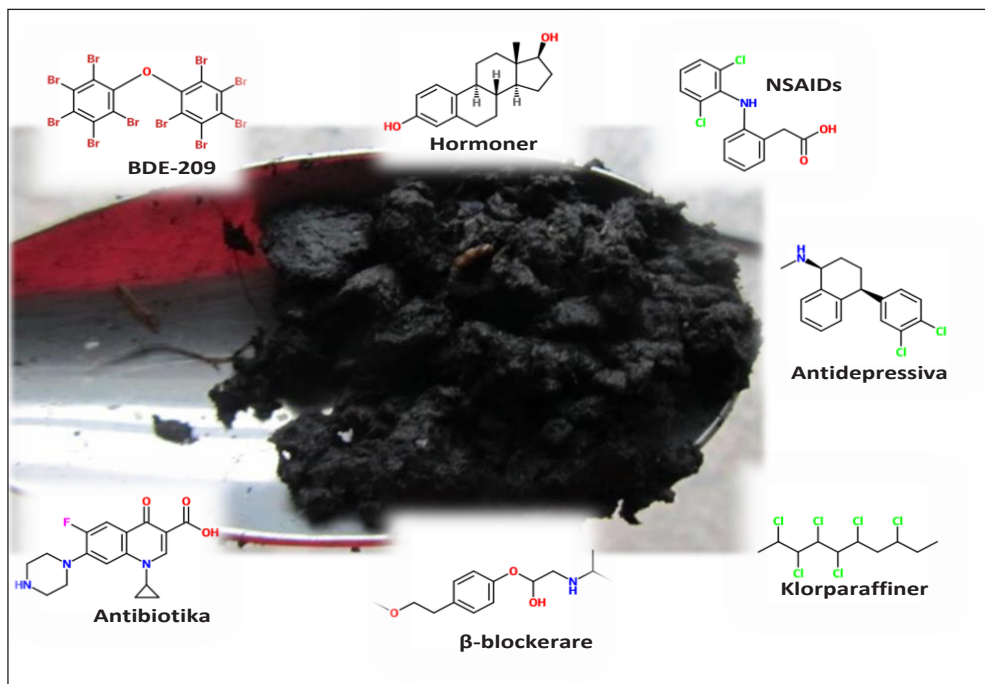


# Reduktion av läkemedelsrester och andra organiska föroreningar vid hygienisering av avloppsslam

*Jonas Malmberg*





## Svenskt Vatten Utveckling

Svenskt Vatten Utveckling (SVU) är kommunernas eget FoU-program om kommunal VA-teknik. Programmet finansieras i sin helhet av kommunerna. Programmet lägger tonvikten på tillämpad forskning och utveckling inom det kommunala VA-området. Projekt bedrivs inom hela det VA-tekniska fältet under huvudrubrikerna:

Dricksvatten  
Rönnät & Klimat  
Avlopp & Miljö  
Management

SVU styrs av en kommitté, som utses av styrelsen för Svenskt Vatten AB. För närvarande har kommittén följande sammansättning:

Agneta Granberg (m), Ordförande	Göteborg
Daniel Hellström, Utvecklingsledare	Svenskt Vatten
Henrik Aspegren	VA SYD
Per Ericsson	Norrvatten
Tove Göthner	Sveriges Kommuner och Landsting
Per Johansson (s)	Gävle kommun
Stefan Johansson	Skellefteå kommun
Annika Malm	Kretslopp och vatten, Göteborgs Stad
Lisa Osterman	Örebro kommun
Kenneth M. Persson	Sydvatten AB
Carl-Olof Zetterman	SYVAB

Författaren är ensam ansvarig för rapportens innehåll, varför detta ej kan återopas såsom representerande Svenskt Vattens ståndpunkt.

Svenskt Vatten Utveckling  
Svenskt Vatten AB  
Box 14057  
167 14 Bromma  
Tfn 08-506 002 00  
Fax 08-506 002 10  
svensktvatten@svensktvatten.se  
www.svensktvatten.se  
*Svenskt Vatten AB är servicebolag till föreningen Svenskt Vatten.*

<b>Rapportens titel:</b>	Reduktion av läkemedelsrester och andra organiska föroreningar vid hygienisering av avloppsslam
<b>Title of the report:</b>	Reduction of pharmaceutical residues and other organic micropollutants during sewage sludge hygienization
<b>Författare:</b>	Jonas Malmborg, Tekniska verken i Linköping AB
<b>Rapportnummer:</b>	2014-21
<b>Antal sidor:</b>	60
<b>Sammandrag:</b>	Projektet har undersökt reduktionen av läkemedelsrester, C10-C13 klorparaffiner och BDE-209 vid sex olika hygieniseringstekniker samt vid mesofil rötning. Studien presenterar en metod för spikning av läkemedel till avloppsslam samt har bestämt inbindningen till slam för ett antal läkemedel.
<b>Abstract:</b>	The projekt has investigated the reduction of pharmaceutical residues, C10-C13 chlorinated paraffines and BDE-209 during six sewage sludge hygienization techniques and mesophilic anaerobic digestion. The study presents a method for spiking pharmaceuticals to sludge and reports sludge partitioning for several pharmaceuticals.
<b>Sökord:</b>	Avloppsslam, anaerob rötning, hygienisering, läkemedel, BDE-209, klorparaffiner
<b>Keywords:</b>	Sewage sludge, anaerobic digestion, hygienization, pharmaceuticals, BDE-209, chlorinated paraffines, micropollutants
<b>Målgrupper:</b>	Drift- och processansvariga vid avloppsreningsverk, FoU-verksamma inom VA-teknik
<b>Omslagsbild:</b>	Rötat, avvattnat slam och strukturformler för vissa organiska ämnen. Foto och bearbetning: Jonas Malmborg
<b>Rapport:</b>	Finns att hämta hem som PDF-fil från Svenskt Vattens hemsida <a href="http://www.svenskvatten.se">www.svenskvatten.se</a>
<b>Utgivningsår:</b>	2014
<b>Utgivare:</b>	Svenskt Vatten AB © Svenskt Vatten AB
<b>Om projektet</b>	
<b>Projektnummer:</b>	SVU 13-122
<b>Projektets namn:</b>	Reduktion av läkemedelsrester, C10-C13 klorparaffiner och BDE-209 vid hygienisering av avloppsslam
<b>Projektets finansiering:</b>	Svenskt Vatten Utveckling, Tekniska verken i Linköping AB, Cambi AS, Käppalaverken, Uppsala vatten, VA Syd, Växjö kommun

# Förord

Naturvårdsverkets redovisning av regeringsuppdraget ”Hållbar Återföring av Fosfor” föreslår reglering av hygieniserande behandling för avloppsslam avsedd för produktiv mark (Naturvårdsverket, 2013). Den hygienisering som idag är vanligast förekommande och också godkänd enligt Revaq-certifieringen, långtidslagring under sex månader, godkänns inte enligt förslaget. Genomförs regleringen står därför många avloppsreningsverk inför ett teknikval. Alla tekniker reducerar bakterier, virus och parasiter. Denna studie har istället initierats för att bidra med kunskapsunderlag till teknikvalet genom att jämföra olika hygieniseringsteknikers förmåga att reducera läkemedelsrester. Studien innefattar även två andra organiska föroreningar som omfattas av regleringen, det bromerade flamskyddsmedlet BDE-209 och kyl- och smörjmedlet  $C_{10}$ – $C_{13}$  klorparaffiner. Ny kunskap om hur föroreningarna påverkas vid mesofil anaerob rötning är också ett av projektets mål. På så sätt kan studien ge en indikation om substansernas reduktionsgrader genom hela slambehandlingsprocessen.

Studien har letts och utförts av Jonas Malmberg vid Tekniska verken i Linköping, avdelning FoU Biogas, med stöd från flera håll. Sören Nilsson Påledal och Yasna Calderon (Tekniska verken i Linköping AB) har varit behjälpliga vid spikning av slam och med rötningförsök, Andreas Thunblad (Käppalaverken) har utfört Advanced Oxidation Process, Oda Kjørlaug (Cambi AS) den termiska hydrolysen och Jörgen Magnér (IVL) har stått för läkemedelsanalysen. Analys av BDE-209 och klorparaffiner har utförts av Eurofins Sverige AB.

Granskning av försöksdesign och rapport har utförts av Sören Nilsson Påledal och Robert Sehlén (Tekniska verken i Linköping AB), Anneli Andersson Chan (Växjö Kommun), Andreas Thunberg (Käppalaverken), Berndt Björleinius, (KTH), Mats Ek och Jörgen Magnér (IVL), Paal Jahre Nilsen (Cambi AS), Susanne Flygare och Liselotte Stålhandske (VA Syd), samt Hans Holmström och Jesper Olsson (Uppsala Vatten). Ett stort tack riktas till alla dessa personer.

Försöket finansierades av Svenskt Vatten Utveckling, Tekniska verken i Linköping AB, Cambi AS, Käppalaverken, Uppsala vatten, VA Syd och Växjö kommun.

Linköping, oktober 2014

*Jonas Malmberg*

# Innehåll

Förord.....	3
Sammanfattning.....	6
Summary.....	7
Förkortningar.....	8
<b>1 Introduktion .....</b>	<b>9</b>
<b>2 Syfte och mål .....</b>	<b>10</b>
2.1 Avgränsningar.....	10
<b>3 Bakgrund.....</b>	<b>11</b>
3.1 Läkemedel i avloppet .....	11
3.2 Läkemedel i avloppsslam.....	12
3.3 Läkemedel vid slambehandling .....	16
3.4 Reglering av avloppsslam.....	19
<b>4 Hygieniseringstekniker.....</b>	<b>21</b>
4.1 Pastörisering .....	21
4.2 Termisk Hydrolys .....	21
4.3 Advanced Oxidation Process .....	21
4.4 Ammoniakbehandling.....	22
4.5 Termofil torrötning .....	22
4.6 Termofil våtrötning .....	22
4.7 Mesofil rötning .....	22
<b>5 Genomförande .....</b>	<b>23</b>
5.1 Urval av läkemedel .....	23
5.2 Urval av andra organiska föroreningar .....	24
5.3 Spikning av slam och rötrest .....	25
5.4 Pastörisering.....	27
5.5 Termisk Hydrolys .....	27
5.6 Advanced Oxidation Process .....	28
5.7 Ammoniakbehandling.....	28
5.8 Termofil torrötning (55° C).....	29
5.9 Termofil våtrötning (55° C) .....	29
5.10 Mesofil våtrötning (38° C).....	30
5.11 Analys.....	31

<b>6</b>	<b>Resultat och diskussion .....</b>	<b>34</b>
6.1	Detektion av substanser .....	34
6.2	Repetierbarhet i metoden .....	35
6.3	Recovery för de spikade läkemedlen .....	35
6.4	Massbalans och fördelning mellan slam- och vattenfas.....	36
6.5	Resultat från hygieniseringsteknikerna. ....	38
<b>7</b>	<b>Slutsatser .....</b>	<b>49</b>
	<b>Referenser .....</b>	<b>51</b>
	<b>Bilaga 1 .....</b>	<b>56</b>

## Sammanfattning

Naturvårdsverkets redovisning av regeringsuppdraget ”Hållbar Återföring av Fosfor” föreslår reglering av hygieniserande behandling för avloppsslam avsedd för produktiv mark. I uppdraget har ett antal hygieniseringstekniker identifierats som godkända. Alla reducerar bakterier, virus och parasiter i slam, men det finns få studier gjorda på behandlingarnas inverkan på organiska ämnen. Syftet med denna studie har därför varit att utvärdera sju utvalda tekniker m.a.p. reduktion av läkemedelsrester. Studien innefattar även två andra organiska föroreningar som omfattas av Naturvårdsverkets regleringsförslag, det bromerade flamskyddsmedlet BDE-209 och kyl- och smörjmedlet C<sub>10</sub>–C<sub>13</sub> klorparaffiner. Metoden har inneburit tillsats av utvalda läkemedel till avloppsslam i avsikt att förbättra detektion och analysvariation av läkemedlen samt reducera problemet med återbildande metaboliter.

Den goda repeterbarheten (4–15 % spridning) i studien visar att den valda metodiken med spikning av slam har fungerat väl. Det visar också att extraktions- och analysmetoderna är väl lämpade för ändamålet. Samtliga tillsatta föreningar, med undantag för levonorgestrel, detekterades i slammet. Dessutom detekterades tio andra läkemedel samt BDE-209 och C<sub>10</sub>–C<sub>13</sub> klorparaffiner. Fördelningen mellan slam- och vattenfas bestämdes för 14 läkemedel. Resultaten överensstämmer i stort med litteraturen, t.ex. fördelades könshormoner (96–98 %) och SSRI-preparat (90–99 %) till slam. En signifikant korrelation mellan lipofilitet (fördelningskvot till fett) och slambindning påvisades. De sju utvärderade teknikerna var mesofil (ej godkänd som hygienisering) och termofil våtrötning, termofil torrötning, Advanced Oxidation Process (AOP), termisk hydrolys, pastörisering och ammoniakbehandling. Ingen av behandlingarna är tillräcklig för att reducera alla typer av organiska ämnen och ingen är heller helt utan påverkan. De flesta teknikerna påverkade vissa lätt nedbrytbara ämnen starkt (t.ex. amlodipin, oxazepam, trimetoprim), men hade smärre eller ingen påverkan på mer stabila substanser. De båda våtrötningsteknikerna (mesofil och termofil) visade sig effektivast i att reducera ett brett spektrum av organiska ämnen. Studien påvisade en signifikant korrelation mellan lipofilitet och persistens vid våtrötning. Teknikerna är till viss del komplementära. AOP reducerade flera ämnen andra tekniker inte rädde på och var generellt sett mer effektiv mot baser. Termisk hydrolys å sin sida påverkade syror i högre grad. Termisk hydrolys uppvisade även en annan mycket viktig egenskap. Även om rötning reducerade många substanser visade den dålig effektivitet mot könshormoner. Termisk hydrolys avlägsnade däremot de mest potenta könshormonerna, östradiol och etinylöstradiol, fullständigt. Det finns behov av ytterligare studier för att bestämma om den östrogena aktiviteten faktiskt avtar genom termisk hydrolys eller om hormonerna bildar andra aktiva substanser.



## Summary

The Swedish Environmental Protection Agency was during 2012 commissioned by the Swedish Government to conduct a study on sustainable recycling of phosphorous from sewage sludge and other organic rest products. The study, published in September 2013, proposes a regulation on hygienization of sewage sludge. The purpose is to reduce the risk of recycling sludge infected by pathogens. Several technologies are suggested for approval. The current study has evaluated the ability of seven different technologies to reduce pharmaceutical residues in sludge. It also includes two other organic micropollutants suggested for regulation, the brominated flame retardant BDE-209 and the industrial additive short-chained ( $C_{10}$ – $C_{13}$ ) chlorinated paraffines. The method has involved spiking of selected pharmaceuticals to sludge to enhance detection and reduce analytical variation.

The good repeatability (4–15 %) shows that the methodology for substance spiking was successful. The method for extraction and chemical analysis is also well suited for the purpose. All added compounds but one, levonorgestrel, were detected in the sludge samples. Furthermore, ten non-spiked pharmaceuticals were detected, as was the flame retardant BDE-209 and the short-chained chlorinated paraffines. The distribution between the sludge- and the water phase was determined for 14 substances. The results were in good agreement with the literature and a significant correlation between lipophilicity and sludge binding was found. Estrogens (96–98 %) and certain antidepressants (90–99 %) displayed the strongest sludge partitioning. The seven evaluated technologies included mesophilic (not approved as hygienization) and thermophilic anaerobic digestion (AD), thermophilic dry digestion, Advanced Oxidation Process (AOP), thermal hydrolysis, pasteurization and ammonia treatment. None of the treatments was sufficient to reduce all types of organic micropollutants, but all had some effect. Most methods managed to heavily reduce more degradable compounds (e.g. amlodipine, oxazepam, trimethoprim), but displayed weak or none effect on other compounds (e.g. carbamazepine, estrogens, fluoxetine, ibuprofen). AD, both at mesophilic and thermophilic temperature, proved most efficient to reduce a broad spectrum of organic compounds. AD also displayed a significant correlation between lipophilicity and persistence. The technologies are partly compatible. AOP reduced several compounds others leaved mainly unaffected, e.g. fluoxetine, carbamazepine, metoprolol and propranolol. AOP was generally more efficient versus basic compounds, while thermal hydrolysis reduced acids better. Thermal hydrolysis also displayed another important property. Even if AD reduced many micropollutants it did not strongly affect steroid hormones. Thermal hydrolysis reduced the most potent estrogens completely. However, further studies are needed to determine if the estrogen activity actually declines during thermal hydrolysis or if the hormones are transformed into other active forms.

## Förkortningar

$\alpha$ -värde	Statistisk signifikansnivå. $\alpha=0,05$ innebär 95 % sannolikhet vid hypotesprövning.
AOP	Advanced Oxidation Processes. En serie kemiska processer (t.ex. Kemicond <sup>®</sup> ) för att reducera organiskt material i avloppsvatten genom oxidation med hydroxylradikaler.
BDE-209	Brominated Diphenyl Ether. Bromerat flamskyddsmedel.
% CV	Coefficient of Variation. Ett spridningsmått som uttrycker standardavvikelsen som procent av medelvärdet.
$K_d$	Sorptionskoefficient. Ett mått på inbindning till slam där en högre koefficient innebär en starkare inbindning.
logD	Dissociationskoefficient. Ett mått på lipofilitet (fördelning till fett). Fördelningen av summan av den joniserade och icke-joniserade formen av en substans mellan oktanol och vatten vid ett specifikt pH.
logP	Partitionskoefficient. Ett mått på lipofilitet (fördelning till fett). Fördelningen av en icke-joniserad substans mellan oktanol och vatten.
LOQ	Limit Of Quantification. Nedre bestämningsgränsen vid kemisk analys.
NOEC	NO Effect Concentration. Den exponering där inga toxiska effekter statistiskt kan säkerställas på en exponerad population.
NSAID	Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drug. En grupp läkemedel med inflammationsdämpande, smärtlindrande och febernedsättande verkningar.
SSRI	Selective Serotonin Reuptake Inhibitor. En grupp antidepressiva läkemedel.
TS	Torrsubstanshalt (Total Solids). Koncentration torrmasa i ett prov. Anges som procent av våtvikt.
VFA	Volatile Fatty Acids. Lättflyktiga organiska syror.
VS	Glödförlust (Volatile Solids). Mått på koncentrationen av organiskt material i ett prov. Anges som procent av våtvikt.
YES	Yeast Estrogen Screen. Ett test för kvantitativ bestämning av östrogen aktivitet.

# 1 Introduktion

Svenskt avloppsslam är idag en resurs som används till bl.a. anläggningsjord (32 %), åkermark (25 %) och deponitäckning (20 %) (Naturvårdsverket, 2013). Slammets spridning på produktiv mark är inte okontroversiell då det innehåller rester av metaller, läkemedel och andra organiska föroreningar som t.ex. flamskyddsmedel. Slammet kan även innehålla patogena bakterier, parasiter och virus. I Sverige och EU pågår arbete kring att uppdatera de förordningar och direktiv som reglerar utnyttjandet av slam. Avloppsslam i Sverige regleras idag av ett EU-direktiv (86/278/EEG) och Naturvårdsverkets kungörelse SNFS 1994:2. I dessa föreskrifter förekommer inte krav på hygienisering, men Naturvårdsverket föreslog i september 2013 i sin redovisning av uppdraget hållbar återföring av fosfor krav på hygieniserande behandling av avloppsfraktioner som ska återföras till åkermark, skogsmark eller annan mark (Naturvårdsverket, 2013). Förslaget ligger i skrivande stund på remissbehandling hos Miljödepartementet och något beslut om förordningen har ännu inte fattats. I en underlagsrapport till Naturvårdsverkets redovisning anges ett antal godkända hygieniseringstekniker för avloppsslam (Vinnerås, 2013). Långtidslagring under sex månader, den teknik som idag är vanligast förekommande och också godkänd enligt Revaq-certifieringen, accepteras inte enligt Naturvårdsverket förslag. Anledningen är att man vid regn ser återväxt av bl.a. Salmonella i torra, långtidslagrade slam och ett otillräckligt avdödande av inälvparasiter (Vinnerås, 2013). Om reglering sker i enlighet med förslaget aktualiseras därför frågan om val av hygieniseringsteknik för avloppsreningsverken.

Förutom krav på hygienisering reglerar förslaget från Naturvårdsverket halterna av fem organiska ämnen i slammet. I synnerhet det bromerade flamskyddsmedlet BDE-209 kan bli avgörande för reningsverkens möjlighet att återföra slam till mark. Trenden för BDE-209 i slam är ökande och gränsvärdena får anses vara strängt satta (Sternbeck, 2013).

Halter av läkemedelsrester i slam regleras varken i Naturvårdsverkets förslag eller i gällande föreskrifter. Sveriges regering har tillsammans med Sveriges Kommuner & Landsting tagit fram en nationell läkemedelsstrategi där ett av dess sju insatsområden är att minska läkemedlens påverkan på miljön (Läkemedelsverket, 2014). I augusti 2013 fördes dessutom tre läkemedel, det antiinflammatoriska medlet diklofenak och könshormonerna 17- $\beta$ -östradiol och 17- $\alpha$ -etinylostradiol, upp på EU-kommissionens bevakningslista för prioriterade ämnen. Senast den 14 september 2017 ska kommissionen föreslå åtgärder på EU- och/eller medlemstatsnivå för att hantera läkemedel (Europaparlamentet, 2013). Det finns således indikationer om att en framtida reglering av läkemedelsrester ut från avloppsreningsverk är tänkbar, om frågan om vilka läkemedel som ska reduceras och till vilken nivå kan avgöras. Det finns självklart goda skäl att reducera läkemedelsrester och andra organiska föroreningar i slammet även om man bortser från eventuella regleringar. Det är därför värdefullt att höja kunskapsläget om hur organiska föroreningar i avloppsslam kan reduceras.

## 2 Syfte och mål

Projektets syfte är att öka kunskapen om olika hygieniseringsteknikers förmåga att reducera organiska föroreningar i avloppsslam. Syftet nås genom att spika slam med kända mängder av utvalda läkemedel och analysera slammet före och efter olika hygieniseringsbehandlinger. Andra läkemedel, som inte spikas slammet men som ingår i IVLs analyspaket, utvärderas i mån av detekterbara naturliga halter i slammet. Klorparaffiner och BDE-209 har för låg löslighet för att framgångsrikt kunna spikas till slammet och utvärderas i mån av detektion.

