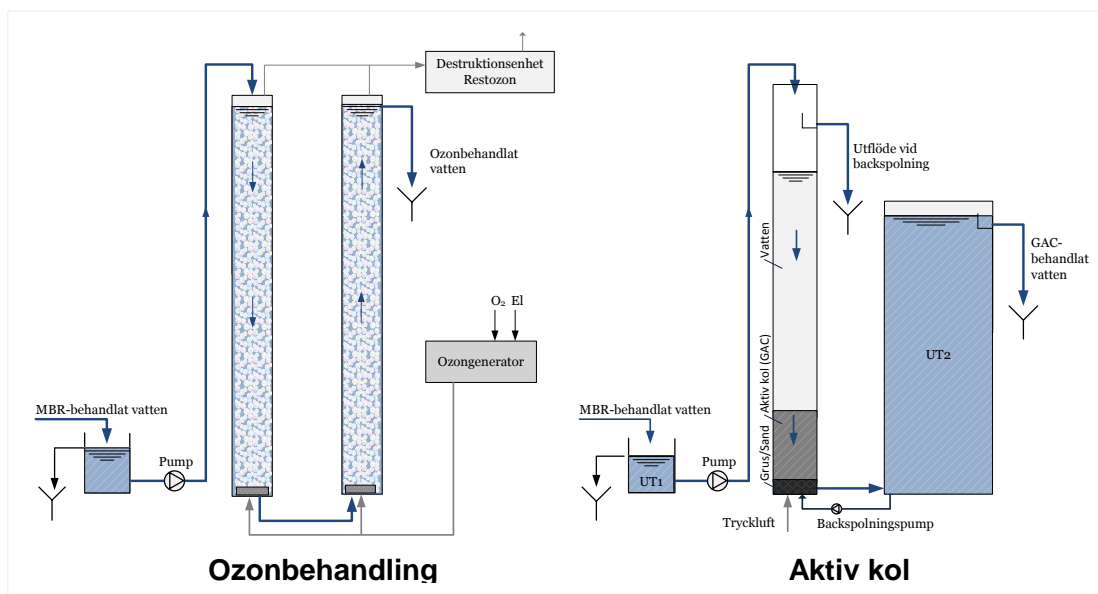


Behandling av biologiskt renat avloppsvatten med ozon eller aktivt kol



Christian Baresel, Mats Ek, Mila Harding, Rune Bergström

Författare: Christian Baresel, Mats Ek, Mila Harding, Rune Bergström

Medel från: Vinnova, Havs- och vattenmyndigheten och SIVL

Bild: Christian Baresel

Rapportnummer: B 2203

Upplaga: Finns endast som PDF-fil för egen utskrift

© IVL Svenska Miljöinstitutet 2014

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

Innehållsförteckning

Sammanfattning.....	3
Summary	5
1 Förord	7
2 Bakgrund.....	7
3 Syfte.....	8
4 Metod	8
4.1 Försöksvatten	8
4.2 Ozonering	8
4.3 Aktivt kol	10
4.4 Analyser.....	11
4.4.1 Läkemedelsrester.....	11
4.4.2 Östrogen effekt.....	12
4.4.3 Fenolära föreningar	13
4.4.4 Pesticider.....	13
4.4.5 Patogener	13
5 Resultat och diskussion	14
5.1 Avskiljning av läkemedelsrester.....	14
5.1.1 Ozon	14
5.1.2 Aktivt kol.....	16
5.2 Andra parametrar och specifika ämnen.....	17
5.2.1 Ozon	17
5.2.2 Aktivt kol.....	19
6 Gemensam diskussion	21
7 Slutsatser.....	22
8 Referenser	24
9 Bilagor.....	26

Sammanfattning

Behandling med ozon respektive granulerat aktivt kol (GAC) har jämförts för ytterligare rening av ett redan väl kemiskt och biologiskt behandlat avloppsvatten. Avloppsvattnet togs från försöksanläggningen Hammarby Sjöstadsverk där inkommande vatten till Henriksdalsverket behandlats genom förfällning, fördenitrifikation, nitrifikation och efterdenitrifikation i en MBR i pilotskala. Processen är den som planeras för den kommande utbyggnaden Henriksdalsverket, och ger ett partikelfritt vatten.

Reningen i pilotanläggningen är mycket effektiv, men ytterligare avskiljning av en del organiska föreningar kan på sikt komma att krävas. Det gäller särskilt en del läkemedelsrester. Extra steg med ozonbehandling eller aktivt kol är de mest aktuella, och har testats i denna studie i en skala på ca 1 m³/tim. Koncentrationerna av 37 läkemedelsrester och ett antal fenoliska ämnen har analyserats före och efter behandlingarna.

Ozon testades i doser mellan 3 och 13 g/m³. 9 av de 18 detekterbara läkemedlen i vattnet från MBR-piloten avlägsnades redan vid 3 g ozon/m³. Efter 5 g/m³ återstod 6 föreningar i mätbar halt, och efter 7 g/m³ endast 3 stycken (atenolol, metoprolol och oxazepam). Efter 13 g/m³ återstod endast oxazepam (18 ng/L). Bland fenolära föreningar avlägsnades triklosan och bisfenol A effektivt vid 7 g ozon/m³. Nonylfenol och oktylfenol var betydligt mer stabila, och halterna halverades bara vid 7 g/m³. 13 g ozon/m³ gav inte mycket bättre effekt. En metod att reglera ozondos efter behov diskuteras.

Granulerat aktivt kol (GAC) testades i en anläggning med automatisk backspolning när bädden tenderade att sätta igen. Huvuddelen av analyserna gjordes när ca 6 800 bäddvolymeter hade passerat, motsvarande ca 13 m³/kg kol. Avskiljningen avtar normalt med belastningen, men har i tidigare försök visats vara acceptabel åtminstone till 25 000 bäddvolymeter eller 50 m³/kg kol. Kontakttiden i bädden (EBCT) tyckts inte påverka avskiljningen i intervallet 10 till 18 minuter.

Avskiljningen av läkemedelsrester var generellt bättre med GAC än med 7 g ozon/m³, och för oxazepam även klart bättre än vid 13 g ozon/m³. Oktylfenol och triklosan reducerades bra, men inte nonylfenol och bisfenol A. Nya analyser vid högre belastning krävs dock för att bedöma avskiljningen över kolets hela tekniska livslängd. Kompletterande analyser efter runt 16 700 Empty Bed Volumes (EBV), motsvarande drygt 32 m³/kg kol, tyder dock på en fortsatt bra reningseffektivitet.

Reningen med ozon och GAC jämfördes också med reningen vid omvänd osmos (RO) inom en annan aktivitet av projektet. RO var effektivare än både ozon och GAC, men är totalt sett betydligt mer resurskrävande.

Avloppsvattnets färg minskade kraftigt med de två metoderna, men allra mest med ozon. Övriga parametrar påverkades mindre, men en ytterligare desinfektion av det redan ganska rena vattnet noterades med båda metoderna.

Varje enskilt ämnes gränsvärde gällande möjlig påverkan på recipienten (PNEC) samt det aktuella reningsverkets initiala utspädning i recipienten bör styra reningsgraden.

Vid en jämförelse mellan metoderna bör även kostnader (kapital- och driftskostnader) samt totala resursförbrukning tas i beaktan. Även en livscykel analys över den totala miljöpåverkan av dessa metoder bör ingå. Dessa beräkningar är ännu inte slutförda, men ozon blir troligen billigare än GAC vid samma grad av rening.

Summary

Treatment with ozone or granulated activated carbon (GAC) are compared for further purification of an already well treated (chemically and biologically) wastewater. The wastewater was taken from the pilot plant Hammarby Sjöstadsværk where incoming water to the main WWTP Henriksdal was treated by pre-precipitation, pre-denitrification, nitrification, and post-denitrification in an MBR pilot scale, providing particle-free water. This represents the process planned for the expanded Henriksdal WWTP.

The removal efficiency of the MBR-pilot is highly effective, but further removal of some organic compounds may eventually be required. This is particularly true for pharmaceutical residues. Polishing treatment with ozone or active carbon is most relevant for the moment and has been tested in a scale around 1 m³/hr. Concentrations of 37 pharmaceutical residues and a number of phenolic substances were analyzed before and after the treatments.

