

Behandlingsvåtmarkers reningseffekt på aktiva läkemedelssubstanser under vinterförhållanden

En studie av fyra svenska våtmarker för
avloppsrening

Maria Näslund

Referat

Behandlingsvåtmarkers reningseffekt på aktiva läkemedelssubstanser under vinterförhållanden - en studie av fyra svenska våtmarker för avloppsrening

Maria Näslund

Läkemedelsrester som återfinns i marina miljöer är ett växande problem, då de kan skada djur- och växtliv. Ett av problemen är ineffektiva reningstekniker för läkemedelsrester vid avloppsreningsverken. I detta examensarbete studerades fyra svenska behandlingsvåtmarker för avloppsvatten och deras reningseffekt på flertalet läkemedelssubstanser. De fyra behandlingsvåtmarkerna var de i Oxelösund, Trosa, Nynäshamn och Eskilstuna. Både ekotoxikologiska tester och kemiska analyser gjordes. De ekotoxikologiska testerna utfördes på kräftdjuret *Nitocra spinipes* och makroalgen *Ceramium tenuicorne*, men resultaten var inte entydiga och kunde inte kopplas till de kemiska resultaten. Resultaten av de kemiska analyserna visade att 50-70 % av de påträffade substanserna reducerades i någon utsträckning i samtliga våtmarker, varav cirka 15 % reducerades nästan helt. Nynäshamns våtmark och Oxelösunds våtmark hade lite bättre rening än Trosas våtmark och Eskilstunas våtmarker. I inkommande vatten till våtmarkerna var de dominerande substanserna i princip desamma, däremot varierade reningen både mellan olika substanserna och mellan våtmarkerna. De substanser som renades bäst var till stor del desamma i Nynäshamns våtmark och i Oxelösunds våtmark, vilket tyder på att det är samma reningsprocesser som dominerar i dem. Förklaring till att de också hade bäst rening finns troligen i det faktum att de, vid provtagningen, uppvisade bäst biologisk aktivitet framförallt med avseende på kväveomvandling. Då provtagningen är utförd under kalla vinterförhållanden med tidvis syrebrist är det troligt att bättre rening skulle erhållas vid varmare förhållanden.

Nyckelord: behandlingsvåtmark, läkemedel, avloppsrening, reningsgrad, ekotoxikologiska tester, *Nitocra spinipes*, *Ceramium tenuicorne*

Abstract

Removal efficiency of pharmaceuticals in treatment wetlands during winter conditions- a study of four Swedish wetlands for waste water treatment

Maria Näslund

Pharmaceuticals that are found in marine ecosystems are a threatening environmental concern, which is known to harm both animal and plant life. One of the reasons for this problem is that the waste water treatment techniques are not optimized to clear waste water from its pharmaceuticals contain. In this master thesis four Swedish treatment wetlands were studied, and their ability to reduce numerous pharmaceuticals in waste water. The four treatment wetlands that were studied were those in Oxelösund, Trosa, Nynäshamn and Eskilstuna. Two ecotoxicological tests and chemical analysis were used. The ecotoxicological tests were performed on the copepod *Nitocra spinipes* and macro algae *Ceramium tenuicorne*, but the results were ambiguous and could not be related to the chemical analysis. The result from the chemical analysis showed that 50-70 % of the substances were reduced to some degree, and of which 15 % were almost completely reduced. In Nynäshamn's wetland and Oxelösund's wetland the pharmaceutical treatment were more efficient than in Trosa's wetland and Eskilstuna's wetland. This was probably due to the, at the time, more efficient biological activity. The pharmaceuticals that dominated the incoming waters to all the wetlands were more or less the same. On the contrary, substances were reduced to different degrees in the four wetlands. However, the reduction patterns for both Nynäshamn and Oxelösund were similar, which suggest that the same processes dominated in both wetlands. As the study was performed in cold winter conditions with bad oxygen supply it is likely that greater reduction would be obtained in warmer conditions.

Keywords: treatment wetland, pharmaceuticals, sewage treatment, degree of treatment, ecotoxicological tests, *Nitocra spinipes*, *Ceramium tenuicorne*

Förord

Detta examensarbete är avslutningen på civilingenjörutbildningen i Miljö- och vattenteknik vid Uppsala Universitet och omfattar 30 hp. Arbetet har utförts på uppdrag av WRS Uppsala AB och har genomförts i samarbete med Stockholms Universitet.

Jag vill rikta ett stort tack till min ämnesgranskare Magnus Breitholtz, Institutionen för tillämpad miljövetenskap, Stockholms Universitet, för att du gjorde arbetet möjligt och svarade på mina funderingar. Samtidigt vill jag passa på att tacka Margareta Linde, Sara Furuhausen och Karin Ek för all hjälp med de ekotoxikologiska testerna och Jerker Fick vid Umeå Universitet för de kemiska analyserna.

Tack också till Oxelösund, Trosa, Nynäshamn och Eskilstuna kommun för ert finansiella stöd, och till all personal som svarat på mina frågor och hjälpt till vid provtagningen. För tillåtelsen att använda figur 2 vill jag tacka Jan Vymazal. Sist, men inte minst, vill jag också tacka min handledare på WRS, Daniel Stråe, för alla idéer och allt stöd. Tack för att ni kom på idén till ett roligt och intressant examensarbete.

Uppsala, 2010

Maria Näslund

Populärvetenskaplig sammanfattning

Användningen av läkemedel har stadigt ökat de senaste decennierna, och från åttiotalet fram till idag har försäljningen nästan dubblats. Läkemedelsprodukter innehåller flertalet ämnen, men oftast bara en eller två biologiskt aktiva substanser. På den svenska marknaden finns det i dagsläget cirka 1 200 aktiva substanser, av vilka det under 2007 såldes mer än 1 000 ton.

Läkemedel är designade för att vara biologiskt aktiva och inte alltför lättnedbrytbara. Under senare år har det visat sig att rester från läkemedel efter att ha utsöndrats från oss människor kan spridas via våra avloppsledningssystem och reningsverk till vattendrag där de hotar att påverka djur och växter. Det finns ännu inte mycket kunskap om hur olika läkemedelsrester påverkar ekosystemet, men ett antal skador på djurlivet har dokumenterats. Effekter har bara börjat dokumenteras och det finns risk att fler skador upptäcks i framtiden.

Avloppsreningsverk är konstruerade för att rena avloppsvatten från merparten av organiska ämnen, näringsämnen och smittoämnen innan vattnet släpps ut till mottagande vattendrag. De flesta läkemedel hamnar förr eller senare i avloppsreningsverken. Emellertid fungerar reningen inte effektivt på alla läkemedelssubstanser och kompletterande kostnadseffektiva reningssteg behöver undersökas. Behandlingsvåtmarker kan potentiellt vara ett sådant alternativ.

Behandlingsvåtmarker finns på flera platser i landet och efterbehandlar avloppsvatten från reningsverk och ökar reduktionen av kväve, fosfor och organiska föreningar. De utgörs av dammar och översilningsytor. Flera mekanismer och egenskaper bidrar till att rena vattnet i behandlingsvåtmarkerna. Den biologiska nedbrytningen är den viktigaste och omvandlar flertalet substanser (t.ex. kväveföreningar). Den biologiska nedbrytningen stimuleras av högre temperatur och är generellt bättre i syrerika förhållanden. Växterna i våtmarkerna är också viktiga för nedbrytningen eftersom de utgör viktiga kontaktytor mellan mikroorganismerna och föreningarna, och fungerar som kolkälla. Föreningar kan också avskiljas från vattnet i våtmarken via sorption, vilket innebär att det lösta ämnet fastnar på sedimentytor. Sedimentation är också en viktig mekanism för avskiljning, vilket gynnas av fällningskemikalierna från avloppsreningsverket. UV-bestrålning är ytterligare en mekanism som kan bryta ner föreningarna i ytvattnet. Det finns dock inte många studier på hur läkemedelsrester påverkas av behandlingsvåtmarker.

Fyra kommuner som har behandlingsvåtmarker för avloppsvatten är Oxelösund, Trosa, Nynäshamn och Eskilstuna. I denna studie har dessa våtmarkers reningspotential på ett stort antal läkemedelsrester studerats.

Inkommande och utgående vattenprover från våtmarkerna insamlades under vinterförhållanden. Våtmarkernas reningsstatus bedömdes efter deras effektivitet att avskilja och reducera kväve, ammoniumkväve, BOD och fosfor samt innehåll av syrgas vid provtagningstillfället.

TVå ekotoxikologiska tester utfördes; larvutvecklingstest på kräftdjuret *Nitocra spinipes* och tillväxthämningstest på makroalgen *Ceramium tenuicorne*. Resultaten visade att vattenkvalitén ur ett ekotoxikologiskt perspektiv inte förändras nämnvärt för Oxelösunds våtmark. Däremot indikerar resultaten på att vattnet i Trosas våtmark, under provtagningsperioden, blev giftigare för de båda testade organismerna. Resultaten från Eskilstunas våtmark antyder också att vattnet blev giftigare. I Nynäshamns våtmark däremot blev vattnet mindre giftigt. Giftigheten i våtmarkerna är sannolikt ett resultat av för höga ammoniumhalter i vattnet och kan därmed inte kopplas till läkemedelsresultaten.

De kemiska läkemedelsanalyserna gjordes vid Umeå Universitet. Inkommande till samtliga våtmarkerna var de dominerande substanserna i princip den samma. Metoprolol, ibuprofen, ketoprofen, sotalol, och atenolol var de som fanns i högst koncentration. De är substanser med smärt- och inflammationshämmande egenskaper eller betablockare för hjärtsjukdomar och detekterades i några µg/l.

Analyserna av läkemedelssubstanser visar att cirka 50- 70 % av substanserna reducerades i någon mån i våtmarkerna varav en mindre andel (ca 15 %) nästan helt försvann. I Nynäshamns våtmark och i Oxelösunds våtmark var reningseffekten för läkemedelssubstanser bättre än i Eskilstunas våtmark i och Trosa våtmark, vilket mest troligen beror på att den biologiska aktiviteten var högre i dessa. Det finnas potential för betydligt större reduktion under den varmare årstiden då den biologiska aktiviteten ökar.

Behandlingsvåtmarker kanske inte kan konkurrera med andra reningstekniker såsom aktivt kol och ozon ur reningssynpunkt, men tekniken kan ändå vara ett alternativ då man väger in andra aspekter som ytterligare kväve- och fosforrening och låga kostnader.

Förklaringar och beteckningar

Aktiv substans	Substans i läkemedel som är biologiskt aktiv.
ARV	Avloppsreningsverk.
Betablockare	Läkemedel som verkar genom att blockera hormonreceptorer
BOD	Biokemisk syreförbrukning. Ett mått på innehållet av lättnedbrytbara organiska föreningar. I denna rapport används BOD ₇ , vilket är den biokemiska syreförbrukningen i vatten instängd i en behållare under 7 dagar.
Copepodit	Juvenilt stadium ("tonårsstadium").
EC₅₀	Effektkoncentration. Den koncentration som medför sökt effekt hos 50 % av testorganismerna.
FASS	Bok och hemsida med detaljerad information om alla i Sverige godkända läkemedel.
Gamofyt	En växts sexuellt reproducerade livsfas som bara innehåller en enkel uppsättning kromosomer.
Hjälpämne	Ämnen som underlättar intag, identifiering och tillverkning av läkemedel. Kan också styra upplösningshastighet och frisättningsstillfälle (Läkemedelsverket, 2004).
K_{ow}	Fördelningskonstanten mellan oktanol och vatten. Beror på ämnets fettlöslighet.
LC₅₀	Dödlig (lethal) koncentration. Den koncentration som orsakar 50 % dödlighet bland testorganismerna.
LDR	Larval development ratio. Larvutvecklingshastighet för <i>N. spinipes</i> .
LOEC	Lägsta observerade effektkoncentration. Den lägsta koncentration i testet som ger en statistiskt signifikant effekt. Beror på testutformningen eftersom det i testet bara är utvalda koncentrationer som observeras.
Makrolider	Typ av antibiotika. Används mot bakterier som t.ex. streptokocker och stafylokocker.
Metabolit	Resultatet av en strukturell förändring av en substans i kroppen.
Metamorfos	Förändring av kroppsform.

Nauplie	Larvstadie.
NH₄⁺	Den kemiska beteckningen på kväveföreningen ammonium.
p.e.	Personekvivalent. Enhet avsedd att motsvara en representativ mängd fekalier och urin som en person ger upphov till per dag. Definieras i regel som 70 g BOD ₇ per person och dygn.
Ppt	Parts per trillion. Biljondel.
Recipient	Vattendrag som är mottagare av restprodukter t.ex. av avloppsvatten.
RSD	Relativ standardavvikelse
SBR	Satsvis biologisk rening.
Sorption	Innefattar både adsorption och absorption. I denna rapport motsvarar det framförallt adsorption dvs. en reaktion där ett löst ämne binder till en fast yta.
Tot-N	Totalkväve. Halten av samtliga kväveföreningar i vattnet.
Tot-P	Totalfosfor. Halten av samtliga fosforföreningar i vattnet.
Östrogen	Grupp av kvinnliga könshormoner. Det finns tre naturliga och flera syntetiska.
Översilningsyta	En flack, ofta gräsbevuxen, sluttande yta som vattnet rinner över. Gynnar syrgaskrävande processer och mekanisk filtrering.

Aktiva läkemedelssubstanser

(Källor: Fass.se, Läkemedelsverket, 2004).

Diazepam	Kan användas vid epileptiska kramper, ångest eller upprördhet och som lugnande vid mindre operationer. Finns bland annat i Valium.
Diklofenak	Aktiv substans i bland annat Voltaren. Dämpar inflammation, lindrar smärta och sänker feber. Används bland annat för att behandla svullnad och smärta i samband med reumatiska sjukdomar. Försåld mängd i Sverige 3960 kg (2002).
Etinylöstradiol	Den aktiva substansen i många preventivmedel. Syntetiskt östrogen (hormon). Försåld mängd i Sverige 6,4 kg (2002).
Ibuprofen	Aktiv substans i bland annat Ipren. Lindrar smärta, dämpar inflammationer och feber samt minskar stelhet. Kan också behandla ledgångsreumatism, artros och gikt. Försåld mängd i Sverige 68 200 kg (2002).
Karbamazepin	Används mot epilepsi, alkoholabstinens och vissa former av ADHD.
Levonorgestrel	Syntetiskt hormon. Används i preventivmedel.
Metoprolol	Betablockare, som bland annat används mot högt blodtryck och hjärtklappningar.
Naproxen	Smärtstillande, inflammationsdämpande och febernedsättande.
Oxazepam	Aktiv substans i bland annat Sobril. Lugnande medel mot bland annat sömnproblem, ångsla och ångest. Försåld mängd i Sverige 642 kg (2002). Nedbrytningsprodukt av diazepam.

Innehållsförteckning

Referat	i
Abstract.....	ii
Förord	iii
Populärvetenskaplig sammanfattning.....	iv
Förklaringar och beteckningar.....	vi
Aktiva läkemedelssubstanser.....	viii
1. Inledning.....	1
1.1 Utförande	2
1.2 Avgränsning	2
2. Bakgrund	2
2.1 Läkemedel och deras väg till vattenmiljöerna.....	2
2.2 Effekter på vattenmiljön	3
2.3 Läkemedels fysikaliska och kemiska egenskaper	4
2.4 Avloppsreningsverkens förmåga att avskilja läkemedelsrester.....	4
2.5 Olika reningsteknikers förmåga att avskilja läkemedelsrester	5
2.6 Behandlingsvåtmarkers egenskaper och reningsprocesser.....	5
2.7 Jämförelse mellan olika typer av behandlingsvåtmarker	7
2.8 Tidigare studier av våtmarkers reningsförmåga av läkemedelsrester	9
3. Metod.....	10
3.1 Beskrivning av våtmarkerna.....	10
3.1.1 Oxelösund	10
3.1.2 Trosa	13
3.1.3 Nynäshamn	15
3.1.4 Eskilstuna	17
3.2 Skillnader och likheter mellan våtmarkerna.....	19
3.2.1 Utformning, yta och uppehållstid	19
3.2.2 Flöde och belastning	19
3.2.3 Reduktion	20
3.3 Provtagning.....	21
3.4 Analysmetoder.....	22
3.4.1 Larvutvecklingstest med <i>Nitocra spinipes</i> subkronisk toxicitet.....	22
3.4.2 Tillväxthämningstest med makroalgen <i>Ceramium tenuicorne</i>	24

3.4.3	<i>Kemiska analyser av aktiva läkemedelssubstanser</i>	25
3.4.4	<i>Oorganiska analyser</i>	25
4.	Resultat	26
4.1	Allmänna egenskaper vid provtagning	26
4.2	Ekotoxikologiska tester	28
4.2.1	<i>Larvutvecklingstest med Nitocra spinipes subkronisk toxicitet</i>	28
4.2.2	<i>Tillväxthämningstest med makroalgen Ceramium tenuicorne</i>	31
4.3	Aktiva läkemedelssubstanser.....	32
4.4	Oorganiska ämnen	35
5.	Diskussion	35
5.1	Ekotoxikologi	35
5.2	Aktiva läkemedelssubstanser.....	38
6.	Slutsatser.....	40
7.	Referenser.....	41
	Muntliga referenser.....	44
Appendix	45
A.1	Beräkningar	45
A.2	Resultat	46
A.2.1	<i>Ekotoxikologiska tester</i>	46
A.2.2	<i>Aktiva läkemedelssubstanser</i>	49

1. Inledning

Under de senaste åren har problematiken med läkemedelsrester i vattenmiljöer och dricksvatten uppmärksammats allt mer i dagspressen och forskarvärlden (Weigel *m.fl.*, 2004; Apoteket, 2005; Apoteket *m.fl.*, 2009). Orsaken till uppmärksamheten är en oro över att läkemedelsresterna ska orsaka skador på ekosystem och människor. I svenska dricksvatten tycks dock koncentrationerna av enskilda läkemedelssubstanser inte vara i sådana nivåer att de riskerar att påverka människor. Det skulle krävas att man drack flera tusen liter vatten om dagen för att uppnå en effekt (Naturvårdsverket, 2008). Däremot finns det studier som visar att flera vattenlevande organismer påverkas av substanserna. Till exempel har fisk blivit tvekönade av östrogener, men också skador på andra organismer på grund av läkemedelssubstanser har dokumenterats (Naturvårdsverket, 2008; Kidd *m.fl.*, 2007). Generellt sett finns det dock bristfällig kunskap om läkemedelseffekter i miljön (Fent *m.fl.*, 2006; Wahlberg *m.fl.*, 2010).

För att få en bättre bild av problemet och statusen i Sverige gav Naturvårdsverket Svenska miljöinstitutet (IVL) i uppdrag att genomföra nationella screeningar av förekomsten av olika läkemedelssubstanser i svenska vatten (Woldegiorgis *m.fl.*, 2007; Andersson *m.fl.*, 2006). Även Stockholms Läns Landsting och Stockholm Vatten har under flera år arbetat med frågan, inte minst i projektet *Läkemedel i avloppsvatten*, vilket bland annat syftade till att utvärdera olika kompletterande avloppsreningstekniker för effektivare rening av läkemedelsrester (Wahlberg *m.fl.*, 2010; Björnlenius *m.fl.*, 2009; Alsberg *m.fl.*, 2009).

Det är möjligt att de skador på djurlivet som har upptäckts bara är toppen på isberget och att ytterligare fall kommer att upptäckas i framtiden. För att skydda de akvatiska ekosystemen är det därför viktigt att halterna av läkemedelsrester i vatten minskar. Det arbetet kan göras i flera led, vid exempelvis tillverkning, förskrivning och användning, men också genom att förbättra reningseffekten vid avloppsreningssystemen. Eftersom ett kompletterande reningsteg kan förväntas bli kostsamt är det viktigt att utreda alla intressanta alternativ som finns. Ett sådant alternativ skulle kunna vara så kallade behandlingsvåtmarker. I IVL:s undersökning (Woldegiorgis *m.fl.*, 2007; Andersson *m.fl.*, 2006) togs ett fåtal prover på inkommande och utgående avloppsvatten från behandlingsvåtmarker, vilka visade på att det finns en potential då flertalet substanser reducerades i våtmarken. Dock är kunskapen kring våtmarkers reningspotential beträffande läkemedelsrester fortfarande mycket liten.

Detta examensarbete har syftat till att öka kunskapen om våtmarkers reningseffekt på läkemedelssubstanser och mer specifikt att analysera vattenprover som visar på fyra behandlingsvåtmarkers reningseffekt. För att ge en så komplett bild som möjligt inom ramen för examensarbetet utfördes omfattande kemiska analyser och två ekotoxikologiska tester på vattenlevande organismer. Hypotesen var att behandlingsvåtmarkerna reducerar halterna av läkemedelsrester, men att reduktionen varierar beroende på substans och våtmarkernas egenskaper. Våtmarkerna antogs också göra vattnet mindre giftigt för testorganismerna.

1.1 Utförande

Arbetet inleddes med en mindre litteraturstudie där kunskap om problemet och information om de utvalda våtmarkerna samlades in. Provtagningen planerades och utfördes under februari månad 2010, och därefter gjordes ekotoxikologiska tester och kemiska analyser.

1.2 Avgränsning

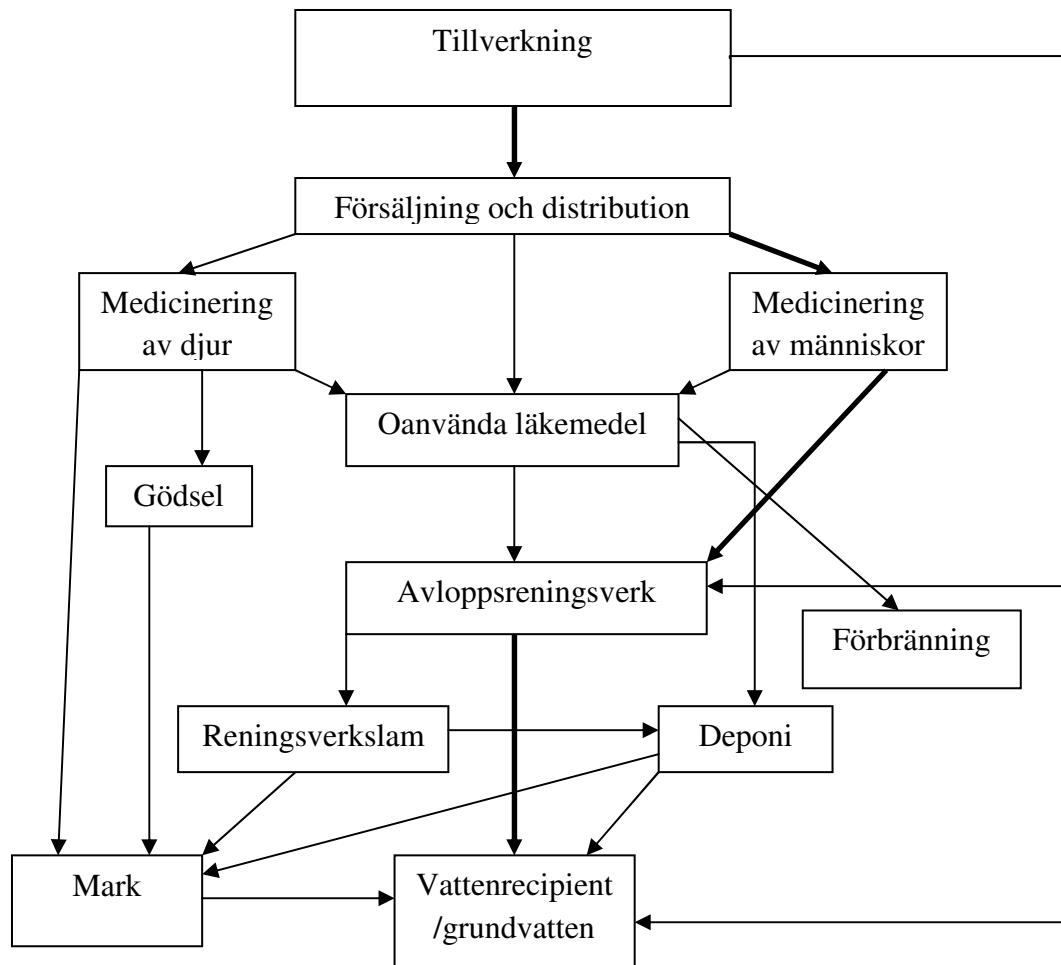
Examensarbetet hade ambitionen att undersöka fyra behandlingsvåtmarker i Södermanland under vinterförhållanden. Behandlingsvåtmarkerna utgörs av dammar och översilningsytor och behandlar utgående avloppsvatten från tillhörande reningsverk. Studien kunde av naturliga skäl inte inkludera alla läkemedelssubstanser på marknaden utan fokuserade på vissa utvalda substanser, dock ändå så många som 120 stycken. Då studien utfördes under vinterförhållanden förväntas reningsgraden vara sämre än under varmare förhållanden.

