



UPPSALA
UNIVERSITET



UPTEC W18 048

Examensarbete 30 hp
November 2018

Membranbioreaktorer

och deras förmåga att avlägsna prioriterade
mikroföroreningar

Hassan Murad

REFERAT

Membranbioreaktorer och deras förmåga att avlägsna prioriterade mikroföroreningar

Hassan Murad

Spridning av läkemedelsrester och andra prioriterade mikroföroreningar i miljön har uppmärksamats och stor oro väckts kring problematiken. Bland observationer som forskare har noterat till följd av antibiotika, hormoner och läkemedel i vattenmiljöer är bland annat bakteriell resistens, könsbyte och sterilitet hos fisk och groddjur. Persistenta föroreningar som per- och polyfluor alkalysyror (PFAS) bryts inte heller ner i naturen och mikrokräpppartiklar kan anrikas i vattendrag och orsaka negativa effekter på vattenlevande organismer. Gemensamt för mikroföroreningar är att dessa förekommer oftast i små halter och kan härstamma från olika mänskliga aktiviteter.

Avloppsreningsverk (ARV) är inte primärt anpassade för att avskilja mikroföroreningar utan främst för att avlägsna kväve, fosfor och organiskt material. Uppströmsarbete är inte heller tillräckligt effektivt för att avlasta reningsprocessen vilket medför att mängden mikroföroreningar ökar i vattenmiljöer och sätter ytterligare påtryckningar på ARV. Utmaningar som ARV står inför idag med nya mikroföroreningar och förekomsten av dessa i miljön har väckt frågor både nationellt och internationellt. Stockholm Vatten och Avfalls (SVOA) beslut att implementera membranbioreaktor (MBR) på Henriksdals reningsverk av porstorleken 0,04 μm är en åtgärd för att rusta upp inför framtida hydrauliska volymer men även potentiella striktare reningskrav. Fördelen med MBR-processen är att den förhindrar föroreningar som förekommer partikulärt att passera membranerna och på så sätt hindras skadliga ämnen att passera reningsprocessen.

I dagsläge saknas krav på ARV att rena avloppsvatten från de flesta mikroföroreningar. Det förväntas dock att kommande lagstiftning omfattar läkemedel och andra organiska föroreningar. I detta projekt undersöktes mikroföroreningar i form av läkemedelsrester, antibiotika, hormoner, PFAS och mikrokräpp i en MBR-process samt förekomsten av adsorberbara och extraherbara organiska halogener (AOX, EOX) som potentiellt bildas under rengöring av membranerna till följd av reningsprocessen.

Resultat från detta projekt med MBR-processen visade en generell högre reduktion av prioriterade mikroföroreningar i avloppsvatten än tidigare undersökningar på konventionella ARV, med undantag för några substanser som visade på en liknande sämre reduktion. Läkemedlen diklofenak, oxazepam, citalopram med flera visade på en sämre reduktion och lika så för antibiotikumen clindamycin, claritomicin och erytromycin där reduktionen var negativ och visade på en återkommande trend. Östrogena hormoner reducerades i reningsprocessen och likaså för mikrokräpp där 60 partiklar/ m^3 mikroplast av porstorleken större än 300 μm passerade membranerna. Mikroplast av en porstorlek i intervallet mindre än 300 men större än 50 μm passerade 140 partiklar/ m^3 membranerna.

För AOX och EOX var halten i MBR-processen typiska och i nivå med tidigare undersökningar genomförda på konventionella ARV. Eftersom membranerna inte kan avskilja partiklar på molekylnivå visades sig även att det passerade fortfarande mikroföroreningar som undersöktes.

En slutsats från detta projekt är att endast ett få tal ämnen reducerades helt medan majoriteten av de prioriterade mikroföroreningarna reducerades delvis i avloppsvatten. För att kunna reducera dessa prioriterade mikroföroreningar i reningsprocessen ytterligare om striktare reningskrav skulle bli aktuella krävs vidare efterbehandling efter MBR-processen.

Nyckelord: MBR-process, prioriterade mikroföroreningar, läkemedelsrester, antibiotika, hormoner, perfluor alkalysyror (PFAS), mikrokräp, AOX, EOX, avloppsvatten, avloppsslam

Institutionen för energi och teknik, Sveriges Lantbruksuniversitet, BOX 7032, 75007 Uppsala

ABSTRACT

Membrane bioreactors and their ability to remove emerging substances of concern

Hassan Murad

Release of pharmaceutical residues and other emerging substances in the environment has been highlighted and raised a great concern regarding the issue. Among observations that scientists have noted as a result of antibiotics, hormones and pharmaceutical residues in the aquatic environment are bacterial resistance, sex change and sterility in fish and batrachians.

Persistent pollutants such as perfluorinated-alkylated substances (PFAS) are also not degraded in nature, and microscopic debris particles can be enriched in aquatic systems and cause adverse effects on aquatic organisms. The common aspect with these substances is that they usually occur in small quantities and can derive from different human activities.

Wastewater treatment plants (WWTP) are not primarily designed to separate emerging substances of concern (ESOC), but primarily to remove nitrogen, phosphorus and particulate organic matter. Upstream work is also not sufficiently effective to relieve the purification process, which means that the amount of pollutants increases in aquatic environments and puts additional pressure on the WWTP. The challenges facing WWTP today with ESOC and their presence in the environment has raised issues both nationally and internationally. Stockholm Vatten och Avfall (SVOA) decision to implement a membrane bioreactor (MBR) with poresize of 0,04 μm at Henriksdal WWTP is a step to prepare for future hydraulic volumes, but also potentially stricter treatments requirements regarding ESOC. The advantage of the MBR process is that it prevents contaminants that appear to be particulate to pass the membranes and end up in the receiving waters.

Today, WWTP are not required to treat wastewater in order to remove pharmaceutical residues, antibiotics, hormones, PFAS or microscopic debris particles. However, it is expected that future legislations will include pharmaceuticals and other organic pollutants. In this project, ESOC such as pharmaceutical residues, antibiotics, hormones, PFAS and microscopic debris in the MBR-process are studied as well as the presence of adsorbable and extractable organic halogens (AOX, EOX) that are possibly formed during the cleaning or maintains of the membranes.

Results from this study showed a higher general reduction of the studied ESOCs in wastewater with the MBR-process than previous studies in conventional WWTP, except of some substances that showed a poor reduction. Pharmaceuticals such as diclofenac, oxazepam and citalopram showed a weak reduction as well as the antibiotics clindamycin, clarithromycin and erythromycin where they showed a higher outcome levels than the incoming to the treatment process. Estrogenic hormones were reduced in the purification process as well as microplastics where only 60 particles/ m^3 of pore size higher than 300 μm passed the membranes. Microplastics of the pore size smaller than 300 and larger than 50 μm were detected to 140 particle/ m^3 in the effluent water.

For AOX and EOX, the level of MBR process showed typical values and were in line with previous studies on conventional ARV. However, since the membranes cannot

treat contaminants at molecular level, it was also shown that some ESOC that were studied bypassed the treatment process.

A conclusion from this project is that only a few numbers of substances were fully reduced while the majority of ESOCs were partially reduced in wastewater. In order to reduce further ESOCs and in case of stricter treatment were to be applied, additional post-treatment is also needed for the MBR process.

Keywords: MBR-process, emerging substances of concern (ESOC), pharmaceutical residues, antibiotics, hormones, perfluorinated alkylated substances (PFAS), microscopic debris particles, AOX, EOX, wastewater, sewage sludge

FÖRORD

Det här projektet motsvarar 30 högskolepoäng inom civilingenjörsprogrammet i Miljö- och vattenteknik vid Uppsala Universitet och Sveriges Lantbruksuniversitet (SLU). Projektet genomfördes under hösten 2017 på Hammarby Sjöstadsverk tillsammans med Svenska Miljöinstitutet (IVL) och Stockholm Vatten och Avfall AB (SVOA).Handledare för projektet har varit Klara Westling på IVL och Sofia Andersson på SVOA. Ämnesgranskare har varit Sahar Dalahmeh, forskare vid institutionen för energi och teknik på SLU och Mattias Winterdahl, universitetslektor vid institutionen för geovetenskaper på Uppsala Universitet.

Jag skulle vilja rikta ett stort tack till Gabriel Persson och Mayumi Narongin på SVOA respektive IVL som har varit ypperlig värdefulla tillgångar under projektet och inte minst under provtagningen. Jag skulle även riktat ett stort tack till all personal på IVL och SVOA inom forskningsprojektet PH2040 som jag fick möjligheten att ingå i under genomförandet av projektet. Jag skulle även vilja tacka Christian Baresel och Cajsa Wahlberg på IVL respektive SVOA som har inspirerat mig i arbetet. Jag vill även rikta ett stort tack till min fru och mina vänner som har varit till stöd under denna tid.

Avslutningsvis vill jag rikta ett stort tack till mina handledare Klara Westling och Sofia Andersson för all hjälp och återkoppling under arbetets gång.

Hassan Murad

Uppsala, november 2018

POPULÄRVETENSKAPLIG SAMMANFATTNING

Membranbioreaktorer och deras förmåga att avlägsna prioriterade mikroföroreningar
Hassan Murad

Undersökningar av komplexa föroreningar i vattenmiljöer har under senaste åren uppmärksamats och skapat en oro både nationellt och internationellt. Kemikalier som förekommer i små halter och orsakar negativa hälsoeffekter har prioriterats och benämns som mikroföroreningar. Användning av prioriterade mikroföroreningar i olika produkter, industriella processer, sjukhus med flera ökar sannolikheten för läckage och förekomst i miljöer omkring oss. I vattenmiljöer befaras dessa substanser orsaka negativa effekter på organismer och kontaminera sjöar och vattendrag. Mikroföroreningar är många och ur dessa har i detta projekt arbetet fokuserats på läkemedelsrester, antibiotika, hormoner, mikrokräp och PFAS.

Könsbyte och sterilitet hos groddjur och fisk till följd av exponering från t.ex. könshormoner och läkemedelsrester, antibiotikaresistens och uppkomst av mutationer till följd av antibiotika är några observationer som forskare har noterat. Mikroskopiskt små plastpartiklar härrör t.ex. från en rad olika produkter som bland annat kläder (vid tvätt av textilier) och tandkräm. Föroreningsgruppen per- och polyfluorerade alkalysubstanser, förkortning PFAS, framställs på syntetisk väg och används i många produkter för ytbehandling eftersom det är vatten-, fett- och smutsavstötande. Den speciella persistenta egenskapen för PFAS medför att det stannar kvar i naturen och troligtvis inte bryts ner vilket potentiellt medför att den bioackumuleras i näringskedjan.

En spridningsväg som har potentiellt stor effekt på utsläpp av kemikalier och mikroföroreningar generellt till ytermiljön är via avloppsvatten. Svenska reningsverk är idag inte konstruerade eller utrustade för att ta emot dessa skadliga mikroföroreningar utan är primärt byggda för att avlägsna fosfor, kväve och syreförbrukande ämnen som orsakar övergödning. Reduktion av prioriterade mikroföroreningar är svårt och förutsätter avancerad teknik som dagens reningsverk saknar. VA-branschen står idag inför nya utmaningar med ökad mängd mikroföroreningar men även större volymer av avloppsvatten till följd av förtätning och urbanisering i storstäder. I avloppsreningsverken (ARV) reduceras en del mikroföroreningar och andra kemikalier genom mekaniska, kemiska och biologiska processer. Mikroföroreningar som inte reduceras passerar reningsprocessen och hamnar i vattenmiljöer.

Stockholm Vatten och Avfall (SVOA) planerar att komplettera den konventionella reningsprocessen i Henriksdals reningsverk med membranbioreaktorer (MBR) för att få mer effektiv rening och samtidigt klara av framtida prognosticerade hydrauliska volymer. I det planerade projektet kommer även Brommas reningsverk att läggas ner för att ge utrymme åt fler bostäder samtidigt som avloppsvattnet går till Henriksdals reningsverk. Det förväntas att MBR klarar av både hydrauliska volymer och striktare reningskrav som förväntas under kommande år.

Projektet med MBR-processen på Henriksdals reningsverk innebär att världens största MBR-anläggning installeras i Stockholm för att minska på skadliga ämnen som förekommer i avloppsvatten. Membranen i en MBR-process fungerar som en fysisk barriär med extremt små porer där partiklar hindras att passera och avskiljs från vattnet

på samma sätt som en sil. Fördelen med membranen är att de avskiljer väldigt mycket fasta partiklar, smittämnen och andra föroreningar som förekommer i avloppsvatten.

På forskningsanläggningen Hammarby Sjöstadsverk har en avloppsreningslinje utformats med membran. På anläggningen har tester utförts löpande på membranen för att maximera kunskapen om tekniken under svenska förhållanden. Framtida reningskrav vad gäller fosfor, kväve och syreförbrukande ämnen ser ut att kunna klaras av med hjälp av MBR-processen. I det här projektet undersöktes prioriterade mikroföroreningar i MBR-processen i avloppsvatten och avloppsslam. En större andel av läkemedel, antibiotika och hormoner minskade i reningsprocessen och några få ökade i reningsprocessen och visade på en återkommande trend för dessa substanser. Läkemedel som oxazepam och diklofenak men även antibiotikan claritomylin och clindamycin visade på en sämre reduktion och indikerade på en högre halt i det utgående renade vattnet än det som återfanns i inkommande vatten. På samma sätt förhöll det sig för PFAS-ämnen där t.ex. PFOS minskade i utgående avloppsvatten och PFOA ökade. I undersökningen för mikrokräp i utgående vatten visade sig att väldigt lite kunde påvisas.

Resultaten från detta projekt visade på en generell högre reduktion av prioriterade mikroföroreningar med MBR-processen än i tidigare undersökningar på konventionella ARV. Detta eftersom membranens extremt små porer hindrar föroreningar som förekommer partikelbundet och även bakterier att passeras och spridas. Det visades även att i en viss mån att lite högre halt mikroföroreningar hamnade i avloppsslam som bildas i reningsprocessen istället. Hur halten mikroföroreningar i utgående vatten från MBR-processen inverkar vidare på organismer i vattenmiljöer är oklart eftersom naturen är komplex, men effekterna av mikroföroreningar och kemikalier i allmänhet finns beskrivna i litteraturen. För att kunna vidare uppnå större reduktion på prioriterade mikroföroreningar i reningsprocessen från att spridas till vattenmiljöer krävs ytterligare åtgärder och kompletterande metoder även till MBR-processen.

1	INLEDNING	1
2	SYFTE OCH FRÅGESTÄLLNING	3
3	BAKGRUND	4
3.1	KRAV FÖR RENING AV AVLOPPSVATTEN OCH SLAMÅTERVINNING	4
3.1.1	<i>Krav på avloppsvatten</i>	6
3.1.2	<i>Krav på avloppsslam</i>	6
4	MEMBRANBIOREAKTORER, PROCESSUTFORMNING OCH RENGÖRING AV MEMBRANEN	7
4.1	MEMBRANBIOREAKTORER	7
4.2	HAMMARBY SJÖSTADSVERK	8
4.2.1	<i>Processutformning</i>	9
4.2.2	<i>Rengöring av membranen</i>	10
5	TEORI OCH BAKGRUND	11
5.1	LÄKEMEDEL	11
5.2	ANTIBIOTIKA	13
5.3	HORMONER	13
5.4	MIKROSKRÄP	14
5.5	HÖGFLUORERADE ÄMNEN (PFAS)	14
5.6	KLORORGANISKA HALOGENER AOX OCH EOX	15
6	METOD	16
6.1	PROVTAGNING	16
6.2	ANALYSMETODER	17
7	RESULTAT	21
7.1	LÄKEMEDELSRESTER	21
7.1.1	<i>Läkemedelsrester i avloppsvatten</i>	21
7.1.2	<i>Läkemedelsrester i avloppsslam</i>	24
7.2	ANTIBIOTIKA	28
7.2.1	<i>Antibiotika i avloppsvatten</i>	28
7.2.2	<i>Antibiotika i avloppsslam</i>	29
7.3	HORMONER	30
7.3.1	<i>Hormoner i avloppsvatten</i>	30
7.3.2	<i>Hormoner i avloppsslam</i>	30
7.4	MIKROSKRÄP	30
7.5	PFAS	31
7.5.1	<i>PFAS i avloppsvatten</i>	31
7.5.2	<i>PFAS i avloppsslam</i>	33
7.6	AOX & EOX	33
7.6.1	<i>AOX & EOX i avloppsvatten</i>	33
7.6.2	<i>AOX & EOX i avloppsslam</i>	33
8	DISKUSSION	35
8.1	LÄKEMEDELSRESTER	35
8.2	ANTIBIOTIKA	36
8.3	HORMONER	37
8.4	MIKROSKRÄP	37
8.5	PFAS	38
8.6	AOX & EOX	39
9	SLUTSATSER	40
10	FORTSATT ARBETE	41
11	REFERENSER	42

12	BILAGA	47
12.1	DATA FRÅN TIDIGARE PROVTAGNINGAR.....	47
12.2	VARIATION I DATA FÖR DE TVÅ VECKOPROVERNA I PROJEKTET.....	49
12.3	SKILLNADEN FÖR NÅGRA ÄMNER I MBR-PROCESSEN OCH HENRIKSDALS RENINGSVERK.....	54
12.4	LÄGSTA DETEKTIONSGRÄNSEN	55
12.5	PARAMETRAR FÖR MBR-PROCESSEN	57
12.6	MASSBALANSBERÄKNINGAR	58

1 Inledning

På senare tid har allt fler så kallade mikroföroreningar (organiska föroreningar som förekommer i låga halter, oftast lägre än $\mu\text{g/l}$) uppmärksammats av forskare på grund av alarmerande höga halter i den akvatiska miljön (Naturvårdsverket, 2008a). Avloppsreningsverk (ARV) är idag inte specifikt konstruerade för varken avskiljning eller nedbrytning av dessa ämnen, t.ex. läkemedelsrester, hormoner, antibiotika, per- och polyfluorerade alkalysyror (PFAS), mikrokräp eller andra komplexa föroreningar. Effektiv rening av mikroföroreningar förutsätter oftast kompletterande reningsmetoder till dagens konventionella ARV för att minska spridningen av dessa substanser. Svenska ARV har idag inga krav på att rena bort mikroföroreningar vilket leder till att mikroföroreningarna ofta passerar reningsprocessen och hamnar i recipienten och avloppsslammet som bildas från reningsprocessen.

En spridningsväg av prioriterade mikroföroreningar och kemikalier till vattenmiljöer av vikt är via ARV. Läkemedel, antibiotika och hormoner är designade för att integrera med receptorer och enzymer hos människor men som också i viss utsträckning kan finnas hos fiskar och andra vattenlevande organismer. PFAS-ämnen bryts inte heller ner i naturen och kan också bioackumuleras och påverka organismer högre upp i näringskedjan. Internationella forskningsprogram som bland annat Rempharmawater, Poseidon och Knappe var tidiga med att belysa problematiken orsakad av mikroföroreningar i miljön (European Commission, 2003). Idag är Sverige ett av de länder där det pågår intensiva satsningar på forskning för reduktion av mikroföroreningar med egna studier, bland annat med projektet MistraPharma och den regeringssatsning som koordineras av Havs- och vattenmyndigheten med åtta andra projekt (Unger, 2018).

Krav som finns idag på avloppsvattenrening kommer bland annat från EU:s ramdirektiv för vatten 2000/60/EG som förbinder medlemsländer att uppnå god ekologisk och kemisk status i recipienten. Sverige har även förbundit sig till Baltic Sea Action Plan, (BSAP) tillsammans med andra östersjöländer i HELCOM:s aktionsplan från 2007. Åtagandet i planen resulterade i ytterligare reningskrav på ARV för att åtgärda vattenkvaliteten i Östersjön.

Utöver reningskrav idag och förväntade skärpta reningskrav inom det närmaste årtiondet förväntas även att den hydrauliska belastningen på ARV kommer att ökas i och med befolkningsökningen i Sverige och i synnerhet i storstäder som Stockholm till följd av urbanisering och förtätning. SVOA driver idag två stora ARV i Stockholm, Henriksdal med 850 000 personekvivalenter (pe) anslutna till reningsverket (1 pe motsvarar 70g BOD₇/person, dag) och Bromma med 350 000 pe anslutna. Båda verken är idag ålderstigna och överbelastade.

I projektet Stockholms Framtida Avloppsrening (SFA) kommer Brommas reningsverk stängas för att ge plats åt bostäder. Avloppsvattnet från Bromma kommer att ledas till Henriksdals reningsverk genom en ny 14 km lång avloppstunnel. För Henriksdals ARV innebär SFA-projektet en uppgradering till nästan fördubblad flödeskapacitet jämfört med nuvarande, motsvarande en ny total kapacitet för 1,6 miljoner pe anslutna (SWECO, 2013).

Baserat på flera utredningar av olika tänkbara scenarion har SVOA beslutat att ersätta de sju befintliga linjerna med konventionell aktivslamprocess på Henriksdals ARV med membranbioreaktorer (MBR) med porstorlek på 0,04 µm (SWECO, 2013). Fördelen med MBR-processen är att de förmodade framtida striktare utsläppskraven kan uppnås och den prognosticerade ökade hydrauliska belastningen kan hanteras på befintlig yta vid Henriksdals reningsverk (SWECO, 2013). Utöver en mer effektiv rening av näringsämnen förväntas MBR-tekniken avskilja allt partikulärt material vilket inkluderar t.ex. partikelbundna mikroföroreningar och bakterier. Tekniken med MBR-processen förväntas även underlätta en eventuell efterbehandling i anslutning till processen om det skulle krävas för att reducera organiska mikroföroreningar ytterligare.

SVOA och IVL Svenska Miljöinstitutet genomför sedan 2013 pilotförsök med MBR-processen på Hammarby Sjöstadsverk för att öka kunskapsläget och ge underlag om drift av MBR-processen under svenska förhållanden. Pilotstudien ska ge erfarenhet inför implementering av tekniken på Henriksdals reningsverk år 2020.

2 Syfte och frågeställning

I denna studie har arbetet fokuserats på att genom provtagning och analys kartlägga de prioriterade mikroföroreningars resa genom MBR-processen, för att ge en överblick och stärka kunskapsläget. Syftet med arbetet har varit att kvantifiera MBR-processens förmåga att avskilja de prioriterade mikroföroreningarna läkemedelsrester, antibiotika, hormoner, PFAS, mikrokräp samt att studera förekomsten av adsorberbara och extraherbara organiska halogener (AOX, EOX), som potentiellt bildas i vatten eller slamfas till följd av rengöring av membran med natriumhypoklorit. Projektet har följande frågeställningar:

- I vilka reningssteg reduceras de studerade mikroföroreningar i reningsprocessen?
- Uppnås det en bättre rening med MBR-processen än konventionella reningsverk och i synnerhet Henriksdals reningsverk med avseende på studerade substanser?
- Vad är den slutgiltiga kvaliteten på utgående vatten och slam med avseende på de studerade mikroföroreningarna?