Ozone was tested at doses between 3 and 13 g/m³. 9 of the 18 detectable pharmaceutical residues in the effluent from the MBR pilot were removed already at 3 g ozone/m³. After 5 g ozone/m³ remained six compounds in measurable concentrations, and after 7 g ozone/m³ only 3 pieces (atenolol, metoprolol, and oxazepam). After 13 g ozone/m³ remained only oxazepam (18 ng/L). Among phenolic compounds triclosan and bisphenol A were removed effectively at 7 g of ozone/m³. Nonylphenol and octylphenol were much more stable and levels were just halved at 7 g ozone/m³. 13 g ozone/m³ did not produce an increased reduction. A potential method to adapt the ozone dose depending on the demand is discussed.

Granulated activated carbon (GAC) was tested in a pilot with automatic backwash when the bed tended to clog. Most of the analyses were made after about 6800 bed volumes had passed, corresponding to about 13 m³/kg coal. The separation efficiency decreases with load, but has been shown in previous experiments to be acceptable up to at least 25 000 bed volumes, or 50 m³/kg coal. The contact time in the bed (EBCT) appeared not to affect the reduction in the range of 10 to 18 minutes.

The removal of pharmaceutical residues was generally better with GAC than with 7 g ozone/m³, and the removal of oxazepam was evidently more effective with GAC than at 13 g ozone/m³. Octylphenol and triklosan were effectively reduced, but not nonylphenol and bisphenol A. Additional analyzes at higher loads are required in order to evaluate the removal efficiency over the entire lifetime of the carbon. Supplementary analyzes after about 16 700 Empty Bed Volumes (EBV), equivalent to more than 32 m³/kg carbon, however, indicate a continued good removal efficiency.

The treatment with ozone and GAC was also compared with the treatment using reverse osmosis (RO) from a parallel project. RO was more effective than both ozone and GAC, but is overall significantly more resource intensive.

The color of treated wastewater declined sharply using the two methods, but most effective was ozone. Other parameters were less affected, but an additional disinfection of the already fairly clean water was recorded with both methods.

The target level of removal should be determined by each substance and its impact in the receiving water (PNEC) and the individual plant's initial dilution in the receiving water.

The comparison of the different treatment methods should also consider costs (capital and operating costs) and total resource consumption and environmental impacts (life cycle analysis). These calculations are under preparation, based on current tests, but are not yet completed.

1 Förord

Den rapporterade undersökningen har genomförts vid Hammarby Sjöstadverks anläggning för studier av olika processer för behandling av avloppsvatten. Denna studie har delfinansierats av Vinnova inom ramen för projektet ”Morgondagens kommunala vattenrening – en produktionsanläggning för nyttigheter”.

2 Bakgrund

Avloppsreningsverken är byggda för att avskilja suspenderat material, lättnedbrutet löst organiskt material, kväve och fosfor, men inte för mikrobiellt stabila lösta föreningar. Dessa kan ingå i låga halter i olika konsumtionsprodukter, t.ex. antibakteriella medel, mjukgörare eller flamskyddsmedel. En del av dessa hamnar i avloppsvattnet. De läkemedel som används i samhället är framtagna för att ha effekt i låga halter i kroppen och för att vara stabila mot t.ex. magsyra och mikrobiell nedbrytning. Många av de läkemedel vi äter utsöndras intakta med urinen, och hamnar i avloppsvattnet.

Detta innebär att en stor del av läkemedelsresterna och andra organiska spårämnen som idag passerar reningsverken via avloppet hamnar i recipienten. I och med den stora tillgången på vatten i Sverige, relativt den låga befolkningmängden, sker en kraftig utspädning av dessa ämnen i recipienten. Utspädningen gör att halterna av dessa ämnen blir så låga att man inte kan vänta sig några direkta effekter på människor via t.ex. dricksvattnet. Däremot kan halterna av vissa ämnen även i Sverige närma sig nivåer som påverkar vattenlevande organismer på olika sätt. De halter som ligger närmast sina effektnivåer i svenska recipienter är hormonstörande ämnen (Schwindt *m fl.*, 2014), vissa lugnande medel (Brodin *m fl.*, 2013) samt antidepressiva läkemedel.

Risken att resterna i recipienter ska medföra oacceptabla störningar i ekosystemen medför att man på sikt måste komplettera dagens reningsverk med ytterligare system för att minska utsläppen. Olika metoder har utvärderats i flera stora projekt, t.ex. EU-projekten POSEIDON och REMPHARMAWATER samt i det pågående svenska Mistra Pharma. Särskilt i Tyskland och Schweiz testas olika kompletterande reningstekniker i stor skala (Abegglen och Siegrist, 2012; ARGE 2013). I Schweiz har man infört krav på kompletterande rening för att minska utsläppen av läkemedelssubstanser.

Med modifierad biologisk behandling, som system med bärarmaterial (Falås *m fl.*, 2012) eller membranbioreaktor (MBR), kan en bättre nedbrytning uppnås än i konventionell behandling med aktivt slam. Men för att minska halten av alla (eller de flesta) läkemedelssubstanser med minst 90-95 % krävs antingen behandling med starka oxidationsmedel (AOP) eller med aktivt kol.

Bland oxidationsmedlen tycks ozon vara mest aktuellt (Abegglen *m fl.*, 2010; Altmann *m fl.*, 2012), möjligen i kombination med UV eller väteperoxid. Olika kombinationer av UV, titandioxid och väteperoxid kan vara effektiva för många föreningar, men de har inte samma breda effekt som ozon. Fördelar med ozon är att det är en enkel process till en relativt låg kostnad (jämfört med andra metoder med samma effekt). Nackdelar är stort elbehov, hanteringen av det mycket reaktiva ozonet, men kanske särskilt risken att skapanya ekotoxiska föreningar (Wahlberg *m fl.*, 2010).

Det andra huvudalternativet som diskuteras är behandling med aktivt kol. Det kan antingen göras med granulerat aktivt kol (GAC) i bäddar (Ek *m fl.*, 2014), eller med pulveriserat aktivt kol (PAC) direkt i det biologiska steget eller i ett separat steg (Alt och Mauritz 2010). Teoretiskt bör kolets kapacitet utnyttjas bäst i bäddar med GAC, men det kan finnas nackdelar med igensättning och behov av frekvent backspolning. En fördel med PAC i biologin är förstås att ingen extra volym krävs, men det kan finnas svårigheter att avskilja kolet efter processen. PAC som avskiljs med överskottsslammet kan också äventyra spridning av slam på jordbruksmark då slammet kommer att innehålla betydligt mer organiska mikroföroreningar än normalt slam.

För både ozon och aktivt kol kommer dos/kapacitet att variera med det vatten som ska behandlas. Generellt är det positivt med ett så väl biologiskt behandlat vatten som möjligt, och med så låg halt suspenderade partiklar som möjligt. Dessutom har den totala halten av biologiskt stabila föreningar i vattnet en negativ inverkan på reningen då de förbruka ozon respektive konkurrera om plats på kolet.

En principiell skillnad mellan ozon och aktivt kol är att ozon destruerar föreningarna (åtminstone delvis), medan kolet bara avskiljer dem från vattenfasen (även om en viss biologisk nerbrytning kan ske i kolfiltret). Kolet måste sedan destrueras eller regenereras för att en destruktion av organiska föreningar skall ske.

3 Syfte

Syftet med projektet var att i stor pilotskala (ca 1 m³/tim) jämföra effekterna av ozon och granulerat aktivt kol på ett biologiskt väl behandlat avloppsvatten, dvs. från ett vatten behandlat med MembranBioReaktor, MBR).