Projektets mål är att

- fastställa reduktionsgraden av läkemedelsrester, klorparaffiner och BDE-209 i avloppsslam vid sex olika hygieniserande behandlingar
- fastställa reduktionsgraden av läkemedelsrester, klorparaffiner och BDE-209 vid mesofil rötning
- fastställa fördelningen mellan slam- och vattenfas för de undersökta läkemedlen

### 2.1 Avgränsningar

Kompostering i reaktor eller i strängar har föreslagits som godkänd hygienisering men har inte inkluderats i studien av praktiska skäl. Inte heller kalkbehandling eller termisk torkning har ingått i studien. Utvärdering av de olika metodernas hygieniserande effekt ingår inte i denna studie. I övrigt begränsas studien genom urvalet av läkemedel och organiska miljögifter.

## 3 Bakgrund

### 3.1 Läkemedel i avloppet

Det används idag över tusen aktiva läkemedelssubstanser i Sverige. Via normalt bruk och passage genom kropp och toalett hamnar rester av läkemedlen i avloppet. Många läkemedel detekteras i avloppsvatten i nivåer från ng/L–µg/L och redan vid de halterna har miljöstörande effekter påvisats för vissa substanser (Falås, 2012; Verlicchi et al., 2012). Miljöpåverkan från läkemedel har rönt allt större uppmärksamhet de senaste 20 åren. Speciellt fokus har legat på könshormoner, både naturligt förekommande och från p-piller. Dessa substanser kan redan vid mycket låga koncentrationer orsaka könsbyte och sterilitet hos fisk och groddjur (Kvarnryd et al., 2011; Metcalfe et al., 2001). Ett annat uppmärksammat exempel är det förändrade beteendet hos abborrar vid exponering av det ångstdämpande medlet oxazepam (Brodin et al., 2013). Även substanser som metoprolol, fluoxetin och karbamazepin har visat effekter på fisk vid nivåer som är relevanta för svenska reningsverk (Isidori et al., 2006; Triebskorn et al., 2007). Den dramatiska mortaliteten hos indiska gamar beroende på exponering av det antiinflammatoriska medlet diklofenak har lett till att substansen har förts upp på EU-ramdirektivets bevakningslista över prioriterade ämnen. Men för svenska förhållanden torde diklofenaks påverkan på njure och gälar hos fisk vara mer intressant (Hoeger et al., 2005; Schwaiger et al., 2004).

Läkemedel kan också påverka mikrobiella ekosystem, som i sin tur påverkar högre system. Antibiotika är av speciellt intresse här, delvis för att bakterier som slås ut gör nytta, men i större utsträckning för att antibiotika-exponering kan ge selektion av resistenta bakterier. Vilken effekt antibiotika i de koncentrationer som finns i utgående avloppsvatten ger är inte klarlagt, men det har påvisats att även mycket låga koncentrationer av t.ex. bredspektrumantibiotikumet ciprofloxacin kan gynna uppkomst av mutationer (Gullberg et al., 2011). En annan risk är att stora mängder miljöbakterier, tarmpatogener och antibiotika blandas i den begränsade volym som avloppsreningsverken utgör. Ofarliga miljöbakterier som bär på resistensfaktorer kan anrikas genom ett selektionstryck i denna miljö, och sedan överföra resistensen till patogener (Larsson & Greko, 2014). Det är därför värdefullt att minimera de resistenta bakterier som lämnar verken, även om de i sig själva inte är patogena.

Det pågår en ständig forskning kring läkemedelsresters miljöpåverkan och nya rön kommer i framtiden att föra upp fler substanser på kartan. Reningsverkens förmåga att avlägsna dem är substansberoende och inte alltid tillfredsställande. Även om läkemedlen fördelas både i vatten och i slam har ojämförligt mycket mer fokus lagts på den akvatiska miljön. Det finns många internationella studier om förekomst av läkemedel i avloppsvatten, men olika läkemedelskonsumtion, reningsverksdesign och klimat kan ge upphov till skillnader mellan länder (Falås, 2012). I Sverige finns ett antal större studier genomförda:

- Falås (2012) har sammanställt data från 70 svenska reningsverk.

- Fick et al. (2011) redoviserar halter från fyra reningsverk: Stockholm (Henriksdal), Skövde, Umeå och Uppsala.
- Helmfrid & Eriksson (2010) har undersökt tre östgötska reningsverk: Linköping, Norrköping och Motala.
- Naturvårdsverket (2008a) har rapporterat halter vid 43 svenska reningsverk.
- Wahlberg et al. (2010) har undersökt förekomsten av läkemedelsrester i vattnet vid två reningsverk i Stockholm: Henriksdal och Bromma.

I inkommande vatten dominerar smärtstillande och antiinflammatoriska medel som paracetamol, ibuprofen, diklofenak och naproxen. Även blodtryckssänkare som atenolol och metoprolol förekommer i höga koncentrationer, liksom diuretikan furosemid. Vissa ämnen i hög halt, speciellt paracetamol och ibuprofen, har goda reningsgrader i dagens reningsverk. I det utgående vattnet märks därför t.ex. furosemid, metoprolol, atenolol och diklofenak. Många ämnen avsedda för det centrala nervsystemet, som citalopram, fluoxetin, karbamazepin, oxazepam och sertralin, har också begränsade reduktionsgrader vid dagens reningsverk.

Vid analyser av utgående vatten från Nykvarnsverket i Linköping under 2013 och 2014 framkom att fem substanser förekom i halter som översteg ekotoxikologiskt NOEC (NO Effect Concentration) givet att relevanta säkerhetsmarginaler och utspädning i recipient beaktades. NOEC och säkerhetsmarginalerna hämtades från Mistrapharmas databas och från [www.FASS.se](http://www.FASS.se). Ämnena var diklofenak, metoprolol, oxazepam, propranolol och trimetoprim. Dessutom förekom amlodipin, atenolol, citalopram, furosemid, fluoxetin, karbamazepin, paracetamol och sertralin i halter nära gränsen. Därutöver kunde inte könshormonerna östradiol, etinylöstradiol och levonorgestrel detekteras ner till de nivåer där litteraturen anger miljöpåverkan. Men i Nykvarns utgående avloppsvatten har den totala östrogena aktiviteten bestämts till 2 ng östradiolekvivalenter/L. Östradiol har dessutom i andra svenska utgående avloppsvatten påvisats i halter runt 1–10 ng/L (Naturvårdsverket, 2008a; Wahlberg et al., 2010), vilket är över dess NOEC (0,4 ng/L). Även etinylöstradiol har påvisats i halter över NOEC (Naturvårdsverket, 2008a). För dessa hormoner torde det alltså inte finnas någon säkerhetsmarginal alls i utgående vatten. Det bör i sammanhanget påpekas att läkemedelsrester i svenska vatten påverkar det akvatiska livet, som ständigt vistas i miljön, men utgör inte någon direkt fara för människan (Larsson & Greko, 2014).

### **3.2 Läkemedel i avloppsslam**

Inte bara förekomst i avloppet utan även inbindning till slam är förstås av intresse för projektet. Läkemedel binder i olika utsträckning till kolloidalt och suspenderat material (Hörsing et al., 2011). Processen är snabb och jämvikten har förmodligen ställt in sig redan i avloppsnätet på väg mot reningsverket (Falås, 2012).

I många avloppsreningsverk hamnar det sedimenterade primärslammet och dess adsorberade föreningar i en röt-kammare. De föreningar som bin-

der in till aktivt slam i det biologiska reningssteget recirkuleras och hamnar slutligen också i rötammaren. I rötammaren stabiliseras slammet och används som anläggningsjord, på åkermark eller som deponitäckning. Läkemedel återförs alltså till produktiv mark i den mån de inte reduceras i reningsverkets process. Vilka läkemedel är det då som förekommer i höga koncentrationer i avloppet och som dessutom binder in till slam?

### 3.2.1 Prediktion av slamadsorption

Det har gjorts en del försök på att förutsäga organiska föroreningars sorption till slam. Feta (lipofila) föreningar föreslås binda in starkare via hydrofoba interaktioner. Men lipofilitet är inte alltid en god prediktor för den s.k. sorptionskoefficienten,  $K_d$  (Hörsing et al., 2011) då andra processer som vätebindningar och elektrostatiske interaktioner också har betydelse för inbindningen (Sathyamoorthy & Ramsburg, 2013). För neutrala föreningar kan fördelningen till fett ge en god uppskattning av slamfördelningen och t.ex. steroida hormoner har visat en positiv korrelation mellan slambindning och lipofilitet (Citulski & Farahbakhsh, 2010; Sathyamoorthy & Ramsburg, 2013). Men för att bestämma olika substansers fördelning till slam krävs generellt empiriska undersökningar.

### 3.2.2 Övergripande empiriska studier

En större empirisk studie av adsorption av läkemedel till slam har genomförts av Hörsing et al. (2011) där man i ett artificiellt system bestämde sorptionskoefficienten ( $K_d$ ) för 75 substanser. Låg affinitet (dragning) till slam påvisades för bl.a. diklofenak, karbamazepin och ibuprofen. Högre affinitet bestämdes för t.ex. fluoxetin och sertralin.

Det finns fyra större svenska studier som behandlar förekomst av läkemedel i slam (Fick et al., 2011; Helmfrid & Eriksson, 2010; Naturvårdsverket, 2008b; Wahlberg et al., 2010). Överlag detekterades höga halter av t.ex. citalopram, ciprofloxacin, fluoxetin, sertralin och tetracyklin, medan många andra analyserade substanser inte återfanns alls i slammet.

En spansk studie på tre avloppsreningsverk fann sammanlagt 21 substanser i slammen, bl.a. diazepam, karbamazepin, atenolol och diklofenak (Jelic et al., 2011). Flera intressanta föreningar ingick dock inte i studien.

Litteraturen indikerar att två klasser, SSRI-preparat (Serotonin Selective Reuptake Inhibitor) och antibiotika, generellt har en högre förekomst i slam än andra grupper. Även könshormoner binder in till slam, även om de låga nivåerna är svåra att detektera.

### 3.2.3 SSRI-preparat i slam

De ångestdämpande SSRI-substanserna citalopram (160–760  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS), fluoxetin (39–160  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS) och sertralin (380–1200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TS) har visat sig binda in till slam (Fick et al., 2011; Helmfrid & Eriksson, 2010; Lajeunesse, 2013; Naturvårdsverket, 2008a; Wahlberg et al., 2010). Substanserna är lipofila baser vilka skulle kunna binda in till slam via både hydrofoba och elektrostatiske interaktioner. I reningsverk med endast mekanisk filtrering har lägre halter av SSRI i utgående än ingående vatten rapporterats, vil-

ket ytterligare stärker hypotesen om inbindning till slam (Bergersen et al., 2012).

#### 3.2.4 Antibiotika i slam

Fluorokinoloner (t.ex. ciprofloxacin, norfloxacin) är vanligt förekommande i slam. Dessa antibiotika har laddade sidogrupper som ger elektrostatiska bindningar till slammet (Wahlberg et al., 2010). Paulsrud & Amundsen (2005) beskriver en schweizisk studie där fluorokinoloner till 90 % återfunns i slammet. I primär och sekundärslam har en spansk studie påvisat dessa båda ämnen i halter mellan 353–4328 µg/kg TS (Martín et al., 2014). Ciprofloxacin har också påvisats upp till 3730 µg/kg TS i svenskt rötat slam (Wahlberg et al., 2010). Kümmerer (2009) påpekar att ciprofloxacin har en tendens att anrikas i slam och rapporterar halter av 1400–2400 µg/kg TS i slammet. Tetracyklin är ett annat antibiotiskt preparat med höga halter påvisade i slam, upp till 2700 µg/kg TS (Fick et al., 2011; Helmfrid & Eriksson, 2010; Naturvårdsverket, 2008a; Wahlberg et al., 2010). Andra antibiotika, som sulfonamiden trimetoprim, har däremot inte påvisats i slam i någon större utsträckning (Fick et al., 2011; Helmfrid & Eriksson, 2010; Jelic et al., 2011; Paulsrud & Amundsen, 2005; Wahlberg et al., 2010). Divergerande resultat råder för makroliden erytromycin, där två studier (Helmfrid & Eriksson, 2010; Wahlberg et al., 2010) påvisar resultat under detektionsgränsen medan höga halter (upp till 1000 µg/kg TS) har återfunns i en annan studie (Fick et al., 2011).

#### 3.2.5 Könshormoner i slam

Det finns flera olika grupper av steroida könshormoner. När det gäller förekomst i slam är östrogener (östron, östradiol, etinylöstradiol och östriol) den överlägset mest studerade gruppen, beroende på dess dokumenterade påverkan på det endokrina systemet hos vattenlevande djur (Aris et al., 2014; Metcalfe et al., 2001). Andra grupper av könshormoner, androgener och progestagener, förekommer också i slam, men endast mycket få studier behandlar sådana substanser (Hamid & Eskicioglu, 2013).

Muller et al. (2010) redovisar en litteraturgenomgång där 4–6 % av hormonerna i inkommande vatten återfanns i slammet. Författarna påpekar att extraktionsutbytet i metoden bestämts med spikade prover och att interaktionen mellan slam och substans förmodligen inte är representativ för de naturligt kontaminerade prover de har undersökt. De verkliga halterna i slam kan därför komma att underskattas genom en överdriven tilltro på extraktionen. Wahlberg et al. (2010) hittade östron, östradiol och etinylöstradiol i mycket låga halter i slammet (0,1–1 µg/kg TS) och massbalansen visade på att < 5 % hamnade i slammet. Könshormoner har inte påvisats i slam vid andra stora svenska studier, men det kan bero på detektionsgränsen i analysmetoderna (Fick et al., 2011; Helmfrid & Eriksson, 2010; Kjerstadius et al., 2012). Vidare visar Hörsing et al. (2011) på så låg affinitet till slam för både östradiol och levonorgestrel att  $K_d$  inte gick att fastställa. Men det finns också flera studier som visar en annan bild. Chawla et al. (2014) bestämde via en massbalansstudie med spikat slam att summan av östradiol och östron återfanns till 82 % i slammet. I en rapport från



Naturvårdsverket återfinns etinylöstradiol till hela 160 % i slammet (att halten överstiger 100 % kan bero på ombildningar eller analysvariationer) och halten är också högre än i andra studier, 160 µg/kg TS (Naturvårdsverket, 2008a). En ny spansk studie rapporterar att 84 µg/kg TS etinylöstradiol har återfunnits i avvattnat, rötat slam (Martín et al., 2014). Två lite äldre studier har funnit < 2–37 µg/kg TS av östron, 5–49 µg/kg TS av östradiol och < 1–17 µg/kg TS av etinylöstradiol i rötat och avvattnat slam (Andersen et al., 2003; Ternes et al., 2002). Olsson et al. (2014) hittade östron vid halter kring 50 µg/kg TS i rötat slam, en halt som sedan steg till ca 4000 µg/kg TS när slammet luftades. Den dramatiska haltökningen är förvånande, kan det finnas en ”pool” av hormon som ombildas till östron vid luftning? Författarna spekulerar i att ombildningen beror på dekonjugering (återbildande av moderssubstans från metabolit) vid luftningen. Det stöds av Zheng et al. (2013) som visar att degradering av 17 $\alpha$ -östradiol-3-sulfat sker betydligt fortare under aeroba än anaeroba betingelser. Men det är förmodligen inte hela förklaringen. Östron och östradiol ombildas också sinsemellan. Muller et al. (2010) konstaterar t.ex. att östron ökar markant i aktivt slam jämfört med primärslam och påvisar enzymatisk (eller kemisk) östronformation från östradiol i färskt slam. Studien använder radioaktiva isotoper för att visa hur östronet bildas från just östradiol och efter 30 minuter i färskt slam har 92–98 % av östradiolet blivit östron. Chawla et al. (2014) och Paterakis et al. (2012) ser istället en ökning av östradiol vid rötning av slam, vilket i sin tur förklaras med reduktion av östron.

Slutsatsen blir att östradiol oxideras till östron i färskt slam, men att reaktionen är reversibel och östron kan återbildas till östradiol i en mer reduktiv miljö, som t.ex. vid rötning. Östron kan då dessutom racemiseras till den mycket mindre potenta 17 $\alpha$ -östradiol, vilken torde vara svår att särskilja från 17 $\beta$ -östradiol på LC-MS/MS utan en kiral kolonn (Czajka & Londry, 2006). För att göra situationen än mer komplex har ackumulering av progesteron och androstenedion påvisats vid anaerob rötning (Hamid & Eskioglu, 2013). Dessa steroida hormoner har påvisats i upp till 10 ggr högre halter i slam än östrogenerna (Citulski & Farahbakhsh, 2010). Östron kan i sin tur bildas från androstenedion via enzymatisk transformation. Ombildningen mellan alla olika hormoner blir således svåröverskådlig. I denna studie har vi därför valt att utvärdera summan av östron och östradiol bredvid de enskilda substanserna.

Etinylöstradiol degraderas främst bakteriellt, vilket Muller et al. (2010) har visat genom försök med inhibitorer.

Litteraturen indikerar sammantaget att steroida könshormoner binder in hårt till slam. Detta beror sannolikt på hormonernas lipofila karaktär, en kanadensisk artikel konstaterar att det finns en positiv korrelation mellan slambindning och lipofilitet vid en genomgång av 25 olika steroida hormoner (Citulski & Farahbakhsh, 2010). Rapporterade skillnader i hur hormoner binder in till slam kan bero på dels extraktions- och analysvårigheter och dels på ombildningar mellan olika metabolitformer.

### 3.3 Läkemedel vid slambehandling

Det finns inga litteraturdata om de flesta hygieniseringsteknikers påverkan på läkemedelsrester (Hamid & Eskicioglu, 2012). Den här studien blir således den första att utvärdera detta. Däremot finns det en del studier gjorda på hur läkemedel påverkas av anaerob rötning. Sammanställningen i tabell 3.1 visar hur vissa substanser, som t.ex. ibuprofen och trimetoprim, reduceras av rötning medan andra, som karbamazepin, förblir opåverkade. Det är däremot svårt att hitta uppgifter i litteraturen om rötningens påverkan på BDE-209 och C<sub>10</sub>–C<sub>13</sub> klorparaffiner. Stasinakis (2012) har skrivit en review som bl.a. behandlar BDE-209 vid anaerob rötning. Ett försök i hans review pekar på en halveringstid om hela 700 dagar, medan en annan studie visar en nedbrytning på nästan 40 % redan efter 28 dagar.

Tabell 3.1 Påverkan av anaerob rötning på läkemedel i slam.

Substans	Klass	Substans kvar (%), mesofilt	Substans kvar (%), termofilt	Kommentar	Referenser
Ciprofloxacin	Antibiotika	58		Påverkbar	(Olofsson, 2004)
Citalopram	SSRI	15		Instabil	(Bergersen et al., 2012)
Diklofenak	NSAID	80, 40, 31, 5	27, 5	Påverkbar	(Carballa et al., 2006; Carballa et al., 2007; Narumiya et al., 2013; Samaras et al., 2014)
Etinylöstradiol	Hormon	14, 15, 96, 100, 50	25, 86	Varierande resultat	(Andersen et al., 2003; Carballa et al., 2006; Carballa et al., 2007; Czajka & Londry, 2006; Paterakis et al., 2012)
Fluoxetin	SSRI	68		Stabil, reduktion beror på recovery	(Bergersen et al., 2012)
Hormoner (summa)	Hormon	75, 61, 12, 65, 15	45, 88, 15,	Påverkbar	(Carballa et al., 2007; Hamid & Eskicioglu, 2013; Muller et al., 2010; Paterakis et al., 2012)
Ibuprofen	NSAID	60, 59, 5	53, 5	Påverkbar	(Carballa et al., 2006; Carballa et al., 2007; Samaras et al., 2014)
Karbamazepin	Anti-epileptikum	100	100	Stabil	(Carballa et al., 2006; Carballa et al., 2007; Narumiya et al., 2013)
Sertralin	SSRI	124, 62	160	Stabil, reduktion beror på recovery	(Bergersen et al., 2012; Kjerstadius et al., 2012)
Trimetoprim	Antibiotika	0, 3	40	Instabil	(Kjerstadius et al., 2012; Narumiya et al., 2013)
Östradiol	Hormon	325, 300	621	Ökande	(Andersen et al., 2003; Paterakis et al., 2012)
Östron	Hormon	30, 360	32	Påverkbar/ökande	(Andersen et al., 2003; Paterakis et al., 2012)

#### 3.3.1 SSRI-preparat vid anaerob rötning

Bergersen et al. (2012) undersökte reduktionen av sex SSRI-preparat vid mesofil rötning. Bland resultaten märks 30–40 % reduktion av sertralin och fluoxetin, medan citalopram eliminerades nästan helt (85 % reduktion). Liknande resultat har setts vid kompostering med SSRI-preparat, där sertralin och fluoxetin reducerades med 30–40 % (Vasskog et al., 2009). I studierna är det dock svårt att skilja på degradering och extraktionsutbyte. Men eftersom fluoxetin och sertralin inte reduceras i röt-kammaren efter att spikningen upphör i Bergersens studie anser författaren det rimligt att anta att föreningarna är stabila vid rötning och att reduktionen beror på ofullständig extraktion. Kjerstadius et al. (2012) erhöll en uppgång av sertralin

vid rötning. En förklaring författarna framför är att slammets förändrade pH och struktur gav ett bättre extraktionsutbyte.

### 3.3.2 Antibiotika vid anaerob rötning

Helmfrid & Eriksson (2010) skriver att ciprofloxacin och tetracyklin har visat sig resistenta mot nedbrytning i slambehandlingsprocessen. I ett examensarbete vid Umeå universitet har Olofsson (2004) däremot funnit att ciprofloxacin och norfloxacin påverkas av rötning (42 resp. 13 % reduktion). Trimetoprim elimineras mer eller mindre helt vid rötning (Kjerstadius et al., 2012; Narumiya et al., 2013).