3 Bakgrund

Krav på reningsverk ökar i takt med forskning och studier kring miljö och hälsofarliga föroreningar i miljön. ARV har som uppgift att behandla förorenat vatten i en kombination av mekaniska, biologiska och kemiska processer för att förhindra kontaminering och ackumulering av föroreningar i sjöar och vattendrag. ARV världen över har utformats för att avlägsna de syretärande ämnen, biologisk syreförbrukning (BOD) och kemisk syreförbrukning (COD) men även närsalterna kväve (N) och fosfor (P) som kan orsaka övergödning. På senare tid har det framkommit att ytterligare föroreningar har negativa effekter i den akvatiska miljön. Studier har visat att kemikalier passerar reningsverken ut i miljön och anrikas i akvatiska näringskedjan vilket orsakar negativa effekter på organismer (Naturvårdsverket, 2008a). Effekten av dessa kemikalier på akvatiska ekosystem är komplicerad och sällan handlar det om endast en förorening. Det finns många angreppspunkter av vikt på hur föroreningsflöden till miljön kan minskas, så som uppströmsarbete på sjukhus och industrier men även nedströmsarbete genom implementering av avancerad teknik på ARV.

Utifrån ramdirektivet för vatten (2000/60/EG) har en rad olika ämnen identifierats och prioriterats. Läkemedelsrester, antibiotika, hormoner, PFAS och mikrokräp med flera har samlats under begreppet prioriterade mikro-föroreningar. Syftet med prioriteringen är stärka kunskapsluckor men även spridningsproblematik i miljön (Baresel et al., 2017). VA-branschen står inför en utmaning och lägger idag ett stort fokus på mikro-föroreningar som oftast förekommer i låga halter men som är potentiellt miljöfarliga. Forskning kring mikro-föroreningars inverkan på miljön har intensifierats både nationellt och internationellt. Länder som Tyskland och Schweiz har lång erfarenhet och stor kunskap om avancerad rening av mikro-föroreningar. Schweiz är det första landet i världen att ha fattat beslut om en lagstiftning och utbyggnad av sina reningsverk för rening av läkemedelsrester (Cimbritz et al., 2016).

Det saknas idag en reningsmetod som är ekonomisk försvarbar för att rena avloppsvatten från alla föroreningar. Sammansättningen på avloppsvatten varierar mellan ARV vilket leder till att även prioriteringar är olika för de enskilda ARV. På forskningsanläggningen Hammarby Sjöstadverk har en reningslinje av framtida Henriksdals reningsverk utformats i pilotskala. På pilotanläggningen har studier på MBR-processen utförts löpande sedan 2013, med de förväntade framtida reningskraven och den ökade hydrauliska belastningen för Stockholm. Resultat från MBR-piloten har visat att framtida förmodade reningskrav (med avseende på BOD, N och P) och ett partikelfritt avloppsvatten kan uppnås.

3.1 Krav för rening av avloppsvatten och slamåtervinning

Implementering av MBR-processen på Henriksdals reningsverk efter ombyggnation år 2025 kommer att omfattas av nya, potentiellt striktare reningskrav där MBR-processen måste klara av. I tabell 1 visas aktuella och förväntade reningskrav för syretärande ämnen och närsalter. Övergödning (eutrofiering) har länge varit ett allvarligt problem i Östersjön för vilket det har varit en ambition att åtgärda under bland annat planen BSAP som fastslogs av EU-kommissionen och Östersjöländerna miljöministrar.

Tabell 1: Aktuella och möjliga framtida krav för Henriksdals reningsverk efter ombyggnation.

Parameter (mg/l)	År 2018	Kommentar	År 2025	Kommentar
BOD₇	8,0	kvartalsmedel	5,0	årsmedel
Tot-N	10,0	årsmedel	6,0	årsmedel
NH₄-N	3,0	medel jul-okt	2,0	medel jun-okt
Tot-P	0,3	kvartalsmedel	0,20	årsmedel

I dagsläget fokuserar reningskraven främst på att rena avloppsvatten från näringsämnen och syreförbrukande ämnen. Framtida reningskrav kan komma att se annorlunda ut. Utifrån EU:s ramdirektiv för vatten (2000/60/EG) har en lista sammanställts över ett antal prioriterade mikroföroreningar, och andra finns på bevakningslistor. För prioriterade mikroföroreningar har miljö kvalitetsnormer, gränsvärden i biota och vatten fastställts för varje ämne (Europaparlamentet och rådets direktiv 2008/105/EC). Listan har uppdaterats och kompletterats med nya ämnen under direktivet 2013/39/EU och från och med 2015/2016 skall dessa ämnen analyseras regelbundet. Idag finns 45 olika ämnen som är upptagna under den prioriterade i listan.

Under artikel 8b för ramdirektivet över prioriterade ämnen 2013/39/EU har en bevakningslista skapats för att bevaka nya ämnen eller grupper av ämnen som potentiellt har negativa effekter. Syfte med bevakningslistan är att samla in data och skapa underlag som kan ligga till grund för striktare krav och för att vidare kunna ta ställning. På EU:s bevakningslista hittas det smärtstillande läkemedelssubstansen diklofenak och könshormonerna estron, estradiol och det syntetiska hormonet etinylestradiol. Under bevakningslistan hittas även en grupp makrolida antibiotika bestående av erytromycin, klaritromycin och azitromycin (2015/495/EU).

Arbetet inom mikroföroreningar bör fokusera på de ämnen som finns upptagna i dessa listor eftersom framtida reningskrav troligtvis baseras på dessa. Enskilda länder kan utifrån kunskap och behov även införa skarpare krav än vad EU beslutar. I Sverige har Havs- och vattenmyndigheten listat ut diklofenak, estradiol och etinylestradiol som särskilda förorenade ämnen (SFÄ) enligt föreskriften (HVMFS 2015:4) och infört gränsvärden i vattenförekomster (Cimbritz et al., 2016).

Förutom skärpta reningskrav på ARV finns även ett flertal andra drivkrafter bakom ett ställningstagande att eliminera mikroföroreningar och kemikalier som förekommer i vår omgivning. Svensk Vatten Utveckling (SVU) har lyft upp ett flertal nyckelfaktorer i sin rapport *Rening från läkemedelsrester och andra mikroföroreningar*, dessa drivkrafter är:

- Minska negativa effekter som uppstår i den akvatiska miljön till följd av föroreningar i allmänhet
- Betydelsen av nedströmsarbete med avancerad rening för att minska på utsläppen
- Ramdirektivet för vatten och SFÄ för att uppnå krav och mål
- Skydd av dricksvattenresurser från kontaminering
- Försiktighetsprincipen och en framtidsinvestering för ett säkrare vatten

3.1.1 Krav på avloppsvatten

Avloppsvatten är ett samlingsnamn och är vätskeformigt avfall från hushåll, industrier eller annan mänsklig aktivitet och är definierat som en miljöfarlig verksamhet enligt miljöbalken (MB) 1988:808. Det innebär att avloppsvatten måste avledas och renas för att inte skapa olägenhet för människors hälsa och miljö. Avloppsvattnets sammansättning varierar mellan olika ARV men även inom de enskilda reningsverken under dygn och årstid. Genom åren har ARV utvecklats och uppgraderats med nyare tekniker för att avlägsna icke-önskade föroreningar i avloppsvatten och för att förhindra dessa ämnen från att spridas i miljön. Avloppsvatten är energirik och innehåller närsalter och syretärande ämnen som kan användas som resurs men den kan även innehålla tungmetaller, virus, parasiter, mikroöroreningar och andra skadliga ämnen.

I flera länder där vattenresurser är begränsade till följd av befolkningsökning och klimatfaktorer men även tillståndet i mottagande recipienten är det viktigt med krav på avloppsvatten. Behandlat avloppsvatten kan återanvändas inom industrier eller för bevattning av jordbruksmarker vilket visar vikten av kraven på ARV (McKinsey, 2009).

3.1.2 Krav på avloppsslam

Från avloppsvatten avskiljs avloppsslam genom en rad olika processer. I Sverige regleras avloppsslam efter det EU-direktivet som antogs 1986 med syfte att skydda miljön och särskilt jordbruket från föroreningar i avloppsslam (86/278/EG) och svensk miljölagstiftning under Miljöbalken (1988:808). Avloppsslam är en viktig energikälla och är rikt på bland annat näringsämnen N, P och kol (C) som är användbart inom jordbruket. Ifall bra kvalitet på slam uppnås i ARV kan detta återföras till jordbruket och ett kretslopp bildas, men så är inte fallet för alla ARV. Certifieringssystemet REVAQ drivs sedan 2008 av Svenskt Vatten, LRF, Livsmedelsföretagen och Svensk Dagligvaruhandel för att kvalitetssäkra reningsverkens arbete med både uppströmsarbete och återföring av näringsämnen till jordbruket via slammet. Slam som bildas från Henriksdals reningsverk är certifierat under REVAQ och innebär att höga krav ställs på slammet genom kontroller med avseende på bland annat tungmetaller och salmonella. Det ställs inga krav i dagsläget på innehållet av exempelvis läkemedel, antibiotika, hormoner, mikrokräp eller PFAS. REVAQ har även uppmärksammat att ifall ny kunskap skulle framkomma om att vissa substanser eller grupper utgör ett miljö- eller hälsoproblem kommer kraven att skärpas (Svenskt Vatten 2017b). Även Naturvårdsverket (2013) rekommenderade striktare krav på avloppsslam som återförs till produktiva jordbruksmarker och ger förslag på hygienisering av slam för att begränsa exponering av smittoämnen.

Avloppsslam som avskiljs från avloppsvatten i Sverige används till bland annat deponitäckning (20 %), anläggningsjord (32 %) och åkermark (25 %) samt annan användning (23 %) (Naturvårdsverket, 2013). Länder som Frankrike, England och Danmark återanvänder upp till 70 % av slammet till jordbruket (Svenskt Vatten 2017b). SVOA har även som ambition att kunna återföra slammet som avskiljs från avloppsvatten i reningsprocessen till jordbruket eftersom den är en viktig energikälla (Stockholm Vatten och avfall, 2017).

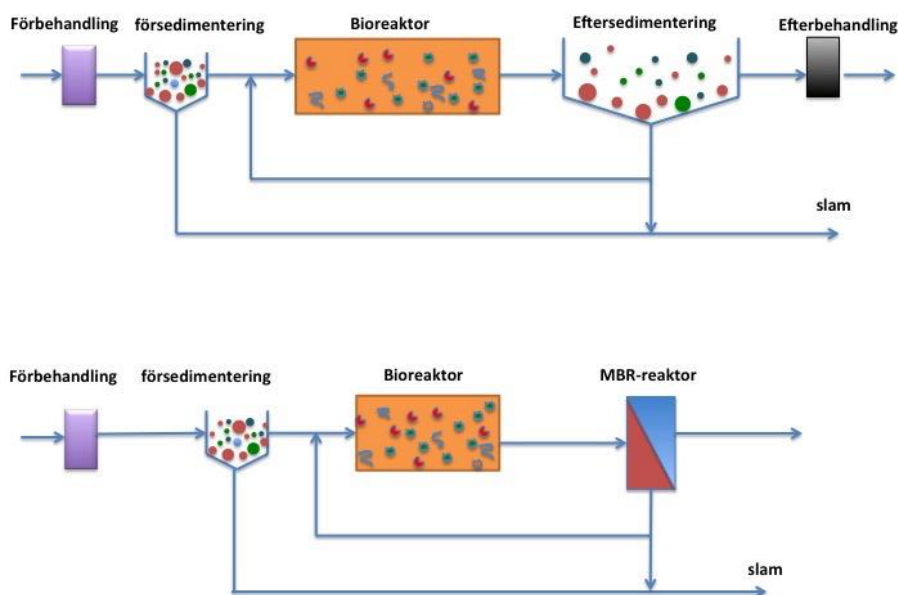
4 Membranbioreaktorer, processutformning och rengöring av membranen

I följande kapitel, avsnitt 4.1 ges en överblick över hur en MBR-process fungerar vid rening av avloppsvatten. Hur MBR-processen fungerar överskådligt, dess processutformning vid Hammarby Sjöstadsparkspilotanläggning och vad membranrengöring kan orsaka presenteras under avsnitt 4.2.

4.1 Membranbioreaktorer

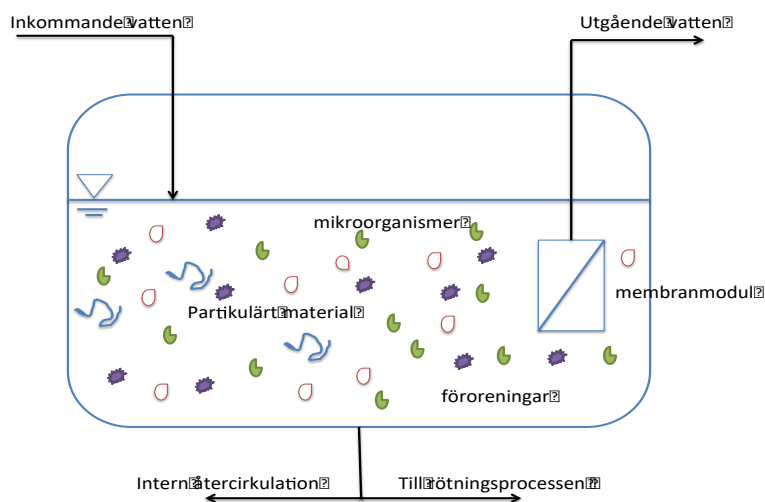
MBR har på senare tid utvecklats till ett konkurrenskraftigt och intressant alternativ för vattenrening inom VA-branschen. I takt med högre belastning på ARV till följd av urbanisering och förtätning och även högre krav på vattenrening har intresset växt kring användning av tekniken som ett komplement till dagens konventionella ARV (Fane, 1996). Tekniken är baserad på biologisk och kemisk rening i kombination med fysikalisk rening (filtrering) av förorenat vatten genom membran för att separera vatten från partikulärt material. Biologisk rening i processen avser mikroorganismer som bryter ned organiskt material som förekommer i avloppsvatten (Chang et al., 2002). En fördel med användning av membran är att högre slamhalt och hydraulisk kapacitet kan användas, samtidigt som en högre reningsgrad på vattnet uppnås.

I figur 1 ses en överskådlig skillnad mellan konventionell reningsprocess och en reningsprocess med membran. Membranen ersätter på så sätt eftersedimenteringssteget i konventionella reningsprocessen och resulterar i ett renare och ett partikelfritt avloppsvatten uppnås.



Figur 1: Överskådlig illustration över en konventionell reningsprocess (övre figur) och reningsprocess med membran (nedre figur).

Membranen i reningsprocessen fungerar liknande en fysisk barriär som separerar vattenfasen ifrån partikulärt material i det biologiskt behandlade vattnet (figur 2). Genom att välja membran med olika porstorlekar kan olika reningsgrad på det renade vattnet uppnås. Energiförbrukningen förhåller sig till membranporens storlek och ökar för membran av mindre porstorlek eftersom ett större undertryck behöver tillföras. Membranfilter som kan användas för vattenrening finns i porstorlekarna micro $>1 \mu\text{m}$, ultra $0,1-0,01 \mu\text{m}$, nano $0,01-0,001 \mu\text{m}$ och omvänd osmos $<0,001 \mu\text{m}$.



Figur 2: Illustration av membranens funktion i reningsprocessen. Membranens mikroskopiska porer hindrar fasta partiklar att passera och därmed separeras vatten från suspenderat material.

Det finns även några nackdelar som hör till användningen av MBR-tekniken som bland annat energiåtgången och kemikalieförbrukningen. Energi som förbrukas i MBR-processen är huvudsakligen genom filtrering och kontinuerlig luftning. Luftningen av membranerna sker underifrån för att undvika igensättning av membranens porer (så kallad fouling), vilket kan vara både organisk och/eller oorganiskt material och högre permeabilitet på membranerna bibehålls över en längre tid. Energin förbrukas även genom pumpning av recirkulationsflöden i systemet (Samuelsson et al., 2014) Kemikalier är en viktig del inom MBR-tekniken och anses vara negativt ur miljösynpunkt men även kostsamt. Kemikalier används regelbundet för bland annat underhållsrengöring, återhämtningsrengöring, fosforfällning och för denitrifikation kopplad till kvävereningen. Kemikalier som används för membranrengöring är vanligen en basisk och en sur lösning, detta behandlas i detalj i avsnitt 3.2.4 Rengöring av membran.

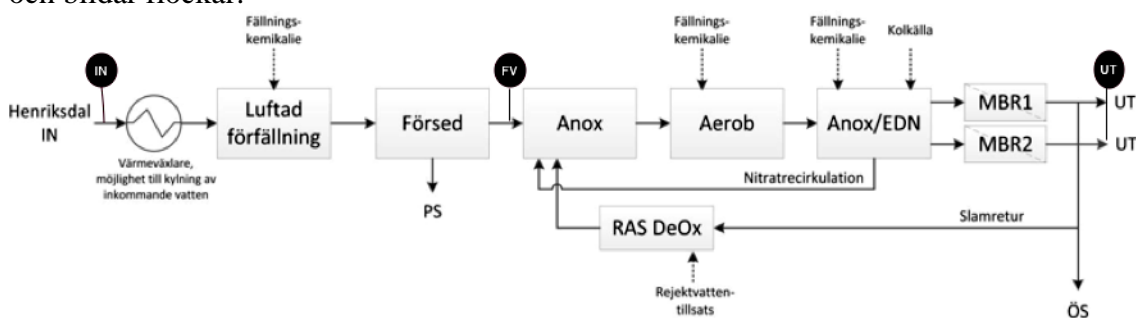
4.2 Hammarby Sjöstadverk

Hammarby Sjöstadverk är en forsknings- och utvecklingsanläggning med huvudfokus på avloppsvattenrening. Anläggningen invigdes 2003 av Stockholm Vatten och sedan 2008 drivs den av Kungliga Tekniska Högskolan (KTH) och IVL Svenska Miljöinstitutet. Studier genomförs åt olika parter både nationellt och internationellt med syfte att utveckla, styra, forma och optimera processer, och inte minst att hitta innovativa lösningar inom VA-området. Anläggningen ligger intill Henriksdals reningsverk med inkommande avloppsvatten till piloten från Danvikstunneln.

På Hammarby Sjöstadsverks pilotlinje har membran av nominell porstorlek 0,04 μm installerats och samma porstorlek på membranen kommer att användas i framtida Henriksdals reningsverk. Membranen i pilotlinjen fördelas över två membrantankar bestående av totalt tre membranmoduler vardera, med en membranyta på 34,4 m^2 för varje modul, vilket ger en total membranyta på 206,4 m^2 . I framtida Henriksdals reningsverk kommer det att installeras 84 membrantankar med 12 kassetter vardera och med 48 moduler i varje kassett. Den totala membranytan i framtida Henriksdals reningsverk motsvarar 1,6 Mm^2 vilket är cirka 7800 gånger större än pilotens storlek.

4.2.1 Processutformning

Avloppsvatten till MBR-piloten pumpas från Danvikstunneln i Henriksdals reningsverk efter en grovrening genom galler. I piloten har värmeväxlare installerat för inkommande vatten för att reglera vattentemperaturen till piloten efter önskade temperaturer. Efter värmeväxlarna passerar vattnet ett försedimenteringssteg i anslutning till bioreaktorn (figur 3). Försedimentering är en process för att avskilja fasta partiklar som inte fångas upp av tidigare grova mekaniska processer. Lösta organiska föroreningar och suspenderat material sedimenteras till botten av bassängen genom gravitationskraften. Till detta steg tillsätts även salter, i detta fall järn (Fe^{2+}) för att fälla fosfor. Fosfor som fälls av järnet binder in en del suspenderat material som förekommer i avloppsvattnet och bildar flockar.



Figur 3: Schematisk skiss över processutformningen av MBR-pilotlinjen med provtagningspunkterna för vatten linjen. IN passerar värmeväxlare för att sedan behandlas i försedimenteringen. Vattnet passerar vidare bioreaktorbasängar innan membranfiltrering.

I försedimenteringen bildas två faser, en vattenfas så kallad försedimenterat vatten (FV) och en slamfas benämnd primärslam (PS). Primärslammet som bildas från försedimenteringen pumpas till slambehandling.

Efter försedimenteringssteget passerar FV sex bioreaktorer bestående av anaeroba, anoxiska och aeroba/luftade basängar i anslutning till membranen (figur 3). I bioreaktorerna utnyttjas olika typer av mikroorganismer i basängar med varierande syrehalter för att bryta ner organiskt material och omvandla kvävet så att den blir mindre tillgängligt. Ammonium som förekommer i vattnet omvandlas till nitrat genom nitrifikation och sedan omvandlas nitraten till kvävgas genom denitrifikation för att inte orsaka övergödning. Metanol tillsätts även reningsprocessen som extern kolkälla för att effektivisera denitrifikationsprocessen och förbruka det kvävet som finns tillgängligt (Westling et al., 2016).

Från bioreaktorerna pumpas avloppsvattnet sedan vidare till membrantankar. I membrantankarna separeras vattenfasen ytterligare en gång från slamfasen. Vattnet som filtreras genom membranerna är partikelfritt och har hög reningsgrad. Vatten som passerar membranerna är således slutbehandlat och kan passera vidare ut till recipienten.

Slampartiklar som inte passerar membranerna stannar kvar, en viss del recirkuleras tillbaka till det biologiska reningssteget via den så kallade RAS-DeOX, (Return Active Sludge- Efterdenitrifikation) (figur 3). Den del som tas ut ur processen och pumpas till slambehandlingssteget benämns överskottsslam (ÖS). I slambehandlingen blandas primärslam och överslottsamlam vilket sedan förtjockas, rötas och avvattnas.

Flödesproportionella provtagare är installerade på tre platser i vattenlinjen: inkommande vatten (IN), på försedimenterat vatten (FV) och på renat utgående vatten (UT). Provtagarna tar prov kontinuerligt under dygnet och vilket bildar ett dygnsmedelprov.

4.2.2 Rengöring av membranerna

Syftet med rengöringen är att förbättra prestandan av membranerna och utförs flödesproportionellt. Underhållsrengöringen som den kallas genomförs med natriumhypoklorit när det totala vattenflödet passerat 173 m^3 efter tidigare rengöring och rengöring med syra är inställd efter 345 m^3 . Rengöring sker genom att respektive kemikalie backspolas genom membranerna. Syftet med rengöringen är att avlägsna den biofilm och de flockar som bildas och sätter igen membranerna, vilket minskar membranernas kapacitet, permeabilitet. Natriumhypoklorit avlägsnar den organiska igensättningen och syran avlägsnar den oorganiska igensättningen, på så sätt återställs membranernas kapacitet. Vid underhållsrengöring är den aktuella membranerna tagen ur drift i cirka en timme för respektive kemikalie.

Återhämtningsrengöring är en annan typ av rengöring och tillskillnad från underhållsrengöringen genomförs den en till två gånger per år och innebär att hela membranerna töms på avloppsvatten för att sedan fyllas med kemikalier. Både natriumhypoklorit och syra används under ett dygn vardera för att avlägsna de igensättningar som inte har försvunnit genom underhållsrengöring. Rengöringen återställer kvaliteten på membranerna och höjer permeabiliteten återigen. I MBR-pilotprocessen används den basiska lösningen natriumhypoklorit (NaClO) och syrorna citronsyra ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) eller oxalsyra ($\text{C}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$).