2. Bakgrund

2.1 Läkemedel och deras väg till vattenmiljöerna

Användningen av läkemedel har ökat stadigt de senaste decennierna, vilket bland annat framgår av att försäljningen i Sverige som ökade med 95 % från 1980 till 2001 (Stockholm Vatten *m.fl.*, 2009). Läkemedel består av en eller flera aktiva substanser och ett antal hjälpämnen. Det är de aktiva substanserna som är biologiskt aktiva och verkar mot symptom eller sjukdom (Läkemedelsverket, 2004). Det fanns år 2007 cirka 1 200 aktiva substanser i de totalt 9 000 godkända läkemedel på den svenska marknaden (Gunnarsson & Wennmalm, 2009). De flesta läkemedelssubstanser som utsöndras från användaren når förr eller senare fram till ett vattendrag, om än via olika vägar (fig. 1). Den största andelen läkemedel är humanläkemedel, vilka oftast passerar avloppsreningsverk innan de når vattendragen (Stockholm Vatten *m.fl.*, 2009). Läkemedel utsöndras vanligtvis via urinen men vissa kan avges med fekalierna. För att utsöndras med urinen måste substansen vara vattenlöslig. De substanser som inte är vattenlösliga kan omvandlas i kroppen till vattenlösliga metaboliter (Naturvårdsverket, 2008), men de kan också återgå till modersubstansen med hjälp av de enzymer som finns i avloppsreningsverk (Alsberg *m.fl.*, 2009). Omkring 160-180 olika aktiva substanser har hittats i vattenmiljöer (Kümmerer, 2009).

Under det senaste decenniet har tillverkningen av läkemedel i hög grad flyttat från Europa till utvecklingsländer såsom Kina och Indien varför utsläpp från produktionsledet idag inte belastar våra avloppsreningsverk i särskilt hög grad. I utvecklingsländerna finns dock exempel på att stora mängder läkemedelsrester i princip rinner orenat ut i naturen från fabrikena, vilket kan leda till bland annat antibiotikaresistens. Halter på upp till flera mg/l har uppmätts i utsläpp (Larsson *m.fl.*, 2007).



Figur 1. Läkemedelsflöden från produktion till vattenrecipient (baserad på Wistrand, 2009). Huvudflödet är markerat med tjockare pilar.

2.2 Effekter på vattenmiljön

I Sverige har ännu inga mätbara miljöeffekter av läkemedelsrester konstaterats (Naturvårdsverket, 2008). Problemet uppmärksammades ordentligt först i England på 1990-talet när fisk med både testiklar och äggstockar upptäcktes vid utloppet från ett avloppsreningsverk (Naturvårdsverket, 2008). Denna missbildning, tvekönhet (eng. intersex), är en välkänd effekt av östrogenpåverkan (Rudén *m.fl.*, 2009). Under de senaste åren har problemet blivit mer omtalat och i Kanada genomfördes en studie av Kidd *m.fl.* (2007) för att undersöka hur fisk i sin naturliga miljö påverkas av att varaktigt utsätts för östrogener. Där tillsattes 5-6 ng/l etinylöstradiol till en sjö under tre år, och resultatet var slående eftersom nästan hela fiskpopulationen kollapsade. Det konstaterades att etinylöstradiol feminiserar hanfiskarna på samma sätt som tidigare upptäckts i England, vilket slutligen minskar fertiliteten (Kidd *m.fl.*, 2007). Även andra typer av läkemedelsrester har sammankopplats med skador på djurlivet. Till exempel anses diklofenak ha bidragit till gamdöd i Indien, men även fisk har i laborietester uppvisat förändringar i flera organ efter att ha utsatts för diklofenak. Halterna ska enligt uppgift vara i samma storleksordning som de högsta halter som uppmätts i kommunalt avloppsvatten (Naturvårdsverket, 2008). Ibuprofen

är ett annat läkemedel som orsakat skador, till exempel har det påvisats att simaktiviteten hos märkräftar minskar vid exponering av ibuprofen (De Lang *m.fl.*, 2006). Effekterna konstaterades vid halter på 10 ng/l, vilket är lägre än halter i renat avloppsvatten. På fisk har förändringar i reproduktionsmönstret dokumenterats vid exponering för ibuprofen (1-100 µg/l) (Flippin *m.fl.*, 2007). Även metoprolol har påvisats skapa förändringar hos fisk vid 1 µg/l, vilket är halter som har uppmätts i avloppsvatten (Naturvårdsverket, 2008). Nyligen rapporterades ett försök med regnbågsforell som utsatts för utgående utspätt avloppsvatten från svenska avloppsverk. Fiskarnas blodplasma innehöll det syntetiska hormonet levonorgestrel i halter över den mänskliga terapeutiska halten, vilket indikerar att det finns en risk för en farmakologisk effekt även hos fiskarna (Fick *m.fl.*, 2010). Problematiken med organismer som påverkas av humanläkemedel är relativt ny och allt mer forskning sker inom området. Det är dock väldigt svårt att bevisa att det just är en viss läkemedelssubstans som är orsaken till påvisade skador. Det är också viktigt att ha i åtanke att det sker en utspädning av avloppsvattnet när det når recipienten.

2.3 Läkemedels fysikaliska och kemiska egenskaper

Läkemedels fysikaliska och kemiska egenskaper påverkar hur och i vilken omfattning de kan renas av avloppsreningsverk och våtmarker. De blir fördelade i olika faser bland annat beroende på dess fettlöslighet respektive vattenlöslighet. För att avgöra hur stor del som hamnar i slammet används $\log K_{ow}$ som en tumregel på substansens sorptionspotential. (Naturvårdsverket, 2008). K_{ow} är fördelningskonstanten mellan oktanol och vatten. En hög sorptionspotential innebär i teorin att stora delar ska fastna i slammet, men i verkligheten är relationen inte så enkel då andra faktorer också inverkar.

Vattenlösligheten är också en viktig parameter för läkemedelssubstanter, ju mer vattenlösliga de är, desto mer kommer de att finnas i vattenfasen och därmed i avloppsvattnet. (Naturvårdsverket, 2008).

Avloppsvattnets pH-värde och substansens pK_a -värde är också betydelsefulla för fördelningen mellan slam och vattenfas. Lägre pH ger generellt en större bindning till slam (Wahlberg *m.fl.*, 2010).

2.4 Avloppsreningsverkens förmåga att avskilja läkemedelsrester

Avloppsreningsverken renar dagligen vårt avloppsvatten från näringsämnen och partiklar, men de är inte konstruerade för att behandla läkemedelsrester. Att rena avloppsvatten från läkemedelsrester försvåras av att substanserna i många fall är producerade för att vara biologiskt svårnedbrytbara. Substanter som är biologiskt lättnedbrytbara bryts ofta ned i hög grad i reningsverk, däremot kan de mer persistenta substanserna återfinnas i utgående vatten eller slam. Reduktionen blir bättre om slamåldern är längre, men ökningen avstannar efter cirka 15 dygn. Det finns samband som tyder på att reduktionen är koncentrationsberoende, vilket innebär att en högre koncentration ger en snabbare nedbrytning (Naturvårdsverket, 2008). Reduktionen är generellt också bättre vid aeroba förhållanden eller omväxlande anaeroba och aeroba förhållanden än vid bara anaeroba förhållanden.

Flyktiga substanser övergår till atmosfären, men det är få läkemedel som uppvisar den egenskapen (la Cour *m.fl.*, 2009). De fettlösliga och partikelbundna substanserna fastnar lätt i

slammet, men även positivt laddade substanser dras till det negativt laddade slammet (Wahlberg *m.fl.*, 2010). De järn- och aluminiumföreningar som används vid den kemiska fällningen som sker i de flesta reningsverk ökar i många fall avskiljningen av substanser till slammet, speciellt ämnen med hög sorptionspotential. Däremot påverkas polära, vattenlösliga substanser i mindre utsträckning (Naturvårdsverket, 2008). I utgående vatten från reningsverket återfinns i första hand vattenlösliga och relativt persistenta substanser, men även substanser som är adsorberade till partiklar. Majoriteten av läkemedelssubstanserna är vattenlösliga och återfinns följaktligen i vattenfasen om de inte har brutits ned i reningsverket (la Cour *m.fl.*, 2009). Reningseffekten är inte bara beroende av substansen utan är också olika för olika reningsverk. Avloppsreningsverk med utbyggd kvävereduktion förefaller ha högre reduktion av läkemedelsrester än de utan. I Henriksdals reningsverk i Stockholm reduceras flera substanser till 90 %, bland annat ibuprofen och paracetamol (StockholmVatten *m.fl.*, 2009). I en sammanställning av Naturvårdsverket (2008) reduceras ibuprofen mer än 84 %, etinylöstradiol till mer än 42 % och diklofenak till 11 % medan andra ämnen som metoprolol och oxazepam ökade med 24 % respektive mer än 11 %.

2.5 Olika reningsteknikers förmåga att avskilja läkemedelsrester

För att undersöka avloppsreningsverkens potential till förbättrad avskiljning har Stockholm Vatten undersökt alternativa reningsteknikers effektivitet med avseende på läkemedelsrester. De använda teknikerna var biomembranreaktor, biofilter, omvänd osmos, nanofiltrering, ozon, UV-behandling kombinerat med väteperoxid, och filtrering genom aktivt kol. Studien visade att lågdos ozon (5 mg/l) och aktivt kol är de effektivaste behandlingarna (Alsberg *m.fl.*, 2009), med upp till ytterligare 90 % reduktion av de utvalda läkemedelssubstanserna (Wahlberg *m.fl.*, 2010). Även ekotoxikologiska tester visade på att lågdos ozon och aktivt kol är de lämpligaste av de studerade teknikerna. Emellertid rekommenderades aktivt kol då det finns en risk för att ozon i höga koncentrationer kan bilda biologiskt farliga substanser (Breitholtz & Larsson, 2009). Relativt kostnaden var ozonbehandling effektivast. Dock skulle installation och drift av ett tilläggsystem vara kostsamt och en ökning av VA-taxan med 10 till 40 % är trolig (Wahlberg *m.fl.*, 2010).

2.6 Behandlingsvåtmarkers egenskaper och reningsprocesser

Begreppet ”våtmark” kan innefatta många olika typer av naturmiljöer men de har alla gemensamt att det är ”sådan mark där vatten under stor del av året, eller hela året, finns nära, under, i eller strax över markytan samt vegetationstäckta vattenområden och vatten med vegetationsfria ytor, ner till två meters djup” (Tonderski *m.fl.*, 2002 s.33). I denna studie syftar ”våtmarker” emellertid på anlagda behandlingsvåtmarker som används för efterbehandling av avloppsvatten.

Det finns mycket få studier, om ens några, om behandlingsvåtmarkers kapacitet att reducera läkemedelsrester. De flesta artiklar avser så kallade rotzonsanläggningar eller markbäddar (se avsnitt 2.7 för förklaring). I enlighet med föregående avsnitt (2.5) bör inkommande läkemedelssubstanser till våtmarken främst förekomma i vattenfasen och vara relativt persistenta. De kan också vara partikulärt bundna. Dessa egenskaper påverkar vilka mekanismer som kan förväntas vara viktiga för reduktionen i våtmarken.

Liksom i avloppsreningsverk sker nedbrytning i våtmarker i första hand biologiskt, det vill säga omsätts av bakterier och andra mikroorganismer (Andersson & Kallner, 2002). Det är framförallt organiskt material och näringsämnen som omsätts, och troligen kan också läkemedelsrester avskiljas. Våtmarkerna kan ses som ett förlängt biologiskt reningssteg och eftersom nedbrytningen av läkemedelsrester gynnas av en lång uppehållstid bör den förlängda reningen vara positiv (se avsnitt 2.6). Nedbrytningen påskyndas av en högre temperatur (Andersson *m.fl.*, 2000, Dordio *m.fl.*, 2010), eftersom mikroorganismernas aktivitet ökar med temperaturen. Detta resulterar i att nedbrytningen uppvisar säsongsvariationer och är som störst på sommaren. Till exempel är reningen av kväve i Oxelösund signifikant temperaturberoende (Andersson *m.fl.*, 2000), och det finns goda skäl att anta att även nedbrytningen av vissa läkemedelsrester uppvisar samma egenskaper. Nedbrytningen kan ske både i närvaro av syre eller utan. Då syre finns närvarande, så kallad aerob nedbrytning, sker nedbrytningen effektivare än vid anaeroba förhållanden enligt Dordio *m.fl.* (2010). Det finns bara ett fåtal läkemedel som kan brytas ner fullständigt i anaeroba förhållanden (la Cour *m.fl.*, 2009).

Växterna i våtmarken är också en viktig faktor för reningen. De utgör viktiga ytor för mikroorganismer att fästa på och bidrar på så sätt till en stor sammanlagd kontaktyta mellan mikroorganismer och föreningar, vilket är viktigt för den biologiska nedbrytningen (Andersson & Kallner, 2002). De syresätter också vattnet och är en utmärkt kolkälla för bakterier. Växterna främjar också tillväxten av mikroorganismer, bland annat genom att utsöndra kolhydrater och aminosyror (Song *m.fl.*, 2009). En annan egenskap som växterna besitter är att de kan assimilera, ta upp och adsorbera ämnen (Dordio *m.fl.*, 2010). Upptaget är dock, exempelvis av kväve, litet relativt den mikrobiella omvandlingen (Andersson & Kallner, 2002). Växterna fungerar även som ett mekaniskt filter som gynnar fastläggning av partiklar och minskar erosion. Om det blir alltför mycket växlighet är emellertid risken för kanalisering betydande, vilket kan leda till minskad sedimentation (Tonderski *m.fl.*, 2002).

En av de tekniker som diskuteras för bättre läkemedelsrening i avloppsreningsverk är UV-bestrålning. I våtmarker belyses ytvattnet under den isfria delen av året av solens UV-ljus. I klart vatten kan 40 % av strålningen tränga ner en halvmeter (Meteorologiska institutet, 2010). Det är framförallt i de avslutande delarna, där vattnet relativt klart, som bestrålningen kan verka på substanserna. Substanser med en funktionell grupp som absorberar ljus (t.ex. aromatiska ringar) är mottagliga för fotodegration. Studier har visat att läkemedelssubstanser kan brytas ner med ljus (Khetan & Collins, 2007). Omvandlingen kan ske med direkt eller indirekt fotolys, vid direkt fotolys absorberar substansen ljuset vilket leder till att den blir instabil och följaktligen bryts ner. Substanser som inte kan absorbera ljus över 290 nm är motståndskraftiga mot direkt fotolys. Vid indirekt fotolys är det reaktiva biprodukter (t.ex. hydroxylradikaler) från fotolys av exempelvis organiskt material som försvagar substanserna och gör de mer mottagliga för direkt fotolys. Diklofenak är ett exempel på läkemedel som kan brytas ner med ljus, medan ibuprofen som inte kan absorbera direkt solljus har minimal potential till fotodegration (Kethan & Collins, 2007). Dock har det visats att ibuprofen bryts ner om det behandlas med UV-ljus i kombination med väteperoxid (Felis & Miksch, 2009;

Alsberg *m.fl.*, 2009). Östrogener kan också brytas ner med UV-ljus, men nedbrytningen är också där mer effektiv tillsammans med väteperoxid (Kethan & Collins, 2007).

En annan avskiljningsmekanism i våtmarker är sorption till sedimentytor (Naturvårdsverket, 2008). Ämnen med ett högt log K_{ow} -värdet har störst potential att avskiljas genom sorption. Eftersom fällningskemikalierna från reningsverket normalt inte hinner reagera fullständigt följer även en del med i utgående vatten. Där kan de tänkas bidra till avskiljning av läkemedelssubstanser i våtmarkerna genom sedimentering. Sorption och sedimentering är reversibla mekanismer, som vid ogynnsamma förhållanden kan vändas i motsatt riktning. Sedimenterat material kan resuspenderas vid exempelvis omröring (Tonderski *m.fl.*, 2002). Sorption är en jämviktsprocess som kan återgå om det sker stora förändringar i miljön (t ex. syrgashalt, pH) (Eveborn *m.fl.*, 2009).

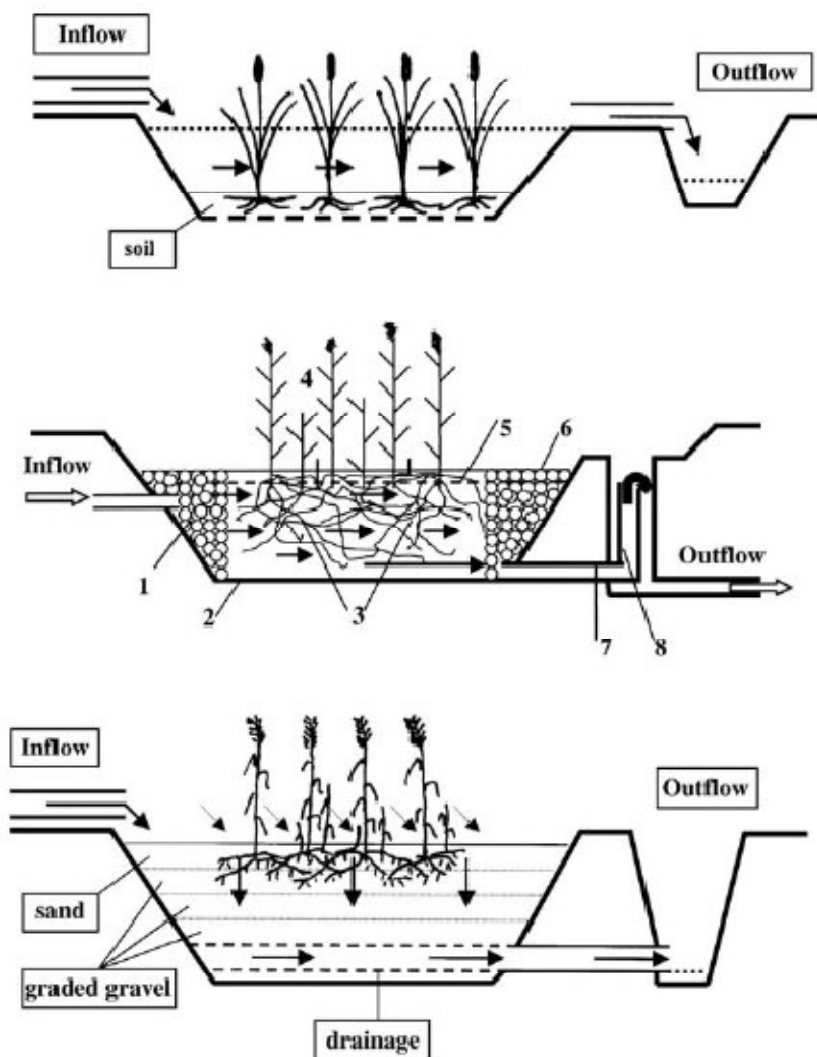
Enligt Matamoros *m.fl.* (2008) beror nedbrytningshastigheten för läkemedelsrester i rotzonsbäddar på ett antal faktorer, som bland annat hydraulisk ytbelastning, vattendjupet och tillgänglighet av elektronmottagare (ex. O_2 , NO_3^- , *m.fl.*). Dordio *m.fl.* (2010) påpekade också att mikroorganismer, växter och sedimentmatrisen påverkar avskiljningen. Ibuprofen är biologiskt lättnedbrytbart men har inte så stor potential att sorberas, eftersom log K_{ow} -värdet är lågt. Nedbrytningen av ibuprofen i rotzonsanläggningar är som störst under aeroba förhållanden, vilket till och med är vitalt för en bra nedbrytning (Matamoros *m.fl.*, 2008). Avskiljningen är större sommartid än vintertid, 96,2 % jämfört med 81,9 %. Medeltemperaturen under vintern var då +12°C (Dordio *m.fl.*, 2010), vilket är betydligt varmare än svenska vintrar. Andra ämnen som inte är biologiskt lättnedbrytbara, exempelvis karbamazepin, avskiljs i rotzonsbäddar framförallt genom sorption till sedimentytor (Matamoros et al, 2008). Song *m.fl.* (2009) studerade östrogener i markbäddar och påpekade att tillräcklig syresättning var viktigt för en effektiv avskiljning och att en kombination av sorption, biologisk nedbrytning och växtupptag bidrar till avskiljningen. Det är troligt att liknade egenskaper och mekanismer verkar i de svenska behandlingsvåtmarkerna, dock är förutsättningarna lite annorlunda (se avsnitt 2.7 nedan för mer förklaring).

2.7 Jämförelse mellan olika typer av behandlingsvåtmarker

Det finns, som nämnts tidigare, flera olika typer av behandlingsvåtmarker. De studerade våtmarkerna i denna rapport är av typen våtmarker med ytvattenflöde, ”free water surface wetlands” (FWS), medan fler studier har gjorts på så kallade horizontal subsurface flow treatment wetland (HSSF) eller vertical subsurface flow treatment wetlands (VSSF). HSSF och VSSF motsvarar det man i Sverige kallar rotzonsanläggningar respektive markbäddar. Vad är då skillnaderna mellan dessa olika typer av behandlingsanläggningar? Kadlec (2009) försöker reda ut begreppen och förklara skillnaderna. Våtmarker med ytvattenflöde kan vara både naturliga och konstruerade och är beväxta med flera olika typer av växtlighet såsom flytande, under- och övervattensväxter. De har också ofta en öppen vattenspegel och ett vattendjup på cirka 0,3 m- 2 m. En rotzonsanläggning består av en grusbädd där växter etableras och vattnet strömmar i ett horisontellt, mättat flöde genom bädden. Baddtjockleken är cirka 0,6 m. Det råder främst anaeroba förhållanden i bädden (Kadlec, 2009). En viktig skillnad är att våtmarker med ytvattenflöde av framförallt kostnadsskäl kan göras mycket större (ha) än rotzonsanläggningar och markbäddar (total m^2) och alltså har delvis olika

användningsområden (Avloppsguiden, 2010). Vattnets uppehållstid i våtmarker med ytvattenflöde är i regel cirka tre gånger längre (9,2 dagar i snitt) än i rotzonsbäddar (2,9 dagar), det vill säga den hydrauliska ytbelastningen är betydligt lägre (Kadlec, 2009). Växterna i en rotzonsanläggning anses med sitt rotsystem bidra till en vital mikroflora och en aktiv biologiskt nedbrytande miljö samtidigt som växterna i viss utsträckning förser vattnet med syre (Skaarup & Neergaard-Jacobsen, 1984). I markbäddar tillförs vattnet uppifrån via en spridarledning eller ett sprinklersystem och sprids jämt över ytan och sipprar i omättad strömning neråt i profilen innan det samlas upp i ett dräneringsrör under bädden. Syreförhållandena är oftast goda (Tonderski, pers. komm. 2010). Även för dessa är uppehållstiden kortare än för vanliga våtmarker. Ett faktum som försvårar en jämförelse mellan de olika behandlingsvåtmarkerna är att de används för olika syften. Våtmarker med ytvattenflöde används i Sverige aldrig för primär rening, utan ofta som poleringssteg efter avloppsreningsverk, medan rotzonsanläggningar och markbäddar används som enskilda avloppsreningsanläggningar eller gemensamhetsanläggningar (Avloppsguiden, 2010).

