

Läkemedelsrester i Stockholms vattenmiljö

Förekomst, förebyggande åtgärder och rening av avloppsvatten



Cajsa Wahlberg
Berndt Björlenius
Nicklas Paxéus

Förord

Projektet "Läkemedel – förekomst i vattenmiljön, förebyggande åtgärder och möjliga reningsmetoder" har pågått under åren 2005-2009. Medel till projektet har huvudsakligen kommit från Stockholm stads Miljömiljard, varifrån ett bidrag på 14,7 miljoner kronor erhållits.

Projektgruppen har bestått av Cajsa Wahlberg (projektledare), Berndt Björleinius (bitr. projektledare), Bernt Wistrand och Andreas Carlsson, alla Stockholm Vatten, samt Nicklas Paxéus, Gryaab AB. Klas Öster och Åsa Andersson, Stockholm Vatten, har periodvis arbetat i projektet. I styrgruppen har Lars-Gunnar Reinius och Bengt Göran Hellström från Stockholm Vatten deltagit, samt Daniel Hellström, Svenskt Vatten, Peter Hugmark, Käppalaförbundet och tidigare också Anders Finnson, Svenskt Vatten och Gunilla Eitrem från Stockholms stad.

Projektgruppen vill rikta ett stort tack till alla de som på olika sätt varit inblandade och bidragit till projektet. Kemi&Miljö, numera Goodpoint, anlitas för hjälp med urval av läkemedelssubstanser. I det arbetet deltog också en referensgrupp bestående av Åke Wennmalm, Stockholms läns landsting, Anna-Karin Johansson, Läkemedelsverket, Joakim Larsson, Göteborgs universitet och Bo Gunnarsson, Apoteket AB. IVL Svenska Miljöinstitutet har bidragit med litteraturstudier av avancerad reningsteknik samt med uppbyggnad av flera av processerna i Sjöstadsverket. Raydar AB och Zwicky AB har bistått med kunskap och diskussioner om kompletterande reningstekniker.

De ekotoxikologiska studierna har utförts av Joakim Larssons grupp vid Sahlgrenska akademien, Göteborgs universitet, Magnus Breitholtz med medarbetare från Institutionen för tillämpad miljövetenskap (ITM) vid Stockholms universitet samt Leif Norrgren och Stefan Örn vid Statens Lantbruksuniversitet (SLU) i Uppsala.

Tomas Alsberg och Margaretha Adolfsson-Erici, m fl, från ITM har haft i uppdrag att undersöka förekomst av läkemedelsmetaboliter i avloppsvatten, att analysera hormoner i slam och avloppsvatten samt att hjälpa till med statistisk behandling (kemometri) av det stora datamaterialet.

AnalyCen AB, numera Eurofins, i Lidköping, har gjort ett stort arbete med att utveckla analysmetoder och analysera ca 680 prover på vardera upp till 94 olika läkemedelssubstanser.

Joakim Larsson har bidragit till kapitel 1.6 i denna rapport genom att uppdatera den information som hämtats från det avsnitt han skrev om effekter av läkemedelsrester i miljön i Naturvårdsverkets rapport "Avloppsreningsverkens förmåga att ta hand om läkemedelsrester och andra farliga ämnen" från 2008. Lena Flyborg, Lunds Tekniska Högskola, Christer Lännergren, Stockholm Vatten samt Peter Balmér har på olika sätt bidragit till diskussionerna i slutrapporten.

Projektgruppen vill också tacka många arbetskamrater på Stockholm Vatten och Stockholm Vattens dåvarande laboratorium (numera Eurofins) som på olika sätt hjälpt till med provtagningar och analyser, löst praktiska problem på reningsverket samt med stor kunskap bidragit till diskussioner och utvärdering av resultaten. Slutligen vill vi rikta ett tack till Carina Tensmyr Hildinger och Gunilla Eitrem på Miljömiljardens kansli, Stockholm Stad, som hela tiden ställt upp och stöttat projektet.

Innehåll

Sammanfattning	6
Summary	7
1. Introduktion	8
1.1 Bakgrund till projektet.....	8
1.2 Projektets syfte, mål, uppläggning och avgränsningar.....	8
1.3 Samarbete och samordning med andra projekt.....	9
1.4 Lagstiftning.....	10
1.5 Användning av läkemedel och spridning i miljön.....	10
1.6 Effekter i miljön.....	12
1.6.1 Östrogena effekter i miljön.....	12
1.6.2 Andra typer av miljöeffekter.....	13
2. Dagens hantering av läkemedel samt förbättringsmöjligheter	15
2.1 Läkemedelsflödet i Stockholm.....	15
2.1.1 Läkemedelshanteringen inom Stockholms läns landsting.....	15
2.1.2 Läkemedelshanteringen inom Stockholms stad.....	16
2.1.3 Läkemedel i hemmen.....	17
2.1.4 Veterinärmedicin.....	18
2.1.5 Tandvård.....	18
2.1.6 Andra verksamheter som hanterar läkemedel.....	19
2.2 Läkemedelsavfall.....	19
2.3 Rening av delströmmar.....	19
2.4 Förslag till åtgärder.....	20
2.4.1 Exempel på åtgärder inom sjukvården.....	20
2.4.2 Exempel på åtgärder inom veterinärvården.....	21
3. Val av substanser	22
4. Kemisk analys av läkemedelssubstanser	30
4.1 Val av laboratorium.....	30
4.1.1 Läkemedelssubstanser (modersubstanser).....	30
4.1.2 Metaboliter och specialundersökningar.....	30
4.2 Analysmetodik.....	30
4.3 Kvalitetssäkring och analysens osäkerhet.....	32
4.4 Analysjämförelse mellan olika laboratorier - interkalibrering.....	34
4.5 Slam och partikulärt material.....	36
4.6 Diskussion.....	36
5. Vattnets väg genom Stockholm	38
5.1 Råvatten och dricksvatten.....	38
5.1.1 Rening av dricksvatten.....	38
5.1.2 Provtagning av Mälarvatten, råvatten och dricksvatten.....	38
5.1.3 Halter i råvatten och dricksvatten.....	39

5.2	Avloppsvatten	42
5.2.1	Dagens reningsprocesser	42
5.2.2	Reduktion av läkemedelsrester i avloppsreningsverk	44
5.2.3	Reningsprocesserna i Stockholms reningsverk	45
5.2.4	Provtagning av avloppsvatten och slam	45
5.2.5	Halter i inkommande och utgående avloppsvatten	45
5.2.6	Reduktion i reningsverken	49
5.2.7	Massbalanser och reduktionsgrader av läkemedelsrester i de olika reningsstegen	51
5.2.8	Halter i rötat och avvattnat slam	53
5.3	Saltsjön och Stockholms skärgård	56
5.3.1	Provtagning	56
5.3.2	Halter i en gradient ut i Stockholms skärgård	56
5.4	Substansflödesanalyser	58
5.5	Metaboliter av läkemedel	60
6.	Förbättrad reduktion av läkemedelsrester i reningsverk	61
6.1	Möjliga förbättringar genom processoptimering	61
6.2	Kompletterande reningsmetoder	61
6.3	Beskrivning av försökskörningar och utvärderingsmetoder	62
6.3.1	Urval av reningstekniker	62
6.3.2	Anskaffning, installation och intrimning av vald reningsutrustning samt försökskörningar	63
6.3.3	Utvärderingsmetoder	63
6.4	Beskrivning av de biologiska behandlingsmetoderna	66
6.4.1	Aktiv slamprocessen - AS	68
6.4.2	Membranbioreaktor - MBR	68
6.4.3	Biofilm system – MBBR (Moving Bed Bio Reactor)	70
6.4.4	Anaerobt biosteg, linje 4 UASB + aerob biofilmsystem	74
6.4.5	Jämförande försök i Hammarby Sjöstadsverket med rening av avloppsvatten från Henriksdalsinloppet	74
6.4.6	Reduktion över olika reningssteg i Hammarby Sjöstadsverket	76
6.4.7	Jämförelse av aerob kontra anaerob rening	77
6.4.8	Biologiska metoder - Sammanfattning	80
6.5	Beskrivning av de oxiderande behandlingsmetoderna	80
6.5.1	Ozonering - Oxidation av avloppsvatten med ozon	80
6.5.2	UV/väteperoxid - Oxidation med UV-ljus och väteperoxid	86
6.6	Beskrivning av de separerande behandlingsmetoderna	92
6.6.1	Aktivt kol	92
6.6.2	Allmänt om membranfiltrering	95
6.6.3	Nanofiltrering, NF	96
6.6.4	Omvänd osmos, RO	97
6.7	Jämförelser mellan olika reningsmetoder	99
6.7.1	Beskrivning av försöksuppställningarna för parallell processuppföljning	99
6.7.2	Kemiska analyser	101

6.7.3 Mikrobiella analyser	106
6.7.4 Ekotoxikologiska tester	106
6.7.5 Jämförelse av reningsmetoder - Sammanfattning	108
6.8 Ekonomi och effektivitet för olika metoder i avloppsreningsverk	108
6.8.1 Biologisk rening	108
6.8.2 Ozonering	109
6.8.3 UV och väteperoxid	109
6.8.4 Aktivt kol	109
6.8.5 Membranfiltrering	109
6.8.6 Reningsresultat kontra driftkostnader	109
6.8.7 Skattning av totalkostnad för läkemedelsrening	110
6.9 Sammanfattande utvärdering av kompletterande reningsmetoder	112
6.9.1 Slutsatser för de kompletterande reningsmetoderna	114
7. Slutdiskussion	115
7.1 Sammanfattning och slutsatser	115
7.2 Behov av fortsatta åtgärder	116
8. Referenser	118
Förteckning över projektets delrapporter och publikationer	124
Tabellbilaga	127
A) Kemisk-fysikaliska parametrar för läkemedel	127
B) Försåld mängd läkemedel år 2004 i Stockholm Vattens upptagningsområde	130
C) Detektionsgränser i dricks- och ytvatten samt inkommande och utgående avloppsvatten	132
D) Halter av läkemedel i inkommande och utgående avloppsvatten samt reduktionsgrader vid Henriksdal och Bromma reningsverk	135
E) 46 ämnen som använts till utvärdering av kompletterande reningsprocesser	137
F) Halter och mängder av läkemedel i rötat avloppsslam samt mängder i inkommande avloppsvatten i Henriksdal	138
G) Halter av läkemedel i en gradient från Stockholms innerstad ut i skärgården	140

Sammanfattning

Stockholm Vatten har med medel från Miljömiljarden, Stockholms stad, under fyra år genomfört projektet Läkemedel – förekomst i vattenmiljön, förebyggande åtgärder och möjliga reningsmetoder. Syftet har varit att undersöka möjligheterna att minska onödig tillförsel av läkemedel till avloppsnätet, att kartlägga halterna i utsläppen från reningsverken, i recipienten, och i dricksvatten, att ta reda på hur läkemedelsrester avskiljs eller bryts ned i de olika reningsstegen i dagens reningsverk samt att genom försök med kompletterande reningstekniker testa om reningen av läkemedelsrester kan förbättras.

Ordination av livsstilsförändringar och s k läkemedelsgenomgångar i syfte att se över patientens totala läkemedelskonsumtion är exempel på åtgärder som kan minska samhällets förbrukning av läkemedel och samtidigt förbättra patientens hälsa. Informationsinsatser till allmänheten om att lämna tillbaka överblivna läkemedel till apoteken samt att införa rutiner för hantering av kasserade läkemedel inom sjukvård och omsorg minskar risken att oanvända läkemedel hamnar i avloppet. Systemet med miljöklassificerade läkemedel i www.fass.se bidrar till att läkarna kan förskriva läkemedel som är bättre ur miljösynpunkt.

Över 90 läkemedel valdes ut för att studeras inom projektet baserat på försäljningsvolym i Stockholm, terapeutisk verkan, kemisk-fysikaliska egenskaper och möjlighet till utveckling av analysmetodik. Av dessa detekterades 78 läkemedel i inkommande vatten till reningsverken med halter från några få nanogram till flera mikrogram per liter. Det visade sig att det för vissa läkemedel är viktigt att inkludera partiklar vid analys av inkommande avloppsvatten för att inte underskatta halterna. Nästan alla läkemedel som kunde mätas i inkommande vatten var också detekterade i renat avloppsvatten, men i lägre koncentrationer. I recipienten kunde läkemedlen följas med minskande halter utmed den ström som det reade avloppet följer ut i skärgården. I den yttersta mätpunkten, ca 60 km från utsläppen, var de flesta läkemedlen under detektionsgränsen. I dricksvatten hittades spår av 12 ämnen. I rötslam återfanns 3 av 87 analyserade läkemedel i halter över 1 ng/kg TS.

Av de kompletterande reningstekniker som undersöktes inom projektet fungerade filtrering genom aktivt kol, oxidation med ozon samt omvänd osmos bäst. Upp till 95 % ytterligare reduktion kunde uppnås på utgående avloppsvatten från den ordinarie reningsprocessen. Andra tekniker som testades var UV- ljus kombinerat med väteperoxid, ett kompletterande biofilter samt nanofiltrering. Dessutom har försök gjorts med att byta ut det ordinarie biosteget mot en membranbioreaktor. För att kontrollera att inga toxiska reaktionsprodukter uppstod med de olika teknikerna har omfattande ekotoxikologiska tester gjorts på avloppsvatten behandlade med de metoder som bedömdes vara mest ekonomiskt rimliga. En sammanvägd bedömning visade att de bästa teknikerna ur ett ekotoxikologiskt perspektiv är aktivt kol eller ozonering, men ozondosen bör inte överstiga 5 g/m³.

En uppskattning visar att för hela Sverige skulle kostnaden för vatten och avlopp öka med 1,2-5,7 miljarder kronor per år om kompletterande rening skulle införas. Det innebär en ökning av den genomsnittliga VA-taxan med 10-40 %, beroende på storleken på reningsverket.

Kunskapen om effekter hos akvatiska organismer av läkemedelsrester är fortfarande bristfällig men flera forskningsprojekt pågår för att höja kunskapsnivån och inom några år bör det finnas bättre underlag för att bedöma om ytterligare rening av kommunala avlopp behövs. Innan ett beslut tas måste de positiva miljöeffekterna av avancerad reningsteknik också vägas mot ökad energi- och resursförbrukning.

Summary

Stockholm Water Company has been running the four year project "Pharmaceuticals - Presence and effects in the aquatic environment, preventive measures and possible treatment methods" funded by Miljömiljarden, City of Stockholm. The project had a number of aims, namely to find methods and tools preventing the unnecessary discharge of pharmaceuticals into the sewer systems; to map the concentrations of pharmaceuticals in effluents from the waste water treatment plants (WWTPs), in the receiving waters and in the drinking water; to find out how pharmaceutical substances are reduced and degraded in the operating WWTPs and, finally, to study the possibility to further reduce pharmaceuticals in waste waters by new advanced techniques.

Prescribing a change in life style or, when possible, reducing the patient's total use of pharmaceuticals are some measures that lower the consumption of pharmaceuticals and at the same time are of benefit for the patient's health. Campaigns to inform the general public to return unused medicines to the pharmacies and establishing routines in hospitals and health care institutions on how to handle left-over pharmaceuticals will reduce the amount of pharmaceuticals that are discharged into the sewer. The system with environmental classification of pharmaceuticals in www.fass.se can help the physicians to choose pharmaceuticals with a better environmental performance.

More than 90 pharmaceuticals were selected to be studied within the project, based on sales volumes, mode of therapeutic actions, physical/chemical properties and the availability of chemical analytical methods. Of these, 78 were detected in the influents to the WWTPs with concentrations from a few nanograms to several micrograms per litre. It was noticed that for some pharmaceuticals it is important to include particulate matter in the chemical analysis of WWTP influents in order not to underestimate the concentrations. Almost all the pharmaceuticals present in the influents were also found in the effluents but at lower levels. In the receiving waters the pharmaceuticals were traced in consecutively lower levels in the current the effluents take through the Stockholm archipelago. At the most remote sampling point, 60 km from the discharge of the Stockholm WWTPs, the majority of the pharmaceuticals were under the detection level. In drinking water traces of 12 substances were found. In digested sludge, 3 out of 87 analysed pharmaceuticals were detected at levels above 1 mg/kg D.M.

Among the studied supplementary treatment methods, activated carbon, ozonation and reversed osmosis were the most promising. Roughly 95 % additional removal was achieved in waste water already treated in the ordinary process. Other tested techniques included additional biofilter, nanofiltration and UV-light combined with hydrogen peroxide. Furthermore, a membrane bioreactor was assessed as an alternative to the ordinary biological step. To ensure that additional toxicity would not be introduced, an extensive ecotoxicological testing was performed of the waste water treated by the techniques that were considered economically feasible. A balanced assessment was then made that showed that the best techniques from an environmental point of view were activated carbon or ozonation, but the ozone dose should not exceed 5 g/m³.

An estimation of the cost shows that the over all cost for water and sewerage would increase by 1.2-5.7 billion SEK (€120-570 million) per year, depending of the size of the WWTP, if additional treatment were introduced in Sweden.

Several research projects are presently studying the effects of pharmaceuticals in aquatic organisms and in a few years from now there will be a better understanding of which substances are the most problematic ones. Before a decision is taken about installing new complementary treatment in the WWTPs, the positive environmental effects must be balanced against an increased consumption of energy and resources.

1. Introduktion

1.1 Bakgrund till projektet

Läkemedelsrester i vattenmiljön har under de senaste åren diskuterats livligt. Massmedia har larmat om förekomst av läkemedel i dricksvatten och om hormonstörande föreningar som gjort hanfiskar till honfiskar. Flera EU-projekt har tagit upp ämnet, t ex Rempharmawater, Poseidon och Knappe. Här i Sverige gjorde Läkemedelsverket en utredning av miljöeffekter av läkemedel som bl a visade att information om miljöeffekter saknas för många aktiva substanser och att mer forskning behövs (Läkemedelsverket, 2004) och Naturvårdsverket redovisade några år senare ett regeringsuppdrag i rapporten "Avloppsverkens förmåga att ta hand om läkemedelsrester och andra farliga ämnen" (Naturvårdsverket, 2008). Att läkemedelsrester förekommer i både inkommande och utgående avloppsvatten i svenska reningsverk och även i recipienter har visats tidigare, bl a av Paxéus m fl (2004) och i undersökningar utförda av Stockholms läns landsting och Stockholm Vatten (opublicerade data).

Stockholm Vatten har tillsammans med andra kommunala reningsverk ett ansvar att öka kunskapen om vilka läkemedel som finns i avloppsvatten och slam och hur läkemedelsrester kan brytas ned och avlägsnas i de befintliga reningsverkens processer. Om det visar sig att läkemedel utgör en risk för vattenlevande organismer kan ytterligare åtgärder krävas för att förhindra onödigt tillförsel av läkemedel till avloppsnätet och ny kompletterande reningsteknik kan behöva införas i de kommunala reningsverken. Kunskap om förebyggande åtgärder och ny teknik behöver byggas upp både för Stockholm Vattens del och för hela VA-branschen. Stockholm Vatten producerar också dricksvatten åt stockholmarna. Därför är det också viktigt med fakta om förekomst av läkemedelsrester i vattentäkterna och i dricksvattnet.

Det nationella miljö kvalitetsmålet Giftfri Miljö anger att miljön ska vara fri från farliga ämnen senast år 2020 och kommer enligt Kemikalieinspektionen att vara svårt att uppnå inom den utsatta tiden (Miljömålsportalen, 2009). Stockholms stads Miljöprogram säger bl a att föroreningar till yt- och grundvatten ska minska och att näringen i avloppsslam ska tas tillvara bättre, vilket kräver att tillförseln av miljöstörande ämnen behöver minskas, samt att kunskaper om farliga ämnens effekter på människa och miljö måste öka (Stockholms Miljöprogram, 2003). Även i det regionala miljöprogrammet som togs fram av Länsstyrelsen, Stockholms läns landsting och Kommunförbundet Stockholms län (KSL) finns flera åtgärder som syftar till att minska tillförseln av läkemedel till avloppet (Åtgärder för en bättre miljö!, 2005).

1.2 Projektets syfte, mål, uppläggning och avgränsningar

Ovanstående var bakgrunden till att Stockholm Vattens projekt "Läkemedel - förekomst i vattenmiljön, förebyggande åtgärder och möjliga reningsmetoder" startades år 2005. Projektets övergripande syfte har varit att öka kunskapen så att utsläppen till vattenmiljön av svårnedbrytbara, bioackumulerbara och giftiga läkemedel kan minska för att skydda de akvatiska ekosystemen och säkerställa en bra råvattenkvalitet. De ursprungliga målen för projektet var formulerade enligt följande. Ökad kunskap om:

1. Hur vi kan begränsa tillförseln av läkemedel till avloppsnätet.
2. Vilka och hur stora mängder läkemedelsrester som kommer in till våra reningsverk respektive släpps ut i recipienten.
3. Vilka och hur mycket av olika läkemedel som hamnar i slammet.
4. Hur de aktiva substanserna/metaboliterna beter sig i olika reningsprocesser (bionedbrytning, oxidation, adsorption etc.).

5. I vilka typer av reningsprocesser läkemedel kan avlägsnas ur avloppsvatten på ett långsiktigt hållbart sätt.
6. Vilka läkemedel eller metaboliter som kan detekteras i vår råvattentäkt och i dricksvattnet och i vilka koncentrationer.
7. Nedbrytbarhet och effekter av läkemedel i den akvatiska miljön.

Tanken med projektet var att undersöka läkemedelssubstansers nedbrytbarhet i olika avloppsreningsprocesser, både befintliga och nya avancerade, hur stora mängder av olika aktiva substanser och metaboliter som följer med det renade avloppsvattnet ut i recipienten och hur mycket som fastnar i slammet. Mälarens råvatten och det färdiga dricksvattnet skulle också analyseras. En del av projektet har ägnats åt att undersöka vilka åtgärder som är möjliga att vidta för att förhindra att läkemedel når avloppet. Flera delstudier har belyst huruvida nya toxiska effekter kan uppstå med avancerad reningsmetodik eftersom det tidigare är visat att toxiska nedbrytningsprodukter kan bildas vid olika oxidationsprocesser (Petala m fl, 2008; Stalter m fl, 2010). Substansflödesanalyser har också ingått i projektet, där förskrivna polymerer av läkemedlen jämförts med de uppmätta flödena in till reningsverken från hushåll, sjukhus, och dricksvatten och med de utgående strömmarna slam och renat avloppsvatten.

Projektet har i första hand handlat om aktiva substanser i humanläkemedel. Miljöförvaltningen drev tidigare tillsammans med Stockholm Vatten miljömiljardsprojektet "Nya gifternya verktyg" där andra typer av miljöstörande ämnen togs upp (Bergbäck och Jonsson, 2009). Uppkomst eller spridning av antibiotikaresistens har inte undersökts inom projektet. Illegala droger eller dopingpreparat har heller inte ingått. Läkemedel specifikt avsedda för djur har inte studerats på annat sätt än att några få aktiva substanser kommit med "på köpet" i analyserna samt att de i någon mån belysts när det gäller åtgärder vid källan. Inte heller påverkan på miljön från spridning av slam innehållande läkemedelssubstanser har studerats.

1.3 Samarbete och samordning med andra projekt

Projektet har avgränsats mot andra forskningsinsatser som görs om läkemedel i miljön. Ett stort svenskt forskningsprogram, MistraPharma, startade under 2008. Det kommer att pågå i fyra år med möjlighet till förlängning. En stor del av programmet handlar om att studera läkemedels effekter på akvatiska organismer, men man kommer även att undersöka nya reningstekniker (Mistrapharma, 2009). Stockholm Vatten är representerat i referensgruppen till programmet. Eftersom MistraPharma undersöker effekter av specifika läkemedel i den akvatiska miljön har vi valt att inte ta upp detta alls i vårt projekt, även om det fanns med i den ursprungliga projektplanen.

Mälarens vattenvårdsförbund har deltagit i en undersökning av avloppsvatten från reningsverk vid Vätern, Vättern och Mälaren vars resultat vi tagit del av. Stockholms läns landsting (Sll) bekostar årligen analyser av läkemedel i avlopps-, recipient- och dricksvatten och flera andra landsting har bl a analyserat sjukhusavloppsvatten. Resultaten fram till och med år 2005 sammanställdes av Sll i en databas som vi använt oss av för att göra beräkningar av flöden i miljön (Wennmalm, 2007). SYVAB (Himmerfjärdsverket) har i samarbete med KTH undersökt membranfilterteknikens applicerbarhet på läkemedelssubstanser i renat avloppsvatten (Dlugolecka, 2007).

Internationellt sett har vi haft kontakter med bl a VA-sektorn i Tyskland, som ligger långt framme när det gäller avancerad reningsteknik. Projektet har presenterats på flera internationella konferenser både muntligt och i form av poster, se Förteckning över projektets delrapporter och publikationer.

1.4 Lagstiftning

Innan ett läkemedel får sättas ut på marknaden måste det godkännas. Läkemedelslagstiftningen är harmoniserad inom EU och bygger på Europaparlamentets och rådets förordning om inrättande av gemenskapsförfaranden för godkännande av och tillsyn över humanläkemedel och veterinärmedicinska läkemedel samt om inrättande av en europeisk läkemedelsmyndighet (EG nr 726/2004) samt direktiven om humanläkemedel (2001/83/EG) respektive veterinärläkemedel (2001/82/EG). Till de båda direktiven finns riktlinjer utfärdade av det europeiska läkemedelsverket EMEA (European Medicines Agency) som en hjälp för hur direktiven ska tolkas. Inför ett godkännande av ett nytt humanläkemedel krävs en miljöriskbedömning som innefattar olika faser där läkemedlets egenskaper samt användning tas i beaktande. Om koncentrationen i vattenmiljön beräknas bli större än 0,01 µg/L, eller om negativa effekter i miljön kan befaras vid lägre koncentrationer, görs en mer omfattande utvärdering av läkemedlets fysikalisk-kemiska egenskaper, fördelning i miljön samt effekter på olika organismer. För humanläkemedel utgör miljöpåverkan inte i dag något kriterium för att avstå godkännande. Gamla läkemedel som redan finns på marknaden har inte några krav på miljöbedömningar.

För veterinärläkemedel finns motsvarande krav på miljöriskbedömningar som för humanläkemedel, med den stora skillnaden att produkten kan nekas godkännande om miljöeffekterna anses vara för stora när det slutliga förhållandet mellan risk och nytta bedöms. I ett regeringsuppdrag från 2009, där en kartläggning av möjligheterna att skärpa miljökraven också vid tillverkning av läkemedel har gjorts, föreslår Läkemedelsverket att regeringen ska arbeta för att nuvarande läkemedelsdirektiv revideras och att den riskbedömning som idag görs ska inkluderas i risk/nytta värderingen även för humanläkemedel (Läkemedelsverket, 2009).

1.5 Användning av läkemedel och spridning i miljön

I Sverige används över 1 000 aktiva substanser i cirka 7 600 olika läkemedel. Förutom de aktiva ämnena ingår olika typer av hjälpämnen så som fyllnadsmedel, färg-, smak- och konserveringsmedel. Den största delen av hjälpämnena utgörs av mer eller mindre harmlösa ämnen som socker, vatten, cellulosa och glycerol (Läkemedelsverket, 2004).

Läkemedel delas in i olika ATC-koder (Anatomical Therapeutic Chemical classification system) beroende på vilken verkan de har. Grupp C (hjärt-kärlmedel), grupp A (medel för matsmältning och ämnesomsättning) och grupp N (läkemedel vid sjukdomar i nervsystemet) är de största grupperna (Apoteket AB, 2005).

Apoteket för statistik över försålda mängder av olika preparat i kronor och i DDD (Definerad Daglig Dygnsdos) som är den normala dosen vid läkemedlets intag. Ofta motsvarar DDD vad som står på förpackningen som "rekommenderad dos". Vissa läkemedel, till exempel salvor, infusionsvätskor och djurläkemedel kan dock sakna DDD. År 2008 såldes ca 5,7 miljarder DDD vilket är en ökning med 4,2 % jämfört med 2007. Statistiken visar att den sammanlagda försäljningen uppgick till över 34 miljarder kronor. (Socialstyrelsen 2009). Mellan åren 1980 och 2001 ökade försäljningen med 95 % räknat som antal DDD (Läkemedelsverket, 2004).

Distribution och försäljning har fram till i dag skett via Apoteket AB som också har haft hand om den huvudsakliga avfallshanteringen. Nu sker en avreglering som innebär att flera andra aktörer börjar sälja läkemedel i landet. Den allra största delen av humanläkemedlen används inom öppenvården, bara knappt 3 % till slutenvården (Castensson, 2010). Till djursjukvården går bara omkring 2 % av alla läkemedel, räknat som antal förpackningar, (Apoteket, 2005).

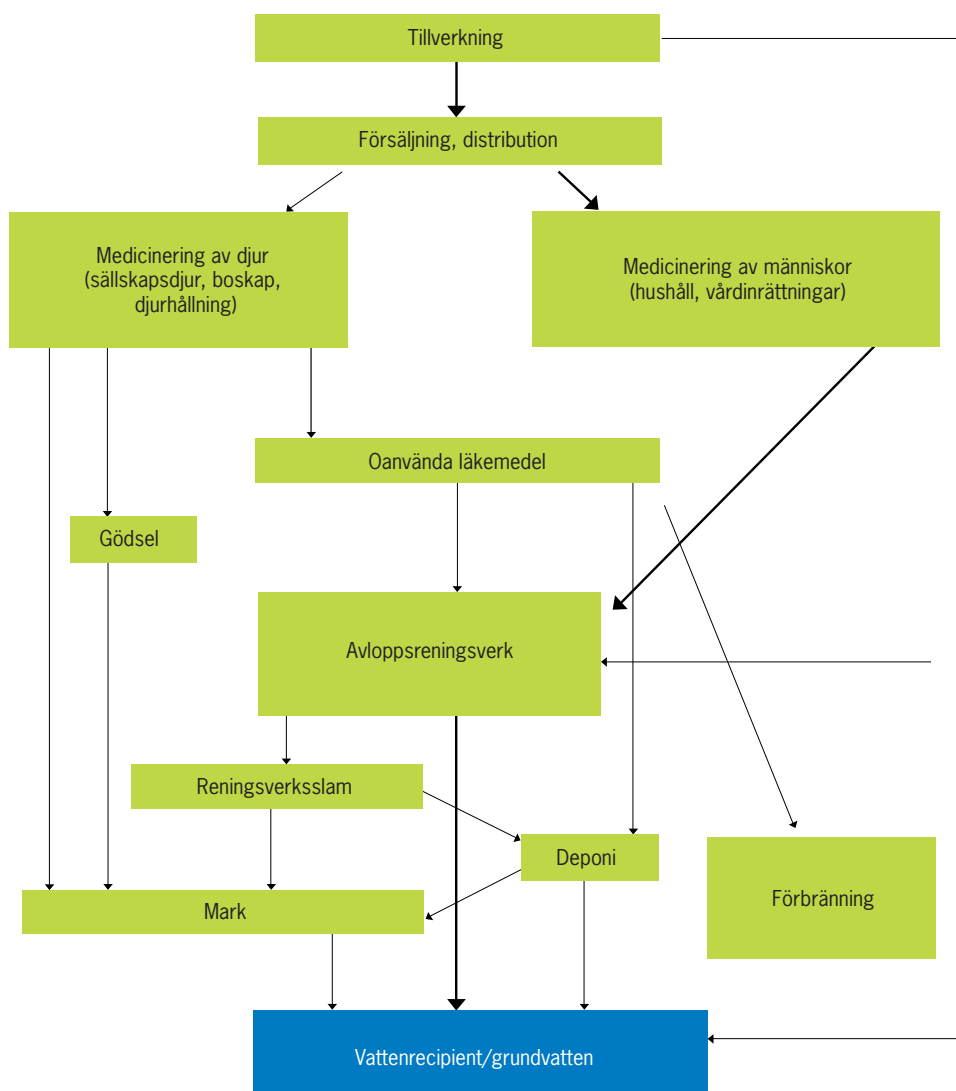
I figur 1:1 visas en förenklad bild av läkemedelsflödet ut i miljön. Det dominerande flödet sker i användningsfasen via medicinering av oss människor vidare till avloppsreningsverken och slutligen till vattenrecipienten (markerat med fet pil i figuren). En viss del hamnar också i slammet som uppkommer i reningsverken. Läkemedelssubstanserna når avloppsvattnet genom att de utsöndras via urin eller till en mindre del via fekalier. De lämnar kroppen delvis

opåverkade och delvis som vattenlösliga komplex eller metaboliter.

Vissa komplex kan spräckas när de når avloppsvattnet varvid den aktiva modersubstansen återbildas. Läkemedelssubstanserna är ofta svårnedbrytbara för att kunna stå emot den sura miljön i magsäcken och mikrofloran i tarmkanalen och bryts därför inte heller ned lätt i reningsverkens processer.

Överblivna läkemedel kan nå vattenmiljön om de hålls i avloppet i stället för att lämnas in på apoteken eller omhändertas på annat sätt. Även användningen inom djursjukvården utgör en spridningsväg ut i miljön även om den är relativt liten i Sverige.

I tillverkningskedet är flödet ut i miljön troligen mycket liten i Sverige. Allt fler läkemedelsföretag inom EU flyttar sin produktion av aktiva substanser till fabriker i t ex Indien och Kina. Larsson m fl (2009) visade nyligen att i Hyderabad i Indien där ett 90-tal läkemedelsfabriker ligger samlade släpptes enorma mängder av bl a svårnedbrytbar antibiotika ut. Halterna av ciprofloxacin var omkring 30 mg/L vilket är högre än den terapeutiska dosen i blodplasma hos människa. Utsläppen har visats vara toxiska för flera akvatiska organismer (Carlsson m fl 2009), men ett ännu större problem är troligen den stora risken för uppkomst av multiresistenta bakterier.



Figur 1:1. Förenklad bild av läkemedelssubstansers flöde i samhället (modifierad figur, Läkemedelsverket 2004)

1.6 Effekter i miljön

De aktiva substanserna i läkemedel är framtagna av läkemedelsindustrin för att de har en terapeutisk effekt och kan därför även påverka vattenlevande organismer vars enzymer, hormoner och receptorer ofta påminner om människans (Gunnarsson m fl, 2008). Fortfarande vet man dock väldigt lite om läkemedels påverkan på den akvatiska miljön. De tester som traditionellt gjorts på läkemedel har främst varit samma sorts tester av akut toxicitet som brukar användas på vanliga industrikemikalier. Men läkemedel är sällan akut toxiska och kräver en helt annan typ av metodik. Läkemedel är, till skillnad från andra kemikalier som används i industriella processer eller produkter, designade för att ha en biologisk effekt och verkar genom specifika interaktioner med olika mål molekyler (t ex enzymer, hormoner). Bl a fisk har många receptorer och enzymer som liknar människans vilket ökar risken för specifika negativa effekter (Gunnarsson m fl, 2008). Varje läkemedel kan alltså ha sin särskilda miljöpåverkan

1.6.1 Östrogena effekter i miljön

De första negativa miljöeffekter som delvis kan tillskrivas läkemedel upptäcktes i engelska floder av sportfiskare i början på 1990-talet. De fick upp nästan bara honfiskar och många fiskar visade sig vara tvekönade. Först trodde man att orsaken framför allt var utsläpp av industrikemikalier med östrogena effekter, som t ex nonylfenol, ftalater och bisfenol A. Flera vetenskapliga studier inleddes som bl a visade att unga hanfiskar som hölls i burar nedströms utsläppen från engelska reningsverk började producera vitellogenin, ett protein som normalt bara ska finnas hos fertila honor (Purdom m fl 1994). Det skulle dröja flera år innan man upptäckte att effekterna kunde kopplas till det renade avloppsvattnets innehåll av naturliga östrogena från människa och av syntetiskt östrogen, s k 17α -etinylestradiol, från p-piller (Routledge m fl, 1998; Larsson m fl, 1999). I England ligger reningsverken tätt och en stor andel av flodernas vatten kan bestå av renat avloppsvatten. I Sverige, där utspädningen oftast är mycket större, har ännu inga östrogena effekter observerats ute i vattenmiljön. Men vid försök med exponering av fisk i renat avloppsvatten har vitellogeninproduktion konstaterats (Svensson m fl, 2000; Adolfsson-Erici m fl, 2005; Gunnarsson m fl, 2009). Och i några undersökningar där fisk hållits i burar i mindre vattendrag nedströms reningsverk har liknande effekter uppstått hos den exponerade fisken (Larsson m fl, 1999).

Etinylestradiol har visat sig vara både mer svårnedbrytbart och mer potent än de naturliga östrogenerna. Flera studier har visat att det krävs mindre än en tiondel så mycket etinylestradiol för att få samma effekt som med naturligt östrogen och att koncentrationer under 1 ng/L räcker för att påverka flera olika östrogenstyrda proteiner redan efter några dagars exponering (Thorpe m fl, 2003).

I Kanada gjordes ett försök där etinylestradiol tillsattes en liten experimentsjö under åren 2001-2003 i koncentrationer som uppgick till 5-6 ng/L. Effekterna blev något olika för olika fiskarter, beroende på hur lång livscykel de hade. Populationen av "fathead minnow" (*Pimephales promelas*) vars livscykel bara är två år, kollapsade nästan helt efter bara två år medan arter som lever längre och hinner leka flera gånger klarade sig något bättre. Men alla arter hade förhöjda vitellogeninhalter och uppvisade andra tecken på östrogena effekter som t ex försenad eggutveckling hos honorna och förändring av könsorganen hos hannarna (Kidd m fl, 2007). Effekter på könsutveckling och minskad reproduktion kunde även ses hos groddjur i samma studie (Park & Kidd, 2005).

Även Petterson och Berg (2007) rapporterar att etinylestradiol kan ha effekt på groddjur. Alla grodyngel som fick simma i vatten med drygt 2 ng/L etinylestradiol utvecklade äggstockar istället för det normala som är att hälften blir honor och hälften hanar. Detta gällde för både vanlig groda (*Rana temporaria*) och afrikansk klogroda (*Xenopus tropicalis*). Det är under yngelstadiet som reproduktionsorganen börjar utvecklas hos grodor, en process som styrs av hormonsystemet.

1.6.2 Andra typer av miljöeffekter

En annan typ av läkemedel som också har visat sig ha effekter i miljön är diklofenak, det aktiva ämnet i bl a Voltaren. Ämnet är orsaken till att flera arter av gamfåglar i Indien och Pakistan nu är utrotningshotade. Gamarna får i sig diklofenak genom att äta kadaver av boskap som varit behandlade med diklofenak. Gamarna tål inte diklofenak utan får njursvikt och gikt vilket så småningom leder till döden (Oaks m fl, 2004).

Antibiotika i miljön riskerar att inte bara påverka ekosystemen, de kan också bidra till att multiresistenta bakterier utvecklas och sprids. I Indien (Larsson m fl, 2007; Fick m fl, 2009) och Kina (Li m fl, 2008) har man funnit mycket höga halter av antibiotika i floder som kontaminerats med läkemedelsindustriavlopp. Dessa koncentrationer ligger många tiopotenser över vad som är giftigt för många vattenlevande organismer, och att antibiotika orsakar miljöeffekter här står utom allt tvivel. Man har dock inte lyckats visa att de (betydligt lägre) koncentrationer av antibiotika man vanligen finner i renat kommunalt avloppsvatten från svenska reningsverk påverkar miljön.

Ett annat exempel är ivermectin, ett avmaskningsmedel som bland annat ges till boskap. Läkemedlet följer med avföringen och dödar många av de insekter och andra småkryp som brukar leva i dyngan (Jensen m fl, 2003).

I ovanstående fall har man kunnat härleda effekter i fält på ett otvetydigt sätt till exponering av läkemedel. Men det finns också en rad exempel på laboratorietester där man sett negativa effekter i koncentrationer som är relevanta för den yttre miljön. Zeilinger m fl (2009) visade till exempel helt nyligen att levonorgestrel, en progesteron-liknande substans som finns i bland annat vissa p-piller, hade en stor negativ effekt på fortplantningsframgången hos fisk redan vid 0,8 ng/L, den lägsta koncentrationen som testades i försöket. Detta visar att levonorgestrel t o m är mer potent än vad etinylestradiol är. Alldeles nyligen visade Fick m fl (2010) att regnbåge som exponerats för utgående avloppsvatten vid reningsverken i Stockholm och Umeå uppvisade halter av levonorgestrel i blodplasman som översteg den humana terapeutiska dosen och i ett av reningsverken var halten i avloppsvattnet mätbar och omkring 1 ng/L. Denna koncentration skulle således vara tillräcklig för att hämma fortplantningen hos fisk, en ekologiskt mycket relevant effekt. Det finns en rad andra läkemedel som verkar via samma receptor som levenorgestrel, och det är sannolikt att dessa kan samverka.

Nyligen fann man också i laboratorieförsök att ivermectin är giftigt för vattenlevande kräddjur vid så låga koncentrationer som 0,001 ng/L (Garric m fl, 2007). Hur höga halterna är i vattendrag är dock inte känt.

Triebskorn m fl (2004 och 2007) rapporterade att diklofenak, karbamazepin och metoprolol kan orsaka cellförändringar i flera organ i regnbåge i koncentrationer ned till 1000 ng/L. I Vienos sammanställning av läkemedel i ytvatten framgår att halten karbamazepin varierar mellan <1 och flera tusen ng/L i prover från USA och Tyskland och halten diklofenak varierar mellan <2 till några hundra ng/L (Vieno, 2007).

De Lange m fl (2006) rapporterade att simaktiviteten hos märkräffa påverkades vid en så låg koncentration som 10 ng/l av fluoxetin och ibuprofen var och en för sig. Både fluoxetin (Brooks m fl, 2005) och ibuprofen (Brown m fl, 2007) kan biokoncentrera i vattenlevande organismer. Dock saknas tydliga dos-respons-samband i De Langes studie, och givet den kunskap som finns om såväl biokoncentration och mekanismer för dessa läkemedels verkan är det inte uppenbart hur så låga koncentrationer som 10 ng/L kan ge effekter på märkräffor. För att dra slutsatser bör man därför invänta en upprepning av dessa studier. Det är viktigt att komma ihåg att enstaka rapporter kan vara missledande. T ex rapporterades nedsatt äggproduktion i fisk av propranolol vid en koncentration om 500 ng/L i en studie från 2002 (Huggett m fl, 2002). Tydligt dos-repons-samband saknades, och senare studier har inte kunnat finna effekter på fortplantning förrän vid långt högre koncentrationer.

Man bör reflektera över att, utöver vår kunskap kring etinylestradiol från 90-talet, så grundas de mesta erfarenheterna kring läkemedels miljöeffekter på forskning publicerad de senaste tre-fyra åren. Man kan därför förvänta sig en ganska snabbt ökande kunskap under de kommande åren.

2. Dagens hantering av läkemedel samt förbättringsmöjligheter

En förorening som förekommer koncentrerat är lättare att åtgärda än en som sprids i en stor volym eller över en stor yta. Oftast är det därför bättre att stoppa föroreningarna innan de har hunnit blandas med annat avloppsvatten. Med uttrycket "Åtgärder vid källan" menas olika insatser som görs uppströms för att förhindra oönskade ämnen att nå avloppet. I ett separat delprojekt har möjligheterna till sådant uppströmsarbete vad gäller läkemedel undersökts och resultatet utmynnade i rapporten "Åtgärder vid källan. Hantering av läkemedel inom Stockholm Vattens upptagningsområde – lägesbeskrivning och förslag till åtgärder". I detta kapitel sammanfattas resultaten från delprojektet.

Hantering av läkemedel i samhället är komplex. I varje hanteringsled finns alltid en risk för att läkemedelssubstanser sprids till omgivande miljö. Lite förenklat kan sägas att det uppstår en risk för spridning vid utveckling och vid tillverkning av läkemedel, i distributionsledet, i försäljningsledet samt i användningsfasen.

2.1 Läkemedelsflödet i Stockholm

Figur 1:1 visar en förenklad bild av läkemedels spridningsvägar ut i miljön. Inom Stockholm Vattens verksamhetsområde är forskning och utveckling inom läkemedelsområdet relativt begränsad medan tre företag har tillstånd för läkemedelstillverkning. Miljöpåverkan härifrån bedöms som marginell. Även risken för utläckage av läkemedel från distribution och försäljning av läkemedel måste anses vara minimal. Den informationsinsats som görs av Apoteket AB och de enskilda apoteken idag är viktig för att driva utvecklingen mot en mer miljöanpassad läkemedelsanvändning. Det är därför angeläget att de nya bolagen på den omreglerade apoteksmarknaden förmås att ta ett liknande ansvar.

Det klart dominerande flödet ut i miljön är användningen av humanläkemedel. Den största förbrukningen sker hemma, på arbetsplatser och i offentliga lokaler. På sjukhusen sker användningen under landstingets försorg, inom omsorg och äldreomsorg är det kommunerna som är ansvariga. Men även avfallshanteringen och användningen inom djursjukvården utgör flöden ut i miljön. Här nedan diskuteras dessa flöden lite mer i detalj.

2.1.1 Läkemedelshanteringen inom Stockholms läns landsting

Det finns fyra akutsjukhus inom Stockholm Vattens upptagningsområde (Södersjukhuset, S:t Görans sjukhus, S:t Eriks ögonsjukhus och Karolinska Universitetssjukhuset Huddinge) och drygt 170 vårdcentraler/husläkarmottagningar, mödra- och barnvårdscentraler, psykiatriska öppenvårdsmottagningar m m. Närsjukhusen/närakuten, 14 stycken, utgör ett komplement till vårdcentraler och akutsjukhus. Dessutom finns ett stort antal privatpraktiserande specialistläkare.

Mängden läkemedel som används inom slutenvården utgjorde 2009 knappt 3 % av den totala mängden humanläkemedel som används i samhället (Castenson, 2010). Av de drygt 40 substanser som används mest inom Stockholms läns landsting (Sll) används i medeltal endast 1,5 % i slutenvården (Ek, 2006).

Landstingets val av läkemedel

Inom varje landsting finns läkemedelskommittéer som tar fram rekommendationer till hälso- och sjukvårdspersonalen så att läkemedelsanvändningen blir rationell och tillförlitlig. Som en hjälp åt läkemedelskommittéerna presenteras varje år miljöfarlighetsbedömningar av läkemedel i Sll:s broschyr "Miljöklassificerade läkemedel". I dag har Sll:s arbete vidareutvecklats till en miljöriskbedömning som sker i samarbete med Läkemedelsindustriföreningen

(LIF), Läkemedelsverket, Sveriges kommuner och landsting (SKL) och Apoteket AB. Miljöriskbedömningarna beskriver risken för akut giftighet i vattenmiljön för de olika läkemedlen baserat på deras inneboende egenskaper och aktuella använda mängder och presenteras i www.fass.se, läkemedelsbranschens samlade förteckning över läkemedel. Målet är att alla läkemedel ska vara miljöbedömda till år 2011. Både Sll:s broschyr och miljöinformationen i www.fass.se ger läkarna möjlighet att i vissa fall välja det mest miljöanpassade av två olika läkemedel som har samma terapeutiska effekt.

Sll har också en egen webbplats för information om läkemedel, www.janusinfo.se, som är riktad till läkare och sjukvårdspersonal och som även innehåller en del som beskriver sambandet, läkemedel och miljö. Här finns bl a information om miljöklassade läkemedel. Vid urvalet av läkemedel till Sll:s "Kloka listan" utgör miljöaspekten ett av de kriterier som vägs in i bedömningen.

Dosering

För att underlätta doseringen och minska svinnet av läkemedel används allt oftare s k apodoser, dvs. att man för varje enskild patient beställer några dagars eller en veckas doser färdigförpackade från apoteket. Inom vissa delar av landstinget bedrivs sedan ca 10 år tillbaka avancerad sjukvård i hemmet. Här används s k dosetter (doseringslådor som kan fyllas på för en veckas läkemedelsbehov i taget) eftersom man mycket ofta får göra förändringar i ordinationerna.

När en patient "skrivs in" i hemsjukvården görs oftast en total översyn av patientens förskrivna läkemedel och man tar då bort de läkemedel som är inaktuella eller som ersätts av andra.

Effektivisering av läkemedelsförråden

En relativt ny specialtjänst från Apoteket är att hjälpa olika värdenheter inom kommuner och landsting att sköta läkemedelsförråden så att inte för många preparat hålls i lager, i synnerhet inte sådana som förblir oanvända och så småningom kasseras. Apoteket gjorde 2007 en studie av det udda läkemedelssortimentet (specialläkemedel som inte används så ofta) på tre vårdavdelningar på Södersjukhuset och hittade totalt drygt 720 olika läkemedel. I bassortimentet (läkemedel som används i stora volymer) fanns ca 200 läkemedel. Bara genom att plocka bort dubletter (även tripletter!) i det udda sortimentet skulle man för de tre avdelningarna kunna spara ca 75 000 kr i läkemedelskostnad.

Läkemedelsrester

En arbetsgrupp inom landstinget där både Stockholm Vatten AB och Apoteket AB medverkade har nyligen uppdaterat de övergripande rutinerna för överblivna läkemedel inom Landstingets verksamhetsområde. Arbetet resulterade i en "guide för kassation av läkemedel" som finns på landstingets webbplats om läkemedel, www.janusinfo.se. Hanteringen av flytande läkemedel har tydliggjorts under de senaste åren. Rena näringslösningar kan hållas i avloppet men allt annat som innehåller läkemedel går till förbränning på samma sätt som fast läkemedelsavfall. Cytostatika hanteras separat p g a stränga krav genom arbetsmiljölagstiftningen och kräver en särskild behörighet. Både förpackningar och överblivna läkemedel hanteras som läkemedelsavfall.

Läkemedel från avbrutna behandlingar ute i hemmen tas tillbaka till värdenheten för att skickas till destruktion. Patienternas egna överblivna läkemedel (som är förskrivna av privat läkare) ansvarar inte hemsjukvårdens personal för.

2.1.2 Läkemedelshanteringen inom Stockholms stad

Ansvar för vård och omsorg inom Stockholm är uppdelat på stadens 14 stadsdelsförvaltningar. Den dominerande delen ligger på äldreomsorgen som har olika typer av boende med varierande grad av omsorg, t ex sjukhem, seniorboende, servicehus och gruppboende.

En annan grupp som staden har ansvar för är de funktionshindrade.

Vården bedrivs direkt av Stockholm stad eller av privata företag på uppdrag av staden.