En biprodukt som bildas vid rengöring av membranerna med natriumhypoklorit är klororganiska föreningar, eller organiska halogener (Nethercott, 2016). Dessa föreningar går under summaparametrarna AOX och EOX.

5 Teori och bakgrund

I följande kapitel kommer en kort överblick om prioriterade mikroföroreningars användning och utbredningar i samhället att presenteras. De prioriterade mikroföroreningarna som läkemedelsrester, antibiotika och hormoner följer med avloppsvatten, via urin och avföring. PFAS och mikrokräpppartiklar kommer från en rad olika produkter och tillkommer avloppsvatten i samband med t.ex. tvätt av kläder, kosmetika eller användning av material där det förekommer PFAS eller mikrokräp.

5.1 Läkemedel

Läkemedel är en föroreningsgrupp som på senare tid har påträffats i recipienter och vars påverkan på akvatiska ekosystem analyserats i ett flertal studier, både nationellt och internationellt. I Sverige genomförde Läkemedelsverket en studie 2004 om läkemedels miljöpåverkan och Naturvårdsverket belyste problematiken ytterligare i rapporten *Avloppsreningsverkens förmåga att ta hand om läkemedelsrester och andra farliga ämnen* 2008. I rapporten *Läkemedelsrester i Stockholms Vattenmiljö* av Wahlberg et al., (2010) studerat problematiken samt kartlagt läkemedlens spridning i miljön.

Avloppsreningsverk är idag inte designade för hantering eller nedbrytning av läkemedelsrester. Lättnedbrytbara läkemedelsrester bryts ner eller omvandlas till mindre farliga föroreningar. Andra kan påverka reningsprocessen negativt eller passera reningsverken och vidare ut i recipienten (Svenskt Vatten, 2017a). Den kemiska sammansättningen hos aktiva läkemedelssubstanser är konstruerad för att integrera med receptorer, enzymer och processer i kroppen (Brandt et al., 2016). Det innebär att rester av läkemedel som lämnar kroppen och hamnar i recipienten kan påverka djur och andra vattenlevande organismer. Särskilt är fallet för ryggradsdjur som är närbesläktade med människor och i synnerhet fisk, vilkas receptorer liknar människans (Svenskt Vatten 2017a, Larsson 2014).

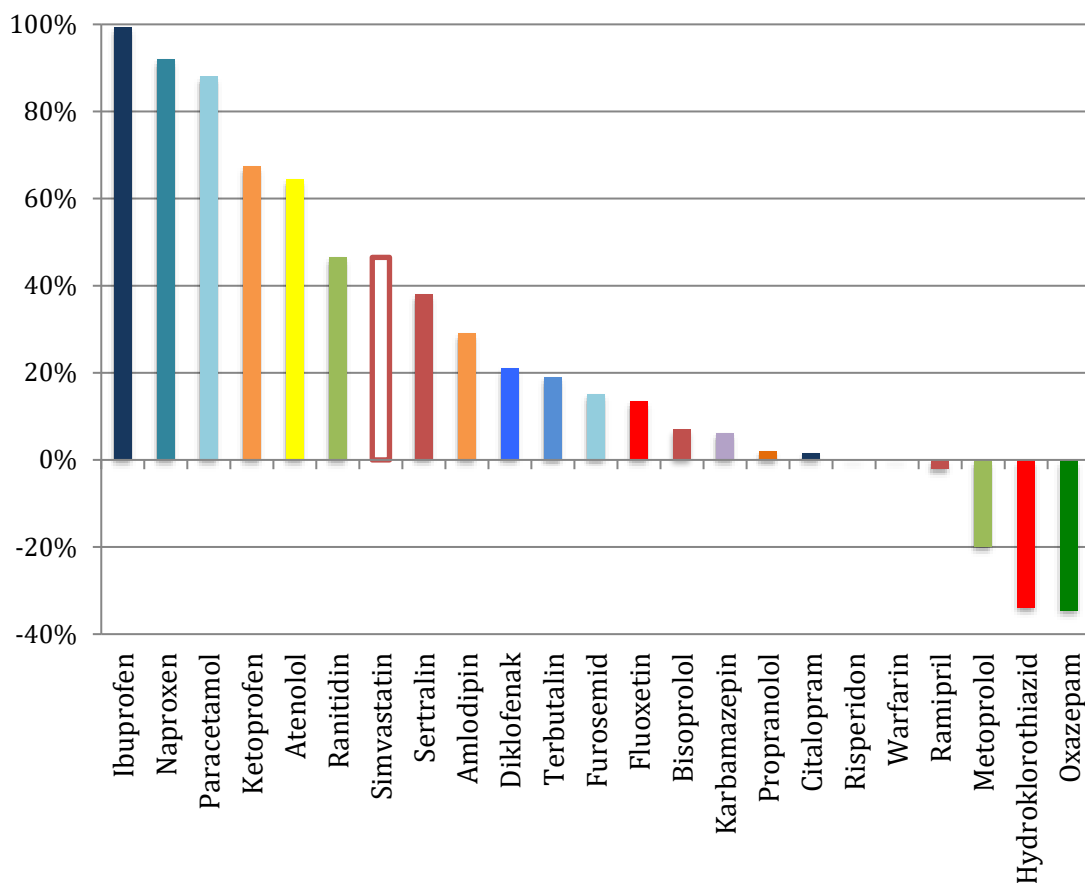
Hur länge ett läkemedel stannar i naturen beror bland annat på substansens egenskaper, som till exempel persistens och bioackumulerbarhet. Studier har visat att punktkällor med betydande skillnad där halter av läkemedelsrester i ytermiljön har noterats är vid utloppet från läkemedelsproducenter i utvecklingsländer. Högre läkemedelskoncentrationer i kontaminerade sediment, recipient, bevattnad mark och dricksvatten i anslutning till utloppen av läkemedelsfabrikerna har identifierats i exempelvis Indien (Fick et al., 2009, Kristiansson et al., 2011, Larsson 2014).

Det förbrukas många läkemedel med liknande funktion och innehåll av aktiva substanser vilket blandas och resulterar i höga koncentrationer i ARV och i anslutning till utloppen. I akvatiska ekosystem har 300 aktiva läkemedelssubstanser för humanmedicin påvisats av de cirka 2000 som är tillgängliga på marknaden. Läkemedel har visat påverka vattenlevande organismers reproduktion och symptom på gälar, njurar och lever hos fisk har noterats till följd av långvarig exponering (Brandt, 2016, Fick et al., 2010). Några läkemedel som har uppmärksammats är diklofenak som förekommer i Voltaren efter att ha orsakat förgiftning och död hos gamfåglar efter att dessa hade ätit av djur behandlade med substansen och även ångestdämpande läkemedlet oxazepam som orsakat beteendeförändring hos abborrar vid långvarig exponering (Oaks et al., 2004; Brodin et al., 2013).

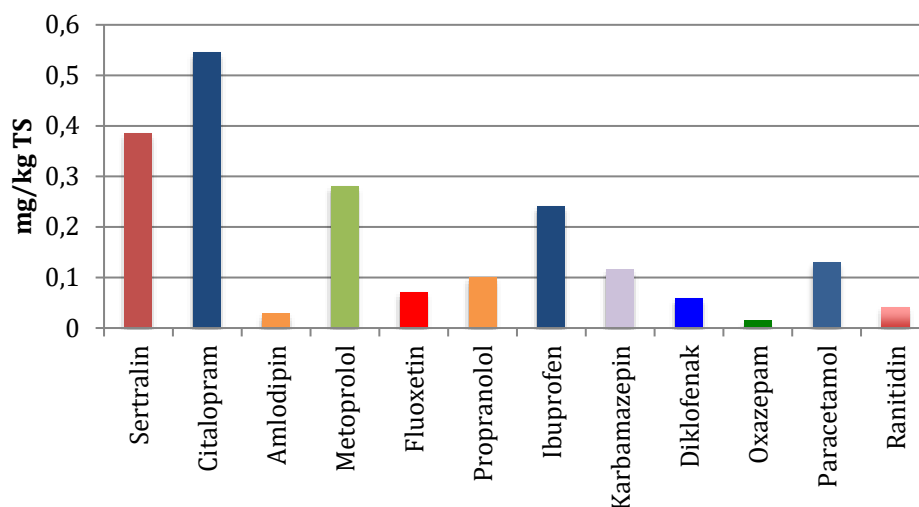
Det saknas idag krav på att rena avloppsvatten från läkemedelsrester eftersom ytterligare kunskap om läkemedelsrester och dess eventuella effekter på hälsan och

miljön behövs för ett nationellt beslut ska fattas (Naturvårdsverket, 2008b). Det påpekades dock i Naturvårdsverket (2017) att en rimlighetsavvägning på lokal nivå i de enskilda fallen behövs genomföras kring behovet och nyttan för att införa avancerad teknik.

Nedan i figur 4 visas reduktionsgraden för läkemedel mellan inkommande och utgående vatten i Henriksdals reningsverk sammanställt för undersökningar genomförda under 2009 och 2014. I figur 5 presenteras halten för några läkemedel i samma undersökningar för Henriksdals reningsverk i rötat slam. Resultaten är baserade på medelvärdet av tre prover under 2009 och vid ett tillfälle under 2014 (Wahlberg et al., 2010; Allard & Wahlberg, 2017).



Figur 4: Reduktionsgraden av läkemedel i Henriksdals reningsverk. Medelvärdet gäller provtagningar under 2009 och 2014, data finns under avsnittet Bilaga. Färgkoden för läkemedlen är återkommande i detta projekt.



Figur 5: Medelvärdet för några läkemedel som påvisades i rötat slam (RS) från Henriksdals reningsverk för undersökningar 2009 och 2014. Data hittas under Bilaga.

5.2 Antibiotika

Antibiotika är en grupp läkemedel som används inom humanmedicin och i veterinärmedicin med avsikten att hämma bakteriers tillväxt. Antibiotika upptäcktes i början på 1900-talet och det är närmare 70 år sedan upptäckten av penicillin (Nestor, 2013). Genom massproduktion och utbredd användning av antibiotika har bakterier under åren anpassat sig och utvecklat antibiotikaresistens. Bakterier som utvecklar antibiotikaresistens vållar till både sjukdom och död, hos både djur och människor (Folkhälsomyndigheten, 2014). Siffror visar att 700 000 människor varav 25 000 inom EU mister livet till följd av bakteriell multiresistens (Larsson och Kristiansson, 2016). En studie av Gullberg et al., (2011) visade att även små koncentrationer av antibiotika och specifikt av antibiotikan ciprofloxacin kan gynna uppkomst av mutationer. Även ofarliga bakterier i miljön skulle kunna bära och överföra resistensen samt sprida det vidare till patogener vilket är ytterligare skadegörande (Larsson, 2014).

5.3 Hormoner

Hormoner frisätts från endokrina celler och tillsammans med centrala nervsystemet står detta bakom en rad viktiga funktioner i kroppen, som bland annat tillväxt, ämnesomsättning och fortplantning. Vissa kemikalier och föroreningar kan ha en hormonstörande effekt på kroppen och orsaka skadliga effekter. Hormonstörande substanser påminner om kroppens egna hormoner och stör den naturliga funktionen och utveckling av kroppscellerna. Studier på amfibier, reptiler, däggdjur, fisk, evertebrater och fåglar har visat att hormonstörande ämnen kan leda till negativa effekter genom störningar i den naturliga hormonella balansen (Kemikalieinspektionen, 2012; Livsmedelsverket, 2017).

De östrogena hormonerna estron, estradiol och etinylestradiol finns med på EU:s bevakningslista och är obligatoriska att analyseras i vatten för studie och övervakning (2015/495/EU). Östrogena hormonet etinylestradiol är syntetiskt framställt och förekommer vanligtvis i p-piller. Etinylestradiol uppmärksammades i miljön eftersom de påverkar både beteende och genetik hos fiskar men även att hanliga grodor utvecklar äggstockar (Larsson, 2012; Berg, 2010)

I tabell 2 presenteras resultat från tidigare provtagningar för Henriksdals reningsverk i inkommande och utgående vatten för de östrogena hormonerna estron, estradiol och etinylestradiol.

Tabell 2: Halterna av östrogena hormoner i inkommande vatten (IN) och utgående vatten (UT) från Henriksdals och Brommas reningsverk. Medelvärdet är av fyra inkommande och fyra utgående prover (ng/L) (Wahlberg et al., 2010).

Prov	Estron	Estradiol	Etinylestradiol
IN	19	4,0	ca 0,1
UT	2,4	0,3	<0,1
Reduktion %	88	94	-

5.4 Mikrokräp

Mikroskopiskt små skräppartiklar av storleksordning 1 nm till 5 mm benämns för mikrokräp (Regeringskansliet 2017; Kemikalieinspektionen, 2016). Mikrokräp kan bland annat vara fibrer från textilier, bomull eller plast. Plast består av huvudsakligen kol och väte som bildar monomerer, när flera monomerer sätts ihop bildas polymerkedjor. Beroende på monomerer och längden på polymerkedjor bildas olika typer av plast som fyller en rad olika användningsområden. Den unika egenskapen hos plast gör att det bryts ner väldigt långsamt och därför kvarstår i naturen i flera hundratals år. Utsläpp av plast och förekomst av mikroplast har uppmärksammats i miljön och särskilt i sjöar och hav befaras skada vattenlevande organismer. Mikroplast i miljön förekommer genom att plastföremål slits eller bryts ner till mindre fraktioner och cirkulerar i naturen. Ursprungen till förekomst av mikroplast i naturen är diffus och kommer troligen ifrån flera olika källor. IVL Svenska Miljöinstitutet har på uppdrag av Naturvårdsverket kartlagt möjliga punktkällor till spridning av mikroplast i Sverige. Punktkällor som bidrar till förekomsten är slitage från bildäck, konstgräsplaner, båtbottnfärg, tvätt av syntetfibrer, industriell produktion samt kosmetika (Naturvårdsverket, 2017). Plastartiklar från omgivningen som hamnar i avloppen avskiljs till en viss grad i avloppsreningsverken, andra som förekommer på hårdditor följer med dagvattenflöden och vidare ut till recipienten ifall dagvattnet inte behandlas.

Regeringen beslutade för ett förbud mot viss mikroplast i kosmetika som är avsedd för att sköljas eller spottas ut. Beslutet träder i kraft 1 juli 2018 för att minska mängden mikroplast i ytttermiljön. Bakgrunden till förslaget kommer från det förbud som beslutades i USA 2015 (Björnfors, 2018).

Resultat från studier i Sverige, Ryssland, Tyskland och Holland visar att konventionella avloppsreningsverk avskiljer upp till 82 % av mikroplast av porstorlek 20 µm och 95 % av porstorlek 300 µm för konventionella ARV (Svenskt Vatten, 2016).

5.5 Högfluorerade ämnen (PFAS)

PFAS är förkortning för högfluorerade ämnen och delas upp i perfluorerade och polyfluorerade alkylsubstanser som inte bildas naturligt utan framställs på syntetisk väg. Under benämningen PFAS existerar idag cirka 3000 olika industriellt framställda kemikalier som finns tillgängliga på marknaden. Gemensamt för PFAS är att substanserna har vatten-, smuts- och fettavstötande egenskaper men även att de är temperaturtåliga vilket gör att de fyller en funktion i en rad olika konsumentprodukter från brandskum till textilanvändning (Svenskt Vatten, 2015; Kemikalieinspektionen 2015). Den stora användningen av PFAS i vår vardag möjliggör och ökar sannolikheten

för läckage och dess förekomst i naturen. PFAS-ämnena är persistenta, svårnedbrytbara och toxiska (Blom, 2015). Deras stabila egenskaper och långa livstid orsakar att PFAS-ämnena lagras i miljön och gör denna grupp unik i jämförelse med andra föroreningsgrupper (Naturvårdsverket, 2017b). Studier har visat att PFAS-ämnena bioackumuleras och lagras i växter, djur och även människor genom att de binds till olika proteiner. Den hydrofoba och hydrofila egenskapen hos PFAS-molekylerna beror på antalet fluorerade kol i PFAS-ämnet. Detta avgör om ett ämne föredras att finnas i vatten eller slam (tabell 5).

Under Stockholmskonventionen och den så kallade POP-förordning (EG) nr 850/2004 förbjuds eller begränsas tillverkning och användning ”Persistent Organic Pollutants” eller “långlivade organiska föroreningar” av bland annat PFAS-ämnet PFOS (perfluoroktansulfonat) på grund av miljö- och hälsofarliga egenskaper. Sedan 2005 har användningen av PFOS därför minskat men däremot har PFAS-ämnena PFHxS och PFBS som har en kortare fluorerad kolkedja använts som ersättare. PFOS är ett prioriterat ämne som både omfattas i ramdirektivet för vatten och ingår under miljö-kvalitetsnormer för att fastställa kemisk status för vatten (Kemikalieinspektionen, 2015). En studie som granskade PFAS-ämnena i produkter under 2009 och 2014 visade en minskad trend av PFAS vid den senare undersökningen. Specifikt vad gäller PFOS som påvisades i hälften av alla produkter som analyserades 2009 och under 2014 påvisades endast i 7 % av produkterna (Blom, 2015).

PFAS-ämnena med långa kolkedjelängder kan övergå och brytas ner och bilda andra PFAS-produkter av kortare kolkedjelängder. Fluortelomerer är en grupp PFAS-ämnena som kan övergå och bilda PFOA. PFAS-ämnet PFOS kan även brytas ner till kortare kolkedjelängder och på så sätt bilda andra PFAS-substanser. Under rätt förutsättningar kan även mikroorganismer ombilda PFOS (EFSA 2008).

5.6 Klororganiska halogener AOX och EOX

AOX är ett mått som används för bestämning, övervakning och kontroll vad gäller organiskt bundna halogener. AOX bildas när en eller flera av väteatomerna i en kolkedja byts ut mot halogener som klor, brom, fluor eller jod. AOX betecknar på så sätt ett brett spektrum av organiska halogenföreningar. Ju fler halogenatomer en förening innehåller, desto mer stabilare och mer svårnedbrytbar blir ämnet. EOX utgör endast en mindre del av AOX. Den del av AOX som är lipofil, d.v.s. vattenavstötande och inte löses i vatten samt är extraherbar med organiska lösningsmedel benämns för EOX. AOX och EOX hör inte till prioriterade mikroföroreningar. Klorföreningar bildas även av växter och förekommer naturligt (Asplund et al., 1989). Som nämndes i avsnitt 4.2.3 så bildas AOX och EOX som biprodukt i och med användning av kemikalien natriumhypoklorit som är kopplad till rengöring av membranen. Natriumhypoklorit är ett starkt oxidationsmedel och används som ett blekmedel och förekommer vanligtvis i rengöringsmedel men även för desinfektion av badpooler och dricksvatten.

6 Metod

Parametrar som beslutades i denna studie beslutades i samråd tillsammans med IVL och SVOA och inkluderar följande:

- Läkemedelsrester (24 st)
- Antibiotika (15 st)
- Hormoner (3 st)
- Mikrokräp
- PFAS (14 st)
- AOX och EOX

Arbetet påbörjades under hösten 2017 med provtagning i linjen under veckorna 42 och 43 för prioriterade mikroföroreningar och veckorna 48 och 49 för AOX och EOX. Driften av MBR-processen i piloten har under projektet varit konstant med hög flödesbelastning, årsmedeltemperatur i vattenlinjen och med mesofil rötning av slammet.

6.1 Provtagning

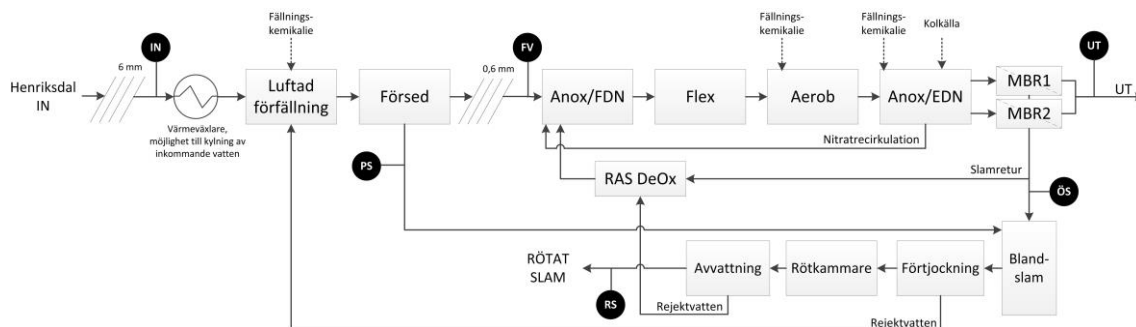
Provtagningen genomfördes i sex olika punkter i MBR-pilotlinjen vid Hammarby Sjöstadverk (figur 6). Provtagningspunkter valdes för att undersöka hur de olika delprocesserna inom avloppsreningsverket påverkade reningen för de undersökta parametrarna. Prover samlades in flödesproportionellt vid tre provpunkter i vattenlinjen och vid tre provpunkter för slamlinjen under två veckors tid för att bilda två veckoprover. För vattenprover hade en automatisk provtagare ställts in flödesproportionellt beroende på inkommande medelflöde under respektive dygn. Baserat på medelflöde över varje dygn kunde provvolymen för respektive dygn beräknas och sedan blandas till ett veckoprov för varje vecka provtagningen pågick. För vattenproven pågick provtagning under sju dagar och efter varje provtagning frös proven in. Provtagningspunkter för vattenprover var:

- Inkommande vatten (IN)
- Försedimenterat vatten (FV)
- Utgåendevatten (UT)

För analys av utvalda parametrarna användes de tillblandade veckoproverna till samtliga analyser förutom för analys av mikrokräp, för vilka stickprover användes. För slamprover genomfördes provtagning momentant under dagen genom stickprovtagning för att sedan frysas in. 30 ml slamprov från respektive dag blandades och bildade ett uppsamlingsveckoprov under fem dagar (måndag-fredag) för varje vecka som provtagningen pågick. Provtagningspunkter för slamprover var:

- Primärslam (PS)
- Överskottsslam (ÖS)
- Rötat slam (RS)

Vid provtagning av slamprover tömdes några liter slam innan provtagning för att säkerställa ett färskt prov från ledningarna. För varje slamprov analyserades även en torrsbstanshalt (TS). Prover från rötat slam avvattnades genom att centrifugera slam under fem minuter innan provet frös in. För varje provpunkt insamlades duplikat för att säkerställa extra provvolym.



Figur 6: Schematisk skiss över provtagningspunkter i MBR-processen. Vatten provtogs vid provpunkterna IN, FV och UT och slam provtogs vid punkterna PS, ÖS och RS.

I tabell 3 beskrivs de prioriterade mikroföroreningar med avseende på fraktion och provtagningspunkt. Analyser av AOX och EOX genomfördes av Eurofins Environment Sweden AB och analyser av läkemedel, antibiotika, hormoner, mikrokräp och PFAS utfördes av IVL:s laboratorium. På grund av kostnadsskäl och analysernas mätosäkerhet genomfördes inte analyser av samtliga mikroföroreningar i studien i alla provpunkter.

Tabell 3: Fördelning över provpunkt och analys samt laboratorium där analyserna utfördes.