Sammanfattningsvis kan man konstatera att våtmarker med ytvattenflöde har en längre uppehållstid än rotzonsanläggningar och markbäddar, vilket framförallt borde gynna den biologiska nedbrytningen. Syreförhållandena är mycket goda i markbäddar, medan de i rotzonsanläggningar är mycket sämre. I våtmarker har olika delar av systemet olika syreförhållanden, exempelvis har översilningsytor god syresättning medan djupare dammar har sämre. I både markbäddar och rotzonsanläggningar tillåts vattnet strömma genom markmaterialet vilket gynnar avskiljningen via sorption till markpartiklar jämför med i våtmarker. Däremot har våtmarker med ytvattenflöde potential till att avskilja partiklar via sedimentationen, vilket inte existerar i de andra typerna (Vymazal, 2007). Nedan finns det en principskiss för hur de olika typerna ser ut (fig. 2).



Figur 2. Principskiss för de olika typerna av behandlingsvåtmarker; våtmark med ytvattenflöde (FWS), rotzonsanläggning (HSSF) och markbädd (VSSF). (Vymazal, 2007)

2.8 Tidigare studier av våtmarkers reningsförmåga av läkemedelsrester

Flera nationella ”screeningar” av läkemedelsrester i svenska vattendrag har gjorts under de senaste åren. Syftet med dessa undersökningar har varit att fastställa förekomst och koncentration av en mängd olika typer av läkemedelsrester, bland annat antibiotika, anti-inflammatoriska substanser, hormoner och andra utvalda läkemedelsrester. Prover och analyser av avloppsvatten från ett flertal avloppsreningsverk ingick i studien. Det togs även prover före och efter våtmarkerna i Trosa och Eskilstuna (Andersson *m.fl.*, 2006, Woldegiorgis *m.fl.*, 2007). Av resultaten från Trosa framgår exempelvis att koncentration av ibuprofen minskade kraftigt redan i avloppsreningsverket och efter våtmarken hade koncentrationen minskat ytterligare (tabell 1). Även diklofenak reducerades i Trosas våtmark, men i Eskilstuna var koncentrationen densamma före och efter våtmarken. Koncentrationen av oxazepam i Trosa ökade däremot efter våtmarken jämfört med före. Insamlingen av prover för Trosa och Eskilstuna våtmarker skedde under hösten 2005 och 2006.

Tabell 1. Sammanställning av uppmätta koncentrationer i Trosa och Eskilstuna avloppsreningsanläggningar. Inkommande till avloppsreningsverk (In ARV), utgående från avloppsreningsverk (Ut ARV) = Inkommande till våtmark (In VM), och utgående från våtmark (Ut VM) för utvalda aktiva läkemedelssubstanser. Baserad på Andersson *m.fl.*, 2006 och Woldegiorgis *m.fl.*, 2007.

Anläggning	Provpunkt	Ibuprofen [µg/l]	Diklofenak [µg/l]	Etinyl-	
				estradiol [µg/l]	Oxazepam [ng/l]
TROSA	In ARV	9,2	0,6	< 0,0005	600
	Ut ARV= In VM	3,5	0,4	-	360
	Ut VM	0,1	0,2	< 0,002	380
ESKILSTUNA	In ARV	9,4	0,3	< 0,0005	450
	Ut ARV= In VM	0	0,1	< 0,0005	600
	Ut VM	0	0,1	< 0,002	330

3. Metod

De undersökta behandlingsvåtmarkerna var respektive våtmark i Oxelösund, Trosa, Nynäshamn och Eskilstuna kommun. De är lika på många sätt men det finns ett antal väsentliga skillnader. Från våtmarkerna samlades det in vattenprover, vilka efteråt genomgick två ekotoxikologiska tester och kemiska läkemedelsanalyser. Oorganisk analys samt analys av BOD, totalkväve, totalfosfor och ammonium användes för att komplettera bilden av vattenkvalitén.

3.1 Beskrivning av våtmarkerna

Under 1980-talet började problematiken med övergödning och algblooming uppmärksammas som ett växande problem (Andersson *m.fl.*, 2000) och på 1990-talet byggdes det flera behandlingsvåtmarker i södra Sverige för att minska utsläppen från avloppsreningsverk till havet. Våtmarker är en kostnadseffektiv metod för att minska utsläppen av kväve samtidigt som de också minskar risken för utsläpp av smittoämnen (Andersson *m.fl.*, 2005). De främjar också den biologiska mångfalden i området.

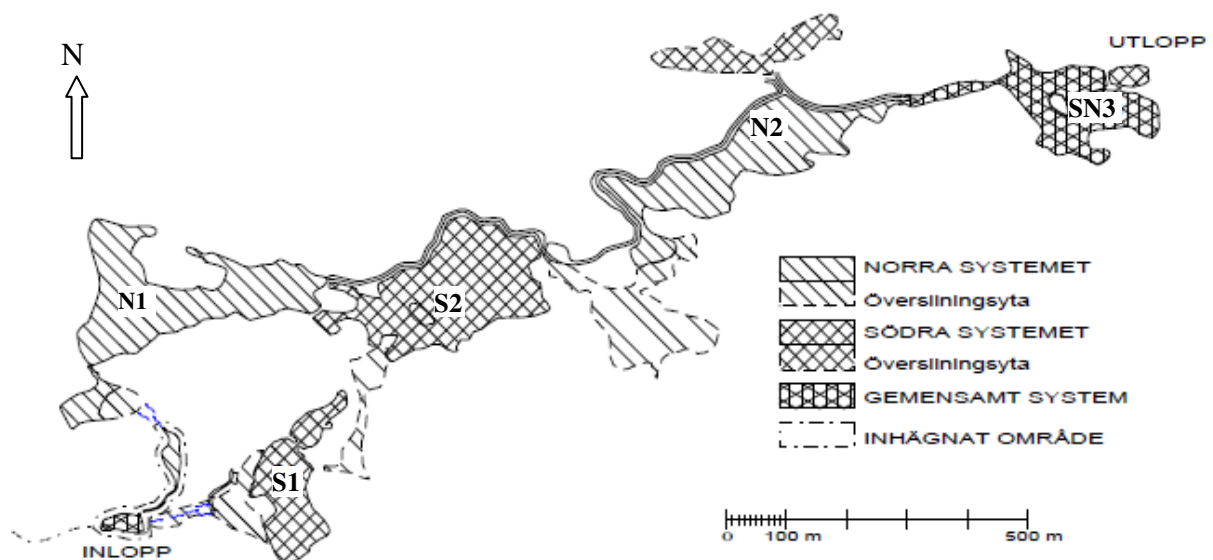
Viktiga egenskaper och parametrar för våtmarkerna är utformning, uppehållstid, belastning och reduktion av näringsämnen och organiskt material, samt vattenbalans för att undersöka eventuell utspädning. Data för alla våtmarkerna redovisas i en jämförande tabell i avsnitt 3.2 (tabell 2).

3.1.1 Oxelösund

Behandlingsvåtmarken i Oxelösund var den första fullskaliga anläggningen i sitt slag i Skandinavien. Den anlades 1993 för att förbättra reningen av avloppsvattnet och fungerar som ett avslutande steg i den kommunala avloppsreningen som i övrigt utgörs av förbehandling, biologisk- och kemisk rening samt slambehandling (Andersson *m.fl.*, 2000). Oxelösund har cirka 11 000 invånare, men avloppsvatten kommer även från flera industrier, framförallt från

SSAB varifrån cirka 10 % av det totala flödet härrör. Hela anläggningen är dimensionerad för 17 500 p.e. Den biologiska och kemiska reningen i reningsverket sker genom satsvis biologisk rening (SBR), en teknik som skiljer sig från den vanligare aktivslammetoden genom att behandlingen av avloppsvattnet sker satsvis och att det inte finns en separat bassäng för sedimentering. Den kemiska reningen sker genom simultanfällning med järnklorid som tillsätts direkt i SBR bassängerna (Oxelö Energi, 2008). Under åren 1994-2001 användes i stället en aluminiumbaserad fällningskemikalie (Andersson & Ridderstolpe, 2009).

Våtmarken syftar framförallt till att reducera mängden kväve som släpps ut till Östersjön, men också till att minska mängden fosfor. Arealen har efter ombyggnaden 1997 ökat till 24 ha och den effektiva ytan till 18-24 ha. Området ligger i en lerfylld dalgång med en svag lutning på cirka 0,5 ‰, och avrinningsområdet, inklusive våtmarken, är 103 ha stort och består mestadels av skogsmark (Andersson *m.fl.*, 2000). Våtmarken är inramad av högre bergspartier. Avloppsvattnet pumpas från reningsverket cirka 1,8 km till våtmarken och en inlopps- och sedimenteringsbassäng (Oxelö Energi, 2008). Utöver den inledande bassängen består våtmarken av fem dammar, där två olika system bestående av vardera två dammar och en gemensam utloppsdamm används växelvis (fig. 3) (Andersson *m.fl.*, 2000). Dammarna binds samman med kanaler försedda med luckor som reglerar flödet. Tills sist släpps vattnet ut till Östersjön i Ängsviken på Brannäshalvön. Växelvis fyllda och tömda dammar antogs vara mest effektivt för att gynna både nitrifikations- och denitrifikationsbakterier, vilket var eftersträvanvärt eftersom det mesta av inkommande kväve är ammoniumkväve (Andersson & Kallner 2002). När dammarna är tömda kan adsorption av ammonium ske på sediment- och växtytter, och nitrifikationsbakterier kan omvandla ammoniumet till nitrat. När sedan dammarna fylls bildas anaeroba förhållanden som gynnar denitrifikation, vilken omvandlar nitrat till kvävgas som avgår till luften.



Figur 3. Karta över Oxelösunds våtmark. Norra systemets dammar (N1 och N2) binds samman av en kanal. Det södra systemet består av damm S1 och S2. De två systemen har en gemensam utloppsdamm (SN3) (Andersson *m.fl.*, 2000).

Upphållstiden i Oxelösunds våtmark är cirka 6 dygn (Andersson & Kallner 2002) och det dimensionerade flödet är 6000 m³/dygn (Andersson *m.fl.*, 2000), men det normala dygnsflödet är cirka 4000 m³/dygn (Oxelö Energi, 2008). I våtmarken avskiljdes 2009 cirka 50 % av inkommande kväve, BOD och fosfor (tabell 2). Högst är avskiljningen under juli till september (Andersson *m.fl.*, 2000). Det sker också en effektiv avskiljning av smittoämnen genom våtmarken, särskilt av *E. coli* bakterier. Dominerade växter i våtmarken är övervattensväxter såsom kaveldun, högväxta starrarter och bladvass. Det finns också en del undervattensväxter som till exempel vattenpest och natearter (Andersson & Kallner, 2002). Figur 4 visar delar av våtmarken.

Fosfor reduceras i våtmarken bland annat genom att binda till sedimenten. Under somrarna 2008 och 2009 har halterna av fosfor varit förhöjda vid utloppet, vilket tros bero på att fosfor som tidigare bundits till sedimenten har återgått i lösning på grund av syrebrist. Detta problem har inte tidigare upptäckts. Andersson & Ridderstolpe (2009) hävdar att bytet från aluminium- till järnbaserad fällningskemikalie kan ha påverkat att fosfor lättare har frigjorts från sedimenten, eftersom bindningen med järn är svag vid syrefattiga förhållanden till skillnad från med aluminium.

Marken i området består av tät lera och enligt den tekniska beskrivningen för tillståndsansökan från 1998 borde inte vatten kunna läcka ut från området till grundvattnet. Inga tecken på sprickbildningar har heller kunnat upptäckas (WRS, 1998). Även jämförelser av inkommande och utgående flöden har gjorts med PULS-modellen och kloridbalanser, vilka visat att vattenflödena överensstämmer. Det kan tillkomma vatten från omgivande mark inom avrinningsområdet till våtmarken, men det kompenseras av avdunstningen vilket sammantaget ger att 2- 3% av flödet på årsbasis förloras (för 2001, 2002, 2003) (Karlsson pers. komm, 2010). Under vinterförhållanden med ihållande minustemperatur kan tillkommande vatten från omgivande mark liksom avdunstning förväntas vara liten.



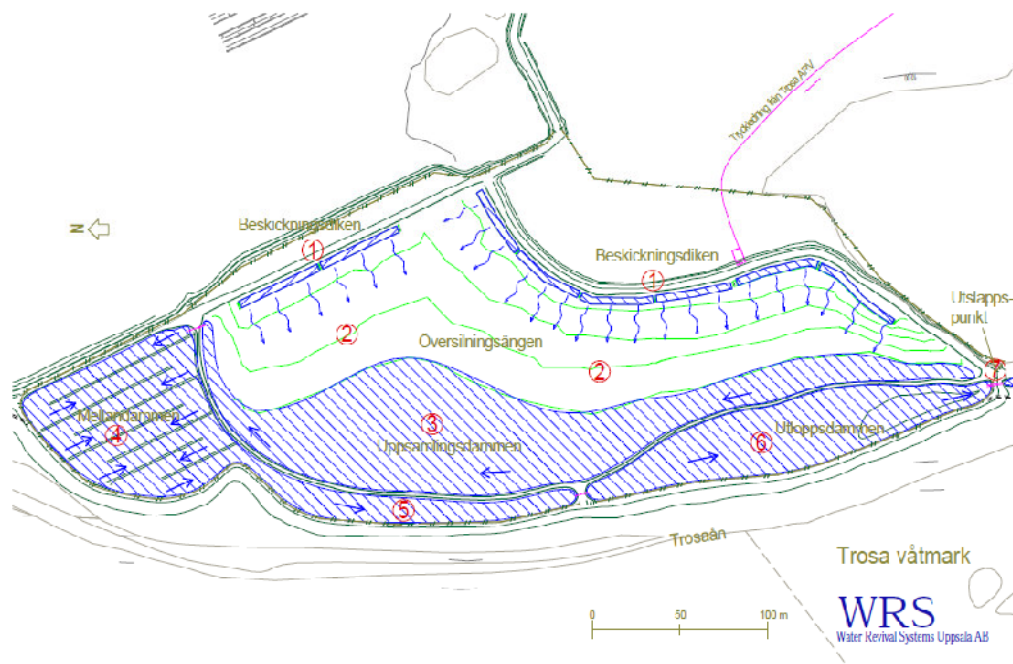
Figur 4. Oxelösunds våtmark. Bilden visar norra systemets andra damm (N2) samt en mindre del av den avslutande samlingsdammen (SN3) (Andersson m.fl., 2000).

3.1.2 Trosa

Trosas våtmark invigdes 2003 och anlades, liksom de andra våtmarkerna, efter avloppsreningsverket för att förbättra reningen och därmed skydda omkringliggande vattenområden bättre. Avloppsreningsverket har mekanisk, biologisk och kemisk rening. Den biologiska reningen sker i en aktiv slamprocess med simultanfällning (Trosa kommun, 2008) och har sedan 2006 en järnbaserad fällningskemikalie istället för aluminiumbaserad (Palmér Rivera, 2006). Avloppsreningsverket är placerat i hamnen varifrån avloppsvattnet pumpas 2,8 km till Rådmansbackarna, där våtmarken är placerad (Trosa kommun, 2008).

Våtmarken är 6 ha stor och syftar främst till att minska förekomsten av smittoämnen, filtrera bort partiklar och reducera kvävemängderna. Den teoretiska uppehållstiden är 8 dygn och våtmarken kan behandla vatten från 7 000 personer, vilket motsvarar 4 800 p.e. (Trosa kommun, 2009). Våtmarkens inledande reningssteg utgörs av en översilningsäng, vilken beskickas omväxlande via åtta fördelningsdiken för att skapa syresatta förhållanden och gynna avskiljningen av kväve. I detta område minskas också antalet patogener i takt med att de utkonkurreras av andra bakterier eller äts av mikroorganismer. Översilningsängen upptar cirka hälften av den totala arealen (WRS Uppsala AB/VA-ingenjörerna, 2001). Efter översilningsängen leds vattnet genom tre seriella dammar. I dessa dammar sker en fortsatt

rening där vassväxter, kaveldun och undervattenväxter gynnar avskiljningen. Nedströms våtmarkens utsläppspunkt efterpoleras vattnet innan vattnet leds ut i Trosaån. Se figur 5 för skiss över våtmarkens delar.



Figur 5. Skiss över våtmarken i Trosa och dess olika dammar. 1. Fördelningsdiken. 2. Översilningsången. 3. Uppsamlingsdammen 4-5. Mellandammen 6. Utloppsdammen 7. Utsläppspunkt och provpunkt för utgående vatten

Dimensionerande flöde för hela avloppsreningsanläggningen är $1\,680\text{ m}^3/\text{dygn}$ motsvarande en belastning på 123 ton BOD, 4,8 ton fosfor och 24 ton kväve (Trosa kommun, 2009). Fosfor och BOD avskiljs till stora delar i avloppsreningsverket, men den procentuella avskiljningen är också stor i våtmarken. Av inkommande mängder till våtmarken avskiljdes 86 % BOD₇, 38 % totalfosfor och 44 % totalkväve under 2009 (tabell 2). Avskiljningen var ungefär den samma som för tidigare år för både BOD och totalkväve, medan avskiljningen av totalfosfor var lägre än tidigare.

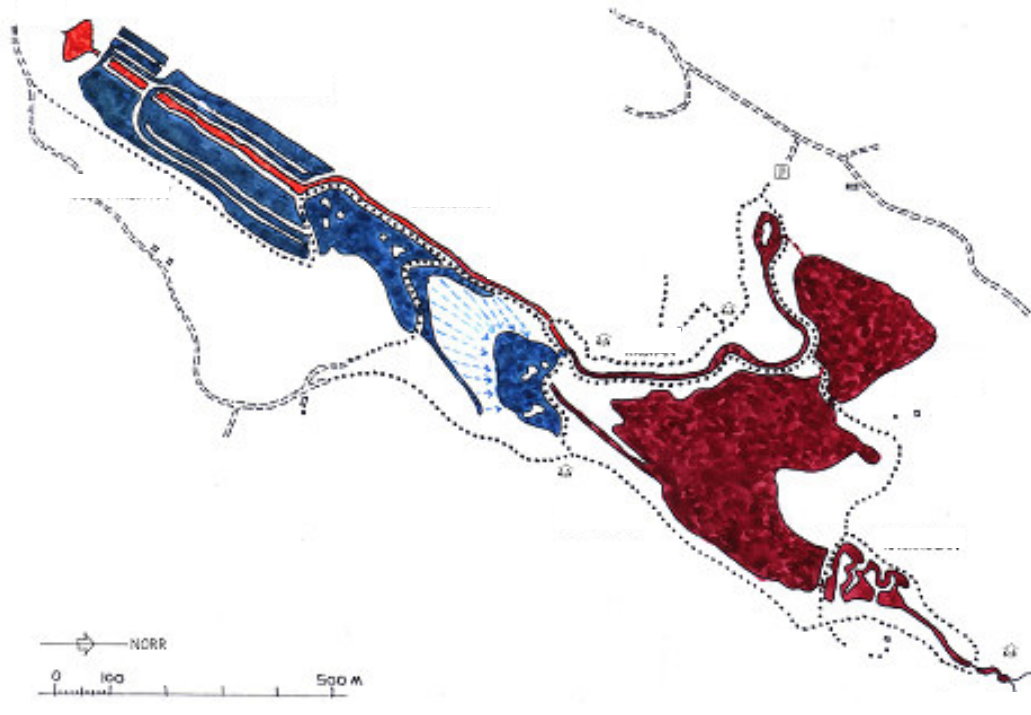
Flödesmätningar från september 2004 till december 2006 visade att vattenföringen var mindre utgående från våtmarken än inkommande till våtmarken. I snitt förlorades 24 % av inkommande vattenflöde under perioden, medan skillnaden för året 2006 var cirka 10 %. Skillnaden mellan mätningarna kan delvis bero på fel i mätningen, men det är rimligt att anta att cirka 10 % av vattnet förloras (Madeleine Olsson, pers. komm., 2010). Området utgörs av lermark och är avskiljt av diken, vallar och Trosaån, och därmed är risken för att vatten tränger in eller försvinner genom marken liten. Den mesta förlusten sker troligen genom avdunstning sommartid.



Figur 6. Trosas våtmark (foto Janne Höglund, hämtad från Trosa kommuns hemsida).

3.1.3 Nynäshamn

Strax norr om Nynäshamn ligger Alhagens våtmark. Den anlades 1997 och består av två delar, övre och nedre, och upptar totalt 35 ha. Området som ligger i en dalgång var tidigare åkermark, kärr och mosse och avrinner till Östersjön. Våtmarkens vattenyta är 28 ha och den totala uppehållstiden är 1,5-2 veckor (Andersson & Kallner, 2002, Byström, 2009). Den tillförs det mesta av kvävet i form av ammonium och behöver därför gynna både nitrifikation och denitrifikation. Den övre delen inleds med en inlopps-bassäng, följd av två parallella dammar som omväxlande fylls och töms i cykler på 2-3 dagar. Efter dessa leds vattnet till två seriella dammar som övergår i en 2 ha stor översilningsyta där vattnet pulsas över med två dagars intervall. Oxidation av organiskt material och nitrifikation av kväve sker framför allt i den övre delen, medan det i den nedre delen framför allt sker denitrifikation. Inledningsvis bryts det lättnedbrytbara organiska materialet ner, vilket förbrukar stora mängder syre och därmed hämmar nitrifikationen. Det organiska materialet bryts ner relativt snabbt, 3-4 dagar, och när vattnet syresätts vid översilningsytan kan nitrifikationen komma igång ordentligt (Andersson & Kallner, 2002). Uppehållstiden i den övre delen är cirka 5 dagar (Byström, 2009). Efter översilningsytan och den efterföljande dammen börjar den nedre delen av våtmarken. Där sammanförs vattnet i våtmarken med dagvatten från Nynäshamns tätort och leds i kanaler och kärr till utloppet i Östersjön. I den nedre delen är vattnet inte kontrollerat på samma sätt som i den övre, vilket gör att uppehållstiden varierar, men den uppskattas till cirka en vecka. Vattennivån i den övre delen är 0,5-1,5 m medan den är 0,3-1 m i den nedre (Andersson & Kallner, 2002). Vattnet kontrolleras i den övre delen av luckor, medan det i den nedre delen får strömma med självfall (Byström, 2009). Vintertid står luckorna i den övre delen halvöppna och vattnet leds i den nedre delen en kortare väg till utloppet (Byström, 2009). Den övre delen består främst av övervattensvegetation som bladvass, kaveldun, jättestarr och skogssäv. I nedre delen finns det däremot mycket undervattensvegetation såsom vattenpest, hornsärv samt nate- och slingearter. I denna del består övervattensväxterna främst av starrarter. Se figur 7 för karta över våtmarken och figur 8 för foto av den övre delen.



Figur 7. De olika delarna av Nynäshamns våtmark. Blått är avloppsvatten, rött dagvatten och mörkrött är blandat avloppsvatten och dagvatten.