### 3.3.3 Könshormoner vid anaerob rötning

För könshormoner är resultaten åter divergerande, dels beroende på analysvårigheterna men också på att substanserna ombildas sinsemellan under behandlingen. Muller et al. (2010) påvisar ca 30–40 % minskning av könshormoner vid mesofil rötning och Hamid & Eskicioglu (2013) rapporterar 25 % reduktion mesofilt och 60 % termofilt. Liknande resultat (39 % minskning mesofilt, 12 % termofilt) har också rapporterats av Paterakis et al. (2012), medan studier i labreaktorer visat betydligt högre reduktion (ca 90 % både mesofilt och termofilt) (Carballa et al., 2006; Carballa et al., 2007). I motsats till dessa studier har Czajka & Londry (2006) i en långtidsstudie med anaerob rötning av bottensediment inte kunnat visa någon degradering av etinylöstradiol under tre år. Dessutom visar en dansk studie en 3–4 faldig ökning av östron och östradiol vid anaerob rötning av slam i fullskala (Andersen et al., 2003). Muller et al. (2010) påpekar att litteraturen visar att fullskaleundersökningar ofta ger en lägre reduktion av könshormoner än labskala, orsaken till detta är inte klarlagd.

I en reviewartikel från 2010 redovisas en ökning av den totala östrogeniciteten i slammet vid anaerob rötning (Citulski & Farahbakhsh, 2010). Men just detta fenomen tros inte härröra från östrogener, utan bildning av ett annat endokrinsterande ämne, nonylfenol. Ämnet förekommer visserligen i mycket högre halter än östrogener i slam, men trots det står östron, östradiol, etinylöstradiol och östriol för den huvudsakliga östrogena effekten i slam (Citulski & Farahbakhsh, 2010).

### 3.3.4 Läkemedel på mark

Vad som händer med läkemedlen när det avvattnade slammet sprids på mark är en omdebatterad fråga. Det ingår inte i denna studies omfattning att göra en fullständig litteraturgenomgång i ämnet. Vi kan konstatera att det förekommer oro för läkemedel vid intag av gröda från slamgödslad mark, men det är svårt att säga om det är ett verkligt problem eller inte. Det gäller även effekter på marklevande organismer. Det är rimligt att anta att substanser som förekommer lösta i vatten är mer biotillgängliga än substanser adsorberade till slam eller jord. Halter som bevisligen innebär miljöpåverkan i den akvatiska miljön behöver alltså inte göra det i jord. Muller et al. (2010) visar å andra sidan att östradiol och etinylöstradiol ökar markant i slammet vid avvattning. Eftersom de mindre hydrofoba formerna östron och östriol är

konstanta vid avvattningen, föreslås orsaken vara ett bättre extraktionsutbyte i det avvattnade slammet. Detta skulle alltså kunna öka tillgängligheten, men när föreningar desorberas blir de inte bara toxiskt aktiva utan alltså även tillgängliga för nedbrytning. Jord är en biologiskt aktiv matris med mycket mikroorganismer, vilket ökar nedbrytningen. Mängden mikroorganismer i en milliliter jord motsvarar ungefär mängden i 10 liter sjövattnet (LRF, 2014). Toxiciteten av de produkter som bildas är förstås okänd, men det är rimligt att anta att den farmakologiska effekt läkemedlen designats för avtar.

Carter et al. (2014) pekar på att bara ett fåtal studier på läkemedelshalter i jord finns, men att bl.a. NSAIDs, antidepressiva preparat och antibiotika har återfunnits i slamgödslad jord (Carter et al., 2014). Fluorokinoloner (antibiotika) har återfunnits i jord månader efter att den behandlats med slam, vilket tyder på persistens i denna miljö (Muller et al., 2010). Sternbeck et al. (2013) tillstyrker detta genom att predicera en halveringstid för ciprofloxacin (en fluorokinolon) på ca 1 år, medan de mindre hårt bundna substanserna progesteron och diklofenak beräknas ha en halveringstid på 1–3 veckor. En ny tysk studie visar att östradiol bryts ned till östron i jord och att östron sedan degraderas vidare. Tidsskalan anges till dagar eller veckor (Goepfert et al., 2014). Detta överensstämmer med en tidigare studie på östrogen i jord, som dessutom via isotoper påvisar den dåliga biotillgängligheten för östradiol och östron (Colucci et al., 2001).

Carter et al. (2014) har även tittat på upptag i gröda och visat att karbamazepin, diklofenak, fluoxetin och propranolol återfinns i plantor som växt i jord spikad med dessa ämnen. Det är alltså fullt möjligt att läkemedel från avloppet hittar en väg till tallriken, men slutsatser om i vilka halter det sker är svåra att dra. Området kräver mer forskning. En norsk studie menar att användning av slam som jordförbättringsmedel inte utgör någon risk, varken för miljön eller för allmänheten (Sundstøl Eriksen et al., 2009). Deras modell bygger dock på predicerade och inte uppmätta halter i jord och gröda. Sternbeck et al. (2013) konstaterar att vid en inblandning av 50 % slam i jord överstiger halten av t.ex. ciprofloxacin nivån för effekter på växtetableringsskikt (riskkvot >1). Martín et al. (2014) har å sin sida räknat fram en riskkvot >500 för etinylöstradiol i jord. Det är alltså en rimlig utgångspunkt att lägre förekomst av organiska föroreningar i slam, jord och gröda är eftersträvansvärt.

Halterna av BDE-209 i svensk jord kommer att sannolikt att öka över tid genom upprepad slamgödsling av det persistenta ämnet (halveringstid i jord ca 9 år) (Sternbeck et al., 2011). Dagens nivåer i jord prediceras stiga ca 5 gånger efter 100 års fortsatt slamgödsling (Sternbeck et al., 2011). Industrier har dock åtagit sig att fr.o.m. 2014 sluta att använda ämnet, varför en minskning av tillförseln till slam är sannolik.  $C_{10}$ – $C_{13}$  klorparaffiner har en halveringstid i jord på ca 2 år. Anrikningen i jord beräknas till knappt 2 ggr vid 100 års fortsatt slamgödsling (Sternbeck et al., 2013). Klorparaffiner finns upptaget på vattendirektivets lista över prioriterade ämnen som ska fasas ut. Nivåer av de båda ämnena i svenska slam redovisas i figur 5.1.

## **3.4 Reglering av avloppsslam**

### **3.4.1 Sverige och EU**

Svensk miljölagstiftning finns huvudsakligen sammanfattad i Miljöbalken (SFS 1998:808). De för avloppsslam mest relevanta förordningarna med stöd i Miljöbalken är

- Naturvårdsverkets kungörelse SNFS 1994:2 med föreskrifter om mängd metall som årligen får tillföras jordbruksmark
- Miljödepartementets förordning SFS 1998:944 som bl.a. reglerar halten tungmetaller i slam
- Statens jordbruksverks föreskrifter om växtnäring i jordbruket (SJVFS 2004:62).

Tar avloppsreningsverket emot animaliska biprodukter för rötning faller verksamheten också under ABP-lagstiftningen som reglerar gränsvärden för Salmonella, E.coli och enterokocker (förordning (EG) nr 1069/2009 och förordning (EU) nr 142/211). Den svenska regleringen är mer strikt än dess europeiska motsvarighet, EG-direktivet 86/278/EEG. Ingen reglering om hygienisering eller halter av organiska föroreningar existerar dock i Sverige eller på EU-nivå. I augusti 2013 fördes tre läkemedel, det antiinflammatoriska medlet diklofenak och könshormonerna 17 $\beta$ -östradiol och 17 $\alpha$ -etinylostradiol, upp på EU-kommissionens bevakningslista för prioriterade ämnen. Senast den 14 september 2017 ska kommissionen föreslå åtgärder på EU- och/eller medlemstatsnivå för att hantera läkemedel (Europaparlamentet, 2013).

### **3.4.2 Revaq**

Revaq är ett certifieringssystem för uppströmsarbete och slamproduktion som drivs av Svenskt Vatten, LRF, Livsmedelsföretagarna, Svensk Dagligvaruhandel och med stöd av Naturvårdsverket. Syftet med certifieringen är att kvalitetssäkra reningsverkens arbete med återföring av slam till jordbruk. Certifieringen ställer högre krav på slammet än gällande lagstiftning, bl.a. på återförel av metaller. De krav som finns inom Revaq rör, förutom oönskade metaller, också hygieniska parametrar. Det är värt att notera att Revaq godkänner långtidslagring (6 månader) som hygienisering.

### **3.4.3 Naturvårdsverkets förslag "Hållbar återföring av fosfor"**

Naturvårdsverket föreslår i sin redovisning av regeringsuppdraget "Hållbar återföring av fosfor" striktare krav på metaller och vissa organiska ämnen i slam som ska återföras till produktiv mark (Naturvårdsverket, 2013). Kraven är hårdare än Revaqs, speciellt med avseende på kadmium, vilket är den metall som främst kommer att begränsa spridningen av slam. Av de organiska ämnena blir gränsvärdena för BDE-209 svårast att möta för reningsverken. Redovisningen innehåller även förslag på hygienisering av avloppsslam som ska återföras till produktiv mark. Vägen för kretsloppet av näringsämnen bör vara så kort som möjligt för att minska förluster, men det ökar risken för spridning av smittoämnen. Naturvårdsverket anser det därför nödvändigt att införa en hygieniserande barriär i kretsloppet (Natur-

vårdsverket, 2013). Dessutom vill man minska exponeringen av smittoämnen ur ett arbetsmiljöperspektiv vid hantering av materialet. De hygieniseringsmetoder som utredningen föreslår ska vara godkända återges i tabell 3.2. Den teknik som idag är vanligast förekommande och också godkänd enligt Revaq-certifieringen, långtidslagring under sex månader, godkänns inte enligt förslaget. Genomförs regleringen står därför många avloppsreningsverk inför ett teknikval. Denna studie har initierats för att bidra med kunskapsunderlag till teknikvalet genom att jämföra olika hygieniserings-teknikers förmåga att reducera läkemedelsrester. Studien innefattar även två andra organiska föroreningar som omfattas av regleringen, det bromerade flamskyddsmedlet BDE-209 och kyl- och smörjmedlet C<sub>10</sub>–C<sub>13</sub> klorparaffiner. Förslaget ligger i skrivande stund på remissbehandling hos Miljödepartementet och något beslut om förordningen är ännu inte fattat.

Tabell 3.2 Godkända hygieniseringsmetoder enligt Naturvårdsverkets förslag.

Behandlingsmetod	Hygieniseringsparameter	Motsvarar i projektet
Termisk torkning	>80° C	-
Värmebehandling	>52° C, 24 h	Termofil våt- och torrötning
	>55° C, 8 h	Termofil våt- och torrötning
	>60° C, 3 h	-
	>65° C, 1 h	-
	>70° C, 30 min	Pastörisering, Termisk hydrolys
Sluten/öppen kompostering	Motsvarande värmebehandling, temperaturprofiler ska registreras och materialet vändas regelbundet	-
Kalkbehandling	>55° C, pH >12, 2 h	-
Ureabehandling	4° C, pH >9, tid beroende av ammoniakkoncentration	Ammoniakbehandling

## 4 Hygieniseringstekniker

Nedan följer en kort beskrivning av de hygieniseringstekniker som projektet har utvärderat. Mer detaljerad information om metoderna finns att hämta i Björn Vinnerås underlagsrapport till Naturvårdsverkets redovisning (Vinnerås, 2013).

### 4.1 Pastörisering

Materialet behandlas i ett separat värmesteg i samband med den biologiska behandlingen. Pastöriseringen bör ske innan den biologiska behandlingen för att minska risken för återväxt eller kontamination. Naturvårdsverkets föreslår att exponeringstiden ska vara minst 30 minuter och temperaturen minst 70° C (Naturvårdsverket, 2013).

### 4.2 Termisk Hydrolysis

Termisk Hydrolysis är en teknik som redan förekommer på flera håll (Morgan-Sagastume et al., 2011). Sundets avloppsreningsverk i Växjö ska under 2014 införa metoden i Sverige. Metoden går ut på att hetta upp slam till 165° C vid 6 bars tryck. Trycket släpps sedan fort vilket gör att cellstrukturer förstörs och tillgängliggör organiskt material för biodegradering. Detta höjer utrotningsgraden på slammet och tekniken används därför innan den biologiska behandlingen. Naturvårdsverkets förslag innehåller inga särskilda parametrar för termisk hydrolysis, utan hygieniseringen likställs vid pastörisering. För att den ska vara godkänd behöver alltså temperaturen hållas i 30 minuter.

### 4.3 Advanced Oxidation Process

Kraftig kemisk konditionering kan utnyttjas för förbättrade avvattningsegenskaper hos slam, men har också en hygieniserande verkan (Thunberg, 2010). AOP-behandling är initialt inte med på Naturvårdsverkets lista över godkända tekniker, men har inkluderats i denna studie då t.ex. Kemicond® är en mogen teknik som använts under flera år. De sura, oxidativa betingelserna gör den intressant att utvärdera m.a.p. reduktion av organiska ämnen. Tekniken utnyttjar Fentons reaktion genom tillsats av svavelsyra och väteperoxid:



Slammet behandlas inledningsvis med svavelsyra till pH ca 4. Vid detta pH löser sig tvåvärda järnhydroxider, -fosfater och -sulfider. Efter pH-sänkningen tillsätts väteperoxid för att bilda hydroxylradikaler enligt Fentons reaktion. Processen medför en flockning av slammet och förbättrar dess avvattningsegenskaper, bl.a. genom nedbrytning av vattenhållande extracellulära polymera substanser (EPS). AOP används efter den biologiska

behandlingen för god avvattning. I försöket har vi dock av praktiska skäl valt att använda icke-rötat slam.

#### **4.4 Ammoniakbehandling**

Tekniken utnyttjar ammoniakens antibiotiska effekt. Oladdad ammoniak har effekt på de flesta biologiskt aktiva organismer. Den oladdade molekylen kan lätt diffundera över cellmembran och inne i cellen förändra pH, förstöra laddningen på membranerna eller denaturera proteiner. Den dominerande mekanismen är inte klarlagd. Ammoniaken används efter den biologiska behandlingen. Eftersom ammoniaken inte konsumeras under processen undviks risken för återkontamination (Arthursson, 2008). Urea eller vattenlöst ammoniak tillsätts avvattnat slam så att dess pH överstiger 9. Halten ammoniak kan beräknas via en särskild ekvation. Enligt Naturvårdsverkets förslag blir längden på behandlingen beroende av ammoniakkoncentrationen. I projektet har urea tillsatts rötat, avvattnat slam.

#### **4.5 Termofil torrötning**

Avvattnat slam kan efterrötas för ökat gasutbyte och minskat metanslip, eftersom torrhalten då är hög kallas metoden för torrötning (Nordberg & Nordberg, 2007). I det fall efterrötningen sker vid termofil temperatur (ca 50–55° C) är den biologiska behandlingen enligt Naturvårdsverkets förslag även godkänd som hygieniserande värmebehandling om en viss temperatur och uppehållstid kan garanteras (Naturvårdsverket, 2013). Den torra behandlingen kan ske satsvis eller kontinuerligt, t.ex. i en pluggflödesreaktor (Nordberg & Nordberg, 2007). I denna studie har tekniken utvärderats genom satsvis rötning av rötat, avvattnat slam.

#### **4.6 Termofil våtrötning**

Termofil rötning sker vid ca 50–55° C. Den hygieniserande effekten av anaerob rötning är beroende av temperatur och tid. I Naturvårdsverkets förslag krävs därför olika uppehållstider beroende på temperatur, se tabell 3.2. För att säkerställa en tillräckligt lång minsta uppehållstid vid en kontinuerlig process i fullskala kan två reaktorer seriekopplas. I laboratorieskala, som i denna studie, matas reaktorerna semi-kontinuerligt (1 gång/dag) och uppehållstiden blir tillräckligt lång för att erhålla en godkänd hygienisering.

#### **4.7 Mesofil rötning**

Mesofil rötning sker vid ca 35–40° C och är den vanligaste biologiska behandlingen av slam vid avloppsreningsverk i Sverige. Metoden är inte godkänd som hygieniseringsteknik eftersom temperaturen är för låg, men är ändå mycket relevant för denna studie eftersom de flesta slam kommer gå igenom en sådan behandling innan de når svensk mark.



## 5 Genomförande

De praktiska försöken genomfördes vid Tekniska verken i Linköping med undantag av termisk hydrolys som utfördes av Cambi AS i Ås, Norge, och AOP som utfördes vid Käppalaverken på Lidingö. De olika slammen till försöket togs från Nykvarnsverket i Linköping på morgonen den dag försöken inleddes.

Erfarenhet från tidigare studier av läkemedelsrester i slam visar på stor spridning av resultaten p.g.a. svårigheter att analysera läkemedel i slam (Kjerstadius et al., 2012). Förutom utmaningen att kvantitativt extrahera läkemedlen från slammet återbildas även modersubstanserna från vissa metaboliter, t.ex. genom dekonjugering, vilket försvårar tolkningen av resultaten. Även andra typer av transformationer kan förekomma, t.ex. ombildningar av könshormoner. Genom att höja halten av läkemedel i slammet borde metabolitförekomsten bli försumbar i relation till modersubstansen. Dessutom säkerställs detekterbara halter och en lägre analytisk variation. I detta projekt spikades därför både primärslam och rötrest från Nykvarnsverket i Linköping med 14 utvalda läkemedel.

Fem av teknikerna (pastörisering, termisk hydrolys, AOP, termofil och mesofil våtrötning) utfördes på ingående slam till röt-kammaren efter polymertillsats och avvattning (TS ca 6 %). Ammoniakbehandling och termofil torrötning utfördes på avvattnad rötrest spikad med läkemedel. För att möjliggöra en homogen inblandning av läkemedlen spikades de i oavvattnad rötrest (TS ca 3 %) som sedan avvattnades i centrifug till TS ca 25 %.

Ammoniakbehandling och termofil torrötning utfördes även på avvattnad rötrest som inte spikats med läkemedel. Anledningen var att de organiska föroreningarna BDE-209 och C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> klorparaffiner har för låg löslighet för en homogen inblandning. Eftersom stora slammängder krävdes för dessa analyser användes redan avvattnat slam från Nykvarnsverkets fullskalanläggning (TS 36 %).

### 5.1 Urval av läkemedel

Urvalet av läkemedel har gjorts på basis av ekotoxicitet, förekomst i vatten och inbindning till slam, se avsnitt 3.2. Sammantaget visar litteraturen att steroida könshormoner, SSRI-preparaten citalopram, fluoxetin och sertralin samt antibiotikan ciprofloxacin och tetracyklin i stor utsträckning binder in till slam. Andra ämnen som inte adsorberas lika hårt men som ändå detekterats regelbundet i slam är karbamazepin (antiepileptikum) och propranolol ( $\beta$ -blockerare). Även substanser med lägre slambindning, men med hög belastning i avloppsreningsverken, detekteras regelbundet i slam. Diklofenak, ibuprofen (NSAIDs) och metoprolol ( $\beta$ -blockerare) är exempel på sådana ämnen. Oxazepam (ångestdämpande) har också inkluderats i studien p.g.a. dess starka ekotoxikologiska påverkan (Brodin et al., 2013). Slutligen ingår trimetoprim som en positiv kontroll i studien, då den tidigare har visat sig påverkbar vid rötning (Kjerstadius et al., 2012; Narumiya

et al., 2013). Läkemedlen köptes in från VWR och Sigma-Aldrich som rena substanser i pulverform (d.v.s. inte som tabletter). Substanserna som inkluderats i studien redovisas i tabell 5.1.

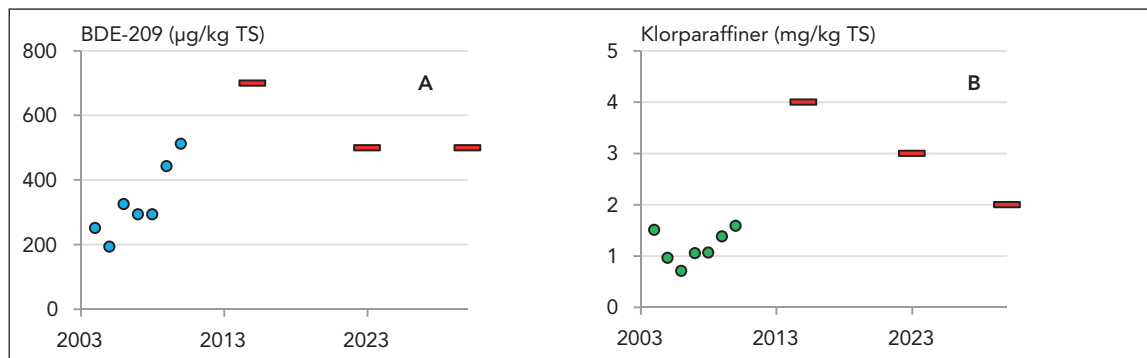
Tabell 5.1 Utvalda läkemedel.

Substans	Klass	Urvalskriterium	Referens
Ciprofloxacin <sup>1</sup>	Antibiotikum	Hög slamaffinitet; kan ge selektionstryck	(Fick et al., 2011; Gullberg et al., 2011; Helmfrid & Eriksson, 2010; Wahlberg et al., 2010)
Citalopram	SSRI	Hög slamaffinitet	(Fick et al., 2011; Helmfrid & Eriksson, 2010; Naturvårdsverket, 2008a; Wahlberg et al., 2010)
Diklofenak	NSAID	Hög belastning; på EU:s bevakningslista	(Europaparlamentet, 2013)
Etinylöstradiol	Östrogen/hormon	Hög slamaffinitet; Potent miljöpåverkan; på EU:s bevakningslista	(Aris et al., 2014; Europaparlamentet, 2013; Martín et al., 2014; Metcalfe et al., 2001; Naturvårdsverket, 2008a)
Fluoxetin	SSRI	Hög slamaffinitet	(Fick et al., 2011; Helmfrid & Eriksson, 2010; Naturvårdsverket, 2008a; Wahlberg et al., 2010)
Ibuprofen	NSAID	Hög belastning	Egna data Tekniska verken; (Fick et al., 2011; Wahlberg et al., 2010)
Karbamazepin	Antiepileptikum	Hög risk i avloppsvatten, stort upptag i gröda	(Carter et al., 2014; Triebkorn et al., 2007)
Levonorgestrel	Progestogen/hormon	Potent miljöpåverkan	(Kvarnryd et al., 2011)
Metoprolol	β-blockerare	Hög belastning och risk i avloppsvatten	Egna data Tekniska verken; (Triebkorn et al., 2007)
Oxazepam	Benzodiazepin	Hög risk i avloppsvatten	(Brodin et al., 2013)
Propranolol	β-blockerare	Hög slamaffinitet	(Wahlberg et al., 2010)
Sertralin	SSRI	Hög slamaffinitet	(Helmfrid & Eriksson, 2010; Hörsing et al., 2011; Naturvårdsverket, 2008a; Wahlberg et al., 2010; Woldegiorgis et al., 2007)
Tetracyklin	Antibiotikum	Hög slamaffinitet	(Helmfrid & Eriksson, 2010; Naturvårdsverket, 2008a; Wahlberg et al., 2010)
Trimetoprim	Antibiotikum	Positiv kontroll	(Kjerstadius et al., 2012; Narumiya et al., 2013)
Östradiol	Östrogen/hormon	Hög slamaffinitet; Potent miljöpåverkan; på EU:s bevakningslista	(Andersen et al., 2003; Chawla et al., 2014; Europaparlamentet, 2013; Ternes et al., 2002)

<sup>1</sup> Ciprofloxacin fick senare utgå p.g.a. dålig löslighet.