4 Metod

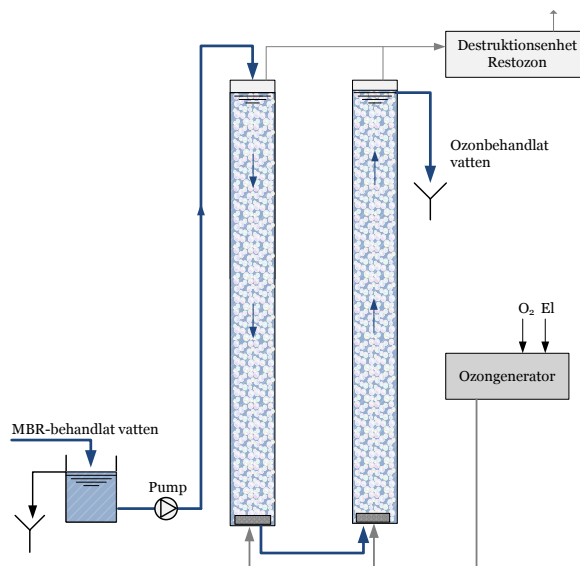
4.1 Försöksvatten

Avloppsvatten från inloppet till Stockholms största avloppsreningsverk, Henriksdal, behandlades genom förfällning, fördenitrifikation, nitrifikation och efterdenitrifikation i en MBR i pilotskala vid försöksanläggningen Hammarby Sjöstadswerk, Nacka (www.hammarbysjostadsverk.se). Utformningen av denna MBR-pilot baseras på den som Stockholm Vatten tänker sig för behandling i fullskala efter att även vattnet som idag går till Bromma reningsverk ansluts till Henriksdal. Vattnet som användes i försöken för att jämföra effekterna av ozon och granulerat aktivt kol togs från en utjämningsstank efter MBR-piloten (se Figur 1).

4.2 Ozonering

Ozonbehandlingen gjordes i en enhet från Wedeco (Modular HC8). Den bestod av syrgasproduktion ur luft (pressure swing metoden), ozongenerator, reaktionskärn och avgasningskammare. Ozongeneratorns kapacitet var 8 g Ozon/tim (16 g Ozon/m³ eller 1,2 g Ozon/g TOC vid en genomsnittlig uppehållstid på 20 minuter). Reaktionskärnen utgjordes av två seriekopplade kolonner med uppströms flöde, där ozoninblandning

skede via en diffusor i botten. Varje kolonn hade en volym av 115 liter och höjden 4,2 meter. Avgasningen skede via ett enkelt överlopp med lufttutsug.



Figur 1. Schematisk illustration av pilotförsöket för ozonering.

I försöken användes bara den andra kolonnen vid ett flöde på 700 l/tim, vilket gav en uppehållstid (HRT) på ca 10 minuter i kolonnen. Vid den högsta dosen, 13 g ozon/m³ vatten, sänktes flödet till 550 l/tim för att produktionen av ozon via ozongeneratoren skulle räcka till. Upphållstiden blev då 13,6 minuter.

Dosen varierades från 0 till 13 g ozon/m³. Luftflödet genom kolonnen hölls konstant på 0,08 Nm³/tim och dosen varierades genom ökande inblandning av ozon i luften. Vattentemperaturen i reaktorn var den samma som temperaturen i utgående vatten från MBR vid tidpunkten för studien i slutet av februari. Tabell 1 sammanfattar betingelserna.

Tabell 1. Betingelser under ozonbehandlingen.

Dos av ozon g/m ³	Flöde vatten m ³ /tim	HRT min	Tryck gas bar	Flöde gas Nm ³ /tim	Halt av ozon i gasen g/Nm ³	Temperatur vatten °C
0	0,7	9,9	0,5	0,08	0	13,7
3	0,7	9,9	0,5	0,08	26	13,9
5	0,7	9,9	0,5	0,8	44	14,0
7	0,7	9,9	0,5	0,8	61	14,0
9	0,7	9,9	0,5	0,8	79	13,3
13	0,55	13,6	0,5	0,8	89,5	13,6

Cirka 35 min efter varje ny dosering av ozonhalten togs ett stickprov på inkommande vatten till ozoneringen. Efter ytterligare ca 15 min togs ett stickprov på utgående vatten direkt efter avgasningen. Det ger en reaktionstid på minst 5 HRT med den nya dosen innan det utgående provet togs. Tidsdifferensen mellan prov på inkommande och

utgående vatten var anpassad för att i möjligaste mån ta prov på samma vattenpaket. Vid 13 g ozon/m³ förlängdes tiden innan provuttag med hänsyn till den längre HRT.

Proverna togs ut snabbt i en 10 liters polyetendunk, och fördelades inom några minuter på märkta flaskor för olika typer av analyser. Prover som inte analyserades omedelbart frystes in i väntan på analys.

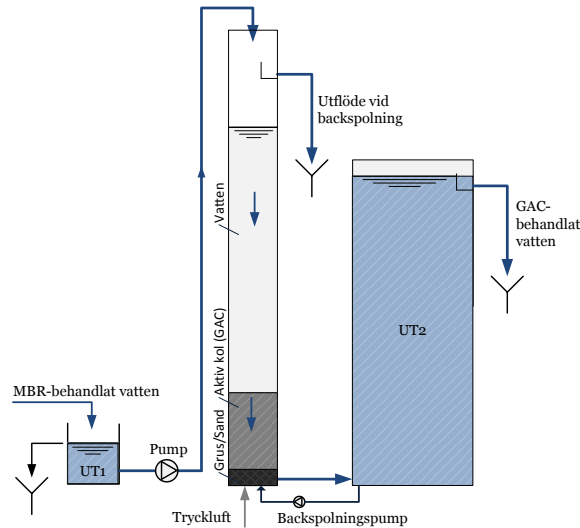
Resthalten av ozon i gasen efter kolonnen mättes med en online gasanalysator (BMT 964) och noterades vid varje dos.

4.3 Aktivt kol

Behandlingen av MBR-behandlat avloppsvatten gjordes i en aktivkolkolonn med en diameter på 62 cm vilket ger en yta på 0,3 m². GAC-filtret består av en 10 cm tjock sandbädd på botten och ett 1 m skikt av kommersiellt granulerat kol (Filtrisorb 400, Chemviron Carbon, densitet ~0,5 kg/l). På filterbotten finns ett antal dysor för bakspolning. Partikelfritt MBR-behandlat avloppsvatten pumpades med ett konstant flöde på 1 400 l/tim från en utjämningsstank (UT1), utrustad med en kontinuerlig mätning av susphalten, till toppen av GAC-filtret. Flödet till GAC-filtret varierades dessutom under några dygn för att undersöka uppehållstidens inverkan på reningseffektiviteten.

Med det angivna normala flödet och kolvolymen uppnådes en kontaktid i filtret (HRT eller EBCT (Empty Bed Contact Time)) på cirka 14 min. Dessa parametrar är baserade på mindre pilotförsök vid Sjöstadsverket (Ek *m fl.*, 2013a) och SYVAB Himmerfjärdsverket (Ek *m fl.*, 2013b) där olika uppehållstider i en kolkolonn testades med vatten som behandlats i en temporär MBR-pilot. Vid två tillfällen minskades och ökades flödet in till kolfiltret till 1 000 l/tim respektive 1 800 l/tim vilket mostavar en EBCT på 10 och 18 minuter.

Vattnet som passerat filtret samlades upp i en utjämningsstank (UT2) för bakspolning. Filtret var öppet uppåt och den drivande kraften genom kolonnen var skillnaden i nivå mellan vattnet i kolonnen och nivån i utloppet (UT2). Vattennivån i kolfiltret reglerades via nivåmätare som styrde ventilöppningen för utgående vatten. Styrnivån var 40-50 cm över kolbädden.



Figur 2. Schematisk illustration av pilotförsöket med GAC-filtrer.

Då en viss fördefinierad maximal vattennivå nåddes i GAC-filtret samtidigt som ventilöppningen för kontroll av filternivån var maximal, initierades en automatisk backspolningssekvens. Vid backspolning stoppades först pumpningen från UT1 och vattennivån i filtret tilläts sjunka under en viss tid så att det fanns plats för kolbädden att expandera vid flotation. Backspolning skedde via tryckluft i 2 min för att lossa avlagringar från kolpartiklarna. Detta följdes av en vilopaus på 1 min och en backspolning med vatten i 5-10min. Flödet vid backspolning anpassades med strypventil för att förhindra utspolning av kolpartiklar. Backspolvattnet dumpades. Till båda utjämningsstankarna kopplades automatiska provtagare för insamling av veckoprov på vatten före och efter GAC-filtret. Från veckoproverna fördelades provvattnet till märkta flaskor för olika typer av analyser. Prover som inte analyserades omedelbart frystes in i väntan på analys.