Inga upphandlingar av läkemedel görs. Vid förskrivning av läkemedel följer läkarna istället landstingets upphandlingsavtal. Privata vårdgivare tycks generellt följa kommunernas rutiner. Apodoser används även i den kommunala vården.

Läkemedelsrester

Varje stadsdel har skrivna rutiner för hur läkemedelsrester ska hanteras. Rutinerna skiljer sig åt i detaljeringsgrad och utformning men är lika i den meningen att fast och flytande läkemedelsavfall samlas in och skickas iväg för destruktion.

Läkemedlen i den kommunala vården och omsorgen tillhör oftast vårdtagaren. Hanteringen av läkemedelsrester kan därför ske på olika sätt. När personal på t ex ett service- eller ålderdomshem sköter doseringen har man större kontroll på hanteringen av läkemedelsresterna. Ofta fungerar det så att personalen hjälper patienten att lämna överblivna läkemedel till apoteket (om inte vårdenheten har ett eget serviceavtal med en mottagare av specialavfall). När mer sjukhusliknande vårdformer bedrivs, t ex på sjukhem, har sjukvårdspersonalen oftast full rådighet över läkemedlen.

När kommunen upphandlar en vårdentreprenad bör man ställa tydliga krav på vad en rutin för kassation av läkemedel minst ska uppfylla.

2.1.3 Läkemedel i hemmen

En betydande del av de läkemedelsrester som inte lämnas tillbaka till apoteken förvaras i hemmen för att eventuellt användas senare (Socialstyrelsen, 2006). Personal i äldreomsorgen har berättat att det förekommer att släktingar till personer som avlidit städar upp i lägenheten och därvid kastar stora mängder läkemedel för att snabbt kunna bli av med de praktiska bestyren i en sorgesituation. Med ganska enkla rutiner och informationsinsatser från äldreboenden skulle ett sådant problem kunna avhjälpas. Det är överlag viktigt att äldre personer, som relativt sett använder mycket läkemedel, får hjälp med att lämna in överblivna läkemedel till apoteket oavsett om de flyttat till äldreboenden eller bor kvar i sin gamla bostad.

Återkommande informationskampanjer via annonsering m m är ett sätt att nå ut till allmänheten om vikten att lämna in läkemedelsrester.

År 2004 gjordes en SIFO-undersökning som visade att ca 60 % av Sveriges befolkning fick läkemedel över. Av dessa angav 42 % att de lämnade tillbaka dem till apoteket medan 54 % lät dem stå kvar hemma. 3 % av de tillfrågade angav att de slängde de överblivna medicinerna i soporna. Ungefär hälften av de som sparade överbliven medicin hemma angav att de skulle återlämna dem till apoteket när sista hållbarhetsdatum har gått ut. (Apoteket AB, 2005). I en nyligen publicerad utredning har andelen överblivna läkemedel som återlämnas till apoteket uppskattats till ca tre fjärdedelar (Castensson & Ekedahl, 2010). Det är alltså en ökning sedan 2004. Undersökningarna visar också att fler tycker att det är viktigt att lämna in läkemedlen till apoteket än som faktiskt gör det.

Startförpackningar

En anledning till att läkemedel blir över är att behandlingen avbryts i förtid t ex för att effekten inte blivit den önskade eller att biverkningar uppstått. Med s k startförpackningar skulle en stor del av svinnet kunna undvikas. Startförpackningen är tillräckligt stor för att kunden ska kunna testa läkemedlet. Antalet startförpackningar som säljs är fortfarande ganska blygsam, 2006 såldes 4-5 startförpackningar per 1000 expedierade läkemedel.

Läkemedelsgenomgångar

Många, i synnerhet äldre, patienter äter många olika läkemedel som ofta kan vara förskrivna av olika läkare. Genom att samla en grupp bestående av läkare, apotekare, sjuksköterska och

patient eller patientens kontaktperson eller anhörig och gemensamt gå igenom och ifrågasätta patientens alla läkemedel kan man byta ut vissa och justera doser för andra och ofta också ta bort några. Oftast mår patienten bättre efter en sådan genomgång som också leder till färre återbesök på sjukhus och kortare värdtider (Apoteket, 2009). En sådan åtgärd är positiv för både patienten och miljön.

2.1.4 Veterinärmedicin

Apoteken tillhandahåller förutom humanläkemedel också djurläkemedel. Totalt finns ca 7 600 farmaceutiska produkter att tillgå på apoteken varav 400 är avsedda för djur. Enligt Apotekets försäljningsstatistik såldes 2007 djurläkemedel för 657 Mkr vilket är en ökning med 7,4 % jämfört med 2006. Det motsvarar knappt 2 % av den totala läkemedelsförsäljningen.

Från boskap sprids läkemedelsrester via urin och fekalier på de områden där de betar eller med det gödsel som samlas in under den tid som djuren står inne och som sedan sprids på jordbruksmark. Användningen av antibiotika har varit stor inom djurnäringen men har under senare år minskat betydligt. När det gäller husdjur utsöndras läkemedel där djuren rastas vilket gör att läkemedelssubstanser via dagvatten kan nå reningsverken eller gå direkt ut i recipienten. De kan också nå avloppet via nedspolad kattsand etc.

Vanliga mediciner för behandling av husdjur som hålls i hemmen är antiparasitära läkemedel, t ex behandling mot mask, smärtstillande medel och hormonpreparat. Givetvis finns även här problematiken med överblivna läkemedel som kan hanteras felaktigt genom att de t ex hålls i avloppet eller att substanser sprids från tillverknings- eller distributionsledet.

Naturvårdsverket har under 2006-2007 låtit utföra en screening av hur veterinärmedicin sprids i jordbruksområden (Sternbeck m fl, 2007). Rapportens slutsats är att behandling av kor, hästar och grisar med antibiotika och antiparasitära ämnen inte leder till en allmän miljöpåverkan i Sverige.

Enligt en rapport från Fiskhälsan (2007) var användningen av antibiotika på fiskodlingar för laxartad fisk ca 16 kg 2007. 1990 var användningen drygt 1000 kilo vilket visar en drastisk minskning av användandet.

Läkemedelsrester inom djurvården

Djursjukhusen har liknande insamling av läkemedelsrester som vanliga sjukhus har. Rutiner finns för insamling av fast och flytande avfall. Den största enskilda enheten inom veterinärmedicin i Stockholms stad är Bagarmossens regiondjursjukhus. Här samlas överblivna läkemedel i kartonger/backar och hämtas av en extern transportör. Inom kommunen finns också några större djurkliniker. Flera av dessa använder ett kärl som man kan köpa för några hundralappar på apoteket. När kärlet är fullt lämnas det tillbaka till apoteket. Enskilda privatpraktiserande veterinärer kan också utnyttja denna tjänst eller andra insamlingssystem som erbjuds på marknaden.

2.1.5 Tandvård

Tandvården i länet består dels av ca 100 mottagningar inom folktandvården och dels av ca 1 100 privatpraktiserande tandläkare. I förhållande till sjukvården använder tandvården relativt lite läkemedel. Både den privata och offentliga tandvården har väl etablerade insamlingssystem för specialavfall (stickande och skärande avfall samt fasta och flytande läkemedel). Att vid förskrivning välja det läkemedel som har minst negativ påverkan på miljön bör givetvis även gälla tandläkare.

2.1.6 Andra verksamheter som hanterar läkemedel

Det finns ett flertal laboratorier i länet som hanterar läkemedel. Ett exempel är kliniskt forskningscentrum (KFC) vid Karolinska sjukhuset i Huddinge som har drygt 50 forskningslaboratorier. KFC drivs i samverkan mellan Karolinska Universitetssjukhuset och Karolinska Institutet och ingår i sjukhusets tillstånd. Sjukhusets rutiner för läkemedelsavfall tillämpas av alla som hyr in sig hos KFC. Mängden antibiotika som används i odlingslösningar har minskat mycket under de senaste fem åren på KFC. Idag är halterna låga (< 1 volymprocent) och de totala mängderna små. I sina rutiner begränsar man utsläppen till maximalt 1 liter odlingslösning per dygn. De antibiotika som är vanligast i detta sammanhang är penicillin och streptomycin. Desinfektionsmedlet Virkon (pH 2,4-2,7) hålls i färdig använda cellodlingslösningar för att avdöda bakterier, celler etc samt destruera antibiotika (Hassan, 2008).

KI Science Park hyr ut laboratorier till privata läkemedels/forskningsföretag. Här kan en offentlig insyn vara nödvändig t ex genom kommunernas tillsyn enligt miljöbalken (1998:808).

Karolinska Institutets miljöenhet har utarbetat en manual för laboratorier, "Rekommendationer för behandling av antibiotikaavfall". Här tar man upp olika sätt att denaturera antibiotika innan det hålls ut i avloppet.

De läkemedel som beslagt av polisen och tullmyndigheten i Stockholm transporteras till förbränning. Den årliga mängden beslagtagna läkemedel varierar mycket.

2.2 Läkemedelsavfall

I och med omregleringen apoteken införs ett nytt producentansvar för läkemedel. Producentansvaret innebär att alla apotek, även de nya privata, har ansvar för att ta emot läkemedelsavfall från allmänheten i butikerna och se till att det hanteras på ett miljömässigt godtagbart sätt. Producentansvaret omfattar dock inte läkemedel som ska hanteras som farligt avfall, t ex cytostatika och cytotoxiska läkemedel, och som kommunerna måste ta hand om.

Över 1000 ton överblivna läkemedel lämnades in på apoteken under 2007. Då är även förpackningarna medräknade. Det är en ökning med 12 procent jämfört med 2006 då 913 ton lämnades in. Enligt Socialstyrelsens beräkningar kasseras ca 5 % av alla sålda läkemedel.

Läkemedelsavfall omgärdas av olika krav, t ex att man endast får anlita transportörer som har tillstånd för denna avfallsfraktion och att man upprättar transportdokument som signeras av avsändare och mottagare. Destruktion av läkemedelsavfall sker idag på ett effektivt och säkert sätt. Slutna behållare går från apoteken och olika vårdinrättningar direkt till förbränning utan att blandas med annat avfall innan. Risken för spridning av läkemedelssubstanser från destruktionsledet måste anses som liten.

2.3 Rening av delströmmar

Halterna av olika läkemedelssubstanser är väsentligt högre i sjukhusavlopp jämfört med vanligt hushållsspillvatten. Däremot är den totala mängden läkemedelssubstanser som kommer från sjukhusen betydligt mindre än den som kommer från det övriga samhället (hem och arbetsplatser). I en rapport från Naturvårdsverket belyses detta förhållande i tabell 2:1 för några utvalda substanser. Av substanserna i tabellen förekommer alla, utom terbutalin, som är ett medel mot astma, i högre halter i avloppen från Huddinge sjukhus och Södersjukhuset än i inkommande till reningsverken. Skillnaderna mellan data från Stockholms sjukhus och hela landet kan dels bero på att det statistiska underlaget är relativt litet och dels på att forskrivningen av läkemedel och användningen på sjukhus kan variera mellan olika delar av landet (Naturvårdsverket, 2008).

Tabell 2:1. Uppmätta och beräknade kvoter mellan halter i sjukhusavlopp (HS=Karolinska universitetssjukhuset Huddinge, SÖS=Södersjukhuset) och i samlat avlopp till kommunala avloppsreningsverk (ARV) för ett antal läkemedelssubstanser med stor användning. (modifierad tabell, Naturvårdsverket 2008)

Substans	Kvot för halt Sjukhus/ARV hela landet, analyserat (SII 2007)	Kvot för halt HS/ARV Beräknat (EK 2006)	Kvot för halt SÖS/ARV Beräknat (EK 2006)
Diazepam	38	11	12
Ciprofloxacin	18	7,9	7,5
Sulfametoxazol	12	50	75
Trimetoprim	12	11	10
Terbutalin	7,3	0,7	0,4
Furosemid	5,2	10	8,2
Dextropropoxifen	4,7	22	46
Diklofenak	3,1	7,0	9,9
Paracetamol	2,5	23	22

Vissa cytostatika sägs kunna förstöras om man tillsätter något basiskt ämne men det är ingen metod som tillämpas idag. Det sker inte heller någon uppsamling/behandling av urin från patienter som får intensiv antibiotikabehandling. Det återstår att utreda om uppsamling och särskild hantering av urin med rester av läkemedelssubstanser behövs samt vilken arbetsinsats som i så fall krävs.

2.4 Förslag till åtgärder

Här redovisas några av de åtgärder som beskrivs i rapporten "Åtgärder vid källan". För varje åtgärd listas även några tänkbara aktörer/intressenter som kan anses ha ett ansvar för att åtgärden genomförs. Flera av dessa åtgärder är redan genomförda eller påbörjade på många ställen.

2.4.1 Exempel på åtgärder inom sjukvården

- Prova om möjligt **livsstilsförändringar** före läkemedelsordination. Den ideella organisationen "Läkare för miljön" för fram detta argument som en väg att minska läkemedelsanvändningen. Livsstilsförändringar kan innebära t ex ändrad kosthållning och motion. *Ansvar: Läkare och annan medicinsk personal, myndigheter.*
- Patienter som använder mycket läkemedel bör regelbundet erbjudas en **genomgång** av deras totala medicinering i syfte att ta bort läkemedel som inte längre behövs.
- **Startförpackningar** bör användas i möjligaste mån. Små förpackningar är en fördel om man behöver byta ut läkemedlet pga att patienten inte svarar på medicineringen eller får stora biverkningar. *Ansvar: läkemedelsföretag, uppköpare av läkemedel (landstinget samt förskrivare.*
- **Miljöklassificering** av läkemedel i Sll:s "Miljöklassificerade läkemedel" och på www.fass.se. Klassificeringen tydliggör på ett förenklat sätt vilka läkemedel som har störst negativ påverkan på miljön. *Ansvar: Sll, enskilda förskrivare, LIF, läkemedelsföretag, Läkemedelsverket, Apoteket AB.*

- **Information** om hantering/kassering bör ges till patienter som får läkemedel förskrivna som är särskilt miljöpåverkande eller förekommer i hög koncentration, t ex p-spiraler, stavar och plåster. Information till allmänheten om läkemedels miljöpåverkan kan t ex spridas via annonskampanjer eller broschyrer i väntrum m m. Information skulle också kunna medfölja läkemedelsförpackningen. *Ansvar: Läkemedelsföretag, Apoteket, VA-verk, myndigheter.*
- **Utbildning** av vårdpersonal bör vara återkommande och sättas in i ett större sammanhang för att skapa motivation. Förskrivande personal bör gå en särskild utbildning om sambandet mellan läkemedel och miljö och om hur miljöinformationen i www.fass.se kan användas. *Ansvar: kommunen och landstinget.*
- Möjligheten att använda **lokala reningstekniker** på särskilt läkemedelsintensiva sjukhusavdelningar bör belysas. Enklare behandling av urin som innehåller rester av cytostatika från slutenvårdspatienter skulle kunna ske på respektive avdelning men kan medföra arbetsmiljöproblem. *Ansvar: (t ex genom samarbetsprojekt), landstinget, sjukhus, universitet och högskolor, myndigheter, VA-verk eller Svenskt Vatten.*
- Införandet av ett anpassat **miljöledningssystem** enligt ISO 14001 eller liknade även på mindre enheter som vårdcentraler och läkarhus. Det ger en tydlig ansvarsfördelning av miljöarbetet samt följer systematisk upp hur uppsatta mål uppfylls och eventuella avvikelser. Här görs målen tidsatta och mätbara vilket är drivande i sig. *Ansvar: sjukhus och vårdinrättningar (ev. krav från landsting och kommun).*
- Vidare utveckling av **hanteringsrutiner för läkemedelsavfall** och läkemedelsrester. *Ansvar: kommuner och landsting.*
- I syfte att öka återlämningsgraden till apoteket kan man införa ett **pantsystem** för vissa koncentrerade läkemedel där risken är stor att de kommer ut i miljön, t ex hormonplåster. *Ansvar: Apoteket, centrala myndigheter.*
- **Effektivisering av** olika vårdenheters **förråd** i syfte att minska mängden läkemedel som kasseras. *Ansvar: Sjukhus och vårdinrättningar.*

2.4.2 Exempel på åtgärder inom veterinärvården

Sternbeck m fl ger några exempel där man inom djurhållningen försöker minimera användningen av läkemedel. På en gård för gödsvin har man undvikit användandet av antiparasitära läkemedel genom att man avmaskar unga grisar som köps in innan de släpps in till gårdens grisbesättning. Ett annat exempel är en gård med ett stort antal mjölkkor. Korna får aldrig vistas med andra djurbesättningar och kor utifrån köps inte in i syfte att minska risken för parasiter. (Sternbeck m fl, 2007).

För husdjur i allmänhet gäller i princip samma förhållande som för humanmedicin t ex:

- Minska användningen av miljöstörande mediciner om det finns andra alternativ.
- Minska förskrivningsmängderna t ex genom införande av startförpackningar.
- Informera djurägarna om hur läkemedelsrester ska hanteras.
- Använd alternativa metoder (se ovan) för att undvika antiparasitära eller andra läkemedel.

3. Val av substanser

Även om samma läkemedel används i olika delar av landet kan omfattningen variera. Därför har projektet koncentrerats på de läkemedel som används inom Stockholm Vattens upptagningsområde. Som underlag användes försäljningsstatistik från apotek i Järfälla, Huddinge, Haninge, Stockholm, Sundbyberg och Tyresö. Urvalet av substanser skedde i flera steg.

I det första steget valdes ett antal läkemedel utifrån de följande kriterierna:

- De två mest sålda substanserna inom varje undergrupp av ATC kod på treställig nivå (ex C01A, A02B).
- En substans valdes också ut om den haft en årsförsäljning i dygnsdoser om minst 10 % av försäljningen av den mest sålda substansen inom huvudgruppen (A, B, C...).

Uppdraget genomfördes av Kemi&Miljö (nuvarande Goodpoint AB) och resulterade i ett förslag på **67** aktiva substanser.

I det andra steget bearbetades listan i diskussion med referensgruppen (se Förordet) och vissa substanser valdes bort (tabell 3:1). Motivering till borttagande har varit att substanserna är naturegna eller att de används i större mängder inom andra användningsområden än som läkemedel. Även de läkemedelssubstanser som haft en försäljningsvolym under 1 miljon DDD har strukits från listan, om de inte av andra skäl fått stå kvar. Acetylsalicylsyra och penicilliner valdes bort trots deras mycket höga förbrukning och utsläpp till avlopp eftersom de bryts ner mycket snabbt både vid rening av avloppsvatten och i naturliga vatten (Rabiet m fl, 2006; Lindberg m fl, 2005).

Tabell 3:1. Exempel på läkemedelssubstanser som valdes bort och motivering.

ATC-kod	Substans	Dygnsdoser per år	Motivering
M01AX05	Glukosamin	2 004 364	Naturligt
R05CB01	Acetylcystein	2 481 909	Naturligt
B03BA01	Cyanokobalamin	6 451 818	Naturligt
D02AE01	Karbamid	25 564 920	Naturligt
S01EE01	Latanoprost	1 524 075	Naturligt
H03AA01	Levotyroxin, T4	7 805 761	Naturligt
B01AC06	Acetylsalicylsyra	17 463 427	Lättnedbrytbart
N01AX10	Propofol	2 250 080	Lättnedbrytbart
M04AA01	Allopurinol	942 600	< 1 milj DDD
R01BA01	Fenylpropanolamin	669 410	< 1 milj DDD
R01AD08	Flutikason	681 026	< 1 milj DDD
A07EC02	Mesalazin	572 315	< 1 milj DDD
R03DC03	Montelukast	888 189	< 1 milj DDD
A08AB01	Orlistat	426 860	< 1 milj DDD
M05BA07	Risedronat	639 072	< 1 milj DDD
N01AB08	Sevofluran	748 250	< 1 milj DDD
A08AA10	Sibutramin	750 120	< 1 milj DDD
A07EC01	Sulfasalazin	505 499	< 1 milj DDD

För att kommande undersökningar av vad som händer med läkemedel i olika processer vid reningsverk skulle bli meningsfulla behövdes ett brett spektrum av substanser med olika kemiska strukturer och kemisk-fysikaliska egenskaper (se tabell A i tabellbilagan). Denna aspekt togs hänsyn till vid slutvalet av substansen när valet stod mellan substanser med samma förbrukning (antal DDD). Ett försök gjordes att komplettera listan utifrån miljöeffekter, dvs att lägga till läkemedel som bedömdes vara miljögifter gav inget resultat på grund av kunskapsbristen vad gäller effekter på organismer i den akvatiska miljön.

Samtidigt som valet av substanser pågick lanserades ett analyspaket för bestämning av läkemedelsrester i miljöprover av AnalyCen (nuvarande Eurofins AB). Ett antal läkemedels-substanser hittades i mätbara halter i utgående avloppsvatten från reningsverk, i Mälaren och även i dricksvatten och rapporterades av Sll. Det tog projektgruppen hänsyn till och dessa substanser lades till listan, exempel på sådana substanser och motivering redovisas i tabell 3:2.

Tabell 3:2. Exempel på tilläggs-substanser och motivering.

ATC-kod	Substans	Dygnsdoser per år	Motivering
M01AE03	Ketoprofen	1 042 700	Förekomst, renat vatten Bromma
A02BA02	Ranitidin	983 703	Förekomst, renat vatten Bromma
J01EE01	Sulfametaxazol	69 955	Förekomst, renat vatten Bromma
J01AA02	Doxycyklin	751 803	Förekomst, uppmätt av SNV
J01EA01	Trimetoprim	177 262	Förekomst i dricksvatten
N02AC04	Dextropropoxifen	587 822	Förekomst i dricksvatten
J01MA02	Ciprofloxacin	1 021 999	Förekomst i slam
N05CF02	Zolpidem	4 057 059	Förslag från Läkemedelsverket
N02AB03	Fentanyl	80 184	Säljs som plåster, risk för att hamna i avlopp

I det tredje steget gjordes en preliminär bedömning av "analyserbarhet" dvs bedömning om det fanns skäl för att någon substans skulle vara omöjligt att identifiera och kvantifiera i avloppsvatten. En genomgång av den föreslagna listan bekräftade att det åtminstone teoretiskt inte skulle föreligga något hinder att identifiera dessa substanser i olika typer av vatten. För att sedan bedöma möjligheten att kvantifiera (haltbestämma) substanserna gjordes en grov uppskattning av deras förväntade halter i avloppsvatten. Med hjälp av data om hur mycket läkemedel som ingår i en DDD och ett försäلت antal DDD beräknades en årlig tillförsel i kilo till avlopp i Stockholm Vattens avrinningsområde. Uppskattningar av mängd substans som tillförs avloppsvattnet gjordes dels som "worst case", dvs det antogs att allt som förbrukas går ut till avlopp, och dels med hänsyn till tillgängliga utsöndringsdata, se tabellbilagan, tabell B. Vid antagande att alla föreslagna läkemedel förbrukas jämt över året och kommer ut till avlopp gjordes beräkningar av de förväntade halterna i avloppsvatten. Därefter gjordes en bedömning om halterna var analyserbara vilket inte gav anledning att ändra i listan.

Efter de tre stegen fastställdes en lista bestående av 59 ämnen. Dessa återges i tabell 3:3 nedan tillsammans med andra läkemedels-substanser som laboratoriet redan kunde analysera eller där analysmetoder utvecklades under projektets gång. I tabellbilagan, tabell B, redovisas de 59 läkemedlens försäljningsvolym i Stockholm Vattens upptagningsområde.

Tabell 3:3. Sammanställning av läkemedelssubstanser inom projektet. Substanserna från den ursprungliga 59-listan är markerade med fetstil och de substanser från 59-listan som inte kunde analyseras är markerade med * . Anm: Levonogestrel är den aktiva beståndsdel i Norgestrel.

Läkemedel (aktiv substans)	ATC kod	Användning
A Matsmältningsorgan och ämnesomsättning		
Glibenklamid	A10BB01	A10 Diabetesmedel, A10BB Sulfonureider
Lansoprazol	A02BC03	A02B Medel vid magsår och gastroesofageal refluxsjukdom
Metformin*	A10BA02	A10 Diabetesmedel, A10B Blodglukossänkande medel, exkl insuliner
Omeprazol	A02BC01	A02B Medel vid magsår och gastroesofageal refluxsjukdom
Ranitidin	A02BA02	A02B Medel vid magsår och gastroesofageal refluxsjukdom
B Blod och blodbildande organ		
Warfarin	B01AA03	B01 Antikoagulantia
C Hjärta och kretslopp		
Amilorid	C03EA01	C03E Diuretika i kombination med kaliumsparande medel
Amiodaron	C01BD01	C01BD Antiarytmika klass III
Amlodipin	C08CA01	C08C Kalciumantagonister med övervägande kärlektiv effekt
Atenolol	C07AB03	C07 Beta-receptorblockerande medel
Atorvastatin	C10AA05	C10A Medel som påverkar serumlipidnivåerna
Bendroflumetiazid	C03AB01	C03 Diuretika, C03A Tiazider
Enalapril	C09AA02	C09 Medel som påverkar renin-angiotensinsystemet, C09A ACE-hämmare
Felodipin	C08CA02	C08C Kalciumantagonister med övervägande kärlektiv effekt
Fluvastatin	C10AA04	C10A Medel som påverkar serumlipidnivåerna, Kolesterol-sänkande medel
Furosemid	C03CA01	C03 Diuretika, C03C Loop-diuretika
Gemfibrozil	C10AB04	C10A Medel som påverkar serumlipidnivåerna, fibrater, Kolesterol-sänkande medel
Hydroklorotiazid	C09DA03	C09 Medel som påverkar renin-angiotensinsystemet, C09DA Angiotensin II-antagonister och diuretika
Isosorbidmononitrat	C01DA14	C01D Kärilvidgande medel vid hjärtsjukdomar
Kandesartan*	C09CA06	C09 Medel som påverkar renin-angiotensinsystemet, C09CA Angiotensin II-antagonister
Karvediol	C07AG02	C07AG Alfa- och beta-receptorblockerande medel

Läkemedel (aktiv substans)	ATC kod	Användning
Losartan	C09CA01	C09 Medel som påverkar renin-angiotensinsystemet, C09C Angiotensin II-antagonister
Metoprolol	C07AB02	C07 Beta-receptorblockerande medel
Propranolol	C07AA05	C07 Beta-receptorblockerande medel
Ramipril	C09AA05	C09 Medel som påverkar renin-angiotensinsystemet, C09A ACE-hämmare
Simvastatin	C10AA01	C10A Medel som påverkar serumlipidnivåerna
D Hud		
Hydrocortison	D07AA02	D07 Glukokortikoider för utvärtes bruk
Ketokonazol	D01AC08	D01 Antimykotika
Mometason	D07AC13	D07 Glukokortikoider för utvärtes bruk(salva, hud)
G Urin- och könsorgan samt könshormoner		
Desogestrel*	G03AA09	G03A Antikonceptionella medel, G03AA Gestagener och estrogener
Estradiol (Östradiol)	G03CA03	G03CA Naturliga och halvsyntetiska estrogener
Estriol (Östriol)	G03CA04	G03CA Naturliga och halvsyntetiska estrogener
Estron (Östron)	G03CA07/ G03CC04	G03C A Naturliga och halvsyntetiska östrogener, metabolit av östriol
Ethinylestradiol	G03CA	G03 Könshormoner, G03C Estrogener
Levonorgestrel*	G03AA07	G03A Antikonceptionella medel
Norgestrel	G03AC03	G03A Antikonceptionella medel
Noretisteron	G03AB04	G03 Könshormoner, Antikonceptionella medel, Gestagener och estrogener, sekvenspreparat
Raloxifen	G03XC01	G03XC Selektiva estrogenreceptor-modulatorer
H Hormoner, exkl könshormoner och insulin		
Prednisolon	H02AB06	H02 Kortikosteroider för systemiskt bruk, används även C05AA04, S01BA04 och A07EA01

Läkemedel (aktiv substans)	ATC kod	Användning
J Infektionssjukdomar		
Azithromycin	J01FA10	J01 Antibakteriella medel för systemiskt bruk, J01F Makrolider, linkosamider och streptograminer
Cefuroxim	J01DC02	J01D Övriga antibakteriella betalaktamer
Ciprofloxacin	J01MA02	J01M Antibakteriella kinolonderivat
Doxycyklin	J01AA02	J01 Antibakteriella medel för systemiskt bruk
Erytromycin	J01FA01	J01 Antibakteriella medel för systemiskt bruk
Imipenem*	J01DH51	J01D Övriga antibakteriella betalaktamer
Nelfinavir	J05AE04	Virushämmande, ej godkänt i Sverige
Norfloxacin	J01MA06	J01M Antibakteriella kinolonderivat
Ofloxacin	J01MA01	J01M Antibakteriella kinolonderivat
Oxitetrazyklin	J01AA06	J01 Antibakteriella medel för systemiskt bruk, används även i veter.mediciner
Sulfametaxazol	J01EE01	J01 Antibakteriella medel för systemiskt bruk
Tetracyklin	J01AA07	J01 Antibakteriella medel för systemiskt bruk
Trimetoprim	J01EA01	J01 Antibakteriella medel för systemiskt bruk
L Tumörer och rubbningar i immunsystemet		
Bleomycin*	L01DC01	L01 Cytostatiska/cytotoxiska medel, L01D Cytotoxiska antibiotika
Cyklofosamid	L01AA01	L01 Cytostatiska/cytotoxiska medel, Alkylerande medel
Cytarabin*	L01BC01	L01 Cytostatiska/cytotoxiska medel, L01B Antimetaboliter
Fluorouracil*	L01BC02	L01 Cytostatiska/cytotoxiska medel
Ifosamid	L01AA06	L01 Cytostatiska/cytotoxiska medel, Alkylerande medel
Tamoxifen	L02BA01	L02B Antihormoner och relaterade medel, Endokrin terapi, antiöstrogen
M Rörelseapparaten		
Diklofenak	M01AB05	M01A Icke-steroida antiinflammatoriska/antireumatiska medel, NSAID
Ibuprofen	M01AE01	M01A Icke-steroida antiinflammatoriska/antireumatiska medel, NSAID
Naproxen	M01AE02	M01A Icke-steroida antiinflammatoriska/antireumatiska medel, NSAID
Ketoprofen	M01AE03	M01A Icke-steroida antiinflammatoriska/antireumatiska medel, NSAID
Alendronat*	M05BA04	Medel för behandling av skelettsjukdoma, Bisfosfonater

Läkemedel (aktiv substans)	ATC kod	Användning
N Nervsystemet		
Bromokriptin	N04BC01	N04 Medel vid parkinsonism, N04B Dopaminerga medel
Citalopram	N06AB04	N06A Antidepressiva medel, N06AB Selektiva serotoninåterupptagshämmare
Dextropropoxifen	N02AC04	N02 Analgetika, N02A Opioider
Diazepam	N05BA01	N05B Lugnande medel, ataraktika
Fentanyl	N02AB03	N02 Analgetika, N02A Opioider
Flunitrazepam	N05CD03	N05C Sömnmedel och lugnande medel, Sömn- och lugnande medel
Fluoxetin	N06AB03	N06A Antidepressiva medel, N06AB Selektiva serotoninåterupptagshämmare
Fluvoxamin	N06AB08	N06A Antidepressiva medel, N06AB Selektiva serotoninåterupptagshämmare
Karbamazepin	N03AF01	N03A Antiepileptika, N03AF Karboxamidderivat
Klozapin	N05AH02	N05A Neuroleptika, N05AH Dibensodiazepiner, dibensoxazepiner och dibensotiazepiner
Kodein	N02BE51/ M01AE51	N02 Analgetika, Hostdämpande; Antiinflammatoriska och antireumatiska medel
Mianserin	N06AX03	N06AX Övriga antidepressiva medel
Mirtazapin	N06AX11	N06AX Övriga antidepressiva medel
Oxazepam	N05BA04	N05B Lugnande medel, ataraktika
Paracetamol	N02BE01	N02 Analgetika, Lätta analgetika och antipyretika
Paroxetin	N06AB05	N06A Antidepressiva medel, N06AB Selektiva serotoninåterupptagshämmare
Propiomazin*	N05CM06	N05C Sömnmedel och lugnande medel, N05CM Övriga sömnmedel och lugnande medel
Risperidon	N05AX08	N05A Neuroleptika, N05AX Övriga neuroleptika
Sertralin	N06AB06	N06A Antidepressiva medel, N06AB Selektiva serotoninåterupptagshämmare
Tioridazin	N05AC02	N05A Neuroleptika, N05AC Fentiazinderivat med piperidinring, ej godkänt i Sverige
Tramadol	N02AX02	N02 Analgetika, N02AX Övriga opioider
Zolpidem	N05CF02	N05C Sömnmedel och lugnande medel
Zopiklon	N05CF01	N05C Sömnmedel och lugnande medel

Läkemedel (aktiv substans)	ATC kod	Användning
P Antiparasitära, insektsdödande och repellerande medel		
Metronidazol	P01AB01	P Antiparasitära, insektsdödande och repellerande medel, P01A Medel mot protozoer
R Andningsorganen		
Albuterol (Salbutamol)	R03AC02/ R03AK04	R03A luftvägssjukdomar, stimulerande medel, medel vid obstruktiva luftvägssjukdomar
Bromhexidin	R05CB02	R05C Expektorantia, exkl kombinationer med hostdämpande medel, R05CB Mukolytika
Budesonid	R03BA02	R03B Övriga medel vid obstruktiva luftvägssjukdomar, inhalationer, R03BA Glukokortikoider
Cetirizin	R06AE07	R06A Antihistaminer för systemiskt bruk, R06AE Piperazinderivat
Desloratadin	R06AX27	R06AX Övriga antihistaminer för systemiskt bruk
Ipratropium	R03BB01	R03 Medel vid obstruktiva luftvägssjukdomar
Loratadin	R06AX13	R06AX Övriga antihistaminer för systemiskt bruk
Mometason	R01AD09	R01 Medel vid nässjukdomar, lokal behandling vid nässjukdomar, kortikosteroider
Oxymetazolin	R01AA05	R01A Avsvällande och övriga medel för lokal behandling vid nässjukdomar
Salmeterol	R03AK06	R03AK Adrenergika och övriga medel vid obstruktiva luftvägssjukdomar
Terbutalin	R03AC03	Adrenergika, inhalationer
Xylometazolin	R01AB06	R01A Avsvällande och övriga medel för lokal behandling vid nässjukdomar
S Ögon och öron		
Timolol*	S01ED01	Medel vid glaukom samt miotika
V Varia		
Johexol*	V08AB02	Kontrastmedel
Jodixanol*	V08AB09	Kontrastmedel
Q Veterinärläkemedel		
Enrofloxacin	QJ01MA90	QJ01 Antibakteriella medel för systemiskt bruk
Febantel	QP52AA51	QP52A Medel mot trematoder, nematoder och cestoder
Nitenpyram	QP53	Antiparasitært medel mot loppor (Ctenocephalides felis) hos hund och katt; ej godkänt i Sveige

Läkemedel (aktiv substans)	ATC kod	Användning
Prazikvantel	QP52AA51	QP Antiparasitära, insektsdödande och repellerande medel, QP52A Medel mot trematoder, nematoder och cestoder
Pyrantel	QP52AF02	QP52AA51 Avmaskning vetrinär, QP Antiparasitära, insektsdödande och repellerande medel, QP52A Medel mot trematoder, nematoder och cestoder
Tylosin	QJ01FA90	QJ01 Antibakteriella medel för systemiskt bruk

4. Kemisk analys av läkemedelssubstanser

4.1 Val av laboratorium

Utifrån de preliminära beräkningarna borde halter av både läkemedelsresterna från 59-listan och deras eventuella metaboliter ligga på nivåer från något nanogram (ng) till högst några mikrogram (μg) per liter i naturligt vatten och avloppsvatten och, beroende på vilket läkemedel, på nivåer från något nanogram till några milligram per kilo torrsubstans (TS) i avloppsslam. För att klara av analys av så låga halter krävdes ett laboratorium som har tillgång till avancerad utrustning, hög kompetens och helst även erfarenhet av analys av låga halter av organiska föroreningar i miljöprover. När det gäller modersubstanser (ursprungliga aktiva substanser i läkemedel) ställdes dessutom ytterligare krav på laboratoriet. Dessa inbegrep kapacitet dvs laboratoriets möjlighet att analysera ett stort antal prover och leverera svar i god tid samt flexibilitet och insyn, dvs laboratoriets möjlighet att anpassa analys efter projektets behov genom dialog med projektgruppen.

4.1.1. Läkemedelssubstanser (modersubstanser)

Ett fåtal laboratorier i Sverige utförde analys av läkemedelsrester, dvs några forskningslaboratorier, bl.a. på högskolor och universitet och två kommersiella laboratorier. Efter genomgång av möjliga kandidater utefter de ovannämnda kraven valdes AnalyCen AB (numera Eurofins).

Ett avtal om analys av läkemedelsrester i vatten och slam, som utformats som ett samarbets- och forskningsprojekt med rätten för projektgruppen till direkt kontakt med analysutförare, ingicks mellan Stockholm Vatten AB och AnalyCen AB. Det bör påpekas att just denna rätt till direkt kontakt med analysutförare gjorde att många frågor och problem kunde lösas betydligt smidigare och på kortare tid än att gå via marknadsavdelningen som är vanligast för de kommersiella laboratorierna.

4.1.2 Metaboliter och specialundersökningar

Undersökningar av metaboliter i avloppsvatten, slam och ytvatten ingick som en del i projektet men inte i samma omfattning som undersökningarna av modersubstanser. En anledning till detta är att metaboliter som utsöndras ur kroppen brukar vara mindre biologiskt aktiva. En annan anledning är att mätningar av metaboliternas förekomst skulle kräva en omotiverat stor forskningsinsats ifråga om tid och resurser. Undersökningarna av metaboliter begränsades därför till mätningar av deras eventuella förekomst i avloppsvatten (obehandlat och behandlat) och utformades som ett specialprojekt. ITM (Institutet för tillämpad miljövetenskap, Stockholms universitet) hade tidigare erfarenhet av analyser av metaboliter i miljöprover och anlätades därför för denna studie.

Samma gällde även specialundersökningar av östrogena ämnen där det krävdes en betydligt känsligare analys än vad Eurofins kunde åstadkomma. Det är de naturliga hormonerna estron och 17β -estradiol samt det syntetiska 17α -etinyloestradiol som analyserats med denna metod. Eftersom specialanalyserna är dyra har bara ett fåtal prover analyserats. ITM utförde även dessa analyser.

4.2 Analysmetodik

Metoden för kemisk analys av läkemedelssubstanser som använts inom projektet har utvecklats av Eurofins och är en generell metod som passar analys av ett stort antal substanser.

Analysmetodiken består av tre moment: upparbetning av prover, identifiering av ämnen och deras haltbestämning i proverna. Förbehandling av prover består för inkommande avloppsvatten av filtrering (glasfiberfilter med nominell porstorlek 1-2 μ m), medan utgående vatten, som innehåller betydligt mindre partiklar, behöver som regel inte filtreras. Filtrering som förbehandling är nödvändigt för att undvika igensättning av patroner under själva extraktionsförfarandet men det leder till att man inte analyserar den partikelbundna delen av läkemedelssubstans i inkommande avloppsvatten (detta problem diskuteras i 4:6 och senare i rapporten). Upparbetning av vattenfasen sker sedan med hjälp av SPE-teknik, där SPE står för fastfasextraktion (solid phase extraction). Man låter vattenprovet rinna genom en patron packad med adsorbent (i projektet används HLB Oasis från Waters) varvid de intressanta ämnena från vattenfasen fastnar på adsorbentet medan salter, vatten och andra ämnen går igenom. Man uppnår därigenom två mål, nämligen att koncentrera läkemedelsrester och att samtidigt bli av med en störande matris. Efter uppkoncentrering på SPE elueras (löses och samlas upp) ämnena ifråga med hjälp av ett lämpligt lösningsmedel, vanligen metanol. För en rad ämnen med relativ hög koncentration behövdes ingen uppkoncentrering och för vissa ämnen gjordes till och med 10 gångers spädning av det ursprungliga provet.

När det gäller fasta prover (slam och partikelfas) skedde upparbetning med hjälp av ASE extraktion (ASE – accelerated solvent extraction) med en blandning av vatten och metanol.

Identifiering och kvantifiering av läkemedelsrester, antingen direkt i vattenprovet eller i koncentratet (extraktet från vatten eller slam), gjordes med hjälp av vätskekromatografi kopplad med masspektrometri (LC-MS/MS). Identifiering i MS sker med hjälp av både retentionstid och ämnets specifika masspektrum. Spektrumet jämförs med spektrumet av en ren standardsubstans som körs under samma betingelser. I metoden som användes inom projektet injicerades alla prov två gånger, för positiv respektive negativ jonisering. För kvantifiering konstruerades en kalibreringskurva för varje komponent och man jämförde den masspektrometriska signalen för respektive ämne i provet med kalibreringen. Kvantifiering av de enskilda läkemedelssubstanserna skedde med hjälp av så kallades standardtillsats metod (standard addition).

Det bör nämnas att denna metod, precis som alla andra analytiska metoder, hade sina begränsningar. Bland annat fungerade analysen inte tillfredställande för vissa läkemedelssubstanser från 59-listan, nämligen för alendronat (M05BA04), fluorouracil (L01BC02), imipenem (J01DH51), johexol (V08AB02), jodixanol (V08AB09) och metformin (A10BA02). En del av dessa, t ex alendronat, är mycket vattenlösliga och fastnade inte på adsorbentet medan andra, som imipenem, gav en instabil signal vid masspektrometrisk bestämning. En rad ämnen från 59-listan – propiomazin (N05CM06), cytarabin (L01BC01), bleomycin (L01DC01) och kandesartan (C09CA06) blev inte analyserade eftersom det inte var möjligt att skaffa rena standardsubstanser. Problemet med anskaffning av små mängder (ofta något/några milligram) läkemedel som rena substanser för forskningsändamål är inget nytt, det påtalades av miljöforskare för både Läkemedelsverket och LIF tidigare men problemet kvarstår fortfarande.

Analysmetodens allmänna karaktär har å andra sidan medfört att flera andra läkemedelssubstanser än de från 59-listan blev analyserade inom projektets ram. Allt eftersom metoden utvecklades kompletterades listan med läkemedelssubstanser som kunde analyseras, där även en rad veterinära läkemedel ingick (tabell 3:3). Även några läkemedel som enligt Fass inte är godkända i Sverige inkluderades, eftersom handel med läkemedel via Internet och användning av icke godkända preparat inte kan uteslutas.

Den analysmetodik som ITM har använt till metaboliter och specialanalys av östrogena ämnen finns beskriven i delrapporten "Förekomst av läkemedel och deras metaboliter, samt östrogener, östrogenlika ämnen och triclosan i avloppsvatten som behandlats med moderna reningstekniker".

4.3 Kvalitetssäkring och analysens osäkerhet

Låga halter, komplicerade matriser (avloppsvatten, slam) och dessutom avsaknad av referensramar (litteraturdata saknas, ingen eller få har tidigare mätt substanserna ifråga i miljön) för huvuddelen av substanserna från 59-listan var projektets förutsättningar. Därför bestämdes redan på ett tidigt stadium att lägga extra tid på att säkra tillförlitligheten i analysdata.

Definitionsmässigt innebär kvalitetssäkring av mätdata att man skall kunna identifiera, redovisa och ha kontroll på de faktorer och parametrar, som påverkar mätresultatet. I begreppet ingår också att man försöker att hantera faktorer, som påverkar mätresultatet enligt fastställda rutiner.

En del av de faktorer som kan påverka resultaten är provtagning, provkonservering och leverans till laboratoriet. Bland de åtgärder som vidtogs för att kvalitetssäkra dessa kan nämnas personal väl utbildad för provtagning, snabb infrysning av prover (för att avbryta eventuell biologisk nedbrytning av lättnedbrytbara läkemedel) och snabb leverans till analyslaboratoriet. Ett led i kvalitetssäkring är spårbarheten som uppnåddes dels genom kodning av prover och dels genom att prover sparades för att ge möjlighet att upprepa analysen. Andra vidtagna åtgärder inkluderar så kallade "blinda dubbelprover" för att kontrollera reproducerbarheten, projektgruppens bedömning av rimligheten i analysresultaten på ett tidigt stadium (projektgruppen hade egen kompetens inom kemisk analys) samt interaktiv kommunikation och dialog mellan analysutförarna och projektgruppen.

När det gäller kvalitetssäkring i övrigt följdes checklistan i Naturvårdsverkets generella kvalitetsrekommendationer för att upprätthålla en jämn och god kvalitet på mätdata (Naturvårdsverket, 2002). Checklistan redovisas nedan:

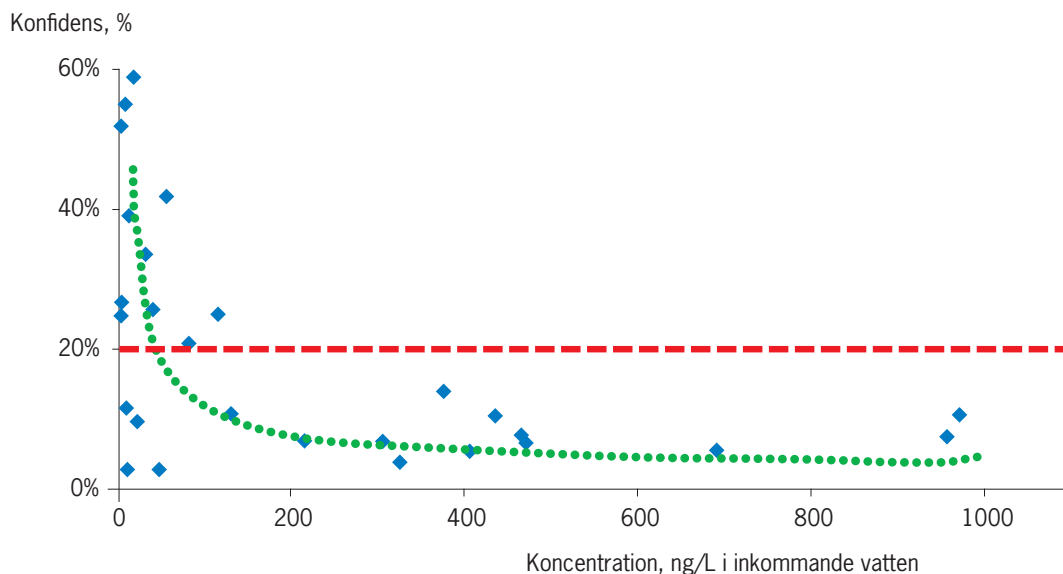
Parameter		Ansvar
Kompetent och välutbildad personal	+	AnalyCen AB
Väl underhållen och kontrollerad apparatur av hög kvalitet	+	AnalyCen AB
Väl fungerande rutiner	+	AnalyCen AB
Utarbetat kvalitetssystem som följs konsekvent	+	AnalyCen AB
Ackreditering med årlig granskning	+	AnalyCen AB
Löpande internkontroller	+	AnalyCen AB
Provningsjämförelser (interkalibrering)	+	Projektet, Stockholm Vatten AB

Ett led i kvalitetssäkringsarbetet är identifiering av de kritiska användningsområden som påverkas av osäkerheten i mätdata (Naturvårdsverket, 2002). Här har projektet bland annat funnit att osäkerhet i bestämning av halten av respektive läkemedelssubstans (C) har stor påverkan på den reningsgraden beräknad enligt formeln:

$$\text{Reningsgrad, \%} = 100 * (C_{\text{Inkommande}} - C_{\text{Utgående}}) / C_{\text{Inkommande}}$$

Osäkerheten i analysdata är i sin tur beroende på två typer av fel, slumpmässiga och systematiska. Slumpmässiga fel leder till en spridning kring ett medelvärde som i sig kan vara riktigt. Systematiska fel, dvs fel som är inbyggda i analysförfarandet och som är reproducerbara, leder till ett oriktigt, över- eller underskattat värde.

Beräkningar av reningsgraden som gjordes från prover av avloppsvatten tagna under 2006 och 2007 vid Henriksdals reningsverk (bland annat analyserades prover av samma vatten flera gånger) visade att osäkerheten i den beräknade reningsgraden påverkas mest när halterna av läkemedelsrester i avloppsvatten är låga (se figur 4:1). Spridningen kring det beräknade värdet av reningsgraden (konfidensintervallet) beror då huvudsakligen på slumpmässiga fel.



Figur 4:1. Konfidensintervall (\pm %) i den beräknade reningsgraden (%) och de uppmätta halterna av 34 läkemedel i inkommande vatten (Henriksdal). Röda strecket (\pm 20 % relativ avvikelse) skär vid ca 10 ng/L.

Att precisionen, uppmätt som standardavvikelse eller relativ standardavvikelse (i vårt fall konfidensintervall), minskar med minskad koncentration i provet är ett känt fenomen. Ett motsvarande exempel på hur den relativa standardavvikelsen ökar med en lägre provkoncentration anges i SWEDACs vägledning och riktlinjer för kemiska laboratorier (Nilsson m fl., 2000).

En utvärdering av vilken påverkan systematiska fel i halten läkemedelssubstans i inkommande och utgående avloppsvatten har på det beräknade värdet av reningsgraden gjordes i samband med interkalibreringen som behandlas i nästa avsnitt.

Orsaken till systematiska fel ligger främst i komplexiteten och variationerna i avloppsvattnets sammansättning (bl a partiklar och ämnen som har störande effekt på analysen). Det kallas för matriseffekt och kan dels orsaka variationer i utbyte vid uppkoncentrering och dels ett fenomen som kallas för jonsuppression vid masspektrometrisk analys (ovidkommande substanser i avloppsvatten minskar signalen för läkemedelsämnena). Matriseffekten är mer påtaglig för inkommande än för det renare utgående avloppsvattnet och jonsuppression resulterar i en felaktigt lägre halt, vilket i sin tur leder till ett skenbart lägre värde (kan t o m bli negativt) av uppskattad reningsgrad.

Utifrån ovan kan osäkerheten i analysdata sammanfattas som följande:

- Slumpmässiga fel spelar generellt sett en stor roll för osäkerheten vid bestämning av halter nära kvantifieringsgränsen (nivåer på 1-10 ng/L). Kvantifieringsgränsen är dock både substansspecifik och matrisspecifik, för vissa ämnen i ett "rent" vatten kan nivåerna vara betydligt lägre.
- Bidraget från slumpmässiga fel borde dock bli försumbart för koncentrationer högre än 100 ng/L (om substansens kvantifieringsgräns ligger på nivån 1-10 ng/L) och främsta bidraget till osäkerheten här blir systematiska fel.

