ozonerings- och denitrifikationspilot vid Nykvarnsverket.

Ozoneringsförsöken använde ett doseringsintervall enligt Tabell 4.2. Gasflödet har hållits konstant till 0,32 Nm³/h men vattenflödet var 1,7 m³/h för de två lägsta doserna och 1,5 m³/h vid alla andra tester.

Tabell 4.2. Använda ozondoser och tillhörande beteckning under genomförandet av försöken.

Dosförsök	Motsvarande ozondos	
	Nr	mg O ₃ /L
1	1,8	0,18
2	2,6	0,26
3	3,6	0,36
4	4,2	0,42
5	4,8	0,48
6	6,1	0,61
7	7,3	0,73
8	8,6	0,86
9	9,8	0,98
10	12,2	1,22
11	18,4	1,84
12	23,1	2,31

* vid en genomsnittlig DOC-halt på 10 mg/L

4.1.1 Läkemedelssubstanser

Förekomsten av läkemedel i provvattnet har analyserats av IVL Svenska Miljöinstitut enligt en metod innehållande 42 substanser. Substanserna är utvalda med avseende på förekomst i avloppsvatten och dokumenterad ekotoxikologi och uppdaterades i samband med detta projekt.

Tabell 4.3. Utvalda läkemedelsrester och dess verkan.

Nr	Substans	Verkan	Nr	Substans	Verkan
1	Amlodipin	Blodtryckssänkande	22	Ketoconazol	Antisvampmedel
2	Artemisinin	Malaria medicin	23	Ketoprofen	Inflammationshämmande
3	Atenolol	Blodtryckssänkande	24	Levonorgestrel	Hormon
4	Bisoprolol	Blodtryckssänkande	25	Metoprolol	Blodtryckssänkande
5	Koffein	Stimulerande medel	26	Naproxen	Inflammationshämmande
6	Karbamazepin	Lugnande	27	Norethindron	Könshormon
7	Cetirizine	Antihistamin	28	Norfloxacin	Antibiotika
8	Ciprofloxacin	Antibiotika	29	Oxazepam	Lugnande
9	Citalopram	Antidepressiva	30	Paracetamol	Inflammationshämmande
10	Diklofenac	Inflammationshämmande	31	Progesteron	Könshormon
11	Doxycycline	Antibiotika	32	Propranolol	Blodtryckssänkande
12	Enalapril	Diuretika	33	Ramipril	Blodtryckssänkande
13	Östradiol	Könshormon	34	Ranitidin	Medel mot magsår
14	Östriol	Könshormon	35	Risperidone	Lungande
15	Östron	Könshormon	36	Sertralin	Antidepressiva
16	Etinylöstradiol	Könshormon	37	Simvastatin	Blodfettsänkande
17	Finasteride	Krymper prostata	38	Sulfametoxazol	Antibiotika
18	Fluoxetine	Antidepressiva	39	Terbutalin	Astmamedicin
19	Furosemid	Diuretika	40	Tetracyklin	Antibiotika
20	Hydroklortiazid	Blodtryckssänkande	41	Trimetoprim	Antibiotika
21	Ibuprofen	Inflammationshämmande	42	Warfarin	Blodförtunnande

Tabellen visar de ämnen som metoden är kalibrerad för, men halten av flera av dem är redan efter den normala biologiska processen i reningsverket under rapporteringsgränsen. Det går alltså inte att ange någon halt, och än mindre en eventuell minskning genom ozonbehandlingen. Det gäller i synnerhet för olika könshormoner där rapporteringsgränsen är relativt hög.

Upptinade prover (100 ml ingående vatten, 200 ml utgående vatten eller 500 ml för ozonbehandlat vatten) spikades med 50 µl av intern-standarderna karbamazepin-¹³C¹⁵N (2000 ng/ml) och ibuprofen-D₃ (2000 ng/ml). Till provet sattes även 1,0 ml 0,1 vikts% etylendiamin-tetraacetat (EDTA-Na₂) löst i metanol:vatten (1:1). Efter tillsatts av EDTA-Na₂ skakades provet vid 120 rpm i 30 minuter. Provet extraherades på fastfaskolonn (Oasis HLB, 6cc, Waters). Före extraktionen tillfördes 4 gram filteraid (3M) till kolonnen som därefter konditionerades med 5 ml metanol följt av 5 ml MQ-vatten. Efter konditioneringen applicerades provet på kolonnen med ett flöde på 2 droppar/sekund (~10 ml/minut). Analyterna eluerades från kolonnen med hjälp av 5 ml metanol följt av 5 ml aceton. Eluatet indunstades till torrhet under kvävgas vid 40°C. Provet återlöstes i 1,0 ml 0,1wt% EDTA-Na₂ löst i metanol:vatten (1:1). Vid fällning centrifugerades provet i Eppendorf-rör vid 10 000 rpm i 10 minuter innan provet överfördes till vial för vidare slutbestämning.

Slutbestämningen av mängden läkemedelsrester i proven utfördes på en binary liquid chromatography (UFLC) system med autoinjektion (Shimadzu, Japan). Den kromatografiska separationen genomfördes med gradienteluering på en C18 reversed phase-kolonn (dimension 50 x 3 mm, 5 µm partikel storlek) (Xbridge,

Waters) vid en temperatur på 35°C och ett flöde på 0,3 ml/minut. Mobilfasen bestod av 10 mM ättiksyra i vatten (A) samt metanol (B). Gradienten initierades med 100 % av mobilfas A och 0 % av mobilfas B. Procenten av mobilfas B ökade linjärt till 95 % på 11 minuter och bibehölls vid 95 % i ytterligare 5 minuter. Därefter sänktes andelen av mobilfas B på 1 minut till 0 % som bibehölls i ytterligare 3 minuter innan en ny injicering påbörjades. Den totala analys tiden uppgick till 20 minuter.

UFLC-systemet var kopplat till en API 4000 triple quadrupole (MS/MS) (Applied Biosystems) med en elektropray ionization interface (ESI) som kördes i positiv och negativ mode.

4.1.2 Andra organiska föreningar

Urvalet av andra organiska ämnen har skett med IVLs studie från 2010 (Lilja *m fl.*, 2010) och Europaparlamentets och rådets direktiv för prioriterade ämnen som grundval (Europaparlamentet, 2013). Ämnen som har analyserats är tennorganiska föreningar (DBT, TBT, TPhT), fenolära ämnen (4-nonylfenol, Bisfenol A, Triclosan), ftalatestern DEHP, det perfluorerade ämnet PFOS och polyaromatiska kolväten (PAH).

4.1.2.1 Fenolära föreningar

Vattenprov (1 L) koncentrerades efter surgörning (pH 2) och tillsatts av internstandard på fastfaskolonn. Analyterna eluerades med aceton och därefter med hexan:MTBE blandning (3+1). Extraktet koncentrerades med hjälp av kvävgas. Det sista acetonet extraherades bort med syra (0,05 M). Extraktet torkades över natriumsulfat och derivatiserades med reagenset MSTFA (N-Methyl-N-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide) före slutbestämning av 4-nonylfenol, triklosan och bisfenol A med GC-MS/MS (MRM).

Analyserna utfördes av IVL Svenska Miljöinstitutet i Stockholm.

4.1.2.2 Ftalater

Vattenproverna (1000 ml) spikades med utbytesstandard (d₄-DEHP; di-propylftalat) och koncentrerades på fastfaskolonn (Isolut ENV+). Analyterna eluerades från kolonnen med aceton följt av hexan:MTBE (3+1). Acetonet extraherades bort med vatten. Eluatet torkades över natriumsulfat och koncentrerades därefter med hjälp av kvävgasström. Inre standard (bifenyl) tillsattes före slutbestämning på GC-MS/MS.

Analyserna utfördes av IVL Svenska Miljöinstitutet i Stockholm.

4.1.2.3 PFOS

Vattenproverna (300 g) filtrerades genom ett glasfiberfilter (GF/C, diameter 47 mm, Whatman) och internstandard (13C-märkt PFOS och PFOA) tillsattes. För extraktion användes standardmetoden ISO/DIS 25101:2009 med "solid phase extraction" (SPE-kolonner, 150 mg Oasis WAX). Kolonnerna tvättades med 4 ml 0,1 % ammonium/metanol-lösning, 4 ml metanol och konditionerades med 4 ml MQ vatten. Vattenproverna extraherades genom kolonnerna och kolonnerna

tvättades med 4 ml 25 mM acetatbuffert och analyterna eluerades ut med 4 ml metanol och 4 ml 0,1 % ammonium/metanol-lösning.

Proverna analyserades med "high performance liquid chromatography" (HPLC) kopplat till en API 4000 triple quadrupole masspektrometer. Den analytiska kolonnen var en C8 50 mm x 3 mm, partikelstorlek 5 µm. Kolonntemperaturen var 40 °C. Före injektorn sattes en förkolonn in (C8 50 mm x 2.1 mm, partikelstorlek 5 µm) för att förskjuta den kontaminering som härrör från instrumentet. Mobilfas A var 2 mM ammoniumacetat i vatten och mobilfas B 2 mM ammoniumacetat i metanol. Hastigheten på mobilfasen var 0,4 ml/min med följande elueringsprogram: 0,01-0,5 min isokratiskt 40 % B, 0,5-5 min linjär ökning till 95% B, 5-10 min isokratiskt 95% B, 10-11 min linjär minskning till 40% B, 11-19 min jämviktning 40% B.

Vid analysen injicerades 10 µl provextrakt. ESI för negativa joner och "multiple reaction monitoring" (MRM) användes. Identifiering gjordes via retentionstid och masstal och för kvantifiering användes autentiska referensföreningar.

Analyserna utfördes av IVL Svenska Miljöinstitutet i Stockholm.

4.1.2.4 PAH

Upparbetning genomfördes enligt IVLs ackrediterade metod för PAH (Metod A20). Vattenprovet vätske/vätske-extraherades med en blandning av pentan/dietyler ett par gånger och extrakten slogs ihop för vidare upparbetning. För att isolera PAH-fraktionen från ämnen som kan interferera i den kromatografiska bestämningen gjordes en fraktionering av pentanextraktet på kiselgelkolonn med bestämd polaritet.

En fraktion med alifatiska och aromatiska ämnen togs till vara. PAH-fraktionen fördes över till ett mer polärt lösningsmedel och analyserna utfördes på en vätskekromatograf med fluorescensdetektor. De olika PAH komponenterna identifierades och kvantifierades med hjälp av en certifierad standardblandning. Utbytena korrigerades med hjälp av internstandarderna.

Som kvalitetskontroll analyserades även en referensblandning. För att sänka kvantifieringsgränsen injicerades en större mängd av provlösningen än enligt den ackrediterade metoden, därför rapporteras inte resultatet som ackrediterat. Lösningsmedelssammansättning på prov och standard ändrades för att kunna injicera en större volym på kolonnen.

Analyserna utfördes av IVL Svenska Miljöinstitutet i Göteborg.

4.1.2.5 Bromat

Bromat bestämdes enligt EN ISO 5667-3:2004 / HPLC-ICP-MS.

Analyserna gjordes av Eurofins.

4.1.3 Ekotoxikologiska studier och bakteriella undersökningar

Urvalet av ekotoxikologiska studier har framarbetats av TVAB och IVL i samråd med Magnus Breitholz (Stockholms universitet), och Anders Sjölin (Toxicon). Testbatteriet omfattar mikro- (grönalg) och makroalg (rödalg), kräftdjur (Nitocra), östrogenaktivitet (YES-test) och genotoxicitet (TA98, TA100, YG7108).

Kvantitativa bakterietester har valts ut gemensamt av TVAB, IVL och Eurofins och omfattar *Escherichia coli*, enterokocker och koliforma bakterier.

Urvalet av indikatorresistenserna är utfört av Anna Norman Haldén (SLU) och omfattar ESBL (*E.coli*) och VRE (*Enterococcus faecium*).

4.1.3.1 Bakterier

Koliforma bakterier och *E. coli* bestämdes enligt IDEXX Collert-18 och intestinala enterokocker enligt SS-EN ISO 7899-2:2000. Analyserna gjordes av Eurofins.

Undersökning av antibiotikaresistenta bakterier gjordes kvalitativt och kvantitativt med avseende på förekomst av ESBLbildande (extended spectrum beta-lactamase) *E. coli* och vancomycinresistenta *Enterococcus faecium* (VRE). För den kvantitativa bestämningen filtrerades vattnen genom membranfilter 0,45 µm som sedan placerades på agarplattor innehållande antibiotika. För den kvalitativa bestämningen anrikades antibiotikaresistenta bakterier, spreds på agar plattor och kolonier valdes sedan ut för resistensbestämning. Resistensbestämning gjordes med hjälp av standardmetoder för mikrodilution framtagna av Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI, 2008). De paneler av antimikrobiella preparat som användes, VetMic, producerades vid SVA och är de samma som används vid den nationella övervakningen av resistensläget i friska djurbesättningar (SVA 2013).

Från vattenprover positiva för ESBL och VRE, bestämdes resistensmönstret för fem kolonier med hjälp av VetMic™ GN-mo (version 4) respektive VetMic™ E-cocci (version 3) (SVA 2013). ESBL-misstänkta kolonier resistenta mot Ampicillin (MIC > 16 µg/ml) och Cefotaxime (MIC > 0,25 µg/ml) konfirmerades ytterligare genom sensitivitet custom plate EUVSEC2 (Oxoid AB, Sverige).

Analyserna gjordes av Sveriges lantbruksuniversitet (SLU).

4.1.3.2 Östrogen effekt

Som testmetod användes en teknik att mäta stimulering av human östrogenreceptor α , där bl.a. gener för receptorn inkorporerats i en jästcellstam. Samma receptor förekommer hos bl.a. fisk. Extrakt bereds av vattenprov och blandas med den transgena stammen av jäst och inkuberas i ca tre dygn. Receptorfunktionen är kopplad till en färgreaktion och resultaten avläses genom bildningen av ett rött färgämne. För detaljer i utförande hänvisas till beskrivningar på annan plats (Svenson och Allard 2002; Svenson *m fl.*, 2004). Jäststammen har tillhandahållits av prof. John Sumpter, Uxbridge Univ. England.

500 ml vattenprov extraherades med SPE. Sorberade komponenter eluerades med aceton, 100 µl dimetylsulfoxid tillsattes eluatet som därefter delades i fyra lika

portioner varefter acetonet indunstades. En sådan portion upplöstes/späddes till 2,0 ml med testmedium. 200 µl av denna lösning applicerades i första testbrunnen. Ytterligare 200 µl späddes med 200 µl testmedium i andra brunnen varefter en serie spädningar utfördes med spädförhållandet 1/2. Alla tester utfördes i triplikat.

Effekter av extrakt av vattenprov jämfördes med motsvarande av östrogeten 17β-östradiol och resultatet anges som koncentration av detta ämne (E2-enheter).

Analyserna utfördes av IVL Svenska Miljöinstitutet i Stockholm.

4.1.3.3 Toxicitet mot grönalg

72 timmar tillväxtinhiberingstest har utförts med mikroalgen *Pseudokirchneriella subcapitata* (tidigare *Selenastrum capricornutum* och *Raphidocelis subcapitata*) enligt SS EN ISO 8692.

Proven filterades genom 0,45 µm membranfilter och pH-justerades till pH 8,0 ± 0,2. Fem koncentrationer av varje prov bereddes i triplikat, ympades med algceller och överfördes till 10 cm långa kyvetter. Kyvetterna inkuberades under 72 timmar i konstant temperatur (23°C) och en ljusstyrka om 8000 lux. Koncentrationerna av alger bestämdes genom att var 24:e timme mäta den optiska absorbansen vid 670 nm.

Analyserna utfördes av IVL Svenska Miljöinstitutet i Stockholm.

4.1.3.4 Toxicitet mot rödalg

Testen utfördes med bräckvattenalgen *Ceramium tenuicorne* enligt ISO 10710:2010. *C. tenuicorne* har ett mycket regelbundet växtsätt och växer från topparna och delar sig jämt gaffelgrenat. Lika stora toppar av algen skärs av och fördelas i skålar med olika koncentrationer av testvattnet och i skålar med kontrollvatten. Algerna exponeras en vecka varefter längden mäts. Tillväxthastigheten i de olika koncentrationerna jämförs sedan med kontrollen.

Analysen utfördes av Toxicon AB.

4.1.3.5 Toxicitet mot Nitocra

Kräftdjuret *Nitocra spinipes* har använts vid ett flertal studier för att uppskatta avloppsvattens toxicitet och visat sig vara en lämplig testorganism för ändamålet. Den låga saltinblandning som behövs anses inte påverka testresultaten. Akut toxicitet mot *Na spinipes* bestäms enligt SS 02 81 06. För att även få ett mått på subletala effekter kan man studera övergången mellan det sista nauplie-stadiet till det första copepodit-stadiet. Man bestämmer medellarvutvecklings-hastigheten LDR, Larval Development Rate och dödligheten (mr, mortality rate)(Breitholtz och Bengtsson, 2001). Resultaten från den akuta testen används för att bestämma testkoncentrationer i LDR-testerna. Som spädvatten användes Östersjövatten med en salthalt av 5 promille. Alla testvatten uppsaltades till samma salthalt.

Som testkärl användes Multiwellplattor (Nunc) med 12 brunnar per platta. Ca 10 djur per replikat och 8 replikat per koncentration användes (ca 80 djur sammanlagt per testkoncentration). Testvolymen var 4 mL/brunn. Antalet

nauplier per brunn kontrollerades med hjälp av stereolupp. Djuren matades med algen *Rhodomonas salina* (celltäthet i brunnarna $2,5 \cdot 10^5$ /mL). Varannan dag byttes 70 % av provvattnet och ny mat tillsattes. All exponering skedde i mörker i klimatskåp i $21 \pm 1^\circ \text{C}$.

Från dag 5 kontrollerades förhållandet mellan antalet nauplier och copepoditer varje dag. Då cirka 50 % av djuren i kontrollbrunnarna blivit copepoditer avbröts försöket. Alla de olika koncentrationerna räknades med hjälp av stereolupp, med avseende på antal nauplier och copepoditer.