4.4 Analyser

Suspenderat material före kolfiltret mättes med en online mätare av märket Züllig COSMOS 25. TSS bestämdes med standardmetod och BOD₅ med WTW Oxitop. pH bestämdes med en handmätare (pH 3110 från WTW), och färg, transmission och absorbans vid 254 nm bestämdes med en spektrofotometer, WTW photoLAB 6600. TOC bestämdes enligt standardmetod.

4.4.1 Läkemedelsrester

Upptinade samlingsprover (100 ml ingående vatten eller 500 ml vatten efter behandling) spikades med 50 µl av internstandarderna carbamazepine-¹³C¹⁵N (2000 ng/ml) och ibuprofen-D₃ (2000 ng/ml). Till provet tillsattes även 1.0 ml 0.1wt% etylendiamintetraacetat (EDTA-Na₂) löst i metanol:vatten (1:1). Efter tillsatts av EDTA-Na₂ skakades provet 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 Eppendorfrör 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 auto injektion (Shimadzu, Japan). Den kromatografiska separationen genomfördes med gradient eluering 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 att mobilfas sammansättning på 100% av mobilfas A och 0% av mobilfas B. Procenten av mobil 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 den ursprungliga mobilfas sammansättningen och 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 tiple quadrupole (MS/MS) (Applied Biosystems) med en elektro spray ionization interface (ESI) som kördes i positiv samt negativ mode.

Analyserade föreningar och deras medicinska verkan framgår av Tabell 2.

Tabell 2. Analyserade läkemedelsrester och dess verkan.

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

4.4.2 Östrogen effekt

Som testmetod användes en teknik att mäta stimulering av human östrogenreceptor α , där 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 från Uxbridge Univ. England. Metoden kallas YES.

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).

4.4.3 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-Metyl-N-(trimetylsilyl) trifluoroacetamid) före slutbestämning med GC-MS/MS (MRM).

4.4.4 Pesticider

Tidigare analyser av pesticider visade att endast glyfosat och AMPA förekom i det biologiskt behandlade vattnet. Analyserna av pesticider utfördes av ALS Scandinavia med paketet OV-3d Glyfosat och AMPA i vatten.

4.4.5 Patogener

Vattenföroreningen i termer av antalet kolonier av koliforma bakterier-Escherichia coli (E. coli) per 100 milliliter vatten indikerar omfattningen av avföring i vattnet efter olika behandlingssteg. Projektet använde fekala och totala kolibakterier som en indikator för patogener. Colilert® (Colilert Mest Trolig Number (MPN) Metod (Colilert-18)) är ett kommersiellt tillgängligt medium (IDEXX Laboratories, Inc., Westbrook, Maine) som tillåter detektion av både totala koliformer och E. coli samtidigt. Den kan också användas för detektion av fekala kolibakterier. MPN-metoden använder sig av ett speciellt utformat engångs inkubationsfack Quanti-Tray®. Analyserna genomfördes vid Statens veterinärmedicinska anstalt, SVA, i Uppsala.

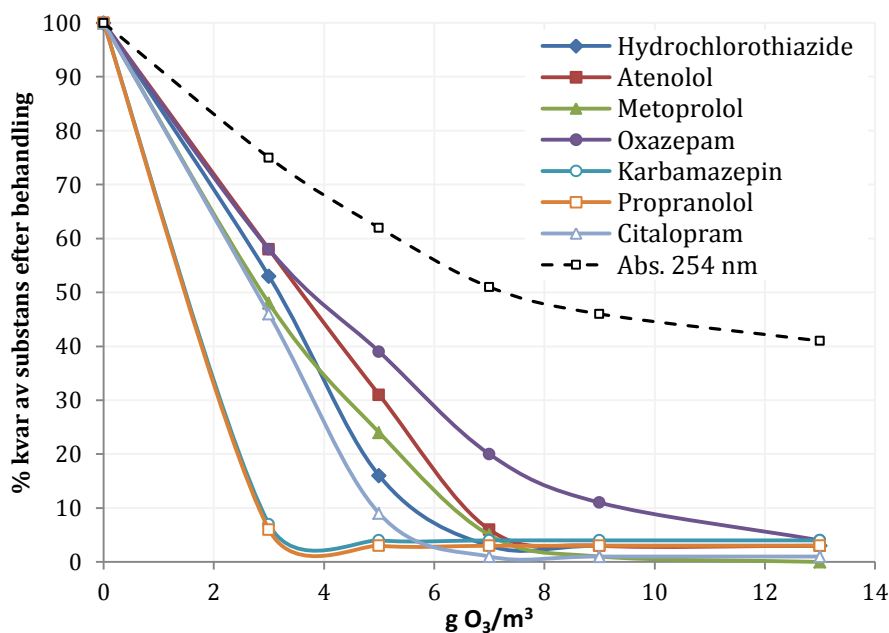
5 Resultat och diskussion

5.1 Avskiljning av läkemedelsrester

5.1.1 Ozon

Av 37 analyserade ämnen återfanns 18 i det biologiskt behandlade vattnet ut från MBR. Alla analysdata för dessa 18 ämnen återfinns i Tabell 12 (se bilagan). 3_IN beskriver ett vatten ut från MBR kl. 9.25, och likaså 13_IN är ett vatten ut från MBR som togs kl. 13.25. Differensen mellan halterna vid de två tidpunkterna var för 7 av de 9 studerade ämnena mindre än 10 % (ökning eller minskning), medan för 2 av ämnena (propranolol och sertralin) hade halten ökat med ca 25 %. Med tanke på analysens osäkerhet är skillnaden knappt signifikant ens för dessa två. I beräkningarna av återstående mängd har medelvärdet för de två analyserade inkommande vattnen använts för mellanliggande doser.

Efter behandling med den lägsta dosen av ozon, 3 g/m³, återstod 9 föreningar i kvantifierbara halter. Figur 3 återger hur halten av 7 av dessa ämnen (med rapporteringsgräns vid eller under 4 ng/l) avtog med ökande inblandning av ozon.



Figur 3. Läkemedelsrester efter behandling med olika mängder ozon, jämfört med halten i vattnet ut från MBR.

Figuren visar ett tydligt dos-responsförhållande, men även att de olika föreningarna oxideras olika lätt. Några försök att identifiera eventuella oxidationsprodukter eller andra metaboliter gjordes inte.

För vattnet vid det här tillfället räckte alltså 7 g ozon/m³ för att avlägsna minst 94 % av alla föreningarna utom oxazepam. Även efter 13 g ozon/m³ fanns det mätbar halt av

oxazepam kvar i vattnet. Frågan är hur långt man ska driva behandlingen. Det borde avgöras av resthalternas förhållande till vedertagna uppfattningar om NOEC, No Observed Effect Concentration, för varje förening, i kombination med aktuell minsta utspädning i recipienten för respektive verk. Ett problem är att tillförlitliga värden för NOEC saknas för många av föreningarna. Ett annat problem är att dessa värden gäller för varje förening var och en för sig, och kan komma att påverkas i blandningar med andra föreningar.

Även om det går att bestämma vilken resthalt man vill uppnå av ett enskilt ämne är doseringen inte given. Framför allt då vattnet sammansättning varierar över tid. I dagslägget resulterar det i att en överdosering sker av ozon för att vara på den säkra sidan, vilket dels innebär kostnader och resurser i form av en ökad energi användning (Rodríguez *m fl.*, 2012), samt dels en ökad risk för bildning av ekotoxiska omvandlingsprodukter. En lösning vore att styra doseringen utifrån aktuell resthalt. Problemet är att det med dagens teknik är omöjligt att analysera så låga halter online av dessa föreningar som underlag för styrning.

Mätningar av absorbansen vid 254 nm, inlagd i Figur 3, visar hur en möjlig styrning av ozon-doseringen skulle kunna ske. Minskningen i absorbans är ett grovt mått på den totala förekomsten av föreningar med aromatiska ringar och uppvisar ett tydligt dos-responsförhållande. Absorbanskurvan är mindre känslig för ozon, i jämförelse med enskilda substanser, då den utgör ett mått på summan av många olika strukturer och domineras troligen främst av fulvosyror samt andra ligninrester. En del av dessa föreningar är uppenbarligen mycket motståndskraftiga mot ozon, men det finns inte heller någon anledning att helt eliminera dem. Läkemedelssubstanserna däremot utgör en mycket liten del av de föreningar som ger upphov till absorbansen.