## 5.2 Urval av andra organiska föroreningar

I Naturvårdsverkets redovisning "Hållbar återföring av fosfor" föreslås att fem ämnen/ämnesgrupper regleras i avloppsslam som återförs till produktiv mark (Naturvårdsverket, 2013). Dessa är BDE-209, C<sub>10</sub>–C<sub>13</sub> klorparaffiner,



Figur 5.1A Trenden av BDE-209 i svenskt slam (blå) och Naturvårdsverkets föreslagna gränsvärden (röd). Data från Sternbeck (2013).

Figur 5.1B Trenden av C<sub>10</sub>–C<sub>13</sub> klorparaffiner i svenskt slam (grön) och Naturvårdsverkets föreslagna gränsvärden (röd). Data från Sternbeck (2013).

PFOS, PCB och dioxiner. Av ekonomiska skäl valdes två av substanserna ut för utvärdering i projektet, BDE-209 och C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> klorparaffiner. De valdes dels för att de visar en något lägre stabilitet än de andra substanserna och dels för att de främst förväntas påverka möjligheterna att återföra slam om förslaget blir verklighet, se figur 5.1A och 5.1B.

### 5.3 Spikning av slam och rötrest

Slam hämtades vid avvattningsbordet innan rötammaren på Nykvarnsverket i Linköping 2014-02-25 kl. 10.00. Slammet hade en TS-halt av 6,2 % (*triplikat: 6,2, 6,2, 6,2*). Rötrest och avvattnad rötrest hämtades vid slambehandlingen på samma reningsverk 2014-02-26 kl. 09.00. Rötrestens TS-halt uppmättes till 3,2 % (*triplikat: 3,4, 3,0, 3,2*) och den avvattnade rötresten till 36 % (*triplikat: 36, 36, 36*).

Slammet spikades med lösningar innehållande DMSO (dimetylsulfoxid) och metanol. Inblandningen av DMSO (ca 0,1 %) och metanol (ca 0,4 %) i slammet bedömdes vara tillräckligt låg för att inte störa mikrobiologin i försöken (Wadhvani et al., 2008).

#### DMSO-lösningar

Oxazepam levererades löst i metanol i ampuller om 1 mg/mL. Övriga läkemedel levererades i pulverform och vägdes in på analysvåg. Ca 30 mg av citalopram och sertralin och ca 38 mg av övriga 11 läkemedel löstes i 1,5 mL DMSO. Ciprofloxacin kunde inte lösas i DMSO, metanol eller vatten vid neutralt pH och spikades därför inte till slammet. DMSO-lösningen med tetracyklin blev snabbt guldfärgad vid upplösning, vilket tyder på degradering av substansen. Den tillsattes ändå slammet.

#### Stamlösning A (för inblandning i örötat slam)

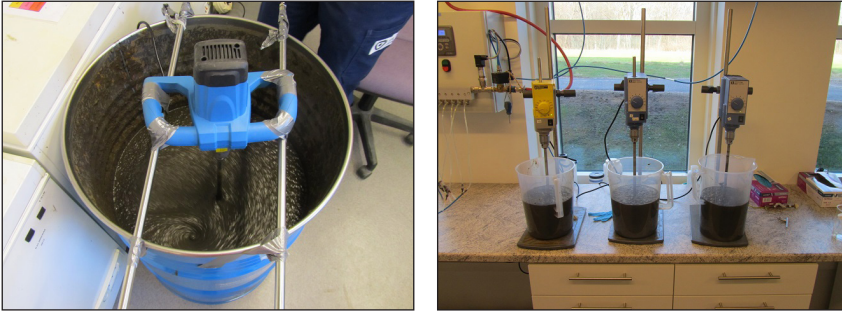
0,5 mL av DMSO-lösningarna späddes med 9,5 mL metanol. Ingen utfällning kunde upptäckas för någon substans och de separata lösningarna sammanfördes i en 250 mL mätkolv. 6 mL oxazepam-lösning tillsattes och lösningen späddes sedan till strecket med metanol. En klar lösning erhöles. Lösningen innehöll nu ca 50 mg/L av varje läkemedel (något lägre för citalopram, sertralin och oxazepam).

#### Stamlösning B (för inblandning i rötrest)

0,5 mL av DMSO-lösningarna och 6 mL oxazepam-lösning tillsattes en 50 mL mätkolv. Lösningen späddes sedan till strecket med metanol. Tyvärr upptäcktes denna gång små partiklar i lösningen. Ytterligare 5 mL DMSO tillsattes i omgångar till partiklarna löstes upp. Halten av substanserna i lösningen blev därmed ca 230 mg/L (något lägre för citalopram, sertralin och oxazepam).

#### 5.3.1 Spikning av slam ingående till rötammaren (Slam A)

125 kg slam vägdes in och överfördes i en 208 L tunna av rostfri plåt. Slammet sattes under omrörning med en mindre cementblandare, se figur 5.2A. Tre slamprover togs från tunnan och frystes direkt in i plastburkar, se kolumnen "Råslam" i bilaga 1. Ytterligare nio kg slam vägdes sedan in



Figur 5.2A och 5.2B Inblandning av stamlösning A i färskt blandslam.

i tre större bägare, se figur 5.2B. Därefter tillsattes under kraftig omrörning ca 1/3 av stamlösning A per bägare. Stamlösningen tillsattes bägarna genom att droppas från en slangpump (3 mL/min). Den långsamma tillsatsen säkerställde en god omblandning och minskade risken för utfällning av substanserna. När stamlösningen var tillsatt stod bägarna under omrörning ytterligare 60 minuter innan de försiktigt tillsattes tunnans 125 kg slam under kraftig omrörning med cementblandaren. Efter att de tre bägarna tömts stod slammet under omrörning en timme. Den totala vikten slam i fatet var nu ca 134 kg. Koncentrationen i slammet var ca 0,70 mg/kg TS för oxazepam, ca 1,1 mg/kg TS för citalopram/sertralin och ca 1,5 mg/kg TS för övriga läkemedel.

Under omrörning togs representativa prover ut från det spikade slammet för analys av baslinjenivåer, se kolumnen ”Spikat slam” i bilaga 1. Proverna frystes direkt in vid  $-20^{\circ}\text{C}$ . Prover avsedda för de olika hygieniseringsstudierna portionerades till plastdunkar i lämpliga storlekar och frystes in.

### 5.3.2 Spikning av avvattnad rötrest (Slam B)

Ammoniakbehandling och torrötning utvärderades med avvattnad rötrest. Då det är mycket svårt med en homogen inblandning av läkemedel vid TS 36 % spikades därför läkemedlen istället till oavvattnad rötrest, TS-halt 3,2 %.

10 kg rötrest vägdes in och sattes på omrörning i en stor plastdunk. Ytterligare tre kg vägdes sedan in i en bägare. Därefter tillsattes under kraftig omrörning stamlösning B till bägaren, se figur 5.3. Stamlösningen tillsattes genom att droppas från en slangpump (3 mL/min). När stamlösningen var tillsatt stod bägaren under omrörning ytterligare 60 minuter innan rötresten försiktigt tillsattes plastdunkens 10 kg slam under kraftig omrörning. Efter tillsatsen stod rötresten under omrörning en timme. Den totala vikten slam i fatet var nu ca 13 kg. Koncentrationen i slammet var ca 14 mg/kg TS för oxazepam, ca 24 mg/kg TS för citalopram/sertralin och ca 30 mg/kg TS för övriga läkemedel. Anledningen till den högre spikningshalten i slam B (jämfört med slam A) är att mycket av föreningarna förväntades följa med vattenfasen vid avvattningen. Under omrörning togs representativa prover ut från det spikade slammet för massbalansstudie, se kolumnen ”Rötat slam” i bilaga 1. Proverna frystes direkt in vid  $-20^{\circ}\text{C}$ . Resten av slammet behandlades vidare för avvattning.



Figur 5.3  
Inblandning av stamlösning B i rötrest.

Ca 350 mL av rötresten överfördes i 500 mL centrifugflaskor. Polymer för avvattning, i det förhållande som används vid Nykvarnsverket i Linköping, tillsattes och flaskan centrifugerades (8000 rpm, 15 min). Supernatanten (vätskefasen) hälldes av och sparades, medan den fasta fasen överfördes i ett 50 mL rör och centrifugerades igen (11 000 rpm, 15 min). Denna supernatant blandades med den tidigare och prover togs ur denna vattenfas för analys (massbalansstudie). Det avvattnade slammet sammanfördes och blandades för hand. TS-halten på den spikade rötresten blev 25 % (*triplikat*: 25, 25, 26), vilket innebär att avvattningen i laboratoriet inte blev lika kraftfull som i fullskala. En bild på det spikade, avvattnade slammet ges i figur 5.4. Totalt erhöles 1,45 kg spikad rötrest och 11,1 kg supernatant. 1,5 kg av den ursprungliga vikten förlorades i processen (rester i centrifugrören etc.). Representativa prover togs ut från den spikade, avvattnade rötresten för analys av läkemedlens baslinjenivåer, se kolumnen ”Avvattnat slam” i Bilaga 1. Prover togs från den ospikade, avvattnade rötresten från fullskaleanläggningen (TS 36 %) för baslinjenivåer av BDE-209 och C<sub>10</sub>–C<sub>13</sub> klorparaffiner. Proverna frystes direkt in vid -20° C. Prover avsedda för ammoniakbehandling och torrötning togs från slammet och dessa experiment påbörjades direkt, utan infrysning.



Figur 5.4

Spikat, avvattnat slam B (TS 25 %).

## 5.4 Pastörisering

Pastöriseringen utfördes i enlighet med Naturvårdsverkets förslag på tider och temperatur (Naturvårdsverket, 2013). Ca 5 kg slam tinades upp i kylskåp två dagar innan försöket och ställdes i rumstemperatur morgonen för försöket, 2014-04-09. Slammet mixades till ett homogent intryck och överfördes till tre bägare med ca 1,6 kg slam i varje. Bägarna sattes under omrörning i vattenbad (ca 80° C) medan temperaturen monitorerades. Efter ca 20 min hade temperaturen i bägarna stigit över 70° C. Slammet hölls därefter mellan 73–75° C i 30 min innan bägarna kylades i kallt vattenbad (ca 30 min). Prover togs ur de tre bägarna, förslöts i plastburkar och frystes direkt in, se kolumnen ”Pastörisering” i bilaga 1.

## 5.5 Termisk Hydrolysis

Den termiska hydrolysen utfördes 2014-03-17 i Cambis pilotanläggning i Ås, Norge, se figur 5.5. 10 L Slam A skickades från Tekniska verken till Cambi och anlände i fryst form. Innan behandlingen tinades provet upp vid rumstemperatur. Slammet homogeniserades innan det delades upp i fem olika prover om vardera ca 900 g. THP-piloten består av en reaktor och en flashtank för snabb tryckavlastning. Prov och reaktor värmdes till 165° C med vattenånga, varefter temperaturen behölls i 30 min vid 6 bars tryck. Tillsatsen av vattenånga reducerade TS-halten i slammet från 6,2 % till 3,1 % (*triplikat*: 3,0, 3,1, 3,1). Efter reaktionstiden överfördes provet till flashtanken för en snabb tryckavlastning. De fem proverna blandades, överfördes i tre plastburkar, frystes och sändes åter till Tekniska verken i Linköping, dit de anlände i fryst form, se kolumnen ”Term hydrolysis” i bilaga 1.



Figur 5.5

Pilotuppställning termisk hydrolysis.

## 5.6 Advanced Oxidation Process

Försöket utfördes 2014-04-07 på Käppalaverken på Lidingö. 5 L Slam A skickades från Tekniska verken till Käppalaverken och anlände i fryst form. Innan behandlingen tinades provet upp vid rumstemperatur, homogeniserades och vägdes upp i tre olika glasbägare (3 x 1200 g). 1 mL av skumdämparen BASF Afranil F och 2,5 mL koncentrerad svavelsyra (97 %) tillsattes slammen. pH efter syratillsatsen blev 4,3 (*triplikat: 4,4, 4,2, 4,1*). Efter tillsatsen tilläts syran reagera med slammet under 5 minuter innan 3,1 mL väteperoxid tillsattes (motsvarande 26 g/kg TS). Efter ytterligare fem minuters reaktionstid mättes pH i slammet till 4,1 (*triplikat: 4,0, 4,1, 4,1*). Prover togs ur de tre bägarna, förslöts i plastburkar, frystes och sändes åter till Tekniska verken i Linköping, dit de anlände i fryst form, se kolumnen "AOP" i bilaga 1.

## 5.7 Ammoniakbehandling

Försöket utfördes under tidsperioden 2014-02-28 till 2014-03-10 vid Tekniska verken i Linköping. 40 g urea vägdes in och blandades med 2500 g avvattnat slam från fullskala (TS 36 %) för analys av klorparaffiner och BDE-209. 3 x 460 g av det ureainblandade slammet överfördes i tre 1000 mL glasflaskor, som förseglades med gastäta septa. Eventuell bildad gas i flaskorna leddes till en gastät ballong. En fjärde flaska preparerades i avsikt att avbryta försöket dag 3 för mätning av ammoniakhalt i slammet.

9,6 g urea vägdes in och blandades med 600 g slam B (TS 25 %) för analys av läkemedel. 3 x 130 g av det ureainblandade slammet överfördes i tre 500 mL glasflaskor, som förseglades med gastäta septa. Eventuell bildad gas i flaskorna leddes till en gastät ballong. En fjärde flaska preparerades i avsikt att avbryta försöket dag 3 för mätning av ammoniakhalt i slammet.

Alla prover lämnades i rumstemperatur, se figur 5.6. Alla flaskor, utom de båda som avslutades dag 3, stod i 10 dagar. Alla prover vägdes före och efter behandlingen.

Försöksdata presenteras i tabell 5.2.

Tabell 5.2 Försöksdata för ammoniakhygienisering, det spikade slammet användes för läkemedelsanalys och det ospikade för BDE-209 och klorparaffiner

Dag	Temp	pH	NH <sub>4</sub> -N (g/kg)	NH <sub>3</sub> (mM)	TS (%)
Spikat slam, dag 1	20	9,9	2,4	106	25
Spikat slam, dag 3	20	9,9	8,6	386	Inga data
Spikat slam, dag 10	20	9,8	9,2	389	24
Ospikat slam, dag 1	20	9,6	3,4	123	36
Ospikat slam, dag 3	20	9,8	8,3	349	Inga data
Ospikat slam, dag 10	20	9,6	10,5	388	34

Uppmätta ammoniakhalter är tillräckliga för en god hygienisering över 10 dagar (Vinnerås, 2013). Mycket lite gas fanns i ballongerna efter avslutat försök och det var inga skillnader i slamvikt före och efter behandlingen.



Figur 5.6 Försöksuppställning ammoniakhygienisering.

Prover förslöts i plastburkar och frystes direkt in, se kolumnen ”Ammoniak” i bilaga 1.

## 5.8 Termofil torrötning (55° C)

Försöket utfördes under tidsperioden 2014-02-28 till 2014-03-31 vid Tekniska verken i Linköping. 3 x 460 g avvattnat slam från fullskala (TS 36 %) för analys av klorparaffiner och BDE-209 vägdes in i tre 1000 mL glasflaskor. 3 x 100 g slam B (TS 25 %) för analys av läkemedel vägdes in i tre 500 mL glasflaskor. Flaskorna spolades med kvävgas och kopplades till ett AMTPS II-system (Bioprocess Control, Lund) för satsvisa utrötningsförsök. I systemet registrerades metangasproduktionen. Flaskorna hölls i vattenbad vid temperaturen 55° C i 31 dygn. Snittproduktionen av metan i de olika slammen samt ett stickprov på metanhalt i provflaskans gasfas redovisas i tabell 5.3.

Tabell 5.3 Försöksdata vid termofil torrötning.

Substrat	TS före/efter (%)	Gasproduktion (mL/g VS)	Metanhalt (%)
Ospikat slam	36/30	14	21
Spikat slam	25/24	17	Inga data

Flaskorna vägdes före och efter behandlingen. Viktminskningen av slammen var ca 2 %. Efter avslutat försök togs prov ur flaskorna, överfördes i plastburkar som förslöts och omgående frystes in, se kolumnen ”Torrötning” i bilaga 1.

## 5.9 Termofil våtrötning (55° C)

Försöket utfördes i en labskalareaktor (aktiv volym ca 9 L) vid 55° C, se figur 5.7. Reaktorn matades semikontinuerligt med 24-timmars intervall.

### 5.9.1 Upptagningsfas

Ymp hämtades från ett pågående termofilt rötförsök på avloppsslam vid Tekniska verkens laboratorium 2014-01-17. 4,5 L av denna ymp blandades med 4,5 L mesofil rötrest från Nykvarnsverket i Linköping. Reaktorn matades dagligen (tills försöksperioden startade) med färskt inkommande blandslam (TS ca 6,2 %) från Nykvarnsverket i Linköping, se tabell 5.4. Den organiska belastningen var i medeltal ca 2,4 kg VS/m<sup>3</sup> d och uppehållstiden hölls konstant på 20 dagar. Processparametrarna bedömdes vara stabila då driftfasen inleddes.

Tabell 5.4 Substratdata.

Substrat	TS (%)	VS (%)	pH	Total alkalinitet (mg/L)	NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	VFA (mg/L)
Avloppsslam	6,2	77	6,0	1 500	289	2 000

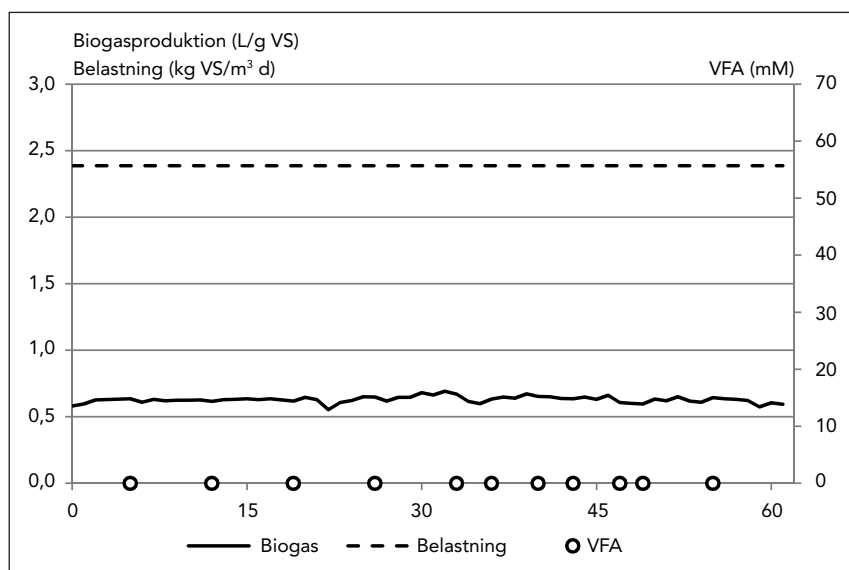


Figur 5.7 Mesofil och termofil våtrötning (reaktorerna till höger i bild).

### 5.9.2 Driftfas

Driftfasen inleddes 2014-02-26 då substratet ändrades från ospikat slam till slam preparerat med läkemedel. Den organiska belastningen och uppehållstiden hölls på 2,39 kg VS/m<sup>3</sup> d och uppehållstiden hölls konstant på 20 dagar. Processen övervakades kontinuerligt med avseende på gasproduktion, metanhalt, torrhalt, pH, alkalinitet samt VFA- (volatile fatty acids) och kvävehalt.

Driftfasen varade i 61 dagar till 2014-04-28. Processparametrarna bedömdes vara stabila under hela driftfasen, se figur 5.8. Teoretiskt sett byttes 95,3 % av slammet ut till läkemedelspreparerat slam under driftfasen. Efter avslutat försök togs prov ur reaktorerna, överfördes i plastburkar som förslöts och omgående frystes in, se kolumnen ”T våtrötning” i bilaga 1.



Figur 5.8 Drift av termofil reaktor.

## 5.10 Mesofil våtrötning (38° C)

Försöket utfördes i en labskalareaktor (aktiv volym ca 9 L) vid 38° C, se figur 5.7. Reaktorn matades semikontinuerligt med 24-timmars intervall.

### 5.10.1 Uppstartsfas

9,0 liter ymp hämtades från Nykvarnverkets fullskaleanläggning 2014-02-15. Reaktorn matades dagligen (till försöksperioden startade) med färskt inkommande blandslam (TS ca 6,2 %) från Nykvarnsverket i Linköping. För substratdata, se tabell 5.4. Den organiska belastningen var i medeltal ca 2,4 kg VS/m<sup>3</sup> d och uppehållstiden var 20 dagar. Processparametrarna bedömdes vara stabila då driftfasen inleddes.