LDR beräknas genom att jämföra antalet copepoditer i förhållande till det totala antalet djur i varje testkoncentration och denna kvot jämförs med kontrollen. Dödligheten anges som kvoten mellan antalet djur vid teststart och testslut.

Resultaten behandlades statistiskt med one-way ANOVA följt av Dunnett's multiple comparisons test.

Analyserna utfördes av IVL Svenska Miljöinstitutet i Stockholm.

4.1.3.6 Mutagenicitet enligt Ames test

Genotoxicitet testades med olika stammar, av Eurofins i Frankrike och vid Goetheuniversitet i Frankfurt am Main, Tyskland. Eftersom både metodbeskrivningen och analysresultaten från Eurofins Frankrike har varit bristfälliga inkluderas endast resultaten från Goetheuniversitet i utvärderingen.

Vid Goetheuniversitet utfördes tester med och utan metabolisering (S9-mix) med stammen YG7108 på ett antal vatten från olika behandlingssteg och kontrollvatten. YG7108 valdes för att stammen är känslig för mutagena alkylerande ämnen och nitrosaminer som kan bildas av ozonering. Metoden finns beskriven i Magdeburg m fl. (2014).

4.1.4 Kväve, fosfor och organiskt kol

Dygnsprover togs vid provpunkterna Ref-EDN och Pilot-EDN vid dygn som sammanföll med Nykvarnsverkets löpande provtagning för processkontroll. Stickprover togs från provpunkterna Bio_UT, Pilot-O₃_UT, Pilot-EDN_UT och Ref-EDN_UT vid åtta tillfällen under försökperioden. Proverna analyserades enligt standardmetoder i Tabell 4.4.

Analyserna utfördes av Tekniska verkens laboratorium.

Tabell 4.4. Analysmetoder för olika standardparametrar som analyserades.

Analys	Standardmetod	Mätosäkerhet	Mätområde
NH ₄ -N	Foss, ASN 3502 ISO 5664, utg 1	20-6 %	1,0-100 mg/l
NO ₃ -N	Foss, AN 5201-SE, ISO 13395, utg 1	71-7 %	10-1000 µg/l
NO ₂ -N	SS-EN 26 777, utg 1	17-5 %	2-100 µg/l
TOC	SS-EN 1484, utg 1	17-13 %	1-1000 mg/l
Suspenderade ämnen, SS	SS-EN 872:2005	15 %	>2,0 mg/l
Totalfosfor	SS-EN ISO 6878:2005	21-4 %	10-750 µg/l
Totalkväve	SS-EN 12260:2004, utg 1	10 %	0,5-20 mg/l

4.1.5 Aktivitetstester i pilot-EDN

Bärarmaterial från både pilotanläggningen och den fullskaliga efterdenitrifikationen testades för nitrifikations- och denitrifikationshastighet. 250 mL bärare och 850 mL vatten från det aktuella steget överfördes till en bägare som hölls vid 20-21°C. För nitrifikationstesten tillsattes NH_4HCO_3 till ca 25 mg $\text{NH}_4\text{-N/L}$, och lösningen luftades till 3-5 mg $\text{O}_2\text{/L}$ under en timme. Prover togs var tionde minut och analyserades med avseende på $\text{NH}_4\text{-N}$ och $\text{NO}_3\text{-N}$. För denitrifikationstesten tillsattes NaNO_3 till ca 10 mg $\text{NO}_3\text{-N/L}$ och natriumacetat till ca 45 mg TOC/L . Innehållet i bägaren blandades utan luftning, och prover för analys av $\text{NH}_4\text{-N}$ och C togs ut var tionde minut. Testerna utfördes av IVL Svenska Miljöinstitutet på Nykvarnsverket. Våtkemiska analyser gjordes av Tekniska Verken.

4.2 Provtagning och provberedning

Kompositprover för analys av läkemedel, bakterier, ekotoxikologi togs över ett dygn (dygnsmedelvärde) genom provtagning varje timme i ett 10 L provkärl av plast. Provtagning skedde typiskt två ggr per vecka, med en stabiliseringstid på minst ett dygn innan provtagningsstart. Två olika ozondoser; 9,8 och 18,4 mg $\text{O}_3\text{/L}$, användes som indikatorer för studier av biologin i Pilot-EDN (provpunkt Pilot-EDN och Pilot-EDN_UT). För dessa båda doser tilläts därför bakteriekulturen i Pilot-EDN anpassa sig under 30 dagar innan provtagning skedde.

Prover för analys av läkemedel togs i polyetenflaskor i provpunkt Bio_UT och Pilot-O₃_UT. Provflaskorna frystes omedelbart in. Prover för läkemedelsanalys togs vid samtliga 12 ozondoser. Dessa prover användes även för att undersöka absorptions och transmittans av UV-ljus genom vattnet.

Prover för analys av organiska ämnen togs i provpunkt Bio_UT och Pilot-O₃_UT vid dos 9,8 och 18,4 mg $\text{O}_3\text{/L}$. Vattenprover för analys av tennorganiska föreningar, fenolära ämnen, ftalater och PAH togs i glasflaskor, förseglades med aluminiumfolie och förvarades i kyl innan analys. Prover för analys av PFOS togs i polyetenflaskor och frystes omedelbart in.

Prover för bakterieanalys (E.coli, enterokocker och koliforma bakterier) togs i för ändamålet avsedda sterila plastflaskor från Eurofins Sverige AB och förvarades i kyl innan de samma dag sändes för analys. Proverna togs i punkt Bio_UT och Pilot-O₃_UT vid samtliga 12 ozondoser.

Prover för kvalitativ analys av multiresistens togs i polyetenflaskor tillhandahållna av Sveriges Lantbruksuniversitet (SLU). Proven togs i punkt Bio_UT och Pilot-O₃_UT vid ozondos 8,6 mg $\text{O}_3\text{/L}$. De sändes kylda samma dag för analys på SLU.

Samtliga bakterieprover togs ur kompositprover över ett dygn.

Provvatten för ekotoxikologiska studier av grönalg, rödalg, Nitocra, YES- och Ames test togs i metanoldiskade polyetenflaskor och frystes omedelbart in.

Prover för YES-test togs i metanoldiskade polyetenflaskor i provpunkt Bio_UT, Pilot-EDN_UT och Ref-EDN_UT (dos 10 och 18,8 mg O₃/L), provpunkt Pilot-O₃_UT (dos 1,8; 3,6; 4,8; 7,3; 9,8 och 18,4 mg O₃/L) och provpunkt ARV_UT (dos 18,4 mg O₃/L). Vattenprover för studier av grönalg och rödalga togs i metanoldiskade polyetenflaskor provpunkt Pilot-O₃_UT, Pilot-EDN_UT och Ref-EDN_UT (dos 9,8 och 18,4 mg O₃/L) samt provpunkt ARV_UT (dos 18,4 mg O₃/L). Prover för Ames-test togs i polyetenflaskor i punkt Bio_UT, Pilot-O₃_UT och Ref-EDN_UT vid dos 11 mg O₃/L och för studier i Nitocra vid provpunkt Pilot-O₃_UT, Pilot-EDN_UT och Ref-EDN_UT vid dos 18,4 mg O₃/L.

Prover för analys av bromathalt i det ozonerade vattnet togs i provrör av polypropen, förvarades i kyl och sändes för analys till Eurofins samma dag. Bromatprover togs vid dos 3,6; 4,8; 9,8; 12,2; 18,4 och 23,1 mg O₃/L i provpunkt Pilot-O₃_UT.

4.3 Delförsök

4.3.1 Massflöde

I avsikt att följa massflödet av olika läkemedelssubstanser genom avloppsreningsverket togs under tre dagar prover vid provpunkt ARV_IN, Bio_UT, Pilot-O₃_UT, Pilot-EDN_UT, och ARV_UT. För att få en bild över massflödet som avgår till röt-kammare så har en provpunkt efter försedimentering Försed_UT lagts till. För att komplettera bilden med reduktionen i röt-kammaren och slamavvattning så har data från en tidigare studie på läkemedelsreduktion vid rötning-försök använts (Malmborg 2014). Syftet var att skapa en översikt över ozoneringens påverkan på substansflöden genom reningsverket. Proverna togs som kompositprover över ett dygn (dygnsmedelvärde) genom provtagning varje timme.

4.3.2 Dygnsvariation

Variationen av läkemedelsrester i provpunkt Bio_UT kartlades varje timme i två dygn i april 2014. Halten av organiska föroreningar kan variera signifikant vid inloppet till verket, men diffusionen inne i verket är svår att modellera. Syftet var att se om läkemedlen följer den övriga belastningsdynamiken och om det finns vissa tidsperioder (t.ex. mycket tidig morgon) för avstängning av ozoneringsteget för att reducera energiåtgång och för att vid behov möjliggöra en inympning av bakteriekultur i EDN (se mål 7, avsnitt 2).

För detta togs 450 mL vatten varje timme under två dygn (april 2014) i en fraktionssamlare från provpunkt Bio_UT. För att få ett medelvärde över de två dygnen sammanfördes de vattenprover som härrörde från samma timme under de två dygnen till ett prov (900 mL) i en polyetenflaska. Således erhöles 24 timprover från vilka 100 mL per prov togs ut för analyser av DOC och nitrat-halt, resten frystes omedelbart in för analys av läkemedel och UVA.

4.3.3 Dos-respons

Ozondosen varierades medan uppehållstiden i ozonreaktorn hölls konstant på 11 minuter. Sammanlagt undersöktes 12 doser i spannet 1,8 – 23,1 mg O₃/L avloppsvatten enligt Tabell 4.2.

Kompositprover över ett dygn (dygnsmedelvärde) togs vid punkt Bio_UT och Pilot-O₃_UT genom provtagning varje timme. Läkemedelshalten i proverna analyserades för att etablera en dos-responskurva (se mål 1, avsnitt 2),

4.3.4 Belastningsstyrning

Vid belastningsstyrningen tilläts dosen ozon variera med belastningen i avloppsvattnet. Syftet var att undersöka om en varierande ozondos kan säkerställa en substansreduktion även vid belastningstoppar och om lägre ozondoser vid lågbelastning kan leda till en resurseffektivare processimplementering. Styrningen av ozondosen bör ske automatiskt i realtid (inom givna gränser). Problemet är att läkemedelsrester inte kan mätas on-line i de aktuella halterna, därför måste någon annan parameter som är tydligt kopplad till reningseffekten användas. I litteraturen föreslås främst DOC (eller något annat mått på organiskt material), överskott av ozon i luft- eller vattenfas, eller minskningen av absorbans vid 254 nm, den så kallade Spectral Absorption Coefficient (SAC). SAC kan mätas både som absorbans (UVA) och transmittans (UVT). On-line SAC-mätning är enkelt i nära partikelfritt vatten, men svårare vid förekomst av partiklar.

Initialt var tanken att definiera belastningen via en on-linemätning av DOC i avloppsvattnet, dock medförde praktiska problem med bland annat beläggningar på online-sensorn att detta inte kunde genomföras. Belastningen definierades istället med hjälp av ozonresidualen i avgasen (gasen ut från ozonkolonnerna innan destruktion). Försöket genomfördes genom att utgå från en basdos (5 och 7,5 mg O₃/L) där börvärdet sattes strax under önskad dos. En tilläggsdos, som styrdes av ozonresidualen i utgående gas från reaktorkolonnerna, adderades till basdosen inom ett begränsat reglerområde (-2 - +2 mg O₃/L).

Doserna valdes utifrån tekniska begränsningar då lägre doser var svåra att reglera på eftersom residualen av ozon i gasfas då inte var mätbar. Ett potentiellt problem var att vid analysen av de fasta doserna 5 och 7,5 mg O₃/L framkom att många läkemedel reducerats fullständigt och att andra var nära sin bestämningsgräns, vilket begränsade utrymmet för att bedöma förändringar med belastningsstyrning. Därför undersöktes även UV-absorbansen (UVA) i proverna, både vid försöken med fast och vid dynamisk ozondos. UV-absorbansen, ett mått på förekomsten av UV-absorberande organiska föreningar (t.ex. aromater) i vattnet, hade större dynamik vid samma ozondoser. Då dosen gick upp minskade också absorbansen och en eventuell förbättring vid styrning skulle därför kunna säkerställas.

Kompositprover över ett dygn (dygnsmedelvärde) togs genom provtagning varje timme i provpunkt Bio_UT och Pilot-O₃_UT. Även stickprov vid min- och maxbelastning togs ut för att verifiera att processen fungerade över hela dosspannet.

5 Resultat och diskussion

5.1 Prioritetslista – Rening av läkemedelsrester

28 av de 42 listade substanserna har detekterats i åtminstone något prov. I projektet erhöles därför, förutom ett mått på reduktionen vid ozoneringen, också en stor mängd data (sammanlagt 21 prover) på vatten utgående från det biologiska steget vid Nykvarnsverket. Dessa prover ger en god beskrivning också över utgående halter från verket till recipienten, då det inte sker någon betydande reduktion efter det biologiska steget (Wahlberg *m fl.*, 2010). Från dessa data kan en prioritetslista av substanser utformas, se Tabell 5.1.

Tabell 5.1. Prioritetslista över läkemedelssubstanser (substanser med riskkvot <0,01 visas inte).

	Substans	EC (µg/L)	NOEC (µg/L)	Säkerhets faktor	Utspädning Recipient	EC/PNEC Kvot
Hög risk	Oxazepam	0,30	1,8	1 000	27	6,3
	Metoprolol	3,09	1	50	27	5,7
	Östron*	<0,023	0,008	100	27	2,3
	Trimetoprim	0,14	0,29	100	27	1,9
	Etinylöstradiol*	<0,158	0,00003	10	27	1,2
Måttlig risk	Östradiol	<0,146	0,0004	10	27	0,9
	Propranolol	0,13	0,5	50	27	0,5
	Levonorgestrel*	<0,432	0,0008	10	27	0,5
	Diklofenak	0,48	0,5	10	27	0,4
	Amlodipin	0,09	10	1 000	27	0,3
	Karbamazepin	0,57	1	10	27	0,2
	Fluoxetin	0,01	0,029	10	27	0,1
	Paracetamol	0,26	30	100	27	0,03
	Östriol*	<0,08	0,075	10	27	0,02
	Koffein	11,63	1000	50	27	0,02
Låg risk	Furosemid	0,78	142	100	27	0,02
	Naproxen	0,33	32	50	27	0,02
	Ciprofloxacin	0,06	1,2	10	27	0,02
	Citalopram	0,30	105	100	27	0,01
	Ibuprofen	0,28	10	10	27	0,01
	Atenolol	2,39	1000	100	27	0,01
	Tetracyklin	0,05	310	1 000	27	0,01
	Sertralin	0,03	9	50	27	0,01

* För etinylöstradiol och Levonorgestrel har EC 0,1 ng/L använts, för östradiol EC 1 ng/L, för östron och östriol EC 5 ng/L

Listan bygger på riskkvoten, den s.k. EC/PNEC -kvoten i recipienten (Stångån). Hög risk för oönskade effekter anses föreligga om riskkvoten är 1 eller högre. I intervallet 0,1–1 är risken måttlig, och en riskkvot <0,1 medför en låg risk.

EC (Environmental Concentration) är koncentrationen i utgående vatten räknat som ett medelvärde av de 21 prover som har analyserats.

PNEC (Predicted No Effect Concentration) räknades ut enligt

$$PNEC = \frac{NOEC * Utspädning}{Säkerhetsfaktor}$$

där NOEC (No Effect Concentration) motsvarar den lägsta koncentration av en substans där toxiska effekter på den akvatiska miljön inte påvisats i litteraturen. Utspädningen i recipienten har räknats som en kvot mellan årsmedelvärdet av flödet ut från reningsverket och flödet i Stångån. Säkerhetsfaktorn har erhållits från www.fass.se och uppdaterats mot Mistrapharmas databas Wikipharma. Säkerhetsfaktorn bestämdes genom att ta hänsyn till de ekotoxikologiska studier som föreligger i litteraturen. Säkerhetsfaktorn vid 2 akuta tester samt ett kroniskt test vid tre olika trofinivåer är $\times 100$. Säkerhetsfaktorn vid ett akut test samt 2 kroniska test vid tre olika trofinivåer är $\times 50$. Säkerhetsfaktorn vid 3 kroniska test vid tre olika trofinivåer är $\times 10$. Saknas kroniska tester har en säkerhetsfaktor $\times 1000$ använts.

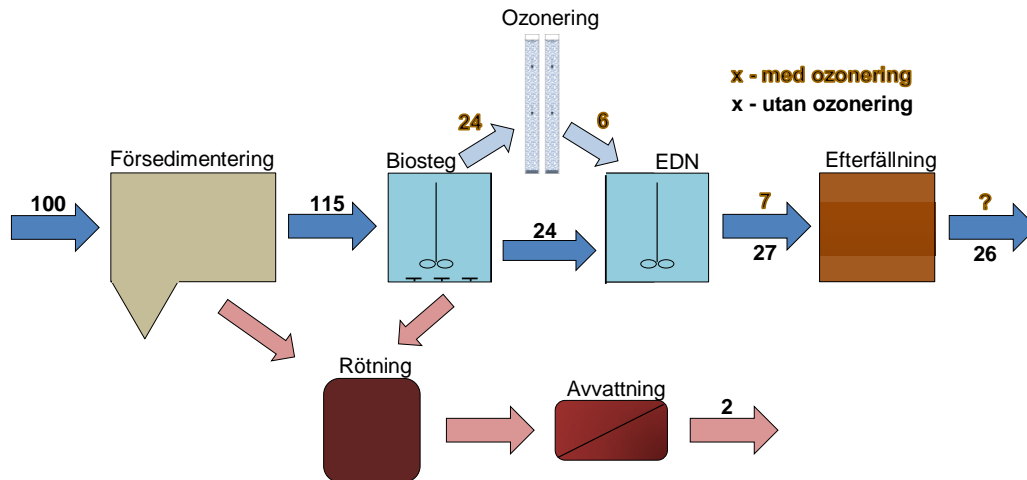
För de steroida könshormonerna (Östron, etinylöstradiol, östriol och levonorgestrel) har känsligheten i metoden inte räckt till. Istället har andra studier som lyckats rapportera halter i svenska avloppsvatten väglett till ett antagande om utgående halter ifrån Nykvarnsverket (Naturvårdsverket, 2008; Wahlberg *m fl.*, 2010). Vi har använt 5 ng/L (E1), 1 ng/L (E2 och levonorgestrel) och 0,1 ng/L (EE2) vid uträkningen av riskkvoten. De ungefärliga halterna konfirmeras också av de YES-test som har utförts i vattnet i denna studie, där den sammanlagda östrogena aktiviteten uppgick till ca 2 ng E2-ekvivalenter/L.