Ett förslag vore att genomföra några försök på enskilda verk i syfte att bestämma hur stor andel av absorbansen som bör avlägsnas för att samtidigt skapa en acceptabel minskning av läkemedelsrester. En sådan studie skulle ge ett ökat underlag för att styra doseringen av ozon baserat på absorbansen. Fördelen med en sådan teknik är att absorbansen är relativt lätt att analysera online.

Östrogen effekt

Den i studien tillämpade tekniken för kemisk analys av läkemedelsrester uppvisar en tillräcklig känslighet för de flesta föreningar, men inte för ett antal könshormoner. Framför allt uppvisar metoden en otillräcklig känslighet för detektion av det syntetiska könshormonet etinylöstradiol från p-piller. Här krävs en detektion på 0,1 till 1 ng/l för att komma i närheten av NOEC samt de verkliga koncentrationerna av ämnet i avloppsvatten. I väntan på utvecklingen av känsligare analysmetoder används idag biologiska tester för att bestämma total östrogen eller androgen effekt.

Vatten före och efter behandling med 7 g ozon/m³ analyserades med YES. Resultatet visar på en minskning från 4,1 till 0,40 ng/l E2-enheter (östradiolenheter). Om den uppmätta responsen på 0,40 ng/l E2-enheter endast utgörs av etinylöstradiol motsvarar det en koncentration på ca 0,18 ng/l, alltså i nivå med NOEC. En minskning av östrogena effekter på 90 % vid 7 g ozon/m³ visar i jämförelse med Figur 3 en känslighet för ozon som motsvara den för atenolol och oxazepam.

5.1.2 Aktivt kol

Tabell 3 återger koncentrationen samt avskiljningen av de utvalda läkemedelssubstanserna en vecka respektive 75 dygn efter start (14.04.2014). Flödet uppgick till ca 1,4 m³/tim vid provtagningsstillfällena. Det ger en kontakttid (Empty Bed Contact Time, EBCT) på ca 14 min. Efter 75 dygn hade ca 2 000 m³ vatten passerat filtret, eller knappt 6 700 Empty Bed Volumes (EBV), motsvarande drygt 13 m³/kg kol. Endast ämnen med kvantifierbara halter ut från kolfiltret redovisas i Tabell 3, men hela analysprotokollet återfinns i Tabell 13 i bilagan.

Tabell 3. Avskiljning av olika föreningar över GAC-filtret vid olika datum och belastning.

	24.4.2014 (d) 400 EBV			7.7.2014 (v) 6 660 EBV		
	IN ng/L	UT ng/L	Red. %	IN ng/L	UT ng/L	Red. %
Koffein	340	<16	>95	86	17	80
Karbamazepin	370	0,7	99,8	340	7,0	98
Hydroklortiazid	990	<4,0	>99,6	1 270	13	99,0
Ibuprofen	52	<4,6	>91	102	6,4	57
Oxazepam	330	<3,0	>99,1	370	6,4	98
Sulfametoxazol	23	<3,0	>87	34	9,4	72

*Mindre än värden (<) avser lägsta kvantifieringsgräns (LOQ, S/N=10)

(v) Veckoprov

(d) Dygnprov

Endast koffein, karbamazepin, hydroklortiazid, ibuprofen, oxazepam och sulfametoxazol kunde detekteras efter kolfiltret. Avskiljningen för dessa ämnen har dock genomgående varit bra (minst 57 %) till mycket bra (minst 90 %). Avskiljningssiffror markerade med ">" är beräknade efter respektive kvantifieringsgräns, och är alltså en undre gräns för verklig avskiljning. Observera också att osäkerheten i analyser i de här halterna är upp mot 20 %. Siffrorna antyder dock en något sämre avskiljning efter 6 700 EBV än efter 400 EBV.

Tabell 4 återger koncentrationen samt avskiljningen av de utvalda läkemedelssubstanserna vid de tre kontakttider som undersöktes vid knappt 7 000 EBV. Dessa är definierade som Empty Bed Contact Time (EBCT) och inkluderar standardvärdet EBCT= 14 min, ökad kontaktid på EBCT= 18 min och minskat kontaktid på EBCT= 10 min. Dessa dygnsprovtagningar ligger bara några få dygn från varandra, vilket bör då kunna tolkas som att skillnaden i EBV (Empty Bed Volumes) kan anses som försumbar.

Tabell 4. Avskiljning av olika föreningar över GAC-filtret vid olika EBCT.

	EBCT 18 min			EBCT 14 min			EBCT 10 min		
	IN ng/L	UT ng/L	Red. %	IN ng/L	UT ng/L	Red. %	IN ng/L	UT ng/L	Red. %
Koffein	64	<16	>75	77	17	78	70	20	71
Karbamazepin	360	4,7	98,7	350	5,4	98	350	5,9	98
Hydroklortiazid	1 310	10	99,2	1 240	14	99	1 080	13	99
Ibuprofen	57	<4,6	>92	50	5,6	89	45	<4,6	>89
Metoprolol	830	<4,3	>99,5	870	<4,3	>99,5	880	5,2	99,4
Oxazepam	370	3,9	99	360	4,2	99	330	5,1	98
Sulfametoxazol	24	5,7	76	29	12	59	30	10	67

*Mindre än värden (<) avser lägsta kvantifieringsgräns (LOQ, S/N=10)

Avskiljningen över kolfiltret uppvisar i stort sett samma reningseffektivitet för de olika kontakttiderna. Det finns inga klara tendenser till bättre avskiljning med längre EBCT i det studerade intervallet. Det betyder att redan 10 min EBCT ger en mycket bra avskiljning, åtminstone i det här skedet av kolets mättnad. Vid en större mättnad krävs troligtvis längre EBCT, vilket gör att försöken kommer att följas upp vid längre EBCT. Det återigen värt att notera att osäkerheten i de uppmätta halterna är upp mot 20 %.

Östrogen effekt

Resultaten från testerna med YES visade inte på någon effekt vid någon av de undersökta belastningarna eller kontakttiderna.

5.2 Andra parametrar och specifika ämnen

5.2.1 Ozon

5.2.1.1 Restozon i vatten- och gasfas

Efter ozonbehandlingen uppmättes endast låga restozonhalter i vattnen på under 0,02 ‰ (t.ex. 0,07 g/m³ vid 3 g ozon/m³ och 0,19 g/m³ vid 13 g ozon/m³). Restozonhalten i gasfasen uppvisade låga värden på mellan 0,1 g/Nm³ vid 3, 5 och 7 g ozon/m³ samt lite högre halter på mellan 0,3-1,4 g/Nm³ vid 9 respektive 13 g ozon/m³. Dessa halter uppmättes direkt efter ozonbehandlingen utan en fördröjning i uppehållstid.

5.2.1.2 Fenolära mikroföroreningar

Ett antal fenolära föreningar analyserades ut från MBR och efter 3, 7 och 13 g ozon/m³. Tabell 5 visar vilka föreningar som återfanns i det biologiskt behandlade vattnet (ut från MBR), samt hur halterna påverkades av ozoneringen.

Tabell 5. Halter av några fenolära mikroföroreningar före och efter ozonbehandling.

	IN [*] (ng/l)	3g O ₃ /m ³ (ng/l)	Halt efter 7g O ₃ /m ³ (ng/l)	13g O ₃ /m ³ (ng/l)
2,6-di-tert-butyl-4-metylfenol	33	12	<5	<5
4-bromfenol	0,62	<0,3	<0,3	<0,3
4-iso-nonylfenol	380	240	210	140
4-tert-oktylfenol	16	18	9	11
Bisfenol A	940	<10	<10	<10
Butyl-4-hydroxyanisol	1,3	<0,6	<0,6	<0,6
Pentaklorfenol	7,0	1,9	<1	<1
Triklosan	10	1,1	<1	<1

* medelvärde

Resultatet visar att både oktylfenol och nonylfenol är svåra att oxidera med ozon. De övriga föreningarna uppvisar en likvärdig känslighet för ozonbehandling som de flesta av läkemedelsresterna.