Frågan om och hur olika analysers felkällor har identifierats, utvärderats och hanterats för att minimera deras inverkan på analysens resultat är alltid laboratorieleidningens ansvar. Här nedan ges exempel på de vidtagna åtgärder som rapporterades till projektgruppen av det anlitate laboratoriet:

- För att minska påverkan från de slumpmässiga och systematiska felen användes kalibrering med hjälp av standardtillsatser (standard addition), varvid de till provet tillsatta mängderna skulle motsvara 2-10 gånger förväntad eller uppmätt halt i provet.
- Vid behov av att avlägsna partikulärt material ifrån provkoncentraten användes centrifugering istället för filtrering. Filtrering visade sig leda till lägre halter av vissa läkemedelssubstanser, särskilt för prover av inkommande avloppsvatten .
- Vid ett flertal tillfällen prövades användning av ett "standardavloppsvatten" (från Käppalaverket) som skulle representera bakgrund. Enligt Eurofins verkade detta avloppsvatten ge betydligt mindre analysstörningar på grund av variationer i sammansättningen än avloppsvatten från Henriksdal.
- Uppkoncentreringssteget för vissa läkemedelssubstanser som förekom i mycket höga halter togs bort och dessa bestämdes direkt i utspädda prov.
- Enligt överenskommelsen med projektgruppen bestämdes att de rapporterade kvantifieringsgränserna för läkemedelssubstanser (3 x baslinjen) skulle beräknas direkt från de analyserade proverna istället för att göra det på det sedvanliga sättet, dvs som 3 x baslinjen från blandningen av de rena standarderna upplösta i rent vatten.

4.4 Analysjämförelse mellan olika laboratorier - interkalibrering

En provningsjämförelse (interkalibrering) genomfördes under 2008 för att jämföra resultaten från några av de laboratorier som utför analyser av läkemedel. Interkalibreringen beskrivs i detalj i en separat delrapport, "Analys av läkemedelsrester i dricks- och avloppsvatten. En provningsjämförelse." Nedan följer en sammanfattning.

Följande laboratorier kontaktades och tackade ja till deltagandet: IVL, ITM, Eurofins (AnalyCen), ALS Laboratory Group, Umeå Universitet och Gryaab AB. Provtagningen genomfördes av Stockholm Vatten. Prover av obehandlat (inkommande) och behandlat (utgående) avloppsvatten från fyra reningsverk samt ett prov av extra behandlat utgående vatten från Henriksdal samt dricksvatten sändes ut kodade med nummer. Inget laboratorium hade kännedom om vilket nummer som motsvarade vilket prov, däremot informerades laboratorier om vilka nivåer av respektive läkemedel som man kunde förvänta sig i proverna. Eftersom olika laboratorier analyserar olika ämnen valdes ett antal ämnen som skulle ge minst tre svar för samma vatten.

Resultaten från interkalibrering sammanställdes av projektgruppen och ett uppföljningsmöte genomfördes dit samtliga deltagande laboratorier var bjudna för att diskutera resultat. Efter mötet bearbetades resultaten ytterligare av ITM med multivariat analys.

Ett av laboratorier rapporterade anmärkningsvärt en icke detekterad halt ibuprofen på $<0,1 \mu\text{g/L}$ i alla prover av inkommande avloppsvatten, trots kännedom om de indikativa nivåerna. Medelvärdet för ibuprofen från alla andra laboratorier låg på $8 \pm 1,4 \mu\text{g/L}$ (95 % konfidensnivån). I övrigt verkade avvikelserna generellt vara betydligt mindre, i regel 30 % eller lägre. Man kan säga att osäkerheten i analys av de flesta undersökta läkemedelsresterna tillfredställer i stort sett de tekniska minimikrav på 50 % osäkerhet som ställs av EU på analysmetoder av kemikalier i akvatisk miljö (EC, 2008). De generella slutsatserna från interkalibreringen var:

- Spridningen i analysresultat verkar vara substansspecifik, dvs spridningen är olika för olika substanser.
- Den relativa spridningen var högre för inkommande vatten i förhållande till utgående vatten.
- Vissa substanser analyserades med två olika metoder (GC-MS och LC-MS). Det verkar vara så att GC-MS ger högre halt i inkommande vatten (t ex för ibuprofen, naproxen, ketoprofen dock ej för diklofenac), vilket tyder på en jonsuppression vid LC-MS bestämning av dessa substanser.
- Spridningen i resultat för samma vatten och samma laboratorium är betydligt mindre än mellan olika laboratorier, vilket betyder att de systematiska felen i bestämningen är större än de slumpmässiga felen.
- Generellt sett ligger förhållandet mellan konfidens och medelvärde lägre för Henriksdal än för de små reningsverken, men det kan bero på att det var fler replikat som analyserades från Henriksdal. Fler resultat ger lägre konfidens rent statistiskt.

Det upplägg som interkalibreringen hade, dvs naturliga avlopps- och dricksvatten och inga "spikade" prover (med tillsatt känd halt) gör att det inte är möjligt att säga vad som är exakt rätt halt i respektive prov. Dessutom finns det för närvarande inga standardmetoder för bestämning av läkemedel i miljöprover och varje deltagande laboratorium använder "sina" metoder. En del av dessa är publicerade i vetenskapliga tidskrifter. Intentionen med interkalibrering var därför att jämföra de olika laboratorierna med sina respektive metoder och undersöka:

- om laboratorierna, alternativt metoderna, ger olika resultat för olika läkemedel och olika avloppsvatten.
- hur stor spridning i resultaten man riskerar få genom att anlita olika laboratorier.

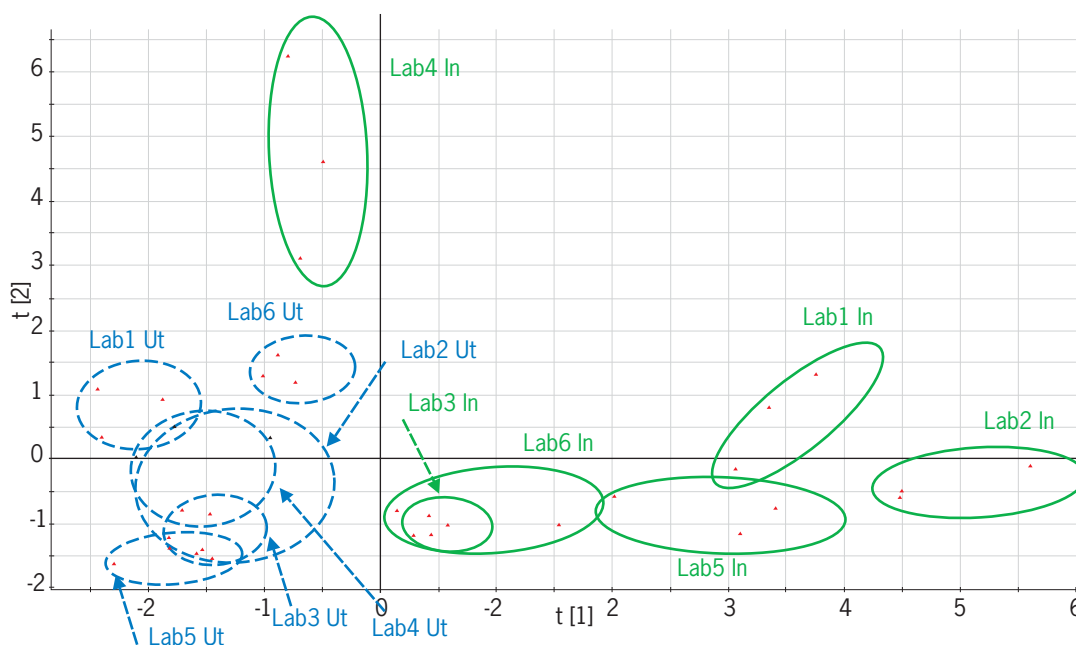


Fig. 4:2 Multivariat plot, samtliga analyserade läkemedel och laboratorier som deltog i interkalibrering. Henriksdals inkommande (grön) och utgående (blå) vatten.

Svaret är att laboratorierna skiljer sig systematiskt, främst på inkommande vatten. Detta syns tydligt i den multivariata analysen (figur 4:2) där de inkommande vattnen sprider ut sig. Resultaten för utgående vatten är mera samlade. Spridningen i resultat mellan de olika laboratorierna är dock ofta lägre än 50 %. När det gäller de av projektet anlitate laboratorierna (Eurofins och ITM) kunde inga anmärkningsvärda avvikelser konstateras.

4.5 Slam och partikulärt material

Även om projektet i första hand var inriktat på läkemedelsrester i vatten och reningsmetoder har även partikulärt material såväl som reningsverkens slamströmmar samt rötat och avvattat slam undersökts avseende läkemedelsrester. Totalt fanns metodik för analys av 84 läkemedel i slam, se tabell F i tabellbilagan. Eftersom laboratoriet inte hade analysmetoder utvecklade för slam förrän i slutskedet av projektet, har tyvärr bara sex prover kunnat analyseras och det statistiska underlaget är därmed begränsat. Men i förhållande till de få data som finns för slam, även internationellt, verkar dock analysresultaten för slamproverna att ligga på en rimlig nivå.

När det gäller tre hormoner, estron, estradiol och etinylestradiol, har även en specialanalys gjorts av ITM med betydligt lägre detektionsgränser än vad Eurofins kunnat rapportera.

För att studera den partikelbundna andelen av läkemedel i inkommande avloppsvatten och vilken effekt filtrering som förbehandling hade på koncentrationen av de olika läkemedlen gjordes en särskild undersökning. I två extra stora prover av inkommande avloppsvatten från Henriksdals båda inloppstunnlar separerades vattenfas och partikelfas i sedvanlig ordning men förutom vattenfasen analyserades nu även partikelfasen separat, se avsnitt 5.2.5 och 5.2.6.

4.6 Diskussion

Metoden som utvecklades av det kontrakterade laboratoriet för analys av läkemedelsrester i vatten är egentligen en kompromiss mellan möjligheten att samtidigt analysera så många ämnen så möjligt och metodens praktiska prestanda för enskilda ämnen. Analysmetoden, främst vad gäller provbehandling innan analys och kromatografi, har mycket gemensamt med andra moderna metoder som tillämpas av forskargrupper inom EU (Vieno m fl, 2007; Gros m fl, 2009; Gros m fl, 2010), däremot skiljer sig instrumenteringen avseende vilken typ av masspektrometri som används. Det bör påpekas att skillnader i moderna masspektrometrar skall egentligen inte påverka analysresultatet.

Bortfallet av några av de ämnen som var utvalda från början i projektets 59-lista (se kapitel 3), var inte kritiskt för projektets totala resultat och slutsatser. Däremot uppvisade analysresultaten för vissa analyserade ämnen stora variationer när det gällde förekomsten i avloppsvatten och/eller den beräknade reduktionsgraden i reningsverket. Samma problem nämns också i flera vetenskapliga publikationer, där analys utfördes av universitetslaboratorier (Vieno m fl, 2007; Gros m fl, 2010). En ständig fråga som projektgruppen diskuterade var "negativ" reduktion av en del ämnen vid avloppsrening (t ex metoprolol och karbamazepin), dvs ämnets lägre halt i inkommande än i utgående vatten. Samma problem har även nämnts i vetenskapliga publikationer för karbamazepin (Vieno m fl, 2007) och för viss antibiotika (eritromycin, roxitromycin mm), benzodiazepiner och psykofarmaka (Gros m fl, 2010).

Främst är det systematiska fel i bestämningen av läkemedel i inkommande avloppsvatten som gör att för låga halter redovisas och flera faktorer kan bidra till detta:

- Jonsuppression vid LC-MS bestämning, som behandlades tidigare.
- filtrering vid provupparbetning, dvs ämnets partikelbundna del i inkommande avloppsvatten filtreras bort och bestäms därmed inte.
- Ämnet föreligger delvis som konjugat i inkommande vatten och frigörs som modersubstans i reningsprocessen (dekonjugering). De konjugerade substanserna syns inte vid analys av modersubstansen.

Någon systematisk studie beträffande storleken av varje faktors bidrag till analysens fel finns inte beskrivet i litteraturen, varför det inte är möjligt att göra en kvantitativ uppskattning i vårt fall. Nedan följer redovisning och diskussion av vad som har gjorts inom projektets ram ifråga om de enskilda bidragen.

Jonsuppression som fenomen är ett stort generellt problem vid bestämning av substanser med LC-MS (elektrospray), inte bara för läkemedel, och kallas av Jessome och Volmer (2006) för ett huvudbekymmer för LC-MS. Minskning av signalen ökar med ökad halt av organiskt material i koncentrerade prover (Renew och Huang, 2004). Att jonsuppression kan påverka resultaten för vissa NSAIDs (non steroidal anti-inflammatorisk drugs, antiinflammatoriska ämnen) har nämnts i tidigare avsnitt och det är analyslaboratoriet som måste vidta åtgärder för att försöka undvika jonsuppression.

När det gäller dekonjugering så föreslås det av Gros (2010) som en trolig förklaring för vissa makrolider (antibiotika) och psykofarmaka (diazepam, lorazepam, paroxetin, fluoxetin). Data för en del psykofarmaka (sertralin, citalopram och fluoxetin) framtagna inom det nuvarande projektet antyder dock en annan förklaring, se nedan. Dekonjugering av karbamazepin nämns av Vieno m fl (2007) som även försökte mäta konjugatet i inkommande vatten och konstaterade att signalen som sannolikt kommer från konjugatet minskar efter reningen. Eftersom karbamazepin utsöndras med urin delvis som glukuronid, kan dekonjugering som sådan inte uteslutas. Frågan är dock om det huvudsakligen sker i reningsprocessen eller innan. Enzymer, som sätter igång dekonjugering, finns redan i obehandlat avloppsvatten (tillförs med fekalier) så det kan inte uteslutas att processen startar redan i avloppsnätet. Frågan kan enbart besvaras genom specialstudier. Inom ramen för projektet har ITM undersökt förekomsten av konjugat både i inkommande och utgående avloppsvatten men några sådana hittades inte (se delrapport "Förekomst av läkemedel och deras metaboliter, samt östrogener, östrogenlika ämnen och triclosan i avloppsvatten som behandlats med moderna reningstekniker").

Under hela projekttiden har frågan om partikelbundna läkemedel varit aktuell. Läkemedel som föreligger bundna till partiklar i inkommande avloppsvatten undandras från analysen om och när vattnet förbehandlas genom filtrering. I dagsläget utförs bestämning av den "totala" halten läkemedel i inkommande avloppsvatten av de allra flesta laboratorier i filtrerade prover. Resultaten från de båda proverna av inkommande avloppsvatten där den avfiltrerade partikelfasen analyserades separat visade stora skillnader mellan olika läkemedel. Huvuddelen av metoprolol, ibuprofen och en rad andra vattenlösliga läkemedel fanns främst i vattenfasen och deras andel i partikelfasen är försumbar. Men en rad andra läkemedel, bland annat felodipin, flera antibiotika och de antidepressiva medlen sertralin, citalopram och fluoxetin, förekommer i större utsträckning partikelbundna. Den analyserade och rapporterade halten i inkommande vatten blir därmed lägre än den verkliga halten (systematiskt fel) och det i sin tur påverkar det beräknade värdet av reduktionsgraden, vilket tas upp senare i rapporten (avsnitt 5.2.3). Läkemedel i inkommande avloppsvatten måste alltså analyseras i både vattenfas och partikelfas.

Med kunskapen om att det partikulära materialet kan vara viktig för haltbestämning och beräkningar av reduktionsgrader har frågan om eventuella korrigeringar av analysresultaten för inkommande vatten diskuterats. Underlaget för en sådan korrigering bedömdes dock vara för litet eftersom det bygger på enbart två prover. I tabellbilagan, tabell D, redovisas dock halterna av vissa ämnen i inkommande avloppsvatten till Henriksdal samt beräknade reduktionsgrader både med och utan korrigering för partikelfasen. Även i tabell F har halten i partikelfasen lagts till när inkommande mängder i kilo av läkemedel beräknats för Henriksdal för att få en så rättvis bild som möjligt av förhållandet mellan inkommande mängd och den andel som hamnar i slam.

5. Vattnets väg genom Stockholm

Omkring 98 % av Mälarens vatten strömmar genom Stockholms innerstad och ut i skärgården via Stockholms ström och Slussen. Resterande 2 % går genom Södertälje kanal. Av vattenströmmen som rinner från Mälaren ut i Saltsjön används som årsgenomsnitt ca 4 %, och när Mälarens utflöde är litet ungefär 50 %, för att producera dricksvatten i de tre större vattenverken vid Norsborg, Lovö och Görväln, se figur 5:1. De två förstnämnda hör till Stockholm Vatten medan Görvälnverket tillhör Norrvatten. Tillsammans producerar de nästan 500 000 m³ dricksvatten per dygn och förser 1,5 miljoner stockholmare med dricksvatten.

Det renade avloppsvattnet från Henriksdal och Bromma släpps ut i Saltsjön och blandas med Mälarens utflöde från Stockholm. Brommas utlopp går ut på 25-30 m djup utanför Kastellholmen i Stockholm, Henriksdals utsläppspunkt ligger på 30 m djup bara en kilometer därifrån vid Danvikstull. Initialt späds de båda utloppen ca 20 gånger. Käppalas renade avloppsvatten släpps ut i Halvakassundet utanför Lidingö. Utloppstunneln som ligger på ca 45 m djup saknar diffusor och utspädningen är sannolikt betydligt sämre än för Bromma och Henriksdal.

Avloppsvattenströmmen går sedan österut genom innerskärgården. Den löses upp i de stora fjärdarna innanför Oxdjupet och avloppsvattnet blandas in i ytvattnet. Utflödet från innerskärgården fortsätter ut till Kanholmsfjärden där det böjer av mot söder.

För att följa flödet av läkemedel genom Stockholm har halterna i Mälaren, i vattenverken, samt i recipienten i en gradient ut i Stockholms skärgård undersökts vid fyra tillfällen under 2006-2008. Reningsverkens in- och utgående avloppsvatten har provtagits och analyserats betydligt fler gånger för att få en bild av reduktionen av de olika läkemedlen i verken. Ett försök till massbalans för Henriksdal och Bromma gjordes också där prover togs av olika vatten- och slamströmmar inom verken för att se i vilka reningssteg läkemedlen reducerades eller avskiljdes. Slutligen har en substansflödesanalys (SFA) gjorts för att få en samlad bild av det totala flödet, från försälda mängder i Stockholms upptagningsområde till flödet ut i recipienten.

5.1 Råvatten och dricksvatten

5.1.1 Rening av dricksvatten

I Lovö och Norsborg renas dricksvattnet genom flockning med aluminiumsulfat och sedimentering. Därefter filtreras det först genom snabbfilter och därefter genom långsamfilter av sand där också en viss biologisk rening av vattnet sker. Desinfektion sker med kloramin och vid Lovö även med UV-ljus och till sist pH-justeras vattnet med kalkvatten. I Görvälns vattenverk sker reningen på ungefär samma sätt med den skillnaden att man inte har något långsamfilter. I stället används ett aktivt kolfilter för biologisk rening efter snabbfiltret.

5.1.2 Provtagning av Mälarevatten, råvatten och dricksvatten

Prover av ytvatten togs i två punkter i Mälaren 28-29 november 2006, 8-9 maj 2007, 26-27 februari 2008 och 9-10 juni 2008. Proverna togs med hjälp av Stockholm Vattens dåvarande provtagningsbåt Ebria på fem meters djup, dels i Lambarfjärden där utloppet från Fyrisån och därmed renat avloppsvatten från Uppsala rinner ut, och dels vid Långhällsudde där södra Mälaren rinner mot Stockholm. I vattenverken togs prover ut vid samma tidpunkter utom 2007 då de togs den 2 april. Vid Görvälnverket togs inga prover i februari 2008. Alla proverna är tagna som stickprover. Råvattenproverna är blandprover med 50 % från vardera av de två intagsledningarna och dricksvattenproverna är blandade flödesproportionellt från de båda linjerna i respektive vattenverk. Provtagningspunkterna är markerade i figur 5:1.

I Stockholm Vattens reservvattentäkt Bornsjön har tre prover tagits på fem meters djup invid intagsledningen till vattenverket. Det gjordes den 28 november 2006, den 10 maj 2007 och den 10 juni 2008.



Figur 5:1 Provtagningspunkterna i Mälaren och Saltsjön och Stockholms skärgård samt intaget av råvatten till vattenverken och utsläppspunkterna för avloppsvatten.

Alla prover togs i polyetenflaskor och frystes inom några timmar efter provtagningen. De skickades därefter frysta till laboratoriet. Analysmetodiken beskrivs i kapitel 4. Vid tidpunkten för analys av ytvatten- och dricksvattenproverna hade laboratoriet analysmetoder för 83 läkemedel.

5.1.3 Halter i råvatten och dricksvatten

I det färdiga dricksvattnet återfanns 12 av 83 analyserade läkemedel, alla under 1 ng/L utom tramadol och oxazepam. Tramadol analyserades bara i fem dricksvattenprover men var det enda ämne som förekom i samtliga dessa. I tabell 5:1 är de 13 ämnen rapporterade som detekterades mer än en enda gång i de totalt 22 proverna av råvatten och dricksvatten från vattenverken. Koncentrationerna är beräknade som medelvärden där halter under detektionsgränsen räknats med som halva detektionsgränsen. Halterna ligger nära detektionsgränserna för de analyserade ämnena och måste anses mycket osäkra. I tabellbilagan finns en tabell över detektionsgränserna för de olika ämnena (tabell C). Detektionsgränserna varierade vid olika analystillfällen, för vissa ämnen ganska mycket. Av de 70 ämnen som inte detekterades i rå- eller dricksvatten, hade 44 detektionsgränsen 1 ng/L eller lägre. Sex ämnen hade en detektionsgräns på 10 ng/L eller över.

Medelhalterna var för många ämnen något lägre i det färdiga dricksvattnet än i råvattnet, men på grund av den stora osäkerheten vid analys av så låga halter är det svårt att säga något om reduktionsgraden över vattenverken. Resultaten antyder dock att bl a de båda blodtrycks-sänkande medlen atenolol och metoprolol kan reduceras i vattenverken. De substanser som har sämst reningsgrad i avloppsreningsverken, t ex cetirizin, citalopram, furosemid och oxazepam, tycks inte heller tas bort i dricksvattenreningen.

Ett undantag är ibuprofen som normalt har en mycket bra reningsgrad men som inte verkar reduceras i vattenverken. Ibuprofen är ett vanligt läkemedel och med de låga halter det är fråga om här kan det mycket väl handla om att proverna blivit kontaminerade under provtagnings- eller analysprocessen.

Tabell 5:1 Halter (ng/L) av läkemedel i Mälaren, råvatten och dricksvatten. Antal analyserade prover är 8 för Mälaren (4 från vardera Långfjärden och Långhällsudd) och 11 av vardera råvatten och dricksvatten i Norsborg, Lovö samt Görvälns vattenverk. För tramadol är bara 5 prover analyserade i vardera rå- och dricksvatten.

	Mälaren			Råvatten			Dricksvatten		
	MEDEL	Intervall	Antal detekterade	MEDEL	Intervall	Antal detekterade	MEDEL	Intervall	Antal detekterade
Atenolol	1,6	<0,5-3,4	4	1,2	0,4-3,2	11	0,40	<0,1-1,3	2
Cetirizin	0,64	<0,3-0,9	7	0,63	0,6-1,1	5	0,57	<0,3-1,1	3
Citalopram	<0,5	<0,5	0	0,51	<0,3-1,4	4	0,71	<0,3-3,5	3
Dextropropoxifen	0,13	<0,1-0,3	5	0,16	<0,1-0,17	3	0,12	<0,1-0,3	4
Diklofenak	<0,3	<0,3	0	0,46	<0,3-1,1	4	0,28	<0,1-0,7	1
Furosemid	1,1	<1-2,4	4	0,68	<0,7-1,3	3	0,67	<0,7-1,5	3
Ibuprofen	0,50	<0,3-1,0	5	0,55	<0,1-1,2	5	0,55	<0,1-1,3	4
Metoprolol	1,1	0,5-1,8	8	1,3	0,4-2,7	11	0,56	0,3-1,4	10
Naproxen	1,1	0,6-2,0	8	0,89	0,2-2,0	8	0,43	<0,1-1,3	4
Oxazepam	1,9	1,6-2,3	4	1,7	<1-3,5	3	1,6	<1-3,1	3
Sulfametoxazol	<0,6	<0,6	0	1,1	<1-1,1	2	<0,6	<0,6-<25	0
Tramadol	9,3	2,0-22	8	6,4	4-7,8	5/5	5,9	4-7,5	5/5
Trimetoprim	0,27	<0,3-0,6	7	0,27	<0,1-0,6	5	0,21	<0,3-0,5	3

Ytterligare två ämnen detekterades mer än en gång och borde därmed rätteligen vara med i tabell 5:1 men de har inte tagits med av olika skäl. Det ena är estron som inte främst är ett läkemedel utan ett naturligt hormon. Estron detekterades två gånger i råvatten men inte i det färdiga dricksvattnet. Det andra ämnet är fentanyl som återfanns i två prover av dricksvatten, men inte i råvattnet. Fentanyl låg oftast under detektionsgränsen redan i inkommande avloppsvatten till reningsverken, därför är förekomsten av ämnet i dricksvatten, där det genom utspädningseffekten borde vara flera tiopotenser lägre, sannolikt en artefakt och inte ett reellt värde. Alternativt har provet blivit kontaminerat vid provtagning eller analys.

Resultaten från de båda provtagningspunkterna i Mälaren har slagits ihop till ett medelvärde i tabell 5:1 då det inte var någon större skillnad i halter mellan punkterna. I reservvattentäkten Borsjön (inte med i tabellen) detekterades i ett av proverna endast ibuprofen, tramadol och trimetoprim (0,1, 11 respektive 0,5 ng/L) och i de andra två proverna endast estron (0,4 respektive 0,05 ng/L).

Karbamazepin hör till de ämnen som inte fanns med på analyslistan vid tidpunkterna för analys av yt- och dricksvatten. I samband med interkalibreringen (se kapitel 4), analyserades dock ett prov av dricksvatten och ett av laboratorierna rapporterade 6 ng/L karbamazepin. Stockholms läns landsting har låtit analysera nya prover av dricksvatten från Lovö, Norsborg och Görvälnverket under 2009 där karbamazepin detekterades i samtliga prover med mellan 4 och 7 ng/L. Av övriga nytillkomna ämnen på analyslistan hittades inga över detektionsgränsen i Sll:s provtagning.

Det finns relativt få vetenskapliga publikationer om läkemedel i dricksvatten att jämföra med. I Sverige har IVL Svenska Miljöinstitutet (delvis med hjälp av NILU, Norsk Institutt for Luftforskning) analyserat 16 läkemedel plus några metaboliter i tre dricksvattenprover och 13 ytvattenprover inom ramen för Naturvårdsverkets screeningprogram (Woldegiorgis m fl, 2007). I dricksvattnet detekterades inga ämnen. Detektionsgränsen låg högre än i våra analyser, någon till några få ng/L för de flesta ämnen. I ytvatten hittades endast oxazepam upp till 24 ng/L. I en tidigare studie analyserade IVL några andra läkemedel i fem ytvattenprover och hittade då ibuprofen (<2,4-17 ng/L), naproxen (2-10 ng/L), ketoprofen (2-8,8 ng/L), diklofenak (<1-2,7 ng/L) samt i ett prov progesteron och estriol (3 respektive 3,3 ng/L) (Andersson m fl, 2006).

I en nyligen publicerad amerikansk studie (Benotti m fl, 2009) analyserades 51 läkemedel och andra kemikalier i råvatten och dricksvatten från 19 olika vattenverk. Av läkemedlen var 12 ämnen desamma som i vår undersökning varav man hittade 9 i råvatten och 4 i dricksvatten, se tabell 5:2. De läkemedel som fanns i de högsta halterna i de amerikanska proverna var några som inte har ingått i våra dricksvattenanalyser, nämligen karbamazepin (detekterat i 8 prover), meprobamat (detekterat i 14 prover) och fenytoin (detekterat i 10 prover). Karbamazepin och fenytoin är båda antiepileptika och meprobamat används mot migrän. Alla används också i Sverige (Fass, 2009).

Tabell 5:2. Halter av några läkemedel i råvatten och dricksvatten i USA (Benotti m fl, 2009). Medelvärden i ng/L. E.d.= ej detekterat, detektionsgränsen framgår inte av studien.

Läkemedel	Råvatten MV (ng/L)	Dricksvatten MV (ng/L)
Atenolol	2,3	1,2
Atorvastatin	0,80	<0,25
Diazepam	0,43	0,33
Diklofenac	1,1	<0,25
Enalapril	e.d.	e.d.
Etinylestradiol	1,4	<1,0
Fenytoin	5,1	6,2
Fluoxetin	0,80	0,71
Karbamazepin	4,1	6,0
Meprobamat	8,2	5,7
Naproxen	0,90	<0,50
Risperidon	<2,5	<2,5
Simvastatin	e.d.	e.d.
Sulfametoxazol	12	0,39
Trimetoprim	0,80	<0,25

Niina Vieno har i sin avhandling (2007) redovisat läkemedel som analyserats i dricks- och grundvattenprover från olika delar av världen. Oftast ligger halterna i dricksvatten under detektionsgränsen som dock varit betydligt högre än i den här aktuella undersökning och i den amerikanska ovan. Men i tidigare prover från USA har karbamazepin hittats i halter på 140 och 258 ng/L och ibuprofen i halter mellan 510 och 1350 ng/L. I Tyskland har sulfametoxazol rapporterats i grundvatten i halter på upp till 470 ng/L, karbamazepin upp till 900 ng/L, diklofenac upp till 380 ng/L och ketoprofen upp till 30 ng/L (Vieno, 2007). Halterna i Stockholms prover är låga och stämmer bättre överens med Benottis och IVLs studier än de lite äldre värden som Vieno (2007) rapporterar.

För att illustrera vad något nanogram per liter i dricksvatten innebär kan man jämföra mängden aktiv substans i en medicindos med innehållet i två liter vatten, som är den genomsnittliga dagskonsumtionen av dricksvatten. Då visar det sig att man behöver dricka två liter vatten om dagen i flera tusen år för att få i sig en mängd motsvarande en enda tablett av något av de detekterade läkemedlen.

5.2 Avloppsvatten

Reningsverkens in- och utgående avloppsvatten har provtagits och analyserats vid ett stort antal tillfällen under projekttiden. Särskilt ofta har prover av utgående avloppsvatten från Henriksdal tagits eftersom analyser krävts vid studierna av de kompletterande reningsteknikerna som beskrivs i kapitel 6. Det gör att det nu finns en god bild av vilka läkemedel som släpps ut i recipienten från Henriksdals reningsverk. Analysresultaten har också använts vid beräkningen av reduktion över Henriksdals reningsverk. Vid ett par tillfällen har en omfattande provtagning gjorts vid de olika reningsstegen i både Henriksdal och Bromma för att studera var avskiljning eller nedbrytning sker av de olika läkemedelssubstanserna.

5.2.1 Dagens reningsprocesser

De kommunala reningsverken är konstruerade för att rena hushållspillvatten. I första hand avses då suspenderat material (partiklar), lättnedbrytbart organiskt material, fosfor och kväve. Men avloppsreningsverken tar också emot processvatten och avloppsvatten från andra verksamheter i samhället. Då ställs krav på att även det avloppsvattnet ska ha "hushållskaraktär". Anslutna industrier kan ha interna reningsverk och utjämningstankar innan processvatten släpps till avloppet. Till en viss del leds också dagvatten från hårdgjorda ytor i samhället in i avloppsnätet.

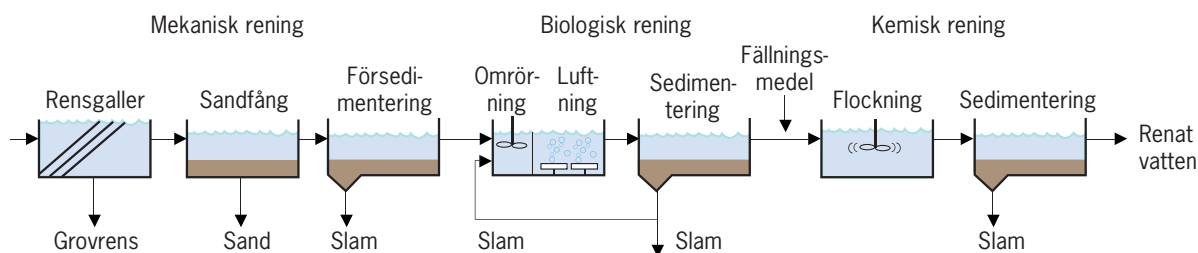
I Sverige behandlas avloppsvattnet i de flesta fall mekaniskt, biologiskt och kemiskt. Den totala uppehållstiden för vattnet i ett avloppsreningsverk varierar mellan 4–5 timmar för ett enkelt verk, och upp till något dygn för verk med utbyggd kvävereduktion som kräver lång uppehållstid i det biologiska steget. Bakterierna i aktivslamsteget har en uppehållstid på 10–25 dygn jämfört med 2–4 dygn i avloppsreningsverk utan utbyggd kväverening. Avloppsslammet stabiliseras i lite större avloppsreningsverk vanligen med rötning.

När det behandlade avloppsvattnet lämnar verket har mängden partiklar (mätt som suspenderade ämnen) minskats med upp till 99 procent. Organiskt material har i bästa fall reducerats med 99 procent. Fosforreduktionen kan uppgå till 98 procent, och av kvävet kan så mycket som 80 procent ha tagits bort om verket drivs med kväverening. Figur 5:2 visar processerna i reningsverket.

Mekanisk rening

För att avlägsna fasta föroreningar används galler, sandfång och försedimentering. Galler tar framför allt bort skräp som plast, papper, bindor, tops och annat skräp som inte löses upp i vatten. Sandfången avskiljer grövre partiklar som sand, grus och kaffesump, men inte slam. Försedimenteringen avskiljer slam som ofta rötas varvid användbar biogas bildas. Den totala uppehållstiden i förbehandlingen ligger runt 2–3 timmar varefter vattnet leds vidare till det biologiska steget. I förluftningen kan också flyktiga komponenter drivas av.

Konventionellt tre-stegsreningsverk



Figur 5:2. Avloppsreningsverk med mekanisk, biologisk och kemisk rening (Ur publikation U1, Avloppsteknik 1 - Allmänt, Svenskt Vatten 2007). Den kemiska reningen kan utföras i försedimenteringen, i biosteget, på sandfilter eller som figuren visar i ett eget avslutande reningssteg. I avloppsreningsverk med utbyggd kvävereduktion finns även en cirkulationsström mellan zonerna med luftning respektive omrörning i den biologiska reningen.

Kemisk fällning

Avloppsvatten innehåller stora mängder fosfater som måste tas bort så att de inte göder sjöar, hav och vattendrag. Det görs med kemisk rening. Vid kemisk fällning används oftast salter av järn eller aluminium som bildar flockar av fosfor. Flockarna binder även en del suspenderade ämnen. De sjunker till botten i sedimenteringsbassängerna och bildar slam som pumpas till en separat slambehandling. Om den kemiska fällningen görs före den biologiska behandlingen kallas det förfällning. Även simultanfällning förekommer då fällningskemikalien tillsätts direkt i biosteget liksom efterfällning då avloppsvattnet fällt i ett efterföljande sedimenteringssteg eller på filter.

Biologisk rening

Orenat avloppsvatten innehåller också mycket organiskt material och kväve som måste avlägsnas innan det renade avloppsvattnet släpps ut i recipienten. I biosteget utnyttjas mikroorganismer, främst olika bakterier, för biologisk rening av det förbehandlade vattnet. Bakterierna bryter ned det organiska materialet med hjälp av syre från inbläst luft varvid koldioxid och vatten bildas samtidigt som ny biomassa byggs upp. Av det organiska material som kommer in i avloppsreningsverket oxideras 30–40 procent till koldioxid och vatten, 40–45 procent bildar ny biomassa genom slamtillväxt och 10–20 procent passerar opåverkat genom avloppsreningsverket och hamnar i slamfasen. I röt-kammaren bryts det bildade överskotts-slammet ned ytterligare.

Biologisk kvävereduktion som omvandlar ammoniumkväve till kvävgas har införts på många avloppsreningsverk i Sverige. I luftade bassänger oxiderar bakterier ammoniumkväve till nitrit- och nitratkväve (nitrifikation). I anoxiska (syrefattiga) bassänger reducerar andra bakteriearter nitrit- och nitratkvävet till fri kvävgas (denitrifikation). Bakterierna är mycket känsliga och kan lätt hämmas eller förgiftas av olika ämnen i avloppsvattnet. Höga flöden i biosteget kan spola ut den aktiva biomassan i så kallad slamflykt. Biosteget måste därför skyddas mot onormal påverkan som hög hydraulisk belastning och toxiska ämnen.

Den biologiska reningen är vanligen en kontinuerlig aktivslamprocess, AS. Efter passage av aktivslambassängen avskiljs slammet i den efterföljande sedimenteringsbassängen. En stor del av slammet pumpas tillbaka till luftningsbassängens början för att upprätthålla en tillräcklig slamhalt i luftningsbassängen. Reningsgraden är i allmänhet mycket hög och jämn, mellan 90 och 95 procent reduktion av organiskt material mätt som BOD_7 (biokemisk syreförbrukning under sju dygn).

Andra typer av biologiska reningsprocesser finns också. Satsvis behandling i SBR (satsvis biologisk rening) har använts under många år men i liten omfattning och då för specialprocesser som t ex behandling av rejektvatten från röt-kammaren.

Membranreaktorer är på stark frammarsch, framförallt för att de tar mindre plats i anspråk. I membranbioreaktorn (MBR) separeras det aktiva slammet över ett membran där ett litet flöde av partikelfritt vatten tas ut genom membranytan. Fördelen är att separationen blir bättre och att högre slamhalter kan hållas i biosteget.

Biofilmsprocesser, MBBR (Moving Bed Bio Reactor), används mer och mer, speciellt på mindre avloppsreningsverk. Till skillnad mot de tre ovan beskrivna systemen är biofilmsprocesser ett system där huvuddelen av bakterierna sitter fast på en yta, ett bärmaterial. I biofilmen är mikroorganismerna bättre skyddade mot variationer i avloppsvattnet.

Sandfilter

Sandfilter finns som ett sista reningssteg på avloppsreningsverk med stränga fosforkrav. Sandbädden är vanligen 1,5 meter djup och består av flera olika sand- och skiffermaterial. Filtren ger extra stor avskiljning av partiklar och ökad säkerhet i driften av verket. Normalt ligger halten av suspenderad substans runt 1 mg/liter efter sandfilter.

Slambehandling

Till slambehandlingen kommer primärslam och slam som bildats vid den kemiska fällningen och överskottsslam från det biologiska steget. Slammet förtjockas genom sedimentering eller med centrifuger så att torrhalten ökar. Efter förtjockningen pumpas slammet till slamstabilisering. En vanlig stabiliseringsmetod är rötning i rötkammare där delar av det organiska materialet i slammet bryts ner i anaerob (syrefri) miljö varvid biogas bildas. Den totala slammängden minskar med 30 %. Det organiska materialet i slammet minskar med ca 50 %. Temperaturen hålls vid mesofil rötning runt 35 °C. En ovanligare variant är att röta slammet termofilt, vid 50–55 °C. Rötkammaren har en uppehållstid för slammet på minst 15 dygn. Den biogas som bildas i rötprocessen består till 60–70 % av metan och resten i huvudsak koldioxid.

Efter rötning avvattnas slammet i centrifuger eller silbandspressar. För att underlätta centrifugering eller pressning tillsätts en polymer till slammet. Rejektvattnet från slamavvattningen leds tillbaka in i avloppsreningsverket vid inloppet. Slammet kan sedan användas som t ex gödningsmedel, jordförbättring eller deponitäckning.

5.2.2 Reduktion av läkemedelsrester i avloppsreningsverk

I denna rapport används några begrepp för att beskriva avloppsreningsverkens effektivitet:

- Reduktion – ämnets minskning i halt från inkommande vatten till utgående vatten.
- Avskiljning – ämnet överförs eller återfinns i slam eller koncentrat.
- Nedbrytning – ämnet bryts ned till koldioxid och vatten eller omvandlas till olika metaboliter eller nedbrytningsprodukter.

Reduktionen av ett ämne kan vara en följd av avskiljning och/eller nedbrytning. Det finns tre huvudvägar för reduktion av organiska ämnen i ett avloppsreningsverk: avdrivning till luft (strippning), adsorption till partiklar (slam) och biokemisk transformering (biologisk nedbrytning). Flyktiga ämnen som t ex lösningsmedel eller gaser lösta i avloppsvattnet avgår till atmosfären. Det sker främst i luftningsbassängerna, men processen börjar redan i ledningsnätet. Ämnen som är fettlösliga fastnar på partiklar, men även positivt laddade ämnen dras till de negativt laddade partiklarna. Adsorption sker dels till primärslammet i försedimenteringen och dels till överskottsslammet i den biologiska reningen. Adsorptionen är relativt snabb och antas hinna ställa in sig i jämvikt under uppehållstiden i respektive behandlingssteg. Helt vattenlösliga ämnen följer med det renade avloppsvattnet ut i recipienten om de inte bryts ned. Organiska ämnen kan brytas ned i olika grad. En del bryts ned till olika metaboliter och andra omvandlas helt till koldioxid och vatten i närvaro av luft. Vissa ämnen är anaerobt nedbrytbara, dvs de bryts ned till metangas vid syrefria förhållanden.

För läkemedel gäller att väldigt få är flyktiga. De flesta är någorlunda vattenlösliga, eller har bildat vattenlösliga metaboliter i kroppen innan utsöndring. Också pH-värdet hos vattnet och läkemedlets pKa-värde har betydelse för hur läkemedel fördelas mellan vatten och partiklar. Lägre pH i vattnet ger större affinitet till slam för många substanser. I tabellbilagan, tabell A, återfinns $\log K_{ow}$ (fördelningen av ett ämne mellan oktanol och vatten, ett mått på fettlösligheten), vattenlöslighet och pKa-värde för ett antal läkemedel.

5.2.3 Reningsprocesserna i Stockholms reningsverk

Henriksdals reningsverk är ett av Sveriges största reningsverk och renar avloppsvatten från drygt 720 000 personer. Efter galler och sandfång fälls avloppsvattnet med järnsulfat innan avloppsvattnet leds in till den biologiska reningen. Biosteget i Henriksdal har normalt en aerob slamålder av 10-20 dygn. Den hydrauliska uppehållstiden är i medeltal 18 timmar i biosteget. Järnsulfat tillsätts även som fällningskemikalie vid den avslutande efterfällningen på sandfiltren, som utgör det sista behandlingssteget. Slammet som avskiljs i reningsverket rötas med en genomsnittlig uppehållstid i rötkamrarna som var 20-30 dygn under projektperioden.

Bromma reningsverk tar emot avloppsvatten från drygt 300 000 personer. Processerna är desamma som i Henriksdals reningsverk förutom att uppehållstiden är betydligt kortare i det biologiska steget, bara sex timmar.

5.2.4 Provtagning av avloppsvatten och slam

Prover av inkommande och utgående avloppsvatten från reningsverken togs som flödesproportionella dygnsprover med Stockholm Vattens ordinarie provtagningsutrustning. Vissa prover av utgående avloppsvatten, när analysen skulle användas för utvärdering av kompletterande reningstekniker, togs som stickprover. Vid Henriksdal provtogs de båda inloppen (Henriksdalsinloppet, HIN, och Sicklainloppet, SIN) separat. För vissa analyser, t ex metaboliter och östrogena ämnen, har HIN och SIN slagits ihop till ett prov av inkommande avloppsvatten till Henriksdal. Alla prover togs i polyetenflaskor och frystes inom några timmar efter provtagningen.

I Henriksdalsinloppet (HIN) har upp till 40 prover analyserats och i Sicklainloppet (SIN) 20 prover under perioden 2005-2009. Från Henriksdals utlopp (HUT) har upp till 89 prover analyserats. I Bromma är siffran nio prover för inloppet (BIN) och nio för utloppet (BUT). För några läkemedel är färre prover analyserade, i vissa fall bara två. Ett ökande antal läkemedel har analyserats i dessa prover under tiden som projektet pågår. I tabellbilagan framgår det hur många prover som analyserats för de olika ämnena.

Vid två tillfällen (9 december 2008 samt 3 februari 2009) gjordes provtagningar i båda reningsverken av olika delströmmar av både slam och vatten för massbalansberäkningar. Vattenproverna togs som dygnssamlingsprover och slammen som stickprover. Ytterligare två prover av rötat slam togs i Henriksdal och Bromma den 4 juli respektive 17 juni 2008. Slammet frystes efter provtagning och skickades frysta till laboratoriet för analys.

5.2.5 Halter i inkommande och utgående avloppsvatten

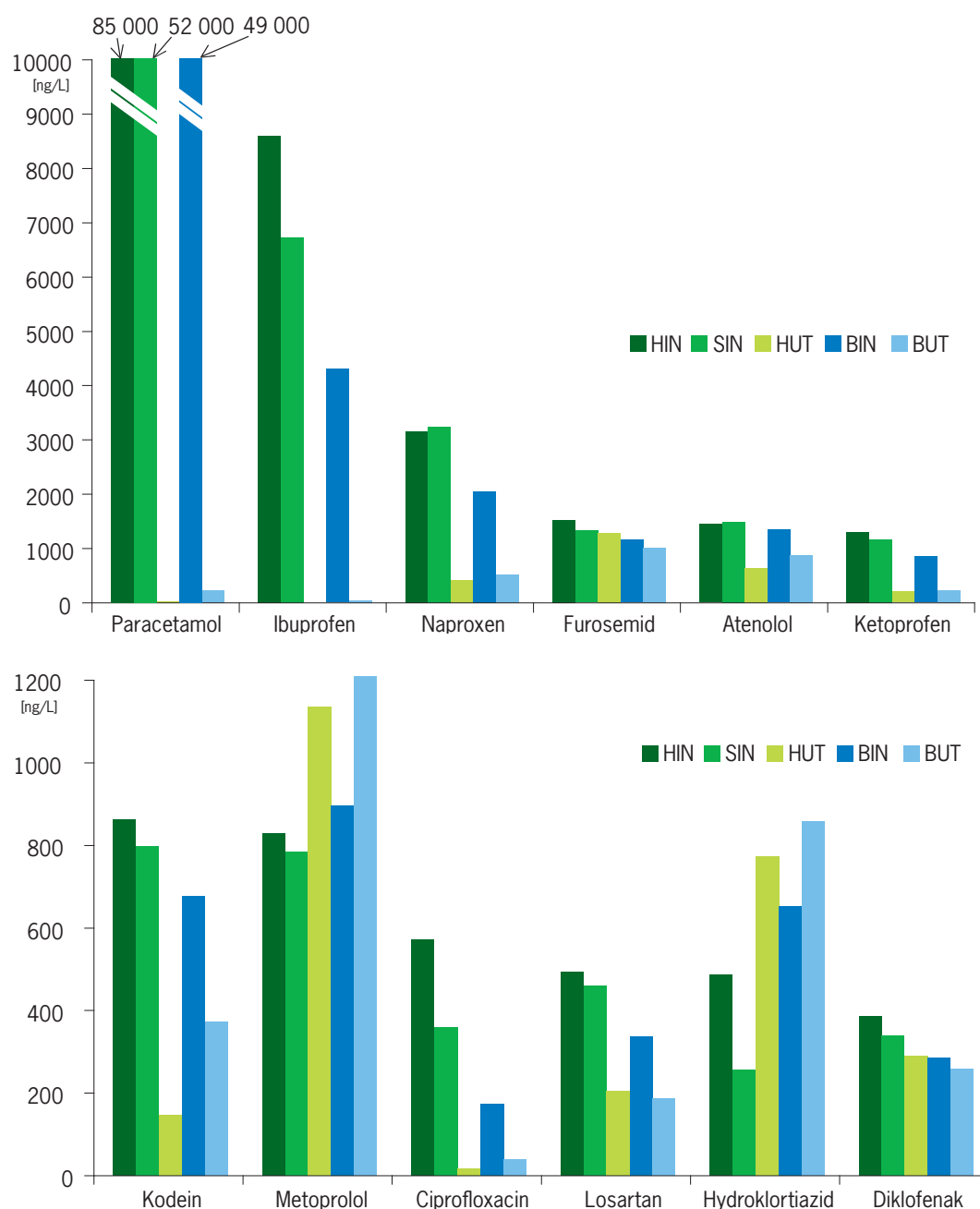
I tabellbilagan (tabell D), redovisas halterna av läkemedel som medelvärden med procentuell standardavvikelse. Observera att det bara är vattenfasen som är analyserad men i tabellen redovisas även halterna korrigerade för den andel som sitter på partiklarna för de ämnen där det kunnat mätas, se avsnitt 4.5. De korrigerade halterna ska tas enbart som indikationer då de baseras på endast två prover där partikelfas och vattenfas analyserats separat.

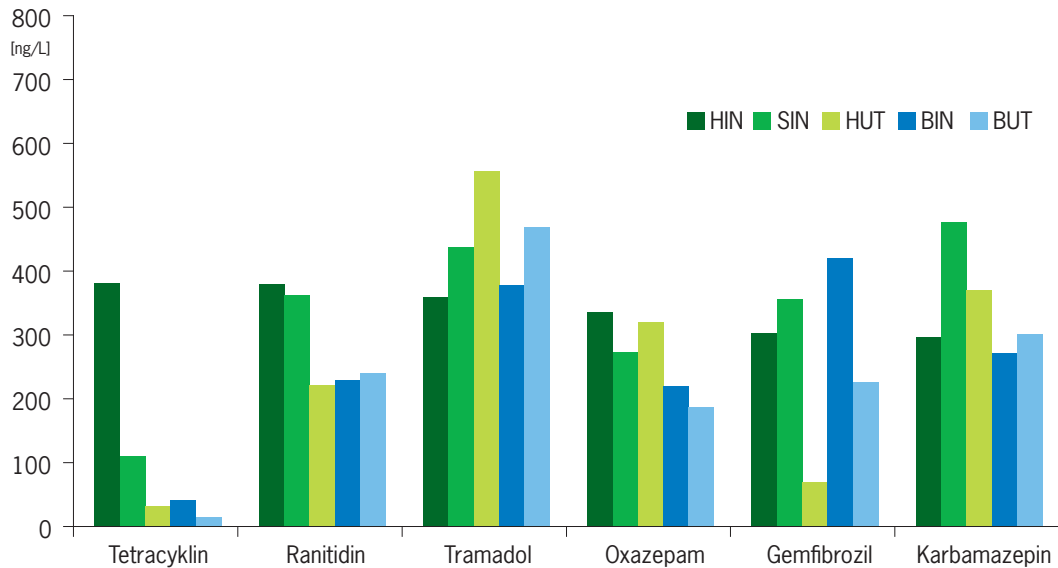
I inkommande avloppsvatten till Henriksdal och Bromma återfanns ca 75 av 96 analyserade ämnen, men i mycket varierande halter. I utgående avloppsvatten fanns ungefär lika många, fast i en del fall i betydligt lägre koncentrationer.