Från Tabell 5.1 framgår att fem substanser har en hög riskkvot i dagens avloppsvatten utgående från Nykvarnsverket och att ytterligare sju läkemedel utgör en måttlig risk.

5.2 Delförsök

5.2.1 Massflöde

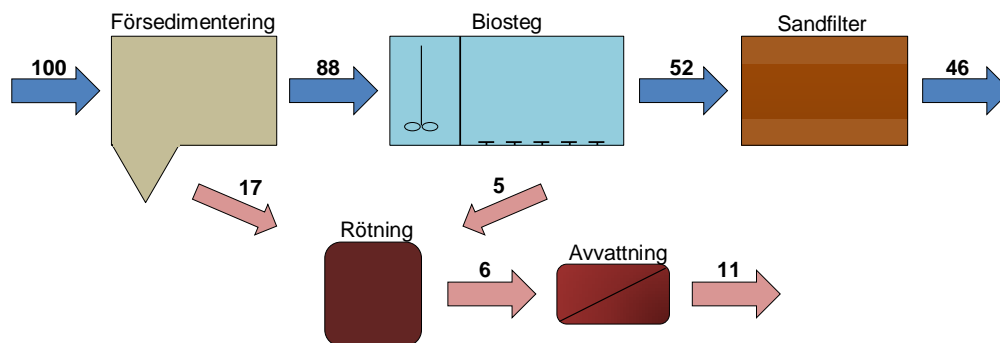
Utifrån läkemedelsanalyserna i nuvarande projekt och tidigare slamanalyser vid Nykvarnsverket (Malmborg 2014) har en massflödesbild för anläggningen skapats enligt Figur 5.1. Figuren baseras på samtliga 42 substanser under tre provtagningstillfällen förutom för provpunkt Pilot-O₃_UT där endast en mätserie fanns tillgänglig. 18 substanser uppvisade koncentrationer under detektionsgränsen i samtliga prover och en förändring över processens steg är därmed inte möjligt att se. Ökningen av halterna efter försedimenteringen kan förklaras med att ingen korrigering för innehållet av läkemedelsrester på partiklarna i inkommande gjordes. Medelreduktionen över Nykvarnsverket ligger idag på 74% vilket är betydligt högre än de 54 respektive 20% som tidigare studier på Henriksdal och Bromma visade upp (Wahlberg *m fl.*, 2010, se även Figur 5.2). Det bör noteras att underlaget för massbalansen är begränsat, bygger på medelvärden för alla detekterade substanser, samt att detta innebär att vissa substanser som bisoprolol och metoprolol visar upp ökande halter genom reningsverket vilket kan förklaras med jonsuppression och/eller dekonjugering av substanserna.



Figur 5.1. Massflödet för läkemedelsrester vid Nykvarnsverket med och utan ozoneringssteg. Procent återstående mängd i förhållande till inkommande mängd (100%).

Det kan observeras att en komplettering av reningsprocessen med ett ozoneringssteg mellan biosteg och efterdenitrifikationen (EDN) kan leda till en signifikant utsläppsreducering. Då endast ozoneringen och efterdenitrifikationen testades i pilotskala, har ingen reduktion över efterfällningen tagits med. Antas att efterfällningen inte ha någon påverkan så skulle medelreduktionen av läkemedelssubstanser i Nykvarnsverket ökas till 93% (Figur 5.1).

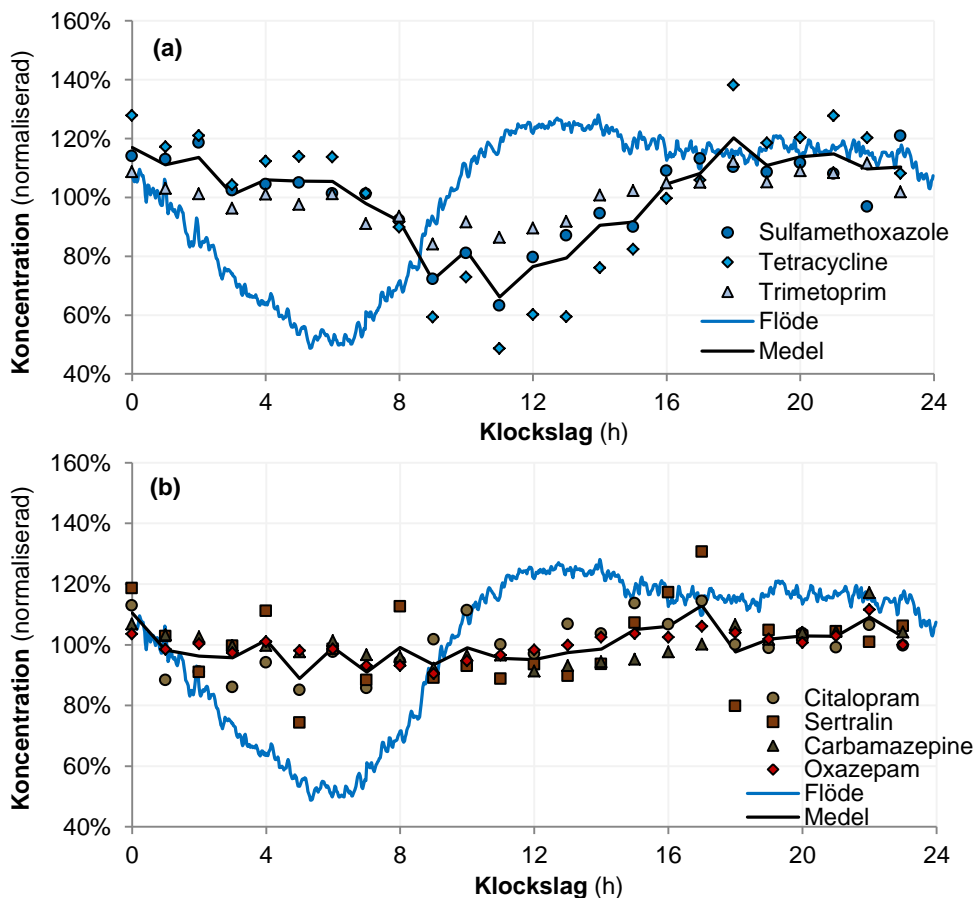
Massflödet kan jämföras med det som gjordes för Henriksdals reningsverk år 2010 av Wahlberg *m fl.* (2010) som baserats på medelvärden för 46 läkemedelsrester. En synlig reduktion över reningsverkets olika delar förutom för avvattningen kan observeras. En liknande massbalans för Bromma reningsverk visade däremot en ökning av halter efter försedimentering på samma sätt som vid Nykvarnsverket. Massbalanserna i Figur 5.1 och Figur 5.2 baseras på olika antaganden för både vilka substanser som togs med samt själva sammanvägningen av dessa.



Figur 5.2. Massflödet för läkemedelsrester vid Henriksdals reningsverk enligt Wahlberg *m fl.* (2010). Procent återstående mängd i förhållande till inkommande mängd (100%).

5.2.2 Dygnsvariation

Dygnsvariationen av läkemedelsrester i avloppsvattnet skiljde sig åt för olika grupper av läkemedel. För gruppen antibiotika, där substanserna som ingår i studien typiskt doseras två gånger dagligen, ses en utspädning då vattenflödet ökar under morgontimmarna (se Figur 5.3a). Detta mönster ses också för andra typer av läkemedel som tas vid olika tider på dygnet, till exempel allergimedieiner och analgetika. Läkemedel som typiskt doseras en gång per dag, som antidepressiva och vissa kardiovaskulära preparat späds inte ut med morgonvattnet, utan koncentrationen är densamma över dagen, se Figur 5.3b.

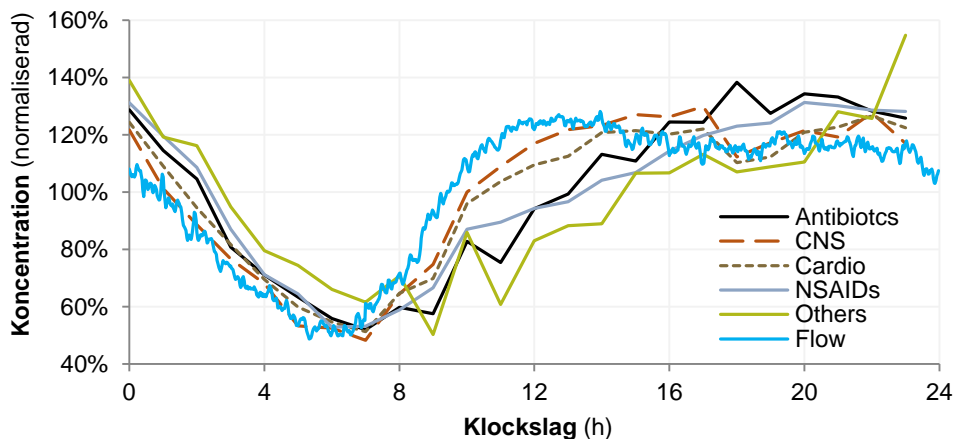


Figur 5.3. Koncentration av antibiotika (a) och läkemedel för det centrala nervsystemet (b) över dygnets timmar.

Trenden som visas i Figur 5.3 stämmer överens med vad Coutu *m fl.* (2013) beskriver; att morgontimmarna ger en topp i massflödet av läkemedel in till reningsverk på grund av en ansamling i urinen över natten. Detta torde speciellt gälla läkemedel som doseras även senare på dagen och inte bara på morgonen. I vår studie, där proverna togs efter det biologiska steget, erhålls toppen av massflödet på kvällen, vilket kan vara en effekt av tidsförskjutning och utspädning i verket. Majewsky *m fl.* (2011) har modellerat ett reningsverk på 20 000 pe och erhållit att de molekyler som tar sig in med vattnet under ett dygn behöver upp till

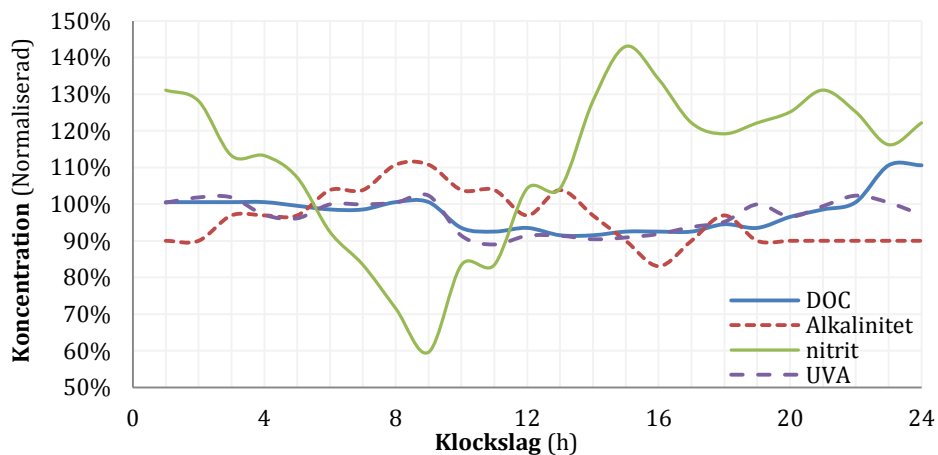
4 dygn för att elimineras från verket. Vattnet (och lösta läkemedelssubstanser) färdas alltså inte som ett pluggflöde genom verket utan med en markant diffusion. Det är sannolikt så att morgontoppen in till verket nådde provtagare först senare under eftermiddagen och var då inte längre lika distinkt på grund av diffusion i verkets bassängvolym. Läkemedel som typiskt doseras en gång per morgon ger ingen motsvarande nattlig urinansamling och följaktligen heller ingen distinkt morgontopp in till verket. De saknar därför en koncentrationshöjning under eftermiddagen. Lipofila substanser som antidepressiva läkemedel elimineras dessutom ofta via avföring, inte urin.

Massflödet av läkemedel följer vattenflödet i stor utsträckning, med någon timmes förskjutning. Massflödet är som lägst ca kl. 07, någon timme efter flödesminimum (Figur 5.4). Om ozonanläggningen ska slås av är alltså tiden mellan kl. 05-09 att föredra.



Figur 5.4. Massflödet av läkemedel över dygnets timmar.

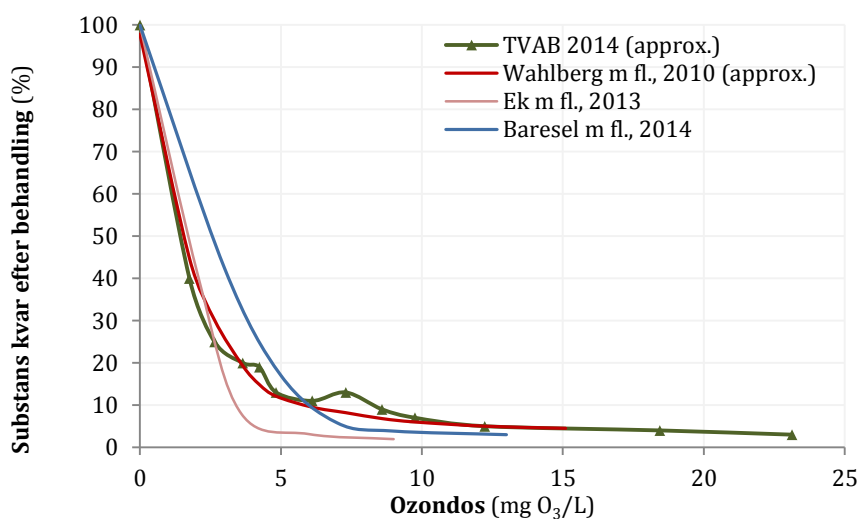
Koncentrationen av DOC och UVA ligger relativt jämt över dygnet. Alkaliniteten ökar något vid lågbelastning under morgontimmarna. Detta beror troligtvis på en stor andel anoxisk tid i den intermittenta luftningsprocessen under denna tidsperiod då alkaliniteten inte förbrukas. Nitritkvävehalten följer belastningen i luftningsbassängerna. Under perioder med hög belastning då en större andel av tiden är oxisk produceras mer nitritkväve. Nitritkvävehalten är viktig i sammanhanget då nitrit oxideras till nitrat av ozon, med molförhållandet 1:1, och därmed direkt påverkar förbrukningen av ozon. Den största skillnaden i nitrithalt under provtagningsdygnet var 0,5 mg NO₂-N/L. Det motsvarar ca 1,7 mg O₃/L i ökat dosbehov.



Figur 5.5. Koncentrationen av DOC, alkalinitet, nitritkväve och UVA över dygnets timmar.

5.2.3 Dos-respons

Läkemedelsresterna är olika svåra att oxidera beroende på kemisk struktur, men man kan få en överblick av den totala reduktionen genom att bilda medelvärdet för återstående andel vid varje dos för alla de ämnen som kunde detekteras före ozoneringen (Figur 5.6). För en jämförelse har även motsvarande data från Svenskt Vattens undersökning (Wahlberg *m fl.*, 2010) och IVLs försök vid SYVAB Himmerfjärdsverket (Ek *m fl.*, 2013) och på FoU-anläggningen Hammarby Sjöstadverket (Baresel *m fl.*, 2014) lagts in. Det bör noteras att även om kontakttider i alla studier har varit mellan 10-20 minuter så varierar koncentrationen av läkemedel och DOC före ozonbehandling mellan och inom studierna. Även antal substanser som ligger till grund för dos-responskurvorna i Figur 5.6 skiljer mellan studierna. Dessutom har ozonbehandlingen applicerats på olika behandlade vatten.



Figur 5.6. Medelreduktion vid ozoneringen i denna studie jämfört med data från andra undersökningarna (approximerade kurvor baseras på ett antal mätvärden) .

Resultaten visar att en ökande ozondos ger en ökad reningseffekt av läkemedel i det behandlade vattnet (Figur 5.6). Reduktionen följer första ordningens kinetik och detta projekts resultat stämmer bra överens med vad som rapporterades i andra studier (Baresel *m fl.*, 2014; Ek *m fl.*, 2013; Wahlberg *m fl.*, 2010) trots skillnader i försöken. I figuren når kurvan aldrig en fullständig reduktion (0 %) ens vid de högsta doserna. Det beror på bestämningsgränsen (LOQ) i den analytiska metoden. Då en substans nått sin bestämningsgräns efter ozonreduktion har reduktionen räknats enligt:

$$\frac{0,5 * LOQ}{Konc \text{ före } O_3}$$

Det bör påpekas att vid den högsta dosen är samtliga substanser, med undantag av oxazepam (1% kvar), reducerade till nivåer som understiger bestämningsgränsen. Data för enskilda läkemedelssubstanser redovisas i bilagan.

Baserat på den bild av läkemedelsreduktion som visas i Figur 5.6 är en rimlig bedömning att en ozondos för en fullskaleanläggning vid Nykvarnsverket bör ligga kring 5 mg O₃/L. Genom att räkna på de reduktioner som uppstår för varje enskild substans vid dosen 5 mg O₃/L kan prioritetslistan av substanser uppdateras efter ozoneringssteget, i enlighet med Tabell 5.2. I tabellen återstår 10 substanser med riskkvot ≥0,01 jämfört med 23 substanser innan ozonering.

Tabell 5.2. Prioritetslista över läkemedelssubstanser efter ozonering med 5 mg O₃/L (Substanser med riskkvot <0,01 visas inte).