5.2.1.3 Pesticider

Analyserna av pesticider visade att vid provtagningstillfället (6/2 2014) inte återfanns några mätbara halter av glyfosat i det MBR-behandlade vattnet (<0,05 µg/l). AMPA däremot bestämdes till ca 0,2 µg/l ut från MBR. 3 g ozon/m³ gav ingen mätbar minskning, medan 13 g ozon/m³ halverade halten.

5.2.1.4 Allmänna parametrar

Tabell 6 visar analysdata för några av de vanligaste vattenparametrarna före och efter ozonbehandlingen.

Tabell 6. Halter av några allmänna parametrar före och efter MBR- och ozonbehandling.

	3g O ₃ /m ³		7g O ₃ /m ³		13g O ₃ /m ³	
	före	efter	Före	efter	före	efter
pH (-)	7,58	7,43	8,14	7,71	7,76	7,48
COD (mg/L)	23	22	23	18	21	18
TOC (mg/L)	7,9	7,6	7,5	7,4	6,3	4,9
BOD ₅ (mg/L)	<3	<3	<3	<3	<3	<3
TSS (mg/L)	0,2	0,6	0,4	0,4	0	0,4
Fe (tot) (mg/L)	0,15	0,14	0,16	0,15	0,15	0,14
Färg (m ⁻¹)	0,9	0	0,7	0	0,7	0
UVA (-)	0,18	0,13	0,18	0,09	0,18	0,07

* medelvärde

Som framgår av tabellen så verkade ozonbehandlingen inte påverka någon av vattnets egenskaper radikalt, förutom att vattnets färg reducerades mycket effektivt samt att absorptionen vid 254 nm minskade med ökad dos. Den minskade UV-absorptionen speglar med största sannolikhet oxidation av aromatiska ringar i ligninrester i avloppsvattnet men tycks, som nämnts ovan, delvis samvariera med avlägsnandet av läkemedelsrester (som samtliga innehåller aromatiska strukturer).

pH sjönk något, troligen till följd av en viss syrabildning från delvis oxiderat organiskt material. Denna oxidation syns också som en liten nedgång av COD vid ozonbehandlingen. Vid mätningar av TOC syns ingen nedgång förrän vid den högsta dosen, vilket betyder att det är först då som den kraftiga oxidationen gå ända till koldioxid. Den analytiska metoden för bestämning av BOD i testerna visade sig vara för okänsligt för de låga BOD-koncentrationer som fanns i vattnen. Vid en måttlig ozondos tycks det alltså inte vara nödvändigt att lägga till ytterligare ett biologiskt steg för att ta bort nybildat nedbrytbart material ur ett BOD perspektiv.

5.2.1.5 Bakterier

Tabell 7 visar analyserade halter av bakterier före och efter ozonbehandling för utvalda doser.

Tabell 7. Halter av bakterier före och efter ozonbehandling för utvalda doser.

	5g O ₃ /m ³		13g O ₃ /m ³	
	Före	efter	före	efter
Totala koliformer (cfu/100 mL)	127	25	27	4
Fekala koliformer (cfu/100 mL)	8	10	16	>1

Det framgår att en väsentlig reduktion av totala koliforma bakterier sker med över 80 % reduktionsgrad. Fekala koliforma bakterier verkar däremot endast reduceras vid en högre ozondosering.

5.2.2 Aktivt kol

5.2.2.1 Fenolära mikroföreningar

Tabell 8 visar vilka föreningar som fanns i det biologiskt behandlade vattnet (ut från MBR), och hur halterna påverkades av GAC-filtret vid olika mättnader.

Tabell 8. Halter av några fenolära mikroföreningar vid olika EBV.

	Halt efter (ng/l)			
	400 EBV		6 700 EBV	
	IN	UT	IN	UT
2,6-di-tert-butyl-4-metylfenol	17	7	15	9
4-iso-nonylfenol	71	70	43	35
4-tert-oktylfenol	10	<1	12	<1
Bisfenol A	65	96	22	15
Triklorsan	19	<1	41	<1

Endast oktylfenol och triklorsan avskildes effektivt, och där såg man ingen skillnad mellan de två tillfällena.

5.2.2.2 Pesticider

Eftersom det tidigare visat sig att det biologiskt reade vattnet inte innehöll några större mängder av pesticider gjordes inga ytterligare analyser av dessa efter kolbehandlingen.

5.2.2.3 Allmänna parametrar

Koncentrationen av suspenderat material (TSS) i MBR-behandlat vatten som användes för dessa tester var mycket låg. Förutom vid speciella planlagda tillfällen där membranen undersöktes, rengjordes eller vissa tester där förhöjda TSS-värden genomfördes, låg koncentrationen alltid under 1 mg/L. Vid dessa planerade tillfällen stoppades dock inpumpningen till kolfiltret och utjämningsstanken före kolfiltret rengjordes innan försöket startades upp på nytt. Endast vid ett tillfälle ledde ett temporärt fel i membranmodulen till en förhöjd TSS-halt i vattnet som användes för läkemedelsrening. Koncentrationen vid detta tillfälle var dock ändå lägre än 5 mg/L.

Vid störningsfri drift av MBR och EBCT 14 min aktiverades den automatiska backspolningen högst en gång i veckan, medan backspolning kunde krävas betydligt oftare vid större flöden eller vid några mg TSS i vattnet. Oavsett innehåll av TSS i inkommande vatten krävs viss backspolning på grund av mikrobiell tillväxt i kolbädden.

Tabell 9. Halter av några allmänna parametrar före och efter aktiv kolbehandling.

	EBCT					
	18 min		14 min		10 min	
	IN	UT	IN	UT	IN	UT
pH (-)	7,6	7,5	7,6	7,5	7,5	7,6
COD (mg/L)	20	20	21	22	22	19
TOC (mg/L)	7,9	5,5	8,3	6,2	8,3	6,0
BOD ₅ (mg/L)	3	1	<1	<1	1	<1
COD/TOC (-)	2,5	3,6	2,5	3,5	2,7	3,2
TSS (mg/L)	0,3	0	1,2	0,8	0,7	0,3
Färg (m ⁻¹)	1,0	0,4	1,1	0,3	1,0	0,3
UVA (-)	0,87	0,57	0,84	0,55	0,95	0,64

5.2.2.4 Bakterier

Tabell 10 visar analyserade halter av bakterier före och efter kolfiltret strax efter försökets start och efter 75 dygns drift. Medan reduktionen av totala koliforma bakterier inte påverkats av drifttiden så kan en ökad reduktion av fekala koliforma bakterier observeras efter 75 dagars drift av kolfiltret. Den ökade avskiljningen av fekala koliforma bakterier över tid kan förklaras med att en mikrobiologisk biomassa byggs upp på substratet. Denna biomassa kan tänkas konkurrera ut de fekala bakterierna. Observera dock att bakteriehalterna är så låga att resultaten är relativt osäkra och kan påverkas av eventuell återinfektion av proverna.

Tabell 10. Koncentration av bakterier i proverna för och efter aktiv kol behandlingen vid start av testet och efter en 3 månader drift.

	Provtagningsdatum					
	16.04.2014			09.07.2014		
	IN	UT	Red. %	IN	UT	Red. %
Totala koliformer (cfu/100 mL)	64	9	86	60	9	85
Fekala koliformer (cfu/100 mL)	2	3	-50	15	1	93

6 Gemensam diskussion

Effekten av olika behandlingar uppvisar som oftast att en procentuellminskning av halten av respektive ämne. Det som är avgörande för eventuella effekter i miljön är dock mängden av ett ämne som släpps ut, relaterat till volymen i närliggande recipient. Om man har det ungefärliga flödet av avloppsvatten och utspädningen vid utsläppet är det alltså resthalten i avloppsvattnet efter behandlingen som är mest relevant. I Tabell 11 har både procentuell avskiljning och resthalt samlats för några behandlingar. Data för ozon och kol kommer från studier utförda inom denna rapport, medan de för omvänd osmos (RO) är tagna från en tidigare rapport (Bergström *m fl.*, 2014) inom Vinnovaprojektet.

Tabell 11. Avskiljning och resthalt för några substanser och behandlingar.