Koffein uppmättes i de högsta halterna av alla analyserade ämnen i inkommande vatten, över 100 000 ng/L, men visade sig brytas ned i reningsverken till mer än 99 %. Ämnet ingår visserligen i vissa läkemedel, men det stora bidraget kommer från kaffedrickande och därför behandlas det inte vidare i denna rapport. De naturliga hormonerna samt det syntetiska etinylestradiol diskuteras för sig.

I figur 5:3 visas de 18 läkemedel (däribland estriol som framför allt är ett naturligt hormon) som förekom i högst halter i inloppen till reningsverket (endast halterna i vattenfasen redovisas). Förutom koffein återfanns några vanliga smärtstillande/antiinflammatoriska ämnen i höga halter i inkommande avloppsvatten (paracetamol, ibuprofen, naproxen och ketoprofen). Även några blodtryckssänkande substanser (atenolol, metoprolol och furosemid) förekom i koncentrationer över 1 000 ng/L.

I renat avloppsvatten fanns furosemid, metoprolol, hydroklortiazid, atenolol, tramadol och naproxen i högst halter från strax över 1 000 till omkring 500 ng/L, figur 5:3.





Figur 5:3 Läkemedel [ng/L] i avloppsvatten. (HIN = Henriksdalsinloppet, SIN = Sicklainloppet till Henriksdals reningsverk, HUT = renat avloppsvatten från Henriksdal, BIN = inkommande och BUT= renat avloppsvatten från Bromma reningsverk). Diagrammet är ordnat i fallande koncentrationsordning för HIN. Endast vattenfaserna är analyserade.

Specialanalysen av östrogena ämnen redovisas i tabell 5:3 som medelvärden av både Bromma och Henriksdal. Separata siffror återfinns i tabellbilagan, tabell D. Observera att estriol, estron och estradiol inte i första hand är läkemedel utan naturligt utsöndrade hormoner. Eftersom analysmetoden här varit anpassad till just östrogena ämnen och analysmetoden har inkluderat partiklarna så kan resultaten förväntas vara säkrare än de från den multimetod som användes i de ordinarie analyserna av Eurofins. De ordinarie analyserna ser ut att övervärdera estron och estradiol. Estron uppmättes av Eurofins till 52 respektive 57 ng/L i Henriksdal och Bromma medan estradiolanalyserna gav 7 respektive 6 ng/L. Estriol analyserades inte i specialanalysen, men hade högsta halten av de tre östrogenerna i de ordinarie analyserna, 255 respektive 196 ng/L i Henriksdal och Bromma. I utgående avloppsvatten fanns mycket litet kvar av de östrogena ämnena, bara estron i Henriksdalsprovet var mätbart. Estriol låg på detektionsgränsen 4 ng/L eller under i de ordinarie analyserna.

Av etinylestradiol, det syntetiska östrogenet som ingår i bl a p-piller, hittade ITM bara spår i inkommande avloppsvatten och det detekterades inte alls i utgående avloppsvatten. I de ordinarie analyserna rapporterades inte etinylestradiol i något prov över detektionsgränsen (<1 ng/L).

Tabell 5:3. Östrogena ämnen i avloppsvatten. Medelvärden av fyra prover från inkommande avloppsvatten till Henriksdal och Bromma samt fyra prover av utgående.

	Mv Inkommande ng/L	Mv Utgående ng/L	Reduktion %
Estron	19	2,4	88
Estradiol	4,0	0,3	94
Etinylestradiol	ca 0,1	<0,1	?

Man kan konstatera att halterna av många läkemedel är högre i Henriksdalsinloppet än i Sicklainloppet vid Henriksdals reningsverk och att Brommas inlopp ofta ligger lägst. Brommas avloppsvatten är mer uppblandat med dag- och dränvatten än Henriksdals vilket kan förklara de lägre halterna i Bromma. Till Henriksdalsinloppet kommer avloppsvatten från hela

Stockholms innerstad där befolkningen ökar under dagtid genom den stora inpendlingen av människor som arbetar i stan och därmed bidrar till läkemedelsflödet till avloppet. Detta stämmer väl överens med kvävehalterna som är relaterade till mängden urin som tillförs avloppet. Kvävehalten är högst i Henriksdalsinloppet (medelvärde under mätperioden är 45,6 mg/L) och lägst i Brommas inkommande avloppsvatten (medelvärde är 28,6 mg/L).

Avloppsvatten har tidigare analyserats i större omfattning än dricksvatten. Det är intressant att jämföra resultaten med tanke på osäkerheten i analysmetodiken, särskilt när analyserna utförts av något annat laboratorium än de som anlitas i detta projekt. Det ger ytterligare en indikation på om resultaten är någorlunda riktiga.

I Naturvårdsverkets screeningprogram har IVL och NILU analyserat avloppsvatten avseende läkemedel i flera omgångar (Andersson m fl, 2006; Woldegiorgis m fl, 2007). I rapporten från 2006 redovisas analyser av tetracykliner (en typ av antibiotika), s k NSAID (antiinflammatoriska ämnen) och några hormoner i ca 20 prover av inkommande och 54 prover av utgående avloppsvatten från svenska reningsverk. I den senare rapporten har man undersökt lugnande medel, s k SSRI-preparat (selective serotonin re-uptake inhibitors dvs antidepressiva medel) samt några andra läkemedel (bl a fentanyl, dextropropoxifen, bromokriptin, klozapin och tioridazin). Det noterades att skillnaden var stor mellan olika reningsverk både vad gäller halter och förekomst av de olika substanserna. Vid Umeå universitet har studier gjorts av antibiotika och svampmedel (bl a ketokonazol) i prover från reningsverk (Lindberg m fl, 2005; Lindberg m fl, 2010). Dessa undersökningar är sammanfattade i tabell 5:4.

Tabell 5:4 Tidigare undersökningar av läkemedel i avloppsvatten [ng/L]. Referenser: Andersson, m fl 2005, *Lindberg m fl, 2005, **Woldegiorgis m fl 2006, *Lindberg m fl, 2010 [ng/L].**

	Inkommande Henriksdal (andras undersökningar)	Inkommande Svenska reningsverk	Utgående Henriksdal (andras undersökningar)	Utgående Svenska reningsverk
Tetracyklin		0,2-1 800		0,2-200
Oxytetracyklin		0,3-790		0,03-260
Doxycyklin	333*; 114*	0,4-2 300; 64-2480*	915*; <64*	0,4-220; <64-915*
Ciprofloxacin	154*; 157*	90-300*	18*; 7*	<6-60*
Norfloxacin	87*; 174*	66-174*	14*; 7*	<6-37*
Ofloxacin	19*; <6*	<6-287*	19*; <6*	<6-52*
Trimetoprim	140*; 364*	99-1 300*	225*; 214*	66-1 340*
Sulfametoxazol	674* ; 144*	<80-674*	193* ; <80*	<80-304
Citalopram		12-180**	85**	<0,3-120**
Sertralin		<1**	<1**	<1**
Fluoxetin		<1-66**	<1**	<1-53**
Paroxetin		<1-70**	<1**	<1-56**
Oxazepam		33-1 200**	620**	79-1 200**
Zolpidem		<1-31**	9,3**	<1-14**
Ketokonazol	<20***	<20***	<20***	<20***
Klotrimazol	<5***	<5***	<5***	<5***
Ekonazol	<80***	<80***	<80***	<80***
Mikonazol	<100***	<100***	<100***	<100***
Ibuprofen		7 500 (mv)		1 300 (mv)
Naproxen		7 300 (mv)		1 700 (mv)
Ketoprofen		3 000 (mv)		980 (mv)
Diklofenak		370 (mv)		230 (mv)

I stort sett överensstämmer analysresultaten i vår undersökning med de ovan nämnda. IVL har dock hittat tetracykliner (tetracyklin, oxitetracyklin och doxycyklin) i höga halter i inkommande vatten till några få reningsverk och även Lindberg rapporterar mätbara halter av doxycyklin, bl a i prover från Henriksdal. Kanske IVLs högre halter beror på att de i sin analysmetod för antibiotika i inkommande avloppsvatten inkluderat partikelfasen. Eurofins hittade inte ämnet över detektionsgränsen i våra prover när partikelfasen filterades bort. Däremot återfanns ämnet vid analys av partikelfasen motsvarande en halt av 567 ng/L i våra prover (tabellbilagan, tabell D). De halter i utgående avloppsvatten som redovisas i tabell 5:4 stämmer bättre med våra resultat.

Alla de analyserade NSAID-ämnena återfanns i alla prover av in- och utgående avloppsvatten i IVLs undersökning såväl som i vår. Naproxen och ketoprofen hade högre medelhalter i både inkommande och utgående avlopp i IVLs rapport än i våra reningsverk. Ibuprofen hade betydligt högre halter i utgående medan diklofenak låg på samma nivå som i våra prover. De nordligast liggande reningsverken hade de högsta halterna i utgående avloppsvatten.

I våra prover var halterna estriol och estradiol högre än i IVLs undersökning. I utgående avloppsvatten detekterades östrogena ämnen i många fler prover än i inkommande avloppsvatten i IVL, ibland i högre halter än i inkommande. IVL/NILU kunde analysera noretisteron (norethindrone på engelska) med lägre detektionsgränser än i vår undersökning och hittade därför ämnet i både inkommande och utgående avloppsvatten i samma nivåer som östrogena ämnen. IVL rapporterar även halter av progesteron i samma storleksordning.

I internationell litteratur hittar man ungefär samma halter av läkemedelsrester som i våra analyser, generellt sett (se t ex Vieno, 2007; Kümmerer, 2005; Ternes & Joss, 2006), förutom att ibuprofen och diklofenak ofta redovisas med betydligt högre halter i utgående avloppsvatten. Däremot varierar halterna av många ämnen, beroende på att olika läkemedel skrivs ut i olika länder.

5.2.6 Reduktion i reningsverken

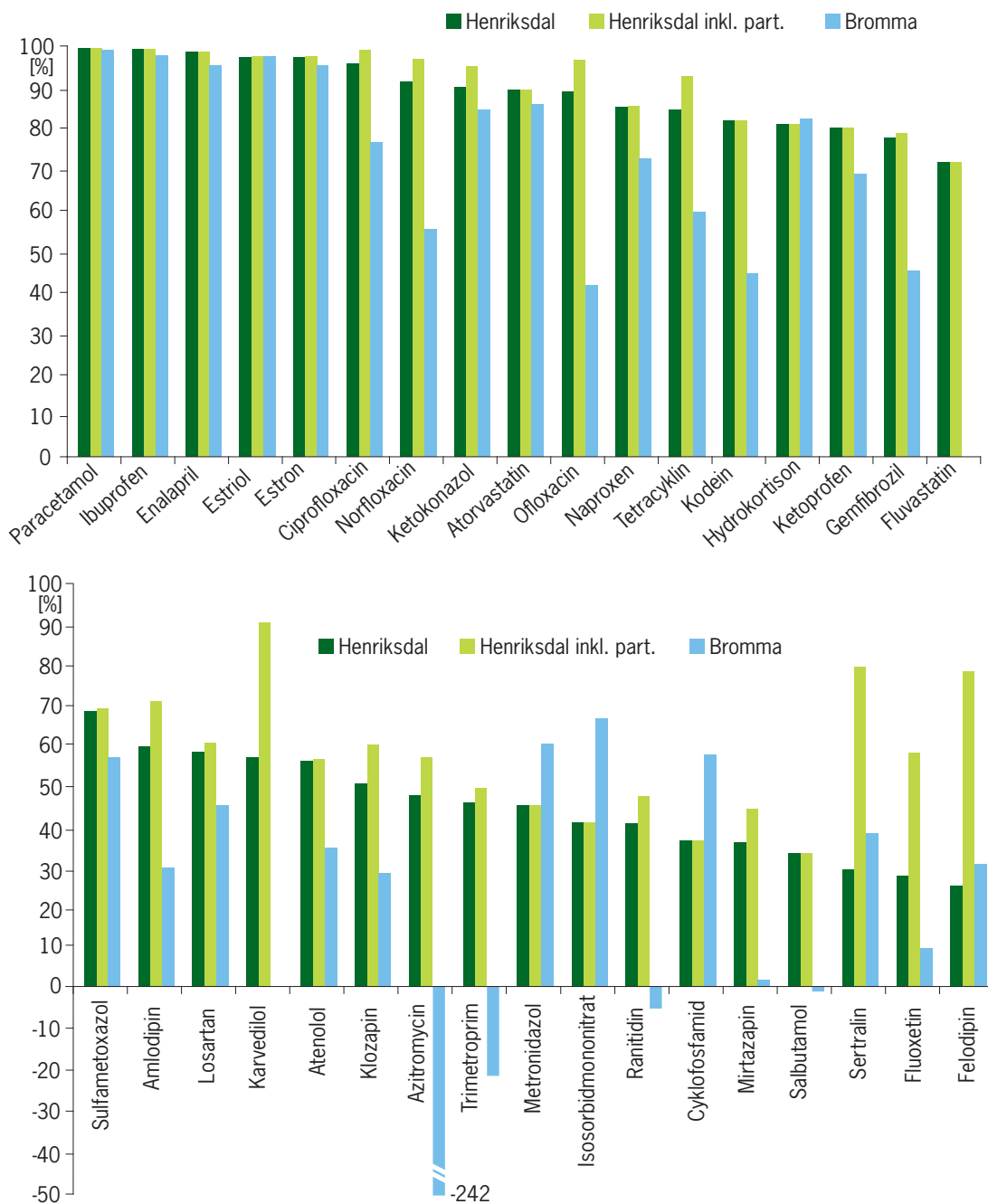
Reduktionen i reningsverken beräknades för 51 läkemedel för vilka halterna av både inkommande och utgående avloppsvatten var mätbara och analysresultaten bedömdes tillförlitliga. Reduktionen var mycket varierande för olika läkemedel. I figur 5:4 visas reduktionsgraden i de båda verken. För Henriksdal redovisas även reduktionen när inkommande vatten räknats upp med en faktor baserad på halten av läkemedlet i partikelfasen. Andelen läkemedel som sitter på partiklarna har beräknats genom medelvärdet av endast två prover där partikelfas och vattenfas analyserats var och en för sig (se avsnitt 4.5 och tabell D i tabellbilagan). Detta gör att det statistiska underlaget inte är fullgott men resultaten indikerar att reduktionsgraden i reningsverket egentligen är större för flera av läkemedlen än vad resultaten visar när bara vattenfasen analyseras. Skillnaderna är störst för det blodtryckssänkande medlet felodipin, och de antidepressiva medlen sertralin, citalopram och fluoxetin. För dessa ämnen ökar reduktionsgraden i avloppsvattnet med omkring 30 % om partikelfasen räknas in. För övriga läkemedel är skillnaden mindre.

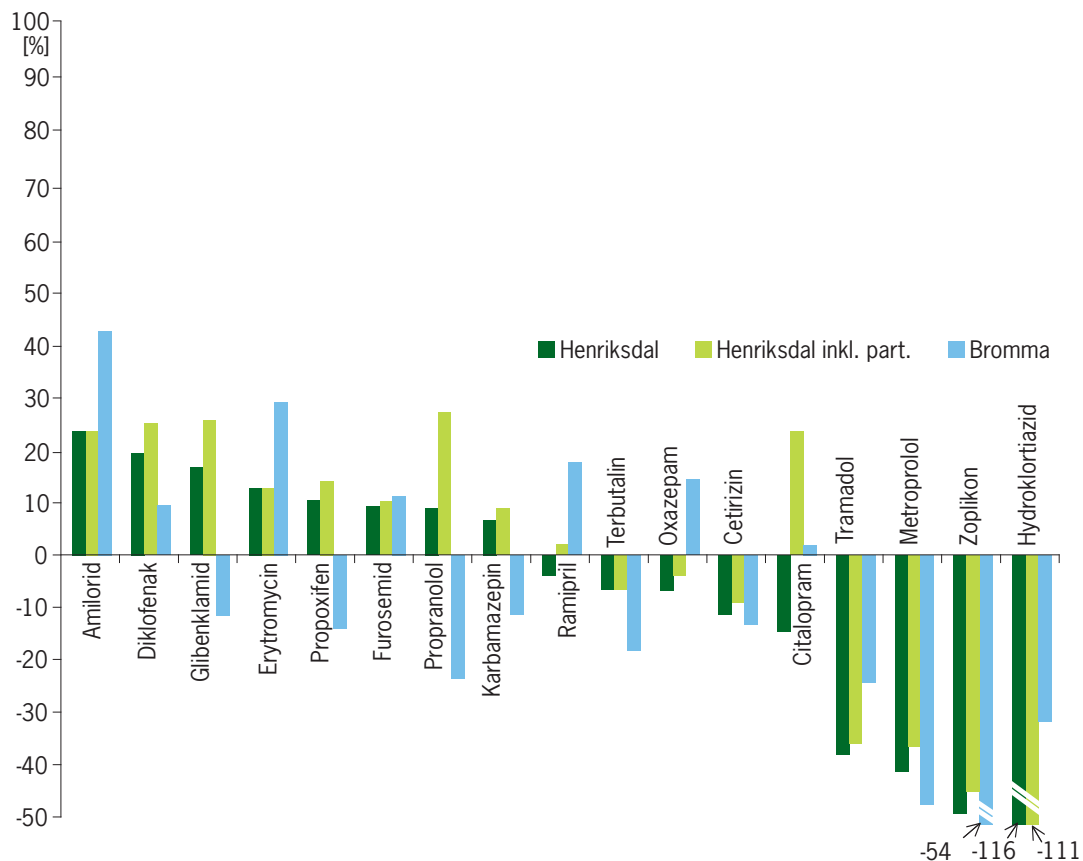
Av de utvalda ämnena reducerades 15 stycken (16 om partikelfasen räknas in) mer än 80 % i Henriksdal. I Bromma uppvisade bara åtta läkemedel så hög reduktion. I Henriksdal var det 11 läkemedel (9 inklusive partikelfasen) och i Bromma 16 vars halter minskade mindre än 10 % eller t o m ökade i utgående avlopp.

Bäst reduktion uppvisade paracetamol, ibuprofen och det blodtryckssänkande medlet enalapril som reducerades med närmare 100 %. Även några s k bredspektrumantibiotika (ciprofloxacin, norfloxacin, tetracyklin) avskiljs väl från inkommande vatten liksom svampmedlet ketokonazol, men de hamnar till stor del i slammet i stället. Flera läkemedel verkar ha en negativ reduktion i reningsverken dvs de rapporteras förekomma i högre halter i utgående avloppsvatten än i inkommande. Metoprolol, tramadol och hydroklortiazid är sådana ämnen som dessutom finns i relativt höga halter. Andra med samma tendens är cetirizin och zopiklon. Citalopram har högre halter i utgående än i inkommande vatten i Henriksdal, men räknas partikelfasen med så erhålls en viss reduktion. Se diskussion om "negativ reduktion" i avsnitt 4.6.

Estriol och estron är inte främst läkemedel utan naturliga hormoner men finns ändå med i diagrammen i figur 5:4. I Henriksdal är reduktionen minst 98 % för båda och något lägre i Bromma mätt med ordinarie analyser. Av tabell 5:3 framgår att reduktionen var 88 % för estron och 94 % för estradiol mätt med specialanalysen. För p-pilleröstrogenet etinylestradiol kunde reduktionen inte beräknas eftersom det knappt detekterades i inkommande vatten och inte alls i utgående. Estriol analyserades inte i specialanalysen.

Fluvastatin och karvediol kunde inte detekteras i Bromma, varken i in- eller utgående avloppsvatten, därför har reduktionsgraden för dessa ämnen inte kunnat beräknas och de saknas i figur 5:4. Doxycyklin finns inte med i diagrammet i figur 5:4 eftersom det låg under detektionsgränsen i vattenfasen i inkommande vatten. Men när partikelfasen räknas med var reduktionen för doxycyklin över 90 %. Observera att för några av ämnena i figur 5:4 bygger reduktionsberäkningarna på endast två prover, se tabellbilagan, tabell D. Reduktionen för dessa ämnen bör därför ses som en fingervisning snarare än ett reellt värde.





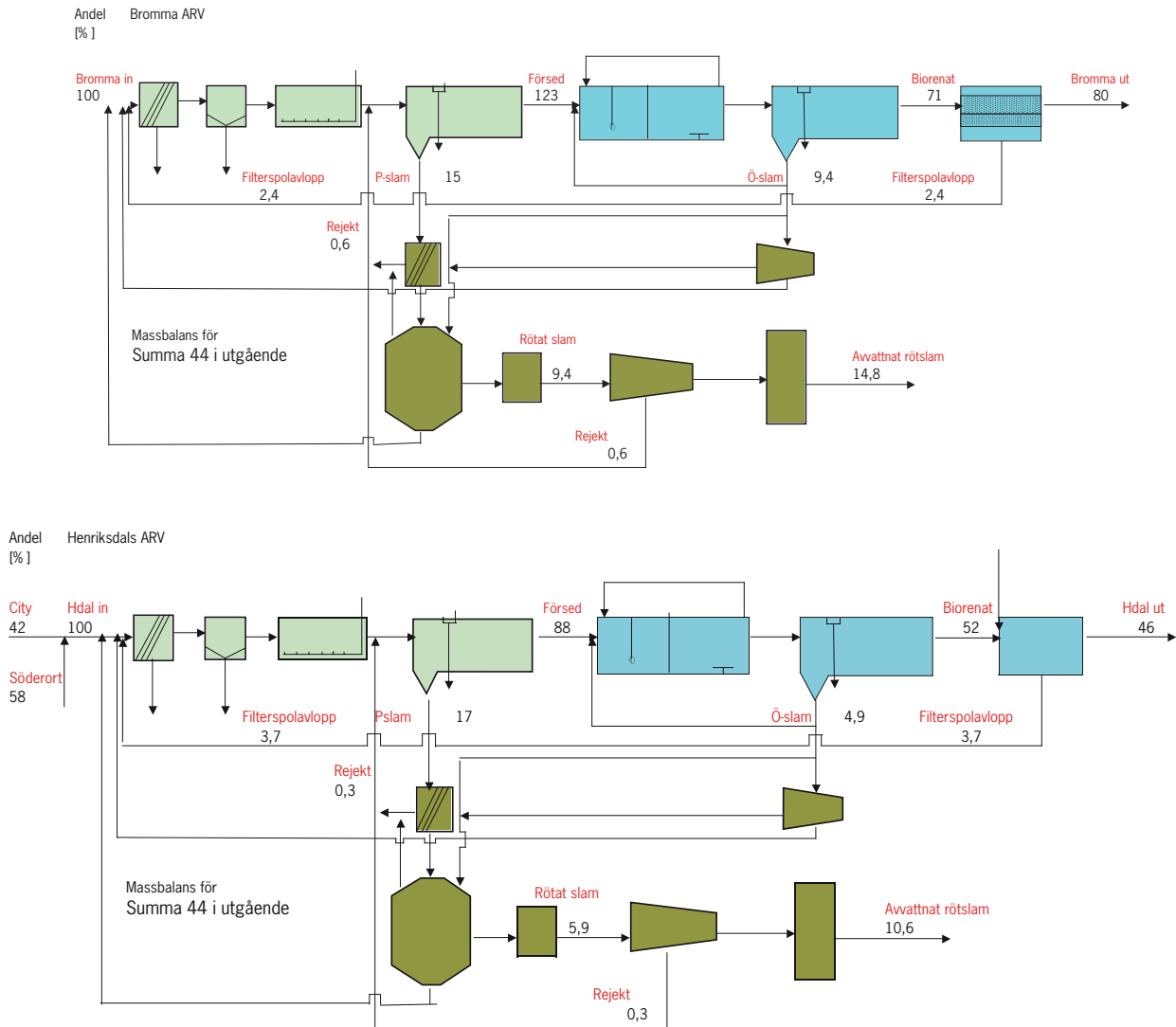
Figur 5:4. Reduktionsgrader [%] i reningsverken.

I den tidigare nämnda IVL-rapporten (Andersson m fl , 2005) hade de nordligast liggande reningsverken de högsta halterna av antiinflammatoriska ämnen i utgående avloppsvatten. Det styrker testen att flera läkemedel reduceras bättre i reningsverk med lång uppehållstid och hög slamålder. Sådana reningsverk är inte vanliga norr om Gävle. Även skillnaderna mellan Henriksdal och Bromma ovan kan förklaras med att Henriksdals reningsverk har längre uppehållstid och högre slamålder än Bromma.

5.2.7 Massbalanser och reduktionsgrader av läkemedelsrester i de olika reningsstegen

En utvärdering av flöden och koncentrationer av läkemedelsrester i olika anläggningsdelar genomfördes vid Henriksdal och Bromma reningsverk vid två tillfällen. Beräkning av massbalanser ger en möjlighet att se var i reningsverket läkemedelsresterna tar vägen. Resultaten ska dock ses som indikationer då de bygger på endast två mätningar från vardera provpunkt. Medelvärdena av de två mätningarna redovisas i figur 5:5.

Det är svårt att ge en generell bild av reduktionen av läkemedelsresterna eftersom behandlingsbarheten för de olika substanserna varierar. Här har summan av 44 läkemedel använts. Det är samma läkemedel som de som valts ut för utvärdering av kompletterande reningsmetoder (kapitel 6), se tabellbilagan, tabell E, förutom att ibuprofen och paracetamol tagits bort. Dessa förekommer i så höga halter i inkommande vatten att andra läkemedel skulle överskuggas. Brommas och Henriksdals reningsverks olika reningsteg illustreras i figur 5:5. Den genomsnittliga reduktionsgraden är beräknad i procent av den sammanlagda mängden av de 44 ämnena i inkommande vatten som satts till 100 %.



Figur 5:5. Massbalans för 44 läkemedelssubstanser i Bromma och Henriksdals reningsverk. Procentuell reningsgrad i förhållande till inkommande mängd (=100 %). Gröna bassänger är galler, sandfång och försedimentering med förfällning. De två första blå bassängerna är den biologiska reningen, dvs aktivslamsteget, och den sista blå bassängen är sandfilter. De bruna stegen utgör slambehandling.

Inkommande mängder är inte korrigerade för innehållet av läkemedelssubstanser på partiklarna vilket kan förklara att mängden av de 44 läkemedelssubstanserna förefaller ha ökat i det försedimenterade vattnet i Bromma, från motsvarande 100 till 123 %. Den beräknade medelreduktionen över hela Bromma reningsverk var låg, i snitt 20 %. En förklaring kan vara den låga slamåldern och korta uppehållstiden i Bromma reningsverk.

Massbalansen för Henriksdal visar hur summahalten successivt minskade ju mer avloppsvattnet behandlats. Den genomsnittliga reduktionen av de 44 läkemedelssubstanserna i Henriksdals reningsverk var 50 %. Reduktionen var störst i den biologiska reningen i både Bromma och Henriksdal.

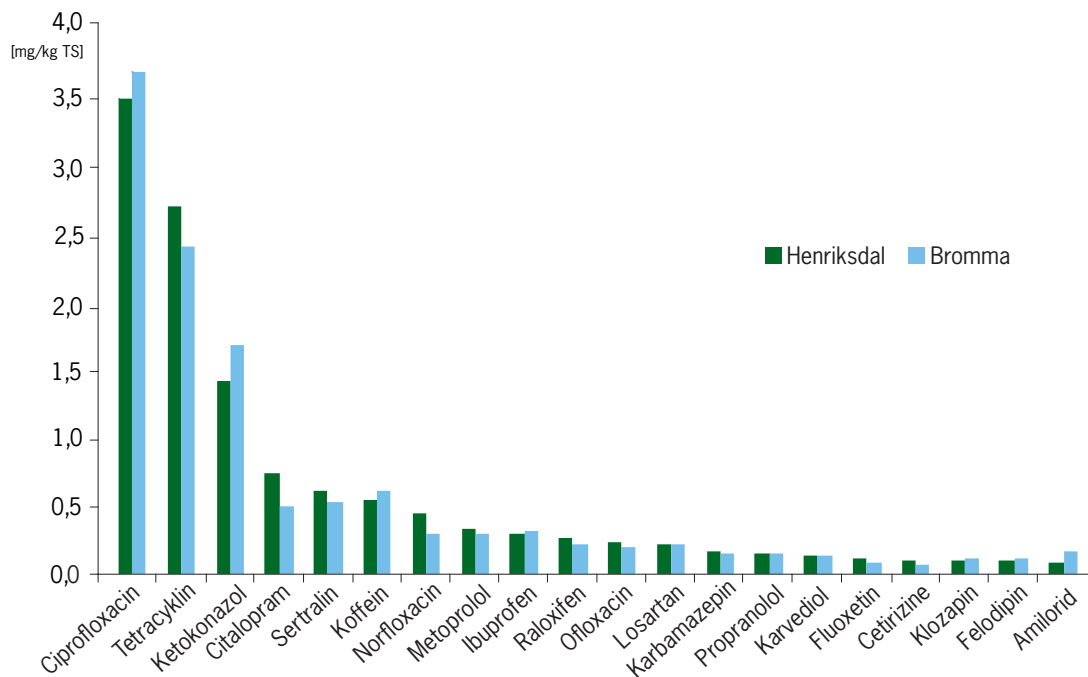
De läkemedelsrester som avskiljts från avloppsvattnet till slam passerar i huvudsak röt-kammaren och följer med det avvattnade slammet. En liten del kan återföras till inloppet via rejektivatten när det rötade slammet centrifugeras. Enligt litteraturen är reduktionen av läkemedelsrester generellt sett låg i röt-kammaren. Beräkningarna för Bromma och Henriksdals reningsverk visar att medelreduktionen för summan av de 44 ämnena över röt-kammaren kan

vara över 50 %. Datamaterialet är dock begränsat. Massbalanserna i Henriksdal visade att endast en mindre andel, 1-3 %, av läkemedelsresterna i inkommande avloppsvatten följer med rejektvattnet tillbaka till avloppsvattenreningen. I den tekniska rapporten från detta projekt, "Reningsmetoder för läkemedel i kommunalt avloppsvatten", redovisas motsvarande massbalanser för enskilda ämnen.

5.2.8 Halter i rötat och avvattnat slam

Av 87 analyserade läkemedel i de sex proverna av rötat och avvattnat slam, återfanns 48 stycken någon gång över detektionsgränsen. Detektionsgränserna varierade mycket mellan olika aktiva substanser. En tabell med medelvärden från de sex proverna finns i tabellbilagan, tabell F, inklusive detektionsgränser för de ämnen som inte detekterades.

I figur 5:6 redovisas de 20 ämnen som återfanns i halter över 0,1 mg/kg TS. Tre läkemedel av de analyserade översteg 1 mg/kg TS. Det var två s k bredspektrumantibiotika, ciprofloxacin och tetracyklin, samt ketokonazol som ingår i bl a vissa mjällschampo. De flesta av de läkemedel vars andel i partikelfasen är stor i inkommande vatten återfinns i rötat och avvattnat slam vilket är naturligt eftersom partiklarna avskiljs till slamfasen i reningsprocessen.



Figur 5:6. Läkemedel [mg/kg TS] som återfanns i rötat slam i halter över 0,1 i mg/kg TS.

I tabellbilagan, tabell F, görs också en jämförelse för Henriksdal mellan den mängd läkemedel som fastläggs i slammet och den totala mängden i inkommande vatten. I detta fall har värdena för inkommande vatten räknats upp med andelen läkemedel på partiklar. Trots att den faktor som använts för detta bara är baserad på två analyser så gjordes bedömningen att det ger en riktigare bild av fördelningen mellan vatten och slam.

För 12 av de ca 70 läkemedel där mängderna i såväl slam som inkommande avloppsvatten kunnat beräknas utgör slammets innehåll mer än 50 % av den totala mängden i inkommande vatten. De flesta av läkemedlen i figur 5:6 tillhör dessa ämnen. Men t ex metoprolol och ibuprofen är relativt vattenlösliga och anledningen till att de över huvud taget återfinns i slam är den stora användningen som ger höga totala halter i inkommande vatten.

I ett par fall innehåller slammet enligt analyserna mer än 100 % av inkommande mängd, 150 % för paroxetin och 145 % för ketokonazol. Detta kan bero på antingen en överskattning av halten i slammet eller en underskattning av halten i inkommande vatten.

De östrogena ämnena återfanns i slam i låga halter och andelen jämfört med den inkommande mängden var 4-5 % för estron och estradiol, medan andelen för etinylestradiol troligen är något högre, se tabell 5:5. Den kunde dock inte beräknas eftersom halten i inkommande vatten inte var kvantifierad.

Tabell 5:5 Östrogena ämnen i slam, analyserade med specialanalys, samt beräknade mängder i inkommande vatten och andel i rötslam för år 2008.

	MV rötslam mg/kg TS	Total mängd i slam (Bromma + H-dal) kg/år	Mängd i inkommande vatten kg/år	Andel i slam av mängd i Inkom. vatten %
Estron	0,00640	0,126	2,73	4,6
Estradiol	0,00128	0,025	0,57	4,4
Etinylestradiol	0,000175	0,0034	<0,14	>2,4

I tabell 5:6 redovisas halter i slam från några andra studier som kan jämföras med resultaten i vår undersökning. I IVLs och NILUs screeningstudier har även slam ingått och halterna av hormoner var höga i några få prover. Estradiol varierade från under detektionsgränsen ända upp till 3,9 mg/kg TS i ett prov av 61 analyserade. Estriolhalterna låg mellan 0,003 och 3 mg/kg TS och etinylestradiol låg över detektionsgränsen i 7 av 61 prover varav ett rapporteras ligga på 6,8 mg/kg TS vilket verkar vara en klar outlier.

Att antibiotika som fluorokinoloner och tetracykliner återfinns i slam är känt sen tidigare. Fluorokinolonerna har laddade sidogrupper som gör att de fastnar på partiklar trots att de inte är så fettlösliga ($\log K_{ow} = 2,1-2,3$ enligt Drugbank, se tabellbilagan, tabell A. Tetracyklinerna är mycket vattenlösliga men fastnar ändå i slammet. Lindberg m fl (2005) har detekterat norfloxacin, ofloxacin, ciprofloxacin och doxycyklin i slam från Henriksdals reningsverk vid undersökningar 2002 och 2003. Halterna för de tre första stämmer väl överens med vår undersökning, medan doxycyklin inte analyserades i vår studie. Tetracyklinerna uppvisade i IVL/NILUs undersökning mycket varierande halter, se tabell 5:6. Tetracyklin fanns i mycket höga halter i två prover av ej avvattnat slam men låg lägre än vårt medelvärde i övriga prover. Även oxitetracyklin och doxycyklin påvisades, i några fall över 1 mg/kg TS.

Antidepressiva medel som citalopram, sertralin och fluoxetin hamnar också i slamfasen på grund av den relativt höga fettlösligheten, åtminstone vid lite högre pH-värden (se tabellbilagan, tabell A). IVLs studier visar här något lägre värden än i vår studie.

Ketokonazol, ett ämne som förekommer i schampo mot mjäll, var det tredje ämnet med halter över 1 mg/kg TS i vår undersökning. Umeå universitet har nyligen publicerat en studie av antimykotika (svampmedel) i slam från några svenska reningsverk där även ett prov från Henriksdal ingick (Lindberg m fl 2010). Ketokonazol, men även klotrimazol och ekonazol som vi inte haft med i vår undersökning, fanns i alla prover, se tabell 5:6.

I en nyligen publicerad studie av slam från amerikanska reningsverk, rapporteras halter av ett femtialt läkemedel i 84 olika slamprover (US EPA, 2009). Av dessa var 20 läkemedel gemensamma med de som analyserats i våra prover. Halterna i USA var generellt sett högre än i våra slam, se tabell 5:6. Ciprofloxacin och ofloxacin, te x fanns i halter ända upp till 47 respektive 58 mg/kg TS. Citalopram och sertralin var inte analyserade, men fluoxetin, som är det aktiva ämnet i prozac, fanns i högre halter än hos oss, upp till 3,1 mg/kg TS.

Tabell 5:6 Halter [mg/kg TS] av några läkemedel i slam från tidigare undersökningar. Referenser: Andersson m fl, 2005, *Lindberg m fl, 2005, ** Woldegiorgis m fl, 2006, * Lindberg m fl, 2010 samt **** U.S. EPA, 2009**

	Henriksdal (andras undersökningar)	Svenska reningsverk	Amerikanska reningsverk****
Azitromycin			0,010-6,53
Ciprofloxacin	4,8*; 2,3*	0,5-4,8*	0,075-47,5
Citalopram	0,15**	0,023-0,21**	
Diklofenak	0,077	0,004-0,077	
Doxycyklin	1,1; 1,3*; <1,2*	u.d.-9,2; 1,2-1,5*	0,051-5,09
Ekonazol	1,0***	0,21-1,0***	
Estradiol	<0,002	u.d.-0,31	0,022-0,355
Estriol	<0,001	0,014-3,9	0,008-0,232
Etinylestradiol	<0,003	u.d.-6,8#	<0,021
Fluoxetin	<0,0005**	<0,0005**	0,012-3,13
Gemfibrozil			0,012-2,65
Ibuprofen	0,13	0,004-0,56	0,10-11,9
Karbamazepin			0,009-6,03
Ketokonazol	0,91***	0,48-0,91***	
Ketoprofen	0,012	0,005-0,58	
Klotrimazol	0,12***	0,03-0,12***	
Kodein			0,011-0,69
Mikonazol	0,97***	<0,05-0,97***	0,014-9,21
Naproxen	0,008	0,003-0,35	0,021-1,02
Norfloxacin	4,2*; 0,9*	0,1-4,2*	0,099-1,29
Ofloxacin	0,7* ; 0,1*	u.d.-2,0	0,074-58,1
Oxazepam	<0,001**	u.d.-0,11**	
Oxytetracyklin	<0,004	u.d.-1,4	0,018-0,467
Paroxetin	<0,0005**	<0,0005**	
Ranitidin			0,004-2,25
Sertralin	0,009**	0,002-0,31**	
Sulfametoxazol			0,04-0,651
Tetracyklin	3,0	u.d.-33	0,038-5,27
Zolpidem	0,004**	<0,0002-0,004**	

#Etinylestradiol detekterades endast i 7 av 61 analyserade prover varav det med 6,8 mg/kg TS låg mycket högt över de övriga.

Endast för ett mindre antal läkemedel tycks avskiljning till slamfasen vara den huvudsakliga reduktionsvägen, åtminstone i Stockholms reningsverk. Men koncentrationen i slam av flera läkemedel är ändå i nivå med andra kända miljöföroreningar. Hur stor nedbrytningen av dessa är i jorden efter slamspridning har inte undersökts inom projektet.

Det finns tyvärr inte så mycket data för Sverige beträffande innehåll av läkemedel i gödsel från djurhållning. Några få prover är dock analyserade av IVL i samband med screening-studierna nämnda tidigare (Andersson, 2006) där bl a några antiinflammatoriska läkemedel kunde detekteras i nivå med halterna i slam. Hormonhalterna i stallgödsel var i vissa fall högre än i slam medan antibiotika (tetracykliner och fluorokinoloner) däremot låg högre i slam än i stallgödsel.

I en nyligen utkommen rapport från den norska Vitenskapskomiteen for mattrygghet (VKM) har en riskbedömning gjorts för föroreningar i slam som läggs på åkermark (Sundstøl Eriksen m fl, 2009). Däri ingick också läkemedel. Man utgick från alla aktiva substanser i läkemedel på den norska marknaden och använde ett stegvis tillvägagångssätt för att minska ned antalet. Till slut återstod bara 14 läkemedel för vilka en slutlig bedömning gjordes vad gäller risken för negativa effekter om slam används på åkermark. Halterna i jord vid fortsatt spridning av slam beräknades vara obetydligt förhöjda efter 100 år för sju av de 14 ämnena. För de övriga sju ökade inte halterna. De beräknade halterna i jord låg väl under de koncentrationer som förväntas ge effekter på marklevande organismer eller växter, men risken för upptag av läkemedel i gröda kunde inte bedömas. Även risken för den akvatiska miljön från eventuellt läckage från jorden ansågs låg. Sammanfattningsvis menar författarna att användning av slam som jordförbättringsmedel inte utgör någon risk, varken för den akvatiska miljön, för livsmedelsproducerande boskap eller för allmänheten.

5.3 Saltsjön och Stockholms skärgård

5.3.1 Provtagning

I recipienten har prover tagits i flera punkter i en gradient som följer den väg avloppsströmmen tar österut genom Stockholms skärgård. Det första provet togs utanför Blockhusudden vid Djurgården, ca 2,5 respektive 3,5 km efter utsläppspunkterna från Henriksdal och Bromma reningsverk. Proverna togs på 12 m djup där avloppsströmmen normalt går. I Halvkaksundet, precis innan Käppalas utsläppspunkt, ca 8,5 km från Henriksdals utsläpp, togs prover på 30 m djup för att representera den inåtgående strömmen av färskt brackvatten som späder ut den utgående strömmen av renat avloppsvatten. Ytterligare prover togs vid Koviksudde (16 km från Henriksdal) på 4 m djup, i Oxdjupet (26 km från Henriksdal) på 5 m djup och vid Nyvarp (ca 35 km från Henriksdal) på 4 m djup. Ett prov som kan betecknas som ett referensprov, mer eller mindre opåverkat av avloppsvattenströmmen, togs nordväst om Eknö (nästan 60 km från Henriksdal) på 4 m djup. Alla prover är tagna som stickprover i polyetylenflaskor med hjälp av provtagningsbåten Ebria. De sändes in till stan med taxitransport och frystes inom några timmar efter provtagningen.

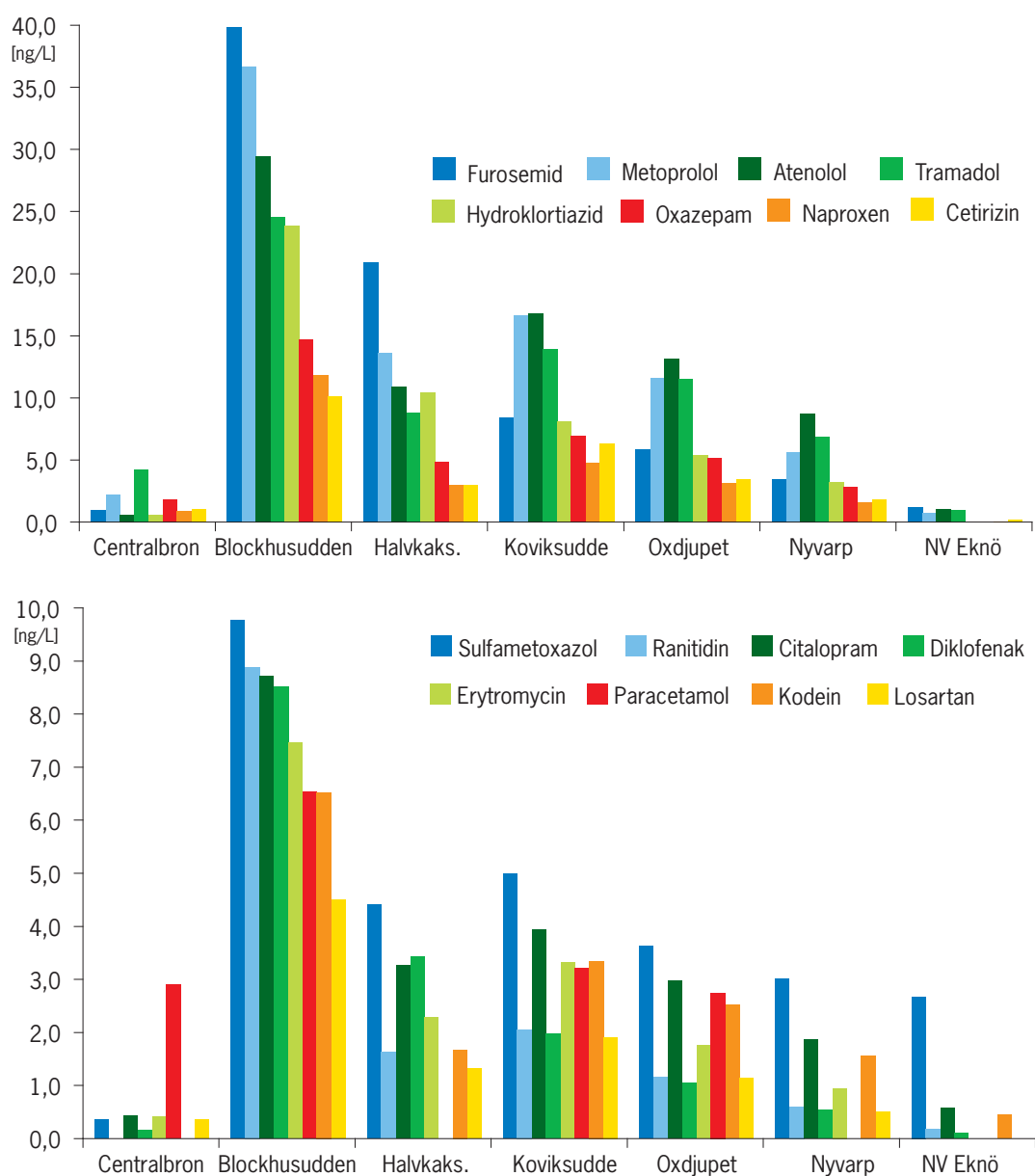
Prover har också tagits uppströms reningsverkens utsläpp vid Centralbron i Stockholms city. Recipientproverna och proverna från Centralbron är tagna 5-6 september 2006, 28-29 maj 2007, 4 september 2007 och 4 februari 2008. Provtagningspunkterna är markerade i figur 5:1.

5.3.2 Halter i en gradient ut i Stockholms skärgård

Koncentrationen av läkemedel minskar i en gradient ut i recipienten för Stockholms reningsverk. I provet från Blockhusudden, som är den första provtagningspunkten efter utsläppen från Bromma och Henriksdal, kan drygt 30 av de ca 75 ämnena som detekterades i utgående avloppsvatten mätas upp. I fig. 5:7 redovisas medelvärden från de fyra provtagningarna i diagram för de 16 läkemedel som fanns i högst halter. En tabell över medelvärdena av fyra mätningar från de olika provpunkterna finns i tabellbilagan, tabell G.

Utspädningen direkt efter utloppen är ca 20 gånger vilket också syns på koncentrationerna vid Blockhusudden. Att halterna är högre vid Koviksudde än vid Halvkaksundet beror på att provtagningspunkten i Halvkaksundet ligger djupare än de utgående strömmarna som för med sig avloppsvattnet. I stället är det inåtgående färskt vatten som är provtaget. Vid Kovik har dessutom utsläppen från Käppala reningsverk tillkommit. Även i referensprovet, NV Eknö, kan läkemedelssubstanser uppmätas även om halterna ligger under 5 ng/L.

De 13 ämnen som detekterades i rå- och dricksvattenproverna återfanns också i recipientproverna, men några av dem (dextropropoxifen, ibuprofen och trimetoprim) hörde inte till de 16 med högst koncentrationer. Hydroklortiazid, som fanns bland de fem högsta i recipientproverna återfanns inte alls i dricksvattenproverna, men i dessa var detektionsgränsen 1 ng/L eller högre. Observera att karbamazepin, som fanns i relativt höga halter i utgående avloppsvatten inte är analyserat i dricksvatten- eller recipientproverna.



Figur 5:7. Medelvärden [ng/L] av läkemedel i en gradient ut i Stockholms skärgård.

Det kan noteras att Stockholms reningsverk har en recipient som effektivt späder ut halterna av läkemedel. Ändå hittas rester av de mest långlivade läkemedlen en bra bit ut i skärgården. Halterna är låga ännu så länge men eftersom läkemedlens eventuella långsiktiga effekter för det akvatiska livet inte är kända går det inte att göra ordentliga riskbedömningar.

Mälaren är Stockholms vattentäkt samtidigt som den är recipient för reningsverken i ett stort antal medelstora städer inom avrinningsområdet. Det finns anledning att tro att innehållet i det renade avloppsvattnet från dessa är ungefär detsamma som det från Stockholms reningsverk. Man kan t o m befara att de reningsverk som inte är utbyggda för kväverening har en sämre reningsgrad och därmed högre halter i utgående avloppsvatten. Ytvattenproverna som togs i Mälaren visar dock mycket låga halter (se tabell 5:1) och ger ingen anledning till oro i dagsläget.

5.4 Substansflödesanalyser

För att få en samlad bild av flödet av läkemedel genom Stockholm, från försäljning till utflödet i skärgården, har substansflödesanalyser (SFA) gjorts för några läkemedel. Till dessa SFA är samma läkemedel som återfanns i rå- eller dricksvattenproverna utvalda, eftersom de bör vara de viktigaste att undersöka.

Substansflödesanalyserna är gjorda i en modell där flödena in i modellen utgörs av de läkemedel som används av människor i Stockholm, hemma, på arbetsplatser och i skolan, förbrukade mängder på sjukhusen samt den lilla mängd som finns i Mälarens vatten och som rinner genom Stockholm eller används som dricksvatten, se figur 5:8.