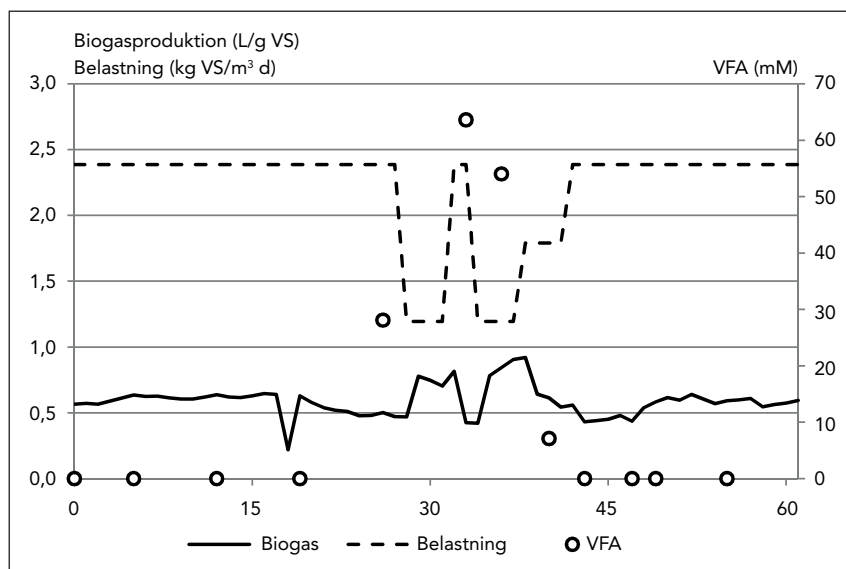
### 5.10.2 Driftfas

Driftfasen inleddes 2014-02-26 då substratet ändrades från ospikat slam till slam preparerat med läkemedel. Den organiska belastningen och uppehållstiden hölls på 2,39 kg VS/m<sup>3</sup> d och uppehållstiden var 20 dagar (med avvi-



kelse enligt nedan). Processen övervakades kontinuerligt med avseende på gasproduktion, metanhalt, torrhalt, pH, alkalitet samt VFA- och kvävehalt.

2014-03-15 stannade omröraren i reaktorn. Den sattes igång igen morgonen efter men stannade strax därefter igen. Då detta skedde under en helg uppmärksammades inte stoppen omgående och reaktorn blev stående utan omrörning större delen av helgen. 2014-03-17 byttes omröraren ut. I en labreaktor utan omrörning utsätts slammet längst ut i reaktorn, närmast värmemanteln, för en högre temperatur. Efter den helgen visade processen instabilitet, se figur 5.9. Gasproduktionen sjönk, VFA-halten (bl. a. ättiksyra och iso-valeriansyra) ökade och pH sjönk från ca 7,5 till 7,2. Eftersom processen föreföll vara på väg mot en krasch halverades belastningen under en period. Processen återhämtade sig och var under slutet av försöket åter stabil. Den minskade belastningen betydde att mindre slam hann bytas ut under den tid som försöket pågick. Teoretiskt bytte 93,3 % av slammet ut under driftfasen som pågick till 2014-04-28. Efter avslutat försök togs prov ur reaktorerna, överfördes i plastburkar som förslöts och omgående frystes in, se kolumnen "M våtrötning" i bilaga 1.



Figur 5.9 Drift av mesofil reaktor.

## 5.11 Analys

### 5.11.1 Torrhalt

Slam vägdes in i en aluminiumform på analysvåg och värmdes i ugn vid 105° C i tre timmar. Provet fick därefter svalna i exsickator innan det åter vägdes in. Torrhalten anges sedan som en viktprocent mot före torkning.

### 5.11.2 Läkemedel

Läkemedlen analyserades vid Svenska Miljöinstitutet (IVL) i Stockholm.

### Provupparbetning

Ett halvt gram frystorkat slam spikades i provrör med 50 µL av internstandarderna karbamazepin-<sup>13</sup>C<sup>15</sup>N (2000 ng/ml) och ibuprofen-D<sub>3</sub> (2000 ng/mL). Till provet sattes även 0,5 mL 2 M magnesiumnitrat (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) samt 10 mL acetonitril:diklormetan (1:1). Provet extraherades i 5 minuter på ultraljudsbad följt av skakning i 30 minuter. Därefter centrifugerades provet vid 3000 rpm i 5 minuter. Efter centrifugeringen dekanterades supernatanten till ett nytt provrör och indunstades till torrhet under kvävgas vid 40° C. Provet återlöstes i 1,0 mL 0,1 % EDTA löst i metanol:vatten på ultraljudsbad i 5 minuter. Vid fällning centrifugerades provet i Eppendorfrör vid 10 000 rpm i 10 minuter innan provet överfördes till vial för vidare slutbestämning.

### Instrumentering

Slutbestämningen av mängden läkemedelsrester i proven utfördes på ett binary liquid chromatography (UFLC) system med autoinjektion (Shimadzu, Japan). Den kromatografiska separationen genomfördes med gradienteluerung på en C18 reversed phase-kolonn (dimension 50 x 3 mm, 5 µm partikel storlek, Xbridge, Waters) vid 35° C och ett flöde på 0,3 mL/minut. Mobilfasen bestod av 10 mM ättiksyra i vatten (A) samt metanol (B). Gradienten initierades med en mobilfassammansättning på 100 % av mobilfas A och 0 % av mobilfas B. Procenten av mobil B ökade linjärt till 95 % på 11 minuter och bibehölls vid 95 % i ytterligare 5 minuter. Därefter sänktes andelen av mobilfas B på 1 minut till den ursprungliga mobilfassammansättningen och bibehölls i ytterligare 3 minuter innan ny injektion. Den totala analys tiden uppgick till 20 minuter.

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

#### 5.11.3 Klorparaffiner och BDE-209

Halterna av C<sub>10</sub>–C<sub>13</sub> klorparaffiner och BDE-209, inkl. lägre kongener, analyserades vid Eurofins Sveriges enligt befintliga standardmetoder.

De BDE-kongener som ingick i analysen var

- Tri-BDEs: 17, 28
- Tetra-BDEs: 47, 49, 66, 71, 77
- Penta-BDEs: 85, 99, 100, 119, 126
- Hexa-BDEs: 138, 153, 154, 156
- Hepta-BDEs: 183, 184, 191
- Okta-BDEs: 196, 197
- Nona-BDEs: 206, 207
- Deca-BDE: 209

#### 5.11.4 Statistisk utvärdering

De behandlade proverna jämfördes med baslinjeproverna genom ett operat, dubbelsidigt Students t-test. Olika varians (heteroscedasticitet) antogs för grupperna och signifikans anges på 95 % nivå ( $\alpha=0,05$ ) om inte annat upp-

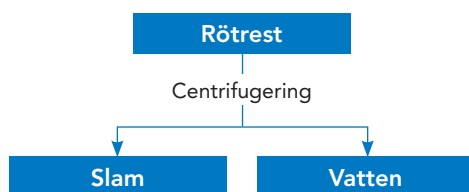
ges. Pearsons korrelationskoefficient beräknades genom Microsoft Excel® Analysis Toolkit.

### 5.11.5 Beräkning recovery

I avsikt att bestämma recovery (återvinning) av de spikade läkemedlen analyserades slamprover innan ( $n=3$ ) och efter ( $n=6$ ) spikningen. Recovery räknades sedan ut genom ekvationen:

### 5.11.6 Beräkning massbalans

För att bestämma fördelningen av läkemedel mellan slam och vattenfas analyserades rötresten innan avvattning ( $n=3$ ). Efter centrifugering analyserades slamfasen ( $n=6$ ) och vattenfasen ( $n=3$ ). På så sätt kunde en total massbalans räknas ut, se figur 5.10.



Figur 5.10 Bestämning av massbalans.

Den totala mängden läkemedel i ursprunglig rötrest (mg) räknades ut genom att multiplicera halten läkemedel (mg/kg TS) med total mängd torrsubstans (kg TS). Mängden i slamfasen efter centrifugering beräknades på samma sätt. Halten läkemedel i vattenfasen efter centrifugeringen multiplicerades (mg/L) med volymen vatten (L) för total mängd läkemedel.

Exempel (diklofenak):

Rötrest:  $16,06 \text{ mg/kg TS} \times 0,414 \text{ kg TS} = 6,6 \text{ mg diklofenak}$

Slamfas:  $9,40 \text{ mg/kg TS} \times 0,362 \text{ kg TS} = 3,4 \text{ mg diklofenak}$

Vattenfas:  $0,39 \text{ mg/L} \times 11,1 \text{ L} = 4,3 \text{ mg diklofenak}$

Därefter upprättas massbalansen enligt:

$$\text{Massbalans (\%)} = \frac{(\text{Mängd i slam (3,4 mg)} + \text{Mängd i vatten (4,3 mg)})}{\text{Mängd i ursprunglig rötrest (6,6 mg)}} \times 100$$

## 6 Resultat och diskussion

### 6.1 Detektion av substanser

Det är problematiskt att analysera läkemedel i slam eftersom de förekommer i låga halter och kan vara svåra att extrahera. Bilden försvåras också av transformationer till eller från olika metaboliter. I avsikt att minimera risken för att de analyserade halterna läkemedel skulle hamna under metodens detektionsgräns så spikades avloppsslam med utvalda läkemedel. I den analysmetod som har använts på IVL ingår 41 läkemedelssubstanser. Tabell 6.1 visar vilka substanser som har analyserats och vilka som detekterades i åtminstone något prov.

Tabell 6.1 Analyserade läkemedel (detekterad innebär "i åtminstone något prov").

Spikade substanser		Ej spikade substanser	
Detekterade	Ej detekterade	Detekterade	Ej detekterade
Citalopram	Levonorgestrel	Amlodipin	Bisoprolol
Diklofenak		Atenolol	Cetirizin
Etinylöstradiol		Furosemid	Ciprofloxacin
Fluoxetin		Hydroklortiazid	Doxycyclin
Ibuprofen		Ketokonazol	Enalapril
Karbamazepin		Koffein	Finasterid
Metoprolol		Naproxen	Ketoprofen
Oxazepam		Progesteron	Noretindron
Propranolol		Warfarin	Norfloxacin
Sertralin		Östron	Paracetamol
Tetracyklin			Ramipril
Trimetoprim			Ranitidin
Östradiol			Risperidon
			Simvastatin
			Sulfamethoxazol
			Terbutalin
			Östriol

Samtliga spikade substanser utom könshormonet levonorgestrel detekterades i slammet. Levonorgestrel kunde inte heller återfinnas i kromatogrammen från standardlösningar, varför problemet var analytiskt och inte berodde på nedbrytning eller adsorption. Tetracyklin däremot, vars DMSO-lösning inom någon minut blev gulffärgad, var förmodligen degraderad redan innan den nådde slammet. Substansen saknades också i de flesta prover och endast i det mer uppkoncentrerade avvattnade slammet kunde låga halter detekteras. Antibiotikumet ciprofloxacin löste sig inte i DMSO, metanol eller vatten vid neutralt pH och tillsattes därför inte slammet. Risken för inhomogen inblandning var stor och dessutom förväntades den återfinnas naturligt i slammet. Men tyvärr kunde ciprofloxacin inte detekteras i något slam. Det berodde dels på analytiska problem, men möjligen också på svårigheter att extrahera ut substansen från slammet. Därmed detekterades 13 spikade läkemedel.

Tio ospikade läkemedel detekterades i åtminstone något slamprov. Totalt detekterades därför 23 läkemedelssubstanser i studien. I rapporten kommer relativa skillnader före och efter behandling att diskuteras. För de absoluta koncentrationerna i slam, se bilaga 1.

C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> klorparaffiner detekterades i alla slamprover. BDE-kongenerna 77, 119, 126, 138, 156, 184 och 191 detekterades inte i något slam. Konge-

nerna 17, 28, 47, 49, 66, 71, 85, 99, 100, 153, 154, 183, 196, 197, 206 och 207 detekterades i åtminstone något prov. Inget slam innehöll dock högre halt än 50 µg/kg TS av någon av dessa kongener. BDE-209 detekterades i alla slam i betydligt högre halter (upp till 1500 µg/kg TS). De lägre kongenerna ökade inte i motsvarande utsträckning då BDE-209 reducerades. Eftersom BDE-209 således var helt dominerande och inte bröts ned till de lägre kongenerna överensstämmer resultaten för BDEtot nästan helt med resultaten för BDE-209 i proverna.

## 6.2 Repeterbarhet i metoden

Repeaterbarheten för substanserna var generellt sett mycket god i jämförelse med tidigare erfarenhet av slamanalyser (Kjerstadius et al., 2012). Över de sju behandlingsmetoderna hade endast 2 av 13 spikade substanser en variationskoefficient (% CV) över 10 %. De två var östradiol (15 % CV), förmodligen p.g.a. ombildningar av substansen i slammet, och oxazepam. Oxazepams högre spridning (42 % CV) kan vara ett resultat av nedbrytning. Oxazepam har tidigare visat sig metaboliskt påverkbar i både jord och bakterieinnehållande vatten (Redshaw et al., 2008).

För de ospikade läkemedel som detekterats låg variationskoefficienten mellan 3–14 %. Repeterbarheten var alltså god, trots låga halter. C<sub>10</sub>–C<sub>13</sub> klorparaffiner, BDE-209 och BDEtot uppvisade variationskoefficienter mellan 18–22 %.

Variationen kan också betraktas per behandlingsmetod. Här uppvisade AOP en något högre variation (17 % CV) än övriga tekniker (5–10 % CV).

Den generellt goda repeaterbarheten visar att metoden att spika slammet med DMSO/metanol-lösningar av substanserna har fungerat väl. Lösningssmedlen höll substanserna i lösning och de fördelades homogent i slammet. Det visar också att extraktions- och analysmetoderna är väl lämpade för ändamålet.

## 6.3 Recovery för de spikade läkemedlen

För de 13 substanserna med känd tillsatt mängd rapporteras ett recovery. Recovery räknades fram enligt avsnitt 5.11.5. Resultaten visas i tabell 6.2.

Tabell 6.2 Recovery (värden utanför 75–115 % anges i rött).

Substans	Recovery (%)
Citalopram	92
Diklofenak	92
Etinylöstradiol	115
Fluoxetin	45
Ibuprofen	80
Karbamazepin	75
Metoprolol	95
Oxazepam	19
Propranolol	102
Sertralin	40
Tetracyklin	0
Trimetoprim	98
Östradiol	54

God recovery (75–115 %) erhöjls för 8 av 13 substanser, vilket visar på god extraktion och stabilitet i primärslam för dessa substanser.

För att en analytisk metod ska vara väl fungerande behöver inte recovery vara 100 %, men den måste vara reproducerbar. Tyvärr är det sannolikt så att slammets olika egenskaper efter behandlingarna försämrar reproducerbarheten. Substanserna med lägre recovery blir därmed svårare att jämföra före och efter behandling. Fluoxetin och sertralin är båda lipofila baser med  $\log P > 4$ . En stark inbindning till slammet gör dem svåra att extrahera och utbytet varierar förmodligen mellan olika behandlingar. Däremot berodde oxazepam's dåliga recovery snarare på degradering än extraktionssvårigheter. Tetracyklin ombildades kemiskt redan vid upplösning i DMSO (lösningen blev starkt gulfärgad) och det är inte sannolikt att speciellt mycket modersubstans slutligen nådde slammet.

Östradiol är förmodligen möjlig att extrahera ur slammet (genom att jämföra med etinylöstradiol kan man argumentera strukturanalogiskt), men substansen är instabil i primärslam. Det är sannolikt att östradiol ombildats till östron under den kraftiga omrörningen vid spikningen. Östron har ökat i det spikade slammet till en nivå motsvarande den tillsatta mängden östradiol. Tittar man på summan av de båda och jämför med den tillsatta mängden östradiol blir recovery 145 %.

## 6.4 Massbalans och fördelning mellan slam- och vattenfas

Massbalansen och fördelningen mellan slam- och vattenfas räknades fram enligt avsnitt 5.11.6. Det är värt att notera att 9 % av den totala mängden vatten återfinns i slamfasen. Resultatet framgår av tabell 6.3.

Tabell 6.3 Fördelning mellan slam- och vattenfas, samt massbalans efter centrifugeringen.

Substans	Slamfas (%)	Vattenfas (%)	Massbalans (%)
Citalopram	90	10	110
Diklofenak	44	56	116
Etinylöstradiol	98	2	104
Fluoxetin	96	4	101
Ibuprofen	17	83	114
Karbamazepin	52	48	157
Ketokonazol	89	11	111
Metoprolol	30	70	187
Oxazepam	62	38	98
Propranolol	75	25	127
Sertralin	99	1	99
Trimetoprim	22	78	153
Östradiol	97	3	92
Östron	96	4	94

Massbalansen för de flesta läkemedel var hög. En del av de läkemedel som i hög utsträckning fördelar sig till vattenfasen hade en massbalans en bit över 100 % (karbamazepin, metoprolol, trimetoprim). Anledningen till tendensen är oklar. Men i stort var massbalanserna goda och vi tillåts dra slutsatser om fördelningen mellan slam- och vattenfas.

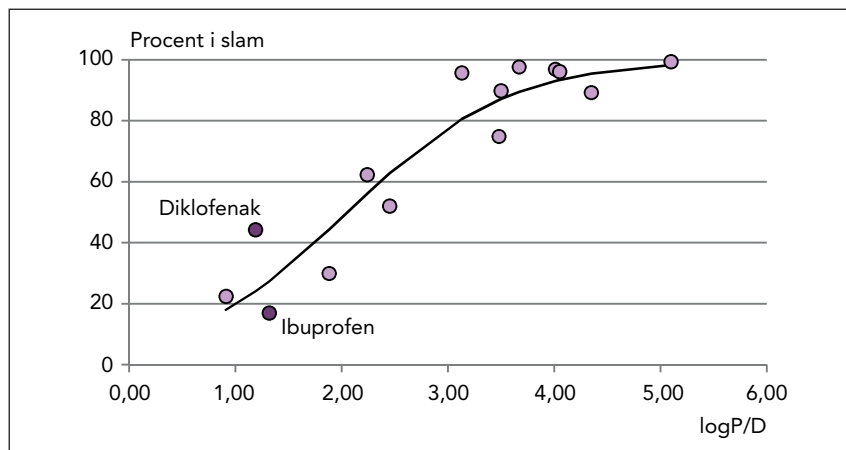
Ibuprofen, metoprolol och trimetoprim fördelade sig främst till vattenfasen medan diklofenak och karbamazepin fördelade sig jämnt mellan vatten och slam. Detta stämmer överens med tidigare studier funna i litteraturen, se avsnitt 3.2. Oxazepam och propranolol band relativt hårt till slam, starkare än vad tidigare studier visat. Oxazepam har rapporterats binda in till slam mellan 1–4 % (Naturvårdsverket, 2008a; Wahlberg et al., 2010) och propranolol till 21 % (Wahlberg et al., 2010). I fallet oxazepam kan den högre slamfördelningen bero på mindre nedbrytning i denna studie, då slammets halt inte jämförs med halten i inkommande vatten.

SSRI-preparaten citalopram, fluoxetin och sertralin fördelades mer än 90 % till slammet, i enlighet med tidigare studier (Helmfrid & Eriksson, 2010; Lajeunesse, 2013; Naturvårdsverket, 2008a; Wahlberg et al., 2010). Men de generellt starkaste inbindningarna visade könshormonerna upp (96–98 %). Det är i linje med tidigare studier (Chawla et al., 2014; Citulski & Farahbakhsh, 2010; Naturvårdsverket, 2008a). Vissa studier på könshormoner rapporterar lägre sorption, men en naturlig inbindning till slam kan ge ett lägre extraktionsutbyte än spikat slam (Muller et al., 2010; Wahlberg et al., 2010). Tidigare mätningar har också utförts vid låga koncentrationer och studierna har jämfört mängderna som återfunnits i rötat slam mot halten i inkommande vatten, medan denna studie bara fokuserat på själva centrifugeringssteget (Wahlberg et al., 2010). Transformations- och degraderingsprocesser kan därför ha spelat en mycket större roll än i denna studie.

Ketokonazol och östron är de enda ospikade substanser som redovisas i tabellen, de fördelade sig huvudsakligen till slammet. Övriga ospikade läkemedel hade höga massbalanser (flera hundra procent), slutsatserna blir mycket osäkra och fördelningen rapporteras endast för föreningar med massbalans i intervallet 50–200 %. Inbindningen för antibiotikan ciprofloxacin och tetracyklin kunde inte bestämmas p.g.a. analytiska svårigheter resp. nedbrytning.

Vissa studier har föreslagit att korrelationen mellan lipofilitet och slambindning är svag och att andra deskriptorer behövs (Hörsing et al., 2011; Sathyamoorthy & Ramsburg, 2013). Andra studier föreslår däremot existensen av en sådan korrelation (Citulski & Farahbakhsh, 2010). Korrelationen mellan logP och slambindning är i alla fall påtaglig för substanserna i denna studie. Undantaget är de två starka syror, diklofenak och ibuprofen, som fördelades till slam i mycket lägre grad än deras logP föreslår. Litteraturen visar också att logD är en bättre prediktor för starka syror än logP (Sathyamoorthy & Ramsburg, 2013). Anledningen till det är att starka syror är deprotoniserade vid neutralt pH och därmed negativt laddade, vilket sänker lipofiliteten och gör att det negativt laddade slammet repellerar dem. Starka baser, som sertralin och fluoxetin, är också laddade vid neutralt pH. Men deras laddning är positiv och attraheras således av slammet. Därför har logP också visat sig vara en bättre prediktor för baser än logD (Sathyamoorthy & Ramsburg, 2013). Kanske har även substansernas löslighet, vilken ofta är korrelerad med lipofilitet, en påverkan på slambindningen. Ju mer lipofila substanserna är, desto lättare kan de falla ut i vattnet och sedimentera med slammet. Genom att använda logP för baser/neutrala föreningar och logD för syror uppnås en signifikant korrelation ( $\alpha=0,05$ ) mel-

lan lipofilitet och slambindning för de undersökta substanserna, se figur 6.1. Den sigmoidala kurvanpassningen visar att 90 % slambindning uppnås vid logP/D ca 3,7.



Figur 6.1 Slambindning vs lipofilitet. De starka syrorna diklofenak och ibuprofen visas i mörk nyans.

## 6.5 Resultat från hygieniseringsteknikerna.

En sammanställning av resultatet från de olika hygieniseringsmetoderna ges i tabell 6.4–6.6. Tabellerna återfinns även i grafisk form under respektive metodavsnitt (6.5.1–6.5.7). I de fall en substans inte har någon stapel angiven i diagrammen kunde den inte detekteras i slammet varken före eller efter behandlingen.