Avloppsreningsanläggningen är dimensionerad för 20 000 p.e., men under 2008 var 12 800 p.e. anslutna. Avloppsreningsverkets har efter grovrening, förfällning och försedimentering en satsvis biologisk rening (SBR). I de fyra SBR-bassänger gynnas tillväxten av nitrifikationsbakterier, vilket också ökar den fortsatta nedbrytningen av kväve i våtmarken. Efter den biologiska reningen avslutas reningen med efterfällning och slutsedimentering. Fällningskemikalie i både de kemiska reningsstegen är aluminiumbaserad (Nynäshamn kommun, 2008; Tideström m.fl., 2004). Inkommande flöden till reningsverket är 5000-6000 m³/dygn varav det mesta går till våtmarken, men vid extrema flöden eller driftavbrott kan vattnet bräddas till Mysingen (Tideström m.fl., 2004). Avskiljningen i våtmarken av BOD, fosfor och kväve är god. Cirka 70-80 % av BOD och fosfor avskiljs och 66 % av inkommande kväve (tabell 2).

Våtmarken ligger i en dalgång bestående av 15-20 m glaciallera med inslag av silt, vilken mot höjddpartierna övergår till morän. På sidorna är våtmarken omgärdad av höga bergspartier och det totala avrinningsområdet är cirka 170 ha (inkl. våtmarken). Det finns en viss risk att vattnet kan tränga ner till grundvattnet i moränområdena. Den maximala inläckande volymen har beräknats till 7300 m³/år, vilket motsvarar 0,5 % av den totala hydrauliska belastningen. Inläckaget är bara möjligt då grundvattenbildningen är liten på grund av att avdunstningen är stor (Tideström m.fl., 2004). Förutom vatten från avloppsreningsverket tillförs våtmarken dagvatten från cirka 115 ha av Nynäshamns tätort. En grov uppskattning har gjorts på vilka flöden som tillkommer våtmarken från avrinningsområdet inklusive dagvattnet. Totalt motsvarar dessa flöden cirka 20 % av totalflödet enligt miljökonsekvensbedömningen från 2004 (Tideström m.fl., 2004). Även uppmätta värden för 2008 visar på att utflödet är cirka 20

% större än inflödet från avloppsreningsverket. Under 2009 var skillnaden lite mindre (14 %). Under kalla vinterförhållanden kan det dock antas att dagvattenflödet är minimalt eftersom avrinningen från vägar och andra ytor är mycket liten. Även tillförelsen av vatten från naturmark inom avrinningsområdet bör vara liten under kalla vinterförhållanden. All nederbörd under tiden före och i samband med provtagningen var i form av snö. En jämförelse av flödena för februari 2010 visar att flödet ut från våtmarken bara var några procent större än inkommande. På årsbasis beräknas våtmarken tillföras närsalter från dagvattnet och avrinningsområdet på cirka 1000 kg kväve och 70 kg fosfor, vilket motsvarar 2 % respektive 16 % av belastningen från avloppsvattnet (Tideström *m.fl.*, 2004).



Figur 8. Nynäshamns våtmark. I nederkant syns våtmarkens inloppsområde (Andersson & Kallner, 2002).

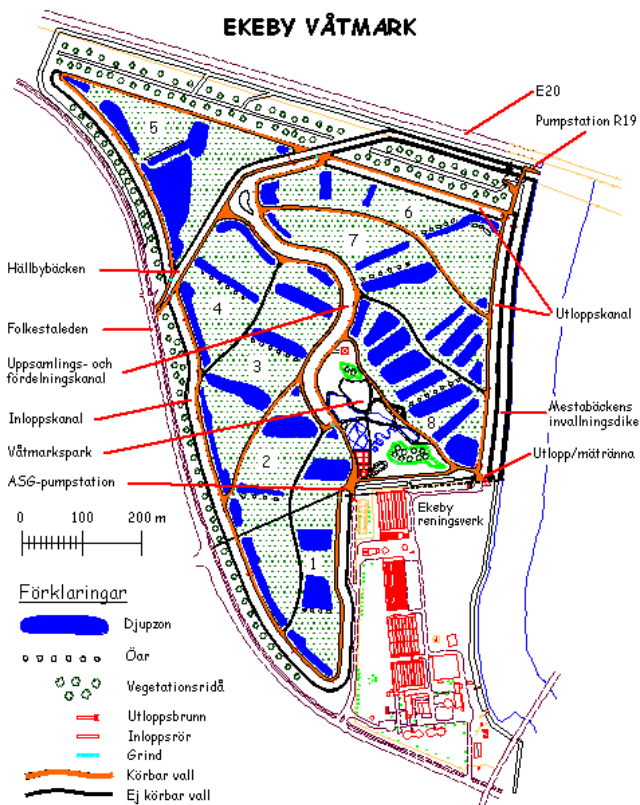
3.1.4 Eskilstuna

Ekeby är Eskilstunas största avloppsreningsverk och tar emot cirka 90 % av det producerade avloppsvattnet inom kommunen. Avloppsreningsverket har mekanisk-, biologisk- och kemisk rening. Det biologiska reningssteget är en aktiv slamprocess. Den kemiska fällningen med järnsulfat sker såväl före som efter den biologiska reningen (s.k. för- respektive efterfällning). Avloppsreningsanläggningen är dimensionerad för 94 000 p.e. och en belastning på 10 500 kg/dygn BOD och 385 kg/dygn fosfor. År 2009 var 84 254 p.e. inkopplade, varav cirka 9 800 p.e. var industriella och belastningen var cirka 5 900 kg/dygn och 169 kg/dygn av BOD respektive totalfosfor med ett medelflöde på 48 000m³/dygn (Eskilstuna Energi & Miljö, 2009).

Ekeby våtmark anlades 1999 och är belägen vid Ekeby reningsverk väster om Eskilstuna centrum. Våtmarkens totala yta är cirka 40 ha, av vilken dammytan upptar 28 ha. Området där våtmarken är placerad har tidigare använts till jordbruksmark (Vatten och Avlopp, 1999) och omges av vallar (fig. 9). Både botten och sidorna av våtmarken består av blålera (Eskilstuna

Energi & Miljö, 2009). Det är därför rimligt att anta att endast små vattenmängder kan läcka ut och därmed att inkommande och utgående flöden är lika stora. Vintertid är flödet från omgivningen väldigt litet eftersom marken är frusen och tillrinningen från omgivande mark mycket begränsad. En jämförelse av inkommande och utgående flöden för våtmarken under 2008 och 2009 visar att det sker en mindre förlust i våtmarken (7 %). Nettoförlusten kan antas vara ett resultat av avdunstning under den varmare perioden.

Vattnet från reningsverket leds först till en inloppskanal och sedermera fem parallella dammar. Därefter samlas vattnet upp i en uppsamlingsdamm för att sedan fördelas i tre parallella dammar. Efter detta samlas vattnet i en utloppskanal för vidare transport till Eskilstunaån och till sist Mälaren (fig. 9 och 10). Den totala teoretiska uppehållstiden i våtmarken är 6 dygn. Vattenflödet mellan dammarna kontrolleras av överfall och styrs av flödesbelastningen (Andersson & Kallner, 2002). Till skillnad från de andra våtmarkerna kommer kvävet från avloppsreningsverket mestadels i form av nitrat tack vare det utbyggda biologiska kväverenningssteget i verket. Därför är våtmarken konstruerad för att optimera denitrifikation (Eskilstuna Energi & Miljö, 2009) och har ett kontinuerligt flöde och ständigt fyllda dammar (Andersson & Kallner, 2002). Medelflödet är 500 l/s och medelvattendjupet är 1 m. Den begränsande faktorn för denitrifikationen är oftast bristen på en kolkälla, vilket gör att växtetableringen spelar en viktig roll. Jättegröe, säv och kaveldun är viktiga växter för nedbrytningen eftersom de är en bra kolkälla och har också en stor yta för bakterierna att fästa vid. I våtmarken finns det även hornsärv, vattenpest, axslinga och näckros (Andersson & Kallner, 2002).



Figur 9. Ekeby våtmark och avloppsreningsverk (Vatten & avlopp, 1999).

Avskiljningen av kväve var periodvis under 2009 mycket liten eller till och med negativ, det vill säga våtmarken släppte mer kväve än vad som tillfördes, men totalt för hela året var avskiljningen 16 %. Reduktion av fosfor är inte lika säsongsberoende och cirka 33 % av inkommande fosfor avskiljades i våtmarken. För BOD var avskiljningen under den varmare perioden av 2009 (slutet av mars till oktober) dålig och utgående mängd BOD var till och med högre än för inkommande. Samma trend kunde även ses under tidigare år. Det beror troligen på kraftig alg tillväxt (Tonderski, pers. komm, 2010). Problemet med ökningen av BOD under den varmare perioden avspeglar sig i reningsgraden för BOD under hela året (tabell 2).



Figur 10. Eskilstuna våtmark och avloppsreningsverk. (Eskilstuna Energi & Miljö, 2005)

3.2 Skillnader och likheter mellan våtmarkerna

För att bättre kunna jämföra och tolka resultaten görs här en jämförelse mellan de olika våtmarkerna. Se tabell 2 där belastning, reduktion, inkommande halter, flöden, areal och uppehållstid för våtmarkerna sammanställts.

3.2.1 Utformning, yta och uppehållstid

Alla våtmarker utom Eskilstunas våtmark har någon typ av växelvis fyllning och tömning och/eller översilningsyta, vilket gynnar nitrifikation. I Eskilstunas våtmark är dammarna djupare och konstant fyllda för att gynna denitrifikation som kräver en låg syrgashalt. Eskilstunas våtmark, Nynäshamns våtmark och Oxelösunds våtmark är jämnstora (24-28 ha), medan Trosas våtmark är klart minst med bara 6 ha. Däremot är den teoretiska uppehållstiden i Trosas våtmark är ungefär densamma som i Oxelösunds våtmark och Eskilstunas våtmark (ca en vecka), medan den i Nynäshamns våtmark är klart längre med totalt 14 dygn.

3.2.2 Flöde och belastning

Flödet i Eskilstuna ($48\,000\text{ m}^3/\text{dygn}$) är cirka tio gånger större än flödet i Oxelösund ($4\,000\text{ m}^3/\text{dygn}$) och Nynäshamn ($5\,500\text{ m}^3/\text{dygn}$). Flödet i Trosa är bara cirka $1\,600\text{ m}^3/\text{dygn}$. Det stora flödet i kombination med djupare dammar gör också att föroreningsbelastningen per hektar är störst i Eskilstunas våtmark. Föroreningsbelastningen är näst högst i Trosa våtmark. En väsentlig skillnad mellan våtmarkerna är graden av föregående nitrifikation i tillhörande reningsverk. Om tillförsel av kväve till våtmarken i huvudsak är i form av ammoniumkväve förbrukas stora mängder syre, medan tillförsel av nitrat tvärtom tillför syre (i bunden form). I

Eskilstunas reningsverk är nitrifikationen långtgående och ca 2/3 av det kväve som når våtmarken utgörs av nitrat, medan situationen i Trosas reningsverk är den motsatta. Trosas våtmark belastas till 90 % med ammoniumkväve. Kvävebelastningen på Nynäshamns våtmark och Oxelösunds våtmark ligger mellan dessa ytterligheter med ca 2/3 ammoniumkväve (tabell 2). Trosa har alltså mest syrekrävande belastning följt av Oxelösund och Nynäshamn, och minst syrekrävande belastning har Eskilstuna.

3.2.3 Reduktion

Reningsgraden för näringsämnen (N, P) och syretärande ämnen (BOD) är generellt högst i Nynäshamns våtmark medan reduktionen per hektar våtmark är störst i Trosas våtmark. En trolig förklaring till den höga reningsgraden i Nynäshamns våtmark är kombinationen av lång uppehållstid och goda syrgasförhållandena. Den stora översilningsytan är den främsta orsaken till de goda syreförhållandena. Detsamma gäller Trosas våtmark. Eskilstunas våtmark, som inte har någon liknande del utan tvärtom består av djupare dammar med konstant vattennivå, har klart sämre syrgasförhållanden och lägre reningsgrad för ammonium. Reningsgraden i Trosas våtmark och i Oxelösunds våtmark är generellt sett bra.

För totalfosfor är reningsgraden mycket hög i Nynäshamns våtmark och lite lägre i Oxelösunds våtmark. Därefter kommer Trosas våtmark och Eskilstunas våtmark, som har ungefär samma reningsgrad. BOD avskiljs effektivt i alla våtmarkerna utom i Eskilstunas våtmark, som tidvis har problem med BOD avskiljningen (se avsnitt 3.1.4).

Tabell 2. Sammanställning av belastning, reningsgrad, reduktion, inkommande medelhalt, medelflöde, areal och teoretisk uppehållstid för de fyra våtmarkerna under år 2009. Beräknat efter data från respektive kommun. För beräkningsmetod se appendix, 8.1 ekvation (1) och (2). Beräkningar för Nynäshamn är gjorda av Ingrid Rehnlund, laboratoriechef Nynäshamn. (-) indikerar en ökning av ämnet i våtmarken.

		Oxelösund	Trosa	Nynäshamn	Eskilstuna
Belastning [ton/ha år]	BOD	0,45	1,17	0,77	1,86
	Tot-P	0,02	0,03	0,01	0,10
	Tot-N	1,14	2,70	1,50	9,54
	NH ₄ ⁺	0,78	2,45	0,99	3,57
Reningsgrad [%]	BOD	53	86	72	- 36
	Tot-P	47	38	73	33
	Tot-N	50	44	66	16
	NH ₄ ⁺	43	43	67	26
Reduktion [ton/ha år]	BOD	0,24	1,0	0,55	-0,72
	Tot-P	0,01	0,01	0,04	0,03
	Tot-N	0,56	1,2	1,0	1,35
	NH ₄ ⁺	0,34	1,1	0,67	0,50
Ink. medelhalt [mg/l]	BOD ₇	7,6	11,9	10,7	2,8
	Tot-P	0,3	0,4	0,2	0,2
	Tot-N	19,1	27,4	21,5	14,5
	NH ₄ ⁺	13,3	24,8	13,6	5,4

	Oxelösund	Trosa	Nynäshamn	Eskilstuna
Medelflöde [m³/dygn]	4 030	1 620	5 480	48 000
Areal [ha]	24	6	28	28
Teoretisk uppehållstid [dygn]	6	8	11-14	6

3.3 Provtagning

Provtagningen av de fyra våtmarkerna skedde under vecka 7 och 8 år 2010. Förutom uttag av vattenprover mättes pH, syrgashalt, konduktivitet och temperatur i vattnet på samtliga provpunkter.

Under provtagningsdagarna var det minusgrader och hade så varit under en lång sammanhängande period (ca 20 dagar) (SMHI, 2010). Den kalla lufttemperaturen avspeglade sig också i vattentemperaturen, vilken i utgående vatten var nära noll, medan inkommande vatten var något varmare. I samtliga våtmarker var isen utbredd förutom i huvudströmfåran. Proverna förvarades efter omgående transport i frys. Provtagning för analys av BOD, totalfosfor, totalkväve och ammonium gjordes av respektive kommun.

Det antogs inte ske några större förändringar i inkommande halter under den tid det tar för vattnet att färdas genom våtmarkerna (uppehållstiden). Därför togs både prov på inkommande och utgående vatten under samma dag, med undantag för Oxelösunds våtmark.

I Oxelösunds våtmark tog driftpersonalen två dagliga manuella stickprov (0,5 l/stickprov) under 6 dagar med start måndagen den 15 februari till och med måndagen den 22 februari, med uppehåll under helgen. Vatten togs utgående från avloppsreningsverket, vilket motsvarar inkommande till våtmark, och utgående från våtmark.

Stickprover från Trosas våtmark togs måndagen den 22 februari. Även här insamlades totalt 6 liter av både inkommande och utgående vatten, men i mindre plastflaskor (250 ml). Inkommande vatten provtogs i aktivt fördelningsdike, det vill säga det fördelningsdike där vattnet bubblade och rörde sig. Utgående prov togs i utloppsrännan vid utsläppspunkten från våtmarken (figur 5, punkt 7). Noterbart är att vattenytan där var frusen och isen hackades bort för att möjliggöra provtagning. Vattnet som togs var synbart grumligare än de andra proverna.

Vattenprover från Eskilstunas våtmark och Nynäshamns våtmark togs torsdagen den 25 februari. I Eskilstunas våtmark provtogs utgående vatten från avloppsreningsverket precis före inloppet till våtmarken och utgående vatten från våtmarken vid utloppet i en Parshallränna, vilken används för vattenföringsbestämning. Båda proven togs som enstaka stickprover. I Nynäshamns våtmark togs prov på utgående vatten från avloppsreningsverket som ett automatiskt samlingsprov under ett dygn. Provet insamlades från onsdag till torsdag morgon (24-25 feb.) och delades därefter upp i halvlitersflaskor. Utgående vatten från våtmarken provtogs som ett enstaka stickprov vid utloppet den 25 februari.

3.4 Analyismetoder

I denna studie genomfördes både ekotoxikologiska tester och kemiska analyser på inkommande och utgående avloppsvatten från de fyra våtmarkerna, det vill säga på vatten från totalt åtta provtagningspunkter. De ekotoxikologiska testerna genomfördes som en del av examensarbetet på Institutionen för tillämpad miljövetenskap (ITM), Stockholms Universitet medan de kemiska analyserna gjordes vid Kemiska institutionen, Umeå Universitet, av Jerker Fick med personal. Övriga parametrar som BOD, totalfosfor, totalkväve och ammonium gjordes av ackrediterat laboratorium enligt standardmetoder på uppdrag av respektive kommun. För att komplettera bilden av de testade vattnen beställdes oorganiska analyser hos ett ackrediterat laboratorium. De ekotoxikologiska testerna gjordes på två olika typer av organismer; kräftdjuret *Nitocra spinipes* och algen *Ceramium tenuicorne*.

För de ekotoxikologiska testerna gjordes ett samlingsprov av de sex stickproven från Oxelösund, men för de kemiska analyserna från Oxelösund analyserades samtliga stickprov enskilt och medelvärde och relativ standardavvikelse (RSD) beräknades.

3.4.1 Larvutvecklingstest med *Nitocra spinipes* subkronisk toxicitet

Nitocra spinipes är ett litet brackvattenlevande hoppkräftdjur som finns i stora delar av världen. Det lever framförallt på sandiga bottenar och äter bland annat bakterier och mikroalger. *N. spinipes* genomgår 6 nauplierstadier (larvstadier) (fig. 11) och 5 copepoditstadier ("ungdomstadier") med en skalömsning mellan varje stadium. De övergår sedan till den adulta formen. Nauplierna är mellan 0,09-0,2 mm stora och copepoditerna 0,23-0,52 mm. Den fullvuxna honan är cirka 0,75 mm medan hanen är något mindre (Abraham & Gopalan, 1975). Övergången från nauplie- till copepoditestadiet utgörs av en metamorfos, där kroppsformen tydligt förändras från rund till avlång och där djuren i det senare stadiet blir frisimmande. Detta sker vanligtvis efter 6-7 dagar och är en viktig testvariabel som är lätt att urskilja. Larvutvecklingstestet, som utfördes i denna studie, bygger på kvoten mellan antalet utvecklade copepoditer och det totala antalet levande individer (LDR, larval development ratio) (Breitholtz & Bengtsson, 2001). Om LDR skiljer sig mellan kontrollvattnet och de testade koncentrationerna innebär det att det testade vattnet har en påverkan på djuren. En minskning i LDR med ökad inblandning av testvattnet indikerar tydligt att vattnet är giftigt. En ökning i LDR kan oftast förklaras av att djuren får mer näring. Det är föreslaget att testet ska bli internationell standard (ISO).



Figur 11. Illustration av de sex larvstadierna hos *N. spinipes* samt en vuxen hona med äggsäck. (Ill. Göte Göransson).

För att utföra testet insamlades cirka 300 gravida honor av *N. spinipes* i burkar med GF/C-filtrerat brackvatten (insamlat vid Askö fältstation och därefter veckfiltrerat, steriliserat genom upphettning till 80 °C, och slutligen filtrerat genom ett GF/C filter). Dagen därpå (dag 0) plockades nyfödda (yngre än 24 h) nauplier från burkarna och placerades slumpmässigt i grupper om 10 stycken i försöksbägare. Totalt användes åtta bägare för varje koncentration och kontrollvatten per provpunkt. Det GF/C-filtrerade brackvattnet, behandlat enligt ovan, användes som kontrollvatten, men också som spädningsmedium. I testet användes koncentrationerna 90 %, 45 %, 22,5 % och 11,25 % av vattenprovet med undantag för Trosas utgående vatten där brist på nyfödda nauplier gjorde att bara de tre högsta koncentrationerna användes. Varje försöksbägare innehöll en 10 ml blandning av GF/C-vatten (spädningsmedium) och vattenprovet. Innan nauplierna placerades i försöksbägarna hade först rätt volym av GF/C- vatten tillsatts alla bägare, och efter utplaceringen tillsattes rätt mängd vattenprov för att skapa de sökta koncentrationerna. Eftersom avloppsvattnet är sött och *N. spinipes* är ett brackvattendjur salthaltjusterades vattenprovet först med NaCl. Konduktiviteten mättes för att skapa rätt salthalt och justerades till 6,2 ppt. Även pH och syrgasmättnaden mättes för att säkerställa goda förhållanden för djuren. För att testförhållandena ska vara godkända måste syrgasmättnaden vara högre än 70 % och pH ligga mellan 6 och 9 under hela testet. Till sist matades nauplierna med en suspension av mikroalgen *Rhodomonas salina* till en täthet på $2,5 \times 10^5$ celler/ml i försöksbägarna. Försöket sattes därefter under lock i ett mörkt skåp med en temperatur på 22 ± 1 °C.

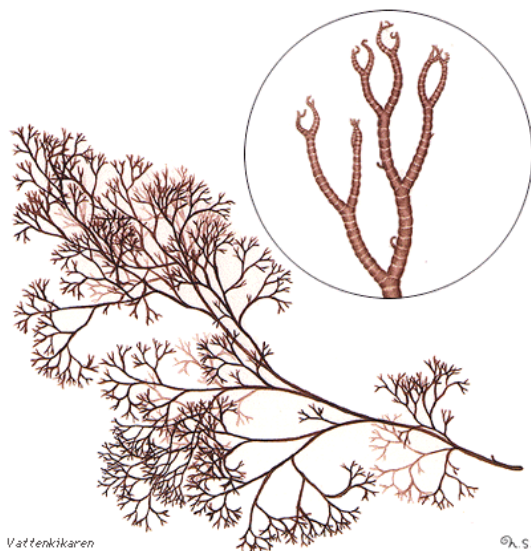
Varannan dag ersattes 70 % av testlösningen med ny lösning och djuren matades på nytt enligt ovan. Vid behov kompensterades avdunstning med milli-Q vatten (ultrarenat vatten). Samtidigt mättes pH, konduktivitet och syrgashalt i kontrollen samt lägsta och högsta koncentrationen. Försöket pågick i 6-7 dagar och avbröts när cirka 50 % av djuren i kontrollerna hade utvecklats till copepoditer. Då räknades antalet nauplier respektive copepoditer i samtliga bägare. Till sist beräknades dödligheten och LDR, vilket är antalet copepoditer genom det totala antalet levande djur i slutet av försöket (multipliserat med en faktor 100).

Skillnader i resultaten för dödligheten och LDR mellan kontrollen och koncentrationerna utvärderades sedan genom statistiska bearbetningar med SPSS 15.0. Eftersom Fisher's test visade att variansen inom datamängden (dvs. inom koncentrationerna eller kontrollen) inte var homogen användes Kruskal-Wallis test följt av Mann-Whitney med Bonferroni korrektion. Korrektionen gjordes för att kompensera för multipla jämförelser med kontrollen, vilket innebär att en 0,05-signifikansnivå erhålls när $p \leq 0,0125$.