Provpunkt	Fraktion	Läkemedel	Antibiotika	Hormoner	Mikrokräp	PFAS	AOX/ EOX
IN	Vatten	x	x	x		x	x
FV	Vatten	x			x		x
UT	Vatten	x	x	x	x	x	x
PS	Slam	x					x
ÖS	Slam	x					x
RS	Slam	x	x	x		x	x
Laboratorie		IVL	IVL	IVL	IVL	IVL	Eurofins

6.2 Analysetoder

I tabell 4 redovisas de analyserade läkemedel och hormoner i vatten och i slam. Läkemedel inklusive hormoner och antibiotika analyserades på IVL:s laboratorium i Stockholm med samma principiella metod. Läkemedelsprover analyserades genom att vattenprover extraherades och uppkoncentrerades med hjälp av en fastfaskolonn (HLB). Koncentrationsanalysen har utförts med HPLC-MS/MS. Högupplösande vätskekromatograf (HPLC) är en separationsmetod som används för att separera olika delar i en vätska ifrån varandra och som sedan är kopplad till två masspektrometrar (MS/MS) som bestämmer enskilda joners laddning. $^{13}\text{C}_{15}\text{N}$ -Karbamazepin, $^{13}\text{C}_6$ -Diklofenak, $^{13}\text{C}_6$ -Hydroklortiazid och d_3 -Ibuprofen användes som internstandarder för kvantifiering av halten. Slamprover förbehandlades genom frystorkning (motsvarar torrsustanshalt, TS) för att sedan extraheras med acetonitril:diklormetan (1:1) innan den analyserades med HPLC-MS/MS. Vid hormonanalys utfördes extraktionen med hjälp av mikrovågor. Provmängden som användes vid analys av läkemedel i inkommande vatten var 200 g, i utgående vatten användes 50 g och för slam användes 0,5 g för haltbestämning av läkemedel i slam. För hormonanalys användes 1000 g provmängd för haltbestämning i inkommande vatten och 500 g användes för utgående vatten. I avloppsslam användes 0,5 g frystorkat slam för haltbestämning av hormoner i slam. Lägsta detektionsgränsen eller *limit of detection (LOD)* för samtliga ämnen i avloppsvatten och avloppsslam redovisas under avsnittet *Bilaga*.

Tabell 4: Analyserade läkemedel och hormoner i avloppsvatten och avloppsslam.

Grupp/ terapeutisk effekt	Läkemedel
Blodtryckssänkande	Amlodipine
	Atenolol
	Bisoprolol
	Hydroklorotiazid
	Metroprolol
	Propranolol
	Ramipril
Antiinflammatorisk (smärtstillande)	Diklofenak
	Ibuprofen
	Ketoprofen
	Naproxen
	Paracetamol
Antidepressiv	Citalopram
	Fluoxetin
	Sertralin
Sedativ (lugnande)	Karbamazepin
	Oxazepam
Diuretikum (vätske/urindrivande)	Furosemid
Antikoagulant (blodbildande)	Warfarin
Astmamedicin	Terbutalin
Antipsykotisk	Risperidon
Lipidreglerande	Simvastatin
Magsår	Ranitidin
Stimulerande	Koffein
Hormoner	Estron
	Estradiol
	Etinylestradiol

I tabell 5 redovisas de antibiotikumen som analyserades i vatten och slam. Antibiotikumprover analyserades med hjälp av ultraljudsassisterad urlakning. Lösningen indunstades sedan och återlöstes i passande lösningsmedel och renades därefter med hjälp av fastfasextraktion (HLB-kolonner). Analysen utfördes med HPLC-MS/MS. $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ -Karbamazepin, d_8 -Ciprofloxacin, och d_3 -Ibuprofen användes som internstandarder för kvantifiering. Provmängderna som användes vid haltbestämning av antibiotikumen är densamma som för läkemedel. I inkommande vatten användes 200 g prov och i utgående vatten 50 g prov. På motsvarande sätt användes 0,5 g frystorkat slam för haltbestämning. I *Bilaga* redovisas den lägsta detektionsgränsen för analyserade antibiotikumen.

Tabell 5: Analyserade antibiotikumen i avloppsvatten och avloppsslam.

Grupp/ terapeutisk effekt	Antibiotika
Antibakteriell kinolonderivat	Ciprofloxacin
	Norfloxacin
Antibakteriellt medel för systemisk bruk	Tetracyklin
	Doxycyklin
	Benzylpencillin
	Fusidinsyra
	Rifampicin
	Moxifloxacin
	Clindamycin
	Linezolid
	Metronidazol
Makrolider (lugninflammation)	Erytromycin
	Claritomylin
Folsyraantagonister	Sulfamethoxazol
	Trimetoprim

I tabell 6 presenteras de PFAS-ämnen som analyserades i detta projekt. PFAS analyser utfördes genom att vattenprover extraherades med fastfasextraktion (SPE) och sedan eluerades med metanol. ¹³C-PFOS, ¹³C-PFOA och ¹³C-6:2-FTS användes som interna standarder för kvantifiering. Provvolymer som användes vid analys var 100–200 ml. Slamprover förbehandlades genom att torkas först i ugn för att sedan extraheras med metanol. Extraktet renades därefter med grafitiserat kol för att sedan analyseras med HPLC-MS/MS. ¹³C-PFOS, ¹³C-PFOA användes som internstandarder för kvantifiering. Provmängden som användes vid analys var 0,5 g och rapporteringsgräns för samtliga substanser var 0,5 ng substans/g slam. Lägsta detektionsgränsen för substanserna var dock lägre än rapporteringsgränsen och redovisas för både vattenprover och slamprover under *Bilaga*.

Tabell 6: Analyserade PFAS i avloppsvatten och i avloppsslam. Lösligheten i vatten vid 25 °C minskar med antalet fluorerade kol (Ding & Peijnenburg, 2013)

Grupp	PFAS-ämnen	Antal fluorerade kol	Vattenlöslighet (mg/l)
PFAS	PFBA	Perfluorbutansyra	(n= 3) 447
	PFPeA	Perfluorpentansyra	(n= 4) 120
	PFBS	Perfluorbutansulfonat	(n= 4) 46,2–56,6
	PFHxA	Perfluorhexansyra	(n= 5) 29,5
	PFHxS	Perfluorhexansulfonat	(n= 6) 7,59
	PFHpA	Perfluorheptansyra	(n= 6) 6,61
	6:2FTS	6:2 fluortelmersulfonat	(n= 6) -
	PFOA	Perfluoroktansyra	(n= 7) 1,71
	PFOSA	Perfluoroktansulfonamid	(n= 8) 0,24
	PFOS	Perfluoroktansulfonat	(n= 8) 0,5
	PFNA	Perfluornonansyra	(n= 8) 0,18
	PFDA	Perfluordekansyra	(n= 9) 0,028
	PUnDA	Perfluorundekansyra	(n=10) 0,0015
	PFDS	Perfluordekansulfonat	(n=10) 0,002

Mikroskräpproven analyserades genom att samla upp mikroskräppartiklar med hjälp av filter. Vattenproven filtrerades genom filter av porstorlekarna 50 µm och 300 µm. Filtreringen utfördes sekventiellt, det vill säga att avloppsvattnet filtrerades först genom filtret av porstorleken 300 µm för att därefter filtreras genom filtret av porstorleken 50

µm. Fördelen med filtreringsstrategin är att större volymer kan filtreras i det senare filtret med mindre porstorlek eftersom halten partikulärt material blir mindre. Provvolum som filtrerades för utgående vatten var cirka 25 l och för försedimenterat vatten filtrerades cirka 5 l. Filtret undersöktes senare optiskt under stereomikroskop med upp till 60 gångers förstoring. Mikrokräpppartiklar delades över icke-syntetiska partiklar och mikroplastpartiklar. För mikroplastpartiklar delades även partiklar om dessa var plastfibrer eller plastfragment.

AOX- och EOX-proven analyserades av Eurofins Umwelt i Tyskland respektive Eurofins Analytico (Barneveld), Nederländerna. Proverna analyserades genom mikroklorimetrisk titrering. Vattenproverna förbehandlades genom att sänka $\text{pH} \leq 2$ med salpetersyra för stabilisering och för att få bort organiskt material i provet genom att binda det till det aktiva kolet under åtta timmar. Provet tvättades därefter för att ta bort organiskt material som var bundet till aktiva kolet via förbränning. Vidare bestämdes summan av organiska halogener (halidjoner). Provvolum som användes vid analyserna var 500 ml och lägsta detektionsgränsen har varit 0,15 mg/l. Mätosäkerheten för analysen beräknas att vara 25 % av det rapporterade värdet.

7 Resultat

Under nedanstående avsnitt presenteras resultat från provtagningarna under 2017 för veckorna 42 och 43 för prioriterade mikroföroreningar samt veckorna 48 och 49 för AOX och EOX att presenteras. I kapitel 7.1 presenteras resultat från läkemedel och i kapitel 7.2 och 7.3 presenteras resultat för antibiotika respektive hormoner. Resultaten för PFAS, mikrokröp och AOX/EOX presenteras vidare i avsnitt 7.4, 7.5 och 7.6.

7.1 Läkemedelsrester

7.1.1 Läkemedelsrester i avloppsvatten

Nedan i tabell 7 presenteras resultat för läkemedel i vattenlinjen. Resultaten är från provpunkterna IN, FV och UT från MBR-processen.

Tabell 7: Resultat över halten läkemedel för de två veckoproverna per provpunkt i inkommande vatten (IN), försedimenterat vatten (FV) och utgående vatten (UT), (ng/l).

Substans	Terapeutisk effekt	IN v42	IN v43	FV v42	FV v43	UT v42	UT v43
Amlodipin	Blodtryckssänkande	160	120	210	71	16	18
Atenolol	Blodtryckssänkande	900	630	720	490	330	280
Bisoprolol	Blodtryckssänkande	180	150	160	110	91	84
Karbamazepin	Sedativ/lugnande	290	240	220	170	330	320
Citalopram	Antidepressiv	290	270	230	180	320	320
Diklofenak	Antiinflammatorisk	730	600	690	510	820	740
Fluoxetin	Antidepressiv	22	24	17	11	7	14
Furosemid	Urindrivande	1100	530	990	290	820	760
Hydrokloro-tiazid	Blodtryckssänkande	1000	860	950	720	1300	1200
Ibuprofen	Antiinflammatorisk	11000	8800	9300	7500	7	9
Ketoprofen	Antiinflammatorisk	390	360	400	290	200	150
Metoprolol	Blodtryckssänkande	2200	1700	1800	1200	1500	1300
Naproxen	Antiinflammatorisk	5900	4600	5000	3800	18	16
Oxazepam	Sedativ/lugnande	340	320	350	250	460	430
Paracetamol	Antiinflammatorisk	190	120	200	110	43	32
Propranolol	Blodtryckssänkande	100	89	85	57	100	100
Ramipril	Blodtryckssänkande	18	*	10	*	*	*
Ranitidin	Antiulcer	260	90	120	72	52	58
Risperidon	Antipsykotisk	*	*	*	*	*	*
Sertralin	Antidepressiv	80	74	80	38	17	21
Simvastatin	Lipidreglerande	*	66	70	*	*	*
Terbutalin	Astmamedicin	14	7	14	9	9	15
Warfarin	Antikoagulerande	20	19	18	15	10	10

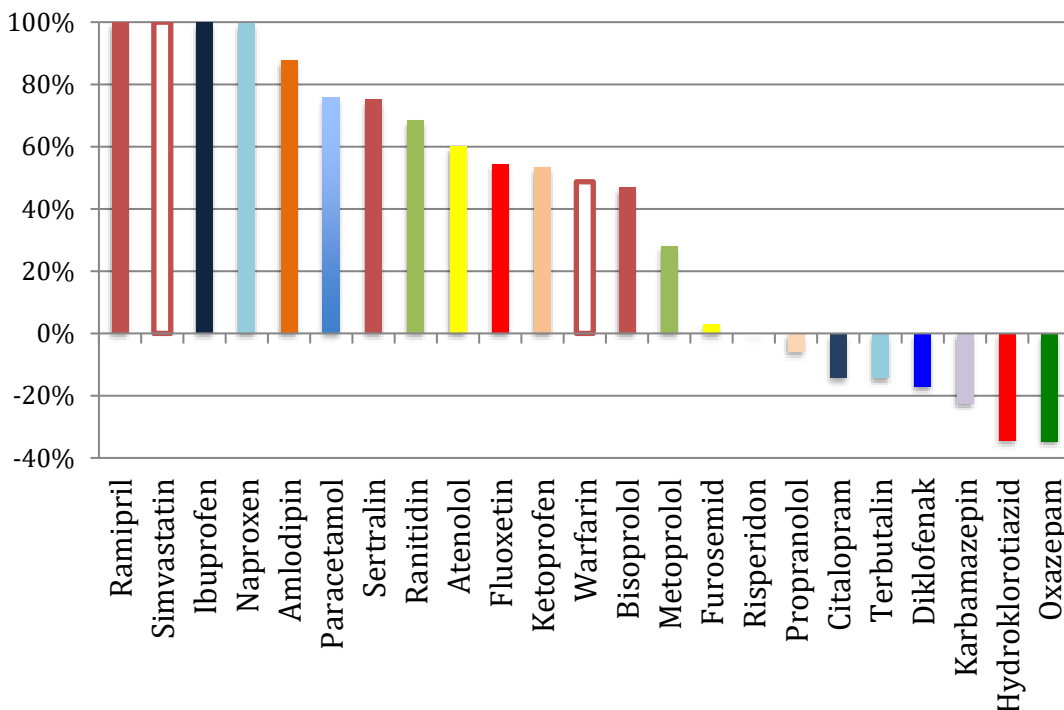
* Motsvarar lägre halter än kvantifieringsgränsen och redovisas under Bilaga för samtliga ämnen

Analysresultat för de olika läkemedlen återfanns i spannet 0 – 11000 ng/l. Högst detekterades i IN och den dominerande gruppen var antiinflammatoriska, smärtstillande, med läkemedel som ibuprofen (9900 ng/l) och naproxen (5250 ng/l). Även blodtrycksänkare som metoprolol (1950 ng/l), furosemid (815 ng/l) och atenolol (765 ng/l) återfanns i höga halter i IN.

De antidepressiva läkemedlen citalopram, fluoxetin och sertralin återfanns i IN i halter mellan 20 – 280 ng/l. I UT var halterna mindre med undantag för citalopram som visade ett medelvärde som var högre i UT än i IN.

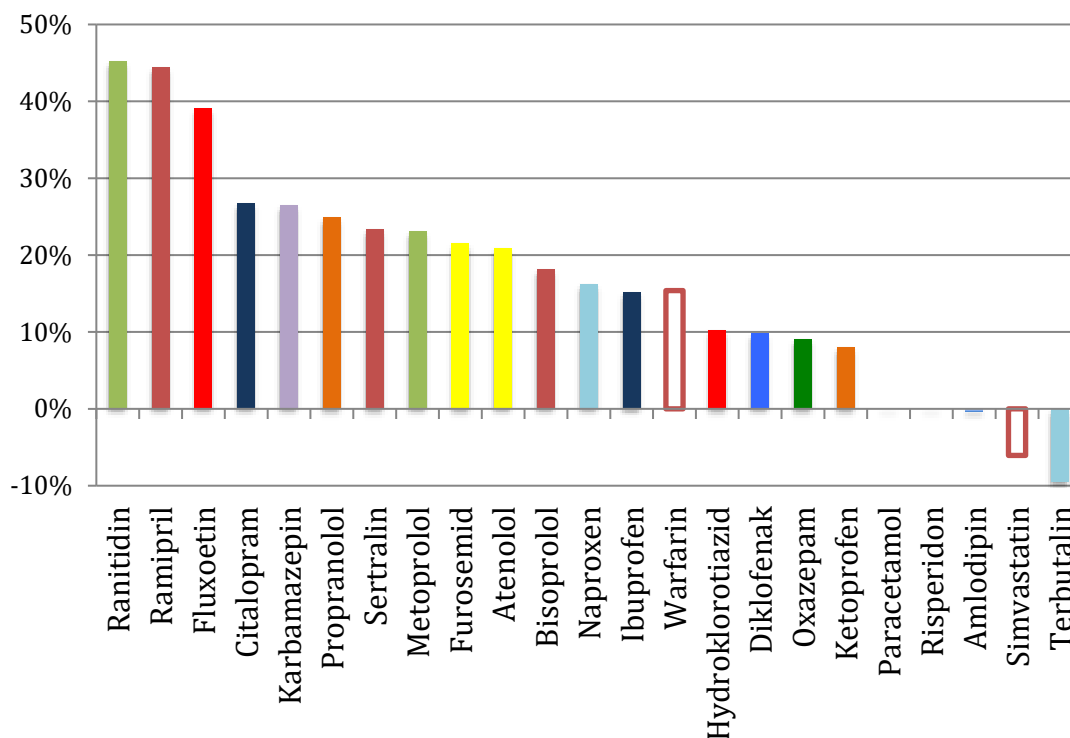
Från resultaten av läkemedelsanalyserna beräknades även reduktionen mellan IN och UT i reningsprocessen. Reduktion i MBR-processen varierade med avseende på olika läkemedel och läkemedelsgrupper. Totalt reducerades 16 läkemedel av 24 analyserade substanser. Sju läkemedel visade på en negativ reduktion, det vill säga en högre halt i UT än i IN. Det antidepressiva läkemedlet citalopram var ett ämne som visade på högre halt i UT (320 ng/l) än i IN (280 ng/l). Störst procentuell ökning av läkemedelen i avloppsvatten noterades för hydroklorotiazid och oxazepam som visade på en högre halt i UT än i IN med 35 % (figur 7).

De antiinflammatoriska läkemedlen hade störst reduktion i avloppsvatten. Ibuprofen och naproxen reducerades 100 % och paracetamol och ketoprofen reducerades med 76 % respektive 53 %. Diklofenak visade dock på en högre halt uppmätt i UT än i IN med 17 %.



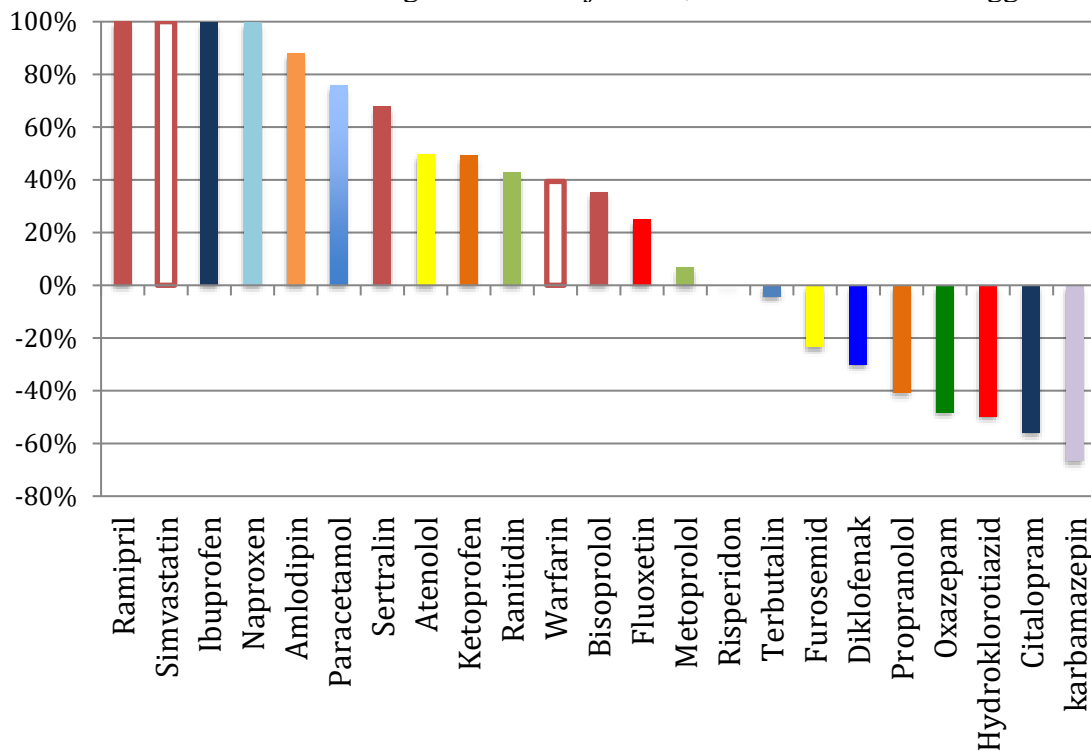
Figur 7: Reduktionsgraden av läkemedel i MBR-processen för IN och UT. Resultaten är medelvärde av de två veckoproverna från tabell 6.

Från resultat av läkemedel beräknades även reduktionsgraden mellan IN och FV. I försedimenterings processen kunde visas att majoriteten av läkemedel minskade i halt. Nedan i figur 8 presenteras reduktionen mellan IN och FV.



Figur 8: Reduktionsgraden av läkemedel under försedimenterings processen mellan IN och FV i MBR-processen. Analysresultaten visar att det sker en reduktion i majoriteteten av analyserade läkemedels.

Reduktionsgraden av läkemedel mellan FV och UT beräknades (figur 9) vidare på samma sätt som mellan IN och FV. Det förekom att några läkemedel som visade på en reduktion mellan IN och FV ökades i halt mellan FV och UT. Från figur 8 och figur 9 kan en överblick över förändringen i vattenlinjen i IN, FV och UT överskådliggöras.



Figur 9: Reduktionsgraden av läkemedel i MBR-processen mellan FV och UT.

7.1.2 Läkemedelsrester i avloppsslam

I tabell 8 presenteras resultat för läkemedel från slamlinjen i PS, ÖS och RS. Från analysresultaten av läkemedlen i slampunkterna varierade halten beroende på läkemedelsgrupp och provpunkt. Det antidepressiva läkemedlet sertralin visade högst medelhalt i både ÖS (1,4 mg/kg TS) och RS (1,8 mg/kg TS). Det blodtryckssänkande läkemedlet metoprolol visade högst medelhalt i PS (1,5 mg/kg TS) (tabell 8). Läkemedel som metoprolol, naproxen och atenolol visade på högre halter i PS men mindre i RS. De antidepressiva läkemedlen sertralin, citalopram och fluoxetin återfanns i högre halter i RS (0,19 – 1,8 mg/kg TS), likaså för blodtryckssänkande läkemedlen amlodipin och metoprolol (0,25 – 0,47 mg/kg TS).

Tabell 8: Resultat över halten läkemedel i slam för de två veckoproverna per provpunkt i primärslam (PS), överskottsslam (ÖS) och rötat slam (RS), ($\mu\text{g/kg TS}$).