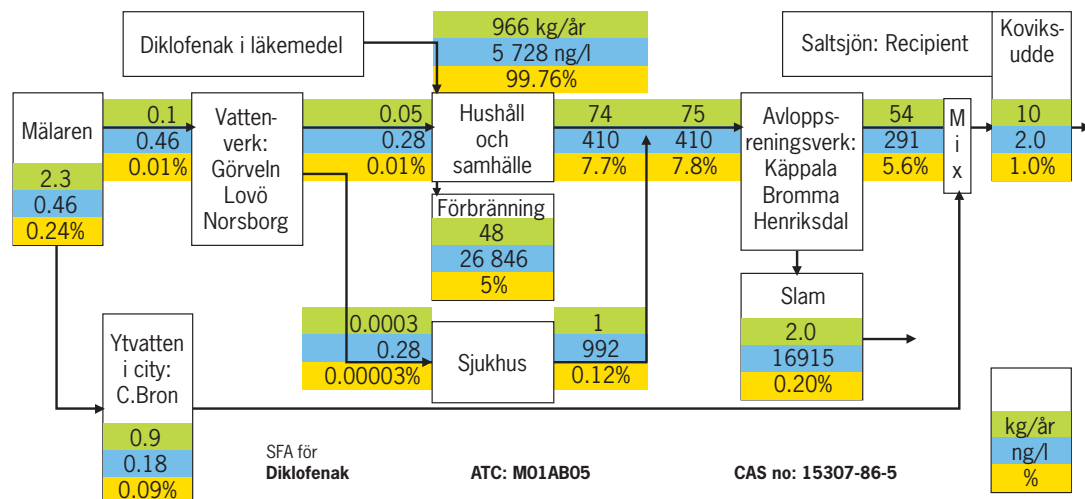
Utflödena ur modellen är utsläppen från reningsverken i Stockholm, inklusive Käppalaverket och de mängder som hamnar i slammet. De fem procent av läkemedlen som kasseras samlas upp och förbränns och försvinner därför också ut ur modellen. Modellens yttre gränser har satts till provtagningspunkterna i Mälaren några kilometer uppströms intagen till vattenverken samt Koviksudde, ca 16 kilometer bortom utsläppspunkterna för reningsverken där utspädning och kanske i viss mån ytterligare nedbrytning av vissa läkemedel tillkommit.

De använda mängderna är baserade på antalet sålda DDD under år 2004 på apoteken inom Stockholm Vattens upptagningsområde och sedan extrapolerade till att inkludera även Käppala reningsverks upptagningsområde. Antalet DDD har sedan omvandlats till mängd i kg/år för varje substans genom att DDD i olika läkemedel har multiplicerats med försält antal och sedan lagts ihop, se tabellbilagan, tabell B.

Halterna i avloppsvatten av de läkemedel som konsumeras har dels beräknats utifrån försälda mängder i kg/år och dels mätts upp genom analyser inom projektet (inkommande till avloppsreningsverken). Ingen hänsyn har tagits till i vilken mån läkemedlen utsöndras ur kroppen som 100 % moderssubstans eller som nedbrytningsprodukter. Prover av inkommande avloppsvatten har heller inte korrigerats för innehållet i partikelfasen. Halterna i dricksvatten är de som analyserats inom projektet. Sjukhusavloppsvatten är inte provtaget i detta projekt. För att få en uppfattning om vilka halter sjukhusen släpper ut har en databas använts som tillhandahållits av Stockholms läns landsting där mätningar från bl a svenska sjukhus under åren 2002-2006 är sammanställda (Wennmalm, 2007).

I figur 5:8 finns en schematisk skiss över flödet av diklofenak genom modellen. I det övre fältet i varje post anges mängden av läkemedel i kg/år. Mellanfältet anger koncentrationen av ämnet (i inflödet till "Hushåll och samhälle" är koncentrationen beräknad genom division av försäld mängd med mängden förbrukat dricksvatten). Övriga koncentrationer är uppmätta med analyser. I det undre fältet återfinns den procentuella andelen av det totala inflödet till modellen. I modellen är summan av försälda mängder och tillförseln från Mälaren satt till 100 %.

För diklofenak kan man se att det bara är 0,01 % av ämnet som flödar in i modellen via dricksvatten, det allra mesta utgörs av den mängd vi konsumerar som läkemedel. Sjukhusen står för en mycket liten andel. Modellen antyder också att en stor andel av diklofenak omvandlas eller bryts ned redan i kroppen eftersom bara 8 % av den använda mängden kommer in till reningsverken. I utgående avloppsvatten återfinns knappt 6 % kvar av den totala mängden som flödar in i modellen men det blir ändå ett utsläpp till Saltsjön på 54 kg/år. Genom fortsatt nedbrytning och viss utspädning är den kvarvarande andelen vid Koviksudde ca 1 %. I slammet återfinns 0,2 %, dvs 2 kg/år.



Figur 5:8. Modellen för substansflödesanalys representerad av diklofenak

I tabell 5:7 redovisas motsvarande värden för alla de 13 ämnen som återfanns i råvatten vid vattenverken.

De största inflödena till Stockholm av de 13 ämnena kommer från användningen i hushåll medan bidraget från sjukhus är negligerbart för alla ämnen utom för sulfametoxazol där ca 8 % kommer från sjukhus. Tillskottet via Mälarens vattenflöde genom Stockholm är mellan 5 och 11 % för cetirizine, oxazepam, sulfametoxazol och tramadol. Bidraget är mindre för övriga ämnen.

Slammet innehåller oftast mindre än 1 % av det totala inflödet för dessa ämnen, men för cetirizin och citalopram är andelen 6,7 respektive 3,1 %. Cetirizin har dessutom mätts upp till högre halter i avloppsvatten än vad den beräknade koncentrationen utifrån använda mängder ger. Skälet till detta är okänt.

Tabell 5:7 Inflödet av läkemedel till Stockholm från användning och innehåll i Mälarens vatten (=100 %) och beräknade procentuella andelar i vattnets väg genom staden och reningsverken.

	Tillförsel via läkemedel [kg/år]	Tillförsel via Mälaren [kg/år]	Råvatten till vattenverk [%]	Dricks-vatten [%]	Sjukhus-avlopp [%]	Avlopps-vatten [%]	Renat avlopps-vatten [%]	Ytvatten Central-bron [%]	Skärgårds vatten Kovik [%]	Röt-slam [%]
Atenolol	776	8,1	0,03	0,01	0,98	34	19	0,53	7,1	0,19
Cetirizine	33	3,2	0,29	0,28	1,0	127	129	16	42	6,7
Citalopram	590	2,6	0,01	0,02	0,13	4,2	6,1	0,65	2,8	3,1
Dextropropoxifen	359	0,6	0,01	0,01	0,04	0,9	1,0	0,21	0,70	0,1
Diklofenak	966	2,3	0,01	0,01	0,12	7,8	5,6	0,11	1,8	0,20
Furosemid	4 620	5,8	0,004	0,003	0,29	6,9	4,9	0,18	2,3	0,04
Ibuprofen	16 000	2,4	0,0005	0,0006	0,05	7,5	0,05	0,06	0,02	0,06
Metoprolol	1 970	5,8	0,01	0,01	0,11	9,2	13	0,59	3,5	0,47
Naproxen	3 590	5,5	0,01	0,002	0,23	15	2,6	0,14	0,43	0,01
Oxazepam	157	10,5	0,21	0,17	1,5	30	32	5,9	15	0,35
Sulfametoxazol	45	5,5	0,36	e.d.	8,1	100	31	4,6	44	0,06
Tramadol	799	46,8	0,19	0,12	e.a.	9,2	12	2,6	5,3	0,04
Trimetoprim	279	1,4	0,02	0,01	1,3	11	7,0	0,81	1,7	0,02

e.d. = ej detekterat e.a. = ej analyserat

5.5 Metaboliter av läkemedel

Undersökning av metaboliter i Henriksdals inkommande och utgående vatten samt utgående vatten som behandlats med olika reningsmetoder utfördes av ITM. Undersökningen redovisas i en separat delrapport "Förekomst av läkemedel och deras metaboliter, samt östrogener, östrogenlika ämnen och triclosan i avloppsvatten som behandlats med moderna reningstekniker". Referenssubstanser för metaboliter går inte att få tag i, därför användes urinprover från läkemedelskonsumenter som källa till referenssubstanser. Metaboliter av fyra läkemedel, ibuprofen, metoprolol, diklofenak och karbamazepin, kunde identifieras och i viss mån kvantifieras (relativt modersubstansen) i avloppsvatten. De metaboliter som identifierades i de olika vattnen var hydroxylerade och karboxylerade former av ibuprofen och metoprolol, hydroxy- och dihydroxykarbamazepin samt hydroxydiklofenak. Resultaten stämde väl överens med publicerade data för ibuprofen, karbamazepin och diklofenak. Förekomsten av metoprololmetaboliter i avloppsvatten har inte rapporterats tidigare.

Avloppsvatten behandlat med de avancerade reningsteknikerna beskrivna i kapitel 6 analyserades också. Liksom för moderssubstanserna var filtrering genom aktivt kol och ozonering effektiva metoder för att reducera metaboliter.

Ett försök att hitta konjugat i inkommande och utgående avloppsvatten gjordes också av ITM men gav inget resultat trots att de, framför allt glukuronidkonjugat, var dominerande i urinproverna. Inte ens konjugat av de östrogena ämna kunde detekteras i avloppsvatten. Författarna anger som en trolig förklaring att konjugaten snabbt återbildas till moderssubstanserna med hjälp av enzymer i avloppsvattnet.

6. Förbättrad reduktion av läkemedelsrester i reningsverk

I en separat rapport från projektet, **Reningsmetoder för läkemedel i kommunalt avloppsvatten**, redovisas de praktiska försök som gjorts dels i Hammarby Sjöstadsverket och dels vid Henriksdals och Brommas reningsverk. Syftet var att studera om dagens processer kan optimeras och vilka ytterligare reningssteg som eventuellt skulle behövas för att rena bort läkemedel ur avloppsvatten. Detta kapitel utgör en sammanfattning av rapporten.

6.1 Möjliga förbättringar genom processoptimering

Reduktionen av läkemedelsrester kan förbättras något genom att hålla en högre, luftad slamålder i biosteget. Dagens luftade slamålder i Henriksdals reningsverk ligger runt 10 dygn. Baserat på resultaten från projektet dras slutsatsen att en högsta möjliga reduktion i Henriksdals reningsverk erhålls vid 15 dygns luftad slamålder vid årsmedeltemperaturen 17°C. Reduktionen av läkemedelsrester förbättras vid denna slamåldershöjning som mest med 20 %, från 50 till 60 % reduktion. Förbättringen räcker inte för projektets uppsatta mål om minst 90 % reduktion av läkemedelsrester.

Den teoretiskt erforderliga, luftade slamåldern för kvävereningen är 5-6 dygn vid 17°C. Med en höjd luftad slamålder ökar risken för slamsvällning, vilken i sin tur kan ge svåra driftproblem såsom försämrade slamegenskaper med slampfukt som följd.

Endast ett fåtal av läkemedelsresterna är huvudsakligen partikelbundna. Partikelavskiljningen är totalt sett mycket god över reningsverken, mer än 99 %. Reduktionen av de partikelbundna läkemedlen kan inte höjas enbart genom en ökad partikelavskiljning. Möjligheten att förbättra adsorptionen av organiskt material till partiklar, genom en förändrad kemisk fällning, kan sannolikt endast till en mindre del förbättra reduktionen av läkemedelsrester.

6.2 Kompletterande reningsmetoder

Under senare år har möjligheterna att avlägsna läkemedel ur avloppsvatten studerats framförallt i Tyskland och Schweiz. De kompletterande tekniklösningar som först togs fram byggde antingen på nedbrytning, oftast oxidation, eller avskiljning och koncentrerat till en restprodukt. Företrädesvis kan behandlingsstegen för läkemedelsrester placeras som avslutande reningssteg i reningsverket. Det finns också andra kemikalier i avloppsvattnet vars halter skulle minska med sådana komplement. I Sverige tillämpas idag ingen effektiv metod för reduktion av läkemedelsrester i samband med kommunal avloppsrening.

I Stockholm Vattens reningsprojekt ingick delmomenten litteraturstudier, urval av reningsmetoder, anskaffning, installation och intrimning av vald reningsutrustning, försökskörningar, exponeringsstudier, bearbetning och rapportering. I projektet har biologiska membranbioreaktorer, biofilmsystem, ozonering, UV/väteperoxid, UV/titandioxid, membranfiltrering och filtrering genom aktivt kol studerats.

Under 2006 gjordes uppföljning av de befintliga reningslinjerna i Hammarby Sjöstadsverket samt Henriksdals reningsverk. Parallellt med uppföljningarna planerades, upphandlades och installerades försöksutrustningen. Försöken med kompletterande reningsmetoder påbörjades på nyåret 2007 och avslutades i december 2008.

Projektet hade som mål att förbättra reduktionen av utvalda läkemedelsrester över hela reningsverket till minst 90 %. Dagens nivå ligger mellan 50-60 %. Ett annat mål var att de

kompletterande reningsmetoderna skall reducera minst 90 % av de idag från reningsverket utgående koncentrationerna av utvalda läkemedelsrester.

Observera att analysresultaten för läkemedelsrester inte är korrigerade för partiklarnas innehåll av läkemedelsrester. Beräkningarna kan därför slå fel, speciellt vid jämförelser med inkommande avloppsvatten. Exempelvis kan reduktionsgraden underskattas.

6.3 Beskrivning av försökskörningar och utvärderingsmetoder

6.3.1 Urval av reningstekniker

En genomgång av litteraturen gjordes vid två tillfällen, 2006 respektive 2007. Antalet tillgängliga artiklar har ökat markant under 2000-talet och antagit en nästan exponentiell tillväxt, från mindre än fem artiklar per år under 1990-talet till 65 artiklar 2008.

Litteraturstudierna pekade på två testade reningstekniker; ozonering respektive kombinationen av ultraviolett ljus och tillsats av väteperoxid, UV/H₂O₂. Två andra grupper av processer framhölls som intressanta, dels filtrering genom aktivt kol, dels membran teknik med nanofilter, NF eller omvänd osmos, RO (Cerme m fl, 2006; Carlsson m fl, 2007).

De kriterier som användes vid urvalet var möjligheten att utvärdera processen i mindre pilotskala, möjligheten att skala upp processen till fullskala, potentiellt hög reduktionsgrad av läkemedelsrester samt begränsad resursanvändning. De valda metoderna kan delas in i tre huvudgrupper; biologiska, oxiderande och separerande metoder, se tabell 6:1.

Tabell 6:1 De undersökta behandlingsmetoderna indelade i huvudgrupper

Biologiska metoder	Separerande metoder	Oxidativa metoder
Aktivt Slam (AS)	Nanofiltrering (NF)	Ozonering (O ₃)
Membranbioreaktor (MBR)	Omvänd osmos (RO)	Ultraviolett ljus + väteperoxid (UV/H ₂ O ₂)
Biofilm System (MBBR)	Aktivt kol (AC)	

De biologiska systemen valdes ut dels som referens till separerande och oxidativa metoder, dels som en alternativ behandlingsmetod. I litteraturen rapporteras att en högre slamålder kan ge en bättre reduktion av vissa läkemedelsrester. Höga slamåldrar kan uppnås i en membranbioreaktor. Projektet ville också pröva hypotesen att ett biofilmsystem kan vara ett alternativ till en MBR. Biofilmsystemet är en biologisk process där mikroorganismerna sitter fast på ett bärarmaterial. En biofilm kan under rätt betingelser hålla en hög "biofilmålder". Benämningen MBBR kommer från engelskans Moving Bed Bio Reactor.

De separerande metoderna avskiljer läkemedelsrester utan att resterna bryts ned. Membrantechnikerna nanofiltrering, NF och omvänd osmos, RO (från engelskans Reverse Osmosis) avskiljer ämnen med hjälp av ett halvgenomsläppligt membran och höga differensstryck. Aktiv kol, med benämningen AC från engelskan Activated Carbon, absorberar organiska ämnen till en stor yta i det aktiva kolets porer.

De oxidativa processerna ozonering, O₃ från den kemiska beteckningen för ozon, och ultraviolett ljus, UV + H₂O₂, från den kemiska beteckningen för väteperoxid, bryter helt eller delvis ned läkemedelsresterna genom att angripa ämnens kemiska bindningar mellan atomerna som ingår i molekylerna.

De separerande och oxiderande metoderna samt biofilmsystemen var alla byggda för att behandla utgående avloppsvatten, det vill säga redan renat avloppsvatten.

6.3.2 Anskaffning, installation och intrimning av vald reningsutrustning samt försökskörningar

Biosteget med aktivt slam (AS) och membranbioreaktorn (MBR) var befintliga anläggningar i det av Stockholm Vatten uppbyggda Hammarby Sjöstadsverket. De två biofilmsystemen (MBBR) designades av projektet och köptes in från AnoxKaldnes. Den ena MBBR-reaktorn placerades efter ordinarie reningsverk och den andra MBBR-reaktorn placerades efter ozoneringssteget.

AS och MBR var redan i drift före försöken, men processerna i den biologiska reningen anpassades till försöksplanerna. MBBR-reaktorena ympades med aktivt slam för att om möjligt förkorta uppstartstiden.

Förfrågningsunderlag togs fram för upphandling av en ozonanläggning och en UV-utrustning. De inkomna anbuden till ozonanläggningen kunde inte inrymmas i budgeten, varför en anläggning fick byggas upp på plats från olika komponenter. Intrimningen av ozonanläggningen bestod av för-försök och små korrigeringar av installationen.

UV-utrustningar lånades respektive hyrdes från Wallenius Water respektive Raydar AB. Dosering av väteperoxid, rundpumpning av försöksvattnet och konstanthållning av vattentemperaturen genom kylning med kallvatten löstes på plats.

Membrananläggningen för nanofiltrering och omvänd osmos byggdes för kontinuerlig drift. Lämpligt nanomembran rekommenderades av Nordcap Membrane Consulting efter projektets önskemål där molekyylvikt, flödeskapacitet och minsta möjliga drivtryck var centrala parametrar. Omvänd osmosmembranen var av samma fabrikat som nanomembranet.

De större respektive mindre filtren med aktivt kol köptes, respektive lånades in, från Zwicky AB och projektet byggde ihop dem på plats till kompletta behandlingssteg med möjlighet till tryckfallsmätning, backspolning och provtagning.

De olika reningsmetoderna krävde olika sammanlagd drifttid för att kunna utvärderas. Det aktiva kolet behövde månader av kontinuerlig drift för att kolets absorptionskapacitet skulle kunna bestämmas. Ozonering, som en annan extrem, levererade ett behandlat vatten redan efter några vattenomsättningar i ozonanläggningen. Inom en timme kundes ett resultat erhållas. Upprepade försök med ozonering, med olika ozondoser, krävdes dock för att få fram bästa möjliga inställning.

6.3.3 Utvärderingsmetoder

Utvärdering av reningsmetodernas funktion gjordes med fysikaliska mätningar, kemiska analyser och biologiska tester.

Uttagna prover analyserades på en rad ämnen. Utvärdering av resultaten kan göras på många sätt, för alla ämnen enskilt, för alla ämnen tillsammans såsom en summa eller medelvärde eller generera en förteckning av ämnen som förekommer i utloppsvatten.

I utvärderingen ingår substanskoncentrationen i obehandlat respektive behandlat avloppsvatten, reduktionsgraden för respektive substans samt olika summor och medelvärden för substansgrupperingar.

En bedömning av analysnoggrannheten gjordes för de totalt 96 läkemedelsrester som analyserades. För delprojektet om reningsmetoder är det avloppsvatten, som redan behandlats i ett kommunalt reningsverk, som skall renas ytterligare. Totalt valdes 46 ämnen ut (se tabellbilagan, tabell E) från olika ATC grupper, där analysnoggrannheten i allmänhet var tillräckligt god i prover från utgående vatten från Henriksdal för att ämnena skulle kunna användas för utvärderingen. De 46 ämnena var tämligen väl spridda i ATC klassningens grupper.

I utvärderingen redovisas olika summor och medelvärden av analyserade läkemedel enligt tabell 6:2. Analyserna av inkommande avloppsvatten är inte korrigerade för läkemedelsrester bundna till partiklar. Vid beräkning av summan för de 46 ämnena har ibuprofen och paracetamol inte medräknats.

Tabell 6:2 Summor av olika substansgrupperingar.

Summahalt av substansgrupperna	Referens
46 i utgående konventionellt renat avloppsvatten	Bilaga E i tabellbilagan
13 utvalda läkemedel som återfanns i rå- eller dricksvatten	Avsnitt 5.1.3
15 läkemedel från ATC-grupp C	Tabell 6:4
12 läkemedel från ATC- grupp N	Tabell 6:5

Analyserna av rå- och dricksvatten från vattenverken i stockholmsregionen visar att 13 läkemedelssubstanser var detekterbara. Dessa 13 ämnen härrör från reningsverkens utsläpp i Mälaren, uppströms vattenverken, därför kan det vara intressant att följa reduktionen av dessa ämnen i olika reningsprocesser. Ämnena redovisas i tabell 6:3. Vid beräkning av summorna har ibuprofen och paracetamol inte tagits med, eftersom de skulle blivit så dominerande med sina höga halter i inkommande avloppsvatten. Däremot redovisas reduktionen för ibuprofen och paracetamol när läkemedelssubstanserna jämförs substans för substans.

Tabell 6:3. De 13 utvalda läkemedelssubstanserna baserade på förekomst i dricksvattenprover. Observera att ibuprofen inte räknas med när summan av de 13 ämnena anges.

De utvalda 13 substanserna	ATC treställig	ATC fullständig
Atenolol	C07	C07AB03
Cetirizin	R06	R06AE07
Citalopram	N06	N06AB04
Dextropropoxifen	N02	N02AC04
Diklofenak	M02	M02AA15
Furosemid	C03	C03CA01
Ibuprofen	C01	C01EB16
Metoprolol	C07	C07AB02
Naproxen	G02	G02CC02
Oxazepam	N05	N05BA04
Sulfametoxazol	J01	J01EC01
Tramadol	N02	N02AX02
Trimetoprim	J01	J01EA01

Två större ATC grupper, C och N, förekommer bland de 46 läkemedelssubstanserna i tabell E i tabellbilagan. En grundläggande tanke i projektet var att se om det finns skillnader i behandlingsbarheten i reningsverken och förse förskrivare och andra berörda med information om lämpligaste val även för miljön. Uppnås samma terapeutiska effekt av två olika substanser, men den ena visar sig lättnedbrytbar i reningsverk, bör den substansen väljas. I tabell 6:4 och 6:5 är substanserna sorterade på "treställig" ATC-nivå. Denna nivå behöver dock inte alltid betyda samma terapeutiska verkan. I vissa fall, såsom för amlodipin och felodipin kan de dock i de flesta fall ersätta varandra. Vid beräkning av summorna av ATC grupp C och N har ibuprofen respektive paracetamol inte medräknats.

Tabell 6:4. De utvalda 15 läkemedelssubstanserna i ATC grupp C - Hjärta och kretslopp. Observera att ibuprofen inte räknas med när summan av ATC-grupp C anges.

De utvalda 15 substanserna i grupp C	ATC treställig	ATC fullständig
Ibuprofen	C01	C01EB16
Isosorbidmononitrat	C01	C01DA14
Amilorid	C03	C03DB01
Bendroflumetiazid	C03	C03AA01
Furosemid	C03	C03CA01
Atenolol	C07	C07AB03
Metoprolol	C07	C07AB02
Propranolol	C07	C07AA05
Amlodipin	C08	C08CA01
Felodipin	C08	C08CA02
Hydroklortiazid	C09	C09DA03
Losartan	C09	C09CA01
Ramipril	C09	C09AA05
Atorvastatin	C10	C10AA05
Gemfibrozil	C10	C10AB04

Tabell 6:5. De utvalda 12 läkemedelssubstanserna i ATC grupp N - Nervsystemet. Observera att paracetamol inte räknas med när summan av ATC-grupp N anges.

De utvalda 12 substanserna i grupp N	ATC treställig	ATC fullständig
Kodein	N02	N02AA08
Paracetamol	N02	N02BE01
Dextropropoxifen	N02	N02AC04
Tramadol	N02	N02AX02
Karbamazepin	N03	N03AF01
Klozapin	N05	N05AH02
Oxazepam	N05	N05BA04
Zopiklon	N05	N05CF01
Citalopram	N06	N06AB04
Fluoxetin	N06	N06AB03
Mirtazapin	N06	N06AX11
Sertralin	N06	N06AB06

Reduktionsgrader beräknades för varje enskilt ämne. För övergripande utvärdering och jämförelser mellan metoderna har summahalter, medianhalter, men också rangordning i reduktionsgrad har använts.

6.4 Beskrivning av de biologiska behandlingsmetoderna

Grundtanken med den biologiska reningen är att utnyttja bakteriernas förmåga att bryta ned organiskt material. Genom att hålla långa slamåldrar i reningsverkens biosteg är hypotesen att även mer svårnedbrytbara substanser skall vara attraktiva som kol- och energikälla för bakterierna. Några olika sätt att hålla långa slamåldrar har därför utvärderats. Även effekten av anaerob behandling av avloppsvatten undersöktes.

Henriksdal och Hammarby Sjöstadsverket

Den biologiska reningen i Henriksdals reningsverk, aktivt slam med fördenitrifikation (se också avsnitt 5.2.3), jämfördes med de olika biostegen i Hammarby Sjöstadsverket. I Hammarby Sjöstadsverket fanns en unik möjlighet att jämföra olika reningsmetoder i parallella linjer. Två av linjerna, L1 och L2, var aeroba med olika slamåldrar och de resterande två linjerna var anaeroba, den ena, L4, dock med ett aerobt och anoxiskt poleringssteg för nitrifikation respektive denitrifikation. L6 var en rent anaerob behandling. Driftsätt och processdata för de olika linjerna framgår av tabell 6:6.

Tabell 6:6 Processdata för linjerna i Hammarby Sjöstad under försökstiden 2006-2007
Hby =avloppsvatten från Hammarby Sjöstad, avloppsvatten Hdal=avloppsvatten från Henriksdalsinloppet, TF=trumfilterduk, maskvidd i µm.

Prov-datum	L1 aktiv slam (AS) processtyp	L2 process MBR processtyp	L1 in	L2 in	L2 TF [µm]	L4 in	L6 in	L4 UASB processtyp	L6 Anaerob MBR processtyp
06-01-31	Biologisk kväve- och fosforreduktion (UCT)	Lågbelastad MBR med bio-N och bio-P	Hby	Hby	100	Hby	Hby	Tvåstegs anaerob UASB. Biologisk efterpolering med alkalidoserings till pH 6,5 utan recirkulation resp kolkälla. Trumfilter 20 µm	Försöksperiod 22°C
06-02-07	Biologisk kväve- och fosforreduktion (UCT)	Lågbelastad MBR med bio-N och bio-P	Hby	Hby	100	Hby	Hby	Tvåstegs anaerob UASB. Biologisk efterpolering med alkalidoserings till pH 6,5 utan recirkulation resp kolkälla. Trumfilter 20 µm	Försöksperiod 22°C
06-06-19	Biologisk kväve- och fosforreduktion (UCT)	Lågbelastad MBR med bio-N och bio-P	Hby	Hby	800	Hby	Svart vatten	Tvåstegs anaerob UASB. Biologisk efterpolering med alkalidoserings till pH 6,7 utan recirkulation resp kolkälla. Trumfilter 20 µm. Rejekt fr rötslamavvattning	Försöksperiod 22°C. Rötning av toalettavatten. Stöddosering med natriumacetat.
06-09-19	Biologisk kvävereduktion körs mot slamålder på ca 7 dygn	Lågbelastad MBR med bio-N, 25 d luftad slamålder	Hdal	Hdal	800	Hby	Svart vatten	Tvåstegs anaerob UASB. Biologisk efterpolering med alkalidoserings till pH 6,7 utan recirkulation Dosering av vassle till efterdenitrifikation. Trumfilter 20 µm. Rejekt fr rötslamavvattning	Försöksperiod 22°C. I drift med toalettavatten
06-12-19	Biologisk kvävereduktion körs mot slamålder på ca 7 dygn	Lågbelastad MBR med bio-N, 25 d luftad slamålder	Hdal	Hdal	250	Hby	Ej prov	Tvåstegs anaerob UASB. Biologisk efterpolering med alkalidoserings till pH 6,7 med recirkulation Dosering av vassle till efterdenitrifikation. Trumfilter 20 µm. Ej rejekt fr rötslamavvattning	Ej prov
07-01-23	Bio- N 4,2 dygns slamålder	Lågbelastad MBR med bio-N, 100 d luftad slamålder	Hdal	Hdal	250	Ej prov	Ej prov	Ej prov	Ej prov
07-03-19	Bio- N 4,2 dygns slamålder	Lågbelastad MBR med bio-N, 100 d luftad slamålder	Hdal	Hdal	250	Ej prov	Ej prov	Ej prov	Ej prov
07-04-17	Bio- N 4,2 dygns slamålder	Lågbelastad MBR med bio-N, 100 d luftad slamålder	Hdal	Hdal	250	Ej prov	Ej prov	Ej prov	Ej prov
07-06-19	Bio- N 7 dygns slamålder	Lågbelastad MBR med bio-N, 100 d luftad slamålder	Hdal	Hdal	250	Ej prov	Ej prov	Ej prov	Ej prov

Linjerna L1 och L2 i Hammarby Sjöstadverket kördes först med avloppsvatten från Hammarby Sjöstad. Med början 2006-06-25 tillfördes i stället avloppsvatten från Henriksdalsinloppet. L4 tillfördes avloppsvatten från Hammarby Sjöstad under hela perioden.

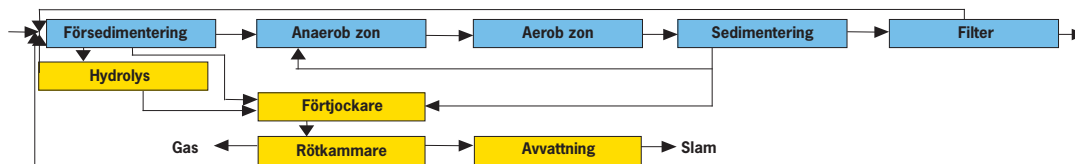
Under den senare och den större delen av försöken med kompletterande reningsmetoder har utgående avloppsvatten från Henriksdals reningsverk använts.

6.4.1 Aktiv slamprocessen - AS

Aktivslamprocessen bygger på att flockar som till huvuddelen består av bakterier hålls svävande med luft. Bakterierna bryter ned det organiska materialet med hjälp av syre från den inblåsta luften, varvid koldioxid och vatten bildas, samtidigt som ny biomassa byggs upp. Efter passage av aktivslambassängen avskiljs slammet i en sedimenteringsbassäng.

Reningsgraden är i allmänhet mycket hög, runt 95 procent reduktion av organiskt material mätt som BOD₇ (biokemisk syreförbrukning under sju dygn).

Linje 1 i Hammarby Sjöstadsverket



Figur 6:1. Linje 1 i Hammarby Sjöstadsverket. Anaerobzon kan tidvis vara anoxisk, dvs innehålla nitrat.

Linje 1 i Hammarby Sjöstadsverket är i princip en kopia av Henriksdals reningsverk, kompletterad med möjligheter till biologisk fosforreduktion. I aktivt slamsteget kunde slamåldern, dvs uppehållstiden för bakterierna, varieras. Linjen kördes först med biologisk kombinerad kväve- och fosforreduktion, s k UCT - (University of Cape Town). Därefter kördes linje 1 med partiell nitrifikation. Då kunde reduktionen av läkemedelsrester vid en kort aerob slamålder av 5-7 dygn studeras. Avslutningsvis kördes linjen med biologisk kvävereduktion och kemisk fällning för att uppnå ett så bra reningsresultat som möjligt för organiskt material, fosfor och kväve. Slamåldern vid de avslutande försöken låg runt sju dygn.

Upphållstiden i biosteget varierade mellan 6 och 18 timmar. Det avslutande sandfiltret innehöll, ovanför den dysförsedda botten, 0,5 m av 1,2 - 2,0 mm sand och däröver 1,0 m av 2-4 mm expanderad skiffer. Vattennivån ovanför själva skifferytan hölls vid 1,5 m. Slammet som bildades vid reningen rötades i en egen röt-kammare och rejektvatten återfördes till linje 1. Fler driftuppgifter redovisas i tabell 6:6.

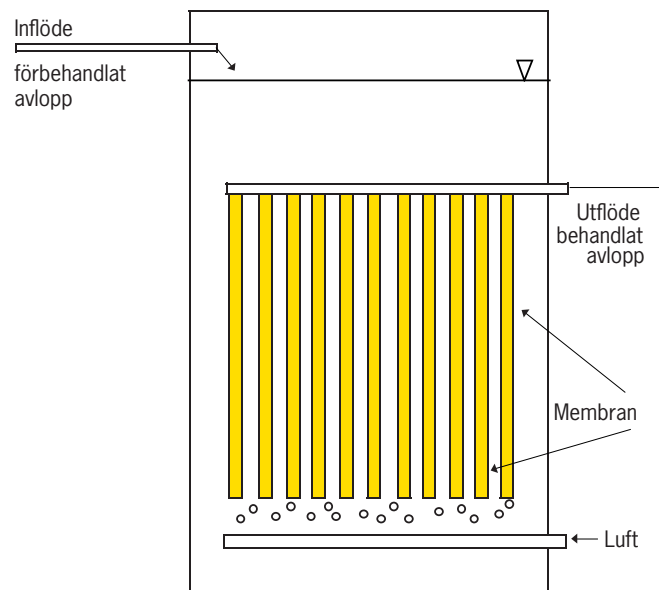
De resultat som redovisas nedan härrör från den senare perioden, då slamåldern i biosteget var kort, ca 5-7 dygn.

6.4.2 Membranbioreaktor - MBR

Separationen av det aktiva slammet sker normalt i en sedimenteringsbassäng. Under de senaste tio åren har membran teknik börjat användas mer och mer för separation av aktivt slam. Fördelen med en membranbioreaktor är att separationen av partiklar blir bättre och att högre slamhalter kan hållas i biosteget. Reningssteget kräver mindre bassängvolym och yta än den traditionella aktivslamprocessen.

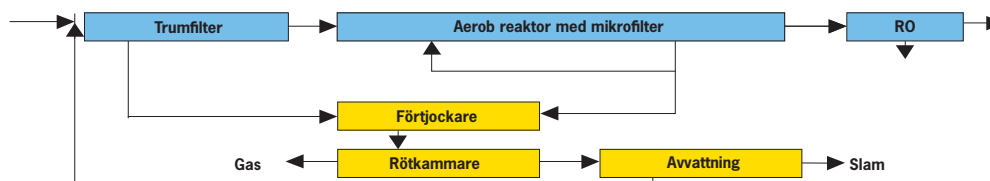
I membranbioreaktorn (MBR) separeras det aktiva slammet över ett membran där ett litet flöde av partikelfritt vatten tas ut genom membranytan. Ett mycket större flöde passerar längs med membranytan för att hålla membranet rent. Det stora flödet skapas genom en större luftinblåsning än den normala i ett aktivslamsteg. Den stora luftmängden kräver dessvärre också mer elektrisk energi. Det finns två huvudtyper av membran; platta membran eller runda och ihåliga membranfibrer.

Membranbioreaktorn finns idag i fullstora verk i bland annat Tyskland och USA. Det största verket med membranbioreaktorer behandlar avloppsvatten från mer än 100 000 personer. I Sverige finns idag ett par mindre MBR-verk i drift.



Figur 6.2. Principskiss av en membranbioreaktor med dränkta membran.

Linje 2 i Hammarby Sjöstadsverket



Figur 6.3. Linje 2 i Hammarby Sjöstadsverket

Linje 2 i Hammarby Sjöstadsverket består av ett trumfilter följt av en membranbioreaktor med förden-itrifikation. Trumfiltrets silddukar varierades under försöken mellan 100 och 800 μm . Slamåldern i membranbioreaktorn hölls tidvis mycket hög, upp till 200 dygn. Normalt hölls en aerob slamålder av 100 dygn. Upphållstiden i membranbioreaktor för avloppsvattnet var ca 8 timmar.

Resultat från projektet

En jämförelse av reningsresultaten för en konventionell aktiv slamprocess och en membranbioreaktor som drivits med olika slamåldrar, kan ge svar om hypotesen med slamålders betydelse.

En jämförelse av reningsresultat från anläggningarna med konventionell aktivt slam och membranbioreaktor visade att slamåldern hade betydelse för reduktionen läkemedels-substanser. Reduktionen för vissa substanser var högre när den aeroba slamåldern, som i membranbioreaktorn var 80 dygn, istället för som i det vanliga aktivslamsteget 5 till 15 dygn. Membranbioreaktorn kördes med slamåldrar mellan 75 och 200 dygn. I det höga slamålders-intervallet erhöles ingen förbättrad reduktion med en stigande slamålder.

En jämförelse av reduktionen av substanserna i ATC grupp C vid lång respektive kort slamålder görs i tabell 6:7. I membranbioreaktorn hölls i genomsnitt en slamålder av 176 dygn och i Henriksdals reningsverk var slamåldern 9 dygn.

Tabell 6:7 Biologiska metoder – Reduktionen av ATC grupp C vid lång respektive kort slamålder [%]

ATC	Prov från 2007-06-19	Hdal reduktion [%]	MBR reduktion [%]	ATC treställig kod	Fass klassning	Populärt uttryckt klassning
C01DA14	Isosorbidmononitrat	42	66	C01	Medel vid hjärtsjukdomar	Kärkramp
C03AA03	Hydroklortiazid	15	15	C03	Diuretika	Blodtryckssänkande
C03CA01	Furosemid	13	87	C03	Diuretika	Blodtryckssänkande
C03DB01	Amilorid	44	74	C03	Diuretika	Urindrivande
C07AA05	Propranolol	-56	-4	C07	Beta-receptor-blockerande medel	Blodtryckssänkande
C07AB02	Metoprolol	-2	66	C07	Beta-receptor-blockerande medel	Betablockerare
C07AB03	Atenolol	40	92	C07	Beta-receptor-blockerande medel	Betablockerare
C08CA01	Amlodipin	86	86	C08	Kalciumantagonister	Blodtryckssänkande
C08CA02	Felodipin	-8	87	C08	Kalciumantagonister	Blodtryckssänkande
C09AA05	Ramipril	40	99	C09	Medel som påverkar renin-angiotensinsystemet	Blodtryckssänkande
C09CA01	Losartan	48	91	C09	Medel som påverkar renin-angiotensinsystemet	Blodtryckssänkande
C10AA05	Atorvastatin	97	100	C10	Medel som påverkar serumlipidnivåerna	Kolesterolsänkande

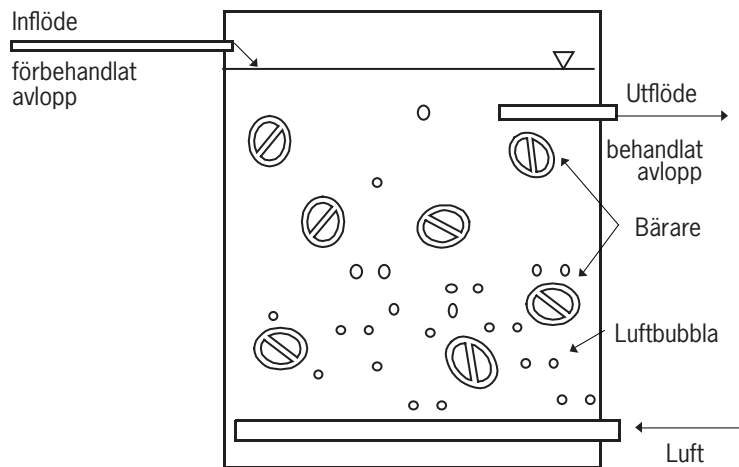
I undergrupp C07 ser man att atenolol reduceras bäst av de tre studerade substanserna, både vid en kort och en lång slamålder. Likadant mönster i undergrupp C08, där amlodipin reduceras bra både vid kort och lång slamålder, medan felodipin behöver en lång slamålder för att reduceras.

Jämförelse av aktiv slamprocessen, AS och membranbioreaktor, MBR

De tre olika aktiv slam processerna, två AS och en MBR, kördes med olika långa aeroba slamåldrar. Resultaten visar att med extremt långa slamåldrar, högre än 75 dygn, erhålls 10 % förbättring av den genomsnittliga reduktionen jämfört med normala slamåldrar. Membranbioreaktorn var den av de biologiska systemen som gav den bästa reduktionen, 80 % som genomsnittlig reduktion av läkemedelssubstanser, detta vid en aerob slamålder av minst 75 dygn. En högre slamålder än 75 dygn föreföll inte ha något ytterligare effekt.

6.4.3 Biofilm system – MBBR (Moving Bed Bio Reactor)

Till skillnad mot de ovan beskrivna biologiska systemen är biofilmsprocesser ett system där huvuddelen av bakterierna sitter fast på en yta, ett bärarmaterial. I biofilmen är mikroorganismerna bättre skyddade mot variationer i avloppsvattnet. Idag används allt mer bärare av plastmaterial som hålls svävande genom luftning eller omrörning. En viktig processparameter att bevaka är masstransporten av organiska ämnen, näringsämnen och gaser till och från den dränkta biofilmen.



Figur 6:4. Principskiss av en biofilmsreaktor med rörligt bärrmaterial. Bärrarna på bilden är oproportionerligt stora och få.

Hypotesen med ett biofilmsystem är att åstadkomma en mycket lång slamålder (eller biofilmålder) genom att bakterierna är festsittande och på så sätt kan de selekteras så att de kan bryta ned läkemedelsrester.

Biofilm system, MBBR i Hammarby Sjöstadverket

En MBBR-reaktor användes för att pröva hypotesen om betydelsen av en lång slamålder genom att låta MBBR-reaktorn rena utgående avloppsvatten från linje 1 i Hammarby Sjöstadverket och senare utgående avloppsvatten från Henriksdals reningsverk. En andra MBBR sattes efter ozoneringen för att hypotetiskt bryta ned oxidationsprodukter.

De två biofilmsystemen bestod av var sin cylindrisk reaktor som var fylld till 25 % med bärrare med den specifika ytan $1200 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Efter ympningen med uppodlat och selekterat aktivt slam kördes först reaktorerna parallellt med samma vatten, utgående linje 1 i Hammarby Sjöstadverket. Efter tre månader kördes MBBR I på utgående vatten från linje 1 och MBBR II på ozonerat vatten från linje 1. Den hydrauliska uppehållstiden var två timmar i varje reaktor.

Efter ympningen kördes bäddarna parallellt med samma vatten under tio veckor. Därefter kördes MBBR I först på utgående vatten från linje 1 och senare på utgående vatten från Henriksdals reningsverk. MBBR II på ozonerat vatten från linje 1 och senare på ozonerat, utgående vatten från Henriksdals reningsverk. MBBR I kopplades under de sista månadernas drift in på UV/H₂O₂ behandlat vatten.

MBBR-reaktorerna togs i drift på nyåret 2007. Tre ympar odlades upp redan under hösten 2006 för att förhoppningsvis selektera fram bakterier som kan bryta ned vissa läkemedelssubstanser, som i litteraturen anses vara svåra att bryta ned biologiskt.

Som ursprungskulturer valdes matjord, slam från MBR reaktorn och en 50/50 blandning av jord och MBR slam. Under sex veckor tillsattes de fyra utvalda läkemedlen diklofenak, ranitidin, metoprolol och trimetoprim. Ymparnas respektive förmåga att reducera de fyra läkemedelssubstanserna utvärderades innan de blandades och fördelades på de två biobäddarna (Wollin, 2008).

Efter ympningen belastades först bäddarna parallellt med samma vatten, utgående linje 1. Från mitten av mars 2007 kördes MBBR I på utgående vatten från linje 1 och MBBR II på ozonerat vatten från linje 1.



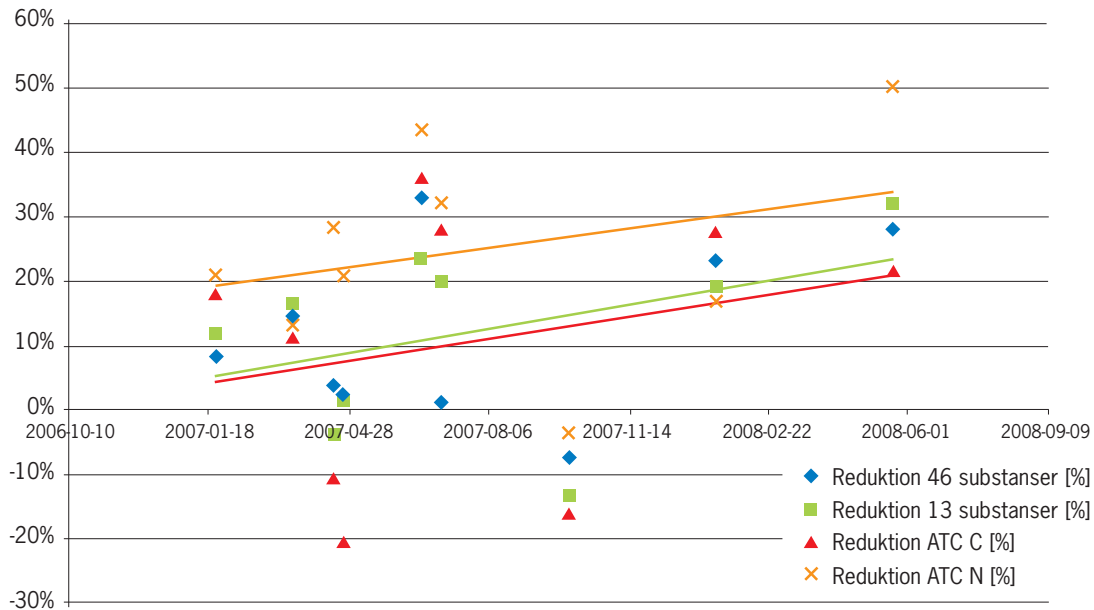
Figur 6:5 Biobäddarna sedda uppifrån

Resultat från projektet

När MBBR-reaktorerna kördes parallellt på samma avloppsvatten, ut från linje 1, var reduktion i samma storleksordning, marginellt bättre i biobädd II. Detta borgade för att senare jämförelser utgick från liknande betingelser. Efter det att biobädd II kopplades in efter ozoneringen, har reduktionen av läkemedelsrester varierat kraftigt mellan proverna.

MBBR I

Reduktionen av läkemedelsresterna har generellt sett förbättrats med tiden. I figur 6:6 redovisas de olika delsummorna för de 46 respektive 13 ämnen på ATC-grupp C och N.



Figur 6.6. Biologiska metoder – MBBR på utgående vatten som ett andra biosteg

Reduktionen av summahalterna var låg. Reningen med det extra biosteget har under ca 18 månaders drift förbättrats med mellan 15 till 20 %. Viktigt att komma i håg är att MBBR-reaktorn renar ett redan biologiskt renat avloppsvatten och kan inte direkt jämföras med en aktivslamrening. De ämnen som reduceras lättast biologiskt, förekommer med lägre halter in till biobädden, än in till aktivslam steget. Kombinationen av ett reningsverk med aktivt slamsteg med efterföljande biobädd bör däremot jämföras med en MBR med lång slamålder.

Reduktionen av de fyra substanserna som tillsattes under uppodlingen av ymp förefaller inte ha fått en bättre reduktion än de andra läkemedelssubstanserna. Uppodlingen av ymp kunde därför sannolikt ha hoppats över.

MBBR II efter ozonering

MBBR II hade ett mycket renare vatten att behandla än MBBR I. Vattnet som leddes till MBBR II var ozonerat, vanligen med en ozondos av 5 g/m^3 varför halterna av läkemedelsrester var mycket låga in till MBBR II. I många fall låg halterna dessutom runt detektionsgränsen, varför beräkning av reduktionsgraden över MBBR II är mycket vanskelig. Exempelvis kunde halten av ett läkemedel in till MBBR I vara 1 ng/L . Var då halten ut från biobädden 6 ng/L blev reduktionsgraden -500% , vilket påverkar medelvärdesberäkningar. Vissa orimliga värden, "outliers" har därför strukits. De orimliga värdena jämfördes med typiska data för ozonerat vatten innan de togs bort.

MBBR II som följde efter ozoneringen uppvisade dock en viss ytterligare reduktion för ett fåtal läkemedelsrester. Speciellt tydligt var det för de ämnen som normalt reduceras i biosteget. För en del föreningar föreföll det som de till en liten del återbildades i biobädden. Detta gällde exempelvis citalopram. En jämförelse kan göras med hjälp av en två veckor lång körning. Då var halten av citalopram 270 ng/L in till (aktivslam)linje 1, 85 ng/L ut från (aktivslam)linje 1 och ut från ozoneringen 3 ng/L . Ut från MBBR II var halten 11 ng/L , en uppgång med 8 ng/L jämfört med det ozonerade vattnet som tillfördes MBBR II.

Sammanfattning

Biofilmsystemen nådde inte upp till den förväntade effekten av förbättrad reduktion vid höga biofilmaldrar. MBBR-reaktorerna drevs under 18 månader och hypotesen var att det skulle ta något år innan effekten kunde fastslås. Den genomsnittliga reduktionen av läkemedels-substanser låg redan efter någon månads drift runt 20 % och förbättrades marginellt under projekttiden. Däremot förbättrades reduktionen för vissa substanser, såsom för atenolol, vars reduktion steg från 0 % till 30 % under den studerade perioden. Iakttagelserna gäller för båda biofilmsystemen, dels det efter sandfiltering (MBBR I) och dels det efter ozoneringen (MBBR II). Biofilmen var tunnare i MBBR-reaktorn efter ozoneringen, än i MBBR-reaktorn efter den ordinarie reningen.

6.4.4 Anaerobt biosteg, linje 4 UASB + aerob biofilmsystem

Anaerob rening innebär att organiskt material bryts ned i frånvaro av syre och nitrat. Vid nedbrytningen bildas metan och koldioxid. Det är samma typ av process, rötning, som sker i reningsverkens röt-kammare. I Hammarby Sjöstadsverket fanns två anaeroba linjer varav den här redovisade processen i linje 4 har två semiparallella UASB reaktorer, UASB=Upflow Anaerobic Sludge Bed, men även en biologisk polering som består av en luftad respektive en anoxisk biofilmreaktor. Den luftade MBBR-reaktorn användes för nitrifikation och den anoxiska MBBR-reaktorn användes för denitrifikation.

6.4.5 Jämförande försök i Hammarby Sjöstadsverket med rening av avloppsvatten från Henriksdalsinloppet

Reduktionen av läkemedelsrester i linje 1, 2 och 4 i Hammarby Sjöstadsverket undersöktes under 2006 och 2007. Verket kördes först med avloppsvatten från Hammarby Sjöstad och därefter med inkommande avloppsvatten till Henriksdalsinloppet.

Linje 1 och 2 kördes under den redovisade period med avloppsvatten från Henriksdalsinloppet och linjerna provtogs dels 2006-09-19 och 2006-12-19 samt i samband med effektstudier på vattenlevande organismer under tre veckor 2007. En avslutande provtagningsomgång gjordes 2007-06-20. Därefter avslutades uppföljningen av processerna i Hammarby Sjöstadsverket.

Processerna i linje 1 och 2 drogs mot sina extremer för att se hur slamålderns längd påverkar reduktionen av läkemedels-substanser. Linje 1 höll en kort luftad slamålder av runt 5-7 dygn och linje 2 med sin MBR kunde hålla nästan 100 dygns slamålder.