3.4.2 Tillväxthämningstest med makroalgen *Ceramium tenuicorne*

Rödalgan *Ceramium tenuicorne* är en marin makroalg och är den vanligaste rödalgen i Östersjön. Den blir decimeterstor i egentliga Östersjön men avtar i storlek längre norrut. *C. tenuicorne* lever på klippor och stenar men kan även leva på större alger. Den växer från toppen och utvecklar ett jämnt antal grenar, vilka är röd- och vitrandiga och bildar "klor" längst ut på varje gren. Rikligast finns den på sensommaren och hösten. Varje cell är i direktkontakt med vattnet, vilket gör den känslig för föroreningar.

Principen för tillväxthämningstestet är att jämföra tillväxthastigheten för algen mellan olika koncentrationer och kontroll. För testet används den honliga gametofytgeneration av *C. tenuicorne*. Innan testet startade skars cirka 60 algtoppar med tre förgreningar, vilka var 2-3,5 mm från första förgreningen till längst toppen. De placerades i en uppsamlingskål med naturligt havsvatten med tillsatt näring. Därefter mättes längden på cirka 20 stycken toppar med hjälp av millimeterpapper och lupp. För att öka testets precision bör de tillskurna algernas storlek vara relativt jämn. Testet är en ISO standard (ISO/FDIS 10710).



Figur 12. *Ceramium tenuicorne*

Provlösningar blandades till med samma koncentrationer som för larvutvecklingstestet med *N. spinipes*; 90 %, 45 %, 22,5 % och 11,25 %. Även i detta test salthaltjusterades avloppsvattnet, men till 6,6 ppt för att överensstämna med det brackvatten som användes som spädningsmedium. Provets pH-värde mättes, vilket bör vara i intervallet 7-9. Lösningar tillsattes till sterila petriskålar med lock (5 cm diameter), i fyra replikat för respektive testkoncentration och sex kontroller. Därefter plockades slumpmässigt två stycken algtoppar

från uppsamlingskålen till vardera petriskål. Petriskålarna placerades slumpmässigt på en bricka och exponerades i sju dygn under 22 ± 2 °C och vid en ljusstyrka av cirka 3600 lux. Dygnsrhythmen var 14 timmar ljus och 10 timmars mörker, vilket motsvarar en varm sommardag i augusti. För att undvika avdunstning täcktes hela brickan med plastfilm. Efter sju dagar mättes längden av alla algtoppar med millimeterpapper och lupp och pH-värdet kontrollerades i kontrollen, samt i lägsta och högsta koncentrationen. Därefter beräknades EC₅₀-värdet, vilket är den koncentration där den exponerade algpopulationen uppvisar en 50 procentig tillväxthämning jämfört med kontrollen. Beräkningen gjordes med lineär regression i *REGTOX_EV6.xls*, vilket använder Monte-Carlo simuleringar för att beräkna effektkoncentration och 95 % konfidensintervall.

3.4.3 Kemiska analyser av aktiva läkemedelssubstanser

För detaljerad information om analysmetoden, se Breitholtz *m.fl.* (manuskript). Proverna förbehandlades med filtrering och SPE (solid phase extraction) och analyserades sedan med vätskekromatografi och masspektroskopi. Därefter kvantifierades proverna. Efter att alla prover analyserats gjordes följande beräkningar i Excel för att kunna jämföra och dra slutsatser.

Reningsgraden beräknades för samtliga substanser som återfanns över detektionsgränsen i både inkommande och utgående vattenprover.

Reningsgraden för några utvalda läkemedelssubstanser jämfördes med reningsgraden för totalkväve, BOD, ammoniumkväve och totalfosfor för våtmarkerna. Två lättnedbrytbara substanser (ibuprofen och naproxen) och två fettlösliga substanser (telmisartan och fexofenadine) valdes för denna jämförelse.

För alla våtmarker rangordnades substanserna efter högsta inkommande koncentration samt största reningsgrad.

3.4.4 Oorganiska analyser

Vattenproverna skickades iväg för oorganisk analys hos ett ackrediterat laboratorium, ALS Scandinavia i Luleå. Motivet var att undersöka om metaller eller andra oorganiska ämnen fanns i så höga halter att de riskerade att vara giftiga för testorganismerna. Innan den oorganiska analysen filtrerades proverna, varför resultaten enbart avser lösta ämnen. Totalt analyserades 22 stycken ämnen (t.ex. Cl, Ca, Fe, Cu, Zn, Mg, Na). Resultaten jämfördes sedan med kända toxicitetsdata för *N. spinipes* och *C. tenuicorne*. För *N. spinipes* användes LC₅₀-data och för *C. tenuicorne* EC₅₀-data. Även andra ämnen kan vara giftiga i för höga halter, t.ex. ammonium, vilket analyserats av respektive kommun.

Analyserna gjordes med masspektrometri med induktiv kopplad plasma och sektorteknik (ICP-SFMS) och optisk emissionsspektrometri med induktiv kopplad plasma (ICP-AES), enligt USA:s Naturvårdsverkets (U.S. EPA) metoder 200.8 respektive 200.7. Däremot gjordes analyserna av kvicksilver och klorid med atomfluorescensspektroskopi (AFS) enligt SS-EN ISO 17852:2008 respektive DIN EN ISO 10304-1/2.

4. Resultat

De allmänna egenskaperna som temperatur, konduktivitet, pH och syrgasmättnad tillsammans med belastning och reduktion visar våtmarkernas generella reningsstatus vid provtagningen. De ekotoxikologiska resultaten åskådliggör vattenkvaliteten och förändringen i kvalitet för de testade organismerna. Läkemedelsresultaten visar innehållet av de undersökta läkemedelssubstanserna i vattenproverna. Resultaten från de oorganiska analyserna är ett komplement till de övriga resultaten.

4.1 Allmänna egenskaper vid provtagning

Inkommande vatten till våtmarkerna hade en temperatur på 5-10 °C. Till följd att den kalla årstiden var temperaturen i utgående vatten nära fryspunkten med undantag för Eskilstunas våtmark där utgående vatten höll ca 5 °C. Syretillståndet var enligt Naturvårdsverkets klassificering syrefattigt (1-3 mg/l) i Oxelösunds respektive Nynäshamns våtmark, syrefattigt eller svagt (3-5 mg/l) i Eskilstunas våtmark och syrefritt eller nästan syrefritt (≤ 1 mg/l) i Trosas våtmark (Naturvårdsverket, 1999). Syrgasmättnaden minskar i Oxelösund, Trosa och Nynäshamn, men ökar i Eskilstuna. pH-värdet varierade mellan 6,2 och 7,9, det vill säga vattnens pH var neutralt eller nära neutralt. Konduktiviteten låg runt 1 mS/cm och uppvisade endast små skillnader mellan inkommande och utgående vatten för våtmarkerna (tabell 3).

Tabell 3. Uppmätt pH, syrgashalt, konduktivitet och temperatur i vattnen i samtliga provpunkter. Syrgasmättnad beräknades enligt ekvation (3) i appendix. ARV= avloppsreningsverk, VM= våtmark.

Anläggning	Provpunkt	Temp. [°C]	Syrgashalt [mg/l]	Syrgasmättnad [%]	pH	Konduktivitet [mS/cm]
Oxelösund	Ut ARV = InVM	7,2	2,6	22	6,2	0,6
	Ut VM	0,8	2,6	19	6,9	0,7
Trosa	In VM	4,9	1,2	9	6,9	1,1
	Ut VM	0,0	0,5	4	7,0	1,2
Nynäshamn	In VM	6,4	3,6	29	7,2	0,7
	Ut VM	0,1	1,1	8	6,8	0,7
Eskilstuna	In VM	8,1	2,3	20	6,7	0,7
	Ut VM	4,6	4,8	37	6,9	0,6

I tabell 4 redovisas inkommande och utgående halter under provtagningen och i tabell 5 redovisas reningsgraden och flöde för respektive våtmark under provtagningsperioden. Reningsgraden av BOD var hög i Nynäshamns och i Trosas våtmark. I Oxelösunds våtmark var halten mycket låg (nära detektionsgränsen) redan i inkommande vatten, vilket troligen förklarar varför reningsgraden verkar vara låg. Huvuddelen av kvävet till Oxelösunds våtmark var inte i form av ammonium (tabell 4), vilket förväntades på årsbasis. Reningsgraden av totalkväve i Oxelösunds våtmark och i Nynäshamns våtmark var god. I Trosas våtmark kan reduktionen av kväve och fosfor antas ha varit dålig under provtagningsperioden. Även om det inte finns uppmätta halter för provveckan visar data från den 14 januari och 11 mars att avskiljningen i båda fallen var låg. Det är troligt att isläggning och snötäcke starkt bidrog till

ogynnsamma syreförhållanden under tiden. I Eskilstunas våtmark var reningsgraden av totalkväve låg, medan fosforreduktionen var högre. Inkommande till Eskilstunas våtmark var största delen av kvävet i form av ammonium vilket inte var förväntat enligt årsmedelvärden (tabell 2). Flödet var som väntat mindre än årsmedelflödet i samtliga våtmarker. Generellt var också reningsgraden för provtagningsperioden lägre än medelreningsgraden för 2009 (tabell 2).

Tabell 4. Inkommande och utgående halter under provtagningen. För Trosa togs det inga prov på utgående vatten förrän den 11/3 pga. att det var fruset vid utloppet. Värdena är avrundade i tabellen.

Våtmark		BOD [mg/l]	Tot-P [mg/l]	Tot-N [mg/l]	NH ₄ ⁺ [mg/l]
Oxelösund	In	3	0,2	17	0,1
	Ut	3	0,1	11	2,7
Trosa	In	18	0,3	24	21
	Ut	4	0,5	26	23
Nynäshamn	In	8	0,2	29	28
	Ut	3	0,1	19	18
Eskilstuna	In	4	0,2	23	15
	Ut	3	0,2	22	17

*Tabell 5. Reningsgraden av BOD₇, totalfosfor, totalkväve och ammonium under provtagningsveckan (v.8). För Trosa togs det inga prov på utgående vatten förrän den 11/3 pga. att det var fruset vid utloppet. Flödet som har använts för Oxelösund är det inkommande till reningsverket. *Den absoluta förändringen är liten eftersom inkommande halt var mycket låg. **Skillnaden kan förklaras av mätosäkerhet i analyserna, men reduktion är i princip obefintlig.*

Våtmark	BOD [%]	Tot-P [%]	Tot-N [%]	NH ₄ ⁺ [%]	Flöde [m ³ /dygn]
Oxelösund	8	59	39	-2600*	3130
Trosa	79	-96	-8	-10	1260
Nynäshamn	62	69	36	35	4860
Eskilstuna	25	43	5	-18**	39000

Sammanfattningsvis bör förutsättningarna för biologisk nedbrytning utifrån uppmätt temperatur och syrgashalt samt reningsgrad för BOD och kväve varit som bäst i Oxelösunds och i Nynäshamns våtmark. De hade bra rening av kväve och BOD och relativt bra syrgasförhållanden. Dock finns det en risk att det var dåliga syrgasförhållanden i (framförallt) slutet av Nynäshamns våtmark, men det verkar inte ha påverkat nitrifikationen. I Trosas våtmark och i Eskilstunas våtmark var nitrifikationen och kvävereningen dålig, vilket i Trosa kan förklaras av den låga syrgashalten (och syrgasmättnaden) och i Eskilstuna av att våtmarken inte var konstruerad att behandla ammonium, vilket var dominerande kväveförening i våtmarken vid provtagningen.

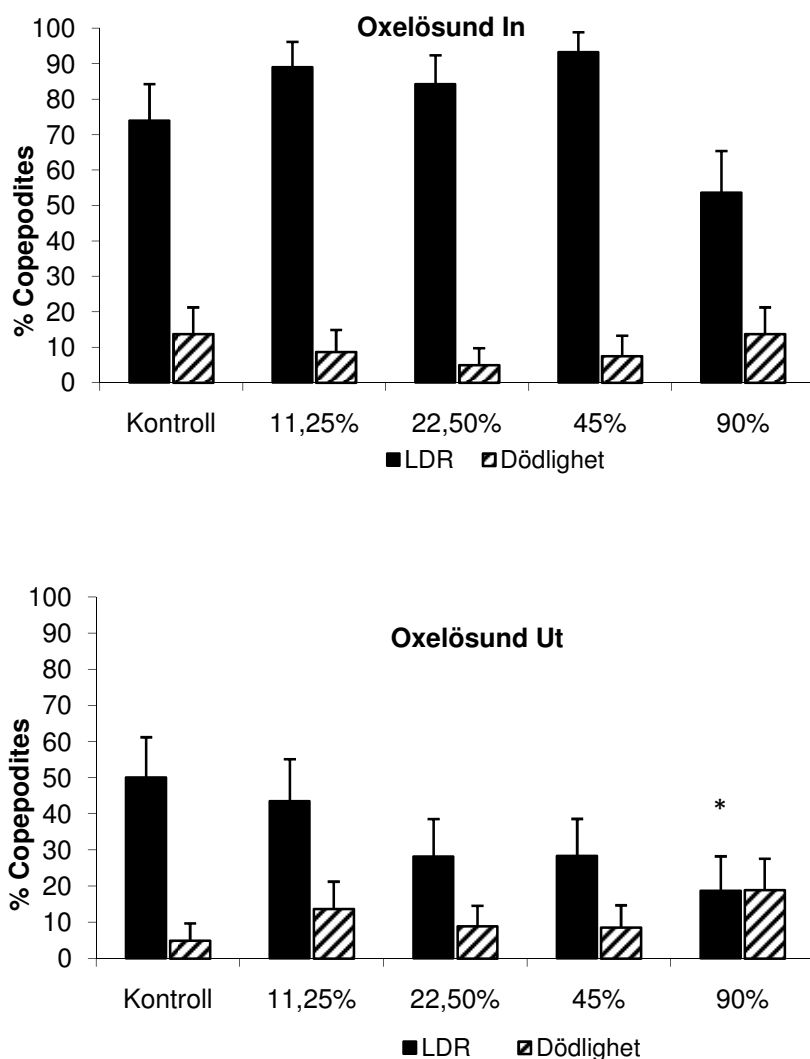
4.2 Ekotoxikologiska tester

Först presenteras resultaten från testet med *N. spinipes* vilket följs av resultaten från testet med *C. tenuicorne*.

4.2.1 Larvutvecklingstest med *Nitocra spinipes* subkronisk toxicitet

Resultaten från larvutvecklingstestet med *N. spinipes* presenteras för respektive våtmark i figur 13-16. Både utvecklingshastigheten (LDR) och dödligheten presenteras.

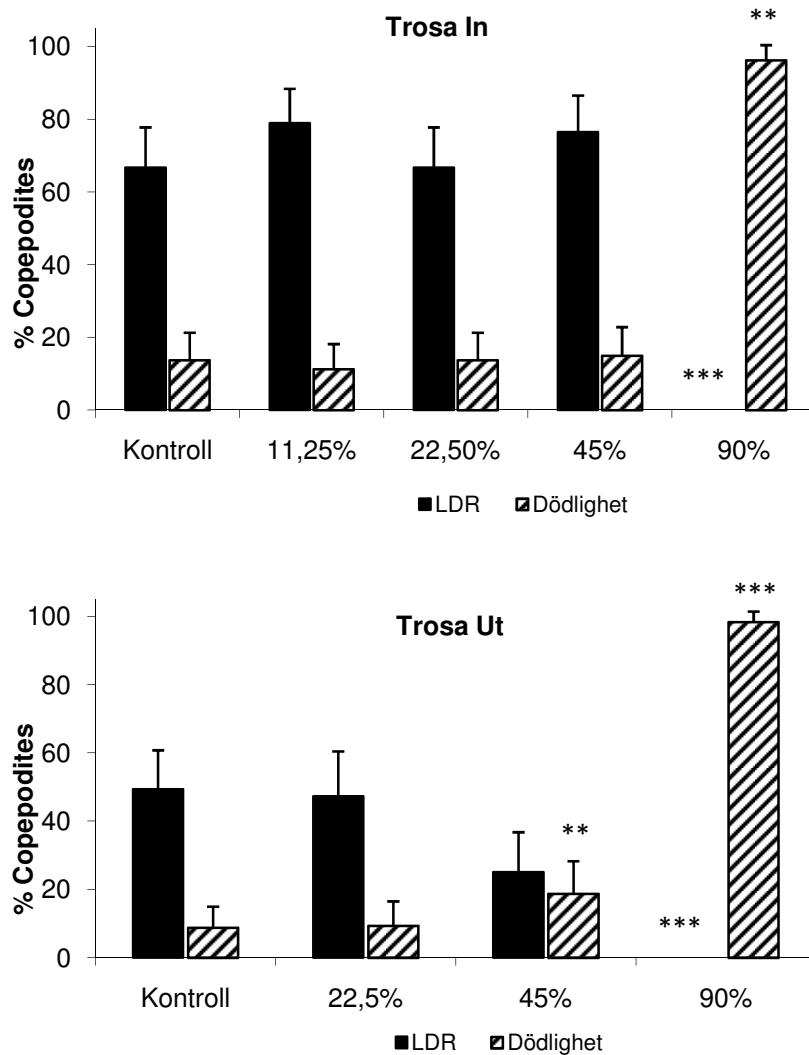
Testkoncentrationerna jämförs i varje test med respektive kontroll och denna relativa skillnad som är intressant. För jämförelse mellan inkommande och utgående tester studeras vilka koncentrationer som gav signifikanta utslag.



Figur 13. Utvecklingshastighet (LDR) och dödlighet för *N. spinipes* för Oxelösunds kontroll och fyra testkoncentrationerna. Signifikansnivå: (*) $0,0025 < p < 0,0125$

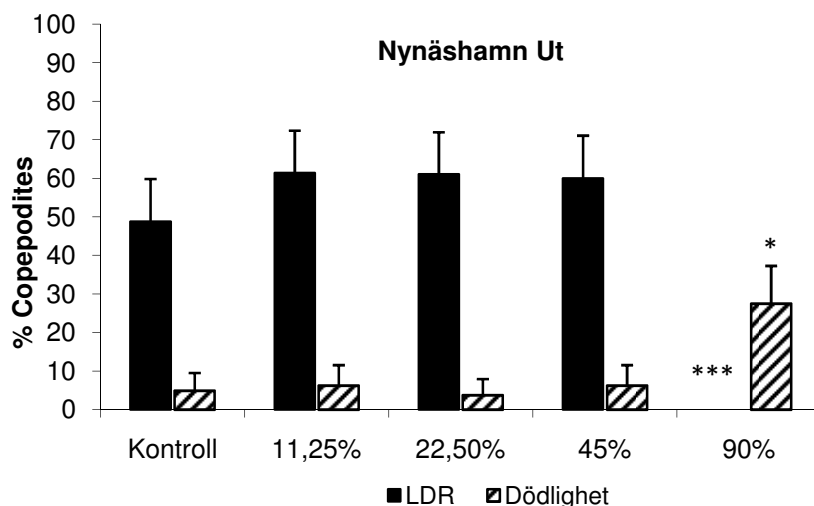
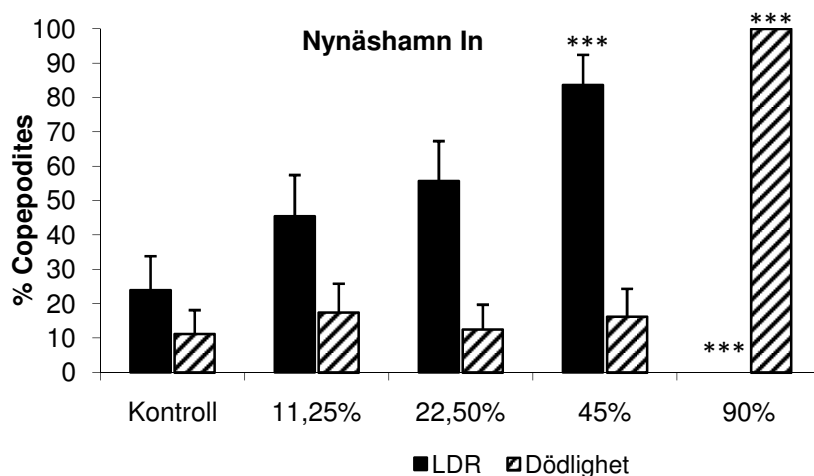
För inkommande vatten i Oxelösunds våtmark kunde inga signifikanta skillnader påvisas varken för dödligheten eller utvecklingshastigheten (LDR) (fig. 13). Inte heller för utgående

vatten kunde en signifikant påverkan på dödligheten uttydas. Däremot var utvecklingshastigheten signifikant mindre vid 90 % inblandning av testvattnet jämfört med kontrollen. Sammantaget har alltså vattnet i Oxelösunds våtmark en svag giftpåverkan vilket förändras något i negativ riktning i våtmarken.



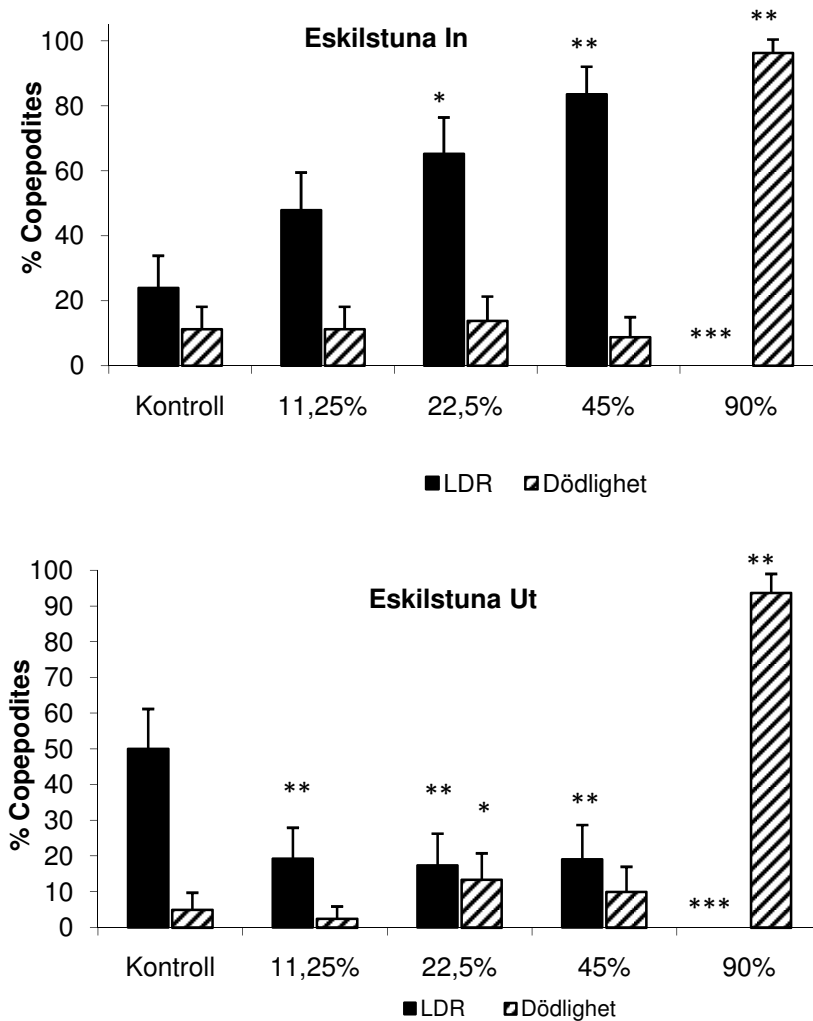
Figur 14. Utvecklingshastighet (LDR) och dödlighet för *N. spinipes* för Trosas kontroll och testkoncentrationer. Signifikansnivåer: (***) $p < 0,00025$, (**) $0,00025 < p < 0,0025$.