Substans	Terapeutisk effekt	PS v42	PS v43	ÖS v42	ÖS v43	RS v42	RS v43
Amlodipin	Blodtryckssänkande	410	560	350	230	490	440
Atenolol	Blodtryckssänkande	13	17	*	0,097	*	2,9
Bisoprolol	Blodtryckssänkande	19	21	4,4	6,4	12	18
Karbamazepin	Sedativ	48	50	12	13	100	99
Citalopram	Antidepressiv	610	730	390	510	760	1000
Diklofenak	Antiinflammatorisk	28	32	89	91	72	76
Fluoxetin	Antidepressiv	37	57	130	140	190	200
Furosemid	Urindrivande	160	130	110	61	43	48
Hydroklortiazid	Blodtryckssänkande	27	32	26	27	7,2	7,2
Ibuprofen	Antiinflammatorisk	290	300	9,8	11	150	150
Ketoprofen	Antiinflammatorisk	*	*	*	*	*	*
Metoprolol	Blodtryckssänkande	2600	310	47	59	210	300
Naproxen	Antiinflammatorisk	360	400	12	9,3	4,5	5,9
Oxazepam	Sedativ	46	24	50	47	33	32
Paracetamol	Antiinflammatorisk	8,6	13	8,4	7,1	13	25
Propranolol	Blodtryckssänkande	81	100	88	110	150	190
Ramipril	Blodtryckssänkande	0,48	0,47	0,38	0,089	0,66	0,07
Ranitidin	Antiulcer	0,62	2,8	0,69	0,14	*	0,041
Risperidon	Antipsykotisk	1,5	0,88	1,1	1,0	0,35	0,36
Sertralin	Antidepressiv	170	310	1600	1200	1900	1700
Simvastatin	Lipidreglerande	26	8,8	1,1	4,1	6,0	35
Terbutalin	Astmamedicin	0,31	0,25	*	0,21	0,035	0,94
Warfarin	Antikoagulerande	6,1	7,4	1,7	1,4	2,3	3,0

* Motsvarar lägre halter än kvantifieringsgränsen och redovisas under Bilaga för samtliga ämnen.

Från analysresultaten kunde massbalansberäkningar beräknas för de olika läkemedlen i och med data var känt. Nedan följer en massbalansberäkning för läkemedlet ibuprofen

för att illustrera halten som fördelas. Figur 10 illustrerar halten ibuprofen som detekterades i de olika reningsstegen. Beräkningar genomfördes med hjälp av kända parametrar som flöden, TS halt och analysresultat (tabell 9).

Från analysresultat på IN beräknades den totala halten ibuprofen eftersom flödet (m^3/d) var känt och som senare antogs vara den totala halten (100 %) in till processen. FV och UT beräknades på liknande sätt och den procentuella andelen beräknades med hjälp av IN som antogs tidigare att vara 100 %. Massbalansen för slam beräknades på samma sätt eftersom TS halten för slam och flödet till varje processteg var kända.

I figur 10 anges med pilar flödeshalten i procent för läkemedlet ibuprofen från IN till de olika stegen i reningsprocessen. Med hjälp av tabell 9 har beräkningar genomförts, differensen anger halten som har "försvunnit" ur systemet i form av nedbrytning men även mätosäkerhet från analysmetoden.

Tabell 9: Massbalansberäkning med hjälp av analysresultat och kända parametrar för de veckoproverna i vatten och i slam.

Ibuprofen	Enhet	IN v42	IN v43	FV v42	FV v43	UT v42	UT v43	PS v42	PS v43	ÖS v42	ÖS v43	RS v42	RS v43
Uppmätt halt	ng/l=ug/m ³	11000	8800	9300	7500	7	9						
Uppmätt halt	ug/kg TS							290	300	9,8	11	150	150
Flöde	m ³ /d	98,9	104,6	98,9	104,6	98,9	104,6	0,58	0,6	1,7	1,66	0,46	0,58
TS-halt	%							3,7 %	3,5 %	1,1 %	1,1	6,6	8,3
TS-halt	g TS/l=kg TS/m ³							36,6	35,4	11	11	66	83
TS per dag	kg TS/d							21,1	21,2	7,8	7,6	30,4	48,1
Massflöde	mg/d	1088	921	920	785	0,7	0,9	6,1	6,4	0,2	0,2	4,6	7,2
Massflöde medel	mg/d		1004		852		0,8		6,2		0,2		2,8
% andel av IN	%		100 %		85 %		0,08 %		0,62 %		0,02 %		0,59 %
Differens i försedimentering	mg/d				152				6,2				
Differens i biologin	mg/d						851						

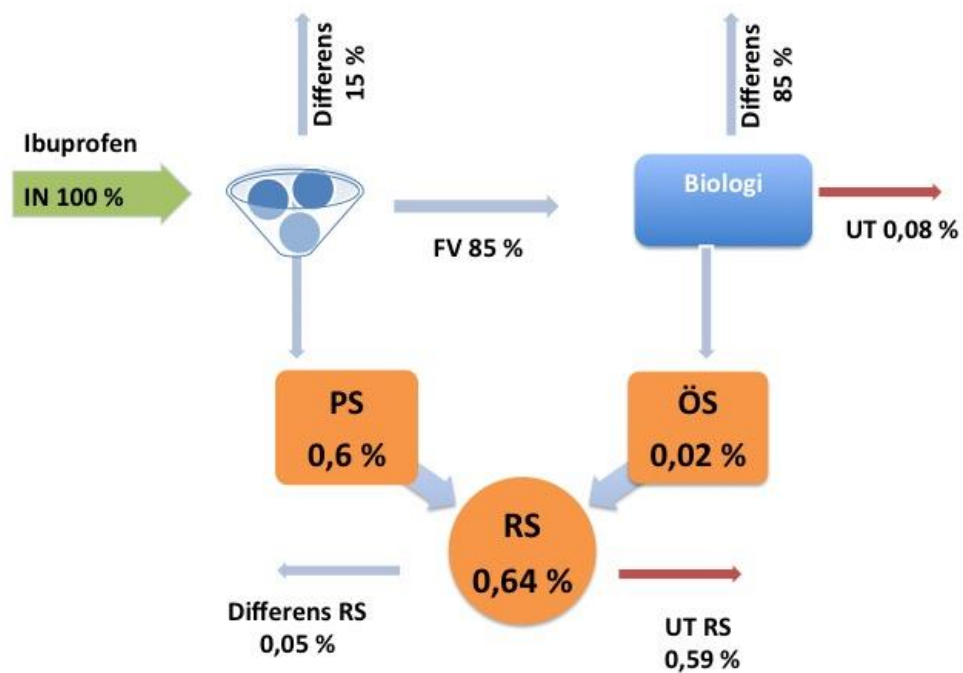
[x] analysresultat

[x] känd parameter

[x] beräknat värde

Massflödet beräknades genom att dividera uppmätt halt av substansen på flödet som var känd i de olika processtegen. Den procentuella andelen i de olika reningsstegen beräknades sedan som en del av IN som antogs vara 100 %, det vill säga 1004 mg/d enligt ovan. Differensen anger halten som troligtvis är nedbrutet och beräknades även den med avseende på IN.

Differensen i försedimenteringen beräknades genom att dela denna halt på IN, dvs. $152/1004 = 15\%$, på motsvarande sätt beräknades differensen i biologin.



Figur 10: Illustration av massbalansen ibuprofen från MBR-processen med beräkningar från tabell 9. Faktorer som mätsäkerhet, nedbrytning, statistiskt underlag resulterar i att massbalansen inte blir helt korrekt.

7.2 Antibiotika

7.2.1 Antibiotika i avloppsvatten

I tabell 10 presenteras analysresultat för antibiotika i IN, FV och UT. Av 15 analyserade antibiotikum påvisades endast nio i avloppsvatten (tabell 10). På samma sätt som för läkemedel förekom en hög variation mellan antibiotikum i IN. Högst medelkoncentration hade tetracyklin med ett värde på 1400 ng/l. Anmärkningsvärd var antibiotikan erytromycin som detekterades i IN till endast 13ng/l och en UT halt på 925 ng/l. Clindamycin, claritromycin och rifampicin kunde inte påvisas i IN utan endast i UT. Utgående medelhalten för clindamycin var 330 ng/l, claritromycin 125 ng/l och för rifampicin 15,5 ng/l i MBR-processen.

Tabell 10: Resultat över halten antibiotika för de två veckoproverna per provpunkt i inkommande vatten (IN), försedimenterat vatten (FV) och utgående vatten (UT), (ng/l).

Substans	IN v42	IN v43	FV v42	FV v43	UT v42	UT v43
Benzylpenicillin	*	*	*	*	*	*
Ciprofloxacin	520	240	44	39	53	62
Claritromycin	*	*	*	*	130	120
Clindamycin	*	*	*	*	360	300
Doxycyklin	*	*	*	*	*	*
Erytromycin	12	14	18	19	990	860
Fusidinsyra	*	*	*	*	*	*
Linezolid	*	*	*	*	**	*
Metron	110	65	83	47	36	33
Moxifloxacin	*	*	*	*	*	*
Norfloxacin	*	*	*	*	*	*
Rifampicin	*	*	*	*	31	*
Sulfametoxazol	110	91	98	77	66	62
Tetracyklin	1600	1200	220	160	65	91
Trimetoprim	220	139	160	100	149	130

* Motsvarar lägre halter än kvantifieringsgränsen och redovisas under Bilaga för samtliga ämnen.

**Osäker kvantifiering p.g.a. dålig korrelation med kvalificeringsjonen.

7.2.2 Antibiotika i avloppsslam

I tabell 11 presenteras analysresultat för antibiotika i PS, ÖS och RS. Högst halt rapporterades för ciprofloxacin med 3,1 mg/kg TS i RS och med 2,15 mg/kg TS i ÖS. Även tetracyklin återfanns i hög halt med 3,0 mg/kg TS i RS.

Tabell 11: Resultat över halten antibiotika i slam för de två veckoproverna per provpunkt i primärslam (PS), överskottsslam (ÖS) och rötat slam (RS), (mg/kg TS).

Substans	PS v42	PS v43	ÖS v42	ÖS v43	RS v42	RS v43
Benzylpenicillin	*	*	*	*	*	*
Ciprofloxacin	0,75	1,3	2,1	2,2	3,5	2,7
Claritromycin	0,023	0,033	**	0,0054	0,0021	0,0035
Clindamycin	0,0033	*	0,008	0,01	0,019	0,019
Doxycyklin	2,6	1,4	0,12	0,15	0,4	0,46
Erytromycin	0,0039	*	*	*	*	*
Fusidinsyra	*	*	*	*	*	*
Linezolid	*	*	*	*	**	*
Metron	*	*	*	*	*	*
Moxifloxacin	0,0075	*	0,032	0,031	0,036	0,041
Norfloxacin	**	**	0,06	0,064	0,11	0,09
Rifampicin	*	*	*	*	0,031	*
Sulfametoxazol	***	***	***	***	***	***
Tetracyklin	1,9	3,9	1,2	1,5	3,0	3,0
Trimetoprim	0,039	0,034	0,029	*	**	*

* Motsvarar lägre halter än kvantifieringsgränsen och redovisas under Bilaga för samtliga ämnen.

**Osäker kvantifiering p.g.a. dålig korrelation med kvalificeringsjonen.

*** Laboratoriet saknar standard för att kunna utvärdera resultat.

7.3 Hormoner

7.3.1 Hormoner i avloppsvatten

I tabell 12 presenteras analysresultat för de östrogena hormonerna estron, estradiol och etinylestradiol i provtagningspunkterna IN och UT. Medelvärde för IN för estron beräknades till 100 ng/l och ett UT värdet beräknades till 4,0 ng/l. För estradiol var IN medelhalten 10,2 ng/l och i UT var halten 0,8 ng/l. Reduktionen av medelhalten för estron och estradiol beräknades till 96 % respektive 92 % i avloppsvatten.

Tabell 12: Resultat över halten hormoner för de två veckoproverna per provpunkt i inkommande vatten (IN) och i utgående vatten (UT), (ng/l).

<i>Hormon</i>	<i>IN v42</i>	<i>IN v43</i>	<i>UT v42</i>	<i>UT v43</i>
Estron	100	100	4,1	3,9
Estradiol	<0,39	20	0,53	1,1
Etinylestradiol	<0,12*	<0,12*	0,24	<0,12*

*Lägsta detektionsgränsen (LOD), redovisas under Bilaga för samtliga ämnen.

7.3.2 Hormoner i avloppsslam

I tabell 13 presenteras analysresultat för de östrogena hormonerna i estron, estradiol och etinylestradiol i RS. Estron visade på störst medelhalt (21 µg/kg TS) och estradiol (9,35 µg/kg TS).

Tabell 13: Resultat över halten hormoner i rötat slam (RS) för de två veckoproverna per provpunkt, (µg/kg TS).

<i>Hormon</i>	<i>RS v42</i>	<i>RS v43</i>
Estron	27	15
Estradiol	5,7	13
Etinylestradiol	<0,26*	<0,26*

*Lägsta detektionsgränsen (LOD), redovisas under Bilaga för samtliga ämnen.

7.4 Mikrokräp

I nedanstående avsnitt presenteras analysresultat för mikrokräppartiklar av olika fraktioner i FV och UT. I tabell 14 presenteras halten för mikrokräppartiklar med storlek större än 300 µm och i tabell 15 presenteras analysresultat för mikrokräppartiklar av storleksintervallet större än 50 µm men mindre än 300 µm. Mikroplast är summan av plastfiber och plastfragment, och under kolumnen för ”mikrokräp >300 µm” anges summan av mikroplast inklusive icke-syntetiska fibrer.

Tabell 14: Resultat över halten mikrokräppartiklar som är större än 300 µm. Halten är angiven i antal partiklar per kubikmeter vatten.

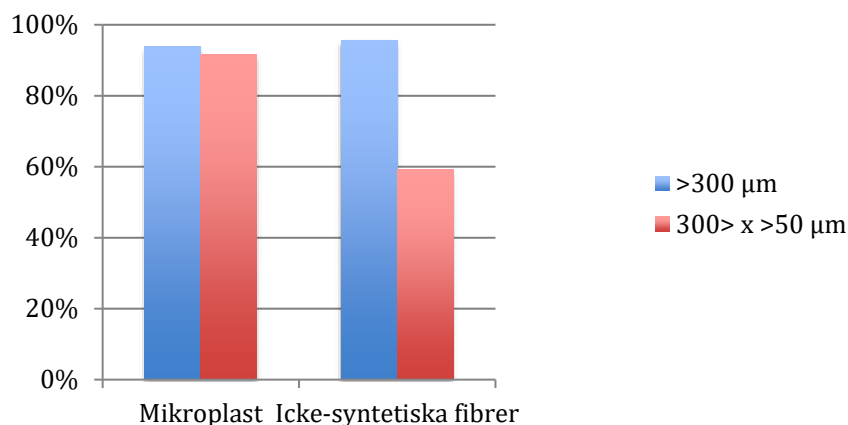
	Plastfiber	Plastfragment	Mikroplast	Icke-syntetiska fibrer	Mikrokräp >300 µm
FV v42	480	240	710	4520	5240
FV v43	800	400	1200	1800	3000
UT v42	40	0	40	160	200
UT v43	80	0	80	120	200

Tabell 15: Resultat över halten mikrokräppartiklar som är större än 50 µm men mindre än 300 µm ($300 > x > 50 \mu\text{m}$). Halten är angiven i antalpartiklar per kubikmeter vatten.

	Plastfiber	Plastfragment	Mikroplast	Icke-syntetiska fibrer	Mikroskräp 300 > x > 50 µm
FV v42	1430	480	1900	6190	8100
FV v43	800	600	1400	1800	3200
UT v42	40	80	120	1550	1670
UT v43	120	40	160	1710	1870

Storleken på mikroplaster som undersöktes var större än membranens porstorlek. Medelvärdet för mikroplaster större än 300 µm som passerade membranen, UT var $60/\text{m}^3$ och i FV beräknades medelvärdet att vara $960/\text{m}^3$. Medelvärdet för mikroplaster $300 > X > 50 \mu\text{m}$ som passerade membranen var $140/\text{m}^3$ och i FV var medelvärdet $1655/\text{m}^3$.

Genom MBR-processen reducerades mikroplaster mellan FV och UT och presenteras i figur 11. Reduktionen för mikroplaster större än 300 µm beräknades till 94 % och för mikroplaster i intervallet $300 > X > 50 \mu\text{m}$ beräknades reduktionen till 92 % i MBR-processen. För icke-syntetiskt fibrer partiklar större än 300 µm beräknades reduktionen till 96 % och icke-syntetiska fibrer i intervallet $300 > X > 50 \mu\text{m}$ som beräknades reduktionen till 59 %.



Figur 11: Reduktion av mikroplaster och icke-syntetiska fibrer mellan FV och UT från de två stickproverna i MBR-processen.

7.5 PFAS

7.5.1 PFAS i avloppsvatten

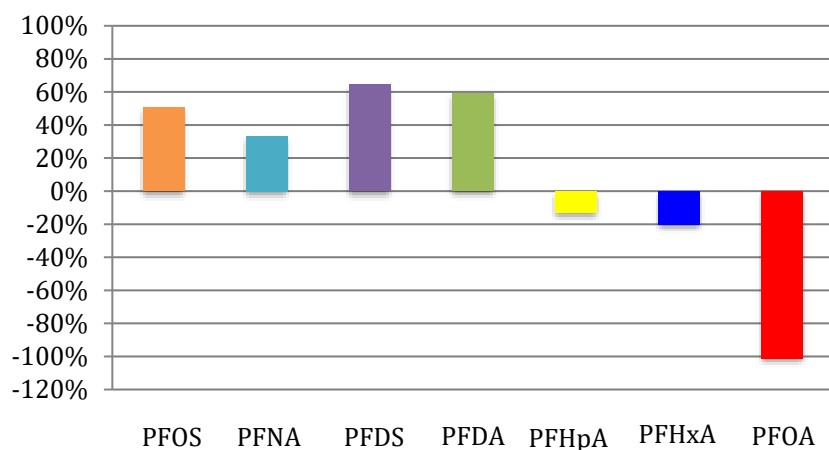
Nedan i tabell 16 presenteras analysresultat av 14 olika PFAS-ämnen som analyserades i IN och UT. Sju av PFAS-ämnena kunde inte detekteras och rapporterades i koncentrationer lägre än detektionsgränsen. Högst halt detekterades för PFOA i UT med en halt på 7,9 ng/l.

Tabell 16: Resultat över halten PFAS-ämnen för de två veckoproverna per provpunkt i inkommande vatten (IN) och i utgående vatten (UT), (ng/l).

PFAS-ämnen	IN v42	IN v43	UT v42	UT v43
PFBA	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
PFBS	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
PFDA	0,58	0,64	<0,5	<0,5
PFDS	0,51	0,89	<0,5	<0,5
PFHpA	4,0	2,1	3,5	3,4
PFHxA	5,2	4,1	5,6	5,6
PFHxS	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
PFNA	0,74	1,0	0,72	0,44
PFOA	3,0	4,1	7,9	6,4
PFOS	0,89	0,96	0,51	0,41
PFOSA	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
PFPeA	<0,5	<0,5	4,3	4,8
PFUnDA	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
6:2FTS	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5

Resultat för prover mindre än detektionsgränsen har halva värdet använts i beräkningar. Lägsta detektionsgränsen för samtliga ämnen redovisas under avsnittet Bilaga.

Totala medelhalten för de två veckoproverna av PFAS-ämnen i IN beräknades till 16,11 ng/l och i UT beräknades medelhalten av PFAS-ämnen till 23,79 ng/l. Detta innebär att medelhalten i UT är större med 48 % än i IN från MBR-processen. Högst halt rapporterades för PFHxA (4,65 ng/l) i IN tillsammans med PFOA (3,55 ng/l) och PFHpA (3,05 ng/l). Reduktion av PFAS-ämnen beräknades mellan IN och UT och varierade mellan olika PFAS-ämnen (figur 12). Totalt visade sju substanser en förändring, där fyra ämnen minskade samt tre ämnen ökade, och sex andra substanser visade en minimal eller ingen förändring. PFOS, åtta fluorerade kolatomer i molekylen minskade i UT jämfört med IN med 51 % och PFOA, sju fluorerade kolatomer i molekylen visade på en ökning i UT jämfört med IN med 101 %.



Figur 12: Reduktionsgraden av olika PFAS-ämnen mellan IN och UT i MBR-processen. Medelvärde gäller de två veckoproverna från tabell 15.

7.5.2 PFAS i avloppsslam

I tabell 17 presenteras halten PFAS-ämnen i rötat slam.

Tabell 17: Resultat över halten PFAS-ämnen i rötat slam (RS) för de två veckoproverna per provpunkt. Halten är angiven i nanogram per gram våt vikt (ng/g vv).

PFAS-ämnen	RS v42	RS v43
PFBA	<0,5	<0,5
PFBS	<0,5	<0,5
PFDA	4,66	4,59
PFDS	0,53	0,72
PFHpA	0,25	0,22
PFHxA	<0,5	<0,5
PFHxS	<0,5	<0,5
PFNA	1,25	1,24
PFOA	1,05	0,82
PFOS	12,5	13,8
PFOSA	<0,5	<0,5
PFPeA	<0,5	<0,5
PFUnDA	0,78	1,04
6:2FTS	<0,5	<0,5

Det rapporterade värdet för PFPeA tas inte med p.g.a. rekommendation från laboratoriet i analysen. Lägsta detektionsgränsen redovisas under Bilaga för samtliga ämnen.

Från enheten ng/g vv konverterades halten till mg/kg TS. Det totala medelvärdet för PFAS-ämnen i RS beräknades till 0,31 mg/kg TS.

7.6 AOX & EOX

7.6.1 AOX & EOX i avloppsvatten

I tabell 18 presenteras analysresultat för AOX och EOX i IN, FV och UT. Ingen halt av AOX över detektionsgränsen (< 0,15 mg/l) detekterades för något av vattenproven och för EOX indikerades att halten avtar i reningsprocessen.

Tabell 18: Resultat över halten AOX och EOX för de två veckoproverna per provpunkt i inkommande vatten (IN), försedimenterat vatten (FV) och utgående vatten (UT). Observera att enheterna för AOX och EOX är olika.

	Enhet	IN v42	IN v43	FV v42	FV v43	UT v42	UT v43
AOX	mg/l	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
EOX	µg/l	2,8	2,7	3,2	<1	<1	<1

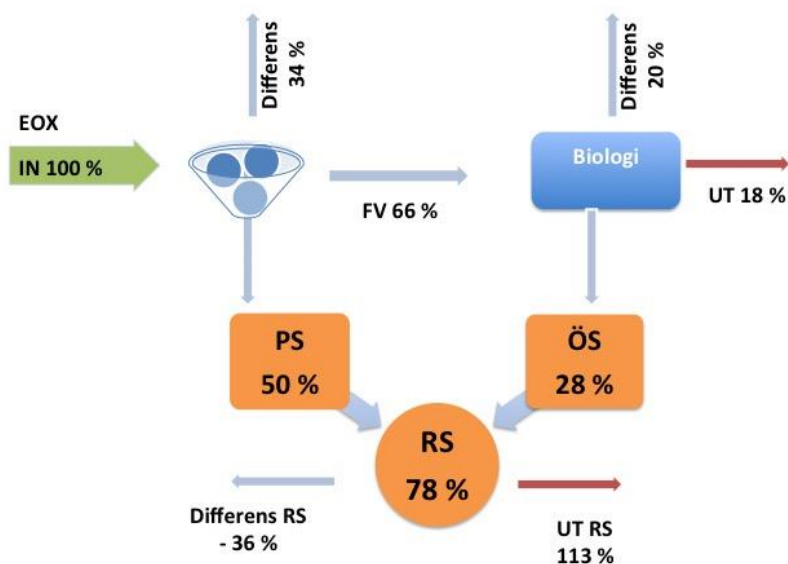
För EOX påvisades störst halt i IN med ett medelvärde på 2,75 µg/l för att sedan avta i reningsprocessen till under detektionsgränsen i UT. I FV reducerades EOX med 33 % och i UT reducerades EOX med 82 %.