Linje 4 belastades med avloppsvatten från Hammarby Sjöstad.

De olika linjerna kördes enligt den tidigare redovisade tabell 6:6, med början på den fjärde raden i tabellen.

De uttagna dygnsproverna analyserades på 96 läkemedelsrester varav 46 användes för utvärderingen, bilaga E. De 46 ämnena utvärderades dels för 13 särskilt viktiga ämnen och dels som summor och reduktioner för de 46 respektive 13 ämnena, ATC-grupp C och ATC-grupp N.

Tabell 6:8. Försök med avloppsvatten från Henriksdalsinloppet (HIN) (L1 och L2) och Hammarby Sjöstadsinloppet (Hby) (L4). Jämförelse med Henriksdals reningsverk. Halter och reduktionsgrader för 13 utvalda substanser.

Halter för 13 utvalda substanser	Hdal Ink ng/L	Hdal Reduktion	HIN Ink ng/L	L1 Reduktion	L2 Reduktion	Hby Ink ng/L	L4 Reduktion
Atenolol	1581	57%	1254	-5%	53%	1025	71%
Cetirizin	288	-28%	298	-3%	-14%	360	11%
Citalopram	131	-18%	180	-8%	3%	80	18%
Dextropropoxifen	28	-47%	23	-6%	-17%	18	-6%
Diklofenak	454	25%	397	4%	-17%	595	25%
Furosemid	2116	43%	1382	-67%	34%	1110	47%
Ibuprofen	7669	100%	4617	38%	83%	9505	64%
Metoprolol	889	18%	980	-7%	26%	664	4%
Naproxen	3469	94%	2000	5%	68%	2995	70%
Oxazepam	246	16%	370	-4%	14%	170	40%
Sulfametoxazol	341	66%	208	-31%	33%	87	67%
Tramadol						107	
Trimetoprim	197	64%	230	17%	67%	30	4%

Tabell 6:9. Försök med avloppsvatten från Henriksdalsinloppet (HIN) (L1 och L2) och Hammarby Sjöstadsinloppet (Hby) (L4). Jämförelse med Henriksdals reningsverk. Summahalter och reduktionsgrader för olika substansgrupperingar. I summahalterna ingår inte ibuprofen och paracetamol.

Summahalter för utvalda substanser (exkl. ibuprofen och paracetamol)	Hdal Ink ng/L	Hdal Reduktion	HIN Ink ng/L	L1 Reduktion	L2 Reduktion	Hby Ink ng/L	L4 Reduktion
13 enligt tabellen ovan	6317	26%	6634	-6%	24%	7239	-35%
46 i utgående Hdal	4226	31%	11069	22%	75%	11316	-10%
15 i ATC grupp C	3571	26%	4081	-9%	37%	3285	27%
12 i ATC grupp N	723	8%	1464	1%	16%	1138	-111%

Tabell 6:8 och 6:9 visar att linje 2 uppnådde bäst reduktion av de 46 substanserna. Henriksdal hade en låg, men konstant reduktion av de olika substansgrupperingarna.

En jämförelse med tidigare körningar i Hammarby Sjöstadsverket, då verket kördes med avloppsvatten från Hammarby sjöstad, visar ett liknande mönster. Linje 2, med MBR som sista steg gav, bäst resultat även med avloppsvatten från Hammarby Sjöstad. ATC-grupp N reducerades generellt sett sämst i de olika linjerna i Hammarby Sjöstadsverket.

Koncentrationen av läkemedlen var i snitt 57 % högre i avloppsvatten som kom från Hammarby Sjöstad jämfört med inkommande avloppsvatten till Henriksdals reningsverk. Orsaken är framförallt att inget utspädande dagvatten tillförs avloppsnätet i Hammarby sjöstad. En jämförelse med andra ämnen såsom totalkväve visar som jämförelse att kvävekoncentrationen är 47 % högre i avloppsvatten från Hammarby Sjöstad än från Henriksdals reningsverk.

6.4.6 Reduktion över olika reningssteg i Hammarby Sjöstadsverket

En kartläggning över hur läkemedelssubstanserna reduceras i de olika reningsstegen i de olika linjerna i Hammarby Sjöstadsverket genomfördes under 2006. Provtagning vid några tillfällen visar varierande reduktionsgrader på mellanliggande processer i reningsverken. Reduktionen av de 46 substanserna följdes i linje 1, 2 och 4.

Linje 1 Aktiv slam anläggning med kemisk fällning

Reduktionen över försedimenteringen och biosteget var störst. Sandfiltret hade enligt analyserna marginell effekt.

Tabell 6:10 Reduktion i de olika delstegen i linje 1

L1	Återstår från inlopp [%]	Reduktion över steget [%]
Inlopp	100	0
Försedimentering	69	31
Anoxzon	52	25
Luftad zon	35	33
Eftersedimentering	35	0
Sandfilter	35	0,8

Tabell 6:10 visar att den totala reduktionen av de 46 läkemedelssubstanserna var 65 % över linje 1. Reduktionen av läkemedelssubstanser över försedimenteringen liknade reduktionsgraden för BOD₇. Att reduktionen chimärt var så stor över den syrefria anoxzonen kan förklaras av biosteget hade vattenrecirkulation för kvävereduktionsprocessen. Avloppsvattnet späddes då med utgående vatten. Reduktionen över sandfiltret var låg.

Linje 2 Membranbioreaktor med hög slamålder

Viss reduktion av läkemedelsrester skedde över trumfiltret och MBR-reaktorn hade en god reduktion. Linje 2 kördes vid provtagningstillfället med en avslutade omvänd osmos anläggning (RO). Den omvända osmosen hade en mycket god reduktion, men läkemedelsresterna återfanns i ett koncentrat som måste tas om hand.

Tabell 6:11 Reduktion i de olika delstegen i linje 2

L2	Återstår från inlopp [%]	Reduktion över steget [%]
Inlopp	100	0
Trumfilter	86	14
MBR	30	64
RO	0,5	98

Tabell 6:11 visar att den totala reduktionen över linje 2 var 70 % i normalfallet, då linjen avslutades med en MBR-reaktor. När även en omvänd osmos anläggning kopplades in, uppgick reduktionen till 99,5 %.

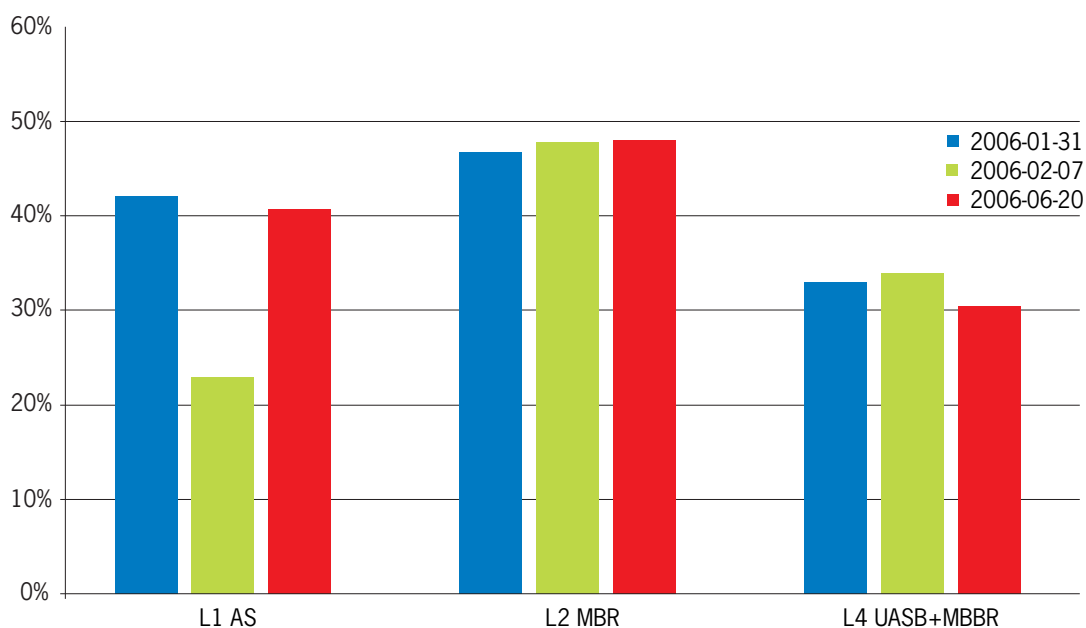
Linje 4 UASB + efterbehandling med MBBR**Tabell 6:12. Försök med avloppsvatten från Henriksdalsinloppet. Medelvärden för reduktionsgrader**

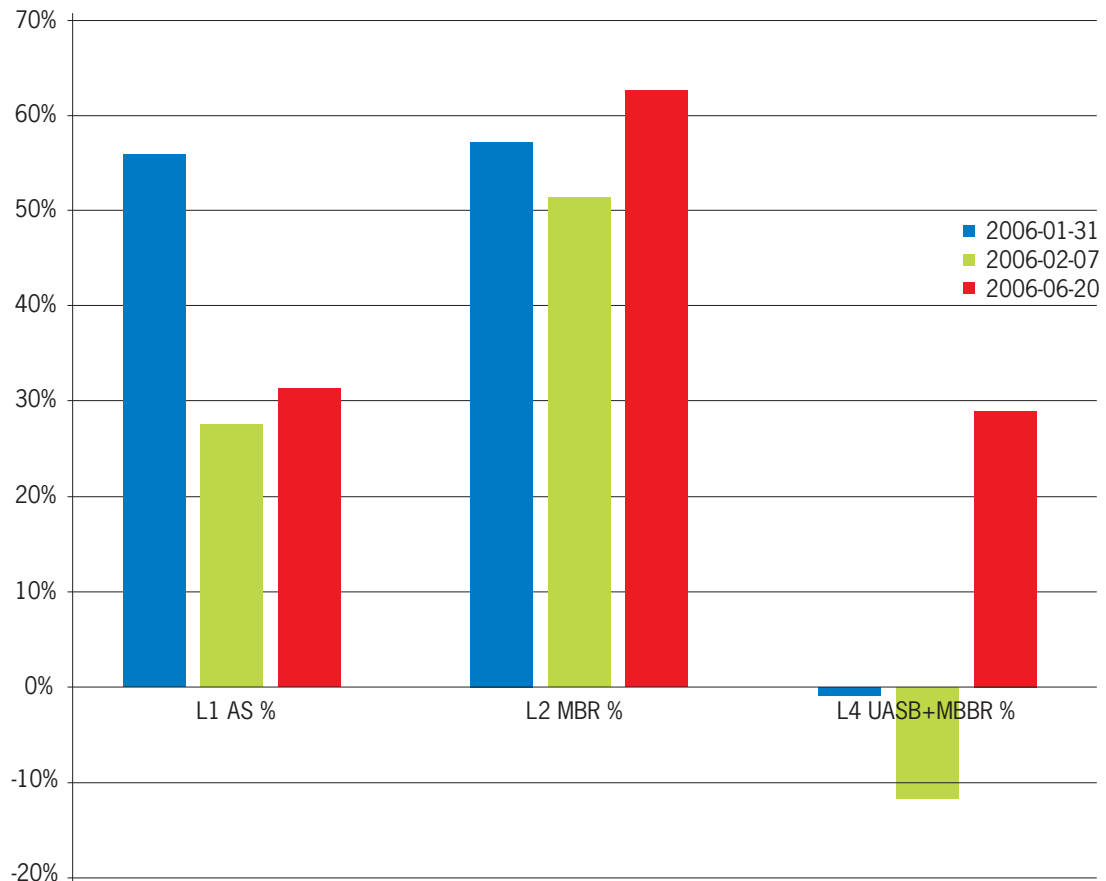
L4	Återstår från inlopp [%] av 46 utvalda	Reduktion över steget [%] av 46 utvalda	L4	Återstår från inlopp [%] av steget 13 utvalda	Reduktion över [%] av 13 utvalda
Inlopp	100	0	Inlopp	100	0
UASB	59	41	UASB	41	59
MBBR	52	12	MBBR	35	15

Den största reduktionen i linje 4 skedde i den anaeroba UASB-delen, tabell 6:12. I den efterföljande biologiska poleringen, med sin delvis aeroba del, förbättrades reduktionen med 17 %, till totalt 50 % för de 46 ämnena och med 10 % till totalt 65 %, för de 13 utvalda ämnena enligt tabell 6:3.

6.4.7 Jämförelse av aerob kontra anaerob rening

I den delvis anaeroba linje 4, UASB i kombination med biologisk polering, erhöles nästan samma reduktion av läkemedelsrester som i ett vanligt aktivslamverk.

**Figur 6:7 Biologiska metoder – Reduktion av summahalter av 46 ämnen [%]**

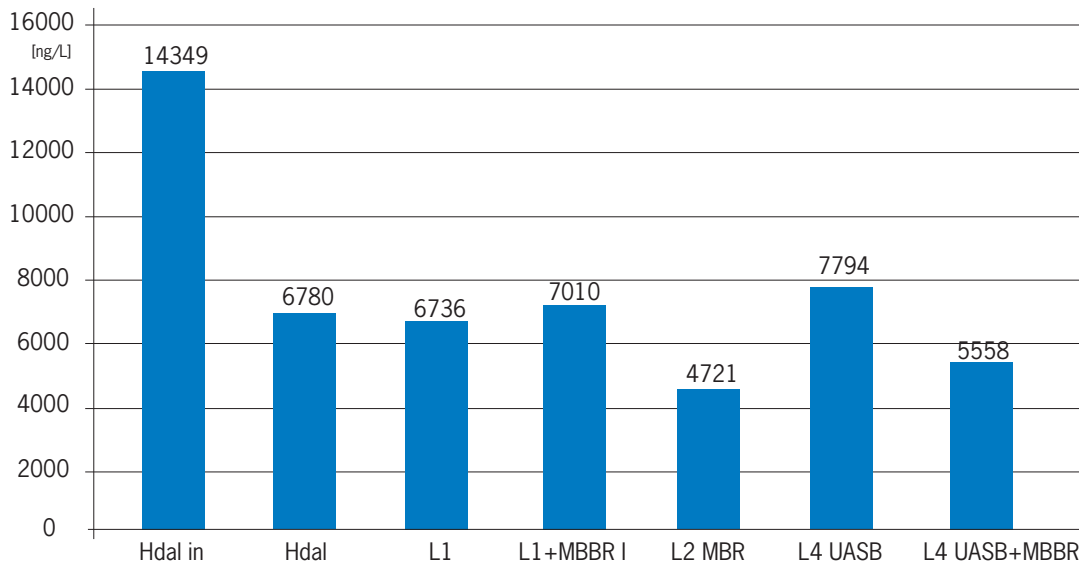


Figur 6:8 Biologiska metoder – Reduktion av metoprolol [%]

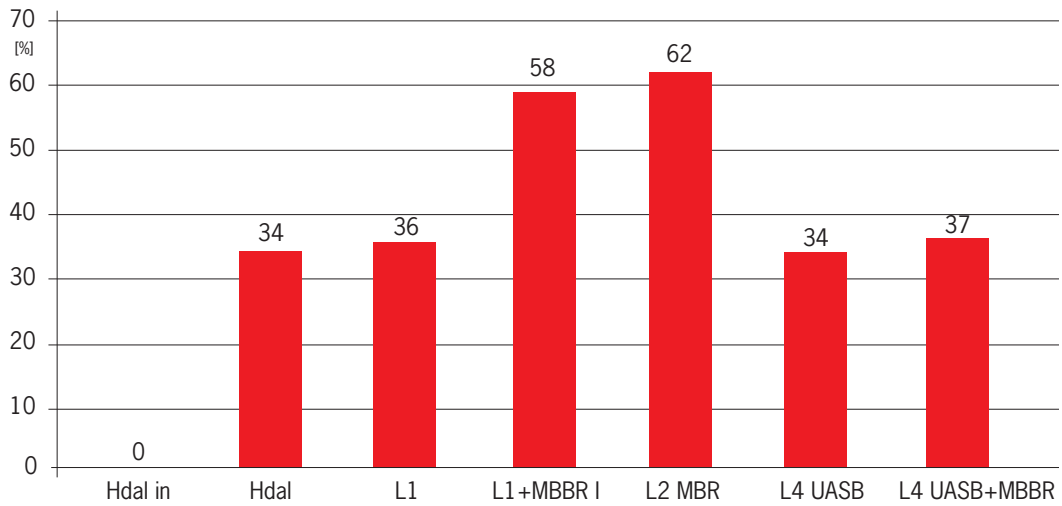
Av figur 6:8 framgår att för metoprolol var den delvis anaeroba linjen otillräcklig för att ge en hög reduktion. Av de 46 undersökta ämnena reducerades dock isosorbidmononitrat, metronidazol och trimetoprim bättre i den anaeroba linjen, än i den luftade konventionella reningen.

Biologisk reningsmetod med högst reduktion

Vid utvärdering av reningsmetoderna har summahalter och reduktionsgrader beräknats för de 46 utvalda läkemedelsresterna. Summahalterna redovisas i figur 6:9. Reduktionsgraderna framgår av figur 6:10. Den biologiska metod som gav högst reduktion var membranbioreaktorn. Motsvarande figurer återkommer senare i rapporten vid jämförelser mellan de olika reningsmetoderna.



Figur 6:9 Biologiska metoder – Summahalter av 46 läkemedelsrester [ng/L]



Figur 6:10 Biologiska metoder – Reduktion av metoprolol [%]

6.4.8 Biologiska metoder - Sammanfattning

Både aeroba och anaeroba reningssteg har utvärderats i projektet. Någon typ av aerobt steg fordrades för att de flesta läkemedelsresterna, åtminstone delvis, skulle reduceras.

Isosorbidmononitrat, metronidazol och trimetoprim reducerades dock bättre i den delvis anaeroba linjen, än i de aeroba linjerna.

Reduktionen av läkemedelsrester varierade mellan reningsverk och från substans till substans. En lång aerob slamålder hade en positiv inverkan på reduktionen av läkemedelsrester. Reduktionen var bättre i membranbioreaktorn än i de undersökta vanliga aktivslamstegen med biologisk kvävereduktion. Den aeroba slamåldern i membranbioreaktorn varierades mellan 75 och 200 dygn. I de vanliga aktivslamstegen var motsvarande slamålder 3-13 dygn.

32 av 46 studerade substanser kunde detekteras även efter den effektivaste biologiska behandlingen, membranbioreaktorn. Detta visar att enbart en biologisk rening inte är tillräcklig för att uppnå en hög reduktion av läkemedelsrester.

Membranbioreaktorn gav som bäst 80 % genomsnittlig reduktion av olika läkemedelssubstanser. Detta vid extremt hög aerob slamålder av minst 75 dygn. En högre slamålder än 75 dygn föreföll inte förbättra reduktionen.

6.5 Beskrivning av de oxiderande behandlingsmetoderna

De oxiderande metoderna bryter ned kemiska bindningar och omvandlar eller bryter ned de olika organiska ämnena. I den biologiska reningen används syre och nitrat som oxidationsmedel. Mer kraftfulla oxiderande behandlingsmetoder, än biologisk rening, beskrivs i följande kapitel. Oxidationskraften i ozon är en och en halv gång den för klorgas. Hydroxylradikaler har den dubbla oxidationskraften jämfört med klorgas. I system med kombination av ultraviolett ljus och väteperoxid är målet att öka mängden hydroxylradikaler.

6.5.1 Ozonering - Oxidation av avloppsvatten med ozon

Vid rening av avloppsvatten kan man använda ozon för att oxidera vissa metaller och organiska ämnen. Ozon kan även användas för desinfektion av vatten.

Ozon produceras genom att en elektrisk ström leds genom ren syrgas eller luft. Av tre syremolekyler bildas två ozonmolekyler. Den kemiska formeln för ozon är O_3 . Ozongas har blå färg och intensiv lukt vid normalt tryck och temperatur. Tabell 6:13 visar en jämförelse av oxidationskraften hos några olika oxidationsmedel, där klorgas används som referens.

Tabell 6:13. Oxidationskraften hos några olika oxidationsmedel, baserad på klor som referens (EPRI 1996).

Oxidationsmedel	Oxidationskraft
Klor (Cl_2)	1,0
Väteperoxid (H_2O_2)	1,31
Ozon, (O_3)	1,52
Syreradikaler ($O\cdot$)	1,78
Hydroxylradikal ($OH\cdot$)	2,05

När ozon sönderfaller i vatten bildas hydroxylradikaler ($OH\cdot$). Vid ozonering kan föroreningar oxideras direkt med ozon eller med de vid ozoneringen bildade OH -radikalerna. Reaktion med ozon är selektiv och de föroreningar som reagerar direkt med ozon är relativt lätta att oxidera. Mer svårnedbrytbara föreningar kan behöva närvaro av OH -radikaler för att brytas ned (Hubber 2005).

Ozon i tillräcklig mängd och under rätt processbetingelser kan oxidera de flesta organiska föreningar. Vid 10–20 °C och pH-värden runt 7 behövs det dock höga ozondoser för att oxidera de organiska ämnena hela vägen till koldioxid och vatten. Ozonbehandlingen bör göras efter den ordinarie biologiska reningen i reningsverket, annars kommer det att gå åt alltför stora mängder ozon för att oxidera organiska föreningar som är lätta att bryta ned.

Från litteraturen kan man dra slutsatsen att oxidering med ozon och dess reaktion med funktionella grupper i molekylerna oftast resulterar i eliminering av läkemedlens farmakologiska effekt. Den östrogena effekten av 17 α -etinylestradiol reducerades proportionellt med tillsatta ozondoser (Hubber, 2004).

Försök har gjorts med ozon i rent vatten med tillsatta läkemedel, syntetiska avloppsvatten och med utgående avloppsvatten från reningsverk. De flesta föreningar oxideras (ursprungssubstansen försvinner) till 85–99 procent med doser kring 5 mg ozon/liter och 3 minuters uppehållstid i kommunalt avloppsvatten. Östrogena effekter försvinner totalt, och andra toxiska föreningar tycks inte bildas. Kontrastvätskor oxiderades bara delvis (Ternes, 2003). Ozonering har en fördel jämfört med biologiska och separerande metoder genom att avloppsvattnet desinfekteras.

Faktorer som påverkar oxidering med ozon

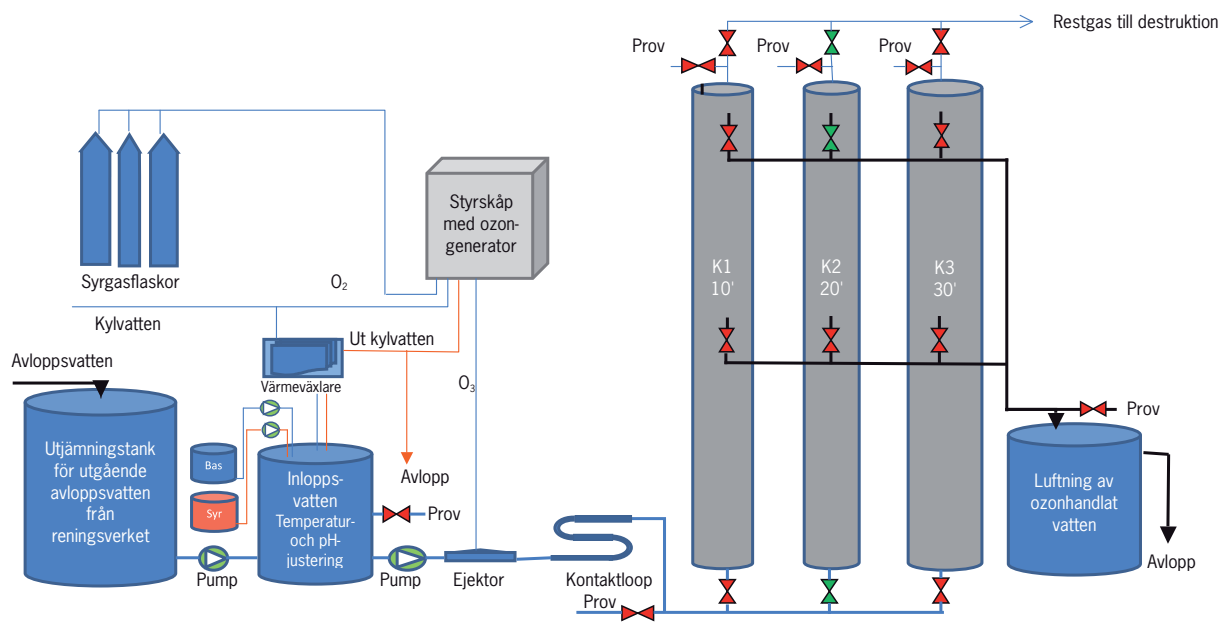
Temperaturen är en parameter som kan påverka oxideringen med ozon. Vid högre temperatur går oxidationen snabbare. Avloppsvattnets sammansättning påverkar åtgången av ozon.

Kontakttiden mellan ozon och avloppsvatten har stor betydelse vid ozonering. Ju längre kontakttid och större kontaktyta mellan vatten och gas, desto bättre sker oxideringen. Med längre kontakt tid kan all tillförd ozongas konsumeras och ge ett bättre ozoneringsresultat.

Ozoneringsutrustning som användes i projektet

Ozoneringsanläggningen som användes i Stockholm vattens läkemedelsprojekt bestod av en ozongenerator med kylning, inblandningsloop med ejektor för den ozoninnehållande syrgasen, valbara kontaktkolonner samt en avslutande luftningkolonn eller luftningstunna. Upphållstiden i systemet innan luftningskolonnen kunde varieras mellan 10 och 30 minuter. Ozondos mellan 0,5 och 50 g O₃/m³ kunde tillföras vattnet.

Det fanns möjlighet att blanda in ozon under upp till tre minuters uppehållstid i ett trycksatt system, varvid ozon lättare löstes i avloppsvattnet. Ozon genererades från syrgas i en ozongenerator som lämnade upp till 10 g ozon/h. Avloppsvattenflödet var normalt 0,4–0,5 m³/h genom anläggningen. Anläggningen hade fyra kolonner så att olika uppehållstider kunde studeras.



Figur 6:11 Schematisk skiss över ozoneringsanläggningen med kringutrustning.

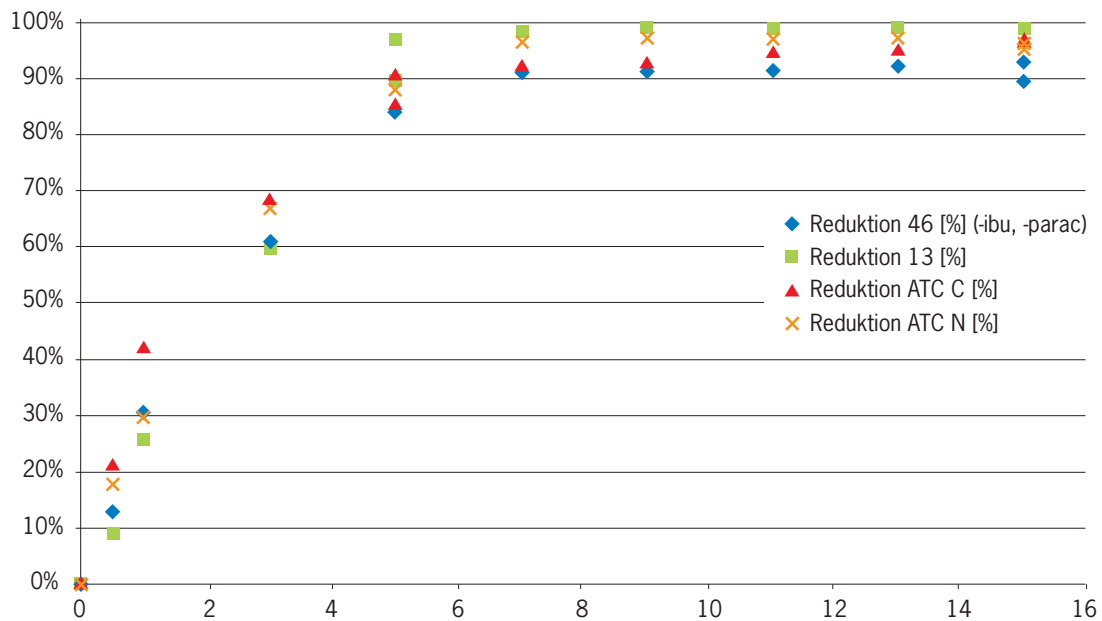


Figur 6:12 Ozoneringsanläggningen som användes i läkemedelsprojektet

Resultat från ozoneringsförsöken

Försöken med ozonering innefattade framtagande av dos-responskurvor, undersöka betydelsen av ozonandelen i den tillförda gasen, inverkan av pH, temperatur och ozondos samt den hydrauliska uppehållstidens och tryckets betydelse i kontaktloop och kontaktkolonn.

Effekten av olika ozondoser undersöktes tidigt i projektet. Litteraturuppgifterna hade ett stor spann, mellan 1 och 90 g O₃/m³. På de aktuella avloppsvattnen undersöktes doser upp till 15 g O₃/m³. Den första dos-respons kurvan visade att vid 5 g O₃/m³ hade igenomsnitt 80 % av substanser oxiderats, därefter började reningseffekten plana ut.



Figur 6:13 Dos responskurva för reduktionsgraden för olika substansgrupper som reduktion av ozondosen [g O₃/m³]

Kompletterande dos-responsmätningar enligt figur 6:13 visade i stort samma mönster dvs att reduktionsgraden av summan av läkemedelsrester ökade brant upp till en dos av 5 g O₃/m³. Vid en dos av 7 g O₃/m³ hade kurvan planat ut. Reduktionsgraden låg då över 90 %.

Ozonandelen i syrgasströmmen hade liten betydelse, runt 5 % förbättrad reduktion med en högre andel ozon i syrgasen. De utförda faktoröversökningen visade att den bästa reduktionen erhöles vid den högre nivån för respektive processparameter, i detta fall vid pH 8, temperaturen 20°C och en ozondos av 15 g O₃/m³. Den statistiska analysen (ANOVA), visade att den starkaste effekten fanns i kombinationen av pH-värde, temperatur och dos. Därefter var ozondosen viktigast, följd av temperaturen och sist pH-värdet.

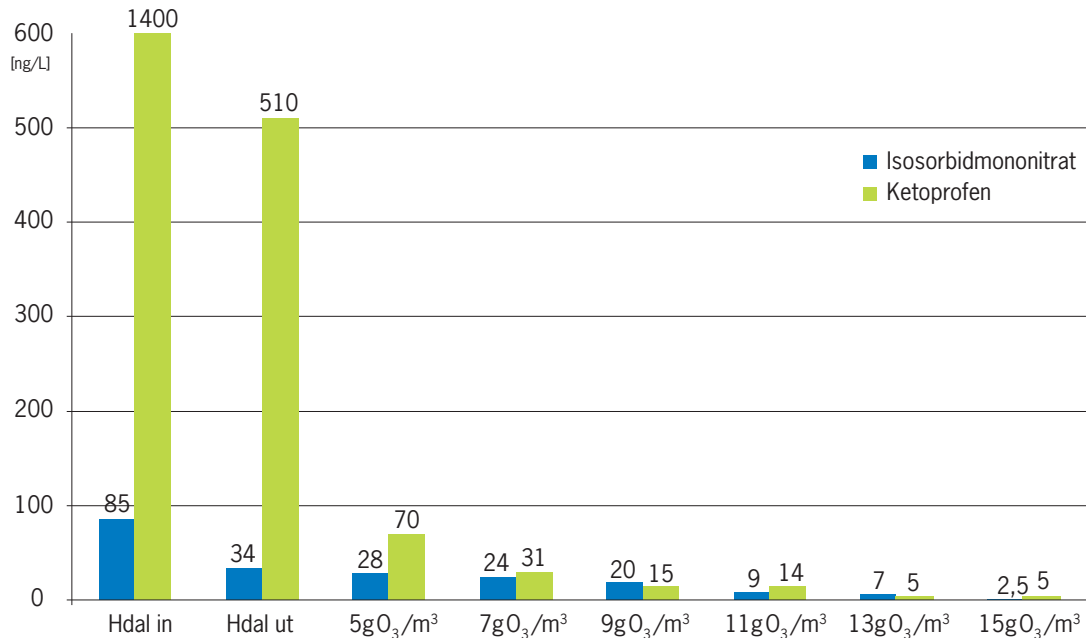
Tabell 6:14. Ozonering – Reduktionen och halter av substanser i ATC grupp C vid ozondosen 5 respektive 10 g O₃/m³. Jämförelse kan göras med MBBR som är den biologiska metod som drivits parallellt med ozoneringen. [%]

Avskiljning [%]	ATC ställ	Inkom. Hdal	Biologisk rening			Separerande metoder				Oxiderande metoder			
			MBR	Hdal	MBBR	NF	RO	AC 140g/m ³	AC 26g/m ³	UV	UV/H ₂ O ₂	O ₃ 5g/m ³	O ₃ 10g/m ³
C01DA14	C01	0	66	42	0							26	81
C03AA03	C03	0	15	15	-93							100	100
C03CA01	C03	0	87	13	50							100	100
C03DB01	C03	0	74	44	17							99	99
C07AA05	C07	0	-4	-56	28							100	100
C07AB02	C07	0	66	-2	33							100	100
C07AB03	C07	0	92	40	49							99	100
C08CA01	C08	0	86	86	50							80	88
C08CA02	C08	0	87	-8	95							95	93
C09AA05	C09	0	99	40	64							96	96
C09CA01	C09	0	91	48	6							100	100
C10AA05	C10	0	100	97	-60							94	88
ATC grupp C			72	30	20							91	95

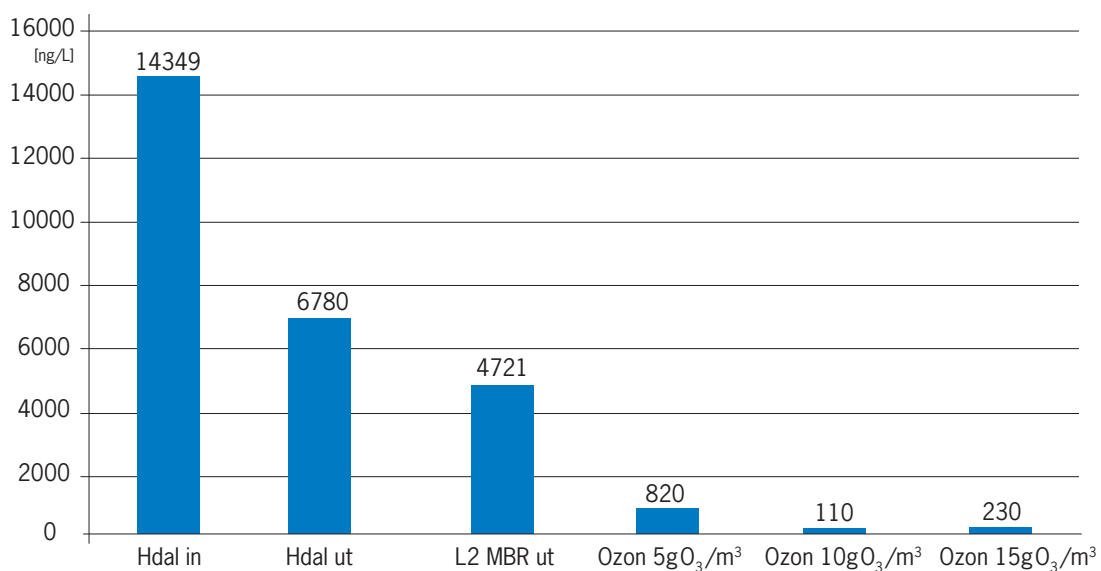
Halt [ng/L]	ATC ställ	Inkom. Hdal	Biologisk rening			Separerande metoder				Oxiderande metoder			
			MBR	Hdal	MBBR	NF	RO	AC 140g/m ³	AC 26g/m ³	UV	UV/H ₂ O ₂	O ₃ 5g/m ³	O ₃ 10g/m ³
C01DA14	C01	61,2	21	36	49							28	5
C03AA03	C03	1265	1069	1077	1600							3	<1
C03CA01	C03	1710	218	1490	1000							<5	<5
C03DB01	C03	48	13	27	44							<1	<1
C07AA05	C07	61,3	64	96	86							<1	<1
C07AB02	C07	1010	342	1030	1000							3	<2
C07AB03	C07	1280	101	768	500							10	<0,5
C08CA01	C08	9,1	<2,5	<2,5	3							<2	<2
C08CA02	C08	7,9	<2	9	<1							<1	<1
C09AA05	C09	17,3	<0,4	10	10							<2	<2
C09CA01	C09	299	26	156	150							<1	<1
C10AA05	C10	37,5	<0,1	1	4							<0,5	<0,5

Tabell 6:14 visar att reduktionen av läkemedelssubstanser i ATC grupp C var överlag mycket god med ozonering. Endast isosorbidmononitrat, metoprolol och atenolol kunde detekteras efter en ozondos av 5 g O₃/m³. Efter tillsats av 10 g O₃/m³, återstod endast isosorbidmononitrat av substanserna i ATC grupp C. En jämförelse lämnar de biologiska metoderna långt efter ozonering för subgrupperna C01, C02, C07 och C09.

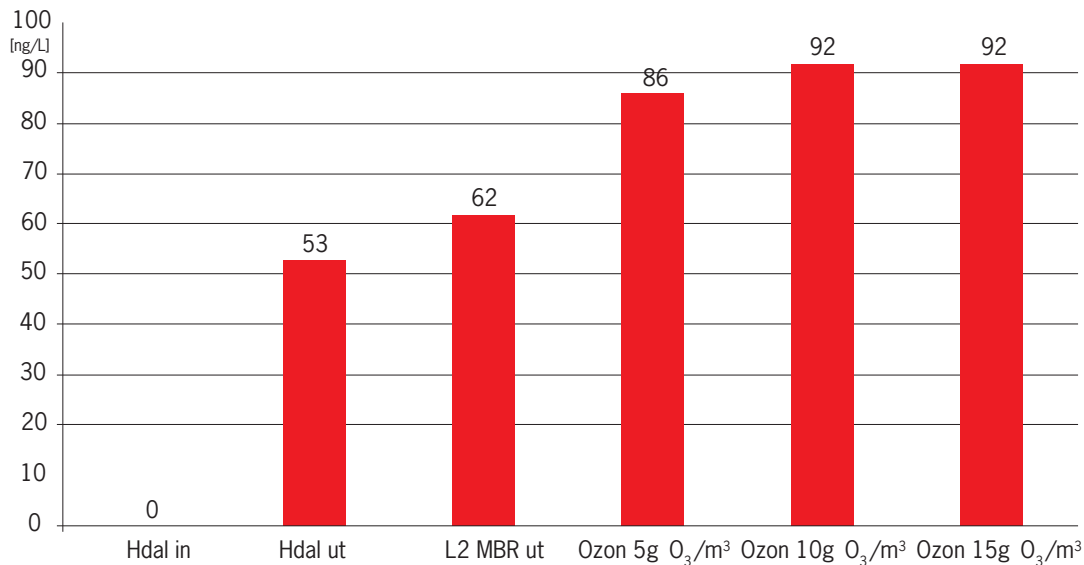
Av de 46 studerade ämnena, var ketoprofen och isosorbidmononitrat svårast att oxidera med ozon. En annan observation var att cyklofosfamid inte kunde detekteras i utgående avloppsvatten från Henriksdals reningsverk, men däremot detekteras substansen i det utgående vatten från ozoneringen.



Figur 6:14 Halter av ketoprofen och isosorbidmononitrat i biologisk rening följt av ozonering [ng/L]
Både ketoprofen och isosorbidmononitrat reduceras delvis i reningsverket, men trots en ozondos av 15 g O₃/m³, figur 6:14, kunde de fortfarande detekteras i behandlat vatten. Reduktionen sedd över hela reningsverket var dock större än 97 % för isosorbidmononitrat och 99,5 % för ketoprofen.



Figur 6:15 Oxiderande metoder – Summahalter av 46 läkemedelsrester efter ozonering med tre olika ozondoser [ng/L] Jämförelse med den bästa biologiska reningemetoden och Henriksdals reningsverk.



Figur 6:16 Oxiderande metoder – Reduktion av summahalter av 46 läkemedelsrester efter ozonering med tre olika ozondoser [ng/L] Jämförelse med den bästa biologiska reningsmetoden och Henriksdals reningsverk.

Sammanfattning av ozonering

Ozondosen hade en tydlig effekt på den genomsnittliga reduktionen av läkemedelssubstanser. Vid en dos av 5 g O₃/m³ hade drygt 80 % av läkemedelssubstanserna avlägsnats. För att nå 90 % erfordrades 7 g O₃/m³, vilket innebar att 40 % mer elektrisk energi måste tillföras.

6.5.2 UV/väteperoxid - Oxidation med UV-ljus och väteperoxid

UV-ljus produceras med UV-lampor som monteras in i rör där avloppsvatten passerar. Om våglängden i det producerade UV-ljuset finns inom intervallet 200 till 280 nm kallas det UVC, och det är i det området som bakterier kan avdödas och hydroxylradikaler bildas. Hydroxylradikalerna bryter i sin tur ned organiska föreningar. I vatten- och avloppssammanhang brukar det producerade UV-ljuset antingen vara monokromatiskt med en enda våglängd ofta 254 nm, vilket är bra för desinfektion eller ha ett bredspektrum med flera våglängder, vilket i sin tur är bra för nedbrytning av organiska föreningar.

Kombinationen av väteperoxid (H₂O₂) och UV-ljus ger upphov till fler hydroxylradikaler som är ett ännu starkare oxidationsmedel än ozon. Effekten är också bra på de flesta läkemedelsrester, och ökar med doseringen av väteperoxid i intervallet 3–30 g H₂O₂/m³ vatten och med kontakttiden från 3 till 15 minuter. I vissa fall tycks toxiska föreningar kunna bildas vid oxidationen, oklart om det är från läkemedelsrester eller andra ämnen i det renade avloppsvattnet. Systemet med kombination av H₂O₂ och UV är mer komplicerat än ozonering. UV-ljusets räckvidd i vatten är kort, bara några cm. Utformningen av UV-reaktorn är en viktig faktor för att få god reduktion av läkemedelsrester. En bestrålningsdos från litteraturen är 70 Wh/m³, andra rapporterar 400 Wh/m³ (Cerne, 2006).

Enbart UV-ljus kan ge desinfektion, men UV-ljuset ger en begränsad reduktion av läkemedelsrester under tidsperioder som är rimliga för en efterbehandling. Däremot kan det ha betydelse för nedbrytning med hjälp av solljus i recipienten. För en förhöjd effekt har man testat inblandning av titandioxid (TiO₂) som katalysator för radikalbildning. När vatten strömmar igenom en reningsutrustning och ljus träffar vattnet och titandioxidens yta så produceras hydroxylradikaler. Under sin livslängd på någon miljondels sekund träffar hydroxylradikalen en mikroorganism eller ett organiskt ämne i vattnet, och stjälar en väteatom. Mikroorganismen skadas eller föroreningen bryts då ned. Radikalen upphör att existera innan den hinner komma ut ur reningsutrustningen, och processen lämnar inga skadliga restprodukter annat än möjligen delvis nedbrutna föreningar. Metodens effektivitet är beroende av bland

annat temperatur, pH-värdet och lampeffekten.

Alternativet är att ha en beläggning av titandioxid på ytor som bestrålas. Begränsande blir då det tunna skikt av vatten som UV-strålningen har förmåga att tränga igenom.

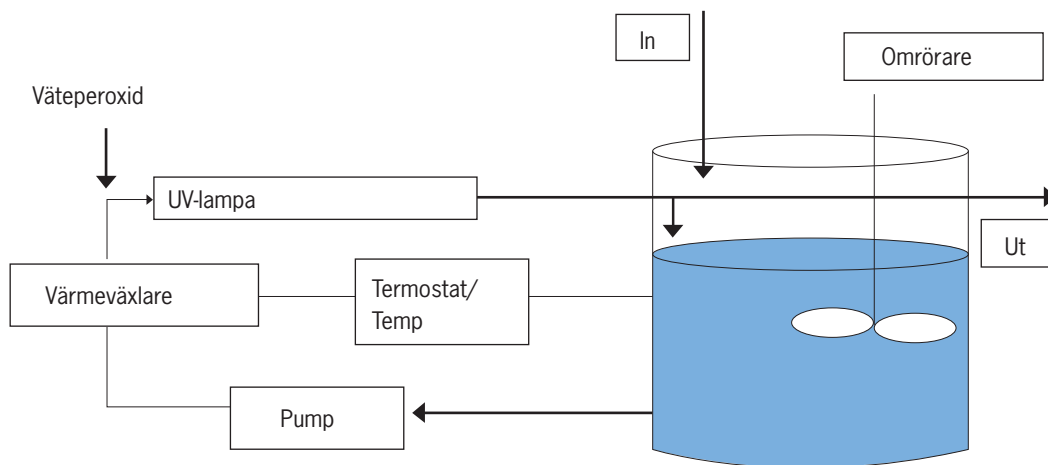
Väteperoxid, H_2O_2 , är vid rumstemperatur en vätska med starka oxidationsegenskaper. Normalt används 30 % H_2O_2 eller spädningar därav. Väteperoxid används för blekning av textil- och pappersfiber, blekning av hår och tänder, bakteriedödande och rengörande lösningar, oxidations och gasbildande vätska i torped- och raketbränsle. (Hägg, 1969)

Kombinationen UV och väteperoxid ger upphov till en ökad andel hydroxylradikaler.

Försöksutrustning som användes i projektet

Tre olika typer av UV-lampor och två olika typer av reaktorer utvärderades. Den ena reaktorn var belagd med titandioxid i syfte att förbättra radikalbildningen. Uppehållstiden i försöksanläggningen fick göras lång p g a att endast en eller två lampor var monterade i anläggningen. För att uppnå tillräcklig UV-dos måste vattnet recirkuleras över reaktorn via en omrörd arbetstank. Väteperoxid doserades i utspädd form med slangpump in på tryckledningen till UV-reaktorn, figur 6:17.

Typiskt flöde till anläggningen varierades mellan 100-200 L/h, vilket gav en uppehållstid mellan 1,8-0,9 timmar. Uppehållstiden i reaktorn var vanligtvis 15 sekunder per passage. Temperaturen konstanthölls genom en termostatstyrd vattenkyld värmväxlare.



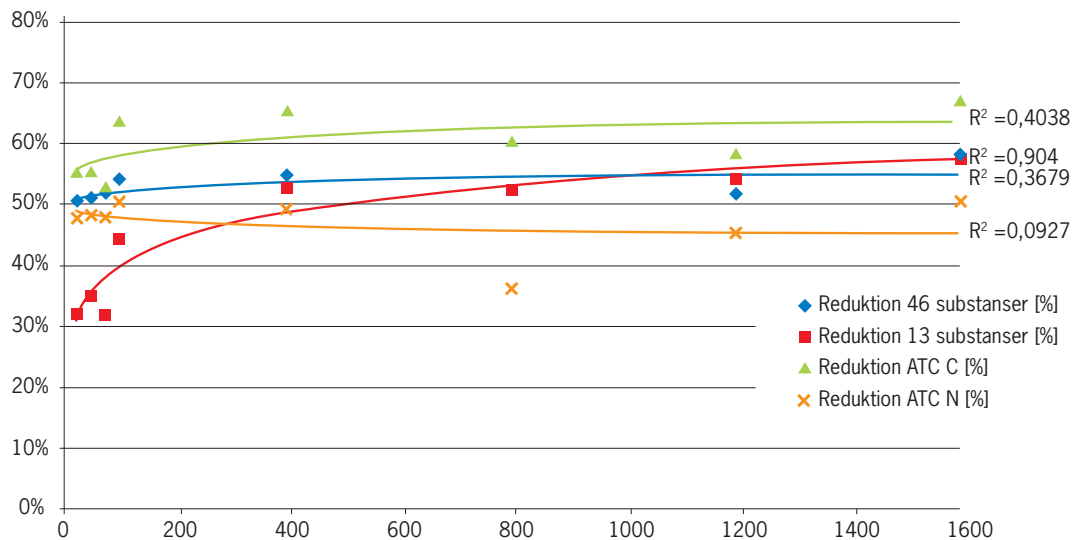
Figur 6:17 Schematisk skiss över anläggningen för UV väteperoxidförsöken.

Resultat från projektet

UV/väteperoxidutrustningen studerades genom att ta fram dos-responskurvor för UV-respektive väteperoxid-dos och genomföra faktor-försök för att studera inverkan av temperatur, UV- och väteperoxid-dos. Vidare undersöktes betydelsen av lamptyp, passagetid genom UV-reaktorn och beläggning av titandioxid i reaktorn.

UV dos – dos respons

UV-dosen, mätt som totalt tillförd elektrisk lampeffekt multiplicerad med tid, varierades i allmänhet mellan 100 och 400 Wh/m³. Några försök genomfördes med doser mellan 25 och 1600 Wh/m³. En dos-responskurva för ökande UV-dos togs upp vid en samtidig dosering av 8 g väteperoxid/m³, figur 6:18.

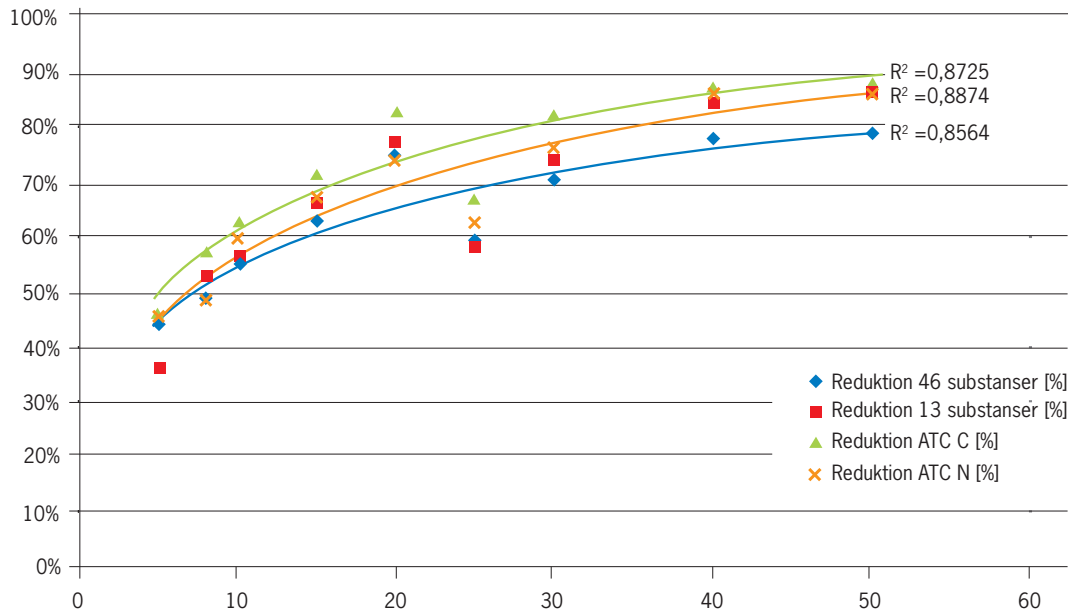


Figur 6:18 Reduktion [%] av de 46 respektive 13 substanser, ATC C och ATC N som funktion av UV dosen [Wh/m³]. Dosen av väteperoxid var 8 g H₂O₂/m³

Dosen av UV-ljus föreföll att, i jämförelse med dagens reningsverk, ge något förbättrad effekt upp till ca 100 Wh/m³ för de 46 substanserna. Beträktas summan av de 13 substanserna var effekten större med en ökad UV-dos, vid 400 Wh/m³ planar reduktionen ut. För ATC-grupp C gav doser över 50 Wh/m³ bara en marginell förbättrad reduktion. Reduktionen för ATC-grupp N var i stort sett konstant i det studerade intervallet.