I Trosas våtmark krävdes 90 % inblandning av både inkommande och utgående vatten för signifikant påverkan på utvecklingshastigheten (LDR) (fig. 14). Vattnets dödlighet var större i utgående vatten än i inkommande och gav signifikant utslag redan vid 45 % inblandning. Först vid 90 % inblandning av inkommande vatten var dödligheten signifikant. I båda fallen resulterade 90 % inblandning i total dödlighet (fig. 14). Sammantaget visar resultaten att vattnet i Trosas våtmark var relativt giftigt i höga koncentrationer, och att utgående vatten var giftigare än inkommande.



Figur 15. Utvecklingshastighet (LDR) och dödlighet för *N. spinipes* för Nynäshamns kontroll och testkoncentrationer. Signifikansnivåer: (***) $p < 0,00025$, (**) $0,00025 < p < 0,0025$, (*) $0,0025 < p < 0,0125$

I Nynäshamns våtmark kunde ingen skillnad i LOEC urskiljas för dödligheten, vilken var svag (90 %) i både inkommande och utgående vatten (fig. 15). För inkommande vatten sågs en tydlig ökning av LDR med ökad inblandning, vilken vid 45 % inblandning var signifikant skiljd från kontrollen. I högsta koncentrationen, däremot, hade utveckling helt avstannat eftersom samtliga djur hade dött. I utgående vatten detekterades ingen ökning av LDR som för inkommande, dock resulterade 90 % inblandning att djuren inte alls utvecklades (fig.15). Sammantaget var dödligheten alltså svag (90 % inblandning) i både inkommande och utgående vatten medan en ”positiv” påverkan på LDR var relativt tydlig i inkommande vatten för att sedan avta i våtmarken.



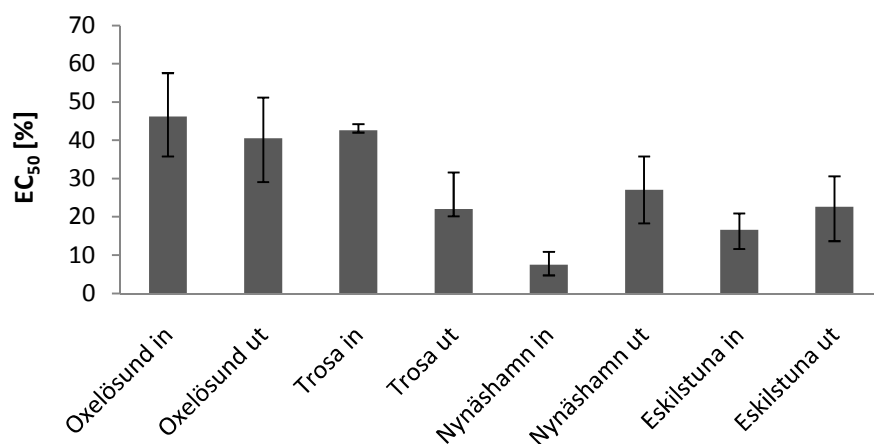
Figur 16. Utvecklingshastighet (LDR) och dödlighet för *N. spinipes* för Eskilstunas kontroll och testkoncentrationer. Signifikansnivåer: (***) $p < 0,00025$, (**) $0,00025 < p < 0,0025$, (*) $0,0025 < p < 0,0125$

I Eskilstunas våtmark var dödligheten signifikant redan vid 22,5 % inblandning av utgående vatten, medan den i inkommande vatten inte var signifikant förrän vid 90 % inblandning (fig. 16). I inkommande vatten ökade utvecklingshastigheten med ökad inblandning av testvattnet för att i högsta koncentrationen helt avstanna. Skillnaden var signifikant vid 22,5% inblandning. I utgående vatten minskade utvecklingshastigheten, vilken var signifikant vid 11,25% inblandning. Sammantaget visade resultaten att Eskilstunas vatten var relativt giftig i höga koncentrationer, och att utgående vatten var giftigare än inkommande.

4.2.2 Tillväxthämningstest med makroalgen *Ceramium tenuicorne*

EC₅₀-medelvärdet för samtliga provplatser varierade mellan 7,5- 46,2% inblandning av vattenprov (fig. 17). I Trosa sjönk EC₅₀-värdet, vilket är en indikation på att vattnet blir giftigare. I Nynäshamn å andra sidan är motsatt effekt tydlig. För dessa våtmarker var skillnaden mellan inkommande och utgående vatten signifikant (konfidensintervallen

överlappar inte varandra) (Environment Canada, 2005). Däremot dokumenterades inga signifikanta skillnader för Oxelösunds våtmark eller för Eskilstunas våtmark. För samtliga effektkurvor se resultatavsnittet i appendix (fig. A1-A8).



Figur 17. EC₅₀-värde i procent av testat vatten för samtliga provpunkter. Staplarna visar medelvärdet och felstaplarna 95 % - konfidensintervall.

4.3 Aktiva läkemedelssubstanser

I appendix presenteras uppmätta koncentrationer på alla detekterade läkemedelssubstanser samt reningsgraden (appendix, tabell A1-A3). Nedan följer bearbetade resultat, bland annat histogram över reningseffektiviteten och grafer över eventuellt samband mellan substansreduktion och kvävereduktion (fig. 18-20). Kvävereduktion kan ses som ett mått på biologisk aktivitet.

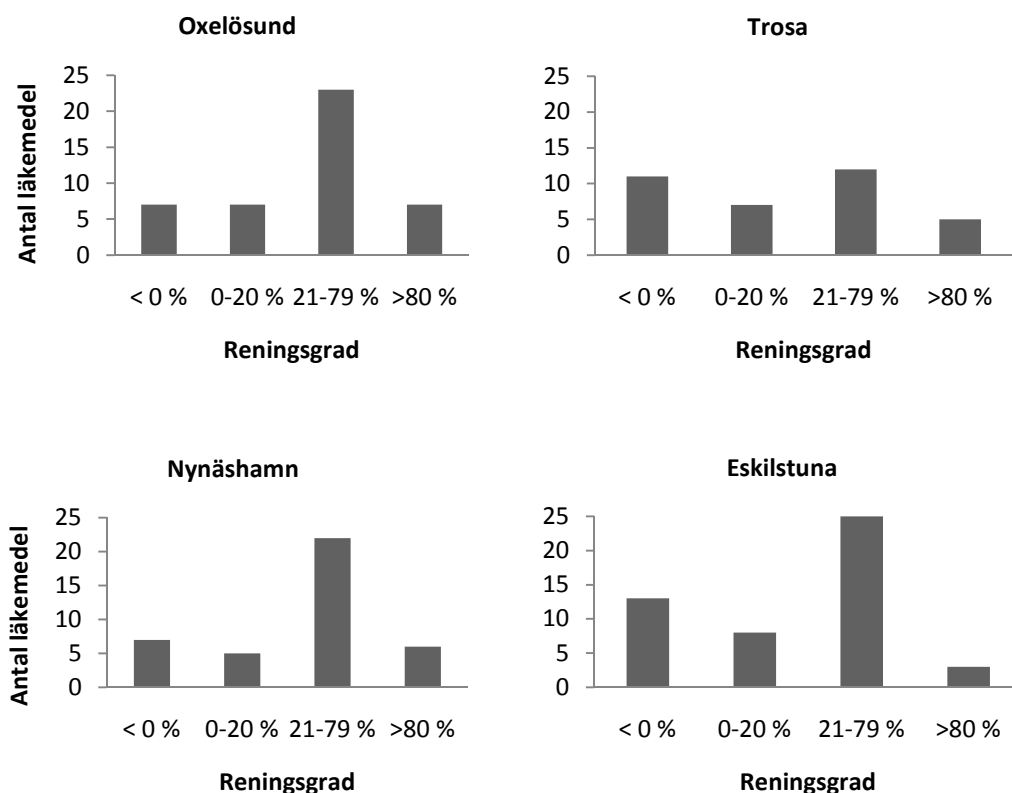
Av de 120 analyserade substanserna kunde 26 inte hittas (appendix, tabell A1), vilket antingen innebär att de inte förekom i vattnet eller att de förekom i för låga koncentrationer för att detekteras. Av de som hittades var det ett flertal där bara en av inkommande eller utgående koncentrationer låg över detektionsgränsen. För dessa substanser blir beräkningar av reningsgraden osäker och därför har reningsgraden bara beräknats för de substanser där både inkommande och utgående prover innehöll halter över detektionsgränsen. Då analysmetoden för hormoner inte fungerade optimalt på de aktuella vattnen har resultaten för dessa bedömts alltför osäkra, och redovisas därför inte.

För inkommande vatten till våtmarkerna är listan över substanser med högst koncentration liknande för alla våtmarkerna. Substanserna uppmättes i koncentrationer av några µg/l. I högst koncentration finns bland annat metoprolol, ibuprofen, ketoprofen, sotalol, och atenolol (appendix, tabell A1). De är substanser mot hjärtproblem samt smärt- och inflammationsdämpande.

Cirka 70 % av de detekterade läkemedelssubstanserna reducerades i någon grad i Nynäshamns våtmark och i Oxelösunds våtmark (> 20 %) medan cirka 15 % reducerades i stor utsträckning (> 80 %). I Eskilstunas respektive Trosas våtmark var

andelen som reducerades i någon grad lägre (ca 50 %). För de våtmarkerna var det även fler substanser (ca 12 st.) som inte alls reducerades utan detekterades i högre grad i utgående vatten än i inkommande (< 0 %). Även i Oxelösunds våtmark och Nynäshamns våtmark fanns det några sådana ämnen (6-7 st.) (fig. 18).

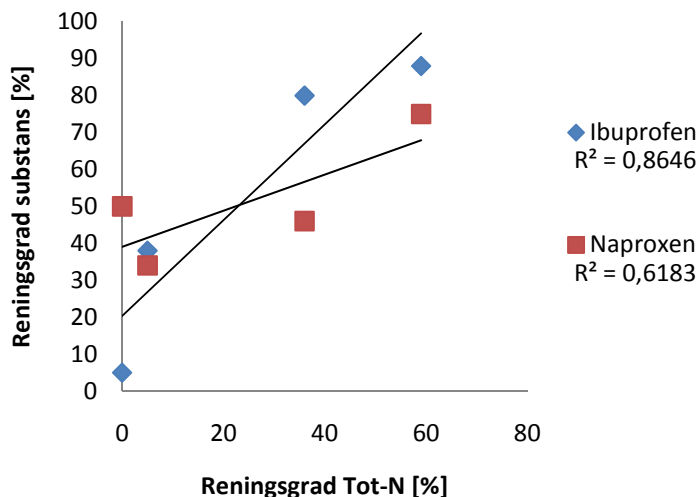
Det är olika substanser som renas mest effektivt i de olika våtmarkerna. Vissa substanser återkom dock, framförallt i Oxelösunds våtmark och i Nynäshamns våtmark, som t.ex. hade dipyridamol (94-100 %), alfuzosin (91-96 %), ibuprofen (88- 80%) och amitryptiline (81-84 %) gemensamt. I Trosas våtmark hade dipyridamol (98 %), citaprolam (97 %) och diltiazem (80 %) högst reningsgrad. I Eskilstunas våtmark var det alprazolam (99 %), levomepromazine (92 %) och naloxen (84 %) som renas bort mest effektivt (appendix, tabell A2).



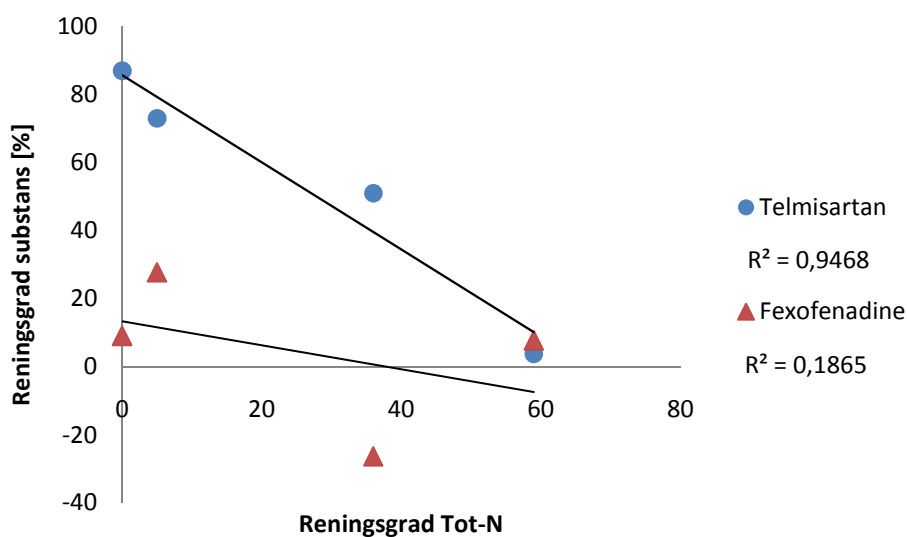
Figur 18. Antal läkemedel med mycket bra (>80%), måttlig-god (21-79) eller ingen (0-20 %) reningseffektivitet för de fyra våtmarkerna. Några substanser ökade i koncentration (<0%). Bara de läkemedel som detekterades i både in- och utgående vatten är med i sammanställningen, varför det totala antalet substanser varierar något mellan våtmarkerna.

Två lättnedbrytbara substanser studerades; ibuprofen och naproxen. Reningsgraden för ibuprofen uppvisade ett tydligt samband med reningsgraden för totalkväve. Vid ökad totalkvävereduktion reducerades alltså ibuprofen bättre. Även naproxen visade tecken på liknade samband, men uppvisade även vid låg kväverening en måttlig reduktion (fig.

19). Inget samband upptäcktes med BOD, Tot-P och NH_4^+ . Två fettlösliga substanser, telmisartan och fexofenadine, undersöktes också. Resultaten uppvisade inget direkt samband med reningsgraden för totalkväve för fexofenadine, men ett negativt samband för telmisartan upptäcktes (fig. 20).



Figur 19. Reningsgraden för två lättnedbrytbara substanser (ibuprofen och naproxen) jämfört med totalkväve (Tot-N) för våtmarkerna.



Figur 20. Reningsgraden för två fettlösliga substanser (telmisartan och fexofenadine) jämfört med totalkväve (Tot-N) för våtmarkerna.

Osäkerheten i analyserna kan utläsas ur RSD (relativ standardavvikelse), vilket beräknades för Oxelösund (tabell 8). Det var möjligt att göra eftersom det togs flera prover för både inkommande och utgående vatten i Oxelösund. Den relativa standardavvikelsen innefattar både mätosäkerheten (ca 30 %) och variationen mellan proverna. Osäkerheten var relativt liten och i medeltal 20-30 %, men för vissa

substanser högre. Det tyder på en liten variation mellan olika dagar för de flesta substanserna. Mätosäkerheten antas vara densamma för alla våtmarkerna.

4.4 Oorganiska ämnen

Inget av de analyserade ämnena fanns i sådan koncentration att de riskerar att vara giftiga för *N. spinipes* (tabell 6) enligt jämförelse med LC₅₀. För *C. tenuicorne* finns det inte många uppmätta EC₅₀ för enskilda substanser, men för de fyra som finns (Cu, Zn, Cr och Hg) var farokvoten i princip noll, alltså förelåg ingen risk för giftighet. Farokvot > 1 visar på fara.

Tabell 6. Beräknade farokvoter för de fyra ämnena med högst farokvot för samtliga våtmarker och N. spinipes. Farokvoten är kvoten mellan koncentrationen av ämnet och de beräknade toxiska koncentrationerna (LC₅₀). Intervallet anger skillnaderna mellan våtmarkerna.

Ämne	Farokvot
Ca	0,080- 0,027
K	0,037- 0,033
Mg	0,022- 0,008
Zn	0,031- 0,000

För Oxelösunds, Trosas respektive Nynäshamns våtmark låg skillnaden mellan inkommande och utgående kloridhalter inom felmarginalen, vilket innebär att utspädningen var försumbar. Dock uppmättes en större skillnad i Eskilstunas våtmark (tabell 7). Orsaken till detta har eftersökts utan tillfredställande resultat.

Tabell 7. Uppmätta kloridhalter i våtmarkerna samt relativ förändring mellan inkommande och utgående vatten.

Ämne	Oxelösund in/ut	Trosa in/ut	Nynäshamn in/ut	Eskilstuna in/ut
Cl [mg/l]	118/ 112	173/ 164	88/ 80	60/ 46
Minskning [%]	5	5	9	23

5. Diskussion

5.1 Ekotoxikologi

Från de ekotoxikologiska testerna går det inte att dra några generella slutsatser om behandlingsvåtmarker och deras förmåga att rena avloppsvatten från läkemedelsrester. Den inneboende giftigheten hos vattnet för både *C. tenuicorne* och *N. spinipes* kan bero på en rad olika ämnen; läkemedelssubstanser eller andra föreningar, eller en kombination av dessa. Vad man däremot kan urskilja från resultaten är att samtliga vatten är giftiga, om än i olika omfattning. För *C. tenuicorne* kan en tydlig längdpåverkan urskiljas för samtliga testade vatten och i de flesta fall orsakade den högsta inblandningen (90 % avloppsvatten) till och med att algerna dog eller inte växte

något alls. Dödligheten var också påtaglig för *N. spinipes*, och resulterade i de flesta fall i hög dödlighet i den högsta koncentrationen. Oxelösunds våtmark var undantaget, där dödligheten var mycket lägre och som störst cirka 20 %. Resultaten visar på liknande effekter som när avloppsvatten från olika reningstekniker i Henriksdals reningsverk och Sjöstadverket undersöktes (Breitholtz & Larsson, 2009). Även där konstaterades det att utspätt avloppsvatten från både konventionell rening och de övriga testade teknikerna (t.ex. aktivt kol och ozon, se avsnitt 2.5) orsakade betydande dödlighet hos *N. spinipes*.

EC₅₀-värdena för *C. tenuicorne* i samtliga våtmarker var inom intervallet 7,5- 46,2 %. För utgående vatten låg de inom ett tätare intervall, 22-40 %, där bara Oxelösunds våtmark (40 %) och Trosas våtmark (22 %) var signifikant skilda från inkommande vatten eftersom konfidensintervallen inte överlappade varandra (Environment Canada, 2005). Effektvärdena för avloppsvatten från Henriksdal renat med aktivt kol ligger inom samma intervall (EC₅₀: 38 %, 95 % - konf. intervall: 33-44 %) (Breitholtz & Linde, 2010). Resultaten antyder att avloppsvatten från våtmarkerna hämmar tillväxten av *C. tenuicorne* i ungefär samma utsträckning som avloppsvatten som renats med aktivt kol som extra rening. För ozonbehandlingen var effektvärdena högre, 65 % (95 % - konf. intervall: 44-92 %) för lågdos (5 mg/l) och 48 % (95 % - konf. intervall: 35- 66 %) för högdos (15 mg/l). De vattnen hämmade följaktligen tillväxten mindre än vad våtmarkerna gjorde, även om skillnaderna i sammanhanget är relativt små. Jämförelser mellan denna studie på våtmarkers effektivitet och studier på andra komplimenterande reningsteknikers effektivitet ska ske med försiktighet då de föregås av olika reningsverk. Reningsverken har olika belastning och effektivitet, vilket gör det lite osäkert att jämför teknikerna med avseende på ekotoxikologi. Det är i realiteten inte reningseffekten utan kvalitén på det utgående vattnet ur ett ekotoxikologiskt perspektiv som undersöks.

För inkommande vatten till Eskilstunas våtmark och till Nynäshamns våtmark ökade *N. spinipes* utvecklingshastighet (LDR) med koncentrationen förutom i den högsta koncentrationen där alla djuren dog. I utgående vatten fanns inte samma trend, utan tendensen var snarare att utvecklingshastigheten minskade eller låg på samma nivå som för kontrollen. Detta är ett tecken på att inkommande vatten innehåller näringsämnen och bakterier som djuren kan tillgodogöra sig i form av föda, vilket bidrar till en ökande utveckling. Däremot har utgående vatten mycket lägre halter av näring och därmed påskyndas inte utveckling på samma sätt. Det är troligt att den ökande utvecklingshastigheten ”maskerar” de giftiga substanserna i vattnet, vilka i utgående vatten slår igenom tydligare (Lundström *m.fl.*, 2008). Det finns alltså förmodligen också giftiga substanser i inkommande vatten, vilka dödade djuren i högsta koncentrationen, men som inte synbart påverkar utvecklingen negativt. En tidigarelagd utvecklingsframgång uppvisade även ozonbehandlingarna i Stockholm Vattens projekt, vilket skulle kunna bero på en ökad näringstillgång från ozonbehandlingarna (t.ex. att näringsämnen spjälkas och blir mer tillgängliga) (Breitholtz & Larsson, 2009).

Dödligheten för *N. spinipes* var lägre för Nynäshamns utgående vatten jämfört med inkommande vatten, vilket kan tolkas som om att de farliga substanserna delvis har

renats bort i våtmarken. Under provtagningstiden var utspädningsfaktorn mycket liten (några procent), vilket annars kunde vara en förklaring till minskningen. Även testet med *C. tenuicorne* indikerar att giftigheten minskar genom våtmarken, eftersom effektkoncentrationen (EC₅₀) ökar. Emellertid var EC₅₀-värdet, speciellt för inkommande vatten, lågt jämfört med de andra våtmarkerna. En låg effektkoncentration är ett tecken på ett giftigt vatten. För Eskilstunas våtmark syns också en minskad giftighet genom våtmarken med *C. tenuicorne*, dock var skillnaden liten och inte statistiskt signifikant.

För det inkommande vattnet till Oxelösunds våtmark finns det ingen tydlig trend. Utvecklingshastigheten är relativt konstant för de tre lägsta koncentrationerna för att sedan minska något (ej signifikant). Dödligheten påverkas inte heller nämnbart. I utgående vatten kan däremot en sjunkande utvecklingshastighet uttydas, dock är den osäker och det är bara i högsta koncentrationen som den är signifikant mindre än kontrollen. Generellt verkar Oxelösunds vatten inte vara lika giftigt som de andra våtmarkernas. Även EC₅₀-värdena för algen styrker den teorin, då de är de högsta av de testade vattnen (ca 40 %). Det sker inte heller någon nämnbar förändring genom våtmarken. Däremot ska man komma ihåg att en effekt på djuren och algerna ändå var tydlig, om än inte lika markant som för vissa av de andra våtmarkerna.

För Trosas inkommande vattnet syns ingen skillnad i utvecklingshastighet mellan de lägsta koncentrationerna och kontrollen, däremot resulterar den högsta koncentrationen i total dödlighet. I utgående vatten kan en minskning av utvecklingshastigheten och en tendens till ökad dödlighet vid 45 % avloppsvattnet urskiljas, vilket även där åtföljs av total dödlighet i högsta koncentrationen. Resultatet indikerar att utgående vatten är giftigare än inkommande eftersom även utveckling påverkas i lägre koncentrationer. Tillväxthämningstestet med *C. tenuicorne* visar på samma trend, EC₅₀ minskade från cirka 40 % till 20 %, det vill säga att vattnet blir mer giftigt genom våtmarken. En förklaring kan vara att det i våtmarken hade frigjorts lösta metaller som tidigare har varit partikulärt bundna. De lösta metallerna är generellt mer toxiska för djuren än de partikulärt bundna, dock kan *N. spinipes* även påverkas av komplexbundna föreningar eftersom de äter partiklar. Emellertid visar inte de oorganiska analyserna på att så skulle vara fallet eftersom farokvoten var väldigt låg för de element som studerades.