7.6.2 AOX & EOX i avloppsslam

I tabell 19 presenteras resultat för AOX och EOX i PS, ÖS och RS. Halten EOX i proverna är mycket lägre än halten AOX. I figur 13 presenteras en massbalansberäkning för EOX.

Tabell 19: Resultat över halten AOX och EOX i slam för de två veckoproverna per provpunkt i primärslam (PS), överskottsslam (ÖS) och rötat slam (RS), (mg/kg TS).

	PS v42	PS v43	ÖS v42	ÖS v43	RS v42	RS v43
AOX	100	130	120	130	130	140
EOX	5,7	7,5	13	7,3	6,3	9,2



Figur 13: Massbalansberäkning för EOX i MBR-processen. På samma sätt som för Ibuprofen har beräkningar genomförts. Eftersom EOX bildas som en biprodukt från natriumhypoklorit i reningsprocessen går inte massbalansen jämnt ut. En stor del av EOX bildas i PS för att sedan återfinnas i RS.

8 Diskussion

I detta projekt har endast två veckoprover utvärderats vilket är svårt att dra alltför långtgående slutsatser. Antalet analyser är få och bestämning av den verkliga halten kompliceras ytterligare att fastställa i en matris som avloppsvatten. Hur tillförlitliga analysresultaten var från laboratorierna är svårt att fastställa men mät och analysfel kan vara en förklaring till högre rapporterade halter i UT än i IN och diskuteras under nästa avsnitt för läkemedelsrester.

8.1 Läkemedelsrester

Högre påvisade halter i UT än IN, eller procentuell ökning av undersökta föroreningar i reningsprocessen observerades för ett flertal substanser. Liknande trend med negativ reduktion för läkemedel har varit återkommande och diskuterats i flera andra studier av bland annat Naturvårdsverket (2008b). Wahlberg et al. (2010) studerade läkemedelsrester vid Henriksdals och Brommas reningsverk i Stockholm och redovisade följande bakomliggande orsaker till problematiken och tillförlitligheten i mätdata:

- Jonsuppression, syftar till konkurrens som uppstår mellan olika joner i den undersökta matrisen vid analys. Halten organiskt material är hög i avloppsvattnet vilket ökar sannolikheten för störningar i provet och underskattning av den verkliga substanshalten när den undersöks. Variationen mellan olika läkemedel är även stor och det har uppskattats att i genomsnitt 56 % av den verkliga halten i IN underskattas och 33 % för UT för vissa substanser (Allard & Wahlberg, 2017).
- Konjugation, substansen är delvis konjugerad till andra joner eller partiklar och går inte att detektera vid analys. Substansen frigörs sedan av mikroorganismer eller mekaniska processer i reningsprocessen och resulterar i högre halter i de senare reningsstegen.
- Bundet till partiklar, substansen skulle kunna vara partikelbunden till organiskt material och filtreras bort innan analys (vid analys av prover i detta projekt har proven dock inte filtrerats).

I en svensk undersökning där reduktionsgraden för ett sextiotial olika läkemedel sammanställdes noterades att 25 % av analyserade läkemedel reducerades nästan helt och att 25 % uppvisade en negativ reduktion. Ungefär 25 % uppvisade ingen förändring och 25 % uppvisade en högst varierad reduktion för konventionella ARV (Hörsing et al., 2014). Enligt studien visade läkemedlen ibuprofen, diklofenak och karbamazepin hade låg affinitet till slam och sertralin och fluoxetin hade en hög affinitet till slam vilket stämmer någorlunda med resultaten från detta projekt. De antidepressiva läkemedlen sertralin, citalopram och fluoxetin som visade på högre halter i slam binder sig in till slam genom sina lipofila och fettlösliga egenskaper vilket överensstämmer med tidigare undersökningar (Fick, et al., 2011; Wahlberg et al., 2010; Allard & Wahlberg, 2017).

FV visade på en reducering av de flesta läkemedlen som analyserades (mellan IN och FV i figur 8). Däremot visades att samma läkemedel som minskade i FV som bland annat diklofenak, oxazepam, citalopram ökade i halt mellan FV och UT (figur 9). De biologiska och kemiska processerna ser ut att frigöra dessa ämnen som kan förekomma partikelbundet. I FV och UT resulterar reningsprocessen i ett renare vatten med mindre partiklar än IN som troligtvis underlättas att analyseras och sannolikt resulterar i ett mera sant värde.

En stor del av analyserade läkemedel visade på en reduktion i MBR-processen. För vissa läkemedel var reduktionen närmare 100 %, andra få visade på högre halt i UT än i IN. Vid jämförelse mellan tidigare undersökningar på Henriksdals reningsverk (figur 4) och med MBR-processen (figur 7) tyder resultaten på att en högre reduktion för flera ämnen förekommer i MBR-processen. Reduktionstrenden av läkemedel följer även i en viss utsträckning de teoretiska resultaten som lades fram av Hörising et al., (2014)

Reduktion av antiinflammatoriska läkemedel har visat sig vara hög i flera undersökningar vid jämförelse med andra läkemedelsgrupper (Wahlberg et al., 2010; Fick et al., 2011; Haglund, 2015; Naturvårdsverket, 2008b). Analysresultaten från MBR-processen i detta projekt och i tidigare undersökningar med konventionella ARV visar en liknande trend vad gäller antiinflammatoriska läkemedel, med undantag för diklofenak som uppvisade en lägre reduktion i MBR-processen. Liknande trend med sämre reduktion för diklofenak har rapporterats tidigare i undersökningar för MBR-processen av Allard & Wahlberg, (2017).

Det antidepressiva läkemedlet citalopram visade på högre halt i UT än i IN med 14 % och i tidigare undersökningar med MBR-processen visades även en negativ reduktion. På Henriksdals reningsverk har reduktion varit marginell vad gäller citalopram (figur 4). Woldegiorgis et al., (2007) sammanställde 17 dataset från 15 reningsverk för citalopram och rapporterade ett IN medelvärde på 80 ng/l och ett UT medelvärde på 86 ng/l vilket också visar på ingen eller negativ reduktion av läkemedlet i reningsprocessen. I samma studie beräknades att omkring 30 % av citalopram återfanns i slam. Wahlberg et al., 2010 menar att antidepressiva substanserna bland annat förekommer partikelbundet vilket kan orsaka att den rapporterade halten i IN var lägre än den verkliga.

Halten läkemedel som återfanns i RS från MBR-processen visades vara något högre än det som återfanns i RS från Henriksdals reningsverk för de flesta ämnen (tabell 8, tabell 21 och figur 22). Detta kan tyda på att membranens extremt små porer hindrar ämnen som förekommer partikelbundet att passera och istället gör att dessa hamnar i slammet istället. Att halten läkemedel ökar i slam är ytterligare ett problem vad gäller ambitionen att återföra slam som bildas från reningsprocessen till jordbruksmarker. I en undersökning av Kjerstadius et al., (2012) menade författarna att inga generella slutsatser kunde dras med avseende på läkemedel genom några behandlingsmetoder av RS. Att ändra parametrar som termofil eller mesofil rötning, men även pastörisering är inte tillräckligt effektiva för att reducerar läkemedel i slam, vilket innebär en ytterligare utmaning vad gäller höga halter av läkemedel i avloppsslam.

8.2 Antibiotika

Antibiotikumen visade på liknande resultat vad gäller reduktion i avloppsvatten som i andra studier (Wahlberg et al., 2010; Fick et al., 2011). Antibiotikumen tetracyklin och ciprofloxacin reducerades från vattenfasen med 94 % respektive 84 % i MBR-processen. Wahlberg et al., (2010) rapporterade liknande resultat med hög reduktion för tetracyklin och ciprofloxacin med närmare 100 % och Naturvårdsverket, (2008) rapporterade reduktion på större än 80 % respektive 69 %. Wahlberg et al., (2010) menar att tetracyklin och ciprofloxacin avskiljs från vattenfasen och istället fördelas till slamfasen genom sina hydrofoba egenskaper från molekylen. Haglund (2015) sammanställde resultat av ciprofloxacin i slam från år 2004-2015 av ett antal ARV och redovisade en halt i spannet 2,0 – 5,1 mg/kg TS vilket stämmer överens med det som återfanns i RS från MBR-processen.

Fluorokinolonerna norfloxacin och ciprofloxacin är antibiotikum med en laddad sidogrupp som binds till slam genom elektrostatiska bindningar (Wahlberg et al., 2010). En studie av Paulsrud et al., (2005) visade att upp till 90 % av fluorokinoloner fördelades till slammet. Naturvårdsverket (2008) rapporterar ett medelvärde för totala halten fluorokinoloner mellan 2,6 – 11 mg/kg TS från tio olika mätningar i RS för fyra ARV. Även Wahlberg et al., (2010) rapporterade värden för ciprofloxacin av 3,5 mg/kg TS. De makrolida antibiotikumen claritromycin och clindamycin påvisades endast i UT med 125 respektive 330 ng/l. I tidigare undersökningar på konventionella ARV har liknande halter rapporterats i UT med 114 ng/l respektive 138 ng/l (Baresel et al., 2015; Allard & Wahlberg., 2017; Fick et al., 2011). Sammanfattningsvis noterades ingen större skillnad för Antibiotikumen som undersöktes i MBR-processen och tidigare undersökningar på konventionella reningsverk.

8.3 Hormoner

I detta projekt noterades hormoner ha en hög halt i IN men med motsvarande hög reduktion genom reningsprocessen. Det syntetiska hormonet etinylestradiol som bedöms vara en mycket potent östrogen visade på en låg halt i både vatten- och slamfasen. Etinylestradiol utsöndras med urin som konjugat och kan vara en förklaring till dess låga halt. Ternes et al., (1999) menar dock att etinylestradiol kan återbildas i slam genom glukuronidkonjugat. Även estron och estradiol kan ombildas och det ena hormonet kan övergå till det andra (Muller et al., 2010). Reduktionsgraden av estron och estradiol var hög i MBR-processen (tabell 12) och kan jämföras med tidigare undersökningar (Naturvårdsverket, 2008; Wahlberg et al., 2010).

I RS rapporterades en halt av estron på 0,02 mg/kg TS och för estradiol på 0,01 mg/kg TS vilket är högre än det som rapporterades av Wahlberg et al., (2010) i spannet 0,001–0,006 mg/kg TS. Det rapporterades en hög halt av estron och estradiol i detta projekt i IN vilket kan vara en orsak till den höga halten som rapporterades för slam. Östrogena könshormoner har inte heller påvisats i tidigare svenska studier i avloppsslam (Fick et al., 2011; Kjerstadius et al., 2012).

8.4 Mikrokräp

Membranen som är installerade i MBR-piloten har en porstorlek på 0,04 µm vilket är större än den undre gränsen som är definierat för mikrokräp på 0,001 µm. Teoretiskt innebär det att mikrokräppartiklar av storleken 0,001 – 0,04 µm passerar membranen. Analysmetoden som användes för att fånga upp mikrokräppartiklar nyttjades filter av porstorleken på 300 µm först. Vattnet som filtrerades genom 300 µm filtrerades sedan genom 50 µm filter i en sekventiellfiltrering. Partiklar av mindre storlek undersöktes inte och inte heller kan partiklar mindre än membranens porstorlek undersökas, vilket resulterar i att dessa partiklar passerar membranen obemärkt. I detta projekt visades att mikrokräppartiklar större än membranens porer kunde detekteras i UT. Eftersom membranen är elastiska och ett undertryck används för att filtrera vattnet ger det upphov till att även större partiklar kan passera membranen. Från analysresultaten noterades att halten mikrokräp i UT för storlekarna större än 300 µm och storleksintervallet större än 50 µm men mindre än 300 µm var liten och att merparten av mikrokräp av dessa storlekar således inte passerade membranen även om det förekom.

I en studie av Magnusson och Wahlberg (2015) på de konventionella reningsverken Henriksdal, Rya och Långevik var reduktion mellan IN och UT för mikroplast större än

300 µm i spannet 98,6–100 % och för 20 µm filter beräknades reduktionen ligga i spannet 83–92 %. I samma studie undersöktes UT från pilotanläggningen med MBR-processen, vilket visade på en större reduktion av mikroplast från övriga konventionella reningsverken.

En felkälla som kan ha påverkat resultaten i detta projekt och orsakat att högre halt av mikrokräp detekterades i proven kan ha varit från provtagningen. Proven för mikrokräpanalys samlades in från ett öppet kärl och att provtagarens kläder troligtvis kan ha kontaminerat proven. I en studie undersöktes kläder för analys av mikrokräp vid provtagning och det påvisades att kontaminering av prover kan förekomma (Nohrstedt, 2018).

Membranen fungerar som en fysisk barriär och hindrar partiklar att sprida sig. Sammantaget från detta projekt noterades att mikroskärpartiklar av storlekarna större än 300 µm och mikrokräp i storleksintervallet större än 50 µm och mindre än 300 µm reduceras i stor utsträckning med hjälp av membranen. Mikrokräp bryts ner långsamt, den höga avskiljningen av mikroskärpartiklar i vatten till slam kan innebära andra problem som bör undersökas i framtiden. slam som återanvänds till jordbruksmarker innebär således spridning av mikrokräp igen och problemet återstår. Hur mikroskärp beter sig vidare i RS är oklart men Baresel et al., (2017) menar att den enda metoden som kan förstöra mikroplaster i slammet är genom termisk behandling.

8.5 PFAS

PFOS och PFOA, åtta respektive sju kolatomer i kolkedjan fluorerade är de två klassiska PFAS-ämnen som har använts inom många områden. En förklaring till att lägre halt av PFOS detekterades är att PFOS numera är reglerat inom EU och användningen har upphört, som ibland annat brandskum.

PFAS-ämnen bryts ner till mer persistenta perfluor-karboxylater och den vanligaste produkten PFOA, vilket kan vara en förklaring till varför PFOA fördubblades i UT jämfört med den i IN. Halten PFOS som detekterades i detta projekt i UT var 0,46 ng/l och för PFOA var halten 7,15 ng/l. För PFOA har resultaten för i IN för Henriksdals och Brommas reningsverk varit i spannet 5,1–6,4 ng/l och i UT <10 ng/l vilket visar på en liknande tendens. För PFOS har undersökningar på Brommas reningsverk i IN varit mellan 5–7 ng/l och i UT varit <5 ng/l (Wahlberg 2016; Filipovic & Berger, 2015). I Baresel et al., (2015) anges även olika halter av PFAS-ämnen i UT, för PFOS anges halter ligga i spannet 0,78–79 ng/l och för PFOA 2,5 ng/l

Anmärkningsvärt är den höga halten som rapporterades för PFOS i RS i detta projekt med 0,178 mg/kg TS och att PFOS förekom mest av de analyserade PFAS-ämnen i slam (tabell 17). Halten PFOS i RS vid Brommas reningsverk beräknades till 0,013 mg/kg TS i tidigare undersökningar vilket är mycket lägre än den från MBR-processen.

PFAS-ämnen av fler fluorerade kol har starka hydrofoba egenskaper och ökar troligtvis deras kraft att binda sig till slam framför att finnas i vatten. Som tabell 6 visade så har PFOS, PFDA och PFNA flera fluorerade kol vilket stämmer överens även med resultaten. PFAS ämnet 6:2 FTS, sex kolatomer i kolkedjan fluorerade kunde inte detekteras i IN. Kemikalieinspektionen, (2013) påpekade att ämnet 6:2 FTS är en ersättare till PFOS i nya brandsläckningsskum eftersom den innehåller färre

fluoratomer. 6:2 FTS bryts i sin tur ned till PFHxA och PFPeA och kan dock förklara den höga halten av produkterna som rapporterades i proven från detta projekt.

Sammantaget vad gäller PFAS-ämnen noterades ingen större skillnad mellan IN och UT i MBR-processen. I slam var det endast PFOS och PFDA, nio kolatomer i kolkedjan fluorerade som visade på lite högre halter än de andra undersökta PFAS-ämnen.

8.6 AOX & EOX

En studie av Nethercott (2016) med provtagningar under och efter rengöring av membran med natriumhypoklorit visade att halten AOX sjunker till motsvarande inkommande halter efter recirkulation på permeat. Detta tyder på att nedbrytning av AOX sker när de behandlas i den aktivaslamprocessen vilket även har diskuterats i andra undersökningar (Tezel et al. 2001). Resultaten i IN resulterade i halter lägre än 0,15 mg/l och 2,75 µg/l för AOX respektive EOX. I UT var halten för AOX mindre än 0,15 mg/l och för EOX 0,5 µg/l. I tidigare undersökningar på Brommas och Henriksdals reningsverk visades halten vara något lika, med AOX i ett spann 0,015–0,046 mg/l och för EOX var halterna <1–3,2 µg/l.

I RS återfanns AOX i en halt av 135 mg/kg TS och EOX av en halt på 7,75 mg/kg TS i MBR-processen. Halterna motsvarar de tidigare uppmätta halter för Bromma, Sickla och Henriksdals ARV för åren 2014–2015 för AOX och EOX med 173 mg/kg TS respektive 7,3 mg/kg TS (Wahlberg, 2016).

Sammantaget noterades inga höga värden för AOX och EOX i reningsprocessen med MBR-processen. Eftersom membranen tvättas med lösningsmedlet natriumhypoklorit som i sin tur bryts ner och bildar produkterna AOX och EOX så visades anmärkningsvärt inga höga halter och motsvarar typiska värden som har rapporterats för konventionella ARV i RS och UT.

9 Slutsatser

I detta projekt har det noterats en generell högre reduktion av prioriterade mikroföroreningar än tidigare undersökningar mellan IN och UT för konventionella reningsverk. Det förekom även att några få substanser visade på en minimal förändring eller högre halter i UT än i IN i MBR-processen. Liknande trend med högre halter i UT än i IN har även rapporterats i andra undersökningar som har genomförts på konventionella reningsverk och beror troligtvis på bristerna i analysmetoden. Det noterades även att lägre halter av prioriterade mikroföroreningar passerade membran jämfört med tidigare undersökningar på konventionella reningsverk men med motsvarande högre halter i slam för MBR-processen. Resultaten i detta projekt motsvarar å andra sidan endast medelvärden av två veckoprover. För att kunna dra en mer gedigen slutsats om hur prioriterade mikroföroreningar beter sig i en MBR-process behövs flera liknande försök för att få mer statistiskt underlag att jobba med.

Reningsprocessen med membran har potentiellt en större fördel vad gäller rening av avloppsvatten från icke önskade ämnen och från de prioriterade mikroföroreningarna. Att komplettera Henriksdals reningsverk med membran medför många fördelar som reningsverket saknar idag. Ett partikelfritt vatten och en högre reningsgrad i kombination med att använda större volymer vatten kan uppnås med MBR-processen. Det finns även brister i MBR-tekniken som visades i detta projekt trots användning av membran av en porstorlek på 0,04 μm . Metoden är i sig inte tillräcklig effektiv för att reducera de prioriterade mikroföroreningar som undersöktes helt utan dessa passerade fortfarande membran och förekom i UT. Det innebär att det inte går att förlita sig på att endast membran kan avskilja eller hindra dessa skadliga ämnen att spridas trots att den ger bättre resultat än de konventionella reningsverken. Ifall ett behov finns eller att striktare reningskrav skulle bli aktuella med avseende på prioriterade mikroföroreningar behövs även MBR-processen kompletteras med efterbehandlingsmetoder för att komma ner i ännu lägre nivåer.

10 Fortsatt arbete

I anslutning till detta projekt kommer ytterligare en uppföljning att genomföras av IVL Svenska Miljöinstitutet och Stockholm Vatten och Avfall, SVOA. Syftet är att skapa en helhetsbild över prioriterade mikroföroreningar som förekommer i avloppsvatten i MBR-processen över årsvariationer. Driften kommer att varieras med avseende på flöde, temperatur och rötning av slam för att komplettera arbetet och fylla i kunskapsluckor.

11 Referenser

- Asplund, G., Grimvall, A., Petterson, C., 1989 *Naturally produced adsorbable organic halogens (AOX) in humic substances from soil and water* Science of Total Environment 198906.
- Baresel, C., Ek, M., Ejhed, H., Allard, A-S., Magnér, J., Dahlgren, L., Westling, K., Wahlberg, C., Fortkamp, U. och Söhr, S. 2017 *Planering och installation av reningstekniker för läkemedelsrester och andra mikroföroreningar*. IVL rapport nr B 2288 2017.
- Baresel, C., Palm Cousins, A., Hörsing, M., Ek, M., Ejhed, H., Allard, A-S., Magnér, J., Westling, K., Wahlberg, C., Fortkamp, U. och Söhr, S. 2015 *Pharmaceutical residues and other emerging substances in the effluent of sewage treatment plants. Review on concentrations, quantification, behaviour, and removal options*. IVL report B 2226. 2015.
- Berg, C. 2010 *Grodor som modell för att studera hormonstörande läkemedel: anti-tyroida och anti-östrogena effekter på könsdifferentiering och reproduktion*. Uppsala Universitet Fysik och materialvetenskap, miljötoxikologi.
- Björnfors, H. 2018 *Flera steg för att minska plast och mikroplast i haven*. Regeringen 2018-02-01. [Tillgänglig: <http://www.regeringen.se/pressmeddelanden/2018/02/fler-steg-for-att-minska-plast-och-mikroplaster-i-haven/>].
- Blom, C., Hanseen, L. 2015 *NORDISKE ARBEJDSRAPPORTER NORDIC WORKING PAPERS Analysis of per- and polyfluorinated substances in articles* Norden, NA2015:911.
- Brandt, I., Fick, J., 2016 *Identify High Risk Active Pharmaceutical Ingredient – MistraPharma Research Programme 2008-2015* Final report 2016.
- Brodin, T., Fick, J., Jonsson, M., Klaminder, J., 2013. *Dilute Concentrations of a Psychiatric Drug Alter Behavior of Fish from Natural Populations*. Science. 339.
- Cimbritz, M., Tumlin, S., Hagman, M., Dimitrova, I., Hey, G., Mases, M., Åstrand, N., Jansen, J., 2016 *Rening från Läkemedelsrester och andra mikroföroreningar*. En kunskapsammanställning. Svensk Vatten Utveckling. Rapport nr 2016-14.
- Chang, I., Le Clech, P., Jefferson, B., Judd, S., 2002 *Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment. Volume 128 issue 11 November 2002*.
- Ding, G., & Peijnenburg, W. J .G. M. 2013 *Physicochemical Properties and Aquatic Toxicity of Poly- and Perfluorinated Compounds*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology.
- EFSA, European Food Safety Authority. 2008. *Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts* 21 of February 2008. The EFSA journal 2008. [2018-01-17].

EEG/278/86 Rådets direktiv om skydd för miljön vid återanvändning av avloppsslam i jordbruket.

EG/60/2000 Europaparlamentets och rådets direktiv (ramdirektivet för vatten).

EG/105/2008 Europaparlamentets och rådets direktiv för miljökvalitetsnormer inom vattenpolitikens område.

EU/39/2013 Europaparlamentets och rådets direktiv vad gäller prioriterade ämnen.