H₂O₂ dos – dos-respons

Väteperoxid-dosen varierades i allmänhet mellan: 8 och 40 g H₂O₂/m³. Försök har genomförts med doser mellan 2 och 100 g H₂O₂/m³. En dos-responskurva för ökande väteperoxid-dos togs upp vid en samtidig UV dos av 100 Wh/m³, figur 6:19.



Figur 6:19 Reduktion [%] av de 46 respektive 13 substanser, ATC C och ATC N som funktion av väteperoxid dosen [gH₂O₂/m³]. UV-dosen var 100 Wh/m³.

Dosen av väteperoxid föreföll ha effekt upp till 50 g/m³, effekten var inte lika kraftig över 20 g/m³. Doser över 20 g H₂O₂/m³ föreföll ge ett överskott av väteperoxid i avloppsvattnet som inte förbrukades i systemet. Överskottet mättes vid försöken genom jod-tiosulfat-titrering. Ett överskott av väteperoxid kan vara negativt för reningseffekten eftersom UV-genomsläppligheten minskar i vattnet.

Processoptimering

Övriga undersökta processparametrar var betydelsen av temperatur, lamptyp, immobiliserad titandioxid och kontakttid i reaktorn.

Ett genomfört faktorförsök visade att dosen av väteperoxid har störst betydelse för reduktionen av läkemedelsrester, följt av den tillförda energimängden till UV-lampa. Temperaturen hade en mindre betydelse för reduktionen, i alla fall vid en högre dosering av väteperoxid.

Tre olika lamptyper testades i studien. Ingen större skillnad kunde konstateras mellan de tre olika lamptyperna. Den viktigaste parametern är den tillförda energimängden i form av UV-strålning. Två olika typer av UV-reaktorer utvärderades. Den ena reaktorn var belagd med titandioxid med hypotesen att förbättra radikalbildningen. Ingen större skillnad kunde noteras mellan de olika UV systemen, med eller utan immobiliserad titandioxid.

En jämförelse av olika kontakttider, i spannet 15-90 sekunder, visade att reduktionen av läkemedelsrester var i samma storleksordning, oberoende av kontakttid i reaktorn.

Reningsresultat

Några typiska reningsresultat redovisas i figur 6:9 för dels UV ensamt, med UV-dosen 400 Wh/m³, och dels UV i kombination med väteperoxid, med UV-dosen 400 Wh/m³ och med väteperoxid dosen 20 g H₂O₂/m³.

Tabell 6:15. Behandling med UV och väteperoxid – Reduktionen och halter av substanser i ATC grupp C med enbart UV behandling och med kombinationen UV och H₂O₂. Jämförelse kan göras med ozonering respektive MBBR som är den biologiska metod som drivits parallellt med UV-systemen.

Avskiljning [%] ATC	ATC ställ	Substans	Inkom. Hdal	Biologisk rening			Separerande metoder				Oxiderande metoder			
				MBR	Hdal	MBBR	NF	RO	AC 140g/m ³	AC 26g/m ³	UV	UV/H ₂ O ₂	O ₃ 5g/m ³	O ₃ 10g/m ³
C01DA14	C01	Isosorbidmononitrat	0	66	42	0					51	8	26	81
C03AA03	C03	Hydroklortiazid	0	15	15	-93					-14	59	100	100
C03CA01	C03	Furosemid	0	87	13	50					85	96	100	100
C03DB01	C03	Amilorid	0	74	44	17					78	97	99	99
C07AA05	C07	Propranolol	0	-4	-56	28					37	82	100	100
C07AB02	C07	Metoprolol	0	66	-2	33					77	38	100	100
C07AB03	C07	Atenolol	0	92	40	49					90	30	99	100
C08CA01	C08	Amlodipin	0	86	86	50					26	91	80	88
C08CA02	C08	Felodipin	0	87	-8	95					34	77	95	93
C09AA05	C09	Ramipril	0	99	40	64					75	36	96	96
C09CA01	C09	Losartan	0	91	48	6					53	66	100	100
C10AA05	C10	Atorvastatin	0	100	97	-60					57	96	94	88
ATC grupp C	Snitt			72	30	20					54	65	91	95

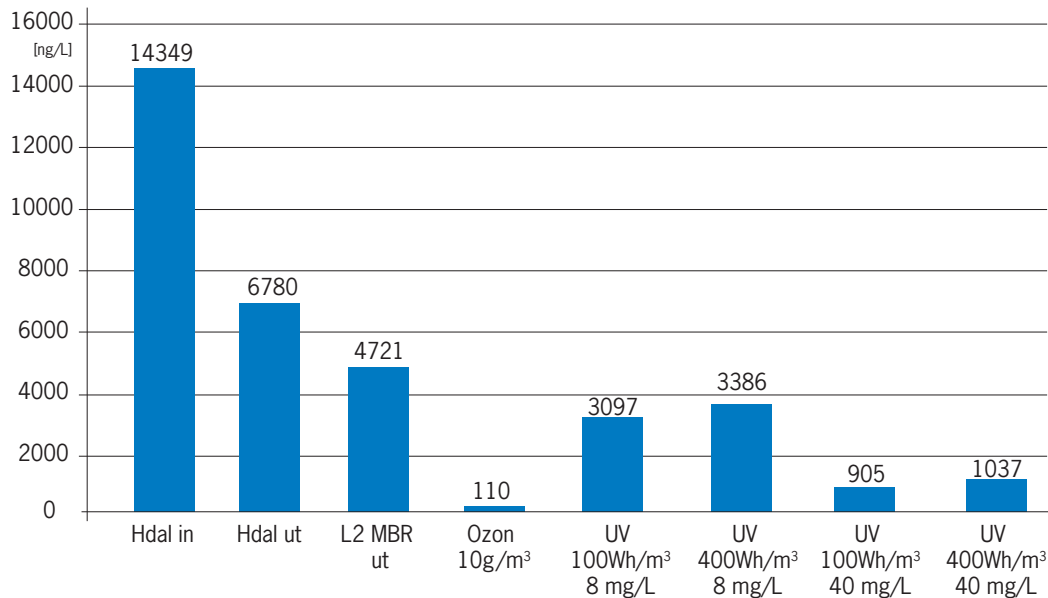
Halt [ng/L] ATC	ATC ställ	Substans	Inkom. Hdal	Biologisk rening			Separerande metoder				Oxiderande metoder			
				MBR	Hdal	MBBR	NF	RO	AC 140g/m ³	AC 26g/m ³	UV	UV/H ₂ O ₂	O ₃ 5g/m ³	O ₃ 10g/m ³
C01DA14	C01	Isosorbidmononitrat	61,2	21	36	49					14	24	28	5
C03AA03	C03	Hydroklortiazid	1265	1069	1077	1600					660	300	3	<1
C03CA01	C03	Furosemid	1710	218	1490	1000					120	40	<5	<5
C03DB01	C03	Amilorid	48	13	27	44					<5	3	<1	<1
C07AA05	C07	Propranolol	61,3	64	96	86					61	15	<1	<1
C07AB02	C07	Metoprolol	1010	342	1030	1000					220	610	3	<2
C07AB03	C07	Atenolol	1280	101	768	500					140	430	10	<0,5
C08CA01	C08	Amlodipin	9,1	<2,5	<2,5	3					<10	<3	<2	<2
C08CA02	C08	Felodipin	7,9	<2	9	<1					6	3	<1	<1
C09AA05	C09	Ramipril	17,3	<0,4	10	10					5	23	<2	<2
C09CA01	C09	Losartan	299	26	156	150					60	61	<1	<1
C10AA05	C10	Atorvastatin	37,5	<0,1	1	4					<1	<0,5	<0,5	<0,5

Tabell 6:15 visar att reduktionen av läkemedelssubstanser i ATC grupp C var överlag begränsad med enbart UV-behandling. Genom att tillsätta väteperoxid i kombination med UV förbättrades medelreduktionen med 20 %. Reduktionen var bättre än för de kompletterande biologiska reningemetoderna, men stod ozonering efter för de flesta substanser.

Sammanfattning UV/väteperoxid

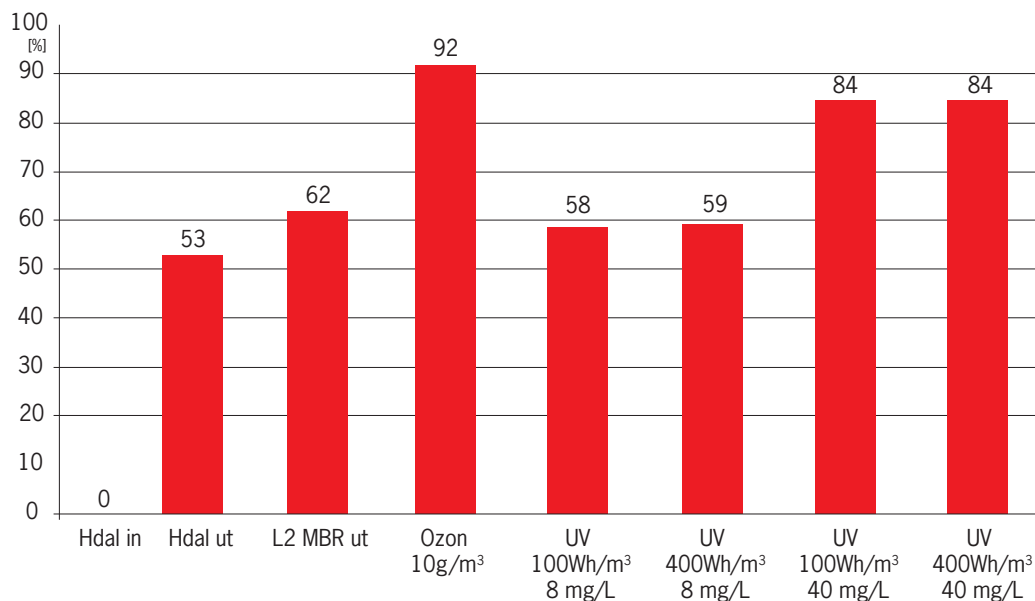
Reduktionen av läkemedelsrester nådde inte lika långt i de studerade UV-väteperoxidssystemen som vid ozonering. Dosen av UV-ljus föreföll ge markant förbättrad effekt upp till ca 100 Wh/m³. Därefter förbättrades reduktionen i mindre grad upp till 400 Wh/m³.

Dosering över 20 g H₂O₂/m³ skall inte göras i ett kommunalt avloppsvatten, eftersom det ger ett överskott av väteperoxid i avloppsvattnet som inte förbrukas i systemet. Beläggningen av titandioxid ger inte någon förbättrad effekt jämfört med en vanlig stålreaktor. Temperaturen påverkade reduktionen marginellt. I figur 6:20-6:21 jämförs fyra olika kombinationer av UV- och väteperoxid doser med biologisk rening och ozonering.



Figur 6:20 Oxiderande metoder – Summahalter av 46 läkemedelsrester efter UV+väteperoxidbehandling med fyra olika kombinationer. Jämförelse med den bästa biologiska reningsmetoden, ozonering och Henriksdals reningsverk.

Figur 6:21 Oxiderande metoder – Reduktion av summahalter av 46 läkemedelsrester efter



UV+väteperoxidbehandling med fyra olika kombinationer. Jämförelse med den bästa biologiska reningsmetoden, ozonering och Henriksdals reningsverk.

Kombinationen av UV/väteperoxid gav mycket varierande reduktionsgrader av läkemedelsrester. Vid hög dos av väteperoxid, 40 g/m³ kan en nästan lika hög genomsnittlig reduktionsgrad uppnås som med ozonering. Det behandlade vattnet innehöll då ett icke önskvärt överskott av väteperoxid.

6.6 Beskrivning av de separerande behandlingsmetoderna

En viktig skillnad mellan de tidigare beskrivna metoderna och de följande är att de separerande metoderna endast avskiljer och inte destruerar läkemedelsresterna. För att lösa även kvittblivningen måste det aktiva kolet reaktiveras eller kasseras (förbrännas) och koncentraterna från membranprocesserna måste vidarebehandlas med t.ex. ozonering.

6.6.1 Aktivt kol

Aktivt kol har en hög kapacitet att adsorbera organiskt material. Ett gram aktivt kol har en upptagningsyta på mellan 800 och 1200 m² beroende på kolets kvalitet. Kol "aktiveras" genom förbränning av kolet och behandling med vattenånga. Kolet har bäst effekt på större molekyler och lågpolariska ämnen. Någon typ av förfilter behövs ofta för att ta bort partiklar. Det finns både granulerat aktivt kol (GAC) och pulvriserat aktivt kol (PAC). Det förbrukade aktiva kolet, som innehåller de ämnen man fått bort från avloppsvattnet, måste tas om hand. Det aktiva kolet kan antingen förbrännas med värmeåtervinning eller regenereras. Vid regenerering förbränns läkemedelsresterna och ca 10% av det aktiva kolet förbrukas, vilket måste ersättas med nytt kol.

Adsorption på GAC eller PAC är en möjlighet för att avskilja många läkemedelsrester. Liksom för oxidationsmetoder är det viktigt att så mycket som möjligt av det organiska materialet i vattnet tagits bort redan i den föregående konventionella reningen, annars blir förbrukningen av aktivt kol onödigt hög.

Försöksutrustning som användes i projektet

Totalt användes åtta olika filterenheter, av olika storlekar, under försöken. Sex av filtren var fyllda med Filtrasorb 400, F400 (stenkolsbas) och två filter med Aquacarb EA208 (kokosbas). De två större, 200 L-filtren med F400 behandlade eftersedimenterat respektive sandfiltrerat avloppsvatten. Med hjälp av labfilter jämfördes två olika kolsorter och olika kontakttider parallellt. Utgående vatten från Henriksdal behandlades i labkolfiltren som sattes upp i tre parallella linjer med vardera två filter i serie. Varje labfilter innehöll 18 L aktivt kol.

Upphållstiden i labfiltren, som beräknades på tomma filter var i filterlinje 1 10 minuter och i filterlinje 2 och 3 vardera 60 minuter. Labkolfiltren drevs kontinuerligt under ett halvår.

Resultat från projektet

Reduktionen av läkemedelsrester var mycket god för de båda kolsorterna. Det aktiva kolet hade varierande reningskapacitet för de olika läkemedelsresterna. Reduktionen försämrades med den ackumulerade drifttiden.

För att uppnå de bästa resultaten, som också är de bästa i hela projektet, fordrades en stor kolmängd, ca fem gånger så hög mängd som litteraturdata anger som en typisk kolförbrukning. En viktig orsak till den högre förbrukningen är att projektet använde granulerat kol i filter i stället för pulveriserat kol som doseras till avloppsvattnet. Med det granulerade kolet kan läkemedelssubstanserna tas om hand och destrueras till skillnad mot det pulveriserade kolet som ofta doseras i befintliga behandlingssteg i reningsverken, varvid läkemedelssubstanserna hamnar i slammet.

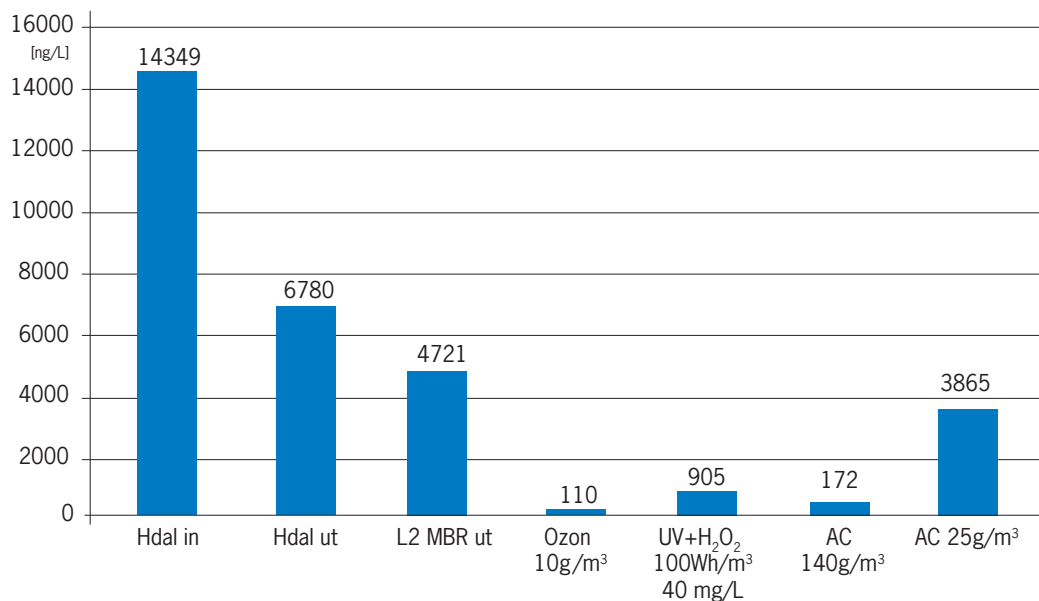
Tabell 6:16. Reduktionen och halter av substanser i ATC grupp C med olika förbrukningsmängder av aktivt kol. Jämförelse med behandling med UV och väteperoxid, ozonering och tre olika biologiska reningsmetoder [%]

Avskiljning [%] ATC	ATC ställ	Substans	Inkom. Hdal	Biologisk rening			Separerande metoder				Oxiderande metoder			
				MBR	Hdal	MBBR	NF	RO	AC 140g/m ³	AC 26g/m ³	UV	UV/H ₂ O ₂	O ₃ 5g/m ³	O ₃ 10g/m ³
C01DA14	C01	Isosorbidmonitrat	0	66	42	0			88	16	51	44	26	81
C03AA03	C03	Hydrokortiazid	0	15	15	-93			99	64	-14	85	100	100
C03CA01	C03	Furosemid	0	87	13	50			98	57	85	100	100	100
C03DB01	C03	Amilorid	0	74	44	17			96	97	78	96	99	99
C07AA05	C07	Propranolol	0	-4	-56	28			99	91	37	97	100	100
C07AB02	C07	Metoprolol	0	66	-2	33			99	76	77	55	100	100
C07AB03	C07	Atenolol	0	92	40	49			96	84	90	26	99	100
C08CA01	C08	Amlodipin	0	86	86	50			75	>80	26	88	80	88
C08CA02	C08	Felodipin	0	87	-8	95			69	80	34	94	95	93
C09AA05	C09	Ramipril	0	99	40	64			85	47	75	48	96	96
C09CA01	C09	Losartan	0	91	48	6			96	53	53	92	100	100
C10AA05	C10	Atorvastatin	0	100	97	-60			88	10	57	97	94	88
ATC grupp C		Snitt		72	30	20			91	61	54	77	91	95

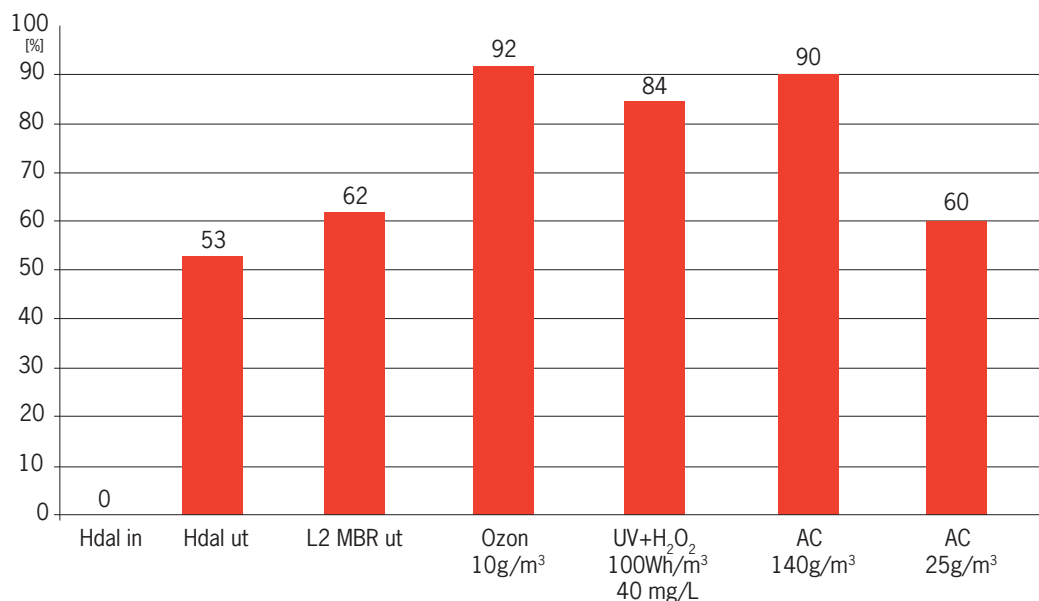
Halt [ng/L] ATC	ATC ställ	Substans	Inkom. Hdal	Biologisk rening			Separerande metoder				Oxiderande metoder			
				MBR	Hdal	MBBR	NF	RO	AC 140g/m ³	AC 26g/m ³	UV	UV/H ₂ O ₂	O ₃ 5g/m ³	O ₃ 10g/m ³
C01DA14	C01	Isosorbidmonitrat	61,2	21	36	49			<10	16	14	19	28	5
C03AA03	C03	Hydrokortiazid	1265	1069	1077	1600			<10	540	660	130	3	<1
C03CA01	C03	Furosemid	1710	218	1490	1000			<50	780	120	3	<5	<5
C03DB01	C03	Amilorid	48	13	27	44			<3	2	<5	6	<1	<1
C07AA05	C07	Propranolol	61,3	64	96	86			<2	10	61	2	<1	<1
C07AB02	C07	Metoprolol	1010	342	1030	1000			<10	310	220	490	3	<2
C07AB03	C07	Atenolol	1280	101	768	500			<50	180	140	490	10	<0,5
C08CA01	C08	Amlodipin	9,1	<2,5	<2,5	3			<2	<2	<10	2	<2	<2
C08CA02	C08	Felodipin	7,9	<2	9	<1			<5	2	6	1	<1	<1
C09AA05	C09	Ramipril	17,3	<0,4	10	10			5	20	5	17	<2	<2
C09CA01	C09	Losartan	299	26	156	150			8	84	60	20	<1	<1
C10AA05	C10	Atorvastatin	37,5	<0,1	1	4			<0,5	0,9	<1	0,3	<0,5	<0,5

Tabell 6:16 visar att reduktionen av läkemedelssubstanser i ATC grupp C är överlag mycket god vid den högre dosen aktivt kol. Endast ramipril och losartan kunde detekteras vid den höga dosen. Vid en lägre dos, 26 g/m³ var resultaten i samma klass som enbart UV-behandling.

Figur 6:22 och 6:23 visar summahalter respektive reduktionsgrad för detekterade ämnen efter olika drifttider (uttryckt som kolförbrukning) för det aktiva kolet. I figurerna görs också en jämförelse med biologisk behandling med MBR och ozonering.



Figur 6:22 Separerande metoder – Summahalter av 46 läkemedelsrester efter aktiv kol filtrering med två olika förbrukningstal. Jämförelse med den bästa biologiska reningsmetoden, ozonering, UV/väteperoxid och Henriksdals reningsverk.



Figur 6:23 Separerande metoder – Reduktion av summahalter av 46 läkemedelsrester efter aktiv kol filtrering med två olika förbrukningstal. Jämförelse med den bästa biologiska reningsmetoden, ozonering, UV/väteperoxid och Henriksdals reningsverk.

Av figurerna framgår att reduktionen var mycket god för aktivt kol vid en hög kolförbrukning. Vid en mer rimlig koldos är reduktionen långt ifrån lika bra som en hög koldos, vilket stapeln längst till höger visar.

6.6.2 Allmänt om membranfiltrering

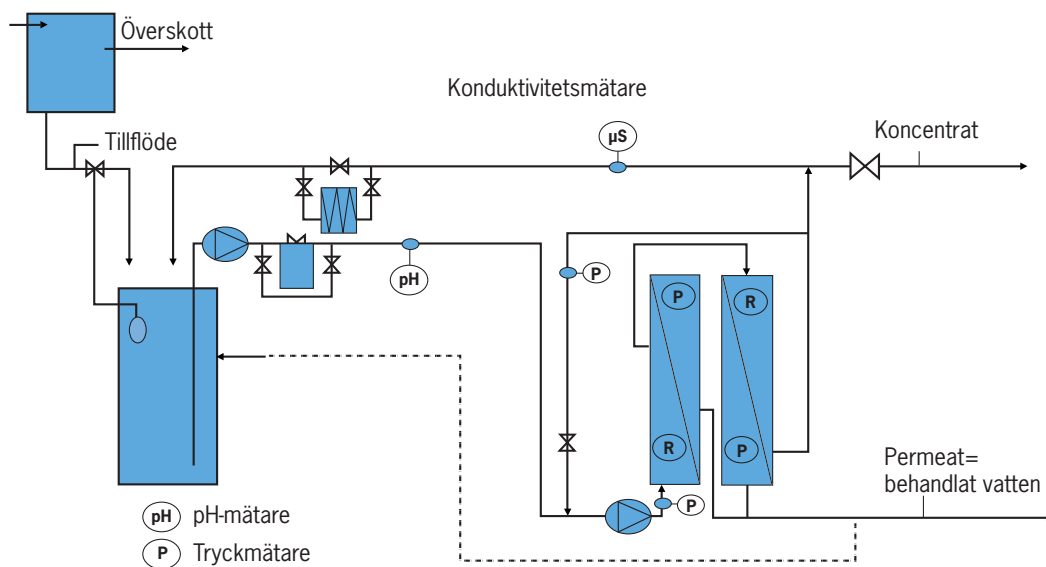
Membranfiltrering är en fysikalisk separation av partiklar eller lösta ämnen genom ett halvgenomsläppligt membran. Beroende på porstorleken i membranet kallas behandlingen antingen mikrofiltrering (MF), ultrafiltrering (UF), nanofiltrering (NF) eller omvänd osmos (RO), av engelskans reverse osmosis. Membranen blir allt tätare i den uppräknade ordningen och ett allt högre tryck måste användas för att filtrera ämnena, vilket drar allt mer energi.

Med nanofiltrering (NF) och omvänd osmos (RO) kan man avskilja många lösta organiska ämnen. Ett problem är att man avskiljer mycket annat än läkemedelsrester, inte minst salter med RO. Man får ett koncentrat med högre halter av läkemedlen, men ingen destruktion.

Försöksutrustning

En sort av vardera NF- och RO- membran köptes in och testades efter jämförelser av leverantörernas prestandauppgifter. Vid testerna användes två membran av samma typ i serie. Försöken utfördes i några fall som satsvisa tester, men för att få drifterfarenheter utfördes oftast kontinuerlig drift.

Membrananläggningen bestod av utjämningsstank, arbetstank, feedpumpar, två membranhus med var sitt membranelement, ventiler, och mätinstrument. Anläggningen drevs med återföring av permeat och koncentrat samtidigt som permeat "blöddes" ut ur anläggningen kontinuerligt och koncentrat intermittent. Membrananläggningen drevs således semikontinuerligt.



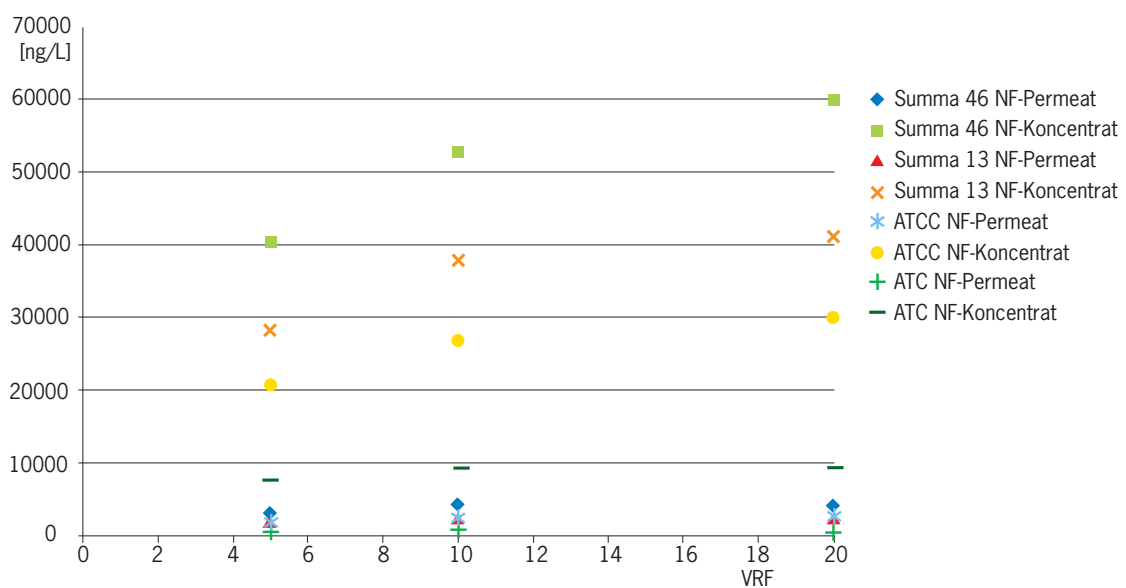
Figur 6:24 Schematisk uppbyggnad av pilotanläggningen med NF- eller RO-membran

Vid kontinuerlig drift tömdes det upparbetade koncentratet vid uppnådd konduktivitet. Prover togs ut vid olika koncentrationsgrader – volymreduktionsfaktorer, VRF, på koncentrat och permeat. Analys utfördes även på vissa prov av tvättvätskor för att se om läkemedel binds till membranytorna. Försök utfördes med ozonering av koncentrat för att utreda om ozonering kan fungera som kvittblivning.

6.6.3 Nanofiltrering, NF

Två nanofilterelement belastades i serie. Membranelementen hade en teoretisk kapacitet att avlägsna 90 % av molekylerna med högre molekylvikt än 150 g/mol. Försök med satsvisa tester, då endast arbetstankens 180 L behandlades, gick mycket snabbt. På mindre än tio minuter var försöket genomfört. För att undersöka mer realistiska drifttider, med bl a återkommande igensättning och utfällningar på membranen, kördes anläggningen kontinuerligt under vardagar.

Prover för analys av reduktionsgrad vid olika volymreduktionsfaktorer, VRF, togs ut. Nanomembranet är inte absolut tätt för organiska ämnen utan en viss andel av läkemedelsresterna smiter ut genom membranet. Reduktionsgraden för läkemedelsrester försämras något för högre VRF-tal. Figur 6:25 visar hur koncentrationen av olika läkemedelsgrupperingar ökade i permeatet efter nanofiltreringen som funktion av koncentreringsgraden, VRF. Koncentrationen ökade inte linjärt i koncentratet, utan allt mer går ut med permeatet vid högre VRF.



Figur 6:25 Summahalter av läkemedelsresterna som funktion av volymreduktionsfaktorn, VRF [ng/L]

Analysen på tvättvatten från membranrengöring visar att några läkemedelsrester kan fastna på membranelementet för att senare frigöras vid tvättning.

Reduktionen varierade med läkemedelsresternas molekylvikt och $\log K_{ow}$ -värde (fördelning mellan oktanol-vatten, ett mått på fettlöslighet). Hög molekylvikt respektive hög fettlöslighet främjade reduktionen.

6.6.4 Omvänd osmos, RO

RO-anläggningen var densamma som nanofilteranläggningen, enda skillnaden var de olika membrantyperna. RO-membran är tätare än nanofilter, vilket kräver högre drifttryck och ger en lägre flödeskapacitet. Två membranelement med över 99 % saltavskiljning användes.

Även här utfördes satsvisa och kontinuerliga tester. Långtidstester kördes för att följa igensättningsförlopp och membrantvättmetoder. Den genomsnittliga reduktionen var bättre med omvänd osmos än nanofiltrering. I snitt uppnåddes över 95 % reduktion av läkemedelsresterna.

Resultat av RO-körningar

Inledande försök med utgående renat avloppsvatten från linje 1 och linje 2 i Hammarby Sjöstadsverket gjordes med satsvisa körningar för att studera betydelsen av olika renade avloppsvatten för reduktionsgraden av läkemedelsrester. Reduktionen av summahalten läkemedel var över 95% med omvänd osmos efter linje 1 och 90% med avloppsvatten från linje 2. Att reduktionsgraden var lägre än för linje 2 förklaras av att summahalten var 50% lägre i ingående vatten till RO:n från linje 2 jämfört med linje 1. Vidare var medianhalten lägre i RO-behandlat vatten från linje 2 än i linje 1.

De läkemedelsrester som avskiljs skall hamna i koncentratet alternativt kan de fastna på membranytan. En jämförelse mellan analyserade och beräknade halter i koncentratet visar att innehållet i koncentratet i denna jämförelse är något högre än det teoretisk beräknade värdet.

Vid tvättning av membranerna kommer förhoppningsvis eventuellt fastnade läkemedelsrester på membranerna att hamna i tvättvattnet. Analys av tvättvatten visade att en del läkemedelsrester verkligen fastnar på membranet och de sköljdes bort vid den återkommande rengöringen av membranerna, eftersom de återfanns i tvättvattnet. Volymen tvättvatten som används var liten, någon promille, vilket gör att den totala mängden som fastnar på membranerna var låg.

Sammanfattning av membranförsöken

Reduktionen av läkemedelsrester i ATC-grupp C redovisas i tabell 6:17 för några typiska körningar med nanofilter och omvänd osmos.

Tabell 6:17. Reduktionen och halter av substanser i ATC grupp C med NF- och RO-membranfiltrering. Jämförelse med behandling med UV och väteperoxid, ozonering, olika förbrukningsmängder av aktivt kol och tre olika biologiska reningsmetoder.

Avskiljning [%] ATC	ATC ställ	Substans	Inkom. Hdal	Biologisk rening			Separerande metoder				Oxiderande metoder			
				MBR	Hdal	MBBR	NF	RO	AC 140g/m ³	AC 26g/m ³	UV	UV/H ₂ O ₂	O ₃ 5g/m ³	O ₃ 10g/m ³
C01DA14	C01	Isosorbidmononitrat	0	66	42	0	-117	83	88	16	51	44	26	81
C03AA03	C03	Hydroklortiazid	0	15	15	-93	97	89	99	64	-14	85	100	100
C03CA01	C03	Furosemid	0	87	13	50	29	90	98	57	85	100	100	100
C03DB01	C03	Amilorid	0	74	44	17	10	99	96	97	78	96	99	99
C07AA05	C07	Propranolol	0	-4	-56	28	11	99	99	91	37	97	100	100
C07AB02	C07	Metoprolol	0	66	-2	33	45	97	99	76	77	55	100	100
C07AB03	C07	Atenolol	0	92	40	49	28	96	96	84	90	26	99	100
C08CA01	C08	Amlodipin	0	86	86	50	88	>78	75	>80	26	88	80	88
C08CA02	C08	Felodipin	0	87	-8	95	75	>73	69	80	34	94	95	93
C09AA05	C09	Ramipril	0	99	40	64	87	97	85	47	75	48	96	96
C09CA01	C09	Losartan	0	91	48	6	68	100	96	53	53	92	100	100
C10AA05	C10	Atorvastatin	0	100	97	-60	>50	98	88	10	57	97	94	88
ATC grupp C		Snitt		72	30	20	38	95	91	61	54	77	91	95

Halt [ng/L] ATC	ATC ställ	Substans	Inkom. Hdal	Biologisk rening			Separerande metoder				Oxiderande metoder			
				MBR	Hdal	MBBR	NF	RO	AC 140g/m ³	AC 26g/m ³	UV	UV/H ₂ O ₂	O ₃ 5g/m ³	O ₃ 10g/m ³
C01DA14	C01	Isosorbidmononitrat	61,2	21	36	49	26	11	<10	16	14	19	28	5
C03AA03	C03	Hydroklortiazid	1265	1069	1077	1600	<50	13	<10	540	660	130	3	<1
C03CA01	C03	Furosemid	1710	218	1490	1000	<50	32	<50	780	120	3	<5	<5
C03DB01	C03	Amilorid	48	13	27	44	35	<0,6	<3	2	<5	6	<1	<1
C07AA05	C07	Propranolol	61,3	64	96	86	40	1	<2	10	61	2	<1	<1
C07AB02	C07	Metoprolol	1010	342	1030	1000	1100	18	<10	310	220	490	3	<2
C07AB03	C07	Atenolol	1280	101	768	500	390	29	<50	180	140	490	10	<0,5
C08CA01	C08	Amlodipin	9,1	<2,5	<2,5	3	1	1	<2	<2	<10	2	<2	<2
C08CA02	C08	Felodipin	7,9	<2	9	<1	2	<3	<5	2	6	1	<1	<1
C09AA05	C09	Ramipril	17,3	<0,4	10	10	0,4	<0,4	5	20	5	17	<2	<2
C09CA01	C09	Losartan	299	26	156	150	54	1	8	84	60	20	<1	<1
C10AA05	C10	Atorvastatin	37,5	<0,1	1	4	<0,5	<0,2	<0,5	0,9	<1	0,3	<0,5	<0,5

Nanofiltreringen hade begränsad effekt i vår försöksupställning. Läkemedelsmolekylens storlek har stor betydelse för reduktionen. Exempelvis avskiljdes propranolol med en molekylvikt av 259 g/mol dåligt. Hydroklortiazid med molekylvikten 298 g/mol avskiljdes mycket bättre. Teoretiskt skulle båda substanserna ha avskiljts bra med det valda membranet som hade specifikationen 90 % reduktion av ämnen med molekylvikt större än 150 g/mol. Försöken visar att andra egenskaper än molekylvikt kan spela roll för reduktionen.

Omvänd osmos hade hög reduktion, 95 % i snitt, men behandlingen drog mycket el-energi. Reduktionen var i paritet med ozonering med en dos av 10 g O₃/m³.

Jämförelse med litteraturen

I en sydkoreansk studie analyserades fjorton läkemedelsrester, sex hormoner, två antibiotika, tre hygienprodukter och ett flamskyddsmedel i ytvatten och utgående avloppsvatten från olika avloppsreningsverk. Iopromid, naproxen, karbamazepin och koffein uppmättes i mer än 80 procent av proverna i både ytvatten och utgående vatten. Konventionella avloppsvattenreningprocesser var ofta otillräckliga. Omvänd osmos uppvisade utmärkt reduktion, mer än 95 procent för alla i studien undersökta substanser. (Kim, 2007)

6.7 Jämförelser mellan olika reningsmetoder

För att säkrare jämföra reningsmetoderna och samtidigt studera de på olika sätt renade avloppsvattens effekt på akvatiska organismer, drevs ett urval av reningsmetoderna parallellt under två veckor under 2007 respektive 2008. Då utfördes ekotoxikologiska tester med akvatiska organismer, provtagning för kemisk analys av läkemedelsrester och TOC samt provtagning för mikrobiella analyser för att ur ett bredare perspektiv utvärdera reningsmetoderna. Exponeringen av regnbågslax gjordes i outspätt avloppsvatten, vilken kan ranka metoderna sinsemellan, men säger inget om effekterna i recipienten där utspädningen ofta är mer än 10-100 gånger.

6.7.1 Beskrivning av försöksuppställningarna för parallell processuppföljning

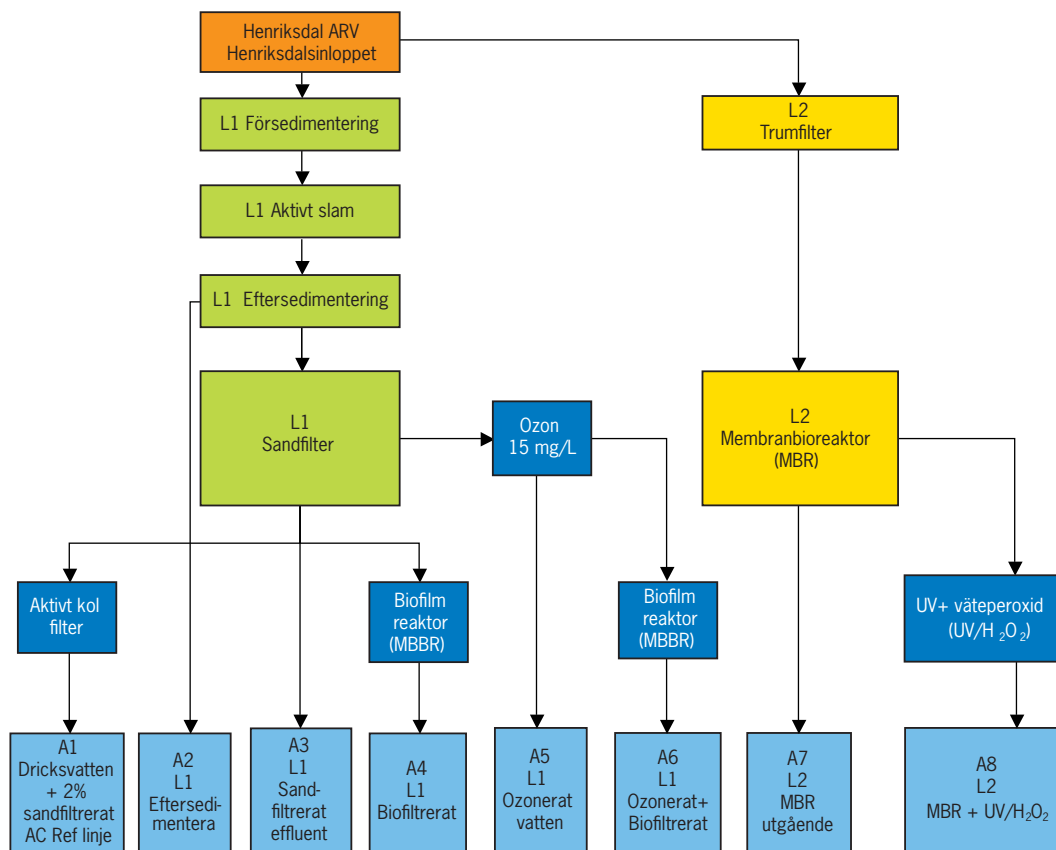
Uppställning vid exponeringstesterna 2007

Under provtagningskampanjen 2007 behandlades inkommande avloppsvatten från Henriksdalsinloppet i två parallella pilotanläggningar, linje 1 och linje 2, i Hammarby Sjöstadsverket. De två pilotanläggningarna bestod av reningssteg för mekanisk, kemisk och biologisk rening. Linjerna skiljde sig i framförallt slamålderns längd i biosteg, separationen av aktivt slam från det biologiskt behandlade avloppsvattnet och avloppsvattnets totala uppehållstid i respektive linje. Kompletterande beskrivningar av linjerna finns under kapitel 6.4.

Linje 1, L1, som bestod av försedimentering, biosteg och sandfilter, drevs med en låg slamålder, 4,5 dygn, för att simulera ett mindre reningsverk, utan biologisk kvävereduktion. Den totala uppehållstiden i L1 var 14 timmar. Slamhalten i aktiv slamsteg var 2 800 mg/l. Betydelsen av ett avslutande sandfilter för reduktion av läkemedelsrester kunde studeras genom att provflöden togs ut före och efter sandfiltret.

Den andra linjen, L2, bestod av ett trumfilter, i stället för en konventionell försedimentering, och en membranbioreaktor, MBR i stället för ett aktivt slamsteg. Membranbioreaktorn drevs med en mycket hög slamålder, 87 dygn. Den totala uppehållstiden var 8,2 timmar. Slamhalten i membranbioreaktorn var 25 000 mg/l.

För att förbättra reduktionen av läkemedelsrester i pilotreningsverken kompletterades linjerna L1 och L2 med extra biologiska eller oxiderande metoder. Figur 6:26 visar schematiskt uppställningen med de olika metoderna och akvarierna, märkta med A1 etc, där regnbågslaxarna exponerades för 100% av det på olika sätt behandlade avloppsvattnet under två veckor.



Figur 6:26 Schematisk försöksuppställning och schema över provtagningspunkter vid 2007 års exponering i mars och april. A betecknar akvarier för fiskexponering.

Utgående vatten från sandfiltret i linje 1 behandlades vidare med antingen en biofilmreaktor (MBBR), ozonering eller ozonering följt av en biofilmreaktor. Ozondosen var $15 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ och kontakttiden i ozonkolonnen var 30 minuter. Upphållstiden i biofilmreaktorn var två timmar och reaktor hade 25 % fyllnadsgrad med bärare som har en mycket stor yta, $1\,200 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Det utgående vattnet från membranbioreaktorn i linje 2 behandlades med en kombination av UV-ljus och väteperoxid. UV-dosen var $0,28 \text{ kWh}/\text{m}^3$ och $8 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{m}^3$, doserades in i utgående vatten från membranbioreaktorn.

Regnbågslox exponerades i utgående vattnet från linje 1, linje 2 samt de kompletterande metoderna i akvarier på plats i Sjöstadverket för fortsatta studier vid Göteborgs Universitet. Parallellt togs prover ut för de tester hos ITM, för exponering av sebrafisk vid SLU i Uppsala samt för kemisk analys av metaboliter och nedbrytningsprodukter vid ITM. Försöksuppställningen och provtagningspunkterna illustreras i figur 6:26.

Vattnet från delström A1, som bestod av 98 % aktivt kol-filtrerat kranvatten och 2 % utgående avloppsvatten från linje 1, var referens till exponeringen av regnbågslox.

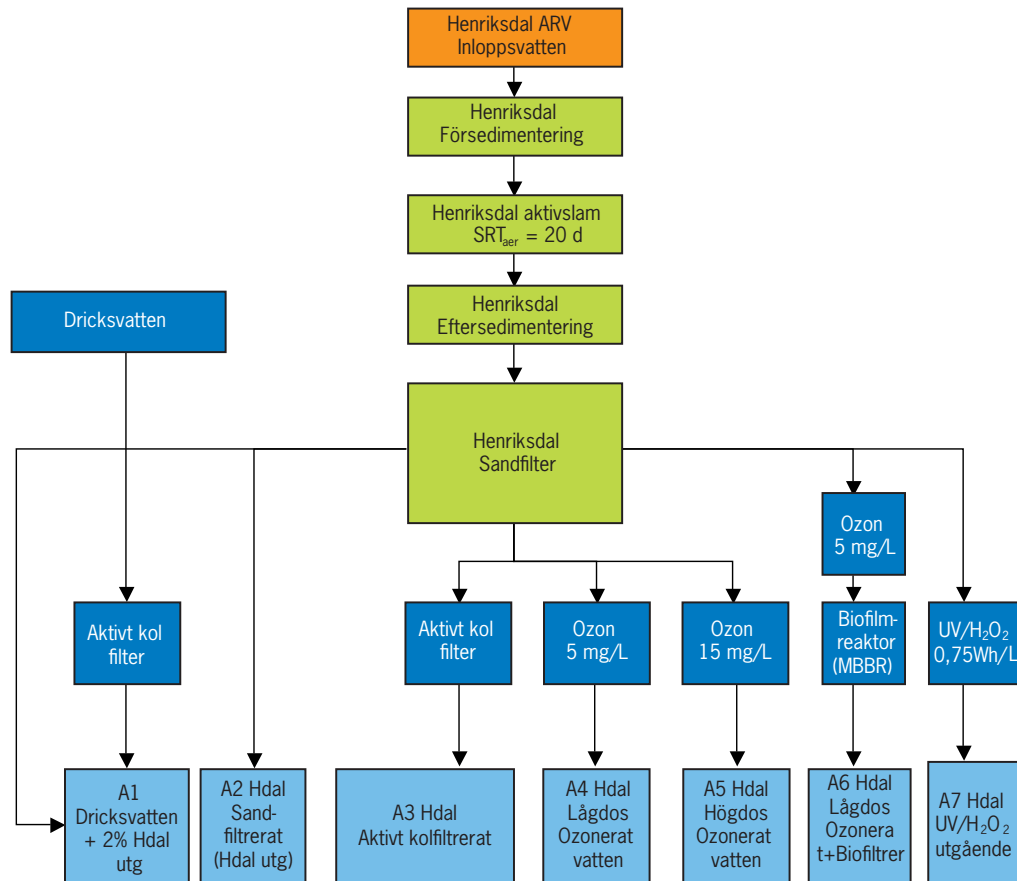
Beskrivning av processerna från exponeringstesterna 2008

Samtliga sex testade provvatten hade sitt ursprung i det reade utgående avloppsvattnet från Henriksdals reningsverk. Den ordinarie behandlingen i reningsverket innefattade tre delar; A) förbehandling; galler, sandfång, förluftning och försedimentering, inklusive kemisk fällning med järnsulfat. B) biologisk rening med aktivslam med biologisk kvävereduktion i form av fördenitrifikation. C) Sandfilter med kemisk fällning. Det utgående avloppsvattnet från Henriksdals reningsverk behandlades därefter med olika kompletterande reningsmetoder.

Nytt för exponeringen 2008 var aktivt kolfiltrering. Filtrering gjordes genom ett kolfilter med 100 L aktivt kol av typen F400. Filtret hade bara varit i drift 14 dagar innan provtagningen, så avloppsvattnet var mycket rent, både med avseende på organiska ämnen och en del metaller.

Två olika ozondoser testades, lågdos 5 g O₃/m³ respektive högdos 15 g O₃/m³. En delström av lågdos-ozonerat avloppsvatten leddes till ett biofilter, MBBR II. Slutligen testades kombinationen av UV + väteperoxid med en mycket hög dos UV, 750 Wh/m³ och normaldos väteperoxid 10 g H₂O₂/m³.

Exponering och provtagning gjordes på samma sätt som under försöken 2007. Akvarieuppställningen framgår av figur 6:27.