Tabell 6.4 Spikade läkemedel. Kvarvarande mängd (%) efter behandling.

Substans	Pastörisering	Termisk Hydrolysis	AOP	NH <sub>3</sub>	Termofil torrötning	Termofil våtrötning	Mesofil våtrötning
Citalopram	82 <sup>2</sup>	118	75 <sup>2</sup>	82 <sup>2</sup>	103	65 <sup>2</sup>	89 <sup>1</sup>
Diklofenak	82 <sup>2</sup>	52 <sup>2</sup>	92	124	116	76 <sup>2</sup>	75 <sup>2</sup>
Etinylöstradiol	124 <sup>2</sup>	<9 <sup>3</sup>	99	106	134	83	98
Fluoxetin	76 <sup>2</sup>	91	50 <sup>2</sup>	83 <sup>2</sup>	96 <sup>2</sup>	117 <sup>2</sup>	122 <sup>2</sup>
Ibuprofen	83	77 <sup>2</sup>	118 <sup>2</sup>	93	91	83 <sup>2</sup>	72 <sup>2</sup>
Karbamazepin	92	95	53 <sup>2</sup>	95	94 <sup>1</sup>	93	85
Metoprolol	70 <sup>2</sup>	162 <sup>2</sup>	40 <sup>2</sup>	72 <sup>2</sup>	100	108	80 <sup>2</sup>
Oxazepam	60	<3 <sup>3</sup>	170	21 <sup>2</sup>	<0,1 <sup>3</sup>	15 <sup>2</sup>	16 <sup>2</sup>
Propranolol	74 <sup>2</sup>	114	53 <sup>2</sup>	85 <sup>2</sup>	98	99	98
Sertralin	84 <sup>2</sup>	85	62	82 <sup>2</sup>	97	220 <sup>2</sup>	213 <sup>2</sup>
Tetracyklin	ID	ID	ID	<25 <sup>3</sup>	<25 <sup>3</sup>	ID	ID
Trimetoprim	67 <sup>2</sup>	107	40 <sup>2</sup>	70 <sup>2</sup>	0,3 <sup>2</sup>	<0,1 <sup>3</sup>	<0,1 <sup>3</sup>
Östradiol	89	<24 <sup>3</sup>	83	117	247 <sup>1</sup>	73 <sup>2</sup>	82 <sup>1</sup>
Östradiol + Östron	106	58 <sup>2</sup>	77	105	123	93	108

<sup>1</sup> Signifikant påverkan på 90 % nivå

<sup>2</sup> Signifikant påverkan på 95 % nivå

<sup>3</sup> < LOQ efter behandling; alla är signifikanta på 95 % nivå

ID – Inte detekterat varken före eller efter behandlingen



Tabell 6.5 Ospikade läkemedel. Kvarvarande mängd (%) efter behandling.

Substans	Pastörisering	Termisk Hydrolylys	AOP	NH <sub>3</sub>	Termofil torrötning	Termofil våtrötning	Mesofil våtrötning
Amlodipin	77 <sup>2</sup>	<8 <sup>3</sup>	43 <sup>2</sup>	64 <sup>3</sup>	52 <sup>2</sup>	55 <sup>2</sup>	65 <sup>2</sup>
Atenolol	82 <sup>2</sup>	105	48 <sup>2</sup>	<73 <sup>3</sup>	156	61 <sup>2</sup>	32 <sup>2</sup>
Furosemid	145 <sup>1</sup>	90	104	149 <sup>2</sup>	268 <sup>2</sup>	55 <sup>1</sup>	50 <sup>2</sup>
Hydroklortiazid	87	1 <sup>2</sup>	74 <sup>1</sup>	175 <sup>1</sup>	300 <sup>2</sup>	11 <sup>2</sup>	19 <sup>2</sup>
Ketokonazol	114 <sup>2</sup>	145	41	79 <sup>2</sup>	51 <sup>2</sup>	149 <sup>2</sup>	124 <sup>1</sup>
Koffein	90 <sup>2</sup>	99	70 <sup>2</sup>	61 <sup>2</sup>	223 <sup>2</sup>	<0,4 <sup>3</sup>	0,7 <sup>2</sup>
Naproxen	109	118	112	836 <sup>2</sup>	193	4 <sup>2</sup>	13 <sup>2</sup>
Progesteron	ID	319 <sup>2</sup>	ID	84	12 <sup>2</sup>	ID	ID
Warfarin	130	<57 <sup>3</sup>	117	ID	ID	105	116
Östron	115 <sup>1</sup>	75 <sup>2</sup>	74 <sup>2</sup>	103	96	103	122

<sup>1</sup> Signifikant påverkan på 90 % nivå

<sup>2</sup> Signifikant påverkan på 95 % nivå

<sup>3</sup> < LOQ efter behandling; alla är signifikanta på 95 % nivå

ID – Inte detekterat varken före eller efter behandlingen

Tabell 6.6 Andra organiska föreningar. Kvarvarande mängd (%) efter behandling.

Substans	Pastörisering	Termisk Hydrolylys	AOP	NH <sub>3</sub>	Termofil torrötning	Termofil våtrötning	Mesofil våtrötning
BDE-209	81	95	60 <sup>2</sup>	100	79	37 <sup>2</sup>	38
BDE <sub>tot</sub>	81	98	61 <sup>2</sup>	100	87	39 <sup>2</sup>	39
C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> klorparaffiner	139 <sup>2</sup>	41 <sup>1</sup>	132	99	44 <sup>1</sup>	39	59 <sup>2</sup>

<sup>1</sup> Signifikant påverkan på 90 % nivå

<sup>2</sup> Signifikant påverkan på 95 % nivå

### 6.5.1 Pastörisering

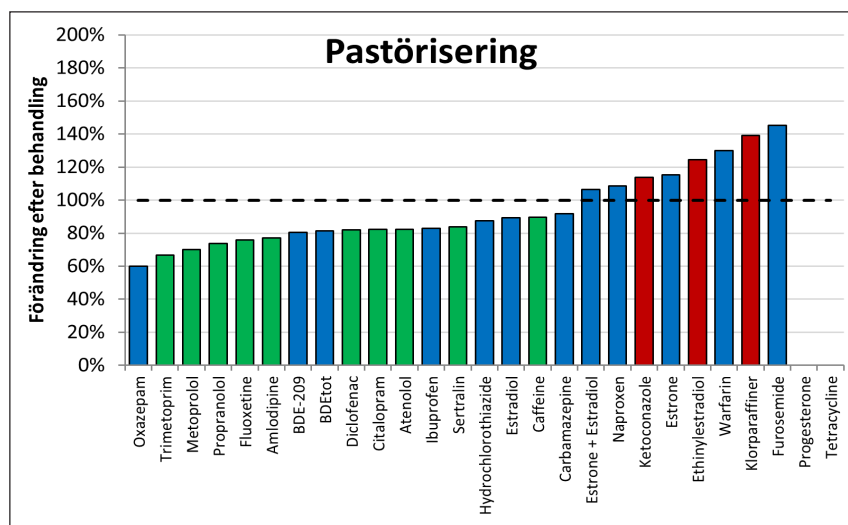
Uppvärmning till 70° C i 30 minuter hade ingen effekt på TS-halten. Pastörisering visade sig ha en smärre effekt på ett flertal läkemedel, se figur 6.2. Tio av 24 detekterade substanser reducerades signifikant (amlodipin, atenolol, citalopram, diklofenak, fluoxetin, koffein, metoprolol, propranolol, sertralin och trimetoprim). Ingen av dessa substanser reducerades dock mer än 33 %. Det är svårt att spekulera i vilken mekanism som gav den reducerande effekten, behandlingen är förhållandevis mild. Men det är värt att notera att slammet stod under omrörning i öppen bägare. Slammet utsattes därför för mer oxidativa betingelser än vad fallet är i fullskala, där upphettning till 70° C innebär (mer eller mindre) sluten tank.

BDE-209 reducerades något, men spridningen gör att förändringen är inom felmarginalen. Klorparaffiner ökade däremot signifikant. Orsaken till detta är inte klarlagd, men det är värt att notera att klorparaffiner också hade en ökande tendens i den mest oxidativa metoden, AOP, medan halten tvärtom reducerades vid rötning.

Det är förmodligen den luftade omrörningen som gör att östron ökade något på bekostnad av östradiol. Summan av östron och östradiol hölls däremot konstant, vilket visar på att könshormonerna totalt sett inte reducerades. Etinylöstradiol ökade tvärtom något, en tendens som också erhöles vid spikningen av slammet (recovery > 100 %). Men det är svårt att tänka sig ombildning till den syntetiska etinylöstradiol från någon naturlig hormon.

Sammanfattningsvis hade pastörisering en liten effekt på ett flertal läkemedel, vilket eventuellt kan bero på att försöket genomfördes med luftad omrörning. Det finns en tendens att baser (medianreduktion -20 %) påver-

kades mer än syror (medianreduktion -1 %). Skillnaden mellan de båda jonklasserna är signifikant, räknat med högre osäkerhet ( $\alpha = 0,1$ ). Det får anses som oväntat att så många föreningar påverkades av denna relativt milda behandling.



Figur 6.2 Pastöriseringens påverkan på olika substanser. Signifikant reduktion ( $\alpha = 0,05$ ) visas med grön, signifikant reduktion ( $\alpha = 0,1$ ) med gul, signifikant ökning ( $\alpha = 0,05$ ) med röd och icke-signifikanta förändringar med blå stapel. Ingen stapel – substansen detekterades varken före eller efter behandlingen.

### 6.5.2 Termisk Hydrolysis

Under uppvärmningen till 165° C vid 6 bars tryck tillsattes vattenånga och torrhalten förändrades från 6,2 till 3,1 %. Detta är en effekt av utspädning vilket påverkade både läkemedel och torrhalt. Ingen kompensation för torrhaltsreduktionen har därför gjorts.

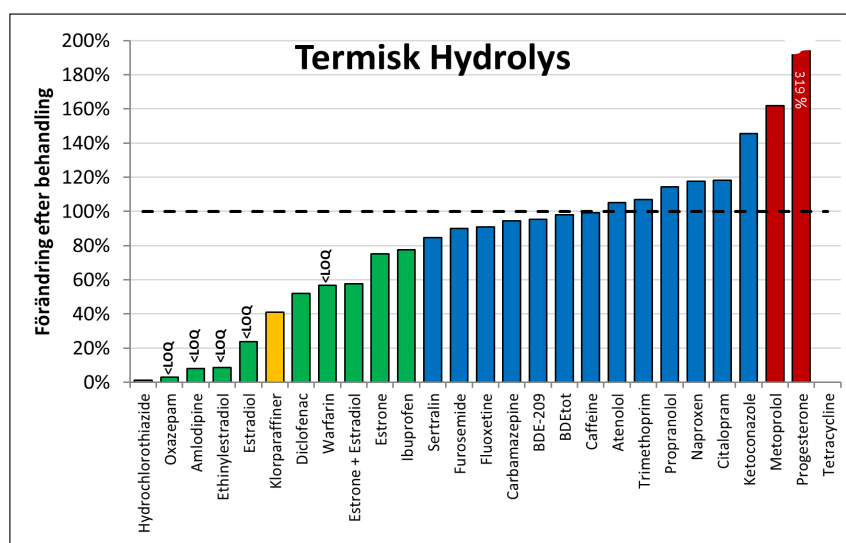
Behandlingen reducerade flera läkemedel, en del i hög utsträckning, se figur 6.3. Amlodipin, oxazepam och warfarin kunde t.ex. inte detekteras alls efteråt medan diklofenak, hydroklortiazid och ibuprofen reducerades kraftigt. Några få föreningar ackumulerades under behandlingen. Den ökande tendensen hos ketokonazol går igen i fler tekniker, men termisk hydrolysis var ensam om att höja halten av metoprolol.

BDE-209 påverkades inte, men klorparaffiner reducerades (signifikant vid  $\alpha = 0,1$ ). Termisk hydrolysis är därmed den enda teknik, förutom rötning, som reducerade klorparaffiner.

Anmärkningsvärt nog avlägsnades de båda potenta könshormonerna östradiol och etinylöstradiol helt från slammet (under detektionsgränsen) samtidigt som östron reducerades med 25 %. Ingen av de andra undersökta teknikerna visade en sådan effekt på könshormoner. Autooxidation av kolesterol vid upphettning är känt från litteraturen och kan vara en mekanism att förklara observationen (Hamid & Eskicioglu, 2013). Det är dock viktigt att fastställa vad som bildas ur steroidskeletten. Är oxidationsprodukterna farmakologiskt aktiva? Kan östradiol/etinylöstradiol återbildas? Det är värt att notera att progesteron bildades i slammet vid behandlingen (32 µg/kg TS att jämföra med de 1500 µg/kg TS hormoner som tillsattes).

Progesteron ökade inte vid någon annan behandling och det visar ytterligare på att hormontransformationer förekom just vid termisk hydrolys. Det hade därför varit intressant att analysera östron/östradiol-besläktade androgener (en annan grupp av könshormoner) i försöket, t.ex. androstendion och testosteron. Allra viktigast är dock att undersöka om termisk hydrolys faktiskt reducerar den östrogena aktiviteten i matrisen. Ett förslag på fortsatt arbete är att analysera avloppsvatten eller (om möjligt) slam i YES-test (Yeast Estrogen Screen). Om den östrogena aktiviteten avtar i vatten efter termisk hydrolys finns det (sammantaget data från denna studie) goda skäl att tro att den också gör det i slam. Den östrogena aktiviteten kan också påverkas av nonylfenol, som i högre utsträckning bildas från etoxylerade nonylfenoler vid en kombination av termisk hydrolys och rötning än enbart vid rötning (McNamara et al., 2009).

Sammanfattningsvis hade termisk hydrolys en stark effekt på vissa läkemedel, medan flertalet förblev opåverkade. Förväntan var att metoden skulle ha en starkare effekt än pastörisering eftersom temperaturen var betydligt högre. Men resultatet är ganska varierande. Till skillnad från alla de andra studerade teknikerna hade termisk hydrolys en starkare effekt på syror (medianreduktion 46 %) än på baser (ingen reduktion). Skillnaden mellan de båda jonklasserna är signifikant. Det intressantaste fyndet är den starka effekt metoden hade på de ekotoxikologiskt potenta könshormonerna. Etylöstradiol har påvisats en riskkvot över 1 (förekommer i halter där man ser ekotoxikologiska effekter) i slam (Martín et al., 2014).



Figur 6.3 Påverkan på olika substanser vid termisk hydrolys. Signifikant reduktion ( $\alpha = 0,05$ ) visas med grön, signifikant reduktion ( $\alpha = 0,1$ ) med gul, signifikant ökning ( $\alpha = 0,05$ ) med röd och icke-signifikanta förändringar med blå stapel. Ingen stapel – substansen detekterades varken före eller efter behandlingen.

### 6.5.3 Advanced Oxidation Process

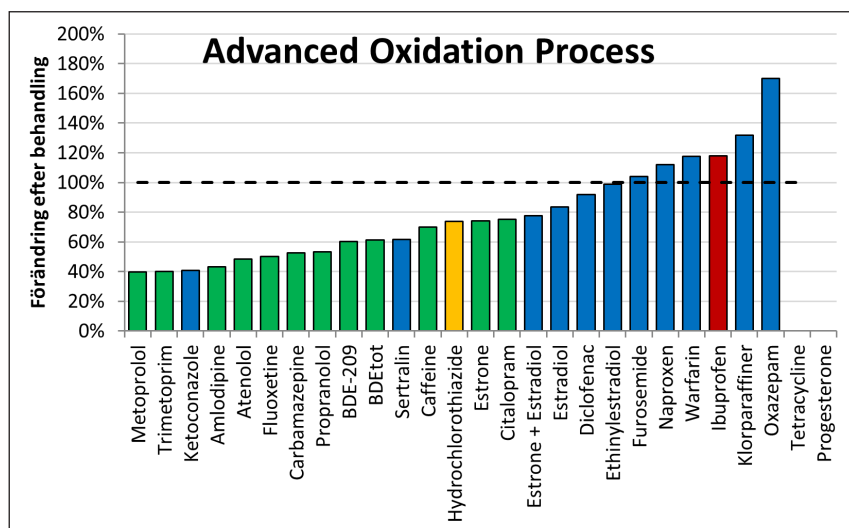
Tillsatsen av skumdämpare, svavelsyra och väteperoxid hade ingen signifikant effekt på torrhalten. Däremot hade behandlingen effekt på många läkemedel, se figur 6.4. Amlodipin, atenolol, citalopram, fluoxetin, karba-

mazepin, koffein, metoprolol, propranolol, trimetoprim och östron reducerades alla signifikant av behandlingen. Den starkt reducerande effekten på just SSRI-preparat (fluoxetin och sertralin) och  $\beta$ -blockerare (propanolol och metoprolol) sågs inte med någon annan teknik. Behandlingen är också den enda som signifikant reducerade det stabila antiepileptikumet karbamazepin. Man såg samtidigt en tendens att starka syror, som ibuprofen, naproxen och warfarin, fick förhöjda halter efter behandlingen.

BDE-209 reducerades signifikant; bortsett från våtrötning är AOP därmed den enda undersökta teknik som rådde på flamskyddsmedlet. Klorparaffiner, däremot, visade en icke signifikant ökande tendens.

Östron reducerades något, men summan av östron och östradiol påverkades inte signifikant. Inte heller etinylöstradiol påverkades. Det är inte i linje med vad Li & Zhang (2014) rapporterat där Fentons reaktion har varit framgångsrik i att reducera könshormoner i aktivt slam (>70 % reduktion). Li & Zhangs studie visade att bildade reaktionsprodukter främst var cyklohexenon- och kinonstrukturer i fenolringen. Det är förvånande att östradiol inte ombildades till östron i en så pass oxidativ miljö. Man kunde förväntat sig en liknande utveckling som Olsson et al. (2014) fann i sin studie där östron ökade flerfaldigt vid luftning. Istället reducerades halten östron. Inte heller sågs någon formation av östriol, en annan oxidationsprodukt av östradiol.

Sammanfattningsvis hade AOP en klar effekt på många läkemedel. Det förväntades en effekt på könshormoner, men resultatet visade tvärtom att hormonerna var tämligen resistent mot behandlingen och summan av östron och östradiol påverkades inte. Medianreduktion av baser (51 %) var signifikant högre än reduktionen av syror (ingen reduktion). Reduktionsmönstret för AOP skiljde sig från de andra hygieniseringsteknikerna och flera svårpåverkade substanser visade en stark reduktion.



Figur 6.4 Påverkan på olika substanser vid AOP. Signifikant reduktion ( $\alpha = 0,05$ ) visas med grön, signifikant reduktion ( $\alpha = 0,1$ ) med gul, signifikant ökning ( $\alpha = 0,05$ ) med röd och icke-signifikanta förändringar med blå stapel. Ingen stapel – substansen detekterades varken före eller efter behandlingen.

### 6.5.4 Ammoniakbehandling

Reduktionen av torrhalt över behandlingen var liten (ca 1 % lägre TS) i båda försöken, men den var signifikant trots en mycket låg gasbildning och viktminskning i proverna. Eftersom halterna av organiska ämnen i slam relateras till torrhalten innebär en TS-reduktion automatiskt en ökning av läkemedelshalten. Vid uträkningen av läkemedelshalten efter behandlingen togs därför hänsyn till skillnaden i torrhalt enligt:

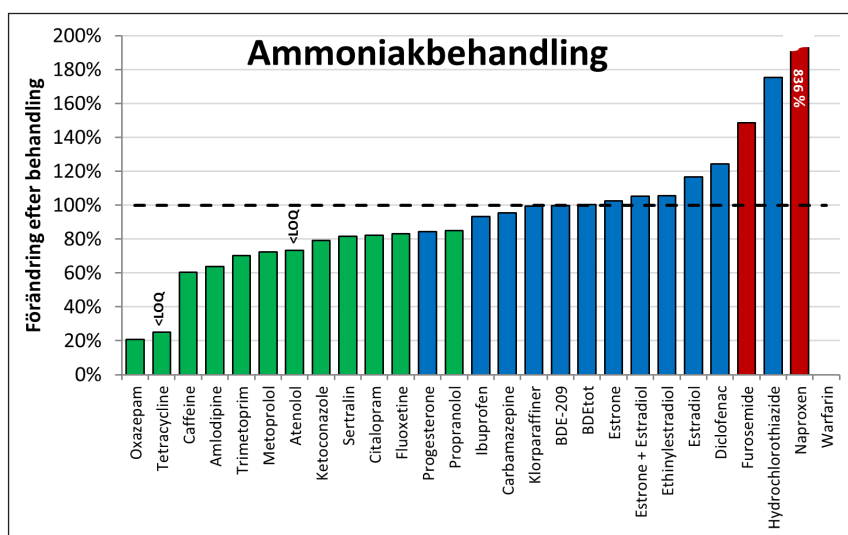
$$\text{Substans}_{\text{kor}} (\mu\text{g} \cdot \text{kg TS}^{-1}) = \frac{\text{TS}_{\text{efter}}}{\text{TS}_{\text{före}}} \cdot \text{Substans} (\mu\text{g} \cdot \text{kg TS}^{-1})$$

Den korrigerade substanshalten jämfördes sedan med ursprungshalten.

Ammoniakbehandlingen var likt pastöriseringen förväntad att ge liten effekt på substanserna. Och i likhet med pastöriseringen var det också många föreningar som förblev opåverkade eller hade en begränsad reduktion, se figur 6.5. Amlodipin, citalopram, fluoxetin, ketokonazol, koffein, metoprolol, propranolol, sertralin och trimetoprim påverkades dock alla av behandlingen, men hade relativt små reduktionsgrader (<40 %). Oxazepam påverkades starkt (79 % reduktion) och tetracyklin och atenolol försvann helt. Andra föreningar hade istället en ökande trend, f.f.a. naproxen som ökade nästan tiofald. Om detta beror på att glukuroniden (den huvudsakliga humana metaboliten) hydrolyserades eller på något annat är bara spekulationer, men andra starka syror som diklofenak och furosemid visade också en ökande tendens.

De organiska miljögifterna BDE-209 och klorparaffiner förblev opåverkade. Inte heller könshormonerna påverkades.