EU/495/2015 Europakommissionen för en bevakningslista över ämnen i enighet med miljökvalitetsnormer i vattenpolitikens område.

European Commission, 2011 *Proposal for a directive of the European parliament and of the council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy*. Brussels 20120130 COM (2011) 876 Final.

European Commission, 2003 *A world first: European research discovers solutions to environmental impact of antibiotics*. IP/03/891 Brussels 25-06-2003, Tillgänglig [http://europa.eu/rapid/press-release_IP-03-891_en.htm].

Fane, A.G. 1996 *Membrane for water Production and Wastewater Reuse*. Desalination 106.

Fick, J., Lindberg, R.H., Parkkonen, J., Arvidsson, B., Tysklind, M., Larsson, D.G.J., 2010a.

Fick, J., Lindberg, R.H., Kaj, L., Brorström-Lundén, E., 2011. *Results from the Swedish National Screening Programme 2010*. Subreport 3. Pharmaceuticals. Rapportnummer B2014.

Fick, J., Söderström, H., Lindberg, R.H., Phan, C., Tysklind, M., Larsson, D.G.J. 2009 *Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production*. Environ. Toxicol. Chem.

Filipovic, M. & Berger, U. 2015 *Are perfluoroalkyl acids in waste water treatment plant effluents the result of primary emissions from the technosphere or of environmental recirculation?* Chemosphere 129, 74-80.

Folkhälsomyndigheten, 2014 *svenskt arbete mot antibiotikaresistens – Verktyg, arbetssätt och erfarenheter 2014-05-05*.

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* July 21 2011.

Haglund, P. 2015 *Miljöövervakning av utgående vatten & slam från svenska avloppsreningsverk*. Resultat från år 2015 och en sammanfattning av slamresultaten för åren 2004-2015. Umeå Universitet.

HELCOM, 2007 *Baltic Sea Action Plan, HELCOM ministerial meeting* (15 november 2007), Krakow, Poland.

HVMFS 2015:4 Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter om klassificering och miljö kvalitetsnormer med avseende på ytvatten.

Hörsing, M., Ledin, A., Grabic, R., Fick, J., Tysklind, M., la Cour Jansen, J., Andersen, H.R., 2011. *Determination of sorption of seventy-five pharmaceuticals in sewage sludge*. Water Research. October 2011.

Kemikalieinspektionen, 2012 *Kunskapssammanställning av hormonrelaterade effekter i människa och miljö i Sverige PM 16/12*.

Kemikalieinspektionen, 2013 *Brandskum som möjlig förorenare av dricksvattentäkter PM 5/13*. Ett samarbetsprojekt mellan Livsmedelsverket och Kemikalieinspektionen.

Kemikalieinspektionen, 2015 *Förekomst och användning av högfluorerade ämnen och alternativ* Rapport från ett regeringsuppdrag. Rapport 6/15.

Kjerstadius, H., la Cour Jansen, J., Stålhandske, L., Eriksson, E., Olsson, M., Davidsson, Å., 2012. *Rötning av avloppsslam vid 35, 55 och 60° C*. (Rapportnummer 2012-15). Bromma: Svenskt Vatten Utveckling (SVU).

Kristiansson, E., Fick, J., Janzon, A., Grabic, R., Rutgersson, C., Weijdegård., B., Söderström, H., Larsson, DGJ 2011 *Pyrosequencing of antibioticcontaminated river sediments reveals high levels of resistance and gene transfer elements*.

Larsson, J. & Kristiansson, E., 2016 *Understanding Promoting of Antibiotic Resistance in the Environment* Mistrapharma research programe 2008-2015 final report 2016.

Larsson, J. 2014 *Läkemedel i miljön Läkemedelsboken*.

Larsson, D.G.J. & Greko, C., 2014 *Bra läkemedel på fel plats kan påverka naturen och ge resistens*. Läkartidningen. 2014;111CPP3.

Larsson, J. 2012 *Utsläpp från läkemedelsindustri påverkar miljön*. Klink och vetenskap. Läkartidningen nr 14-15 2012 volym 109.

Lee J., Lee JO., Kim YM., Park C., Park KY 2017 *Performance and Fouling in Pre-Denitrification Membrane Bioreactors Treating High-Strength Wastewater from Food Waste Disposers*.

Livsmedelsverket, 2017 *Hormonstörande ämnen* 2017-09-20 [Tillgänglig: <https://www.livsmedelsverket.se/livsmedel-och-innehall/oonskade-amnen/hormonstoraende-amnen> 2017-12-28].

Magnusson, K. & Wahlberg, C. *Mikroskopiska skrappartiklar i vatten från avloppsreningsverk IVL nr 2208*. 2014.

McKinsey, 2009 *Charting Our Water Future* Economic frameworks to inform decisionmaking. 2030 Water Resource Group.

Muller, M., Combalbert, S., Delgenès, N., Bergheaud, V., Rocher, V., Benoît, P., Delgenès, J.-P., Patureau, D. & Hernandez-Raquet, G., 2010. Occurrence of estrogens in sewage sludge and their fate during plant-scale anaerobic digestion. *Chemosphere*. 81, 65–71.

Naturvårdsverket, 2008a *Effekter av miljögifter på däggdjur, fåglar och fiskar I akvatiska miljöer*. Rapport 5908. December 2008.

Naturvårdsverket, 2008b *Avloppsreningsverkens förmåga att ta hand om läkemedelsrester och andra farliga ämnen*. Rapport 5794. Februari 2008.

Naturvårdsverket, 2013 *Hållbar återföring av fosfor* ISBN 978-91-620-6580-5.

Naturvårdsverket, 2015 *Screening of Organic Pollutants in Sewage Sludge Amended Arable soils* 2015-11-24 National Environmental Monitoring Commissioned by the Swedish EPA.

Naturvårdsverket, 2017 *Mikroplaster: redovisning av regeringsuppdrag om källor till mikroplaster och förslag på åtgärder för minskad utsläpp i Sverige*. Rapport 6772 Juni 2017.

Naturvårdsverket, 2017 b *Perfluorerade ämnen i miljön 2017-02-13*.

Naturvårdsverket, 2013. *Hållbar återföring av fosfor – Naturvårdsverkets redovisning av ett uppdrag från regeringen*. (Rapportnummer 6580) 2018-01-17.

Nethercott, L. 2016 *Uppkomst av klororganiska föreningar vid rengöring av Membranbioreaktor VT 2016*, nr 2016:M8.

Nestor, L. 2013 *Penicillinets historia* [Tillgänglig: <https://penicillin.se/penicillinets-historia/> 2015-09-21]. 2018-02-04.

Nohrstedt, L. 2018 *Mer mikroplast från kläder än kranvatten* 2018-02-23 [Tillgänglig: <https://www.nyteknik.se/miljo/mer-mikroplast-fran-klader-an-kranvatten-6900541#conversion-1107372290>]. 2018-06-06.

Oaks, J.L., Gilbert, M., Virani, M.Z., Watson, R.T., Meteyer, C.U., Rideout, B.A., Shivaprasad, H.L., Ahmed, S., Chaudhry, M.J.I., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A. och Khan, A.A., 2004. *Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan*. *Nature* 427: 630–3.

Regeringskansliet, 2017 *remiss- förbud mot plastpartiklar i kosmetiska produkter som är avsedda att sköljas av 2017-01-16*.

Stockholm Vatten och Avfall, 2015 *fördjupning avloppsreningsprocess (2015-01-21)*.

Stockholm Vatten och Avfall, 2017 *Avfallsplan för Stockholm 2017-2020*.

Svenskt Vatten, 2017a *Läkemedel och vatten- Uppströmsarbete och reningsteknik vid kommunala reningsverk- från tablett till toalett 2017-04-27.*

Svenskt Vatten, 2017b *Aktivt uppströmsarbete med Revaq-certifiering 2017-11-13* [Tillgänglig : <http://www.svensktvatten.se/vattentjanster/avlopp-och-miljo/kretslopp-och-uppstomsarbete/revaq-certifiering/>] 2018-01-28.

Svenskt Vatten, 2016 *Mikroplast-källor och uppströmsarbete samt möjligheter till rening i kommunala reningsverk 2016-12-22.*

Svenskt Vatten, 2015 *Pfasa ut PFAS En rapport om högfluorerade ämnen i konsumentprodukter. Meddelande M 142 december 2015.*

Svenska Vatten Utveckling, 2014 *Nationell screening av perfluorerade föroreningar (PFAA) o dricksvatten. Rapport nr 2014-20 2018-01-17.*

SWECO, 2013 *Västerorts framtida avloppsvattenrening Delrapport 1-Reningsverk Stockholm 2013-08-16.*

Ternes, T.A., Krechel, P. och Mueller, J., 1999. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants –II. *Aerobic batch experiments with activated sludge*, Sci Total Environ.

Tezel, U., Guven, E., Erguder, T.H. och Demirer, G.N. 2001 *Sequential (anaerobic/aerobic) biological treatment of Dalaman SEKA Pulp and Paper Industry effluent*. Waste Management 21, 717-724.

Unger, M. 2018 *Bidrag till avancerad rening av avloppsvatten*. Havs och Vattenmyndigheten 2014-04-28. Tillgänglig [<https://www.havochvatten.se/hav/fiske--fritid/miljopaverkan/miljofarliga-amnen/lakemedel/avancerad-rening-av-lakemedel.html>] 2018-02-04

Wahlberg, C. 2016 *Organiska miljöföroreningar i avloppsvatten och slam från Henriksdal och Bromma*. Undersökningar 2014-2015. Diarienummer 15V1018.

Wahlberg, C., Björleinius, B., Paxéus, N., 2010 *Läkemedelsrester i Stockholms vattenmiljö*. Förekomst, förebyggande åtgärder och rening av avloppsvatten.

Westling, K., Sofia, L.A., Baresel, C., Royen, H., Ottosson, E., Bergström, R., Björk, A., Andersson, S., Dahlén, N., Lindblom, E., Laurell, C., 2016 *Pilotförsök med membranreaktor för avloppsvattenrening Delrapport 2- försöksår 2*. B2271 November, 2016.

Woldegiorgis, A., Green, J., Remberger, M., Kaj, L., Brorström-Lunden, E., Dye, C., Schlabach, M., 2007. *Results from the Swedish screening 2006 – Sub report 4: Pharmaceuticals*". IVL report B1751 2007.

12 Bilaga

Under *Bilaga* presenteras data från tidigare provtagningar för Henriksdals reningsverk som användes i detta projekt. Avsnittet inkluderar även detektionsgränser för samtliga läkemedel, antibiotika, hormoner och PFAS-ämnena i vatten och i slam och även massbalansberäkningar för några ämnena.

12.1 Data från tidigare provtagningar

Tabell 20: Data från tidigare provtagningsresultat av läkemedel för Henriksdals reningsverk i vatten (ng/l) (Wahlberg et al., 2010; Allard & Wahlberg 2017).

Läkemedel	IN 2009	UT 2009	Red % 2009	IN 2014	UT 2014	Red % 2014
Paracetamol	852000	220	99,9			76
Ibuprofen	8550	42	99,7	3550	7	99
Naproxen	3160	476	86	4950	85	98
Ketoprofen	1340	246	81	390	180	54
Amlodipin	14	6	58	<9,6	<9,6	
Atenolol	1470	699	55	795	210	74
Ranitidin	381	224	40	150	70	53
Sertralin	43	26	29	49	26	47
Fluoxetin	23	14	27	<6,4	9	
Diklofenak	384	288	20	540	520	22
Furosemid	1550	1320	10	1200	960	20
Propranolol	105	84	9	52	54	-5
Risperidon	<0,5	1,1		<19	<19	
Simvastatin	<10-<150	<10-<150		225	<15	93
Warfarin	11	8	28	<14	<14	
Ramipril	20	19	-4			
Oxazepam	338	324	-6	160	260	-63
Terbutalin	21	17	-6	14,7	<8,2	44
Citalopram	207	196	-14	240	200	17
Metoprolol	825	1161	-41	910	900	1
Hydroklorotiazid	485	768	-116	2500	1300	48
Bisoprolol				67	58	14
Karbamazepin	300	373	7	250	220	12

Tabell 21: Data från tidigare provtagningsresultat av läkemedel för Henriksdals reningsverk i avloppsslam (mg/kg TS). Resultat är endast ett utdrag för jämförelse.

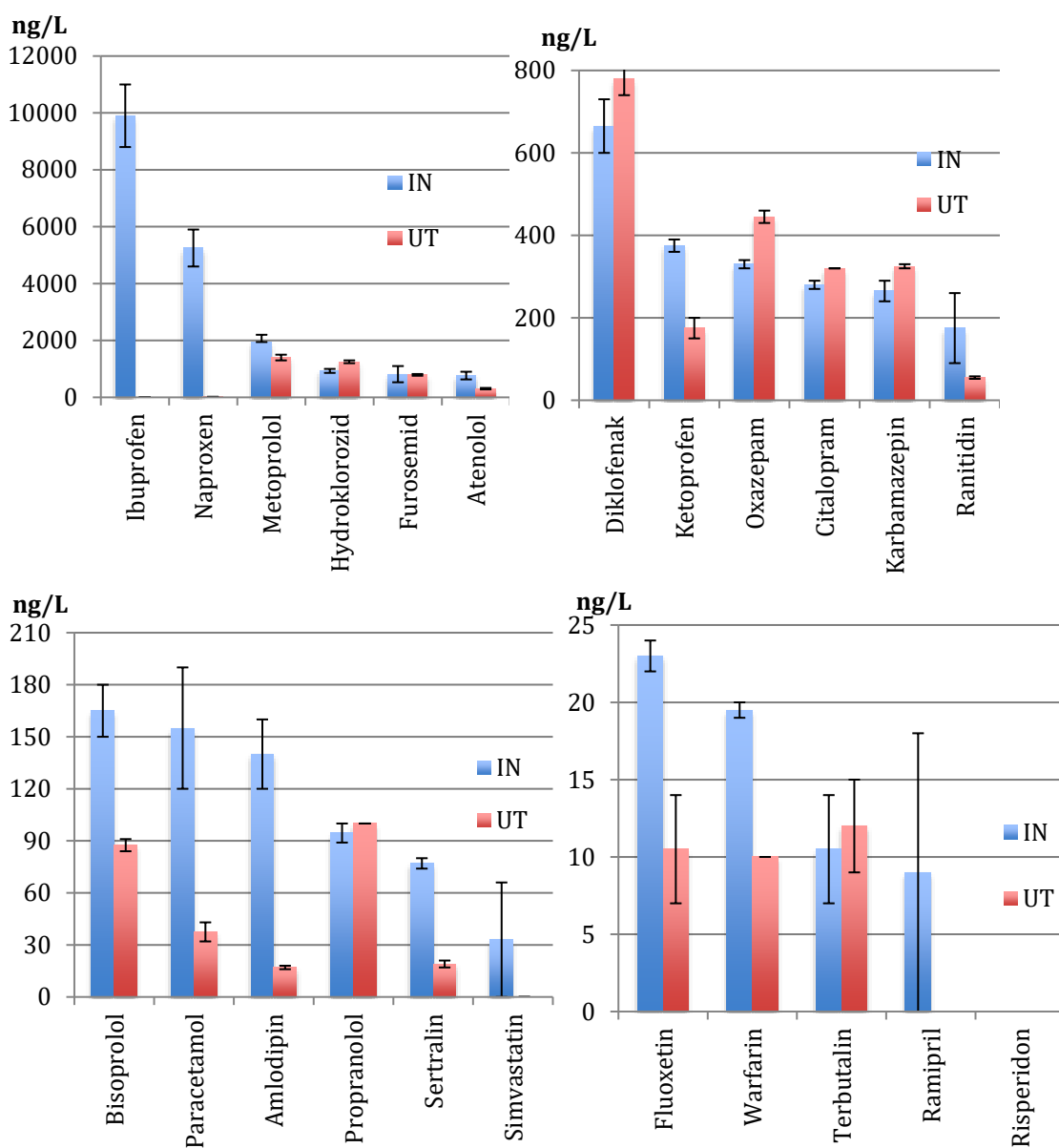
Läkemedel	Undersökningar 2009	Undersökningar 2014
Citalopram	0,75	0,34
Sertralin	0,61	0,16
Metoprolol	0,32	0,24
Ibuprofen	0,3	0,18
Paracetamol	0,25	0,01
Karbamazepin	0,16	0,07
Propranolol	0,15	0,05
Fluoxetin	0,11	0,03
Ranitidin	0,075	0,005
Diklofenak	0,059	0,01
Amlodipin	0,028	
Oxazepam	0,023	0,005

Tabell 22: Data över antibiotika i RS från tidigare provtagningar för Henriksdals reningsverk (mg/kg TS)

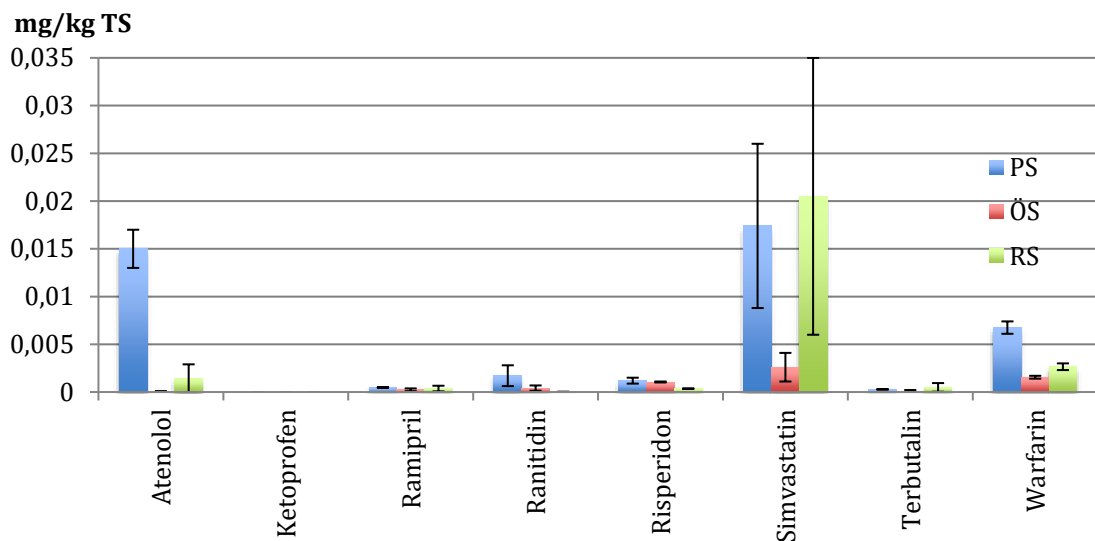
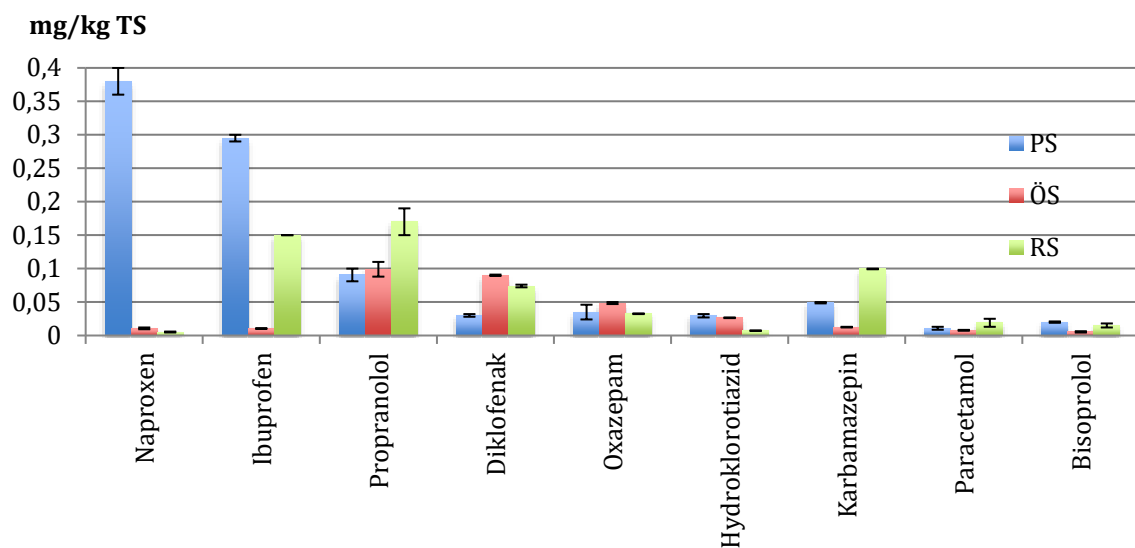
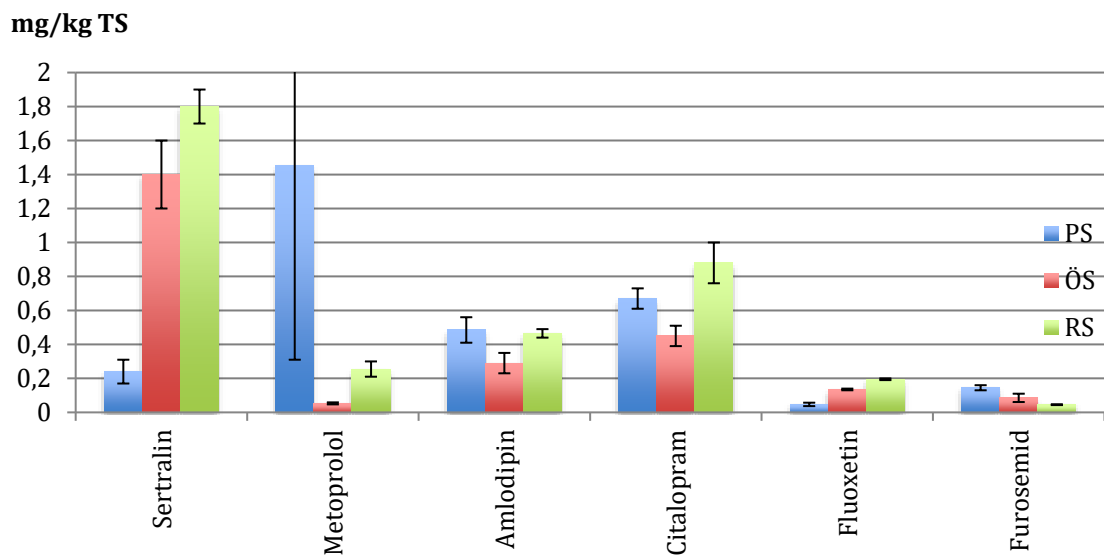
Antibiotika	Undersökningar 2009	Undersökningar 2014
Ciprofloxacin	3,5	1,2
Tetracyklin	2,7	0,05
Norfloxacin	0,45	0,01

12.2 Variation i data för de två veckoproverna i projektet

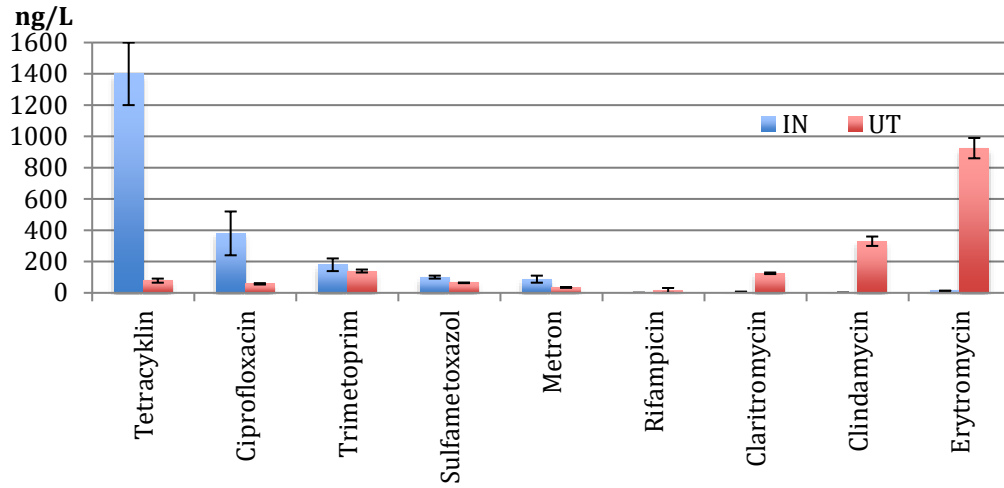
Nedan i figur 14 presenteras variationen mellan de två veckoproverna för mikroföroreningar i MBR-processen från tabell 7.