Vad är då orsaken till att våtmarkernas vatten har den konstaterade negativa påverkan på båda testorgansimserna? Ingen av de analyserade oorganiska ämnena var i någon farlig halt. Kan det vara läkemedelsrester? Eller någon annan substans? Ammonium har vistats sig i allt för höga koncentrationer vara giftigt för både *C. tenuicorne* och *N. spinipes* (Öman m.fl., 2000; Lindén m.fl., 1979). De EC₅₀-värden som har dokumenterats för *N. spinipes* har dock varierat stort, från 10 till 500 mg/l (Stiernström, 2006). För den marina klonen av *C. tenuicorne* har ett EC₅₀-värde på 22 mg/l (95 % konf. intervall: 16-40) dokumenterats (Öman m.fl., 2000). Det är tänkbart eller till och med rimligt att ammoniumförgiftning kan vara orsaken till den höga dödligheten och tillväxthämningen i de högsta koncentrationerna hos *N. spinipes* respektive *C. tenuicorne*. Då halterna under provtagningstiden var betydligt högre i Nynäshamns,

Eskilstunas respektive Trosas våtmark (15-28 mg/l) än i Oxelösunds våtmark (0,1-2,7 mg/l) skulle ammoniumförgiftning också förklara varför Oxelösunds vatten var minst giftigt. Stiernström (2006) antog i sin studie med lakvatten att ammonium var orsaken till de akut toxiska effekterna som påvisades hos *N. spinipes* (NH_4^+ -halt: 23,5 mg/l). Vid andra tidpunkter är det inte sannolikt att giftigheten skulle vara densamma, eftersom ammoniumhalten varierar under året. Samtliga våtmarker har lägsta nivåer av ammonium på några mg/l.

Hypotesen om att våtmarkerna ska göra vattnet mindre giftigt för *N. spinipes* och *C. tenuicorne* kan varken förkastas eller bekräftas då resultaten är tvetydiga enligt ovanstående resonemang. Det är också svårt att koppla samman de ekotoxikologiska testerna med läkemedelsresultaten. Framförallt verkar det som om att ammonium var den största källan till dödligheten och den minskade tillväxten hos testorganismerna. Därmed kan man dock inte utesluta att läkemedelsrester kan vara en bidragande faktor.

Förhoppningen inför testerna var att kunna jämföra läkemedelsreduktion och koncentration med de ekotoxikologiska resultaten. Eftersom ammonium sannolikt är den största orsaken till dödligheten och tillväxthämningen är det svårt att kunna dra några slutsatser i jämförelser mellan de ekotoxikologiska och de kemiska resultaten med avseende på läkemedelsrester.

5.2 Aktiva läkemedelssubstanser

De ämnen som återfanns i högsta koncentrationerna i inkommande vatten var i princip samma i samtliga våtmarker. Det är främst substanser med antiinflammatoriska och smärtstillande effekter (ibuprofen, ketoprofen) och betablockerare som används mot hjärtsjukdomar (metoprolol, atenolol, sotalol). Detta återspeglar troligen användningen hos befolkningen. Om man däremot tittar på vilka substanser som reduceras bäst i de olika våtmarkerna syns det tydligt att det finns en skillnad mellan våtmarkerna (appendix, tabell A3). Reningsmönstret för Nynäshamns våtmark och för Oxelösunds våtmark är liknande medan Eskilstunas våtmark och Trosas våtmark har andra substanser som reduceras bäst.

Nynäshamns våtmark och Oxelösunds våtmark har också störst andel substanser som renas till någon grad (ca 70 %), medan Trosas våtmark och Eskilstunas våtmark har en mindre andel (ca 50 %). Att reduktionen i Nynäshamns våtmark och i Oxelösunds våtmark är bättre är troligen en följd av att den biologiska aktiviteten i form av kväveomvandling vid provtagningstillfället var effektivare i de våtmarkerna (tabell 5). Det antyder också att våtmarkernas utformning är viktig för en så effektiv reduktion som möjligt. Både Oxelösunds våtmark och Nynäshamns våtmark har syresättande delar av systemet, medan Eskilstunas våtmark har djupare dammar och därmed sämre syrgasförhållanden. I Trosas våtmark rådde trots en stor översilningsyta dåliga syrgasförhållanden, vilket antagligen beror på kombinationen av hög ammoniumbelastning och närmast fullständig islägning. Vid bättre syrgasförhållanden skulle reduktionen troligen vara bättre. I IVL:s studie (avsnitt 2.8) var reningsgraden för

ibuprofen i Trosas våtmark 98 %, medan den nu bara var 5 %. Även andra substanser reducerades i mindre utsträckning i denna studie, t.ex. diklofenak. Vattenproverna i IVL:s studie togs under en varmare årstid och troligen också under bättre syrgasförhållande, vilket förklarar skillnaden.

För ibuprofen och naproxen fanns det ett samband mellan reningsgraden av läkemedel och kväve (fig. 19). För dessa substanser är det tydligt att biologisk aktivitet är en viktig reningsmekanism. Det behöver inte nödvändigtvis innebära att det är den enda mekanismen, vilket också kan utläsas från sambandet då framförallt naproxen även vid obefintlig kväverening reducerades. För de fettlösliga substanserna hittades inte samma positiva samband (fig. 20). Därmed kan man konstatera att det är andra processer än biologisk nedbrytning som är viktigt för dem. Sorption till partiklar följt av sedimentering är då den mest troliga processen eftersom de är fettlösliga. Att telmisartan uppvisar ett negativt samband med kväve är intressant och kan inte riktigt förklaras. Det skulle kunna förklaras av den stora osäkerheten i koncentrationen för utgående vatten, eftersom den relativa standardavvikelsen (RSD) var stor (157 %) (appendix, tabell A1). Det skulle vara intressant att ytterligare studera olika grupper av läkemedelssubstanser (t.ex. lättnedbrytbara eller fettlösliga) och försöka koppla dem till reningsmekanismerna för att ännu bättre förstå vad som sker i våtmarken. Intressant vore det också att studera hur stor del av substanserna som hamnar i sedimenten.

Resultaten visar att läkemedelsrester reduceras i varierande grad i våtmarkerna, vissa ämnen försvinner helt medan andra förekommer i högre halt i utgående vatten (appendix, tabell A1). Återbildandet eller bildandet av omvandlingsprodukter (metaboliter) kan delvis förklara varför vissa ämnen finns i högre halt i utgående än i inkommande vatten. Detta fenomen är enligt Alsberg *m.fl.* (2009) en av de viktigaste förklaringarna till att vissa substanser ökar i koncentration. Bland annat makroliderna azithromycin, clindamycin och clarithromycin återbildades (appendix, tabell A2).

För att kunna bedöma hur bra reduktionen av läkemedel är i behandlingsvåtmarker är det viktigt att fastställa om det sker någon utspädning i våtmarkerna. Utan hänsyn taget till utspädningen skulle resultaten av både de kemiska analyserna och de ekotoxikologiska testerna kunna tolkas felaktigt. Kloridanalyserna visar på att det inte sker någon utspädning i Oxelösunds, Trosas respektive Nynäshamns våtmark, vilket stämmer överens med de uppgifter som har angetts tidigare i denna studie. Den uppmätta utspädningen (23 %) i Eskilstunas våtmark stämmer dåligt med tidigare mätningar och inget i utformningen tyder på att ett sådant stort inflöde av vatten skulle vara möjligt (avsnitt 3.1.4). Även andra ämnen kan användas som spårämnen. Enligt Gasser *m.fl.*, 2010 är karbamazepin ett bra sådant ämne. I Eskilstunas våtmark reducerades karbamazepin till 11 % (appendix, tabell A2). Det är jämförbart med reduktionen i övriga våtmarker, som alla faller inom mätosäkerheten. Risken för en betydande utspädning i någon av våtmarkerna antas därmed vara mycket liten.

Då provtagningarna är utförda vintertid är det mycket troligt att det skulle ske en ännu större reduktion sommartid, eftersom den biologiska nedbrytningen stimuleras av högre

temperatur. Vid jämförelse av tabell 4 och 6 ser man tydligt att det finns potential för högre reduktion, eftersom medelreningsgraden för 2009 (ex. av kväve) var bättre än reningsgraden under provtagningsperioden. En ökad biologisk aktivitet ger troligen inte samma utslag för de ämnen som främst avskiljs via sorption som för de vattenlösliga, mer lättnedbrytbara substanserna. En annan mekanism som också kan påverka reduktionen är bestrålningen med UV-ljus. Vintertid är UV-bestrålningen minimal och i kombination med istäckta vattenytor kan ingen nedbrytning med UV-ljus ske i vattenmassan. Sommartid är bestrålningen högre och soltiden längre. Sammantaget skulle det vara intressant att studera reduktionen under sommarförhållanden.

Är behandlingsvåtmarker ett bra alternativ som extra reningssteg för läkemedelsrester? Den frågan är för tidig att svara på och det behövs mer forskning och jämförelser mellan olika tekniker för att kunna göra en bra bedömning. Behandlingsvåtmarker renar bevisligen avloppsvatten från många läkemedelssubstanser, men är det tillräckligt jämfört med andra reningstekniker? Studerar man enbart reningsgraden är det tveksamt om de kan konkurrera med aktivt kol och lågdos ozon som var bäst i Stockolm Vattens studie. Om man däremot tar hänsyn till våtmarkernas övriga egenskaper såsom förstärkt smittskydds- och kvävereningsfunktion, långtgående fosfor- och partikelpolering, skydd vid slamflykt och bräddning, samt låg kostnad kanske de är konkurrenskraftiga. Det är upp till samhället att bestämma vilka halter och därmed vilken rening som är önskvärd och möta behoven med den mest kostnadseffektiva tekniken för varje område.

6. Slutsatser

Behandlingsvåtmarker har bevisligen relativt god förmåga att rena avloppsvatten från läkemedelsrester. Reningsgraden beror inte bara på substansens egenskaper utan också på våtmarkens utformning och egenskaper. Hypotesen kan därmed bekräftas, dock skulle fler studier behövas för att ytterligare befästa resultaten.

Det var inte möjligt att dra några slutsatser angående läkemedelsreduktion utifrån de ekotoxiska testerna då för höga ammoniumhalter är den sannolika orsaken till giftigheten i vattenproverna för *N. spinipes* och *C. tenuicorne*.

7. Referenser

- Abraham S. & Gopalan U. K., 1975. Growth of an estuarine harpacticoid copepod *Nitocra spinipes* boeck cultured in the laboratory. *Bull. Dept. Mar. Sci. Univ. Cochin*, VII, 2, 309-318.
- Alsberg T., Adolfsson-Erici M., Lavén M. & Yu Y., 2009. *Förekomst av läkemedel och deras metaboliter samt östrogener, östrogenlika ämnen och triclosan i avloppsvatten som behandlats med moderna reningstekniker*. Stockholm Vatten. Rapport 9-2009.
- Andersson J. & Kallner S., 2002. De fyra stora - en jämförelse av reningsresultat i svenska våtmarker för avloppsrening. *VA-forsk*. Nr 6. Nov 2002.
- Andersson J., Kallner Bastviken S. & Tonderski K. S., 2005. Free water surface wetlands for wastewater treatment in Sweden: nitrogen and phosphorus removal. *Water Science & Technology*, 51:9, 39-46.
- Andersson J. & Ridderstolpe P., 2009. *Restaureringsplan för Våtmark Oxelösund 2009*. Oxelö Energi.
- Anderson J., Wittgren H. B. & Ridderstolpe P., 2000. Våtmarken Oxelösund- resultat och erfarenheter från sex års drift. *Vatten*, 56:4, 235-245.
- Andersson J., Woldegiorgis A., Remberger M., Kaj L., Ekheden Y., Dusan B., Svensson A., Brorström-Lundén E., Dye C. & Schlabach M., 2006. *Results from the Swedish National Screening Programme 2005. Subreport 1: Antibiotics, Anti-inflammatory substances, and Hormones*. B1689. IVL.
- Apoteket, 2005. *Läkemedel och miljö*. ISBN 91-85574-54-6
- Apoteket, MistraPharma och Stockholms läns landsting, 2009. *En frisk framtid. Läkemedel i ett hållbart samhälle*. ISBN 2182-01.
- Avloppsguiden, 2010. <http://husagare.avloppsguiden.se/avloppsteknik.html>. Hämtad: 2010-05-06.
- Björleinius., B Wahlberg C. & Carlsson A., 2009. *En jämförelse av olika reningsmetoder för avskiljning av läkemedelsrester - Resultat från Stockholm Vattens projekt*. Stockholm Vatten.
- Breitholtz M. & Bengtsson B.-E., 2001. Oestrogens have no hormonal effect on the development and reproduction of the harpacticoid copepod *Nitocra spinipes*. *Marine Pollution Bulletin*, 42:10, 879-886.
- Breitholtz M. & Larsson J., 2009. *Sammanväg ekotoxikologisk bedömning av studier utförda vid Sjöstadverket och Henriksdals reningsverk under 2007 och 2008*. Stockholm Vatten. Rapport nr 10 SV75.
- Breitholtz M. & Linde M., 2010. Tillväxthämning av rödalgen *Ceramium tenuicorne* vid växt i olika avloppsvatten från Henriksdals reningsverk. I: Wahlberg C., Björleinius B. & Paxéus N. (red:er). *Läkemedelsrester i Stockholms vattenmiljö. Förekomst, förebyggande åtgärder och rening av avloppsvatten*. Bilaga 5.
- Breitholtz M., Näslund M., Stråe D., Borg H., Grabic R. & Fick J., (manuskript). The removal of 120 pharmaceuticals in four Swedish free water surface wetlands.

- Byström Y., 2009. *Vårmarken Alhagen- drift och skötselinstruktion*. WRS Uppsala AB.
- De Lange H.J., Noordoven W., Murk A. J., Lurling M., & Peeters E.T.H.M., 2006. Behavioral responses of *Gammarus pulex* (Crustacea, Amphipoda) to low concentrations of pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 78, 209-216.
- Dordio A., Palace Carvalho A.J., Teixeira D. M., Barrocas Dias C. & Pinto A., 2010. Removal of pharmaceuticals in microcosm constructed wetlands using *Typha* spp. and LECA. *Bioresource Technology*, 101, 886-892.
- Environment Canada, 2005. *Guidance Document on Statistic Methods for Environmental Toxicity Tests*. Method Development and Applications Section Environmental Technology Centre. Environmental Canada.
- Eskilstuna Energi & Miljö, 2005. *Ekeby Våtmark. En biologisk oas för bättre miljö*. Eskilstuna
- Eskilstuna Energi & Miljö, 2009. *Ekeby avloppsreningsverk Södermanlandslän. Textdel miljörapport för år 2009*. Eskilstuna
- Eveborn D., Gustafsson J. P., Holm C., 2009. *Fosfor i infiltrationsbäddar – fastläggning, rörlighet och bedömningsmetoder*. Svenskt Vatten Utveckling. Rapport 2009- 07.
- Felis E. & Miksch K., 2009. Removal of analgesic drugs from the aquatic environment using photochemical methods. *Water science and technology*, 60: 9, 2253-2259.
- Fent K., Weston A.A & Caminada D., 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76, 122–159.
- Fick J., Lindberg R. H., Parkkonen J., Arvidsson B., Tysklind M. & Larsson D. G. J., 2010. Therapeutic levels of levonorgestrel detected in blood plasma of fish: results from screening rainbow trout exposed to treated sewage effluent. *Environ. Sci. Technol*, 44, 2661-2666.
- Flippin, J.L., Huggett, D. & Foran C.M., 2007. Changes in the timing of reproduction following chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka, *Oryzias latipes*. *Aquatic Toxicology*, 81, 73-38.
- Gasser G., Rona M., Voloshenko A., Shelkov R., Tal N., Pankratov I., Elhanay S. & Lev A., 2010. Quantitative Evaluation of Tracers for Quantification of Wastewater Contamination of Potable Water Sources. *Environ. Sci. Technol*.
- Gunnarsson B. & Wennmalm Å., 2009. Läkemedel i miljö. Läkemedelsboken 2009-2010, 1139-1146.
- Kadlec R. H., 2009. Comparison of free water and horizontal subsurface treatment wetlands. *Ecological engineering*, 35, 159-174.
- Kidd K., Blanchfield P.J, Mills K. H., Palace V.P., Evans R. E., Lazorchak J. M. & Flick R. W., 2007. Collapse of a fish population after exposure to synthetic estrogen. *PNAS*, 104:21, 8897-8901.
- Khetan S. K. & Collins T. J., 2007. Human pharmaceuticals in aquatic environment: a challenge to green chemistry. *Chem. Rev.*, 107, 2319-2364.

- Kümmerer K., 2009. Läkemedel i miljön: att känna till och hantera riskerna. I: Apoteket, MistraPharma och Stockholms Läns Landsting (red:er). *En frisk framtid, läkemedel i ett hållbart samhälle*, 121-143.
- la Cour Jansen J., Hörsing M., Falås P. & Ledin A., 2009. Hållbar avloppsvattenrening. Apotekt, MistraPharma & Stockholms län landsting (red:er). *I: En frisk framtid. Läkemedel i ett hållbart samhälle*, 162-175.
- Larsson J.D.G., de Pedro C. & Paxeus N., 2007. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 751–755.
- Lundström E., Ek K., Eklund B., Hermansson M., Linde M. & Breitholtz M., 2008. *Ekotoxikologisk testning av avloppsvatten och läkemedelssubstanser med bakterie, alg, kräftdjur och fiskembryo. Institutionen för tillämpad miljövetenskap*. Stockholms Universitet.
- Läkemedelsverket, 2004. *Miljöpåverkan från läkemedel samt kosmetiska och hygieniska produkter*. Rapport från Läkemedelsverket. Augusti 2004.
- Matamoros V., Caselles-Osorio A., García J. & Bayona J. M., 2008. Behavior of pharmaceutical products and biodegradation intermediates in horizontal subsurface flow constructed wetlands. A microcosm experiment. *Science of the Total Environment*, 394, 171-176.
- Meteorologiska institutet, 2010. http://www.fmi.fi/vader/varningar_8.html. Hämtad: 2010-07-06.
- Naturvårdsverket, 1999. *Bedömningsgrunder för miljö kvalitet. Sjöar och vattendrag*. Naturvårdsverket förlag. Rapport 4913.
- Naturvårdsverket, 2008. *Avloppsreningsverkens förmåga att ta hand om läkemedelsrester och andra farliga ämnen*. Rapport 5794.
- Nynäshamns kommun, 2008. *Miljörapport för 2008*. Nynäshamn
- Oxelö Energi, 2008. *Miljörapport 2008. Oxelösunds avloppsreningsverk*. Oxelösund
- Palmér Rivera M., 2006. *Trosa avloppsreningsverk. Årssammanställning 2006*. WRS Uppsala AB.
- Rudén C. Brandt I., Breitholtz M., Fick J., la Cour Jansen J., Larsson D.G.J. & Tysklind M., 2009. Feminiserade fiskar och förgiftade fåglar – läkemedelsrester i miljön innebär nya ekotoxikologiska utmaningar. Apotekt, MistraPharma & Stockholms län landsting (red:er). *I: En frisk framtid. Läkemedel i ett hållbart samhälle*, 144-161.
- Skaarup J. & Neergaard-Jacobsen B., 1984. Rensemekanismer i rodzoneanlæg. *Vand & Miljö*, 1/1984.
- SMHI, 2010. <http://www.smhi.se/klimatdata/langsta-sammanhangande-period-med-minusgrader-vintersasongen-2009-10-1.9654>. Hämtad: 2010-04-26.
- Song H-L., Nakano K., Taniguchi T., Nomura M. & Nishimura O., 2009. Estrogen removal from treated municipal effluent in small-scale constructed wetland with different depth. *Bioresource Technology*, 100, 2945-2951.

Stockholm Vatten, Stockholms Stad & Gryaab (red:er), 2009. Slutredovisning av projektet Läkemedelsrester i avloppsvatten. 10 december 2009, Stockholm.

Tideström H., Ebers Nilsson A., af Petersen E. & Larsson U., 2004. *Miljökonsekvensbeskrivning för nytt tillstånd för Nynäshamns avloppsanläggning*. SWECO VIAK, WRS och AMFAB.

Tonderski K., Weisner S., Landin J. & Oscarsson H., 2002. *Våtmarksboken. Skapande och nyttjande av värdefulla våtmarker*. VASTRA. ISBN: 91-631-2737-7.

Trosa kommun, 2008. *Miljörapport. Trosa avloppsreningsverk 2008*. Trosa

Trosa kommun, 2009. *Miljörapport. Trosa avloppsreningsverk 2009*. Trosa

Vatten och avlopp, 1999. <http://www.vattenavlopp.info/vatmark/vatmark1.htm>. Hämtad 2010-03-01.

Vymazal J., 2007. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. *Science of the Total Environment*, 380, 48-65.

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

Weigel S., Berger U., Jensen E., Kallenborn R., Hilde Thoresen H. & Huhnerfuss H., 2004. Determination of selected pharmaceutical and caffeine on sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. *Chemosphere*, 56, 583-592.

Woldegiorgis A, Green J., Remberger M. Kaj L., Brorström-Lundén E., Dye C. & Schlaback M., 2007. *Results from the Swedish screening 2006. Subreport 4: Pharmaceuticals*. B1751. IVL.

WRS, 1998. *Oxelösunds avloppsreningsverk. Tillståndsansökan 98-05-28. Resultat från kontroll- och uppföljningsprogram*. Uppsala.

WRS Uppsala AB & VA-ingenjörerna, 2001. *Teknisk beskrivning. Ansökan om komplimentering av Trosa avloppsreningsanläggning, juni 2001*. Uppsala.

Öman C., Malmberg M., Wolf-Watz C., 2000. *Utveckling av metoder för karakterisering av lakvatten från avfallsupplag*. IVL rapport nr 3 B 1353.

Muntliga referenser

Karlsson, Ulf. Verksamhetsansvarig Oxelösunds Energi.

Olsson, Madeleine. VA- och renhållningsingenjör, Trosa kommun.

Tonderski, Karin. Docent Linköpings Universitet.

Appendix

A.1 Beräkningar

Ekvation (1) och (2) användes för beräkningar av reduktionen i ton respektive procent. Ekvation (3) användes för beräkning av syrgasmättnaden i vattenproverna.

$$\text{Reduktion (ton)} = \frac{[(\sum_i \text{ink.konc}_i \times \text{ink.flöde}_i) - (\sum_i \text{utg.konc}_i \times \text{utg.flöde}_i)]}{1\,000\,000} \quad (1)$$

$$\text{Reduktion (\%)} = \left\{ \frac{\text{Reduktion (ton)}}{(\sum_i \text{ink.konc}_i \times \text{ink.flöde}_i)} \right\} \times 100 \quad (2)$$

Reduktion (ton) = Reduktionen av ämnet i våtmarken under ett år [ton/år]

Reduktion (%) = Reduktionen av ämnet i våtmarken under ett år [% /år]

Ink. konc._i = inkommande månadsmedelkoncentration för månad *i* [mg/l]

Utg. konc._i = utgående månadsmedelkoncentration för månad *i* [mg/l]

Ink. flöde_i = inkommande månadsmedelflöde för månad *i* [m³/månad]

Utg. flöde_i = utgående månadsmedelflöde för månad *i* [m³/månad]

i = antal månader per år, *i* = 1, ..., 12

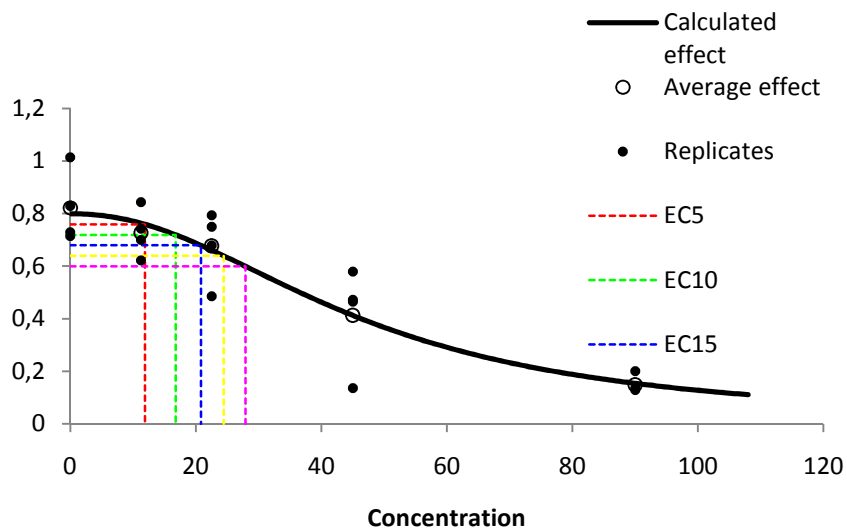
För Oxelösund och Eskilstuna har inkommande flöde antagits vara den samma som utgående.