	Substans	EC (µg/L)	NOEC (µg/L)	Säkerhets- faktor	Utspädning Recipient	EC/PNEC Kvot
HR	Oxazepam	0,10	1,8	1 000	27	2,0
MR	Metoprolol	0,25	1,0	50	27	0,5
	Östron	<0,023	0,008	100	27	0,13
	Etinylöstradiol	<0,158	0,00003	10	27	0,07
	Östradiol	<0,146	0,0004	10	27	0,05
	Ciprofloxacin	0,009	0,1	10	27	0,03
LR	Fluoxetin	0,002	0,029	10	27	0,03
	Levonorgestrel	<0,432	0,0008	10	27	0,03
	Trimetoprim	0,001	0,29	100	27	0,01
	Ibuprofen	0,14	10	10	27	0,01

HR - Hög risk
MR - Måttlig risk
LR - Låg risk

Samtliga undersökta föreningar har reducerats under behandlingen och listan är nu betydligt kortare än innan ozoneringen. Fyra av substanserna som kvarstår på listan är könshormoner. Eftersom halterna av dessa inte har kunnat kvantifieras genom LC-MSMS-analys har reduktionen här räknats från studiens YES-test (se avsnitt 5.4.2). Ett antagande om att alla östrogener reducerats i enlighet med den östrogena aktiviteten har då gjorts. YES-testet visade att redan vid den första dosen reducerades den östrogena aktiviteten från 1,8 till <0,1 ng E2-ekvivalenter/L. Prioritetslistan utgår därför från en (konservativ) räkning på en 18-faldig reduktion, även om reduktionen vid dos 5 mg O₃/L säkert överstiger detta värde.

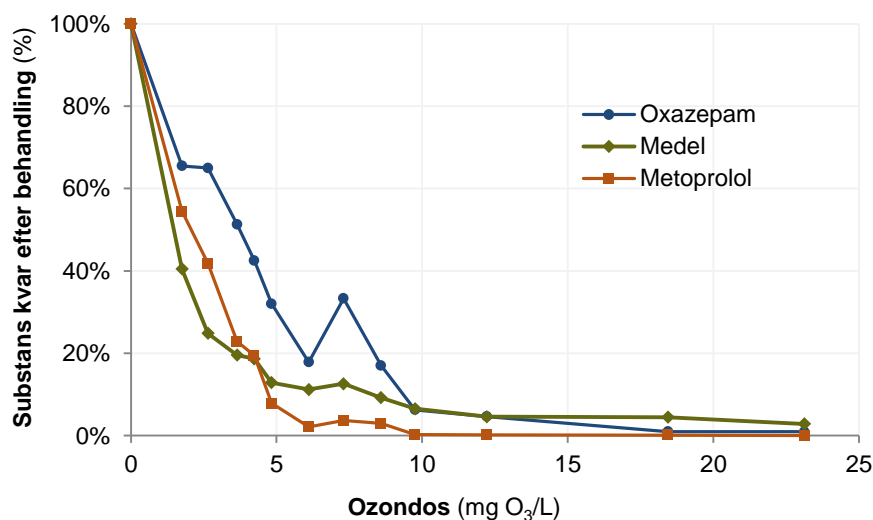
Det är alltså sannolikt så att könshormonerna utgör en låg risk efter ozonering, trots att östron i tabellen ovan klassas som måttlig risk.

Vidare så beror SSRI-preparatet fluoxetins kvot på att substansen förekommer i halter nära dess bestämningsgräns, så även dess LOQ/2 ger en modest reduktionsgrad. med en dos över 3,6 mg O₃/L går dock substansen inte längre att detektera efter ozonering.

Antibiotikan ciprofloxacins NOEC har beräknats utifrån dess mycket potenta förmåga att utöva ett selektionstryck för multiresistens enligt Gullberg *m fl.* (2011) och inte från ekotoxikologiska studier. Behandlingen har ändå en sådan påverkan på substansen att risken betraktas som låg.

Med utgångspunkt från detta kvarstår två (analyserade) läkemedel med måttlig respektive hög risk i utgående vatten; metoprolol och oxazepam. I fallet metoprolol (β -blockerare) är reduktionen genom ozonoxidation god, se Figur 5.7. Halten av metoprolol är ca 3 ggr högre i Nykvarns vatten än vad som tidigare rapporterats i svenska avloppsvatten vilket bidrar till riskkvoten (Fick *m fl.*, 2011; Helmfrid och Eriksson, 2010; Lindberg *m fl.*, 2014; Naturvårdsverket, 2008; Wahlberg *m fl.*, 2010).

Oxazepam (antidepressiv) framstår, tillsammans med de antiinflammatoriska medlen ibuprofen och ketoprofen, som de mest resistenta substanserna mot ozonoxidation. Dessa resultat styrks även av tidigare studier (Hey, 2013; Margot *m fl.*, 2013). Anledningen till oxazepams låga reaktivitet är avsaknaden av funktionella grupper som har hög ozonreaktivitet, till exempel en fenolgrupp, olefin eller tertiär amin (Hey, 2013; Hübner *m fl.*, 2015). Dessutom är substansens aromatiska ringar deaktiverade av elektrondragande grupper. Följaktligen är det inte överraskande att oxazepam är resistent mot ozonoxidation och oxazepam är också den enda förening som föreligger i mätbara halter även vid den högsta dosen ozon (23,1 mg O₃/L).

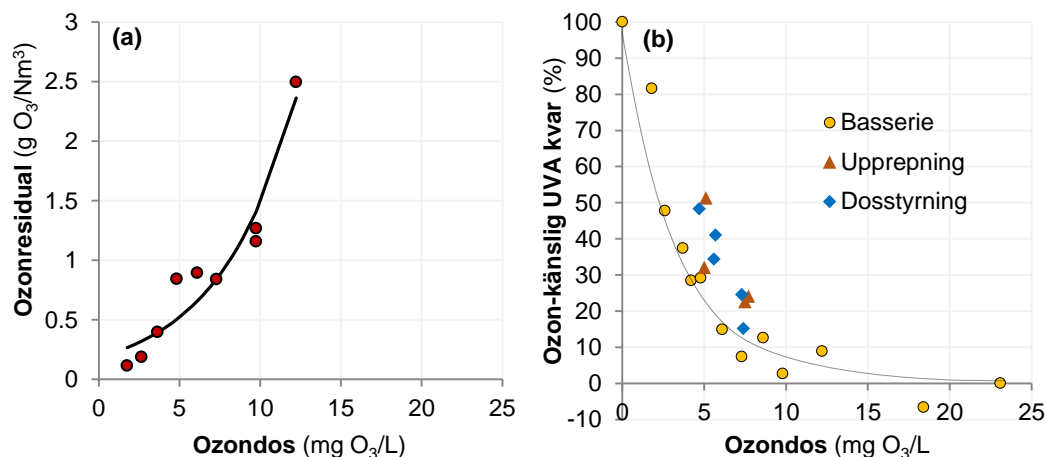


Figur 5.7. Medelreduktion vid ozoneringen i denna studie jämfört med reduktionen av oxazepam och metoprolol.

För att uppnå en EC/PNEC kvot = 1 för oxazepam krävs en ozondos på runt 6 mg O_3/L enligt de genomförda dos-responskurvtesterna. Toppen av oxazepam som observeras vid dosen 7,3 mg O_3/L beror troligtvis på en belastningsändring under försökets gång vilket resulterade i den sämre reduktionen.

5.2.4 Belastningsstyrning

Mätningar av ozon-residualen i realtid i gasfasen samt ändringen i absorbans (UVA) vid olika försöksperioder möjliggjorde en kartering av ändringarna med ökad ozondosering (Figur 5.8). Då en online SAC-mätare inte varit tillgänglig under försöken användes manuella labbanalyser vid Hammarby Sjöstadsvverk, Nacka. Figur 5.8 visar att ändringen av den ozon-känsliga UVA över ozonsteget visar ett tydligt samband med ozondosen. Samtidigt bör det noteras att det inte fanns något samband mellan absorbansen och halten av läkemedelssubstanser före ozonering (Bio_UT). Detta är naturligt då läkemedelsresterna utgör en mycket liten del av den totala mängden ämnen som absorberar vid 254 nm. Den ozonkänsliga UVA som är kvar efter ozoneringen ligger något högre vid dosstyrningsförsöken och de upprepade fasta doserna jämfört med datapunkterna vid dos-responsförsöken (Figur 5.8b). Någon statistiskt säkerställd skillnad i reduktionsgrad mellan de fasta doserna respektive dosstyrningsförsöken kunde inte påvisas.



Figur 5.8. Ozon-residualen i gasfasen vid dos-responsförsöken (a) och differens i UV-absorbansen (b) som funktion av ozondosen.

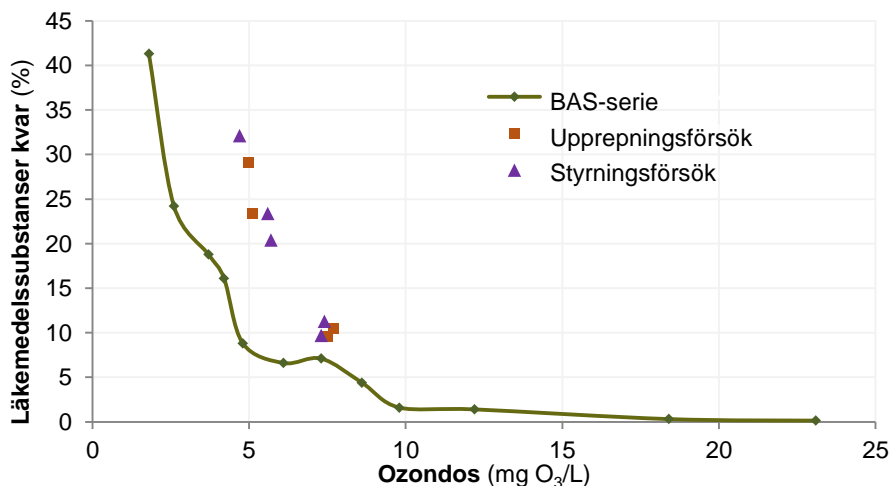
Utifrån data på ozon-residualen från dos-responsförsöken och tekniska förutsättningar bestämdes en styrning på ozon-residualen med två basdoser enligt avsnitt 4.3.4. Ozon-residualens börvärde definierades som 0,1 g O_3/Nm^3 vid medeldosen 5 mg O_3/L och 0,4 g O_3/Nm^3 vid medeldosen 7,5 mg O_3/L . Själva styrningen fungerade bra (se även avsnitt 5.5). För att kunna hålla medeldosen över dygnet kring värdet för önskad basdos så behövde börvärdet sättas lägre än förväntat (Figur 5.8a). I Tabell 5.3 jämförs residualen vid dos-responsförsöken med residualen vid försöken med ozondosstyrningen. UV-absorbansen visar att återstående ozonkänslig UVA var betydligt högre vid försöken med

ozondosstyrning, troligen som en följd av högre belastning av ozonförbrukande ämnen än under dos-responsförsöken.

Tabell 5.3. Ozon-residualen och kvarvarande ozon-känslig UVA vid dos-responsförsöken (försöksdygn 14 och 58) och vid försöken med ozondosstyrningen (försöksdygn 128 och 135).

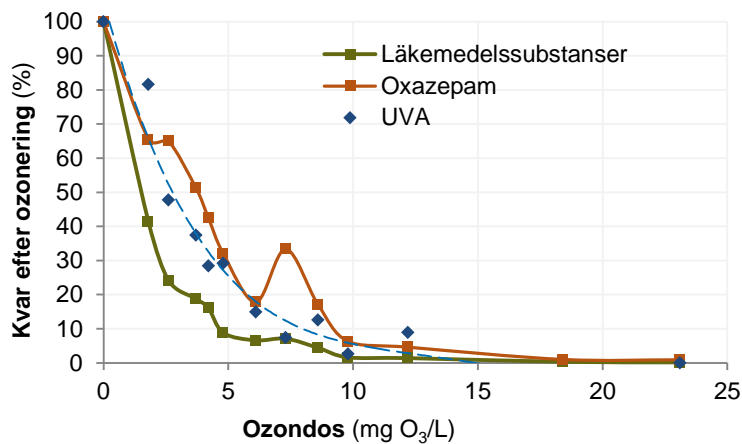
Försöksdygn	Ozon basdos (mg/L)	Ozon-residual (g O ₃ /Nm ³)	UVA kvar (%)
14	4,8	0,4-0,7	29
128	4,7	0,1	48
58	7,3	0,9-1	7,4
135	7,3	0,4	25

Figur 5.9 visar en jämförelse mellan reduktion av läkemedelssubstanser vid dos-respons försöken (se även Figur 5.6), en upprepning av läkemedelsreduktionen för två ozondoser, samt vid belastningsstyrningsförsöken. Det kan ses en sämre reningseffekt vid båda upprepningarna jämfört med dos-respons försöken. Det kan förklaras med en högre belastning av organiskt material, suspenderat material (slamflykt) och nitrit, samt en för låg residualhalt vid de upprepade försöken.



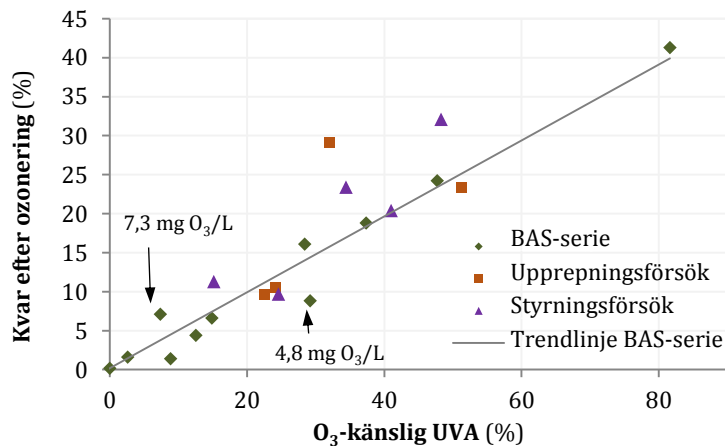
Figur 5.9. Jämförelse mellan reduktion av läkemedelssubstanser vid dos-respons försöken, upprepning av tester för några ozondoser samt vid testad styrning av ozondosen.

Styrning skedde endast på ozon-residualen. Mätningar av UVA hade kunnat visa att absorbansen över ozoneringen minskat för lite vilket innebär en underdosering och att en högre ozondos behövdes. Sambandet mellan andelen ozon-känslig UVA (här antaget till 56,5 % av all UVA vid Bio_UT, baserat på den största minskningen av UVA vid den högsta dosen 23,1 mg O₃/L, där UVA-kurvan planat ut) och reduktion av läkemedelsrester med ökad ozondos är ganska bra trots ett begränsat dataunderlag och analysosäkerheter (Figur 5.10). En motsvarande presentation av hur mycket som tas bort över ozonsteget är på grund av de varierande halterna före ozonering (Bio_UT) vid högre doser inte möjligt. Vid de upprepande försöken enligt Figur 5.9 detekterades högre UVA-halter efter ozoneringen på liknande sätt som för läkemedelssubstanserna. Detta kan även här förklaras med en högre belastning och suspalt på grund av slamflykt vid dessa upprepade försök.



Figur 5.10. Sambandet mellan andelen ozon-känslig UVA (här antaget till 56,5 % av all UVA vid Bio_UT) och reduktion av läkemedelsrester (medelreduktion samt specifikt för oxazepam) med ozondos.

Figur 5.11 visar på ett annat sätt att en linemätning av UVA-minskningen skulle ha kunnat visa att ozondosen var för låg under styrningsförsöket.

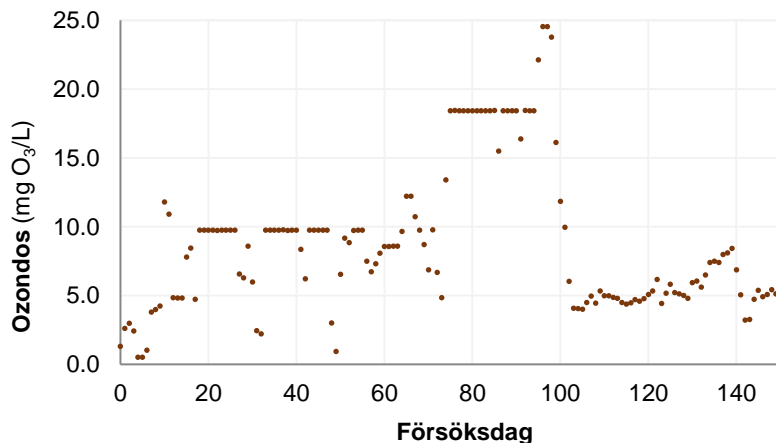


Figur 5.11. Samband mellan kvarvarande ozonkänslig UVA och halt av läkemedelsrester. Basserien är från dos-responsförsöken. Punkterna för 4,8 resp. 7,3 mg O₃/L är markerade. De övre punkterna från upprepnings och styrning är för doser kring 5 och de nedre kring 7,5 mg O₃/L.

Enligt dos-responsförsökens (basseriens) resultat hade man förväntat sig att 5 mg O₃/L skulle minska läkemedelsresterna till ca 10 % kvar vid 20-30 % av den ozonkänsliga UVA kvar. Analyserna vid styrningsförsöket vid 5 mg O₃/L visade att man bara nått ner till ca 20 % läkemedelsrester kvar. Det ozonkänsliga UVA hade då bara minskat till ca 40-50 % kvar. Underdoseringen hade alltså kunnat ses direkt med mätning av UVA. Skillnaden vid 7,5 mg O₃/L är mindre tydlig. För att minska läkemedelsrester till ca 10 % och UVA till 20-30 % även vid högbelastning så är det troligt att dosen behöver kunna regleras upp till 7,5-8 mg O₃/L.

5.3 Reduktion av andra parametrar och specifika ämnen

Reduktionen av specifika ämnen som redovisas i detta avsnitt är för provpunkterna Pilot-O₃_UT, Pilot-EDN och Pilot-EDN_UT kopplat till försök med olika ozondoser enligt ovan. Även om doseringen följde försöksplanen enligt Tabell 4.2 så varierade den faktiska dosen med tiden. För att kunna relatera redovisade analysresultat mot de använda doserna presenteras ozondosernas fördelning över projektperioden i Figur 5.12.



Figur 5.12. Applicerade ozondoser och deras fördelning över försöksperioden.