Sammanfattningsvis hade ammoniakbehandling en liten effekt på ett flertal läkemedel, bl.a. SSRI-preparaten och  $\beta$ -blockerarna. Tekniken reducerade baser (medianreduktion 27 %) bättre än syror (ingen reduktion). Skillnaden mellan de båda jonklasserna är signifikant, räknat med högre



Figur 6.5 Påverkan på olika substanser vid ammoniakbehandling. Signifikant reduktion ( $\alpha = 0,05$ ) visas med grön, signifikant reduktion ( $\alpha = 0,1$ ) med gul, signifikant ökning ( $\alpha = 0,05$ ) med röd och icke-signifikanta förändringar med blå stapel. Ingen stapel – substansen detekterades varken före eller efter behandling.

osäkerhet ( $\alpha = 0,1$ ). Det får anses som oväntat att så många föreningar visade en påverkan från denna relativt milda behandling.

### 6.5.5 Termofil torrötning

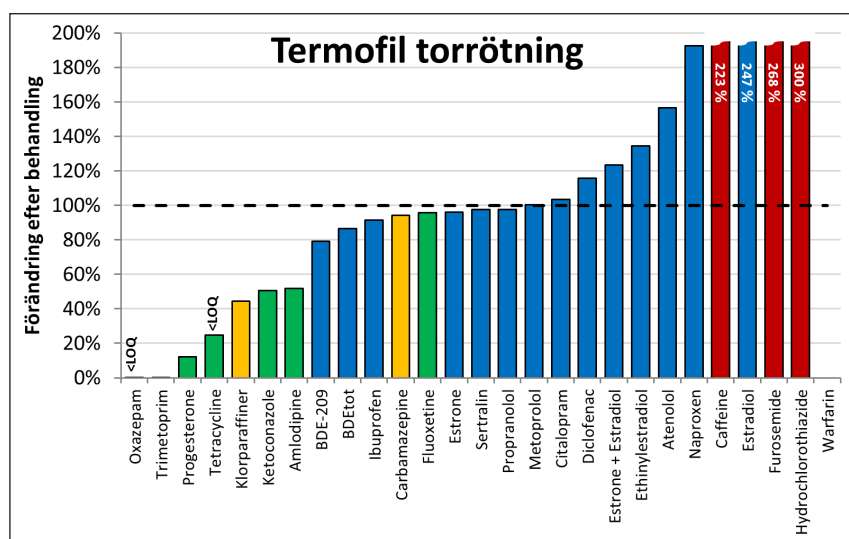
Reduktionen av torrhalten vid behandlingen var liten (5 resp. 1 % lägre TS) i de båda försöken (ospikat resp. spikat slam), men den var signifikant. Eftersom halterna av organiska ämnen i slam relateras till torrhalten innebär en TS-reduktion automatiskt en ökning av läkemedelshalten. Vid uträkningen av halten läkemedel togs hänsyn till skillnaden i torrhalt mellan ospikat och spikat slam (se ekvation avsnitt 6.5.4) och den korrigerade koncentrationen jämfördes med halten i ingående slam.

Den termofila torrötningen gav en reducerande effekt på amlodipin, fluoxetin, ketokonazol, progesteron, och trimetoprim. Oxazepam och tetracyclin reducerades fullständigt (under detektionsgränsen), medan furosemid, hydroklortiazid och koffein däremot ökade signifikant. Det fanns också många substanser som inte påverkades alls, se figur 6.6.

Klorparaffiner reducerades av behandlingen och förändringen var signifikant räknat med en högre osäkerhet ( $\alpha = 0,1$ ), medan BDE-209 inte påverkades.

Östradiol ökade betänkligt, och även om spridningen är stor är förändringen statistiskt signifikant på 90 % signifikansnivå. I reduktiva miljöer kan östradiol bildas från östron, men östron såg inte ut att påverkas av behandlingen. Vad som ombildades till östradiol är därför oklart, men ur ett ekotoxikologiskt perspektiv är det självklart inte bra om slutprodukten i transformationen är det potenta östradiolet.

Sammanfattningsvis hade termofil torrötning en stark effekt på ett fåtal substanser, medan de flesta förblev opåverkade. Ingen signifikant skillnad mellan olika jonklasser erhöles i studien. I jämförelse med våtrötningarna



Figur 6.6 Påverkan på olika substanser vid termofil torrötning. Signifikant reduktion ( $\alpha = 0,05$ ) visas med grön, signifikant reduktion ( $\alpha = 0,1$ ) med gul, signifikant ökning ( $\alpha = 0,05$ ) med röd och icke-signifikanta förändringar med blå stapel. Ingen stapel – substansen detekterades varken före eller efter behandlingen.

framstår torrötningen som mindre effektiv i att reducera organiska föroreningar. Om det beror på att substanserna sitter hårdare bundna till det avvattnade slammet, och därmed mera skyddade, eller något annat går inte att utsäga. Möjligen var torrötningsprocessen i studien inte optimal. Det finns få data att relatera torrötningsprocessen till. Ett tidigare försök på Tekniska verken gav 53 mL metan/g VS (opublicerade data). I jämförelse med det är erhållna 14–17 mL metan/g VS från detta försök ganska lågt, vilket kan ge en indikation på att processen inte fungerat optimalt.

#### 6.5.6 Termofil våtrötning

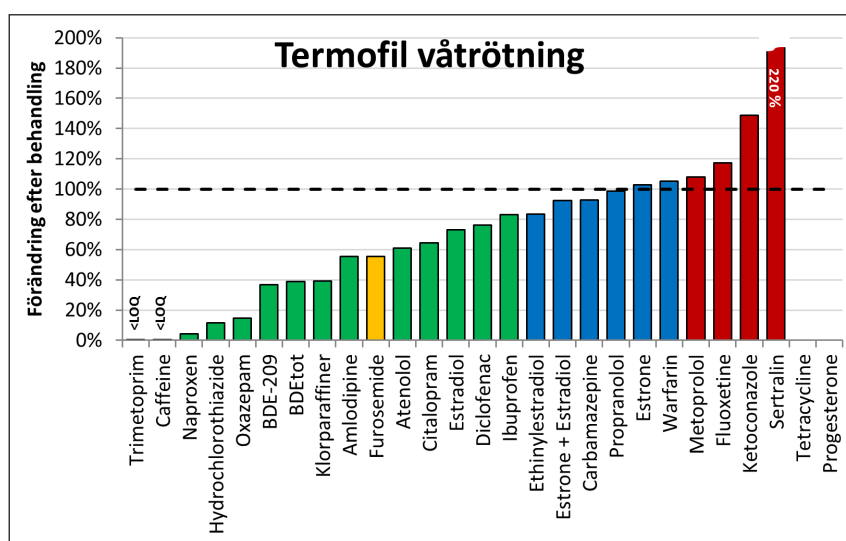
Rötningen halverade torrhalten i slammet från 6,2 % till 3,1 %. Minskningen var signifikant och då halterna av organiska ämnen i slam relateras till torrhalten innebär en TS-reduktion automatiskt en ökning av läkemedelshalten. Vid uträkningen av halten läkemedel togs hänsyn till skillnaden i torrhalt (se ekvation avsnitt 6.5.4) och den korrigerade koncentrationen jämfördes med halten i ingående slam. Hänsyn togs också till att inte hela volymen slam (endast 95 %) hann bytas ut i röt-kammaren under försöksperioden.

Den termofila våtrötningen påverkade många substanser i stor utsträckning, se figur 6.7. Koffein och trimetoprim reducerades fullständigt (<LOQ), vilket är i överensstämmelse med litteraturen (Kjerstadius et al., 2012; Narumiya et al., 2013). Amlodipin, atenolol, citalopram, diklofenak, hydroklortiazid, ibuprofen, naproxen, oxazepam och östradiol reducerades signifikant. Detta stämmer med tidigare rapporter om citalopram, diklofenak och ibuprofen (Bergersen et al., 2012; Carballa et al., 2006; Carballa et al., 2007; Samaras et al., 2014). Både BDE-209 och klorparaffiner reducerades också signifikant vid behandlingen.

SSRI-preparaten fluoxetin och sertralin ökade istället signifikant. Det beror förmodligen på att recovery (ursprungligen 45 resp. 40 %) av substanserna ökade med behandlingen. I sertralins fall skulle det innebära att substansen nästan kvantitativt gick att extrahera ur slammet efter rötning (90 %). Bergersen et al. (2012) spikade slam med citalopram, fluoxetin och sertralin och rötade sedan slammet anaerobt i en semikontinuerligt matad reaktor. Efter 17 dagars matning med spikat slam matades reaktorn med ospikat slam i 7 dagar. Citalopram reducerades snabbt i röt-kammaren efter att spikningen upphörde, snabbare än den teoretiska ursköljningen ur reaktorn. Det tyder på att substansen degraderades i röt-kammaren. Fluoxetin och sertralin reducerades däremot inte alls då spikningen upphörde. De sköljdes inte heller ur reaktorn med teoretisk hastighet, utan koncentrationerna förblev konstanta vilket tyder på persistens i denna miljö. Narumiya et al. (2013) har undersökt förändringen av  $K_d$  över röttningssteget och kommit fram till att katjoniska baser generellt får ett högre  $K_d$  (binder hårdare till slam), medan syror som ketoprofen och diklofenak får ett lägre  $K_d$  efter rötning. Det motsäger alltså resultaten i vår studie. Författarna förklarar sina resultat med ökad hydrofobicitet hos baser med ökande pH efter rötning. Men det är tveksamt hur mycket en pH-förändring från 6,0 till 7,5 påverkar baser med ett pKa på  $\sim 9,8$ . Narumiya diskuterar inte slammets ändrade struktur, vilket kan påverka extraktionsutbytet i högre grad.

Könshormonerna påverkades i begränsad utsträckning, men vi ser en signifikant reduktion av östradiol. Tidigare studier har pekat mot att hormonerna är tämligen stabila i fullskaleanläggningar, men mer påverkbara i labbskala (Muller et al., 2010). Rapporterna om att östron reduceras till östradiol vid anaeroba betingelser styrks inte heller, då närmast det motsatta förhållandet rådde i denna studie.

Sammanfattningsvis påverkades väldigt många läkemedel av termofil våtrötning, medan bl.a. könshormoner och SSRI-preparat föreföll relativt stabila. Resultaten indikerar också god reduktion av både klorparaffiner och BDE-209. Ingen signifikant skillnad mellan olika jonklasser erhöles i studien. Termofil våtrötning var sammantaget den mest effektiva tekniken att reducera ett brett spektrum av organiska föroreningar i slam, även om andra metoder kan fungera bättre på enskilda substanser.



Figur 6.7 Påverkan på olika substanser vid termofil våtrötning. Signifikant reduktion ( $\alpha = 0,05$ ) visas med grön, signifikant reduktion ( $\alpha = 0,1$ ) med gul, signifikant ökning ( $\alpha = 0,05$ ) med röd och icke-signifikanta förändringar med blå stapel. Ingen stapel – substansen detekterades varken före eller efter behandlingen.

### 6.5.7 Mesofil våtrötning

Rötningen minskade torrhalten i slammet från 6,2 % till 3,5 %. Minskningen var signifikant och då halterna av organiska ämnen i slam relateras till torrhalten innebär en TS-reduktion automatiskt en ökning av läkemedelshalten. Vid uträkningen av halten läkemedel togs hänsyn till skillnaden i torrhalt (se ekvation avsnitt 6.5.4) och den korrigerade koncentrationen jämfördes med halten i ingående slam. Hänsyn togs också till att inte hela volymen slam (endast 93 %) hann bytas ut under försöksperioden.

Den mesofila våtrötningen påverkar många substanser i stor utsträckning, se figur 6.8. Koffein och trimetoprim reducerades nästan helt, i enlighet med litteraturen (Kjerstadius et al., 2012; Narumiya et al., 2013). Amlodipin, atenolol, diklofenak, furosemid, hydroklortiazid, ibuprofen, metoprolol, naproxen och oxazepam reducerades signifikant. Detta stäm-

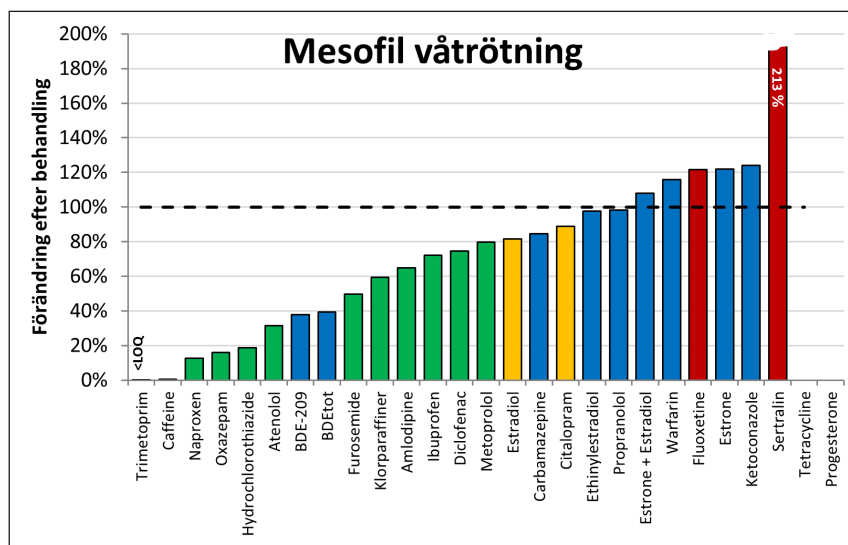


mer med tidigare rapporter om diklofenak och ibuprofen vid rötning (Carballa et al., 2006; Carballa et al., 2007; Narumiya et al., 2013; Samaras et al., 2014). SSRI-preparaten fluoxetin och sertralin ökade istället signifikant, i likhet med vad som sågs hos Kjerstadius et al. (2012). Resonemanget om extraktionsutbyte i avsnitt 6.5.6 kan appliceras också på den mesofila rötningen.

BDE-209 visade en god reduktion vid rötning. Ett av triplikaten visade en mycket lägre halt kvarvarande BDE-209 än de båda andra, vilket gjorde att reduktionen inte blev signifikant. Men eftersom reduktion sågs i alla tre replikaten, och dessutom var signifikant vid termofil våtrötning, fanns det klara indikationer på att BDE-209 reducerades också vid mesofil rötning. Klorparaffiner reducerades signifikant.

Könshormonerna påverkades inte, vilket motsäger vissa tidigare studier (Carballa et al., 2006; Hamid & Eskicioglu, 2013). Rapporterna om att östron reduceras till östradiol vid anaeroba betingelser styrks inte heller av denna studie, där snarare det motsatta förhållandet märktes.

Sammanfattningsvis påverkades många läkemedel av rötningen, medan bl.a. könshormoner och SSRI-preparat föreföll stabila. Ingen signifikant skillnad mellan olika jonklasser erhöles i studien. Resultaten indikerar en god reduktion av både klorparaffiner och BDE-209.

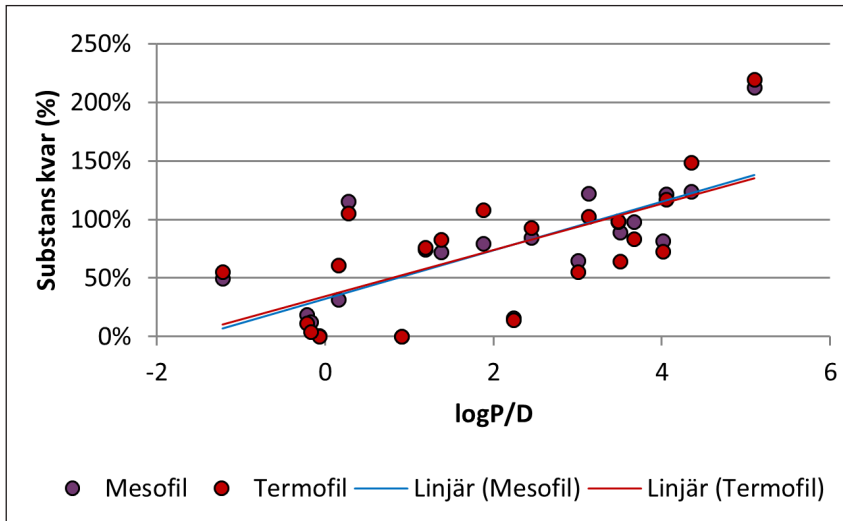


Figur 6.8 Påverkan på olika substanser vid termofil våtrötning. Signifikant reduktion ( $\alpha = 0,05$ ) visas med grön, signifikant reduktion ( $\alpha = 0,1$ ) med gul, signifikant ökning ( $\alpha = 0,05$ ) med röd och icke-signifikanta förändringar med blå stapel. Ingen stapel – substansen detekterades varken före eller efter behandlingen.

### 6.5.8 Jämförelse mellan mesofil och termofil våtrötning

Mesofil och termofil våtrötning gav en mycket samstämmig påverkan på nästan alla undersökta substanser. Reduktionen skiljde som mest 30 % mellan teknikerna för en enskild substans, med en absolut medeldifferens på 10 %. Den goda reproducerbarheten mellan teknikerna tyder dels på att temperaturen spelar en mindre roll m.a.p. reduktion av organiska ämnen, vilket överensstämmer med resultat från Carballa et al. (2007). Det visar

också på att analysmetodikerna fungerat väl. En annan egenskap som våtrötningarna hade gemensamt, men som inte sågs i någon av de andra teknikerna, är att reduktionsgraden signifikant korrelerade till  $\log P$ , se figur 6.9. Korrelationen ser möjligen ut att sprida en del, men är signifikant på 99 % nivå. Det är lockande att hypotetisera att hydrofoba bindningar till slammet minskade substansernas tillgänglighet för degradering. Det kan ske på samma sätt som hydrofoba substanser håller sig kvar längre (lägre clearance) i människokroppen genom bindning till plasmaproteiner. Inbindningen skyddar substanserna från kroppens metaboliserande enzym i f.f.a. levern.



Figur 6.9 Ökande  $\log P$  korrelerar signifikant mot högre stabilitet för både mesofil (blå) och termofil (röd) rötning. Linjär regression för resp. behandling visas som trendlinjer.

## 7 Slutsatser

Rapporten redovisar reduktionen av läkemedelsrester och två organiska miljögifter vid olika hygieniserande behandlingar av avloppsslam. I studien detekterades 13 av 14 tillsatta läkemedel och totalt detekterades 23 läkemedelssubstanser i åtminstone något slam. Tre av de mest intressanta substanserna (ciprofloxacina, levonorgestrel, tetracyklin) kunde tyvärr inte utvärderas p.g.a. problem med analys och/eller stabilitet. I gengäld kunde slutsatser dras om flera andra substanser som återfanns naturligt i slammet, bl.a. könshormonet östron. Den generellt goda repeterbarheten, med variationskoefficienter <10 %, visar att DMSO/metanol löste upp substanserna och att de fördelades homogent i slammet vid spikning. Extraktions- och analysmetoderna är väl lämpade för ändamålet.

Åtta av tretton utvärderade substanser visade god recovery (75–115 %). Fem substanser fick lägre recovery, förmodligen beroende på extraktionsutbyte, nedbrytning eller ombildningar. Recovery för sådana föreningar varierar sannolikt mellan olika behandlingar, vilket försvårar jämförelsen. De organiska föreningarna  $C_{10}$ – $C_{13}$  klorparaffiner och BDE-209 detekterades i alla slamprover. De lägre kongenerna av BDE återfanns i mycket lägre koncentration än BDE-209 i alla slam. De ökade inte heller i motsvarande grad då BDE-209 reducerades, vilket visar att lägre BDE-kongener inte är nedbrytningsprodukter vid hygienisering av slam.

Genom att analysera slammet före och efter centrifugering genomfördes en massbalansstudie där fördelningen mellan slam- och vattenfas bestämdes. Diklofenak, ibuprofen, karbamazepin, metoprolol och trimetoprim fördelade sig främst till vattenfasen. Citalopram, fluoxetin, oxazepam, propranolol, sertralin samt hormonerna etinylöstradiol, östron och östradiol band hårt till slam. Fördelningen är förväntad och en stark slambindning beror sannolikt på substansernas lipofila karaktär. Skillnader i litteraturen om hur hormoner binder in till slam kan bero på dels extraktions- och analysvårigheter och dels på ombildningar mellan olika metabolitformer. Mätningar som rapporterar låg hormonfördelning till slam har utförts vid låga koncentrationer och studierna har jämfört mängderna som återfunnits i rötat slam mot halterna i inkommande vatten. Transformations- och degraderingsprocesser kan därför spela en mycket större roll än i denna studie. Dessutom kan en naturligt genomförd inbindning till slam ge ett lägre extraktionsutbyte än spikat slam.

Vid massbalansstudien erhöles en signifikant korrelation mellan lipofilitet och slambindning. Litteratur som grävt djupt i ämnet påpekar att en direkt korrelation till endast lipofilitet är en förenkling av verkligheten då t.ex. pH, temperatur och slammets egenskaper också spelar roll. Likväl är det en förväntad generell korrelation för föreningar som saknar pKa i relevant pH-område. Intressant nog korrelerade även lipofiliteten signifikant till reduktionen av läkemedel vid mesofil och termofil våtrötning. Det är lockande att hypotetisera att hydrofoba bindningar till slammet minskar substansernas tillgänglighet för degradering. Det kan ske i analogi med att

hydrofoba substanser elimineras långsammare (lägre clearance) ur människokroppen genom bindning till plasmaproteiner. Proteinbindningen skyddar då substanserna från kroppens metaboliserande enzym i f.f.a. levern.

Ingen teknik var tillräcklig för att reducera alla typer av organiska ämnen och ingen var heller helt utan påverkan. De flesta tekniker visade en stark påverkan på vissa lätt nedbrytbara ämnen (t.ex. amlodipin, oxazepam, trimetoprim) och smärre påverkan på andra substanser (t.ex. karbamazepin, propranolol och östron). Det fanns ändå skillnader mellan metoderna. Pastörisering och ammoniakbehandling uppvisade ganska låga reduktionsgrader, medan mesofil och termofil våtrötning hade högst reduktion. Våtrötningsteknikerna var även effektivast i att reducera ett brett spektrum av organiska ämnen. Till exempel såg inte de andra hygieniseringsteknikerna ut att ytterligare kunna reducera de organiska miljögifterna (bortsett från en viss reduktion av BDE-209 vid AOP och klorparaffiner vid termisk hydrolys). Våtrötning (mesofil eller termofil) är den enda teknik som rädde på både BDE-209 och klorparaffiner. Det verkade inte finnas någon större inbördes skillnad mellan mesofil och termofil våtrötning, varken i effektivitet eller i reduktionsmönster. Temperaturen spelar alltså mindre roll för reduktionen av organiska ämnen vid rötning.