Faktorn 1 000 000 används för att räkna om till [ton/år].

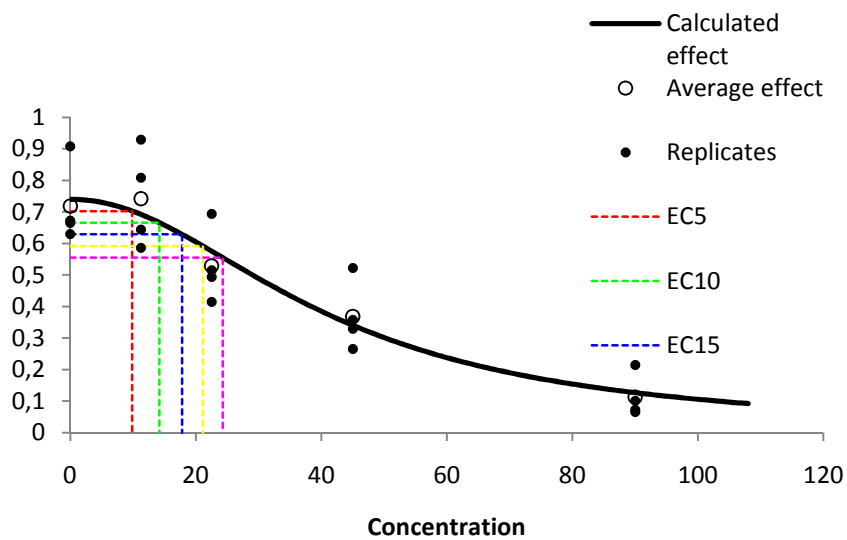
$$\text{Syrgasmättnad (\%)} = \frac{\text{uppmätt syrgaskoncentration}}{\text{lösligheten för syrgas vid aktuell tempertur}} \quad (3)$$

A.2 Resultat

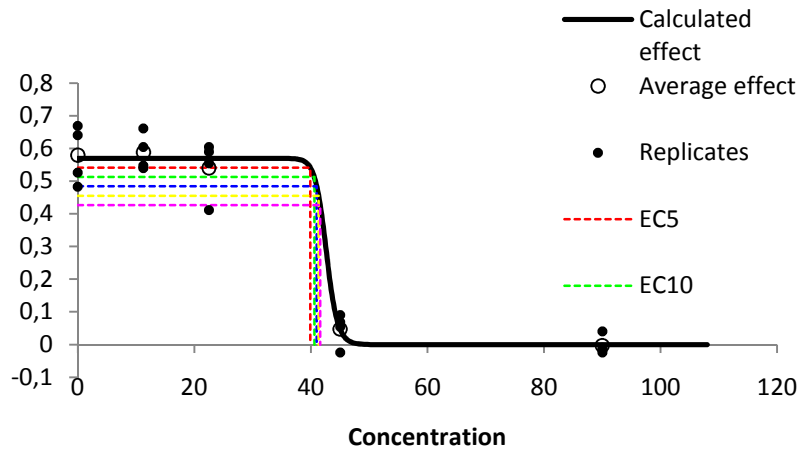
A.2.1 Ekotoxikologiska tester



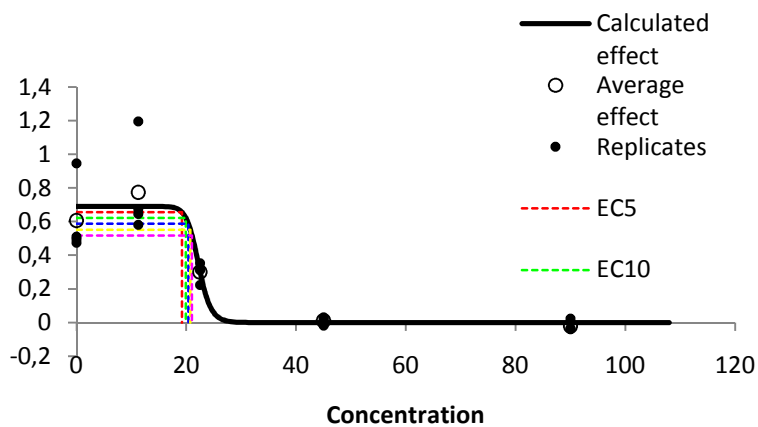
Figur A1. Resultat från hämningstest med *C. tenuicorne*. Oxelösund In



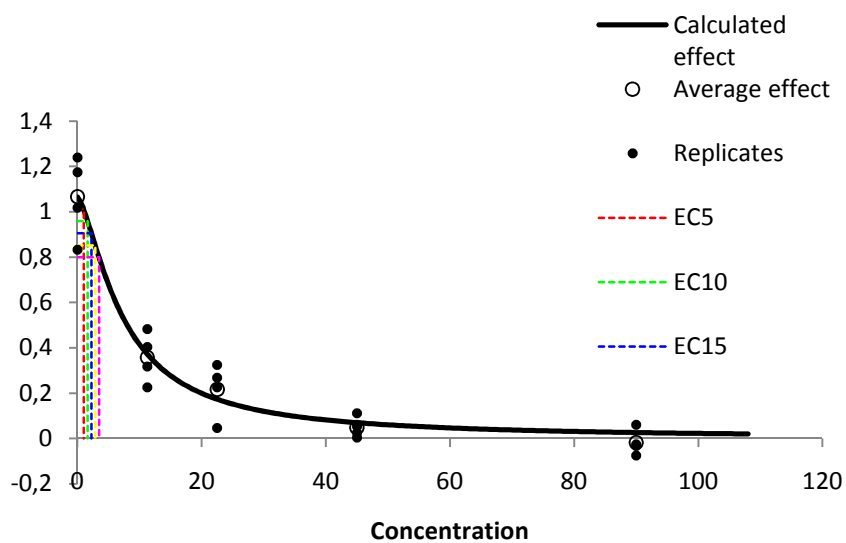
Figur A2. Resultat från hämningstest med *C. tenuicorne*. Oxelösund Ut



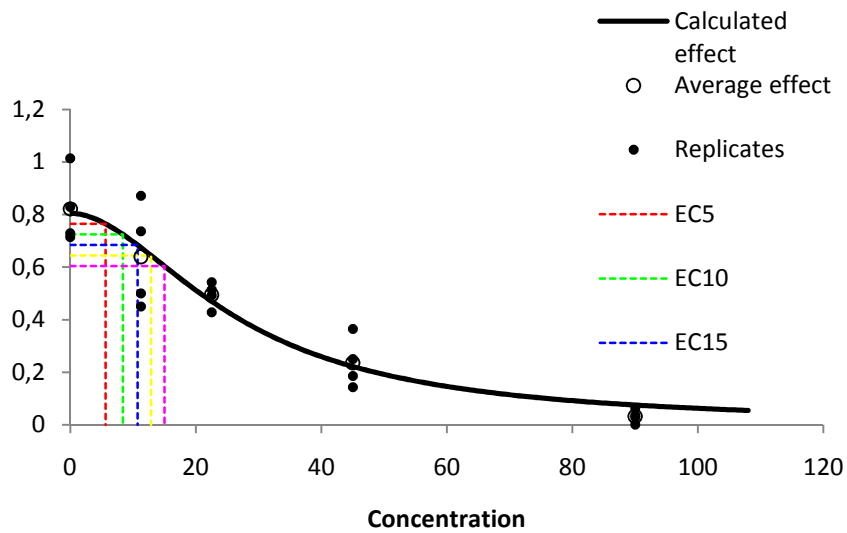
Figur A3. Resultat från hämningstest med *C. tenuicorne*. Trosa In



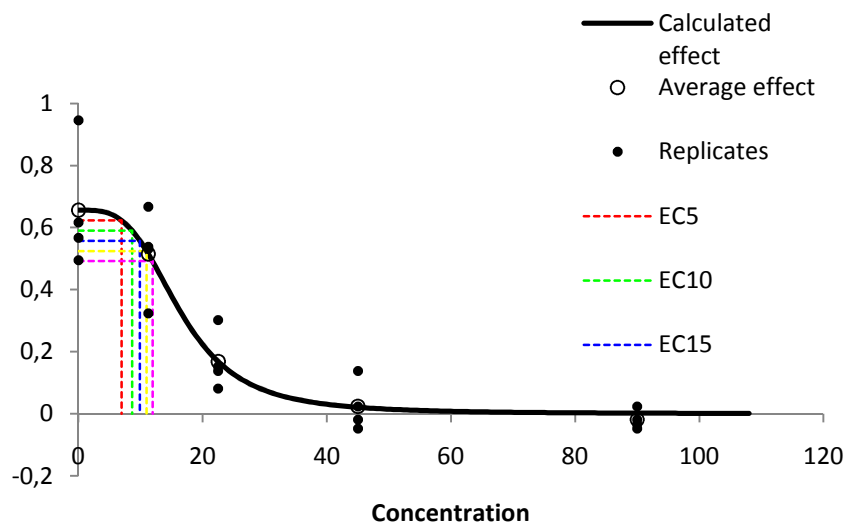
Figur A4. Resultat från hämningstest med *C. tenuicorne*. Trosa Ut



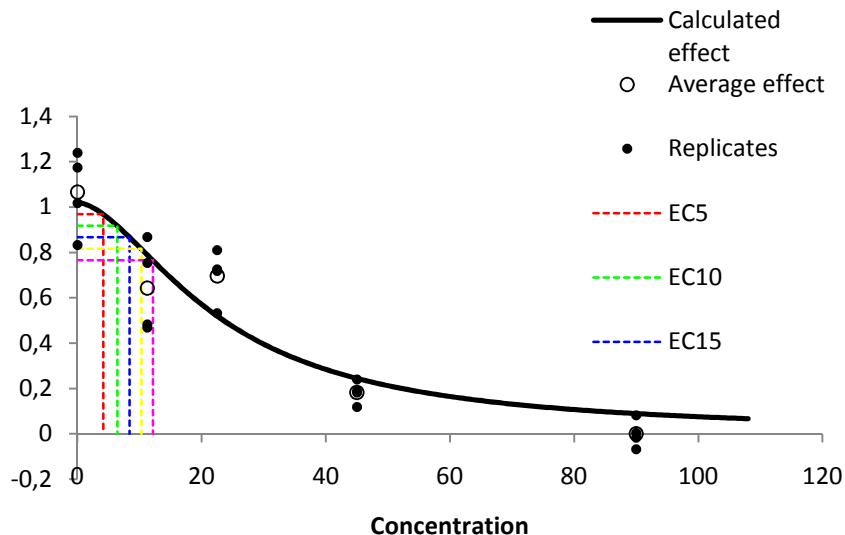
Figur A5. Resultat från hämningstest med *C. tenuicorne*. Nynäshamn In



Figur A6. Resultat från hämningstest med *C. tenuicorne*. Nynäshamn Ut



Figur A7. Resultat från hämningstest med *C. tenuicorne*. Eskilstuna In



Figur A8. Resultat från hämningstest med *C. tenuicorne*. Eskilstuna Ut

A.2.2 Aktiva läkemedelssubstanser

Tabell A1. Koncentrationer av de uppmätta läkemedelssubstanserna inkommande och utgående till våtmarkerna. E- Eskilstuna, T- Trosa, N- Nynäshamn, O- Oxelösund. För Oxelösunds våtmark är inkommande och utgående koncentrationer ett medelvärde från de sex provdagarna. RSD- relativ standardavvikelse. n.d.- analyten under detektionsgränsen, ^a- beräkning av standard avvikelse inte möjligt eftersom för få observationer.

Substans	E _{IN}	E _{UT}	T _{IN}	T _{UT}	N _{IN}	N _{UT}	O _{IN}	RSD	O _{UT}	RSD
	$\mu\text{g l}^{-1}$	$\mu\text{g l}^{-1}$	$\mu\text{g l}^{-1}$	$\mu\text{g l}^{-1}$	$\mu\text{g l}^{-1}$	$\mu\text{g l}^{-1}$	$\mu\text{g l}^{-1}$	%	$\mu\text{g l}^{-1}$	%
Alfuzosin	0,04	0,02	0,05	n.d.	0,04	0,00	0,02	(24)	0,00	(42)
Alprazolam	0,12	0,00	n.d.	n.d.	0,00	0,00	n.d.		0,00	(224)
Amitryptiline	0,01	0,01	0,01	n.d.	0,03	0,00	0,04	(6,9)	0,00	(18)
Atenolol	1,4	1,0	2,0	0,95	1,1	0,53	1,3	(21)	0,60	(4,7)
Atorvastatin	n.d.	n.d.	0,00	0,00	0,00	n.d.	0,00	(72)	n.d.	
Azithromycine	0,00	0,03	n.d.	0,00	0,01	n.d.	0,00	(32)	0,00	^a
Bezafibrate	0,29	0,35	n.d.	0,00	0,18	0,14	0,39	(26)	0,21	(15)
Bisoprolol	0,12	0,08	0,14	0,09	0,09	0,07	0,16	(15)	0,10	(17)
Bromocriptin	0,00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	
Budenosid	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	^a	n.d.	
Buprenorphin	0,00	0,01	0,00	0,11	0,01	0,00	0,02	(38)	0,01	(67)
Bupropion	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	(40)	0,00	(14)
Carbamazepin	0,39	0,34	0,29	0,34	0,93	0,83	1,0	(30)	0,85	(7,1)
Citaprolam	0,20	0,11	0,17	0,00	0,19	0,03	0,18	(17)	0,06	(21)
Clarithromycine	0,00	0,01	n.d.	0,00	0,05	0,02	n.d.		0,00	(52)
Clindamycine	0,16	0,14	0,07	0,15	0,13	0,21	0,15	(27)	0,17	(22)
Clomipramine	0,00	n.d.	0,00	n.d.	0,00	n.d.	0,00	(28)	n.d.	
Clotrimazol	0,00	0,00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	
Codeine	0,41	0,29	0,07	0,03	0,73	0,18	0,21	(20)	0,05	(5,9)
Cyproheptadine	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	

Substans	E _{IN}	E _{UT}	T _{IN}	T _{UT}	N _{IN}	N _{UT}	O _{IN}	RSD	O _{UT}	RSD
	$\mu\text{g l}^{-1}$	$\mu\text{g l}^{-1}$	$\mu\text{g l}^{-1}$	$\mu\text{g l}^{-1}$	$\mu\text{g l}^{-1}$	$\mu\text{g l}^{-1}$	$\mu\text{g l}^{-1}$	%	$\mu\text{g l}^{-1}$	%
Desloratidin	0,00	0,00	0,00	n.d.	0,00	0,00	0,00	(24)	0,00	(52)
Diclofenac	0,51	0,35	0,56	0,39	0,38	0,29	0,48	(20)	0,29	(34)
Dicycloverin	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	
Diltiazem	0,06	0,04	0,02	0,00	0,05	0,01	0,03	(17)	0,00	(34)
Diphenhydramin	0,00	0,00	0,00	n.d.	0,00	n.d.	0,00	(20)	0,00	(25)
Dipyridamol	4,3	0,87	7,4	0,18	0,61	0,00	0,73	(35)	0,04	(21)
Eprosartan	0,80	0,20	1,2	0,87	0,71	0,43	0,91	(24)	0,46	(17)
Fexofenadine	0,18	0,13	0,11	0,10	0,19	0,24	0,18	(13)	0,15	(12)
Finasteride	0,00	0,00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	(138)	0,00	^a
Fluconazole	0,12	0,13	0,10	0,14	0,13	0,08	0,08	(14)	0,04	(12)
Fluoxetin	0,00	n.d.	0,00	n.d.	0,00	n.d.	0,00	(3,5)	n.d.	
Fluphenazine	n.d.	0,00	n.d.	0,00	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	
Haloperidol	0,00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	
Hydroxyzine	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	n.d.	0,00	(22)	n.d.	
Ibersartan	0,72	0,30	1,5	1,1	0,73	0,67	0,71	(12)	0,63	(30)
Ibuprofen	1,2	0,74	1,4	1,3	1,5	0,29	0,02	(59)	0,08	
Ketoconazole	n.d.	0,02	0,04	n.d.	0,03	n.d.	n.d.		n.d.	
Ketoprofen	2,4	1,0	2,6	2,1	0,68	0,66	0,01	^a	0,23	(35)
Levomepromazin	0,04	0,00	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		0,00	^a
Loperamide	0,00	0,00	0,01	n.d.	0,00	n.d.	0,00	(32)	n.d.	
Maprotilin	n.d.	n.d.	0,00	0,00	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	
Memantin	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00	(16)	0,00	(13)
Metoprolol	0,60	0,62	1,3	0,95	1,5	1,1	1,0	(11)	0,78	(6,5)
Mianserin	0,03	n.d.	0,06	n.d.	0,04	n.d.	0,11	(22)	0,01	^a
Miconazole	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	
Mirtazapin	0,03	0,02	0,02	n.d.	0,03	0,01	0,01	(11)	0,00	(18)
Naloxon	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	(126)	0,00	(46)
Naproxen	0,29	0,19	0,34	0,17	0,19	0,11	0,01	(87)	0,01	(34)
Nefazodon	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		0,00	^a
Orphenadrin	0,01	0,00	n.d.	n.d.	0,01	0,00	0,00	(17)	0,00	(28)
Oxazepam	n.d.	0,19	0,19	0,24	0,39	0,31	0,27	(19)	0,12	(25)
Paroxetin	0,00	0,00	0,00	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	(44)	0,00	(48)
Perphenazine	n.d.	0,00	0,00	0,00	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	
Promethazin	0,00	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	n.d.	0,00	(46)	n.d.	
Ranitidine	0,03	0,04	0,17	0,07	0,16	0,01	0,12	(18)	0,01	(24)
Risperidone	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	n.d.	n.d.		n.d.	
Rosuvastatin	0,05	0,02	0,19	0,22	0,06	0,02	0,12	^a	0,05	(23)
Sertraline	0,01	0,01	0,02	n.d.	0,01	n.d.	0,02	(22)	0,00	(86)
Sotalol	0,65	0,55	1,0	1,2	0,67	0,81	0,52	(24)	0,40	(7,9)
Sulfamethoxazol	0,14	0,14	0,04	0,10	0,09	0,10	0,10	(42)	0,08	(35)
Telmisartan	0,20	0,05	0,36	0,04	0,10	0,04	0,04	(27)	0,03	(157)
Terbutalin	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	(33)	0,00	(16)
Tramadol	0,66	0,63	0,41	0,46	0,73	0,66	0,74	(14)	0,51	(3,8)
Trimetoprim	0,16	0,12	0,28	0,04	0,13	0,06	0,19	(23)	0,05	(9,1)
Venlavafaxin	0,30	0,18	0,34	0,12	0,23	0,19	0,32	(19)	0,26	(13)
Verapamil	0,00	0,00	0,01	n.d.	0,01	n.d.	0,01	(29)	0,00	(49)
Zoldipem	0,00	0,00	0,00	n.d.	0,00	0,00	0,00	(25)	n.d.	

De icke detekterade substanser var amiodiarone, atracurium, azelastine, beclomethasone, biperidene, chloprothixene, chlorpromazine, cilazapril, clemastine, clonazepam, dihydroergotamine, donepezil, duloxetine, ezetimibe, fenantyl, flupetixol, flutamide, fulvestrant, glimepiride, meclozine, pizotifen, repaglinide, roxithromycine, tamoxifen, trihexyphenidyl och zuclopenthixol.

Tabell A2. Reningsgraden för Oxelösunds, Trosas, Nynäshamns respektive Eskilstunas våtmark. (*)- inte möjligt att beräkna reduktionen då antingen inkommande eller utgående halt var under detektionsgränsen.

	Oxelösund [%]	Trosa [%]	Nynäshamn [%]	Eskilstuna [%]
Alfuzosin	91	*	96	55
Alprazolam	-130	*	-12	99
Amitryptiline	81	*	84	6
Atenolol	53	53	53	27
Atorvastatin	*	4	*	*
Azithromycine	2	*	*	-350
Bezafibrate	41	*	22	-21
Bisoprolol	29	36	22	26
Bromocriptin	*	*	*	*
Budenosid	*	*	*	*
Buprenorphin	35	-2956	58	-65
Bupropion	43	-135	-23	-81
Carbamazepin	21	-19	11	12
Citaprolam	63	97	84	45
Clarithromycine	*	*	58	-58
Clindamycine	-27	-103	-62	13
Clomipramine	*	*	*	*
Clotrimazol	*	*	*	-18
Codeine	74	47	75	29
Cyproheptadine	*	*	*	*
Desloratidin	55	*	72	47
Diclofenac	36	30	24	31
Dicycloverin	*	*	*	*
Diltiazem	68	88	74	30
Diphenhydramin	50	*	*	46
Dipyridamol	94	98	100	80
Eprosartan	48	24	39	75
Fexofenadine	8	9	-26	28
Finasteride	-394	*	*	-141
Fluconazole	43	-40	36	-8
Fluoxetin	*	*	*	*
Fluphenazine	*	*	*	*
Haloperidol	*	*	*	*
Hydroxyzine	*	75	*	50
Ibersartan	3	27	8	58
Ibuprofen	88	5	80	38
Ketoconazole	*	*	*	*
Ketoprofen	32	19	3	56
Levomepromazine	*	*	*	92
Loperamide	*	*	*	38
Maprotilin	*	17	*	*

	Oxelösund [%]	Trosa [%]	Nynäshamn [%]	Eskilstuna [%]
Memantin	5	32	29	5
Metoprolol	18	27	30	-3
Mianserin	87	*	*	*
Miconazole	*	*	*	*
Mirtazapin	61	*	72	29
Naloxon	-28	4	-116	84
Naproxen	75	50	46	34
Nefazodon	*	*	*	*
Orphenadrin	-19	*	54	17
Oxazepam	48	-26	21	*
Paroxetin	74	*	*	-83
Perphenazine	*	13	*	*
Promethazin	*	*	*	*
Ranitidine	88	56	92	-39
Risperidone	*	*	*	*
Rosuvastatin	53	-16	58	60
Sertraline	94	*	*	0
Sotalol	17	-18	-21	15
Sulfamethoxazol	12	-104	-2	0
Telmisartan	4	87	51	73
Terbutalin	33	-11	83	14
Tramadol	26	-12	10	5
Trimetoprim	69	86	51	25
Venlavafaxin	18	65	17	40
Verapamil	84	*	*	69
Zoldipem	*	*	52	24

Tabell A3. De tio substanser i respektive våtmark som har högst reningsgrad.

Oxelösund [%]	Trosa [%]	Nynäshamn [%]	Eskilstuna [%]
Sertraline	94	Dipyridamol 98	Dipyridamol 100
Dipyridamol	94	Citaprolam 97	Alprazolam 99
Alfuzosin	91	Diltiazem 88	Levomepromazine 92
Ibuprofen	88	Telmisartan 87	Naloxon 84
Ranitidine	88	Trimetoprim 86	Dipyridamol 80
Mianserin	87	Hydroxyzine 75	Eprosartan 75
Verapamil	84	Venlavafaxin 65	Telmisartan 73
Amitryptiline	81	Ranitidine 56	Ibuprofen 80
Naproxen	75	Atenolol 53	Verapamil 69
Codeine	74	Naproxen 50	Codeine 75
			Rosuvastatin 60
			Ibersartan 58
			Mirtazapin 72
			Ketoprofen 56