5.3.1 Organiska föroreningar

Fenolära föreningar, ftalater och PFOS analyserades i vatten före och efter ozonering (provpunkterna Bio_UT och Pilot-EDN_UT) vid doserna 9,8 och 18,4 mg O₃/L. Tabell 5.4 visar resultaten för de tre analyserade fenolära substanserna.

Tabell 5.4. Halter av fenolära substanser före och efter ozonbehandling.

Prov	4-nonylfenol		Triklosan		Bisfenol A	
	ng/l	red.	ng/l	red.	ng/l	red.
8 aug 2014 (dos 9,8 mg O ₃ /L)						
Bio_UT	67		8,0		130	
Pilot-O ₃ _UT	69	-3 %	2,4	70 %	21	84 %
19 sep 2014 (dos 18,4 mg O ₃ /L)						
Bio_UT	60		16		47	
Pilot-O ₃ _UT	15	75 %	2,1	88 %	4,4	91 %

Resultaten för nonylfenol är oklara. Det är inte sannolikt att den lilla ökningen av ozondos skulle göra så stor skillnad i destruktionsgrad. Behandling av biologiskt renat avloppsvatten med 7 respektive 13 mg O₃/L gav 45 respektive 63 % minskning av nonylfenol (Baresel *m.fl.* 2014). Ozon tycks alltså inte vara särskilt effektivt för att oxidera nonylfenol.

Av de fyra ftalaterna DIBP, DBP, BBP och DEHP som analyserades kunde endast DEHP detekteras i kvantifierbar halt, och då bara i provet C11, efter 18,4 mg O₃/L. Det är troligt att den låga halten, 7,9 ng/L är en effekt av kontaminering av provet, något som är ett stort problem vid analys av ftalater i låga halter. I övriga tre

prover var halten under 3 ng/L. Försöket visar alltså inte om ftalater påverkas av ozonbehandlingen.

PFOS, perfluoroktan sulfonat, återfanns i låg men mätbar halt i alla fyra proverna, Tabell 5.5.

Tabell 5.5. Halt av PFOS före och efter ozonbehandling.

Prov	PFOS ng/L	PFOS minskning
8 aug 2014 (dos 9,8 mg O ₃ /L)		
Bio_UT	14,4	
Pilot-O3_UT	6,0	58 %
19 sep 2014 (dos 18,4 mg O ₃ /L)		
Bio_UT	6,2	
Pilot-O3_UT	4,5	27 %

Resultaten är svårtolkade. Om man ser till den procentuella minskningen är det inte sannolikt att den skulle vara större vid 9,8 mg O₃/L än vid 18,4 O₃/L. Det kan vara så att man främst ska se på resthalten, oavsett ursprungshalten, beroende på att halterna är så låga att det närmast är resthalten som påverkar reaktionshastigheten. De betydligt högre initialhalterna av ozon skulle då inte ha så stor betydelse. Enligt det begränsade underlaget har ozon ingen stor verkan på PFOS i de aktuella koncentrationerna.

Det finns ännu inte mycket data kring oxidation av PFOS, men enligt en sammanställning gjord vid ITM (Haeggman, 2010) är de här halterna i nivå med vad man hittar i "opåverkade" vatten i Sverige. Halterna i förorenat grundvatten i Kallinge var upp till 10 000 gånger högre, eller ca 14 µg/L. NOEC för utveckling av fjädermyggor ligger enligt ITMs sammanställning kring 2 µg/L.

PAH (polycykliska aromatiska kolväten) analyserades i vatten före och efter ozonering vid både 9,8 och 18,4 mg O₃/L. Som ofta för PAH i kommunala avloppsvatten var halterna av de flesta av de analyserade 15 ämnena under detektionsgränsen. Tabell 5.6 visar summan av ämnen över rapporteringsgränserna, utan hänsyn till alla värden mindre än.

Tabell 5.6. Summan av analyserade PAH över rapporteringsgränserna, ng/L.

Prov	Alla PAH ng/L	Cancerogena PAH ng/L
8 aug 2014 (dos 9,8 mg O ₃ /L)		
Bio_UT	12	0,19
Pilot-O3_UT	8,6	0,62
19 sep 2014 (dos 18,4 mg O ₃ /L)		
Bio_UT	4,4	0,44
Pilot-O3_UT	8,1	0,69

Vid dos 9,8 mg O₃/L ser det ut som om den totala mängden PAH minskade i ozoneringen, medan mängden carcinogena PAH skulle ha ökat. Vid dos 18,4 mg O₃/L ser det ut som om mängden har ökat i bägge kategorierna.

När man ser närmare på de olika föreningarna framgår det att i proverna före ozonering var halterna av fenantren högst, medan efter ozonering dominerade

pyren totalt. En omvandling av fenantren med 3 ringar till pyren med 4 ringar är inte sannolikt under inverkan av ozon. Det troliga är att de funna halterna till stor del är beroende av mängden suspenderat material i proverna. Proverna filtrerades inte före extraktion, och med tanke på att slammet normalt håller kring 0,5 ng PAH/mg TS så kommer det att påverka resultatet kraftigt.

Det är alltså svårt att från de gjorda analyserna dra några slutsatser om hur ozonering skulle påverka halten av PAH i det behandlade vattnet.

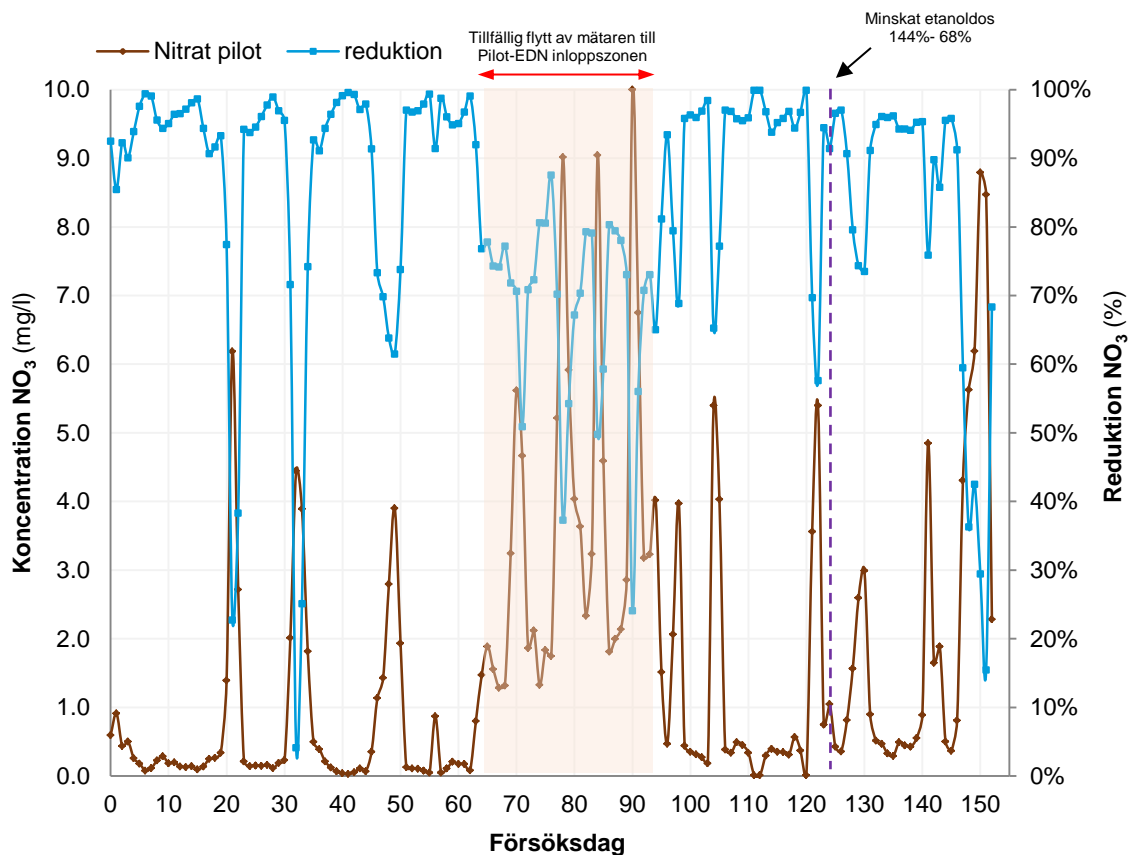
5.3.2 Bromat

Vid höga bromidhalter i avloppsvattnet kan ozoneringen leda till höga halter av den cancerogena föreningen bromat (Margot *m fl.*, 2013). Gränsvärdet för otjänligt dricksvatten ligger i Sverige på 10 µg/L bromat. Toxiska effekter ses vid betydligt högre koncentrationer, 3 mg/L (Margot *m fl.*, 2013). I denna studie låg bromathalten <1 µg/L för alla ozondoser förutom vid 18,4 och 23,1 mg O₃/L där 8 µg/L bromat i det ozonerade vattnet detekterades.

Bromat kan därför inte anses innebära en risk vid behandling av Nykvarns avloppsvatten om ozondosen understiger 10 mg O₃/L.

5.3.3 Kväve, fosfor och organiskt kol

Kvävereningen har generellt fungerat bra under hela försöksperioden. Figur 5.13 visar dygnsmedelhalten från on-line nitratmätaren i EDN-piloten. Aktiviteten i pilot-EDN kunde därmed följas kontinuerligt. Inga störningar i denitrifikationen, kopplat till ozoneringen, kunde detekteras under försöket. De nitrattoppar som syns i diagrammet beror på att etanolen tagit slut. On-linemätaren, som var monterad i andra reaktorn av två seriekopplade reaktorer, flyttades under försöksdagarna 63 och 95 till reaktor ett. Trots att syrehalten in till reaktor 1 var ca 10 mg/L så uppnåddes en nitratreduktion på ca 70-80 % totalt. Syrehalten i reaktor 1 var under hela försöksperioden under 0,5 mg/L. Syrereduktion genom en kombination av nitrifikation och oxidation av tillsatt etanol har då förmodligen skett. Aktivitetstesterna på enbart bärare visade dock att nitrifikationen var försumbar (avsnitt 5.3.4). Troligtvis så skedde då nitrifikationen i den suspenderade fasen.



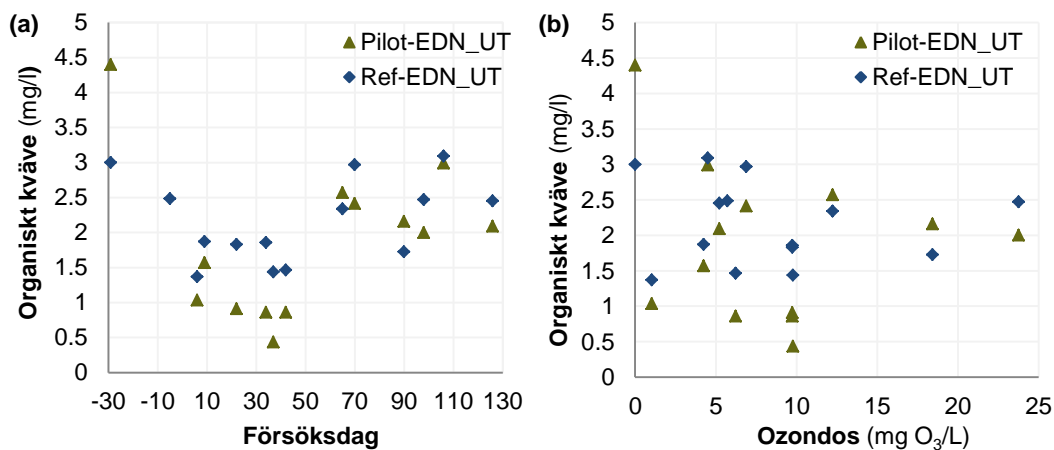
Figur 5.13. Nitratkoncentration och nitratreduktion under projektperioden.

En frågeställning, vid planeringen av pilotprojektet, var om löst organiskt bundet kväve, fosfor och kol skulle frigöras vid ozoneringen. Ett flertal organiska föreningar bryts ner till mindre molekyler av ozon. Dessa är i många fall mer biotillgängliga än den ursprungliga molekylen. Teoretiskt sett så skulle därmed en biologisk reduktion kunna ske i EDN-reaktorerna. Figur 5.13 visar att en minskad dosering av extern kolkälla (etanol) inte resulterade i en reducerad nitratreduktion vilket förklaras med att existerande kolkälla i inkommande vatten utnyttjas till större grad. Det lösta organiska kolet (DOC) kan bli mer biotillgängligt vid ozonering och kan därmed kunna användas som kolkälla av denitrifierare i EDN-processen.

I beräkningen av organiskt bundet kväve har differensen mellan totalhalt kväve och summan av ammonium, nitrit och nitrat använts. Respektive analys har en viss mätosäkerhet (Tabell 4.4). Summan av dessa mätosäkerheter gör att resultaten i jämförelsen är något osäkra.

I Figur 5.14a har halterna av organiskt bundet kväve efter Pilot-EDN (Pilot-EDN_UT) och efter Referens-EDN (Ref-EDN_UT) plottats mot försöksdag. Försöket startades den 16 juni 2014. I Linköping minskar belastningen till reningsverket påtagligt inför och under semesterperioden. Detta återspeglas i både

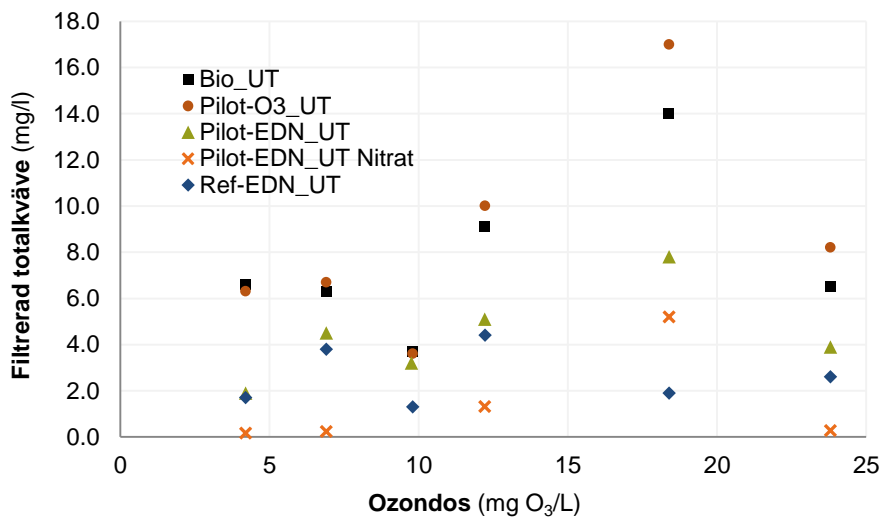
pilot- och referenslinjen. Vid försöksdag 65, den 20 augusti, har belastningen på verket ökat igen och en del störningar i form av t.ex. filamentbildning i biostegen har tillkommit. Ozondosen här är 12,2 mg O₃/L och ökas sedan till 18,4 och slutligen 23,1 mg O₃/L vid försöksdag 95. Figur 5.14b visar att högre ozondoser inte tycks vara avgörande för hur mycket av det organiskt bundna kvävet som frigörs och tas upp i EDN. Däremot verkar mer organiskt kväve kunna bli tillgängligt för nedbrytning vid lägre ozondoser upp till 10 mg O₃/L då figuren visar att mängden kvarvarande organiskt kväve för lägre ozondoser är något högre för Ref-EDN jämfört med Pilot-EDN för de flesta tillfällen. Detta kan eventuell förklaras med ozonens selektiva verkan vid olika doser. Denna slutsats bygger dock på ett begränsat antal analyser och en stor analysosäkerhet och bör därför betraktas med försiktighet. En uppföljning i fullskalanläggningen rekommenderas.



Figur 5.14. Analysresultat för organiskt kväve under försökperioden (a) och för olika ozondoser (b) (-30 avser uppstartsfasen för EDN pilotanläggningen). OBS: ozondosen är endast relevant för Pilot-EDN_UT, andra värden motsvarar endast samma tidpunkt som dos-relaterade värden.

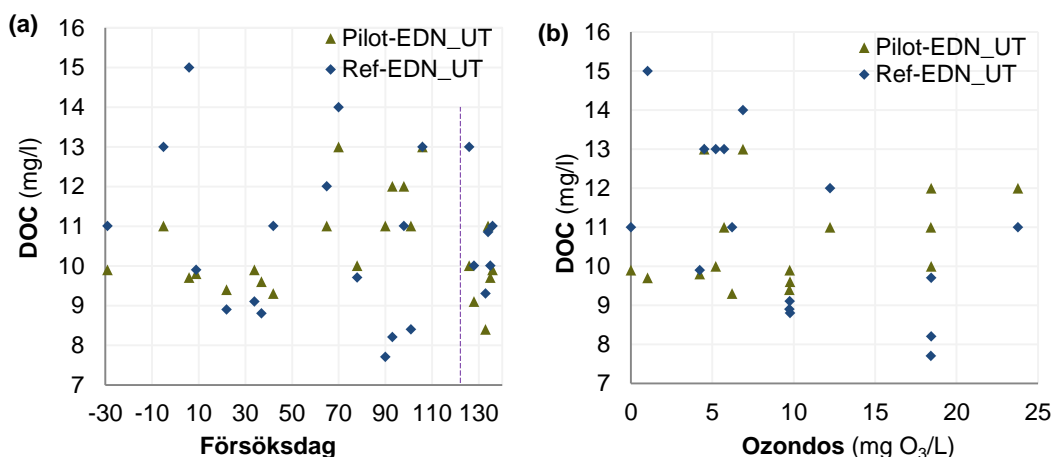
Mängden suspenderade partiklar i de olika provpunkterna har varierat under försökets gång. Det har berott på problem med slamfykt från aktivslamreningen under försöksperioden, och lång fördröjning av suspenderat material i Pilot-EDN. För att få jämförbara resultat, mellan Pilot-EDN och Referens-EDN, så har provtillfällen med väldigt höga halter av suspenderat material filtrerats bort i jämförelsen av halten organiskt bundet kväve.