	Atenolol	Karbamazepin	Metoprolol	Oxazepam
Ozon 7 g/m³				
Minskning (%)	94	>96	95	80
Resthalt (ng/L)	19	<15	63	83
Ozon 9 g/m³				
Minskning (%)	>97	>96	99	89
Resthalt (ng/L)	<10	<15	12	47
Ozon 13 g/m³				
Minskning (%)	>97	>96 %	>99,6	96
Resthalt (ng/L)	<10	<15 ng/L	<5	18
GAC 6 800 EBV, 14 min EBCT				
Minskning (%)	>93	98	>99,6	99
Resthalt (ng/L)	<3,5	5,9	<4,3	5,2
Omvänd osmos (RO), Samlingspermeat VRF 10				
Minskning (%)	99,7	>99	99,9	>99,4
Resthalt (ng/L)	1,7	< 2	5	<1
PNEC	1 ng/L	1 ng/L	1 ng/L	1,8 ng/L

* (Predicted No Effect Concentration)

PNEC (Predicted No Effect Concentration) är baserad på den koncentration av ett ämne som i kontrollerade tester inte uppvisar någon effekt på den känsligaste testorganismen (NOEC) bland minst tre organismer från tre olika trofnivåer (oftast alg, kräftdjur och fisk). NOEC-värdet multipliceras sedan med en säkerhetsfaktor (upp till 1 000, beroende på typ av test, t.ex. testets längd och miljörelevans) för att få fram ett PNEC. NOEC i denna studie är taget från Mistra Pharmas databas, och säkerhetsfaktorerna baserar sig på riktlinjer från fass.se. De valda säkerhetsfaktorerna kan diskuteras utifrån relevans, men är i många fall för höga.

För t.ex. oxazepam har man kommit fram till ett PNEC-värde på 1,8 ng/L. Det betyder att man inte väntar sig några effekter i recipienten av halter under 1,8 ng/L. Det ozonbehandlade vattnet efter 7 g ozon/L skulle då behöva spädas minst ca 50 gånger (83/1,8) direkt i recipienten för att man med säkerhet ska undvika skadliga effekter. Det är också viktigt att poängtera att PNEC är en förenkling framtaget för ett enskilt ämne. Det vill säga att en organism känsligheten för ett ämne kan öka i komplexa blandningar av olika ämnen, men det ger dock en indikation på vilken koncentration av ett ämne som bör uppnås i utgående vatten från verket med avseende på den aktuella recipienten.

En komplikation när man studerar Tabell 11 är spridningen i detektionsgränser, eller rapporteringsgränser, för ett och samma ämne i vid olika analystillfällen. Orsaken till denna variation är beroende av sammansättningen vid provtagningstillfället den aktuella vattenmatrisen, det vill säga hur många andra ämnen som finns närvarande i provet som ger upphov till ökad osäkerhet i analysen. I tabellen ser vi att för både atenolol och karbamazepin var detektionsgränserna betydligt högre i det ozonbehandlade vattnet än i det vatten efter granulerat aktivt kol, och att detektionsgränsen var allra lägst i det membranfiltrerade vattnet.

Resultatet antyder ändå att det krävs höga doser av ozon för att uppnå samma låga resthalter som erhöles med GAC i det aktuella skedet av mättnad. Å andra sidan kan ozon förväntas ha samma effekt över anläggningens hela livslängd, medan avskiljningen med GAC kommer att minska succesivt fram tills kolet ersätts med nytt. RO var klart mest effektivt med avseende på avskiljning av de studerade ämnena under de testade förhållandena. Hur långt man behöver gå i reningen bör bestämmas av varje verks recipient.

Nackdelen med RO är (förutom troligen en högre kostnad och energiförbrukning) att det återstår ett koncentrat att behandla, i detta fall med 10 % av avloppsvattnets ursprungliga volym. För GAC är destruktionen av läkemedelsrester enkel och sker i samband med regenereringen av kolet. Vid en ozonbehandling sker spjälkningen av föreningarna redan inblandningen i reaktorn.

Det är viktigt att betona att analyserna bara innefattar de ursprungliga ämnena, det vill säga modersubstanserna, och inte eventuella metaboliter eller helt nya reaktionsprodukter. Risken för bildning av nya, eventuellt toxiska föreningar, är störst vid ozonbehandling. Det kan motivera att ett ytterligare polersteg efter ozonbehandlingen införs. Enligt litteraturen räcker det troligen med ett mycket kort biologiskt steg som kan erhållas i ett sandfilter (Abegglen *m.fl.*, 2010) eller med ett litet högbelastat steg typ GAC.

För att detektera eventuella ekotoxikologiska effekterna efter högre doser av ozon krävs känsliga biologiska tester (sub-akuta effekter), vilket inte har rymts inom detta projekt. Sådana tester bör dock genomföras innan man tar beslut om införande av ozonbehandling i större skala. Testerna bör utföras dels direkt efter ozoneringen och dels efter ett extra poleringssteg som syftar till att eliminera eventuell uppkommen toxicitet.

För de studerade fenolära föreningarna konstaterades att triklosan reducerades till under detektionsgränsen vid både 7 g ozon/m³ och GAC, medan bisfenol A avlägsnades något sämre med GAC. Effekten av båda behandlingarna var måttlig för nonylfenol, medan GAC tycktes fungera bra för oktylfenol.

Halten av totala kolonibildande koliforma bakterier var låg redan efter MBR, men minskade med ytterligare 80-85 % vid både ozon och GAC.

7 Slutsatser

Behandling av MBR-renat avloppsvatten med ozon respektive granulerat aktivt kol (GAC) har jämförts i syfte att öka avskiljning av en del organiska föreningar som på sikt

kan komma att krävas. Det gäller särskilt en del läkemedelsrester. Då för närvarande extra steg med ozonbehandling eller aktivt kol är mest aktuella har dessa testats i skala runt 1 m³/tim. Koncentrationer av 37 läkemedelssubstanser samt ett antal fenoliska ämnen har analyserats både före och efter de olika behandlingsteknikerna.

Avskiljningen av läkemedelsrester med GAC var generellt bättre än med 7 g ozon/m³, och för oxazepam även klart bättre än vid 13 g ozon/m³. Nya analyser vid högre belastning av GAC krävs dock för att utvärdera avskiljningen över kolets hela tekniska livslängd. Kompletterande analyser efter runt 16 700 Empty Bed Volumes (EBV), motsvarande drygt 32 m³/kg kol, tyder dock på en fortsatt bra reningseffektivitet.

Eventuell uppkomst av nya ekotoxikologiska föreningar vid behandling med i synnerhet högre doser av ozon bör också undersökas innan tekniken används i stor skala.

Reningen med ozon och GAC jämfördes också med resultatet från en tidigare studie inom projektet där omvänd osmos (RO) utvärderats. Slutsatsen av jämförelsen är att RO är effektivare än både ozon och GAC med avseende på avskiljning av organiska ämnen, men är totalt sett betydligt mer resurskrävande.

Vid en jämförelse mellan metoder bör även kostnader (kapital- och driftskostnader) samt totala resursförbrukning tas i beaktan. Även en livscykel analys över den totala miljöpåverkan av dessa metoder bör ingå. Dessa beräkningar är ännu inte slutförda, men ozon blir troligen billigare än GAC vid samma grad av rening.