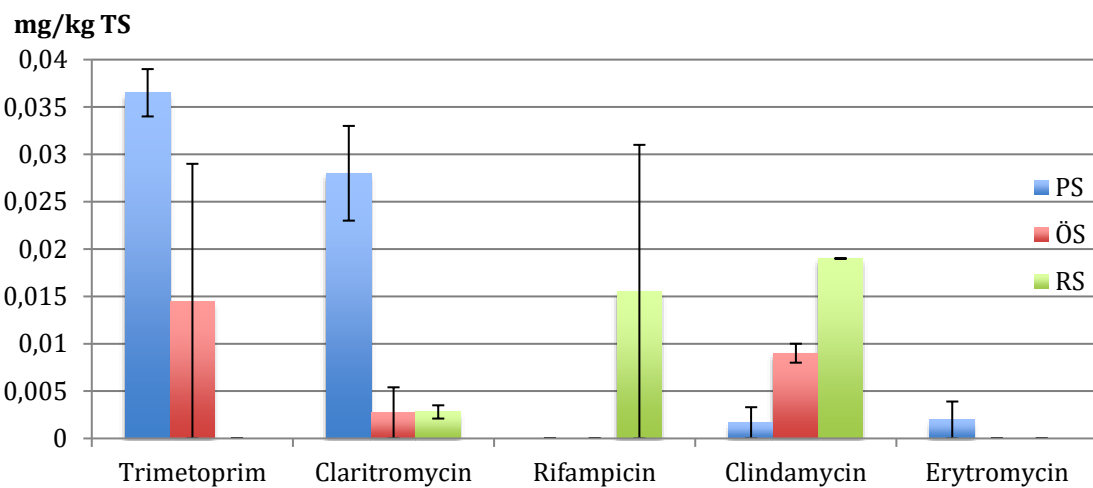
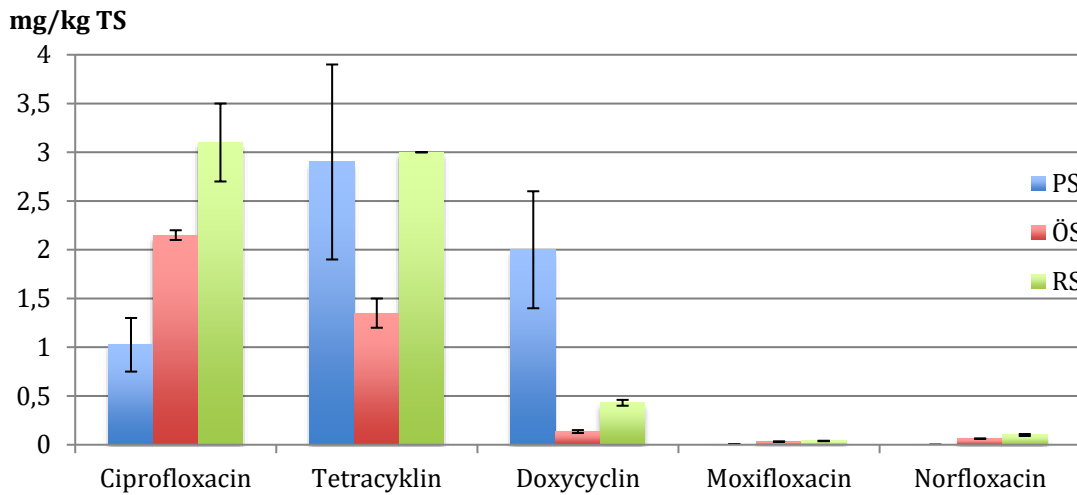
Figur 14: Medelhalten läkemedelsrester i IN och UT för MBR-processen från de två veckoproverna i tabell 7. Feltaplarna i figuren visar skillnaden mellan max och min-värdet från de två veckoprover. Y-axeln anger halten i ng/l.



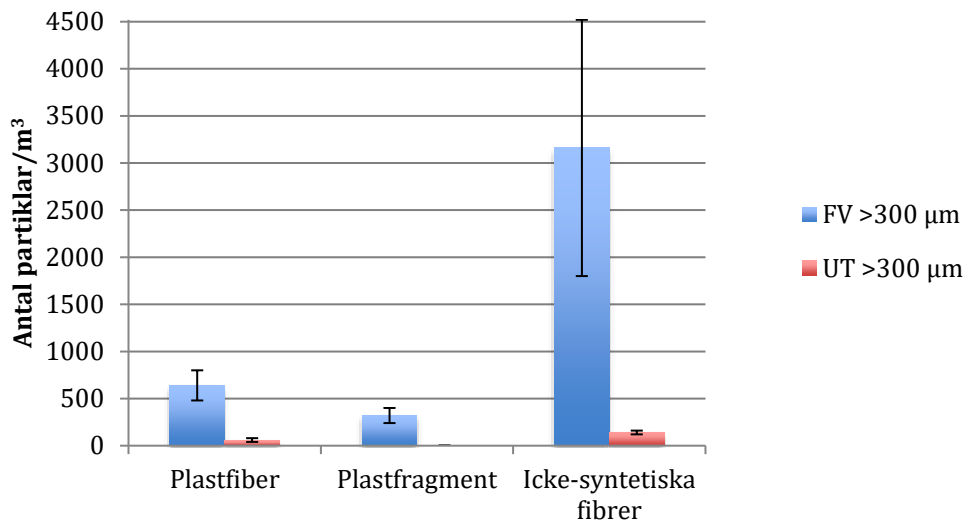
Figur 15: Analysresultat för halten läkemedel som återfinns i PS, ÖS och RS från MBR-processen. Feltaplarna i figuren visar skillnaden mellan max och min-värdet för de två veckoproverna i varje provpunkt i tabell 8. Y-axeln indikerar halten läkemedel (mg/kg TS).



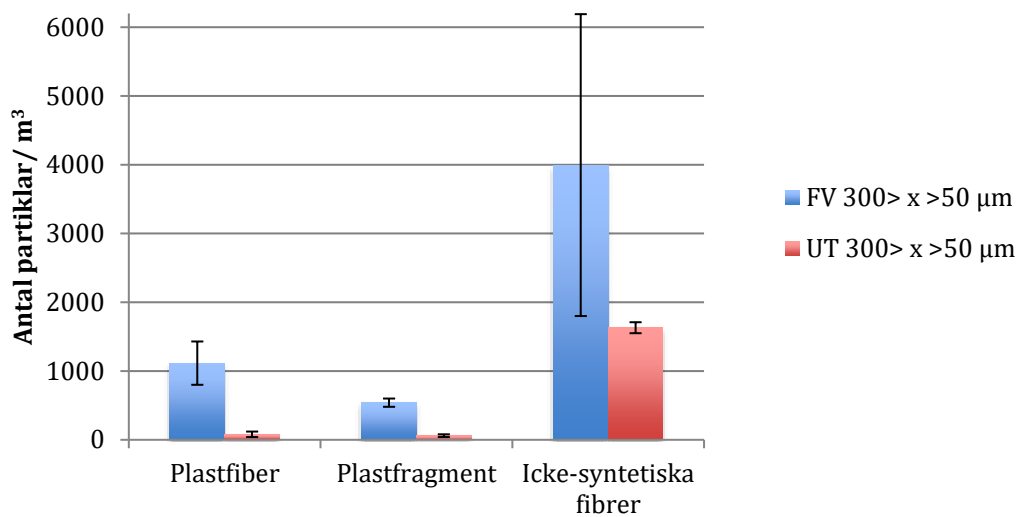
Figur 16: Analysresultat över medelhalten antibiotikum i IN och UT från tabell 10. Felstaplarna anger skillnaden mellan max och min-värdet för de två veckoproverna.



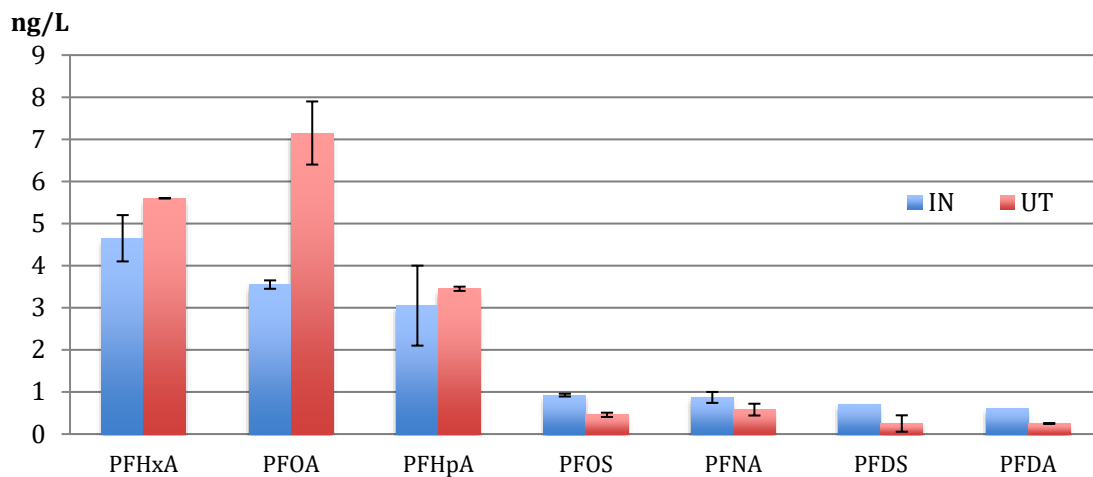
Figur 17: Analysresultat över halten antibiotikum som återfanns i PS, ÖS och RS från tabell 11. Figuren illustrerar medelvärdet av de två veckoproverna med variation mellan max och min-värdet. Y-axeln indikerar halten antibiotikum i mg/kg TS



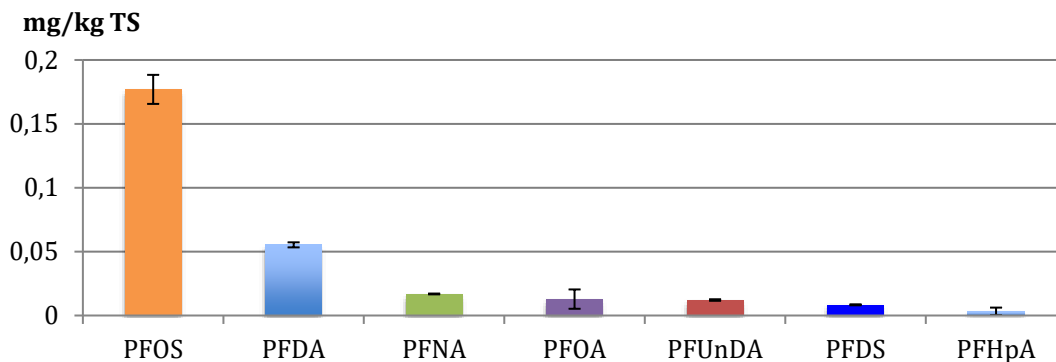
Figur 18: Antal mikrokräpppartiklar/m³ >300 μm som återfanns i FV och UT. Figuren illustrerar medelvärdet av de två stickproven med variation mellan max och min-värdet från tabell 14. Y-axeln indikerar halten partiklar/m³.



Figur 19: Antal mikrokräpppartiklar/m³ av storleksintervallet större än 50 men mindre än 300 μm som detekterades i FV och UT. Figuren illustrerar medelvärdet av två stickprover med variation mellan max och min-värdet från tabell 15. Y-axeln indikerar halten partiklar/m³.

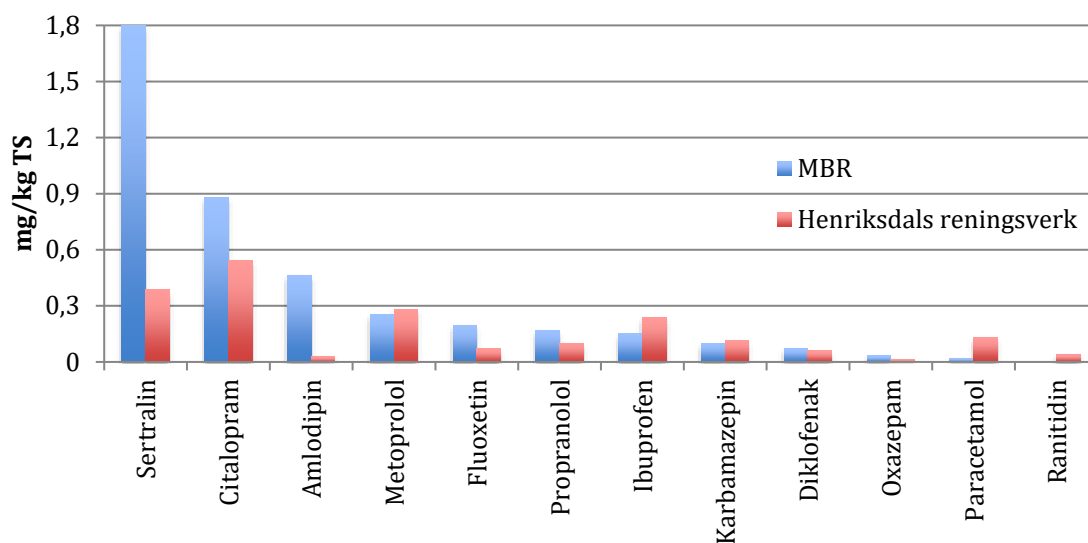


Figur 20: Analysresultat över halten PFAS-ämnen i IN och UT från tabell 16. Resultaten är medelvärde av två veckoprover med variation mellan max och min-värdet. Y-axeln indikerar halten i ng/l.

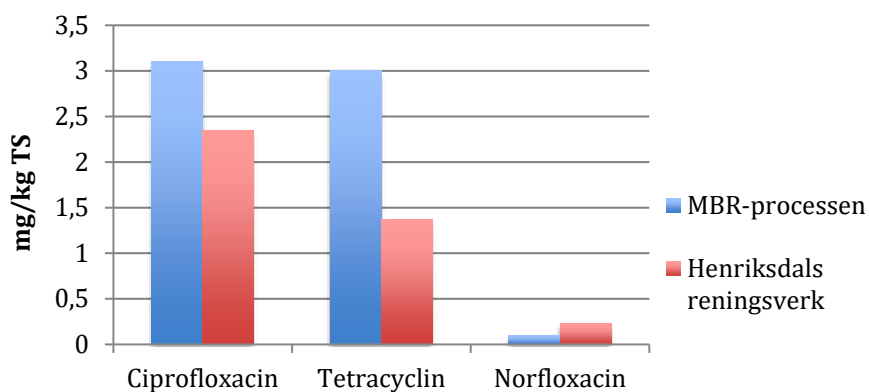


Figur 21: Halten PFAS-ämnen i RS från MBR-processen. Medelvärdet gäller två veckoprover med variation mellan max och min-värdet från tabell 17. Y-axeln visar halten i mg/kg TS.

12.3 Skillnaden för några ämnen i MBR-processen och Henriksdals reningsverk



Figur 22: Figuren visar skillnaden för några läkemedel som fanna i RS från MBR-processen och Henriksdals reningsverk. Data är från tabell 8 och tabell 21.



Figur 23: Halten antibiotika återfunnen i rötat slam från MBR-processen (tabell 11) och Henriksdals reningsverk (tabell 22), (Wahlberg et al., 2010).

12.4 Lägsta detektionsgränsen

Nedan presenteras detektionsgränsen för de olika substanser som har analyserats i det här projektet i avloppsvatten och avloppsslam.

Tabell 23: Lägsta detektionsgränsen (LOD) för samtliga analyserade läkemedel i avloppsvatten och i avloppsslam

Läkemedel	LOD i vatten (ng/l)	LOD i slam (ng/g)
Amlodipin	2,5	1,0
Atenolol	6,5	2,6
Bisoprolol	0,17	0,5
Koffein	36	14,4
Karbamazepin	16	6,3
Citalopram	2,8	1,1
Diklofenak	3,8	0,25
Fluoxetin	0,6	0,25
Furosemid	24	9,6
Hydroklorotiazid	0,58	0,23
Ibuprofen	0,28	0,1
Ketoprofen	13	5,2
Metoprolol	1,8	0,72
Naproxen	0,43	0,17
Oxazepam	3,4	1,4
Paracetamol	4,4	1,7
Propranolol	0,11	0,5
Ramipril	1,3	0,52
Ranitidin	2,2	0,88
Risperidon	2,0	0,81
Sertralin	0,49	0,2
Simvastatin	18	7,2
Terbutalin	0,47	0,19
Warfarin	0,55	0,22

Tabell 24: Lägsta detektionsgränsen (LOD) för samtliga analyserade hormoner i avloppsvatten och i avloppsslam

Hormoner	LOD i avloppsvatten (ng/l)	LOD i avloppsslam (ng/g)
Estron	0,10	1,6
Estradiol	0,15	1,0
Etinylestradiol	0,050	1,0

Tabell 25: Lägsta detektionsgränsen (LOD) för samtliga analyserade antibiotikum i avloppsvatten och i avloppsslam

Antibiotika	LOD i avloppsvatten (ng/l)	LOD i avloppsslam (ng/g)
Benzylpenicillin	0,58	0,50
Fusidinsyra	0,50	0,50
Rifampicin	0,50	0,50
Sulfametoxazol	1,3	0,50
Ciprofloxacin	10	2,0
Doxycyclin	6,5	1,3
Moxifloxacin	2,5	0,50
Norfloxacin	0,50	0,50
Tetracyklin	36	7,1
Clarithromycin	16	3,1
Clindamycin	2,8	0,55
Erytromyin	1,8	0,50
Linzolid	0,62	0,50
Metron	13	2,6
Trimetoprim	2,3	0,50

Tabell 26: Lägsta detektionsgränsen (LOD) för samtliga PFAS-ämnen i avloppsvatten och i avloppsslam

PFAS-ämne	LOD i vatten (ng/l)	LOD i slam (ng/g)
PFBS	0,03	0,06
PFHxS	0,1	0,03
PFOS	0,3	0,01
PFDS	0,3	0,01
PFOSA	0,006	0,02
6:2 FTS	0,5	0,5
PFBA	0,5	0,06
PFPeA	0,6	0,03
PFHxA	0,2	0,04
PFHpA	0,5	0,03
PFOA	0,2	0,03
PFNA	0,1	0,01
PFDA	0,1	0,01
PFUnDA	0,1	0,005

12.5 Parametrar för MBR-processen

Nedan följer data för MBR-processen under de två veckoproverna provtagningen pågick.

Tabell 27: Torrsubstanshalten (TS) för slamprovpunkterna primärsslam (PS), överskottsslam (ÖS) och rötat slam (RS) för de två veckoproverna i %.

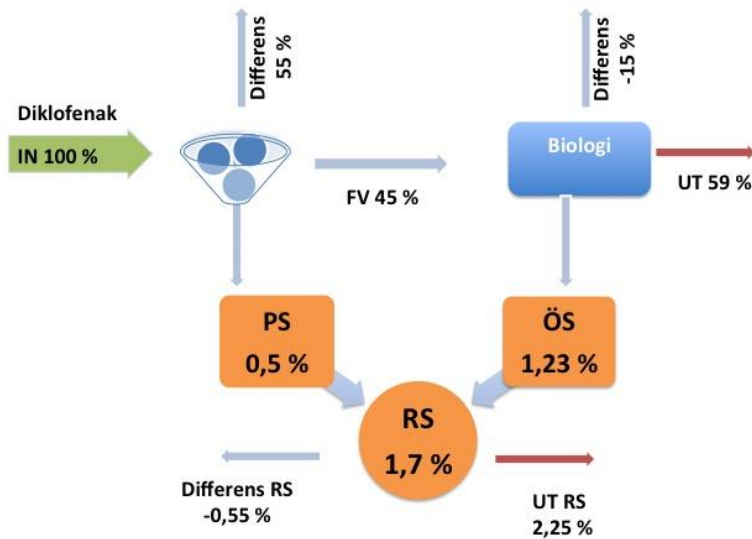
TS halt	V42	V43
PS	3,65	3,53
ÖS	1,18	1,18
RS	6,64	8,33

Tabell 28: Flödesvolymerna till MBR-processen och slamvolymerna in till rötning.

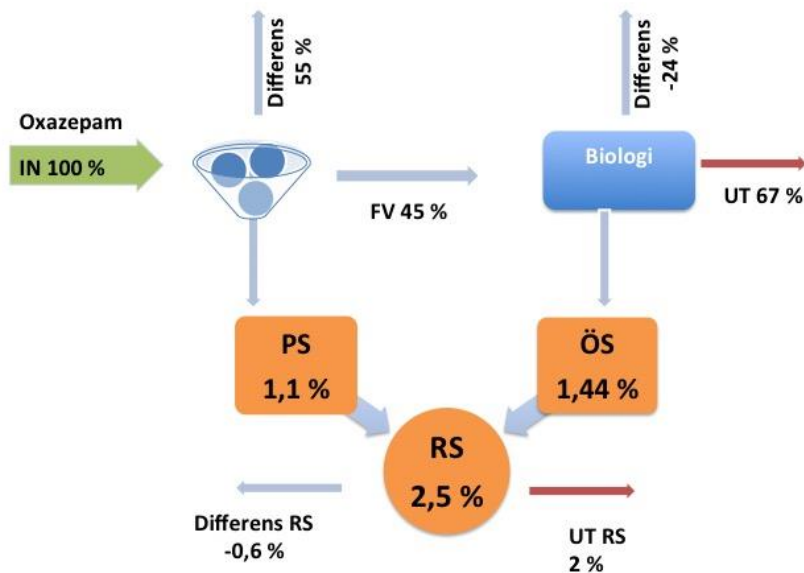
Flöde	Enhet	V42	V43
IN	m^3/h	4,12	4,36
RS	l/h	19,1	24,2

12.6 Massbalansberäkningar

Nedan följer några massbalansberäkningar som har beräknats för läkemedlen diklofenak och oxazepam, där båda visade på sämre reduktion genom MBR-processen.



Figur 24: Massbalansberäkning för läkemedlet diklofenak



Figur 25: Massbalansberäkning för läkemedlet oxazepam