Variationen av filtrerat totalkväve relativt mot ozondos i utgående vatten från biosteg, ozonpilot, Pilot-EDN respektive Referens-EDN visas i Figur 5.15. Halten löst totalkväve ökar något efter ozonering vilket troligtvis beror på att organiskt material slås sönder av ozon och frigör organiskt bundet kväve. I Pilot-EDN_UT har kvävehalten reducerats till ungefär samma nivå som i Ref-EDN_UT. En del av kvävet binds förmodligen upp i biofilmen, men merparten av reduktionen är kopplad till denitrifikationen. Vid ozondos 18,4 mg O₃/L var halten totalkvävehalten i Pilot-EDN_UT ca 6 mg/L högre än i Ref-EDN_UT. Skillnaden motsvaras dock av den högre nitrathalten i Pilot-EDN_UT vid provtillfället.



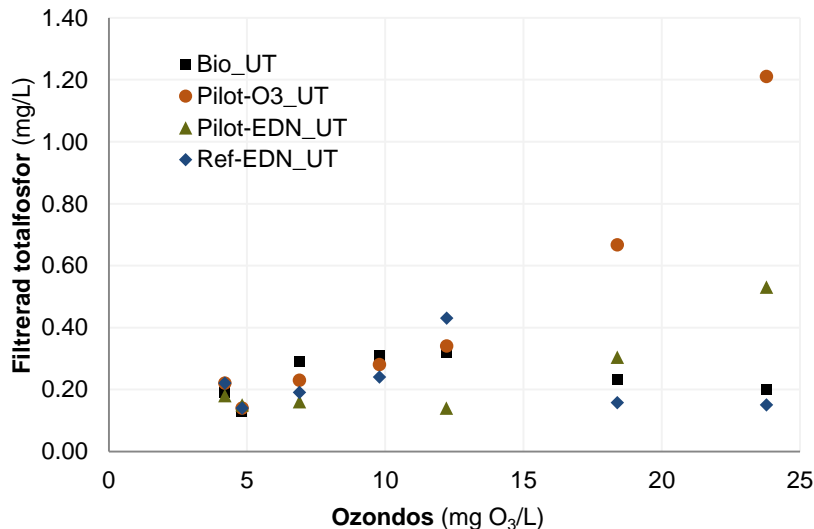
Figur 5.15. Halten av filtrerat totalkväve (och nitrat) relativ ozondos i olika provpunkter (OBS: ozondosen är endast relevant för Pilot-O3_UT och Pilot-EDN_UT, andra värden motsvarar endast samma tidspunkt som dos-relaterade värden).

Figur 5.16 visar hur DOC-halten i pilot- och referenslinjen varierar under försöket och för olika ozondoser. I båda linjerna doseras etanol som extern kolkälla för denitrifikationsprocessen. Samma styrsignal användes i piloten som i referenslinjen. Fram till försöksdag 123 så motsvarade etanoldoseringen i EDN-piloten i genomsnitt 144 % av doseringen i referenslinjen. Dag 123 späddes etanollösningen ner från 20 till 15 % etanol i vatten. Den sista försöksperioden motsvarade dosen etanol i piloten 68 % av referenslinjen. I Figur 5.16 ses en tendens till att DOC minskar i piloten relativt referenslinjen efter dossänkningen. Variationen av DOC-halten vid olika ozondoser i punkt Pilot-EDN_UT kan anses lika stor som variationen i referenspunkten (Ref-EDN_UT).



Figur 5.16. Halten DOC under försöksperioden (a) och för olika ozondoser (b) (dossänkning av etanol försöksdag 123 är utmärkt med den streckade linjen; OBS: ozondosen är endast relevant för Pilot-EDN_UT, andra värden motsvarar endast samma tidspunkt som dos-relaterade värden).

Figur 5.17 visar hur filtrerad totalfosforhalt ökar efter ozonpiloten och Pilot-EDN med ökande ozondos. Halten före ozonering och i referenslinjen har dock inte ändrats vid motsvarande tidpunkt. Förmodligen slås organiskt material sönder av ozonet vilket leder till att bunden fosfor frigörs och blir tillgängligt vid analysen. Vid låga ozondoser upp till 10 mg O₃/L är dock utgående halt totalfosfor i Pilot-EDN lägre än i referenslinjen.



Figur 5.17. Halten filtrerad totalfosfor relativt ozondos i utgående vatten från biosteg, ozonpilot, pilot EDN respektive referens EDN. OBS: ozondosen är endast relevant för Pilot-O3_UT och Pilot-EDN_UT, andra värden motsvarar endast samma tidpunkt som dos-relaterade värden.

5.3.4 Denitrifikationsaktivitet

Tester genomfördes dels 4-5 september, dels 7 oktober 2014 för både pilotlinjen och referenslinjen. Avsikten var att se om eventuellt restozon in till efterdenitrifikationen påverkade bakterierna på bärarmaterialet negativt. Inget av proverna visade någon nitrifikationsaktivitet (Tabell 5.7).

Tabell 5.7. Resultat av mätning av denitrifikationshastighet, g N/m², d.

Datum	Referenslinjen		Pilotlinjen	
	Hastighet	Belastning	Hastighet	Belastning
4-5 sep 2014	3,62	2,45	4,13	2,4
7 okt 2014	4,33	2,45	3,05	2,4

Vid det första tillfället var den specifika hastigheten ca 15 % högre i pilotlinjen. Det är tveksamt om skillnaden är signifikant med tanke på möjliga störningar och osäkerheter. Under en månads drift tycktes hastigheten öka något i referenslinjen, medan den minskade i pilotlinjen. Minskningen kan dock bero på dålig omblandning i pilotlinjen, som resulterade i att en del bärare fick för lite nitrat, därmed för låg redoxpotential och minskad aktivitet. Vid mikroskopering såg bakterierna i pilotlinjen dock normala ut.

Under perioden mellan mätningarna var ozondoserna tidvis höga (upp till 23 mg O_3/L), och resthalter av ozon in till denitrifikationen troligen högre än vid mer normala doser. Det går inte att utesluta en viss negativ påverkan på biomassan, men det kan finnas andra förklaringar till den något lägre hastigheten vid det andra provtillfället. Någon dramatisk negativ effekt kunde i alla fall inte visas.

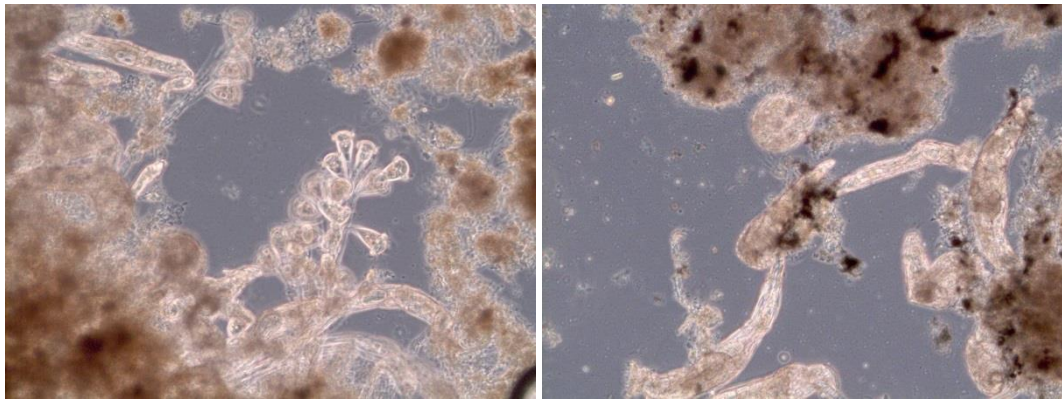
Kvävebelastningen i referenslinjen var 2,45 g N/m², d, det vill säga lagom mycket under den maximala kapaciteten. Belastningen i pilotlinjen var 2,4 g N/m², d, alltså densamma.

De uppmätta denitrifikationshastigheterna var genomgående högre jämfört med en studie på MBBR-systemet på Ryaverket i Göteborg där den maximala hastigheten var ca 2,2 g N/m², d (Eriksson, 2011).

5.3.5 Mikroskopering

Mikroskopering av biofilmen har gjorts vid doserna 9,8 respektive 18,4 mg O_3/L . De relativt höga doserna har valts för att se om mikroorganismerna skulle påverkas av ozon och möjligheten att de kunde anpassa sig till förändrade förhållanden. Vid båda tillfällena fanns det gott om ciliater och rotatorier samt en bra biofilm på bärarna i både pilot- och referens-EDN. Trots relativt höga ozondoser så tycks mikroorganismerna på bärarna inte påverkas negativt. Det antyder att efterdenitrifikationsprocessen inte påverkas av eventuella toxiska nedbrytningsprodukter från ozoneringen.

Figur 5.18 visar mikrodjur och flockar i biofilm på bärare från referens- respektive pilot-EDN.

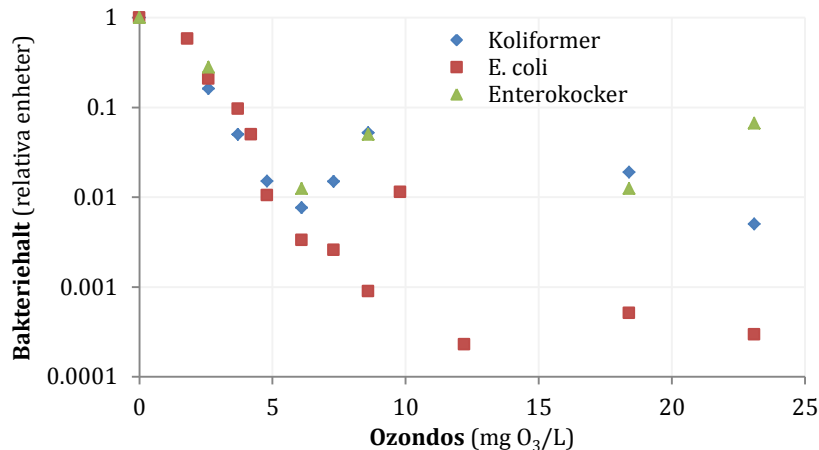


Figur 5.18. Mikroskopbild (100x förstoring) från (a) reaktor 1 i Ref-EDN, och (b) Pilot-EDN utförda den 7 oktober 2014.

5.4 Ekotoxikologi och desinfektion

5.4.1 Bakterier

Ozonbehandlings inverkan på tre olika typer/grupper av bakterier visas i Figur 5.19.



Figur 5.19. Minskning i bakteriehalt (relativa enheter) vid olika ozondoser. Halt efter jämfört med halt före ozonbehandling.

I flera fall var halten av totala koliformer före ozonsteget över metodens övre gräns, 2 400 000 cfu/100 mL. Detsamma gäller för intestinala enterokocker, där gränsen i olika prover var 1 000 eller 2 000 cfu/100 mL. Någon jämförelse med halten efter ozon kunde inte göras i de fallen, och punkter saknas alltså i Figur 5.19, oavsett detta kan dock slutsatsen dras att halterna minskade betydligt efter ozoneringssteget.

Halterna före ozonsteget varierade kraftigt, för koliforma bakterier från 250 000 till > 2 400 000 cfu/100 mL, för *E. coli* från 20 000 till 920 000 cfu/100 mL och för enterokocker från 120 till >2 000 cfu/100 mL.

Minskningen av *E. coli* var dosberoende ner till ca 3,5 log, men tycktes sedan plana ut så att en fördubblad dos inte påverkade resultatet. Resthalten var då ca 50 cfu/100 mL. Minskningen av totala koliformer och enterokocker var betydligt sämre, inte mer än ca 2 log som bäst. Resthalterna var då i storleksordningen 10 000 respektive några enstaka cfu/100 mL.

Det är rimligt att anta att även multiresistenta bakterier minskar i samma utsträckning då de inte är mer motståndskraftiga än andra bakterier mot ozon vilket också bekräftas av andra studier (Mattsson *m fl.*, 2009). Det är dessutom rimligt att anta att selektionstrycket borde avta då antibiotika bryts ner i processen. Det finns dock även studier som tyder på en ökad antibiotikaresistens i utloppsvatten (Kwak *m fl.*, 2015) som är i överensstämmelse med rapporter om att redan låga koncentrationer antibiotika kan orsaka en resistens hos bakteriepopulationer (Gullberg *m fl.*, 2011).

Enligt de analyser som ingick i projektet kunde ESBL-bildande *E. coli* konstateras kvalitativt i vattnet både före och efter ozonbehandlingen. Däremot kunde en kvantitativ bestämning av ESBL i vattnet inte göras på grund av metodmässiga svårigheter. VRE (*Enterococcus faecium*) konstaterades kvantitativt (30 CFU/100 ml) i vattnet före ozonbehandling. Efter ozonbehandlingen hittades inga VRE, varken kvantitativt eller kvalitativt. Utifrån dessa analyser är slutsatsen att det finns antibiotikaresistenta bakterier (ESBL) i vattnet även efter ozonering, men för en kvantifiering behövs bättre kvantitativa metoder. det bör dessutom påpekas att dessa analyser baseras på endast ett provtillfälle och att den kvalitativa metoden som användes inte är fullständigt utprovad.

5.4.2 Östrogen aktivitet

Tabell 5.8 visar den totala östrogena aktiviteten enligt YES-testet, för ett antal olika provtagningsdatum. Den övre delen av tabellen visar prover tagna den 7 augusti, alltså från i stort sett samma vattenpaket i de olika provpunkterna. Efter verkets vanliga biologiska rening var halten 1,4 ng E2-enheter/L, vilket är i nivå med vad man sett tidigare i verk med väl fungerande biologi (Svenson *m fl.*, 2003). Om hela effekten skulle komma från etinylöstradiol motsvarar det ca 0,6 ng/L. Efter en ozondos på 9,8 mg O₃/L var halten under kvantifieringsgränsen, i det här fallet under 0,5 ng E2-enheter/L. När det ozonerade vattnet även passerat efterdenitrifikationen var halten under 0,1 ng E2-enheter/L. Det behöver inte betyda att halten sjönk i EDN-steget, den kan ha varit lika låg direkt efter ozoneringen, men de olika matriserna gav olika kvantifieringsgränser.

Tabell 5.8. Östrogen effekt i några prover, ng E2-enheter/L, E2=östradiol.

Prov	Beskrivning	ng E2-enheter/L
7 aug 2014 (10 mg O ₃ /L)		
Bio_UT		1,4
Pilot-O3_UT		<0,5
Pilot-EDN_UT		<0,1
Ref-EDN_UT		2,2
18 sep 2014 (18 mg O ₃ /L)		
Bio_UT		1,8
Pilot-O3_UT		<0,1
Pilot-EDN_UT		<0,1
Ref-EDN_UT		0,35
ARV_UT		0,87
Pilot-O3_UT 17 jun 2014 (1,8 mg O ₃ /L)		
Pilot-O3_UT 24 jun 2014 (3,7 mg O ₃ /L)		
Pilot-O3_UT 1 jul 2014 (4,8 mg O ₃ /L)		
Pilot-O3_UT 14 jul 2014 (7,3 mg O ₃ /L)		

Vattnet i referenslinjen, utan ozonbehandling, höll i motsvarande punkt efter denitrifikationen 2,2 ng E2-enheter/L, alltså ingen sänkning jämfört med före efterdenitrifikationen. Ökningen från 1,4 till 2,2 ng E2-enheter/L kan ligga inom metodens osäkerhet, men kan också vara ett tecken på de här föreningarnas förmåga att gå mellan olika strukturer t.ex. beroende på redox-förhållanden.

Tabellen visar också motsvarande data från 18 september, då ozondosen var ca 18 mg O₃/L. Halten efter verkets normala nitrifikation var 1,8 ng E2-enheter/L, ungefär som i provet från 7 augusti. Direkt efter ozoneringen var halten under

detektionsgränsen, 0,1 ng/L, liksom efter denitrifikationssteget. I referenspunkten Ref-EDN_UT, efter den fullskaliga denitrifikationen, var halten 0,35 ng/L, och ut från verket 0,87 ng E2-enheter/L. Utvecklingen 1,8 – 0,35 – 0,87 ng/L i punkterna utan ozonbehandling kan bero på en kombination av nedbrytning och reversibel omvandling.

För de lägre ozondoserna gjordes inga analyser direkt före ozonsteget, men tabellen visar att även vid den lägsta dosen, 1,8 mg O₃/L, var den östrogena effekten under rapporteringsgränsen. Det betyder att ozon ser ut att vara mycket effektivt för att ta bort östrogen effekt.

5.4.3 Grönalg

Prover togs i ozonlinjen direkt efter ozonsteget (Pilot-O₃_UT) och efter EDN (Pilot-EDN_UT) vid både 9,8 och 18,4 mg O₃/L, och vid samma tider också efter EDN i huvudlinjen (Ref-EDN_UT). Även utloppet från verket (ARV_UT) analyserades vid tidpunkten för 18,4 mg O₃/L. Ingen negativ påverkan på algutväxten kunde visas för något av proverna. Att proverna filtrerats innan försöksstart bör inte ha påverkat resultaten med avseende på toxicitet av läkemedel då flertalet av läkemedlen finns i vattenfasen och inte sitter fast på partiklar. En svagt stimulerande effekt kunde ses för samtliga vatten. Den troliga förklaringen till stimulansen är extra tillskott av närsalter via provvattnet. Detta är vanligt vid testning av icke toxiska avloppsvatten med grönalger

5.4.4 Rödalga

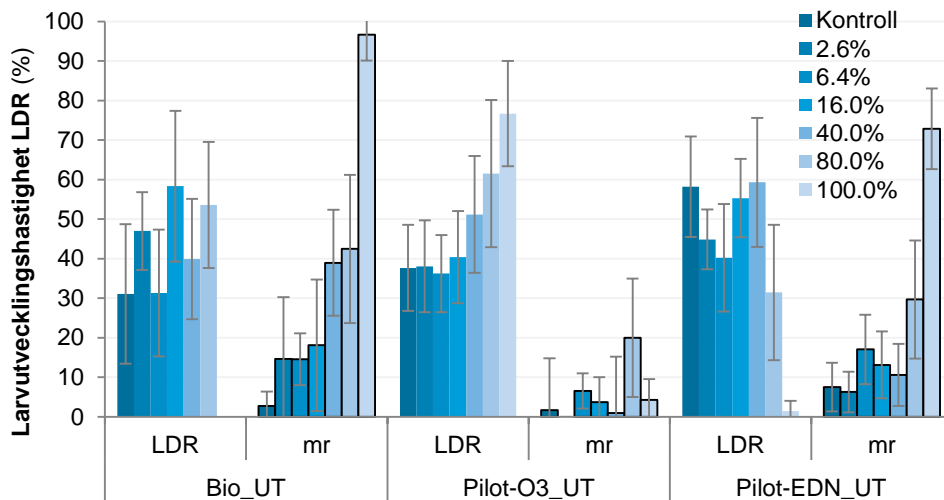
Ett för-test med endast 90% inblandning visade en relativt kraftig effekt för samtliga analyserade vatten. Efter komplettering med flera spädningar visade resultaten att det inte fanns någon skillnad i toxicitet mellan proverna tagna före och efter ozoneringen. Enligt Breitholtz (2015) är den effekt som uppmättes "förväntad" för avloppsvatten då avloppsvatten innehåller för rödalgen akuttoxiska ämnen. Testerna visade dock att ozoneringen av vattnen inte påverkade algen negativt.