Teknikerna blir till viss del komplementära genom att reducera olika ämnen. AOP reducerade flera ämnen som många andra tekniker inte rädde på, t.ex. fluoxetin, karbamazepin, metoprolol och propranolol. AOP var också generellt sett mer effektiv mot baser, medan termisk hydrolys å sin sida i större utsträckning reducerade syror. Termisk hydrolys uppvisade även en annan mycket viktig egenskap som gör den attraktiv att använda i kombination med anaerob rötning. Även om rötning reducerade många organiska föreningar visade den dålig effektivitet mot könshormoner. Termisk hydrolys avlägsnade däremot de mest potenta könshormonerna helt, bl.a. etinylöstradiol som har en riskkvot i slam som överstiger 500 (Martín et al., 2014). Med tanke på hormonernas förmåga att transformeras sinsemellan är det viktigt att utreda om de produkter som bildas vid termisk hydrolys är farmakologiskt aktiva eller om de potenta östrogenerna kan återbildas. Ett fortsatt arbete inom området borde därför undersöka om behandling med termisk hydrolys faktiskt reducerar den östrogena aktiviteten i avloppsvatten eller (om möjligt) i slam. Detta kan genomföras med ett s.k. YES-test. Om aktiviteten i vattnet avlägsnas kan man, i kombination med data från denna studie, dra parallellen att den också borde göra det i slam.

## Referenser

- Andersen, H.R., Siegrist, H., Halling-Sørensen, B. & Ternes, T.A., (2003). Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant. *Environmental Science and Technology*. 37, 4021–4026.
- Aris, A.Z., Shamsuddin, A.S. & Praveena, S.M., (2014). Occurrence of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review. *Environment International*. 69, 104–119.
- Arthursson, V., (2008). Proper sanitization of sewage sludge: a critical issue for a sustainable society. *Applies and Environmental Microbiology*. 74, 5267–5275.
- Bergersen, O., Hanssen, K.Ø. & Vasskog, T., (2012). Anaerobic treatment of sewage sludge containing selective serotonin reuptake inhibitors. *Bioresource Technology*. 117, 325–332.
- Brodin, T., Fick, J., Jonsson, M. & Klaminder, J., (2013). Dilute Concentrations of a Psychiatric Drug Alter Behavior of Fish from Natural Populations. *Science*. 339, 814–816.
- Carballa, M., Omil, F., Alder, A.C. & Lema, J.M., (2006). Comparison between the conventional anaerobic digestion of sewage sludge and its combination with a chemical or thermal pre-treatment concerning the removal of pharmaceuticals and personal care products. *Water Science and Technology*. 53, 109–117.
- Carballa, M., Omil, F., Ternes, T. & Lema, J.M., (2007). Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge. *Water Research*. 41, 2139–2150.
- Carter, L.J., Harris, E., Williams, M., Ryan, J.J., Kookana, R.S. & Boxall, A.B.A., (2014). Fate and uptake of pharmaceuticals in soil-plant systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 62, 816–825.
- Chawla, C., Sarkar, S., Ali, S., Rehmann, L., Nakhla, G. & Ray, M.B., (2014). Anaerobic digestibility of estrogens in wastewater sludge: Effect of ultrasonic pretreatment. *Journal of Environmental Management*. 145, 307–313.
- Citulski, J.A. & Farahbakhsh, K., (2010). Fate of endocrine-active compounds during municipal biosolids treatment: a review. *Environmental Science and Technology*. 44, 8367–8376.
- Colucci, M.S., Bork, H. & Topp, E., (2001). Persistence of Estrogenic Hormones in Agricultural Soils. *Journal of Environmental Quality*. 30, 2070–2076.
- Czajka, C.P. & Londry, K.L., (2006). Anaerobic biotransformation of estrogens. *Science of The Total Environment*. 367, 932–941.
- Europaparlamentet, (2013). Europaparlamentets och rådets direktiv 2013/39/EU av den 12 augusti 2013 om ändring av direktiven 2000/60/EG och 2008/105/EG vad gäller prioriterade ämnen på vattenpolitikens område. EUT L. 226, 12.8.2013, 1–17.

- Falås, P., (2012). Removal of pharmaceuticals in biofilm and activated sludge systems. Doctoral Thesis. Lund: Lunds Universitet.
- Fick, J., Lindberg, R.H., Kaj, L. & Brorström-Lundén, E., (2011). Results from the Swedish National Screening Programme 2010. Subreport 3. Pharmaceuticals. (Rapportnummer B2014). Stockholm: Svenska Miljöinstitutet (IVL).
- Goeppert, N., Dror, I. & Berkowitz, B., (2014). Detection, fate and transport of estrogen family hormones in soil. *Chemosphere*. 95, 336–345.
- Gullberg, E., Cao, S., Berg, O.G., Ilbäck, C., Sandegren, L., Hughes, D. & Andersson, D.I., (2011). Selection of resistant bacteria at very low antibiotic concentrations. *PLOS Pathogens*. 7, 1–9.
- Hamid, H. & Eskicioglu, C., (2012). Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix. *Water Research*. 46, 5813–5833.
- Hamid, H. & Eskicioglu, C., (2013). Effect of microwave hydrolysis on transformation of steroidal hormones during anaerobic digestion of municipal cake. *Water Research*. 46, 5813–5833.
- Helmfrid, I. & Eriksson, C., (2010). Läkemedelsrester från sjukhus och avloppsreningsverk. (Rapportnummer 2010:1). Linköping: Landstinget i Östergötland.
- Hoeger, B., Hitzfeld, B., Dietrich, D.R. & Köllner, B., (2005). Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. fario*). *Aquatic Toxicology*. 75, 53–64.
- Hörsing, M., Ledin, A., Grabic, R., Fick, J., Tysklind, M., la Cour Jansen, J. & Andersen, H.R., (2011). Determination of sorption of seventy-five pharmaceuticals in sewage sludge. *Water Research*. 45, 4470–4482.
- Isidori, M., Nardelli, A., Parrella, A., Pascarella, L. & Previtiera, L., (2006). A multispecies study to assess the toxic and genotoxic effect of pharmaceuticals: Furosemide and its photoproduct. *Chemosphere*. 63, 785–793.
- Jelic, A., Gros, M., Ginebreda, A., Cespedes-Sánchez, R., Ventura, F., Petrovic, M. & Barcelo, D., (2011). Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research*. 45, 1165–1176.
- Kjerstadius, H., la Cour Jansen, J., Stålhandske, L., Eriksson, E., Olsson, M. & Davidsson, Å., (2012). Rötning av avloppsslam vid 35, 55 och 60° C. (Rapportnummer 2012-15). Bromma: Svenskt Vatten Utveckling (SVU).
- Kvarnryd, M., Grabic, R., Brandt, I. & Berg, C., (2011). Early life progesterin exposure causes arrested oocyte development, oviductal agenesis and sterility in adult *Xenopus tropicalis* frogs. *Aquatic Toxicology*. 103, 18–24.
- Kümmerer, K., (2009). Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere*. 75, 417–434.

- Lajeunesse, A.B., M.; Barbeau, B.; Sauve, S. & Gagnon, C., (2013). Ozone oxidation of antidepressants in wastewater – Treatment evaluation and characterization of new by-products by LC-QToFMS. *Chemistry Central Journal*. 7, 1–11.
- Larsson, D.G.J. & Greko, C., (2014). Bra läkemedel på fel plats kan påverka naturen och ge resistens. *Läkartidningen*. 2014;111:CPP3, 1–3.
- Li, Y. & Zhang, A., (2014). Removal of steroid estrogens from waste activated sludge using Fenton oxidation: Influencing factors and degradation intermediates. *Chemosphere*. 105, 24–30.
- LRF, (2014). Läkemedelsrester. <http://www.lrf.se/Miljo/Kretslopp1/Faktaom-slam1/Oonskade-amnen/Lakemedelsrester/>. [2014-06-24].
- Läkemedelsverket, (2014). Nationell läkemedelsstrategi – Handlingsplan 2014. Stockholm: Regeringskansliet.
- Martín, J., Santos, J.L., Aparicio, I. & Alonso, E., (2014). Pharmaceutically active compounds in sludge stabilization treatments: Anaerobic and aerobic digestion, wastewater stabilization ponds and composting. *Science of The Total Environment*. Article in press.
- McNamara, P.J., Wogen, M.T., Wilson, C.A., Novak, J.T., Murthy, S.N. & Novak, P.J., (2009). Optimizing removal of estrogenic compounds in biosolids: A comparison of anaerobic, post-aerobic, and Cambi digestion processes. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 3944–3949.
- Metcalf, C.D., Metcalf, C.L., Kiparissis, Y., Koenig, B.G., Khan, C., Hughes, R.J., Croley, T.R., March, R.E. & Potter, T., (2001). Estrogenic potency of chemicals detected in sewage treatment plant effluents as determined by in vivo assays with Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Environmental Toxicology and Chemistry*. 20, 297–308.
- Morgan-Sagastume, F., Pratt, S., Karlsson, A., Cirne, D., Lant, P. & Werker, A., (2011). Production of volatile fatty acids by fermentation of waste activated sludge pre-treated in full-scale thermal hydrolysis plants. *Bioresource Technology*. 102, 3089–3097.
- Muller, M., Combalbert, S., Delgenès, N., Bergheaud, V., Rocher, V., Benoît, P., Delgenès, J.-P., Patureau, D. & Hernandez-Raquet, G., (2010). Occurrence of estrogens in sewage sludge and their fate during plant-scale anaerobic digestion. *Chemosphere*. 81, 65–71.
- Narumiya, M., Nakada, N., Yamashita, N. & Tanaka, H., (2013). Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion. *Journal of Hazardous Materials*. 260, 305–312.
- Naturvårdsverket, (2008a). Avloppsreningsverkens förmåga att ta hand om läkemedelsrester och andra farliga ämnen. (Rapportnummer 5794). Stockholm: Naturvårdsverket.
- Naturvårdsverket, (2008b). Förslag till gränsvärden för särskilda förorenande ämnen. (Rapportnummer 5799). Stockholm: Naturvårdsverket.

Naturvårdsverket, (2013). Hållbar återföring av fosfor – Naturvårdsverkets redovisning av ett uppdrag från regeringen. (Rapportnummer 6580). Stockholm: Naturvårdsverket.

Nordberg, U. & Nordberg, Å., (2007). Torrötning – kunskaps-sammansättning och bedömning av utvecklingsbehov. (Rapportnummer Lantbruk & Industri 357). Uppsala: Institutet för Jordbruks- och Miljöteknik (JTI).

Olofsson, U., (2004). Fate of Human Antibiotics During Sewage Water Treatment. (Rapportnummer MKD04:07). Umeå: Umeå Universitet.

Olsson, J., Philipsson, M., Holmström, H. & Cato, E., (2014). Termofil efterrötning för hygienisering och minskad slamproduktion. (Rapportnummer 2014-08). Bromma: Svenskt Vatten Utveckling (SVU).

Paterakis, N., Chiu, T.Y., Koh, Y.K.K., Lester, J.N., McAdam, E.J., Scrimshaw, M.D., Soares, A. & Cartmell, E., (2012). The effectiveness of anaerobic digestion in removing estrogens and nonylphenol ethoxylates. *Journal of Hazardous Materials*. 199–200, 88–95.

Paulsrud, B. & Amundsen, C.E., (2005). Status for legemidler I avloppsslam – En litteraturstudie. (Rapportnummer 05-049). Oslo: Aquateam – Norsk Vannteknologisk Senter A/S.

Redshaw, C.H., Cooke, M.P., Talbot, H.M., McGrath, S. & Rowland, S.J., (2008). Low biodegradability of fluoxetine HCl, diazepam and their human metabolites in sewage sludge-amended soil. *Journal of Soils & Sediments*. 8, 217–230.

Samaras, V.G., Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., Mamais, D. & Lekkas, T.D., (2014). Fate of selected emerging micropollutants during mesophilic, thermophilic and temperature co-phased anaerobic digestion of sewage sludge. *Bioresource Technology*. 162, 365–372.

Sathyamoorthy, S. & Ramsburg, C.A., (2013). Assessment of quantitative structural property relationships for prediction of pharmaceutical sorption during biological wastewater treatment. *Chemosphere*. 92, 639–646.

Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Wintermayr, H. & Negele, R.D., (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*. 68, 141–150.

Stasinakis, A.S., (2012). Review on the fate of emerging contaminants during sludge anaerobic digestion. *Bioresource Technology*. 121, 432–440.

Sternbeck, J., (2013). Utvärdering av några POP-ämnena i slam. (Rapportnummer saknas). Stockholm: WSP Environmental.

Sternbeck, J., Blytt, L.D., Gustavsson, K., Frankki, S. & Bjergström, M., (2011). Using sludge on arable land – effect based levels and long-term accumulation for certain organic pollutants. (Rapportnummer TemaNord 2011:506). Copenhagen: WSP Environmental.

Sternbeck, J., Österås, A.H. & Allmyr, M., (2013). Riskbedömning av fosforrika fraktioner vid återförsel till åker- och skogsmark samt vid anläggande av etableringsskikt. (Rapportnummer Stockholm: WSP Environmental).



- Sundstøl Eriksen, G., Amundsen, C.E., Bernhoft, A., Eggen, T., Grave, K., Halling-Sørensen, B., Källqvist, T., Sogn, T. & Sverdrup, L., (2009). assessment of contaminants in sewage sludge applied on Norwegian soils. (Rapportnummer 05/511-22). Oslo: Norwegian Scientific Committee for Food Safety.
- Ternes, T.A., Andersen, H., Gilberg, D. & Bonerz, M., (2002). Determination of estrogens in sludge and sediments by liquid extraction and GC/MS/MS. *Analytical Chemistry*. 74, 3498–3504.
- Thunberg, A., (2010). Slamavvattning med Kemicond och hydrauliska kolvpressar på Käppalaverket. *Vatten*. 66, 165–171.
- Triebkorn, R., Casper, H., Scheil, V. & Schwaiger, J., (2007). Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibrilic acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 387, 1405–1416.
- Wadhvani, T., Desai, K., Patel, D., Lawani, D., Bahale, P., Joshi, P. & Kothari, v., (2008). Effect of various solvents on bacterial growth in context of determining MIC of various antimicrobials. *The International Journal of Microbiology*. 7.
- Wahlberg, C., Björnlén, B. & Paxéus, N., (2010). Läkemedelsrester i Stockholms vattenmiljö – Förekomst, förebyggande åtgärder och rening av avloppsvatten. (Rapportnummer 2010-16). Stockholm: Stockholm Vatten.
- Vasskog, T., Bergersen, O., Anderssen, T., Jensen, E. & Eggen, T., (2009). Depletion of selective serotonin reuptake inhibitors during sewage sludge composting. *Waste Management* 29, 2808–2815.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M. & Zambello, E., (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Science of The Total Environment*. 429, 123–155.
- Vinnerås, B., (2013). Hygieniseringsteknik för säker återföring av fosfor i kretsloppet. (Rapportnummer saknas). Uppsala: Sveriges lantbruksuniversitet (SLU).
- Woldegiorgis, A., Green, J., Remberger, M., Kaj, L., Brorström-Lundén, E., Dye, C. & Schlabach, M., (2007). Results from the Swedish screening 2006 – Sub report 4: Pharmaceuticals. (Rapportnummer B1751). Stockholm: Svenska Miljöinstitutet (IVL).
- Zheng, W., Zou, Y., Li, X. & Machesky, M.L., (2013). Fate of estrogen conjugate 17 $\alpha$ -estradiol-3-sulfate in dairy wastewater: Comparison of aerobic and anaerobic degradation and metabolite formation. *Journal of Hazardous Materials*. 258–259, 109–115.

# Bilaga 1

Halter i slam som medelvärde ± standardavvikelse. Ingen korrektion för TS-reduktion medräknad i tabellen.

För förklaring av resp. rubrik, se avsnitt 5.3–5.10.

Substans	Råslam (µg/kg TS)	Spikat slam (µg/kg TS)	Rötat slam (µg/kg TS)	Avvattnat slam (µg/kg TS)	Pastörisering (µg/kg TS)	Term hydrolysy (µg/kg TS)	AOP (µg/kg TS)	Ammoniak (µg/kg TS)	Torrötning (µg/kg TS)	T våtrotning (µg/kg TS)	M våtrotning (µg/kg TS)
Diklofenak	68 ± 16	1432 ± 79	16065 ± 1624	9398 ± 337	1175 ± 43	747 ± 53	1316 ± 122	12156 ± 1458	11405 ± 1148	2082 ± 57	1783 ± 118
Östradiol	<185	779 ± 105	4849 ± 455	4961 ± 366	696 ± 112	<185	650 ± 198	6014 ± 1128	12851 ± 2138	1083 ± 110	1059 ± 76
Etinylostradiol	<147	1676 ± 228	18600 ± 915	21541 ± 1382	2084 ± 83	<147	1656 ± 136	23655 ± 2868	30381 ± 2902	2665 ± 270	2734 ± 173
Ibuprofen	185 ± 4	1309 ± 94	18582 ± 1503	4069 ± 286	1087 ± 110	1014 ± 82	1543 ± 44	3941 ± 602	3905 ± 233	2074 ± 48	1576 ± 95
Karbamazepin	300 ± 243	1312 ± 336	11483 ± 335	10689 ± 233	1203 ± 12	1241 ± 5	691 ± 38	10589 ± 325	10587 ± 239	2320 ± 42	1851 ± 65
Citalopram	183 ± 3	1195 ± 77	14294 ± 246	16099 ± 491	983 ± 38	1414 ± 124	896 ± 5	13757 ± 201	17493 ± 77	1470 ± 32	1775 ± 85
Fluoxetin	19 ± 4	662 ± 55	9653 ± 16	10714 ± 242	501 ± 8	601 ± 65	332 ± 88	9272 ± 111	10784 ± 72	1477 ± 49	1341 ± 33
Metoprolol	151 ± 15	1533 ± 152	20666 ± 1371	13190 ± 584	1076 ± 68	2483 ± 202	611 ± 75	9918 ± 99	13900 ± 47	3156 ± 100	2037 ± 82
Oxazepam	13 ± 2	137 ± 51	7713 ± 504	5355 ± 667	82 ± 31	<4	233 ± 70	1153 ± 754	<4	38 ± 27	37 ± 15
Propranolol	55 ± 9	1582 ± 112	24971 ± 789	27109 ± 1011	1167 ± 30	1810 ± 146	840 ± 47	23990 ± 527	27812 ± 449	2976 ± 100	2593 ± 93
Sertralin	208 ± 17	557 ± 55	9779 ± 58	10949 ± 241	466 ± 6	472 ± 50	343 ± 136	9291 ± 183	11205 ± 169	2331 ± 89	1976 ± 46
Tetracyklin	<8	<8	13 ± 3	31 ± 4	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8
Trimetoprim	23 ± 3	1498 ± 133	19873 ± 1795	7755 ± 601	998 ± 44	1600 ± 124	598 ± 41	5661 ± 92	21 ± 3	<3	<3
Östron <sup>2</sup>	29 ± 7	1493 ± 138	21925 ± 2095	22512 ± 1085	1720 ± 71	1124 ± 111	1109 ± 52	24028 ± 3950	22737 ± 2377	2923 ± 539	3038 ± 240
Furosemid	225 ± 8	300 ± 103	113 ± 7	37 ± 3	435 ± 4	270 ± 47	311 ± 33	58 ± 3	106 ± 0,3	316 ± 27	249 ± 32
Hydroklortiazid	350 ± 40	334 ± 43	75 ± 8	21 ± 2	292 ± 26	4 ± 1	246 ± 30	37 ± 5	65 ± 7	73 ± 14	104 ± 11
Naproxen	235 ± 13	254 ± 22	4 ± 0,2	4 ± 0,4	276 ± 23	298 ± 33	284 ± 26	34 ± 4	8 ± 2	20 ± 1	54 ± 6
Warfarin	2 ± 0,2	2 ± 0,4	1 ± 0,2	<1	2 ± 0,4	<1	2 ± 0,4	<1	<1	4 ± 0,4	3 ± 0,4
Atenolol	39 ± 2	65 ± 3	9 ± 0,2	3 ± 0,3	53 ± 2	68 ± 5	31 ± 7	<3	5 ± 1	76 ± 2	34 ± 2
Amlodipin	42 ± 2	55 ± 3	50 ± 0,7	58 ± 2	42 ± 1	<5	24 ± 8	39 ± 2	32 ± 0,6	58 ± 1	60 ± 4
Koffein	1532 ± 45	2069 ± 46	31 ± 2	38 ± 2	1855 ± 33	2053 ± 31	1450 ± 62	24 ± 1	88 ± 2	<17	24 ± 3
Ketoconazol	441 ± 23	480 ± 27	1457 ± 34	1647 ± 85	546 ± 15	698 ± 87	196 ± 169	1353 ± 54	875 ± 26	1360 ± 52	993 ± 70
Progesteron	<10	<10	33 ± 3	90 ± 10	<10	32 ± 2	<10	79 ± 22	11 ± 0,9	<10	12 ± 0,9
BDE-209	1495 ± 187 <sup>1</sup>	Inga data	Inga data	164 ± 12	1205 ± 394	1427 ± 71	899 ± 23	164 ± 23	154 ± 33	1102 ± 178	1012 ± 669
Klorparaffiner	214 ± 38 <sup>1</sup>	Inga data	Inga data	223 ± 60	298 ± 3	88 ± 43	283 ± 46	222 ± 4	118 ± 52	169 ± 32	± 35

<sup>1</sup> Med råslam avses ospikat slam in till röttkammaren, utom för BDE-209 och klorparaffiner som har mätts i ospikat rötat och avvattnat slam.

<sup>2</sup> Östron spikades inre, men kan ha påverkats av spikningen av östradiol genom ombildning.





Box 14057 • 167 14 Bromma  
Tfn 08 506 002 00  
Fax 08 506 002 10  
svensktvatten@svensktvatten.se  
[www.svensktvatten.se](http://www.svensktvatten.se)