8 Referenser

- Abegglen, C., Escher, B., Hollender, J., Siegrist, H., von Gunten, U., Zimmermann, S., Häner, A., Ort, C., Schärer, M. 2010. Ozonung von gereinigtem Abwasser zur Elimination von organischen Spurenstoffen. Großtechnischer Pilotversuch Regensdorf (Schweiz). KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 57:2 (2010) 155-160.
- Abegglen, C., Siegrist, H. 2012. Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen, Bundesamt für Umwelt; Bern, Umwelt-Wissen Nr. 1214: 210 S.
- Alt, K. och Mauritz, A. 2010. Projekt zur Teilstrombehandlung mit Pulveraktivkohle im Klärwerk Mannheim. KA Korrespondenz Abwasser, Abfall 57:2 (2010) 161-166.
- 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 (2012) 3693-3702.
- ARGE Spurenstoffe NRW, 2013. Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen. Schlussbericht Phase 2 der „Arbeitsgemeinschaft Spurenstoffe NRW, Teilprojekt 6“, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV); redigierte Fassung September 2013.
- Bergström, R., Bengtsson, L., Fortkamp, F., Berg, S. 2014. Membranfiltrering och fällning för behandling av kommunalt avloppsvatten - En innovativ metod för högre resurseffektivitet. IVL Rapport Nr C 48, IVL Svenska Miljöinstitutet, Stockholm.
- Brodin, T., Fick, J., Jonasson, M., Klaminder, J. 2013. Dilute concentrations of a psychiatric drug alter behavior of fish from natural populations. *Science* 339:6121 (2013) 814-815).
- Ek, M., Baresel, C., Magnér, J., Bergström, R., Harding, M. 2014. Activated carbon for the removal of pharmaceutical residues from treated wastewater. *Water Science and Technology*. 69:11 (2014) 2372-2380.
- Ek, M., Bergström, R., Magnér, J., Harding, H. Baresel, C. 2013a. Aktivt kol för avlägsnande av läkemedelsrester ur behandlat avloppsvatten. Rapport IVL B2089 2013.
- Ek, M., Bergström, R., Baresel, C. 2013b. Avskiljning av läkemedelsrester med granulerat aktivt kol - Försök vid Himmerfjärdsverket. Rapport IVL U4492 2013.
- Falås, P., Baillon-Dhumez, A., Andersen, H.R., Ledin, A., la Cour Jansen, J. 2012. Suspended biofilm carrier and activated sludge removal of acidic pharmaceuticals. *Water Research* 46 (2012) 1167-1175.
- Rodríguez, A., Munos, I., Perdigón-Melón, J.A., Carbajo, J.B., Martínez, M.J., Fernández-Alba, A.R., García-Calvo, E., Rosal, R. 2012. Environmental optimization of continuous flow ozonation for urban wastewater reclamation. *Science of the Total Environment* 437 (2012) 68-75.
- Schwindt, A.R., Winkelman, D.L., Keteles, K., Murphy, M., Vajda, A.M. 2014. An environmental oestrogen disrupts fish population dynamics through direct and transgenerational effects on survival and fecundity. *Journal of Applied Ecology*, 51 (3), 582-591.
- 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., Remberger M., Kaj L. 2004. Östrogener och androgener i obehandlat lakvatten från avfallsupplag. RVF Rapport Nr 1.
- Wahlberg, C., Björlenius, B., Paxéus, N. 2010. Läkemedelsrester i Stockholms vattenmiljö. Rapport från Stockholm Vatten 2010. ISBN 978-91-633-6642-0.

9 Bilagor

Tabell 12. Koncentrationer av föreningar före och efter behandling med olika ozondoser (endast resultat från föreningar med mätbara halter i inkommande vatten presenteras).

Substans	Verkan	Koncentration i vatten (ng/L)						
		3_IN	13_IN	3_UT	5_UT	7_UT	9_UT	13_UT
Atenolol	<i>Blodtryckssänkande</i>	320	300	180	96	19	<10	<10
Bisoprolol	<i>Blodtryckssänkande</i>	55	53	25	13	<10	<10	<10
Caffeine	<i>Stimulerande medel</i>	59	74	<20	<20	<20	<20	<20
Carbamazepine	<i>Lugnande</i>	390	410	26	<15	<15	<15	<15
Cetirizin	<i>Antihistamin</i>	57	72	<40	<40	<40	<40	<40
Ciprofloxacin	<i>Antibiotika</i>	98	120	<25	<25	<25	<25	<25
Citalopram	<i>Antidepressiva</i>	340	360	160	32	<3.0	<3.0	<3.0
Diclofenac	<i>Inflammationshämmande</i>	500	500	<25	<25	<25	<25	<25
Furosemide	<i>Diuretika</i>	390	360	<100	<100	<100	<100	<100
Hydrochlorothiazide	<i>Blodtryckssänkande</i>	1000	960	520	160	<25	<25	<25
Metoprolol	<i>Blodtryckssänkande</i>	1300	1400	650	320	63	12	<5.0
Oxazepam	<i>Lugnande</i>	410	420	240	160	83	47	18
Paracetamol	<i>Inflammationshämmande</i>	45	<25	<25	<25	<25	<25	<25
Propranolol	<i>Blodtryckssänkande</i>	96	120	6.0	<3.0	<3.0	<3.0	<3.0
Ranitidine	<i>Medel mot magsår</i>	84	91	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0
Sertralin	<i>Antidepressiva</i>	6.3	7.8	3.8	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
Sulfamethoxazole	<i>Antibiotika</i>	42	46	<15	<15	<15	<15	<15
Trimetoprim	<i>Antibiotika</i>	110	100	<10	<10	<10	<10	<10

*Mindre än värden (<) avser lägsta kvantifieringsgräns (LOQ, S/N=10)

IVL-rapport B 2203 Behandling av biologiskt renat avloppsvatten med ozon eller aktivt kol

Tabell 13. Avskiljning av föreningar över GAC-filtret vid olika datum och belastning.

Substans	22.04.2014 (EBV=400)			07.07.2014 (EBV=6660)		
	IN (d) ng/L	UT (d) ng/L	Red. %	IN (v) ng/L	UT (v) ng/L	Red. %
Amlodipin	<8,3	<8,3	-	<8,3	<8,3	-
Artemisinin	-	-	-	-	-	-
Atenolol	50	<3,5	>93,0	52	<3,5	>93,3
Bisoprolol	43	<2,9	>93,3	60	<2,9	>95,2
Koffein	337	<16	>95,3	86	17	80,2
Karbamazepin	371,4	0,7	99,8	343,9	7,0	98,0
Cetirizin	168	<9,0	>94,6	227	<9,0	>96,0
Ciprofloxacin	41	<17	>58,5	60	<17	>71,7
Citalopram	307	<9,4	>96,9	314	<9,4	>97,0
Diklofenac	379	<8,0	>97,9	535	<8,0	>98,5
Doxycyclin	<171	<171	-	<171	<171	-
Enalapril	<1,0	<1,0	-	<1,0	<1,0	-
Östradiol	<73	<73	-	<73	<73	-
Östriol	<30	<30	-	<30	<30	-
Östron	<17	<17	-	<17	<17	-
Etinylöstradiol	<180	<180	-	<180	<180	-
Finasterid	<3,6	<3,6	-	<3,6	<3,6	-
Fluoxetin	<7,4	<7,4	-	<7,4	<7,4	-
Furosemid	253	<2,5	>99,0	520	<2,5	>99,5
Hydroklortiazid	988	<4,0	>99,6	1266	13	99,0
Ibuprofen	52	<4,6	>91,2	102	6,4	93,7
Ketoconazol	<5,9	<5,9	-	<5,9	<5,9	-
Ketoprofen	12	<4,1	>65,8	59	<4,1	>93,1
Levonorgestrel	-	-	-	-	-	-
Metoprolol	1346	<4,3	>99,7	1053	<4,3	>99,6
Naproxen	12	<3,0	>75,0	37	<3,0	>91,9
Norethindron	<29	<29	-	<29	<29	-
Norfloxacin	<44	<44	-	<44	<44	-
Oxazepam	330	<3,0	>99,1	365	6,4	98,2
Paracetamol	4,5	<3,9	>13,3	5,1	<3,9	>23,5
Progesteron	<57	<57	-	<57	<57	-
Propranolol	93	<2,3	>97,5	71	<2,3	>96,8
Ramipril	<2,0	<2,0	-	<2,0	<2,0	-
Ranitidin	15	<5,0	>66,7	114	<5,0	>95,6
Risperidon	<13	<13	-	<13	<13	-
Sertralin	<15	<15	-	<15	<15	-
Simvastatin	<4,2	<4,2	-	<4,2	<4,2	-
Sulfametoxazol	23	<3,0	>87,0	34	9,4	72,4
Terbutalin	2,9	<2,7	>6,9	3,2	<2,7	>15,6
Tetracyklin	<23	<23	-	<23	<23	-
Trimetoprim	31	<2,7	>91,3	58	<2,7	>95,3
Warfarin	<1,0	<1,0	-	<1,0	<1,0	-

*Mindre än värden (<) avser lägsta kvantifieringsgräns (LOQ, S/N=10)

Anger att minskningen är minst angiven %-siffra

Anger att halten ut detekterades över lägsta kvantifieringsgräns

(v) Veckoprov

(d) Dygnprov

(h) Helgprov



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