5.4.5 Nitocra

Prover togs i ozonlinjen före ozon (Bio_UT), efter ozon (Pilot-O₃_UT) och efter EDN (Pilot-EDN_UT) vid 18,4 mg O₃/L. För vattnet före ozoneringen erhöles en signifikant ökad dödlighet (mr) vid 40 % inblandning, se Figur 5.20. Ingen signifikant påverkan på LDR (Larval Development Rate) kunde påvisas förrän vid 100 % inblandning av testvattnet. Eftersom överlevnaden var påverkad redan vid 40 % inblandning är siffrorna för LDR vid de högre koncentrationerna mer osäkra.

Efter ozonsteget visade vattnet ingen signifikant påverkan på dödligheten ens vid 100 % inblandning. Däremot syntes en tydlig stimulans av LDR vid högre inblandningar. En sådan stimulans förekommer ibland på grund av förhöjda halter av närsalter.

Provet efter ozon och EDN visade en signifikant ökad dödlighet från 80 % inblandning. Samtidigt syntes en negativ påverkan på LDR.



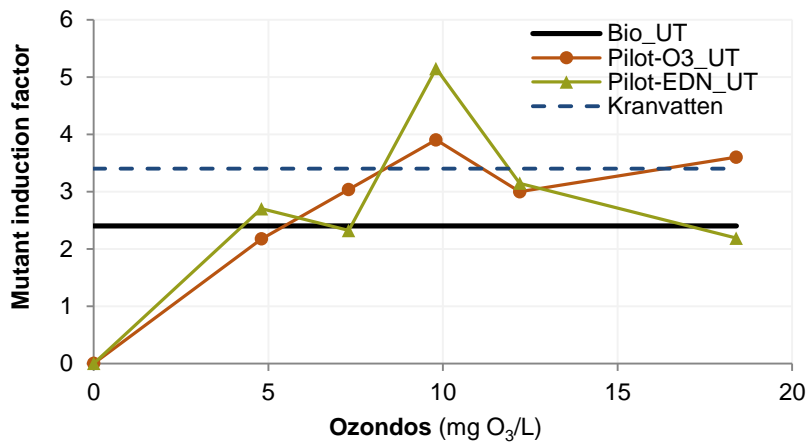
Figur 5.20. Larvutvecklingshastighet LDR uttryckt som procent *N. spinipes* copepoditer av totala antalet djur vid försöksstart samt dödlighet (mr) i procent före ozonsteget (Bio_UT), efter ozonering med 18,4 mg O₃/L (Pilot-O3_UT), och efter Pilot-EDN (Pilot-EDN_UT, felstaplar visar 95 % konfidensintervall).

En tolkning är att det normalt delvis biologiskt behandlade vattnet före ozonering innehöll en del för *Nitocra* akuttoxiska ämnen. Ozonbehandlingen tycks ha eliminerat eller modifierat dessa ämnen så att den akuta toxiciteten försvann. Att vattnet efter att ha passerat EDN åter visar en viss toxicitet kan tyda på att ämnen som oxiderats i ozonsteget åter reduceras i EDN och återfår sin toxicitet. Det kan också vara så att helt andra toxiska ämnen bildats i den anoxiska och ibland anaeroba miljön i EDN.

Med tanke på att den omedelbara utspädningen i Stångån är ca 27 gånger (3,7 % inblandning) är inte en negativ inverkan vid 80 eller ens 40 % inblandning allvarlig.

5.4.6 Ames test

Inget av de testade vattnen gav en förhöjd frekvens av återmutanter (stam YG7108 med och utan S9-mix) jämfört med kontrollen. Ingen mutagen effekt kunde alltså påvisas i vattnen varken före eller efter ozonering oavsett ozondos. Inte heller efterdenitrifikationen hade någon mätbar effekt (Figur 5.21).



Figur 5.21. Förhöjd frekvens av återmutanter enligt AMES test för olika provpunkter och kranvatten som jämförelse.

5.5 Drifterfarenheter

Det ozonbehandlade vattnet har haft ett kraftigt syreöverskott. Vid överdosering fanns även risk för skumbildning och residualt ozon i utloppet. Innan försöket påbörjades togs därför en lämplig driftstrategi för piloten fram, speciellt med avseende på syrenivå. Efter reaktorkolonerna för ozonering sattes därför en utjämnings tank med bottenluftare för luftavdrivning av överskottssyre samt ett andra steg med avdrivning med kvävgas i provtagningstanken. Syrehalten var efter detta fortfarande ca 10 mg/L. Syrehalten reducerades dock till mindre än 0,5 mg/L i EDN reaktor troligen på grund av nitrifikation i reaktor 1 samt heterotrof oxidation av etanol. Avdrivningstanken hade även till funktion att driva av eventuellt residualt ozon vid försök med höga ozondoser.

5.5.1 Ozonpilot

Ozonpiloten var en containerlösning från Wedeco. Den levererades som en komplett monterad och testad process som innehöll styrskåp, syrgasgenerator, ozongenerator, katalytisk destruktor, vattenfälla, kylare, ozonmätare för process- och avgas, sensorer, kylfläkt och evakueringsfläkt för rumsluften. Reaktorkolonerna monterades på en ställning i anslutning till containern (se Figur 4.2).

Ozongeneratoren stannade vid flera tillfällen på grund av fluktuationer i elnätet (t.ex. vid åska). Under sommaren slog utrustningen ifrån även på grund av överhettning. Kylaren behövde fyllas på betydligt oftare än väntat.

Skumbildning i reaktorkolonerna gjorde att backventiler i kolonntopparna inte stängde. Skum och vatten trängde därför in i avgassystemet, fyllde upp vattenfällan och vidare in i avgasmätare och den katalytiska destruktorn. Detta skedde vid tre tillfällen under försöket. Efter rengöring av hela systemet och byte av katalysatormaterial så kunde piloten återstartas.

5.5.2 Efterdenitrifikations-MBBR

Efterbehandling av ozonbehandlat vatten skedde som redovisat i en MBBR-process i två steg. Processen dimensionerades för att efterlikna befintlig efterdenitrifikationsprocess i fullskala. Omrörningen i EDN reaktorerna skedde med modifierade läns-pumpar där utloppet sattes 90° mot inloppet för att förhindra bärare från att fastna i inloppssilen. Omrörningen fungerade bra förutom vid slamflykt då en stor mängd slam samlades i reaktorerna vilket gjorde att omrörningen blev sämre (Figur 5.22). Vid ozoneringen bildades även skum som la sig på ytan och försvårade omrörningen ytterligare. Tidvis så bildades svart slam vilket troligtvis berodde på anaeroba förhållanden vid störningar i omrörningen.



Figur 5.22. Skumbildning och svart slam i pilot EDN.

Denitrifikationen i Pilot-EDN fungerade dock bra under hela försöket med undantag för tillfällena då etanolen tog slut. Även överföringen mellan tankarna påverkades i samband med höga slamhalter och dålig omrörning. Inloppspumpen till Pilot-EDN föreglades då nivån i reaktor 1 steg över en maxgräns. Renspolning av omrörarpumpar, rörsil och överföringsledning mellan tankarna fick göras regelbundet.

5.5.3 Mät- och styrutrustning

Styrningen av ozongeneratoren baserades på mätning av ozonkoncentrationen i processgasen efter ozongeneratoren. Mätningar gjordes även på avgasen från reaktorkolonerna. I båda mätpunkterna var det samma typ av mätare (Wedeco Ozone Monitor MC-400plus). Signalen från avgasmätaren användes under försöket med styrning av ozondosen. Avgasmätaren fick rengöras vid tre tillfällen under försöket då skum hade satt igen backventiler i kolonntopparna, vilket gjorde att vatten och skum läckte in i avgassystemet.

I inledningen av försöket mättes ozon-residualen i vattenfasen med en Orbisphere410 från Hach Lange. Då väldigt låga ozonhalter detekterades i vattnet och det uppstod problem med igensättning och dålig mätsignal så togs onlinemätaren bort redan efter 4 veckor.

Mätsignalen från en NiCaVis-sensor från WTW var planerad att användas för styrning av ozondosen. Mätaren skulle kunna mäta DOC, nitritkväve och SAC (UV-

absorbans vid 254 nm). Mätaren började dock driva kraftigt på grund av järnbeläggningar. Automatisk rengöring med ultraljud, luftblåsning och varmvattenspolning räckte inte för att ta bort beläggningen. Det krävdes manuell rengöring med saltsyra. Mätaren togs därför bort och en alternativ styrstrategi på ozon-residualen i avgasen togs fram enligt avsnitt 5.2.4.

Syrehalten mättes on-line i EDN-reaktor 1 med en LDO₂-sensor från Hach Lange. Bärarna i reaktorn nötte bort biofilmen effektivt så att det räckte att torka av sensorn en gång per vecka.

Nitrathalten mättes on-line i EDN-reaktorerna med en äldre Nitrox-sensor (Dr Lange). Sensorn är utrustad med mekanisk rengöring vilket tillsammans med nötning från bärarna effektivt tog bort biofilm från sensorn.

Flödet mättes med en ultraljudsmätare på utloppet från ozonkolonnerna. Lösta gasbubblor i vattnet störde dock mätningen och gav ett missvisande värde. Högre ozonkoncentration gav ett högre flödesvärde. Då inloppspumpen var en slangpump så var inkommande flöde pulserande vilket gjorde att den mätpunkten var olämplig. Flödesmätaren användes därför enbart som flödesvakt som förreglade ozongeneratoren. Kontroll av flödet gjordes i stället regelbundet med volymbestämmd tunna och klocka.

En lokal PLC skickade mät- och styr signaler till och från reningsverkets SCADA-system (Cactus). Historikdata från försöket loggades och kunde följas upp under hela försöket.

6 Slutsatser

Det genomförda pilotprojektet visar att ozonbehandlingen före efterdenitrifikationen är ett genomförbart alternativ för läkemedelsrening vid Nykvarnsverket i Linköping. Enligt försöken ligger den optimala ozondosen för att avlägsna alla undersökta läkemedelssubstanser till en grad så att inga skadliga effekter i recipienten Stångån uppstår på runt 0,5-0,8 mg O₃/mg DOC. Projektet kan ge svar på de ställda frågorna om vilka konsekvenser ett ozonoxideringssteg i vattenreningen vid Nykvarnsverket skulle medföra. Slutsatser och svar relaterat till de specifika frågor som ställdes i projektet är:

- 1) Faktiska koncentrationer av de olika läkemedelsrester som förväntas i recipienten från en processkonfiguration som inkluderar ozonering och efter utspädning ligger under risknivån för skadliga effekter utom för en substans som ligger knappt över riskkvoten. Det bör dock noteras att dataunderlaget är begränsat och riskbedömningens säkerhetsfaktorer inkluderar flera tiopotenser. Bakterier reduceras i storleksordningen en till två tiopotenser vid den föreslagna dosen och de östrogena effekterna minskar mer än 18 ggr (ej mätbara). Även andra organiska föroreningar kan antingen reduceras eller påverkas inte negativt av ozoneringen i det avsedda dosområdet.
- 2) Undersökningarna tyder på att implementeringen av ett ozoneringssteg i den föreslagna processlösningen inte skulle leda till en ökad toxicitet för vattenlevande organismer. Inga negativa effekter har påvisats i rödalg, grönalg eller Nitocra i dosintervallet. Dosen 15 mg O₃/L har tidigare visat på tydligt avvikande plasmaprofil i fisk, medan en dos på 5 mg O₃/L inte har bedömts generera substanser som påverkar det akvatiska livet (Breitholtz och Larsson, 2009).
- 3) Det finns inga resultat från någon av de genomförda Ames-testerna som skulle tyda på en ökad bildning av mutagena biprodukter och därmed genotoxicitet.
- 4) Efterdenitrifikationen (EDN) påverkades inte negativt av ozoneringen. Nitratreningen har fungerat bra trots höga syrehalter i inkommande vatten efter ozonering. Även aktivitetstesterna som genomfördes i pilotanläggningen kunde inte påvisa någon negativ påverkan av ozoneringen på processen. Ozoneringen medförde inte att tillsatsen av extern kolkälla behövde ökas som testerna under de sista tre försöksveckorna med en lägre kolkalladosering än i referenslinjen visade (se även punkt 6 och Figur 5.13).
- 5) Försöken med att styra ozondosen efter inkommande belastningen har på grund av olika problem med utrustningar och varierande belastningar medfört vissa problem i utvärderingen. Det framstår dock tydligt att en basdosering kopplat till en styrning på ozon-residualen kan anpassa ozondosen efter ozonförbrukning i processen. En viktig slutsats är dock att en belastningsstyrning endast fungerar om processen kopplas till en mätning av nedbrytbart organiskt innehåll, minst efter ozoneringen. Med tanke på tekniska möjligheter bör detta ske med hjälp av UV-absorbans/transmittans.

- 6) Kvävereningen över hela pilotanläggningen har fungerat bra under hela försöksperioden. Löst organiskt bundet kväve, fosfor och kol frigörs vid ozoneringen. För organiskt kväve observerades endast en mindre del och endast vid ozondoser lägre än 10 mg O₃/L. Fosforhalterna har varit högre i pilotlinjen jämfört med referenslinjen. Detta kan bero på en ökad frigöring av bunden fosfor. Även om en ökning av organiskt material inte kunde ses från mätningarna så visade pilotförsöken att den tillgängliga andelen kunde utnyttjas i högre grad i efterdenitrifikationen vilket innebär att det kan finnas möjlighet till en reducering av etanoldoseringen. Detta behöver dock undersökas vidare.
- 7) Projektet visade att ozoneringen inte påverkade den efterföljande biologiska processen i något avseende. Därmed finns inte heller något behov till en bakteriell inympning för att upprätthålla den biologiska aktiviteten. Skulle detta behov trots allt uppstå i framtiden så visades att tidiga morgontimmar (kl 05-09) skulle vara den bästa tiden för en sådan ympning.
- 8) Vid pilotförsöket var reduktionen av läkemedelssubstanser i Nykvarnsverket högre än vid tidigare studier vid andra undersökta reningsverk. Med en processkonfiguration som kompletteras med ett ozoneringssteg före efterdenitrifikationen kan det totala flödet av läkemedelsrester reduceras med drygt 90 % i snitt. Massflödet är dock ett väldigt trubbigt verktyg i syfte att utvärdera reningseffekten. Reduktionen skiljer väldigt mycket mellan de undersökta läkemedelssubstanserna och beror i hög grad på vilka läkemedelssubstanser som analyseras och hur dessa redovisas. Vidare så ökar halterna kraftigt över försedimentering och biosteg av vissa enskilda läkemedelssubstanser. Orsaken till detta beror delvis på att konjugerade läkemedelssubstanser inte syns i analysen av inkommande vatten. I biosteget sker en dekonjugering till modersubstansen vilket gör att halterna ser ut att öka. Massflödet bör i sammanhanget snarast ses som en indikation på flödet av läkemedelssubstanser över reningsverket. För att bedöma reningseffekten så bör i stället riskutvärderingen i tabell 5.1 och 5.2 användas.

Det ingick inte i projektets omfattning att göra en uppskattning av investerings- och driftskostnader för en fullskaleanläggning.

Generellt har projektet även lett till en uppbyggnad av både den generella och anläggningsspecifika kunskapen om ozonering som reningsteknik för de inblandade parterna.

7 Rekommendationer

Rekommendationer från projektet är att planeringen och senare implementering av en fullskaleanläggning för ozonering av avloppsvatten för läkemedelsrening vid Nykvarnsverket i Linköping bör ta hänsyn till de olika resultaten och slutsatser som framkom i denna studie. För att möta variationerna i både belastning och de olika processdelarna bör utformningen av anläggningen tillåta tillräckligt med flexibilitet för att möta Tekniska verkens krav på reningseffekt, driftstabilitet, kostnadseffektivitet, och säkerhet.

Till de konkreta rekommendationer avseende ozoneringsanläggningen förutom lagstadgade krav (t.ex. ozondestruktor) räknas bland annat:

- Den rekommenderade ozondosen bör ligga på runt 0,5-0,8 mg O₃/mg DOC (här 5-8 mg O₃/L vid 10 mg DOC/L) baserat på testresultaten. Kontakttiden bör ligga runt 10 minuter. Optimala driftparametrar behöver dock itereras fram under inkörningsfasen.
- Den tillämpade ozondosen bör kunna täcka in ett spann på 0-10 mg O₃/L även vid maximalt flöde.
- Realtidsmätningar för övervakning och styrning av ozonsteget bör inkludera minst flöde, ozonkoncentrationen i processgasen och avgasen, samt SAC (UV-absorbans vid 254 nm) efter ozoneringen. Dessa mätsensorer måste vara robusta och tillförlitliga och kräva ett minimalt underhåll. Även syrehalten behöver kunna följas upp innan vattnet leds in i efterföljande denitrifikation. En kombination av nitrifikation/denitrifikation minskar detta behov. Dock behöver syrehalten kontrolleras för en optimal processövervakning. Ozonkoncentrationen i utgående vatten bör också övervakas i realtid som processövervakning. Tillförlitliga mätare har dock ännu inte kunnat identifieras. Driftstabilitet och tillförlitlighet bör garanteras av leverantören.
- En basstyrning av ozondosen med hjälp av ozon-residualen i off-gas (som använt under pilotförsöken) kopplat till en SAC-feedback för stabil rening även vid varierande belastningar rekommenderas.
- Ozoninblandningen bör kunna inspekteras i drift både för att upptäcka eventuella problem med inblandningen och för att förbättra styrningsmöjligheterna men även för en ökad driftsäkerhet.
- De tekniska förutsättningarna för ozongeneratorn och annan utrustning bör uppvisa en driftstabilitet som gör att likande problem undviks som de som uppstod under pilotdriften (till exempel överhettning, elproblem, problem på grund av skumning).

Förutom ozonspecifika rekommendationer kom projektet även fram till några mer övergripande rekommendationer som bör tas hänsyn till då dessa antingen direkt eller indirekt påverkar ozoneringen och målet att minska läkemedelsrester i utgående vatten.

- Redan planerade aktiviteter för att förbättra processdelar, som flödesmässigt kommer före ozoneringssteget, bör genomföras innan ozoneringen tas i

drift. Framförallt uppgradering av för- och mellansedimenteringen behövs för att undvika problem med slamflykt vid högre belastningar då dessa annars kommer innebära en ökad risk för driftsproblem och ökat ozoneringsbehov, alternativt risk för utsläpp av förhöjda halter av läkemedelssubstanser.

- En uppgradering av efterfällningen kan påverka den totala reduktionskapaciteten över Nykvarnsverket och en uppföljning rekommenderas.
- Efter färdigställandet av ozonanläggningen i fullskala och förbättring av övriga processdelar bör processparametrarna för ozonanläggningen enligt rekommendationerna här bekräftas alternativt anpassas då förhållanden som ligger till grund troligtvis kommer att ha ändrats jämfört med pilottesterna.
- Rekommendationer för ozondosen som bör tillämpas baseras på uppmätt reduktion av undersökta läkemedelssubstanser och deras riskkvot i recipienten Stångån efter utspädning med en faktor 27 som är ett årsmedelvärde. För att minimera risken för toxiska effekter från utsläppen bör utspädningen i recipienten ligga under denna utspädningsfaktor så få och korta perioder som möjligt.
- Uppföljande tester av förekomst av multiresistenta bakterier bör genomföras.
- Avslutningsvis är rekommendationen att genomföra en uppföljning av resultaten när fullskaleanläggningen är i drift, då alla resultat, slutsatser och rekommendationer som ges här är baserade på pilottester under en begränsad period och därmed begränsat dataunderlag, på ett delflöde med varierande belastning, pilot-specifika tekniska begränsningar och skaleffekter samt alla involverade mät- och analysosäkerheter.

8 Referenser

- Altmann, D., Schaar, H., Bartel, C., Schorkopf, D.L.P., Miller, I., Kreuzinger, N., Möstl, E., Grillitsch, B. 2012. Impact of ozonation on ecotoxicity and endocrine activity of tertiary treated wastewater effluent. *Water research* 46, 3693-3702.
- Baresel, C., Ek, M., Harding, M., Bergström, R. 2014. Behandling av biologiskt renat avloppsvatten med ozon eller aktivt kol. IVL rapport B2203.
- Breitholtz M. och Bengtsson B-E. 2001. Oestrogens have no hormonal effect on the development and reproduction of the harpacticoid copepod *Nitocra spinipes*. *Marine Pollution Bulletin* 42: 879-886.
- Breitholtz, M. och Larsson, J. 2009. Sammanvägd ekotoxikologisk bedömning av studier utförda vid Sjöstadsverket och Henriksdals reningsverk under 2007 och 2008. (Rapportnummer 10SV75). Stockholm: Stockholm Vatten.
- Breitholtz, M. 2015. personlig kommunikation.
- Brodin, T., Fick, J., Jonsson, M., Klaminder, J. 2013. Dilute Concentrations of a Psychiatric Drug Alter Behavior of Fish from Natural Populations. *Science*. 339, 814-816.
- CLSI - Clinical and Laboratory Standards Institute, 2013. Performance Standards for Antimicrobial Disk and Dilution Susceptibility Tests for Bacteria Isolated from Animals; Approved Standard - Fourth Edition VET01-A4. Wayne, PA, USA, 2013a.
- Coutu, S., Wyrsh, V., Wynn, H.K., Rossi, L., Barry, D.A. 2013. Temporal dynamics of antibiotics in wastewater treatment plant influent. *Science of The Total Environment*. 458-460, 20-26.
- Ek, M. och Baresel, C. 2013. Ozonförsök för rening av läkemedelsrester vid Himmerfjärdsverket. IVL Svenska Miljöinstitutet, Rapport U4201.
- Eriksson, J. 2011. The influence of the nitrate load on the denitrification capacity-performed at Gryaabs MBBR plant. Chalmers Tekniska Högskola. Master Thesis. <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/147699.pdf>
- Europaparlamentet 2013. Europaparlamentets och rådets direktiv 2013/39/EU av den 12 augusti 2013 om ändring av direktiven 2000/60/EG och 2008/105/EG vad gäller prioriterade ämnen på vattenpolitikens område. EUT L. 226, 12.8.2013, 1-17.
- Falås, P. 2012. Removal of pharmaceuticals in biofilm and activated sludge systems. Doctoral Thesis. Lund: Lunds Universitet.
- Fick, J., Lindberg, R.H., Kaj, L., Brorström-Lundén, E. 2011. Results from the Swedish National Screening Programme 2010. Subreport 3. Pharmaceuticals. Rapport B2014, IVL Svenska Miljöinstitutet, Stockholm.
- Giri, R.R., Ozaki, H., Ota, S., Takanami, R., Taniguchi, S. 2010. Degradation of common pharmaceuticals and personal care products in mixed solutions by advanced oxidation techniques. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 7:2, 251-260.
- Gullberg, E., Cao, S., Berg, O.G., Ilbäck, C., Sandegren, L., Hughes, D., Andersson, D.I. 2011. Selection of resistant bacteria at very low antibiotic concentrations. *PLOS Pathogens*. 7, 1-9.
- Helmfrid, I. och Eriksson, C. 2010. Läkemedelsrester från sjukhus och avloppsreningsverk. Rapport 2010:1). Linköping: Landstinget i Östergötland.
- Haeggman, M. 2010. Effekter av PFOS på akvatiska ekosystem i östra Mälaren och Stockholmsområdet. Examensarbete, ITV rapport 2010:6.

- Hey, G. 2013. Application of chemical oxidation processes for the removal of pharmaceuticals in biologically treated wastewater. Lund University.
- Hoeger, B., Hitzfeld, B., Dietrich, D.R., Köllner, B. 2005. Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. fario*). *Aquatic Toxicology*. 75, 53-64.
- Hübner, U., von Gunten, U., Jekel, M. 2015. Evaluation of the persistence of transformation products from ozonation of trace organic compounds – A critical review. *Water Research*. 68, 150-170.
- Isidori, M., Nardelli, A., Parrella, A., Pascarella, L., Previtiera, L. 2006. A multispecies study to assess the toxic and genotoxic effect of pharmaceuticals: Furosemide and its photoproduct. *Chemosphere*. 63, 785-793.
- Kvarnryd, M., Grabic, R., Brandt, I., Berg, C. 2011. Early life progestin exposure causes arrested oocyte development, oviductal agenesis and sterility in adult *Xenopus tropicalis* frogs. *Aquatic Toxicology*. 103, 18-24.
- Kwak, Y.-K., Colque, P., Byfors, S., Giske, C.G., Möllby, R., Kühn, I., 2015. Surveillance of antimicrobial resistance among *Escherichia coli* in wastewater in Stockholm during 1 year: does it reflect the resistance trends in the society? *International Journal of Antimicrobial Agents* 45, 25–32.
- Larsson, D.G.J., Greko, C. 2014. Bra läkemedel på fel plats kan påverka naturen och ge resistens. *Läkartidningen*. 2014;111:CPP3, 1-3.
- Lilja, K., Remberger, M., Kaj, L., Allard, A.-S., Andersson, H., Brorström-Lundén, E. 2010. Chemical and biological monitoring of sewage effluent water. (Rapport B1897, IVL Svenska Miljöinstitutet, Stockholm.
- Lindberg, R.H., Östman, M., Olofsson, U., Grabic, R., Fick, J. 2014. Occurrence and behaviour of 105 active pharmaceutical ingredients in sewage waters of a municipal sewer collection system. *Water Research*.
- Läkemedelsverket 2014. Nationell läkemedelsstrategi - Handlingsplan 2014. Stockholm: Regeringskansliet.
- Magdeburg, A., Stalter, D., Schlüsener, M., Ternes, T., Oehlmann, J. 2014. Evaluating the efficiency of advanced wastewater treatment: Target analysis of organic contaminants and (geno-)toxicity assessment tell a different story. *Water Research*. 50, 35-47.
- Majewsky, M., Gallé, T., Bayerle, M., Goel, R., Fischer, K., Vanrolleghem, P.A., 2011. Xenobiotic removal efficiencies in wastewater treatment plants: Residence time distributions as a guiding principle for sampling strategies. *Water Research*. 45, 6152-6162.
- Malmborg, J. 2014. Reduktion av läkemedelsrester och andra organiska föroreningar vid hygienisering av avloppsslam. *Svenskt Vatten Utveckling* 2014-21.
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L.F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M., Barry, D.A. 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of The Total Environment*. 461–462, 480-498.
- Mattsson, A., Börjesson, S., Nordgren, J., Matussek, A., Lindgren, P.E. 2009. Förekomst och reduktion av sjukdomsframkallande virus och bakterier på avloppsreningsverk. 11th Nordic Wastewater Conference, Odense.
- Metcalf, C.D., Metcalfe, C.L., Kiparissis, Y., Koenig, B.G., Khan, C., Hughes, R.J., Croley, T.R., March, R.E., Potter, T. 2001. Estrogenic potency of chemicals detected in sewage treatment plant effluents as determined by in vivo assays

- with Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Environmental Toxicology and Chemistry*. 20, 297-308.
- Naturvårdsverket 2008. Avloppsreningsverkens förmåga att ta hand om läkemedelsrester och andra farliga ämnen. Rapport 579, Naturvårdsverket, Stockholm.
- Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Wintermayr, H., Negele, R.D. 2004. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*. 68, 141-150.
- Stalter, D., Magdeburg, A., Weil, M., Knacker, T., Oehlmann, J. 2010. Toxication or detoxication? In vivo toxicity assessment of ozonation as advanced wastewater treatment with the rainbow trout. *Water Research*. 44, 439-448.
- SVA – Statens Veterinärmedicinska Anstalt, 2013.
<http://www.sva.se/en/Antibiotika/SVARM-reports/>
- Svenson A., Allard A-S. 2002. Östrogenitet och androgenitet i lakvatten och kommunalt avloppsvatten i Fornby reningsverk, Siljansnäs, Leksands kommun. IVL-publ. B 1483.
- Svenson, A., Allard, A-S., Ek, M. 2003. Removal of estrogenicity in Swedish municipal sewage treatment plants. *Water Research* 37 (2003) 4433-4443.
- Svenson A., Allard A-S., Remberger M., Kaj L. 2004. Östrogener och androgener i obehandlat lakvatten från avfallsupplag. RVF Rapport Nr 1.
- Tong, A.Y.C., Braund, R., Warren, D.S., Peake, B.M. 2012. TiO₂-assisted photodegradation of pharmaceuticals – a review”. *Central European Journal of Chemistry* 10:4, 989-1027.
- Triebkorn, R., Casper, H., Scheil, V., Schwaiger, J. 2007. Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibrac acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 387, 1405-1416.
- Wahlberg, C., Björleinius, B., Paxéus, N. 2010. Läkemedelsrester i Stockholms vattenmiljö - Förekomst, förebyggande åtgärder och rening av avloppsvatten. (Rapportnummer 2010-16). Stockholm: Stockholm Vatten.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E. 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Science of The Total Environment*. 429, 123-155.

9 Bilagor

Tabell 9.1. Prioritetslista för alla analyserade substanser från screeningen 2013.

Substans	EC - Utgående vatten (µg/L)	NOEC (µg/L)	Säkerhetsmarginal	Utspädning Recipient	EC/PNEC Kvot
Oxazepam	0,30	1,8	1 000	27	6,3
Metoprolol	3,09	1	50	27	5,7
Östron	<0,023	0,008	100	27	2,3
Trimetoprim	0,14	0,29	100	27	1,9
Etinylöstradiol	<0,158	0,00003	10	27	1,2
Östradiol	<0,146	0,0004	10	27	0,90
Propranolol	0,13	0,5	50	27	0,50
Levonorgestrel	<0,432	0,0008	10	27	0,50
Diklofenak	0,48	0,5	10	27	0,40
Amlodipin	0,09	10	1 000	27	0,30
Karbamazepin	0,57	1	10	27	0,20
Fluoxetin	0,01	0,029	10	27	0,10
Erytromycin	0,09	10,3	100	27	0,03
Paracetamol	0,26	30	100	27	0,03
Östriol	<0,08	0,075	10	27	0,02
Koffeine	11,63	1000	50	27	0,02
Furosemid	0,78	142	100	27	0,02
Naproxen	0,33	32	50	27	0,02
Ciprofloxacin	0,06	1,2	10	27	0,02
Citalopram	0,30	105	100	27	0,01
Ibuprofen	0,28	10	10	27	0,01
Atenolol	2,39	1000	100	27	0,01
Tetracyklin	0,05	310	1 000	27	0,01
Sertralin	0,03	9	50	27	0,01
Ketoprofen	0,12	1041	1 000	27	0,00
Ranitidin	0,43	310	50	27	0,00
Terbutalin	0,02	240	1 000	27	0,00
Sulfametoxazol	0,03	5,9	10	27	0,00
Mirtazapin		320	10	27	0,00
Bisoprolol	0,12	1780	50	27	0,00
Bendroflumetiazid		23000	1 000	27	0,00
Warfarin	0,004	11000	1 000	27	0,00
Omeprazol		1000	10	27	0,00
Losartan		10000	10	27	3,7E-08
Amiodaron			0	27	
Artemisin	<17		0	27	
Bromokriptin			0	27	
Budesonid			0	27	
Cetirizin	0,08		0	27	
Diazepam			0	27	
Doxycyklin	<0,0017		0	27	
Enalapril	<0,0069	Ingen data	1 000	27	
Finasterid	<1.7	5	10	27	
Hydroklortiazid	0,96		0	27	
Hydrokortison		Ingen data	1 000	27	
Ketokonazol	0,04	Ingen data	0	27	
Klozapin		Ingen data	0	27	
Loratadin			0	27	
Norethindron	<53		0	27	
Noretisteron		Ingen data	0	27	
Norfloxacin	<27		0	27	
Prednisolon		Ingen data	1 000	27	
Progesteron	<34		0	27	

IVL-rapport B 2218 Pilotanläggning för ozonoxidation av läkemedelsrester i avloppsvatten

Ramipril	<3.1		0	27	
Risperidon	0,01	Ingen data	0	27	
Salbutamol		Ingen data	1 000	27	
Simvastatin			0	27	
Tramadol		Ingen data	1 000	27	
Zolpidem			0	27	
Zopiklon		Ingen data	0	27	

Tabell 9.2. Prioritetslista för alla analyserade substanser vid ozondos 5 mg O₃/L.

Substans	EC - Utgående vatten (µg/L)	NOEC (µg/L)	Säkerhetsmarginal	Utsp Recipient	EC/PNEC Kvot
Oxazepam	0,10	1,8	1 000	27	2,0
Metoprolol	0,25	1,0	50	27	0,5
Östron	<0,023	0,008	100	27	0,13
Etinylöstradiol	<0,158	0,00003	10	27	0,07
Östradiol	<0,146	0,0004	10	27	0,05
Ciprofloxacin	0,009	0,1	10	27	0,03
Erytromycin	0,09	10	100	27	0,03
Fluoxetin	0,002	0,029	10	27	0,03
Levonorgestrel	<0,432	0,0008	10	27	0,03
Trimetoprim	0,001	0,29	100	27	0,01
Ibuprofen	0,14	10	10	27	0,01
Propranolol	0,001	0,5	50	27	0,00
Koffein	2,09	1000	50	27	0,00
Paracetamol	0,03	30	100	27	0,00
Tetracyklin	0,017	310	1 000	27	0,00
Ketoprofen	0,05	1041	1 000	27	0,00
Diklofenak	0,002	0,5	10	27	0,00
Östriol	<0,08	0,075	10	27	0,00
Atenolol	0,29	1000	100	27	0,00
Citalopram	0,02	105	100	27	0,00
Sertralin	0,002	9	50	27	0,00
Karbamazepin	0,001	1	10	27	0,00
Terbutaline	0,001	240	1 000	27	0,00
Naproxen	0,001	32	50	27	0,00
Sulfametoxazol	0,001	5,9	10	27	0,00
Furosemid	0,002	142	100	27	0,00
Ranitidine	0,007	310	50	27	0,00
Bisoprolol	0,01	1780	50	27	0,00
Warfarin	0,001	11000	1 000	27	0,00
Amlodipin	0,00	10	1 000	27	0,00
Artemisin	<17	Ingen data	0	27	
Cetirizine	0,009	Ingen data	0	27	
Doxycyklin	<0,0017	Ingen data	0	27	
Enalapril	<0,0069	Ingen data	1 000	27	
Finasterid	<1.7	5	10	27	
Hydroklortiazid	0,04	Ingen data	0	27	
Ketokonazole	0,04	Ingen data	0	27	
Norethindron	<53	Ingen data	0	27	
Norfloxacin	<27	Ingen data	0	27	
Progesteron	<34	Ingen data	0	27	
Ramipril	<3.1	Ingen data	0	27	
Risperidon	<4,3	Ingen data	0	27	



Havs
och Vatten
myndigheten



IVL Svenska
Miljöinstitutet

IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Box 210 60, 100 31 Stockholm
Tel: 08-598 563 00 Fax: 08-598 563 90
www.ivl.se