Figur 6:27 Schematisk försöksuppställning och schema över provtagningspunkter vid 2008 års exponering i mars och april. A betecknar akvarier för fiskexponering.

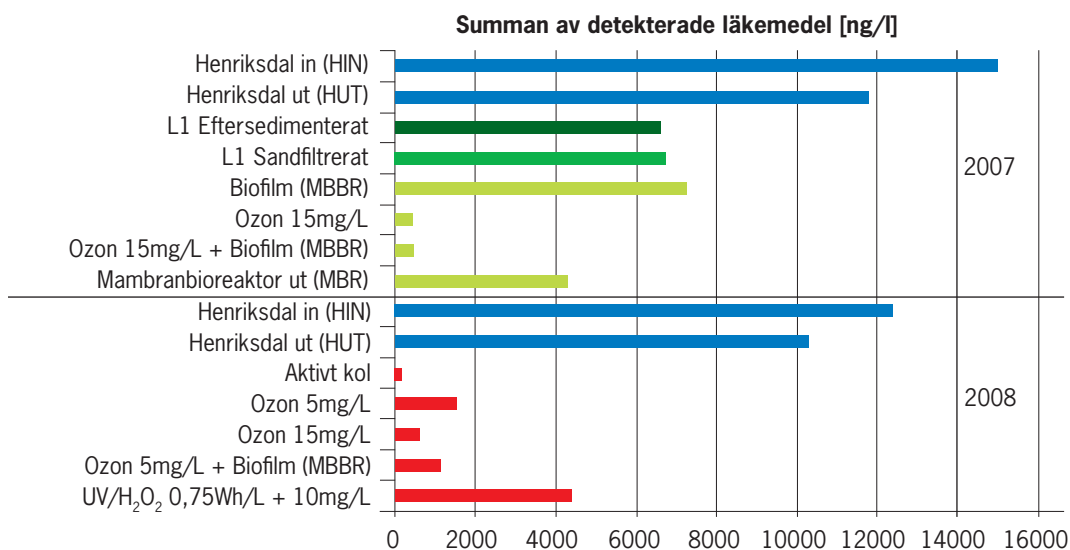
6.7.2 Kemiska analyser

Fokus i utvärderingen var på läkemedelsrester. Förutom några klassiska processparametrar, såsom TOC och kväve, har därför nästan inga andra kemiska ämnen som förekommer i avloppsvatten följts upp. Provtagning och analys gjordes på triclosan och sucralos vid några tillfällen för beräkning av ämnens reduktionsgrad med de olika reningsmetoderna.

Läkemedelsrester

De olika processvattnet provtogs för analys av läkemedelsrester. Utvärdering gjordes baserat på de 46 utvalda ämnena som normalt förekommer i utgående avloppsvatten från Henriksdals reningsverk.

Figur 6:28 Jämförelse av summan (exklusive ibuprofen och paracetamol) av läkemedelsrester



mellan olika behandlade avloppsvatten.

De kemiska analyserna visade, enligt figur 6:28, att ozonering och aktivt kol var de effektiva metoderna att avskilja läkemedelsrester. Det aktiva kolet hade bara varit i drift 14 dagar innan provtagningen, så slutsatserna kan bli annorlunda efter en längre drifttid för kolet.

En jämförelse kan också göras av halter för alla de 46 ämnena och dessas indelning i undergrupper.

Tabell 6:18. Halter av de utvalda 13 substanserna under exponeringsförsöken 2007

Summa [ng/L] (-ibu, -parac)	10839	3974	3974	4473	4672	196	207	3520
Summa [ng/L]	17806	4200	4200	4677	4726	240	215	3544
Antal resultat	13	13	13	13	13	13	10	13
Fiskförsöken 2007	Henriksdals-	Hidal ut	ESED	L1	MBBR	Ozon	Ozon	MBR
Data för de 13 utvalda	inloppet					15 mg/L	15 mg/L	
Medelvärden av 3 prover	HIN		=eftersedimenterat				+ MBBR	
De utvalda 13 substanserna	Ink ng/L	Utg ng/L	Utg ng/L	Utg ng/L	Utg ng/L	Utg ng/L	Utg ng/L	Utg ng/L
Atenolol	2200	-	775	760	767	64	42	275
Cetirizin	413	-	360	372	392	1	12	444
Citalopram	263	-	124	116	122	2	7	167
Dextropropoxifen	33	-	16	16	17	0	1	21
Diklofenak	297	-	349	369	381	28	2	435
Furosemid	2100	-	353	715	1204	2	2	588
Ibuprofen	6967	-	226	204	54	44	3	24
Metoprolol	1030	-	861	922	953	34	33	642
Naproxen	2833	-	283	294	61	2	4	50
Oxazepam	513	-	312	342	329	54	22	333
Sulfametoxazol	317	-	59	64	50	1	3	51
Tramadol	463	-	313	352	325	8	15	467
Trimetoprim	377	-	170	151	71	1	4	45

Ozonering gav högst reduktion medan sandfiltret hade begränsad reduktion. Membranbiore-

aktorn gav bättre resultat än kombinationen L1+MBBR. Bland de 13 utvalda ämnena föreföll MBBR-reaktorn endast ha effekt på ibuprofen, naproxen och trimetoprim.

Tabell 6:19. Halter av de utvalda 13 substanserna under exponeringsförsöken 2008

Summa [ng/L] (-ibu, -parac)	7828	8030	189	1250	397	845	3316
Summa [ng/L]	14978	8080	197	1273	412	854	3362
Antal resultat	13	13	13	13	13	10	13
Fiskförsöken 2008 Data för de 13 utvalda Medelvärden av 3 prover	Henriksdals- inloppet HIN	Hdal ut	Aktivt kol	Ozon 5 mg/L	Ozon 15 mg/L	Ozon 5 mg/L + MBBR	UV/ H ₂ O ₂ 0,75Wh/L + 10 mg/L
De utvalda 13 substanserna	Ink ng/L	Utg ng/L	Ink ng/L	Utg ng/L	Utg ng/L	Utg ng/L	Utg ng/L
Atenolol	1254	1310	3	457	147	346	1035
Cetirizin	186	222	1	9	23	1	93
Citalopram	192	207	2	22	33	32	152
Dextropropoxifen	31	24	6	2	4	1	13
Diklofenak	426	312	1	8	70	1	3
Furosemid	735	789	2	19	34	1	232
Ibuprofen	7150	50	3	23	30	10	46
Metoprolol	1040	2415	60	448	58	188	723
Naproxen	2625	856	19	38	72	1	353
Oxazepam	411	382	4	105	50	139	221
Sulfametoxazol	271	77	4	4	6	1	25
Tramadol	433	1330	26	136	39	67	405
Trimetoprim	225	107	1	3	4	1	62

Aktivt kol och ozonering gav ett mycket gott reningsresultat. Biofilmprocessen hade begränsad effekt. Den valda kombinationen av UV och väteperoxid gav långt sämre reningsresultat än ozonering och aktivt kol, trots att UV-strålningen var mycket hög. En högre dos väteperoxid skulle sannolikt ha givit lägre halter, men det var okänt vid tidpunkten för försöken. Dosen borde varit 20 g H₂O₂/m³, den högsta dosen utan att samtidigt ge ett för stort kvardröjande överskott av väteperoxid.

Tabell 6:20 Summahalter av substanserna under exponeringsförsöken 2007 och 2008

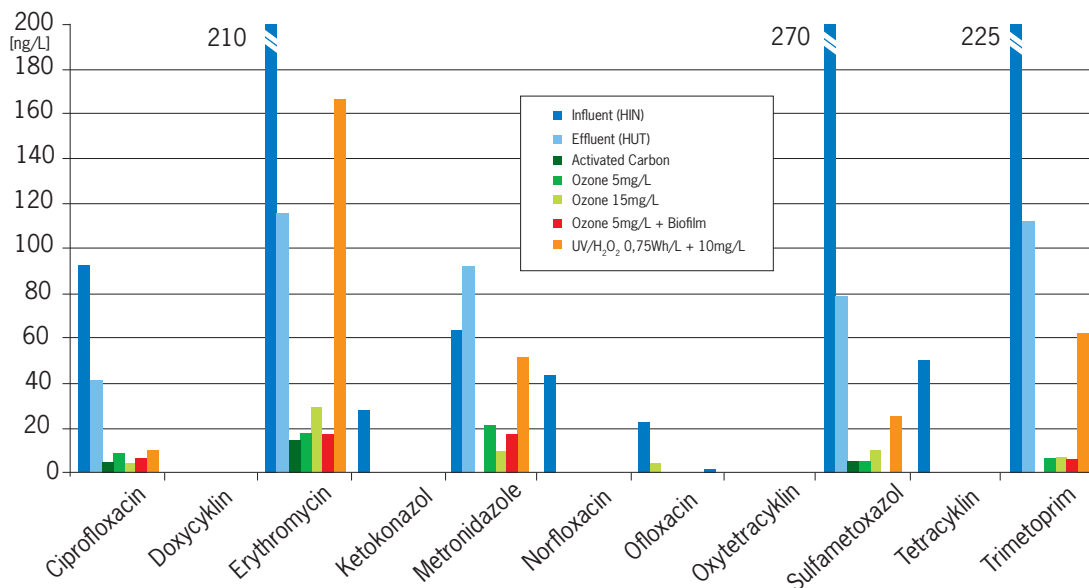
Summahalter för utvalda substanser (exkl. ibuprofen och paracetamol) Exponering 2007	Henriksdals-inloppet HIN	Hdal ut	ESED =efter-sedimenterat	L1	MBBR	Ozon 15 mg/L	Ozon 15 mg/L + MBBR	MBR
	Ink ng/L	Utg ng/L	Utg ng/L	Utg ng/L	Utg ng/L	Utg ng/L	Utg ng/L	Utg ng/L
13 enligt tabellen ovan	10839	-	3974	4473	4672	196	207	3520
46 i utgående Hdal	16500	-	6187	6999	6049	358	288	4772
15 i ATC grupp C	6753	-	3067	3514	4267	142	180	2418
12 i ATC grupp N	2688	-	1175	1216	905	68	57	1040

Summahalter för utvalda substanser (exkl. ibuprofen och paracetamol) Exponering 2008	Henriksdals-inloppet HIN	Hdal ut	Aktivt kol	Ozon 5 mg/L	Ozon 15 mg/L	Ozon 5 mg/L + MBBR	UV/H ₂ O ₂ 0,75Wh/L +10 mg/L
	Ink ng/L	Utg ng/L	Ink ng/L	Utg ng/L	Utg ng/L	Utg ng/L	Utg ng/L
13 enligt tabellen ovan	7828	8030	189	1250	397	845	3316
46 i utgående Hdal	11296	10100	211	1507	607	1097	4268
15 i ATC grupp C	4234	5520	110	1044	237	669	2490
12 i ATC grupp N	1562	2245	34	275	132	248	925

Aktivt kol uppvisade de bästa resultaten, men detta vid en mycket hög kolförbrukning. Kolet hade bara körts i 14 dagar före exponeringen. Ozonering ger också ett mycket bra resultat.

Antibiotika

Antibiotika är förutom östrogena substanser, de läkemedelsrester som diskuteras flitigast som substanser som kan vara ekotoxikologiskt relevanta. Körningarna av parallella processerna under exponeringsförsöken visar att reduktionen varierar mycket för olika antibiotika, men även mellan processerna.



Figur 6:29 Halter av tolv olika antibiotika under exponeringsstudierna

Ozon och aktivt kol är de metoder som gav bäst reduktion av antibiotika, figur 6:29. Erythromycin, ciprofloxacin och sulfametoxazol kunde inte helt avlägsnas ur vattnet även om reduktionen var över 90%.

TOC

Under projektets första år utvecklades analysmetoderna för läkemedelsrester. Indikatorämnen för organiska ämnen såsom läkemedelsrester undersöktes, för att under utvecklingstiden, förhoppningsvis snabbt få svar på de olika reningsmetodernas effektivitet.

Totalt organiskt kol, TOC (från engelskans Total Organic Carbon) analyserades på många prover både som "snabbanalys" och för att karakterisera avloppsvattnet. Under exponeringsförsöken fanns en god möjlighet att jämföra metoderna samtidigt.

Tabell 6:21 . Summahalter av substanserna under exponeringsförsöken 2008

TOC [g/m ³]	HDAL UT	Aktivt kol	Ozon 5 g/m ³	Ozon 15 g/m ³	Ozon 5 g/m ³ + MBBR	UV / H ₂ O ₂ 0,75 kWh/m ³ + 10 gH ₂ O ₂ /m ³
2008-03-03-03-05	9,4	<2	8,6	7,8	7,8	8,5
2008-03-06-03-09	9,8	2,1	8,9	7,8	8,1	9,1
2008-03-10-03-12	9,6	2,7	9,1	8	8,1	9,9
2008-03-13-03-16	9,6	2,9	9	8,1	7,9	9,7
Medel	9,6	2,6	8,9	7,9	8,0	9,3

Tabell 6:21 visar att aktivt kol-filtrering gav en mycket god reduktion av TOC. En höjning av ozondosen från 5 till 15 g/m³ reducerade TOC med bara 1 g/m³ extra. Efterbehandling med MBBR gav motsvarande reduktion av TOC, som med den högre ozondosen.

Det visade sig att TOC normalt inte reducerades lika mycket procentuellt sett som läkemedelsresterna. Aktivt kol var ett undantag med hög reduktion, men det aktiva kolet hade vid dessa provtagningar inte varit i drift så länge, ca 14 dagar. En förklaring till att TOC inte minskade lika mycket som läkemedelsresterna kan ligga i att behandlingsmetoderna bara delvis slår sönder ämnena, så att de fortfarande kan analyseras som TOC. Vidare utgör läkemedelsresterna bara en bråkdel av den TOC som kan analyseras i avloppsvatten.

Några organiska ämnen – bisfenol A, triclosan, nonylfenol och sucralos

Det är troligt att både ozonering och filtrering genom aktivt kol kan ha effekt även på andra substanser än läkemedel. Det ingick egentligen inte i projektet, men några icke-läkemedel har blivit analyserade i avloppsvatten behandlat med ozon. För bisfenol A och triclosan var det tydligt att halten minskade betydligt efter ozonbehandlingen, medan det inte var uppenbart för nonylfenol (Alsberg m fl, 2009). Även sötningsmedlet sucralos analyserades i prover från projektet. Aktivt kol visade sig reducera sucralos medan ozonering inte hade den effekten (Minten m fl, 2009). De nya teknikernas effekter på andra ämnen än läkemedel behöver också utredas ytterligare.

6.7.3 Mikrobiella analyser

En kontroll gjordes även av mikrobiell sammansättning av det behandlade avloppsvattnet. Vid två tillfällen togs stickprover på de olika avloppsvattnen. Dygnsprover var svåra att ta p g a kontamination av provtagningsutrustning och tillväxt under lagringen/ provinsamlingen.

Tabell 6:22 Mikrobiell status i de på olika sätt behandlade avloppsvattnet

Prov/ Parameter	Datum/ Typ	Koliforma bakterier	E. coli	Entero- kocker	Sporer av sulfited. bakt (Clostridier)	Presumtiva Clostridium perfringens	Kolifager	Heterotrofa bakt 22 °C, 7 dygn
	Stick	mpn/ 100ml	mpn/ 100ml	mpn/ 100ml	cfu/ 100ml	cfu/ 100ml	pfu/ 100ml	cfu/ml
	Prov	Colilert 18	Colilert 18	Enterolert	SSEN 26461-2	ISO CD 6461-2	ISO 10705-2	SSEN ISO 6222
ARV utgående	08-04-01	110 000	35 000	160	250	350	3 300	42 000
ARV utgående + Aktivt kol	08-04-01	82 000	23 000	780	100	130	1 800	1 900
ARV utgående + 5 g Ozon/m ³	08-04-01	10	1	<1	47	47	<2	10
ARV utgående + Ozon 15 g/m ³	08-04-01	<1	<1	<1	<1	<1	<2	1 900
ARV utgående + 5 g Ozon/m ³ +BB	08-04-01	4	<1	<1	27	37	<2	25 000
ARV utgående + UV/H ₂ O ₂	08-04-01	1	<1	<1	5	14	<2	<1000

Tabell 6:22 visar att reduktionen var mycket god av mikroorganismer med de oxiderande metoderna ozonering och behandling med UV/väteperiod. Reduktionen av mikroorganismer var markant sämre med aktivt kol, vilket sannolikt enbart kan tillskrivas partikelavskiljning.

6.7.4 Ekotoxikologiska tester

De olika behandlingsmetoderna kan antas ha olika påverkan på avloppsvattnets sammansättning. Oxidation av kemikalier i avloppsvatten med relativt milda oxidationsmedel, t ex ozon, leder inte alltid till en fullständig nedbrytning till koldioxid och vatten. Enligt Escher, m fl (2008) och Lee, m fl (2008) omvandlas organiska ämnen till oxidationsprodukter som många gånger kan bibehålla sin specifika toxicitet, alternativt förlora sin toxicitet gentemot en specifik receptor, men fortfarande ha kvar sin icke-specifika skadestoxicitet. Det har rapporterats att toxiciteten i vissa fall t o m kan öka (Petala m fl, 2008). Att kemiskt fullständigt karakterisera vattnet med alla tänkbara molekyler är ogörligt. I utvärderingen av de olika behandlingsmetoderna användes därför ett antal ekotoxikologiska tester för att studera eventuella uppkomna effekter hos olika typer av organismer.

Under de båda kampanjerna, när olika reningsmetoder jämfördes, under 2007 och 2008, exponerades 25 regnbågsloxar i vart och ett av åtta parallella 100-liters akvarier. Fiskarna exponerades i 14 dagar för de olika behandlade avloppsvattnen samt kontrollvatten bestående av framför allt dricksvatten och de matades inte under denna period. Under exponeringen kontrollerades vattnen av personal på Stockholm Vatten, som mätte temperatur, pH, konduktivitet, syremättnad och vattenflöde i samtliga akvarier. Dag 15 och 16 avlivades fiskarna. De vägdes och mättes; olika organ dissekerades ut, vägdes och sparades; och blod och galla togs ut och sparades. Denna studie genomfördes i samarbete med Sahlgrenska akademien vid Göteborgs Universitet.

Under samma period samlades prover från de olika vattnen in parallellt, för tester med andra organismer på olika laboratorier. ITM vid Stockholms Universitet testade avloppsvattnens

effekter på vattenloppa, olika alger och bakterier och SLU (Statens Lantbruksuniversitet) i Uppsala genomförde undersökningar på sebrafisk. Kemisk analys av läkemedelsrester gjordes av både ITM och Eurofins på dessa vatten.

En samlad utvärdering av alla ekotoxikologiska tester gjordes sedan av Magnus Breitholtz vid ITM och Joakim Larsson vid Salgrenska akademien i delrapporten "Sammanvägd ekotoxikologisk bedömning av studier utförda vid Hammarby Sjöstadsverket och Henriksdals reningsverk under 2007 och 2008". Till delrapporten hör sex bilagor som utgörs av de olika rapporterna från ITM, SLU respektive Sahlgrenska.

I utvärderingen av de olika exponeringsförsöken har en summerande tabell tagits fram, tabell 6:23. Här vägs positiva och negativa effekter samman.

Tabell 6:23. Sammanvägd rankingstabell över reningstekniker testade med akvatiska organismer
Negativa poängvärden anger olika grad av försämrad effekt jämfört med konventionell teknik
Positiva poängvärden anger olika grad av förbättrad effekt jämfört med konventionell teknik
±0 anger oförändrad effekt jämfört med konventionell teknik (modifierad från Breitholtz och Larsson, 2009).

Reningsteknik	Alg	Kräftdjur	Fisk					Kemisk analys	Summa	Rankning
	Tillväxt	Populations-tillväxt	Påverkan på plasma-metaboliter	Dioxin-liknande effekter	Organ-storlek	Reproduk-tionstest	Östrogen påverkan	Summa poäng		
Konventionellt renat avloppsvatten = referensnivå	0 (=måttlig)	0 (=negativ popul. tillväxt)	0 (= som kontroll)	0 (=betydande)	0 (=betydande)	0 (=ej betydande)	0 (=mätbar)	0 (=viss reduktion)	±0	6
Renat avloppsvatten + Aktivt kol	-1	+1	±0	+2	+2	e.a.	+3	+3	10	1
Renat avloppsvatten + Ozon (5mg/L)	±0	+2	-1	+1	+2	±0	+3	+2	9	2
Renat avloppsvatten + Ozon (15 mg/L)	-1	+1	-2	+2	+2	±0	+3	+3	8	3
Renat avloppsvatten + MBBR	+1	±0*	-2	±0	+2	e.a.	+1	+1	3	4
Renat avloppsvatten + UV/H ₂ O ₂	-1	±0	-2	±0	+1	e.a.	+1	+1	±0	6
MBR	-1	±0*	-2	+1	±0	±0	+2	+1	1	5

e.a. = test ej genomförd
 * Test endast på juvenil tillväxt under 2007

Sammanfattningsvis konstateras att "Två kompletterande avloppsreningstekniker, ozonrening i lågdos (5 gO₃/m³) samt rening med aktivt kol, framstår utifrån de genomförda studierna som de klart bästa ur ett ekotoxikologiskt perspektiv. Av dessa rekommenderar vi aktivt kol som det främsta alternativet baserat på att ozonrening verkar kunna generera biologiskt aktiva ämnen, även om detta främst gällde rening med högre doser av ozon" (Breitholtz och Larsson, 2010).

6.7.5 Jämförelse av reningsmetoder - Sammanfattning

Reningsmetoderna har utvärderats med kemisk analys av läkemedelsrester och TOC, mikrobiella analyser av bakterier och virus. De nya metoder som diskuteras för att reducera läkemedelsrester i avloppsreningsverk kan även reducera andra organiska molekyler. Ozon och UV-ljus angriper och deaktiverar dessutom mikroorganismer. Omvänd osmos är en kemisk och mikrobiell barriär mellan avloppsvatten och recipient.

Ozonering faller ut som ett huvudalternativ för en simultan mycket god reduktion av läkemedelsrester och desinfektion av avloppsvattnet. Även bisfenol A och triclosan reducerades med ozon i några indikativa försök. Risken för bildning av skadliga biprodukter vid ozoneringen måste beaktas och utredas vidare.

6.8 Ekonomi och effektivitet för olika metoder i avloppsreningsverk

Dagens avloppsreningsverk är resurseffektiva och relativt lite elektrisk energi går åt vid reningen. I stora avloppsreningsverk ligger förbrukningen av elektrisk energi runt 0,3 kWh/m³. I små anläggningar kan användningen vara upp till fem gånger högre (Balmér, 1993). När nya metoder introduceras måste det göras konsekvensanalyser ur teknisk, ekonomisk och miljömässig synvinkel. Lösningen av ett miljöproblem måste vägas mot effekterna som lösningen har på miljön. Exempelvis kan nya metoder medföra högre förbrukning av elektrisk energi. Hur den extra elektriska energin produceras blir avgörande för hur den ökade belastningen på miljön ser ut. Idag innebär en ökad användning av elektrisk energi sannolikt att användningen av fossila bränslen ökar, vilket ökar utsläppen av växthusgaser.

Ett annat konkret exempel på frågor som måste lösas är vid reduktionen av läkemedelsrester ur avloppsvatten, i det fall läkemedelsrester inte bryts ned utan koncentreras till en restprodukt. Hanteringen av restprodukten måste lösas på ett uthålligt sätt.

I dagsläget pågår allt mer intensifierad forskning och utveckling av metoder att reducera läkemedelsrester. Försöken görs mestadels i laboratorie- och pilotskala. De tekniska lösningar som diskuteras finns dock i de flesta fall som fullstora tekniska system i exempelvis rening av dricksvatten. Generellt kan sägas att de nya metoderna alla har potential att förbättra reduktionen av läkemedelsrester. Analyserna av substanser är dock begränsad till ett urval av ämnen, vilket omöjliggör en bedömning för alla substanser. Försöken visar att vissa metoder är effektivare och mer kostnadseffektiva än andra, men vidare utvärdering behövs av det renade vattnets påverkan på organismer i vatten. Detta krävs för att man ska veta vilka substanser som verkligen behöver reduceras, och för att sedan kunna jämföra olika metoders möjlighet att åstadkomma reduktionen med en rimlig resursförbrukning.

Underlaget till kostnadsberäkningar är nästan obefintligt i dagens litteratur. Det finns några siffror för ozonering i stora verk. Vidare har Yorkshire Water beräknat kostnaden för att komplettera sina avloppsreningsverk. Den studien visar att företagets elförbrukning skulle öka med 200 procent om sandfilter, aktivt kol, ozon och UV införs som separata eller kombinerade processer. De bedömer att totalkostnaden blir motsvarande 250 SEK/person och år (AEA, 2004).

De angivna kostnadsskattningarna av kemikalier, energi och utrustning för de olika reningsprocesserna nedan avser år 2009.

6.8.1 Biologisk rening

Den traditionella aktivslam-processen är relativt billig i drift. Beroende på reningsverkets storlek är totalkostnaden mellan 2-8 SEK/m³ att rena avloppsvattnet. Kostnaden för biofilmsystem blir något högre eftersom mer luft måste blåsas in i processen. Membranbioreaktorer är också dyrare i inköp, drift och underhåll, vilket ger en högre kostnad, ca 3-12 SEK/m³.

6.8.2 Ozonering

Ozonering är relativt billigt. Ozon kostar vid mycket storskalig egen framställning cirka 10 000 SEK/ton. Det betyder för en dosering av 10 g/m³ cirka 0,10 SEK/m³ avloppsvatten, men priset ökar i mindre anläggningar. Från EU-projektet Poseidon anges den totala kostnaden till <0,04 €/m³, cirka 0,4 SEK/m³, och att energibehovet skulle vara <0,3 kWh/m³ renat avloppsvatten. Våra försök pekar på en elanvändning av ca 0,15 kWh/m³. Totalkostnaden för ozonering i reningsverk för mer än 100 000 personer, skattas till 0,6 SEK/m³.

6.8.3 UV och väteperoxid

Energikostnaden och priset för UV-lampor är mycket beroende av utformningen av reaktorn. En UV-dos med totalt tillförd energimängd av 400 Wh/m³ kostar i ren elkostnad ca 0,4 SEK/m³. Inköpspriset för H₂O₂ ligger kring 12 000 SEK/ton ren H₂O₂ vid leverans med tankbil. Det betyder en kostnad av 0,24 SEK/m³ behandlat vatten vid en dos på 20 g/m³. Till detta kommer kostnader för förrådstank och doserutrustning. Driftkostnaden för lampbyte är av samma storleksordning som energikostnaden. Totalkostnaden för UV+väteperoxid i reningsverk för mer än 100 000 personer, skattas till 1,3 SEK/m³.

6.8.4 Aktivt kol

Kostnaden beror på kolförbrukningen. Driftkostnaden för aktivt kol är sex gånger så stor för att erhålla minst lika bra resultat som ozonering. Med ett kolpris på 20 SEK/kg (fritt levererat) skulle en dos som ger ett gott resultat 120 g/m³, innebära 2,4 SEK/m³ avloppsvatten. Till detta kommer sedan kostnader för själva kolfilterbassängerna och för kvittblivning av kolet. Regenerering på plats av kolet innebär 10 % inköp av nytt kol. Totalkostnaden för en regenereringslösning blir något lägre än nyinköp. Totalkostnaden för aktivt kol-filtrering i reningsverk för mer än 100 000 personer, skattas till 2,9 SEK/m³.

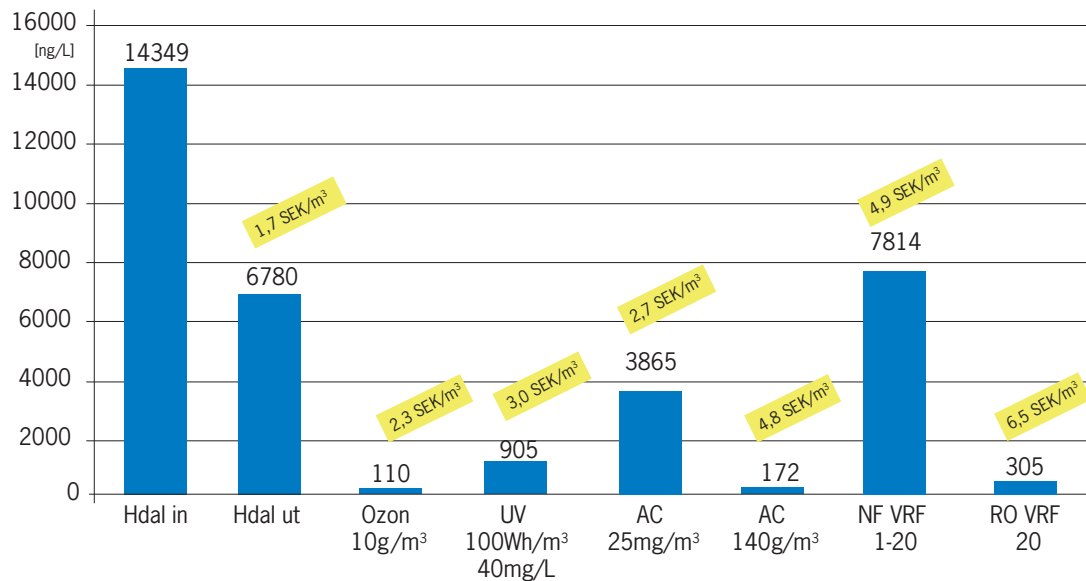
6.8.5 Membranfiltrering

Med nanofiltrering (NF) och speciellt omvänd osmos (RO) kan man avskilja många lösta organiska ämnen. Man skulle alltså kunna få ett bästa möjliga renat vatten, men till en hög driftkostnad. I relativt stor skala ligger elförbrukningen för nanofilter ligger runt 1 kWh/m³ och för omvänd osmos runt 3 kWh/m³. Till detta kommer kostnader för personal, membranbyte och tvättkemikalier.

Kvittblivning av koncentraten från membranreningen är en annan kostnad. Det blir stora volymer koncentrat som skall behandlas, mellan 2 och 5 % av det behandlade avloppsvattnet. En ozonering av koncentratet kan vara en teknisk lösning, för att på plats i reningsverken destruera koncentratet. Totalkostnaden för nano- respektive omvänd osmos-filtrering i reningsverk för mer än 100 000 personer, skattas till 3,2 respektive 4,8 SEK/m³.

6.8.6 Reningsresultat kontra driftkostnader

Figur 6:30 visar summahalterna av 46 ämnen efter behandling med de olika metoderna som nu utvärderats. I figuren är också "prislappar" med totalkostnaderna för de olika reningsmetoderna, inklusive ordinarie rening, inlagda för att visa relationen kostnad-nytta.



Figur 6:30 Summahalter av 46 läkemedelsrester efter olika reningsmetoder. "Prislappar" med totalkostnaderna för de olika reningsmetoderna (inklusive ordinarie rening) är inlagda för att illustrera kostnad-nytta.

Av figur 6:30 framgår att reduktionen av läkemedelsrester kan vara mycket god för aktivt kol, ozon och omvänd osmos. Beroende på dosen av aktivt kol, kan olika resultat erhållas. Kolätgängen och därmed kostnaden är dock mycket hög. Vid en låg aktivt kol-dos är reduktionen långt ifrån lika bra. Den totala extra kostnaden för aktivt kol är nästan fem gånger så stor för att erhålla ett minst lika bra resultat som ozonering.

6.8.7 Skattning av totalkostnad för läkemedelsrening

En grov skattning av drift-, investerings- och kapitalkostnader för kompletterande reningsanläggningar under svenska förhållanden bygger på de olika delarna drift-, investering- och kapitaltjänstkostnad, se tabell 6:24.

Tabell 6:24 Beståndsdelar i kostnadsberäkningen

Driftkostnad	– Resursförbrukning, personal och underhåll
Investering	– Anläggning
Finansiering	– Kapitaltjänstkostnad med varierande avskrivningstider

De olika reningsmetoderna har olika driftkostnader beroende på resursförbrukning. Relationen mellan driftkostnaden för de olika metoderna har skattats i tabell 6:25.

Tabell 6:25 Kostnadsrelationer mellan dagens kostnader och kompletterande behandlingsmetoder- faktorer baserade på egna skattningar och litteraturuppgifter

Process	Faktor
Dagens reningsverk	1,0
Ozonering	1,3
MBBR	1,6
Aktivt kol, litteraturvärde för koldos	1,6
UV + väteperoxid	1,7
Aktivt kol, projektets utvärdering för koldos	2,7
Omvänd osmos	3,8

Kostnaderna för avloppsvattenrening är beroende av storleken på reningsverket. Ett litet reningsverk kostar relativt mer per person att både uppföra och driva. Tabell 6:26 ger typiska faktorer mellan olika reningsverksstorlekar.

Tabell 6:26 Kostnadsrelationer mellan anläggningsstorlekar (VA-forskrappport, Balmer 1993)

Anläggningsstorlek, personer	Faktor
2 001-10 000	4,0
10 001-20 000	3,1
20 001-50 000	2,8
50 001-100 000	2,1
100 001-	1,0

Beräkningar har utförts även med hänsyn till den faktiska fördelningen av reningsverkens storlek i Sverige.

Den grova skattningen av drift-, investerings- och kapitalkostnader för svenska förhållanden visar att den extra genomsnittliga kostnaden för att reducera läkemedelsrester från avloppsvatten ligger mellan 0,6 och 19 SEK/m³, beroende på teknikval och reningsverkets storlek. Undantags den dyraste metoden, omvänd osmos, hamnar kostnaden mellan 0,6 och 12 SEK/m³. Energianvändningen i avloppsreningsverken kommer att öka med mellan 50 % (ozonering) och 200 % (UV/H₂O₂) om reningen införs. Motsvarande mängd elenergi skulle räcka till att värma upp mellan 6 500 och 26 000 villor med direktverkande el (20 000 kWh/villa, år).

Extrapoleras kostnaden till alla avloppsreningsverk i Sverige uppgår den tillkommande totalkostnaden till mellan 1,2 och 5,7 miljarder SEK/år, vilket motsvarar 150 till 750 SEK per person och år. I beräkningen har hänsyn tagits till storleksfördelningen av landets avloppsreningsverk (Statistiska centralbyrån 2004).

Driften av Sveriges VA-verksamhet (vatten och avlopp) kostade som jämförelse 14,3 miljarder SEK under år 2003 (Svenskt Vatten 2006). Reduktionen av läkemedelsrester skulle i bästa fall innebära 10 procents höjning av nuvarande kostnad, men i sämsta ökar VA-kostnaden med 40 %. Försäljningen av läkemedel i Sverige uppgick 2008 till 34 miljarder kr.

6.9 Sammanfattande utvärdering av kompletterande reningsmetoder

Ett stort antal försök och uppföljningar har utförts för att jämföra olika reningsmetoder för att avskilja läkemedelsrester i avloppsvatten. Den genomsnittligt bästa reduktionen hade ozonering, följt av omvänd osmos, aktivt kol, UV- väteperoxid, UV-ljus, nanofilter, membranbioreaktor och till sist biofilmsystemen.

Kompletterande biologiska metoder når inte upp till mer än en genomsnittlig reduktion av 80 %, med stora variationer mellan de olika substanserna. De utvärderade typerna av UV och väteperoxid var inte optimalt designade och nådde inte upp till tillräckligt höga reduktionsgrader.

Nanofiltreringen hade begränsad effekt i den utvärderade anläggningen. Omvänd osmos hade hög reduktion, men drog mycket energi.

Två av metoderna, ozonering och filtrering genom aktivt kol är huvudkandidaterna för att nå mer än 90 % reduktion av alla undersökta läkemedelsrester. Ozonering skall ske med låg dos, runt 5-7 g/m³, eftersom risken för bildning av restprodukter tycks öka med höga ozondoser, (15 g O₃/m³). Försöken med ett efterföljande biosteg, MBBR, efter ozoneringen hade ingen effekt enligt de ekotoxikologiska testerna. Ozonering som ett av huvudalternativen var även en slutsats från ett stort EU-projekt, Poseidon (Ternes, 2006).

Gradering av de olika metoderna kan ske på olika sätt, såsom att räkna antalet inbördes "förstaplatser" som respektive behandlingsmetod får för varje substans, se tabell 6:27.

Tabell 6:27 Reduktion för bästa resultat, lägsta halt och bästa metod för substanser i ATC grupp C [%] [ng/L]

Förstaplats [%] ATC	ATC ställ	Substans	Inkom. Hdal	Biologisk rening			Separerande metoder				Oxiderande metoder				
				MBR	Hdal	MBBR	NF	RO	AC 140g/m ³	AC 26g/m ³	UV	UV/H ₂ O ₂	O ₃ /m ³ 5g/m ³	O ₃ /m ³ 10g/m ³	
C01DA14	C01	Isosorbidmononitrat	0						88						
C03AA03	C03	Hydroklortiazid	0										100	100	
C03CA01	C03	Furosemid	0										100	100	
C03DB01	C03	Amilorid	0					99					99	99	
C07AA05	C07	Propranolol	0										100	100	
C07AB02	C07	Metoprolol	0										100	100	
C07AB03	C07	Atenolol	0											100	
C08CA01	C08	Amlodipin	0									91			
C08CA02	C08	Felodipin	0										95		
C09AA05	C09	Ramipril	0	99											
C09CA01	C09	Losartan	0					100					100	100	
C10AA05	C10	Atorvastatin	0	100											
ATC grupp C	Antal förstaplatser			2				2	1				1	7	7

Förstaplats [ng/L] ATC	ATC ställ	Substans	Inkom. Hdal	Biologisk rening			Separerande metoder				Oxiderande metoder				
				MBR	Hdal	MBBR	NF	RO	AC 140g/m ³	AC 26g/m ³	UV	UV/H ₂ O ₂	O ₃ /m ³ 5g/m ³	O ₃ /m ³ 10g/m ³	
C01DA14	C01	Isosorbidmononitrat	61,2		36										5
C03AA03	C03	Hydroklortiazid	1265		1077										<1
C03CA01	C03	Furosemid	1710		1490										<5
C03DB01	C03	Amilorid	48		27			<0,6							<1
C07AA05	C07	Propranolol	61,3		96			1							<1
C07AB02	C07	Metoprolol	1010		1030										3
C07AB03	C07	Atenolol	1280		768										<0,5
C08CA01	C08	Amlodipin	9,1		<2,5		1	1	<2	<2					<2
C08CA02	C08	Felodipin	7,9	<2	9	<1									<1
C09AA05	C09	Ramipril	17,3	<0,4	10		0,4	<0,4							<2
C09CA01	C09	Losartan	299		156			1							<1
C10AA05	C10	Atorvastatin	37,5	<0,1	1		<0,5	<0,2	<0,5				<0,5	<0,5	<0,5

Även med utvärdering av antalet förstaplatser visar ozon sin goda reduktion av läkemedelsrester i exempelvis ATC-grupp C. Tabell 6:27 visar också de låga halter som uppnåtts med bästa metod. En jämförelse av halter i inkommande och utgående avloppsvatten i Henriksdal finns med som referens.

Nödvändigheten av att använda kompletterande reningsmetoder är slående om utsläppsnivåerna önskas hållas så låga som möjligt.

Kostnader för de olika metoderna har beräknats separat och de visar att ozonering är den mest kostnadseffektiva metoden. Det aktiva kolets kapacitet är svår bestämma, men för att uppnå samma resultat som ozonering kan den totala extra kostnaden för aktivt kol bli upp till fem gånger så hög som totalkostnaden för ozonering.

6.9.1 Slutsatser för de kompletterande reningsmetoderna

Dagens reningsverk tar inte bort alla läkemedelsrester och därför har kompletterande reningsmetoder undersökts. Flera av de testade kompletterande reningsmetoderna kan markant förbättra reduktionen av läkemedelsrester.

De biologiska metoderna, membranbioreaktorer MBR och biofilmsystem, MBBR, visade sig inte ha tillräcklig effekt, reduktionen var som högst 80 %. De utvärderade typerna av UV och väteperoxid var inte optimalt designade. Det finns ett antal olika typer av UV-rör som inte har utvärderats, men som kan ha potential att ge bättre reduktion av läkemedelsrester. Avvägningen var svår mellan dosen av väteperoxid, reningseffekt och resthalt av väteperoxid i behandlat vatten. Nanofiltreringen hade begränsad effekt i den applikation som utvärderades i detta projekt. Kompletterande försök bör göras med andra typer av nanomembran. Omvänd osmos hade hög reduktion, men drog mycket energi. Aktivt kol visade sig ha mycket höga förbrukningstal av kol. Utvärdering av system med pulveriserat aktivt kol (PAC) där kolet kan tas om hand för destruktion bör göras.

Ozonering och aktivt kol gav de mest lovande resultaten. Kostnaden för de studerade filtren med aktivt kol är cirka sex gånger högre än för ozonering. Sett till resursanvändningen är lågdos-ozonering huvudalternativet för reduktion av läkemedelsrester. Aktivt kol kräver mer resurser i form av nytt kol.

Risken för bildning av biprodukter vid ozoneringen måste beaktas och utredas vidare. Försöken med ett efterföljande biosteg, MBBR, hade ingen effekt enligt de ekotoxikologiska testerna.

De studerade metoderna kan även ha positiva effekter på andra ämnen, likväl som vissa metoder har på avskiljningen av mikroorganismer.

Effektstudier på vattenlevande organismer är centrala för utvärdering av metoder och beslut om åtgärder.

7. Slutdiskussion

7.1 Sammanfattning och slutsatser

Läkemedel tillförs avloppsvatten främst med urin och fekalier, dels i sin ursprungliga form och dels som metaboliter. Inom ramen för projektet undersöktes förekomsten av ett stort antal läkemedel (upp till 94 st) från nästan samtliga ATC-klasser och vad som händer med dessa på vägen från avlopp via reningsverk och ytvatten till dricksvatten. Särskild vikt lades vid undersökningar av dagens avloppsreningsverk och att testa nya metoder för att förbättra reningen av läkemedelsrester.

I samarbete med projektgruppen har analysmetoder tagits fram av Eurofins för läkemedelsrester i ytvatten, dricks- och avloppsvatten samt i slam. Metoden för vattenanalys kvalitetssäkrades enligt gängse normer och inkluderade även en interkalibrering med andra laboratorier. Metoden för slamanalys har inte kunnat jämföras med andra laboratorier. Erfarenheten från mätningar av läkemedelsrester i olika provtyper visar att det är önskvärt med en bättre precision och tillförlitlighet vid analys av läkemedelsrester, främst i inkommande avloppsvatten och slam samt i prover med mycket låga halter som t ex dricksvatten. Särskilt viktigt är det att inkludera partikelfasen vid analys av inkommande avloppsvatten.

Flöden av läkemedel genom Stockholm har kunnat tas fram genom egna mätningar och beräkningar av försålda mängder. Halter för 13 läkemedel som kunde detekteras i Mälaren av 83 analyserade ligger på nivån något nanogram per liter eller ännu mindre. I dricksvatten återfanns 12 läkemedel, alla i halter under ett nanogram per liter utom oxacepam och tramadol som förekom i något högre halt.

Dagens reningsverk är inte byggda för att rena bort läkemedel men flera av de allra vanligaste läkemedlen, t ex paracetamol och ibuprofen, bryts ned effektivt. Svärnedbrytbara och vattenlösliga läkemedel följer med det renade avloppsvattnet ut i recipienten men koncentrationerna där är låga, delvis beroende på den stora utspädningen i Saltsjön och skärgården. Halterna 60 km från utsläppspunkterna ligger i samma nivå som prover från Mälaren.

Genom åtgärder före reningsverket, det vill säga genom att förhindra onödiga utsläpp av läkemedel till avloppet, kan tillförseln till reningsverken delvis minska. Genom miljöinformationen i www.fass.se har läkarna en möjlighet att välja läkemedel som är bättre ur miljösynpunkt. Kommuner och landsting ansvarar för att hanteringen av läkemedel och läkemedelsrester sker på rätt sätt inom vården. Allmänheten har skyldighet att lämna tillbaka överblivna läkemedel till apoteken.

Undersökningar av hur rening avseende läkemedelsrester fungerar vid dagens avloppsreningsverk genomfördes främst för Henriksdals och Bromma reningsverk. Reduktionen varierade för olika läkemedel. Av de 51 läkemedel som valts ut för att utvärdera reningsprocesserna i befintliga reningsverk reducerades 15 mer än 80 % i Henriksdal medan siffran för Bromma var bara åtta. Bäst reduktion uppvisade paracetamol, ibuprofen och det blodtryckssänkande medlet enalapril som reducerades med närmare 100 %. Även några sk bredspektrumantibiotika (ciprofloxacin, norfloxacin, tetracyklin) avlägsnas väl från vattenfasen, men de hamnar delvis i slammet i stället. En rad läkemedel passerade reningsverken i stort sett oförändrade.

Vissa läkemedel detekteras i slam. Av 87 analyserade ämnen fanns 20 i halter över 0,1 mg/kg TS. För 11 läkemedel var slam den huvudsakliga slutdestinationen, dvs mer än 50 % av den totala mängd av dessa läkemedel som kom in till reningsverket återfanns i slamfasen. En norsk riskbedömning har inte värderat läkemedel i slam som något större problem.

För att undersöka hur läkemedelsrester kan reduceras ytterligare från avloppsvatten testades olika kompletterande metoder som bygger på antingen biologiska, oxiderande eller separerande principer. Projektet har visat att flera av dessa metoder fungerar bra för att avlägsna läkemedel ur avloppsvatten. Ozon eller aktivt kol är de mest lovande teknikerna sett ur ett helhetsperspektiv. Och alla de studerade teknikerna ger ett avloppsvatten som är renare än konventionellt renat avlopp. De nya teknikerna, på det sätt de har använts i försöken, har ingen effekt på slammets kvalitet, eftersom de sätts in efter den ordinarie processen.

Eftersom en del av de kompletterande reningsmetoderna kan ge upphov till oxidationsprodukter som riskerar att vara skadliga för den akvatiska miljön genomfördes ekotoxikologiska tester på avloppsvattnen. Fisk, alger, kräftdjur och bakterier exponerades för avloppsvatten renat med de olika teknikerna. De ansvariga forskarnas samlade bedömning visade att aktivt kol var den bästa behandlingsmetoden följt av ozonering. Men ozondosen bör inte överstiga 5 g/m^3 . Vid högre doser uppträder fler negativa effekter hos de studerade akvatiska organismerna.

Av de kompletterande metoder som har testats i detta projekt minskade behandling med ozon eller UV/väteperoxid mängden bakterier i avloppsvattnet avsevärt medan aktivt kol inte hade så stor effekt. De oxiderande teknikerna kan alltså medverka till en ökad hygienisering av utgående avloppsvatten.

En uppskattning har gjorts av vilka kostnader det skulle innebära om kompletterande rening införs på reningsverken. För hela Sverige skulle den totala kostnaden för vatten och avlopp öka med mellan 1,2 och 5,7 miljarder kronor per år (150-750 kr per person och år). Detta är en ökning med mellan 10 och 40 % av den genomsnittliga VA-taxan.

Dagens halter ger inte upphov till några nu kända negativa miljöeffekter i fält i Sverige, men kunskapen är mycket begränsad. Forskningsprogrammet MistraPharma som för närvarande pågår förväntas ge svar på vilka läkemedel som utgör en risk för akvatiska organismer. Innan mera blir känt om effekterna i vattenmiljön är det svårt att dra några slutsatser om behovet av ytterligare rening av avloppsvatten. En helhetsbedömning måste också göras innan extra rening i stor skala införs, där de positiva miljöeffekterna vägs mot en ökad resursanvändning i form av energi och kemikalier. Om negativa miljöeffekter upptäcks i framtiden har projektet tagit fram tekniker som är möjliga att tillämpa.

7.2 Behov av fortsatta åtgärder

Flera forskningsprogram och forskningsprojekt som tar fram kunskap om effekter av läkemedel i miljön och/eller utvärderar riskerna för sådana effekter pågår både i Sverige och inom EU. Här finns förutom det svenska MistraPharma med medel från stiftelsen för miljöstrategisk forskning (MISTRA) även EU-projektet Aquaterra m fl studier. Trots mycket intensiv forskning om läkemedel och miljöeffekter är bristen på tillförlitliga data fortfarande stor. En viktig fråga är kunskapen om samverkande effekter av kemikalier och läkemedel i miljön, s k additiva effekter, eller risken att olika ämnen till och med förstärker varandras effekter, s k synergieffekter. Detta är ett forskningsområde som ännu är i sin linda, men som uppmärksammas alltmer.

Analysmetoderna för läkemedel i avloppsvatten, och särskilt i slam behöver utvecklas vidare. I detta projekt har knappt hundra läkemedel analyserats. Visserligen har de med störst användning valts ut, men det finns över tusen aktiva substanser och givetvis finns ett behov att ta fram analysmetoder för flera läkemedel. Detektionsgränserna behöver sänkas för en del ämnen och tillförlitligheten i analyserna ses över. En viktig fråga gäller att inkludera partikelfasen vid analys av avloppsvatten då en stor andel av vissa läkemedel sitter på partiklarna. En annan viktig uppgift är att ta fram fungerande analysmetoder för metaboliter, särskilt för sådana som i reningsprocessen kan omvandlas till modersubstanser. Frågan om det verkligen sker återbildning av vissa läkemedel vid rening måste redas ut.

Även om de flesta av de läkemedel som undersökts i detta projekt inte fördelades till slam i någon större utsträckning, så behöver ändå frågan om en eventuell påverkan av läkemedel på jordbruksmark från spridning av slam studeras. Möjligheten att rena slam från läkemedelsrester och andra miljöfarliga ämnen bör också undersökas vidare.

De nya reningsmetoderna behöver utvärderas ytterligare, framförallt bör de testas i större skala. Andra fabrikat av nanofilter och UV-utrustningar än de som använts i vårt projekt bör testas. Frågan om regenerering av aktivt kol är viktig. Om det går att hitta en bättre regenereringsmetod som inte kräver så mycket energi skulle kostnaderna för aktivt kol som reningsmetod sänkas betydligt. Det är troligt att både ozonering och filtrering genom aktivt kol kan ha effekt även på andra substanser än läkemedel, vilket behöver undersökas ytterligare.

Det finns också anledning att titta närmare på möjligheterna till ytterligare åtgärder vid källan. Avloppsvatten från sjukhus har i allmänhet högre halter av läkemedel än vanligt spillvatten. Det gäller särskilt vissa ämnen som i större utsträckning används på sjukhus, t ex cancermediciner, röntgenkontrastmedel eller viss antibiotika. Om det i framtiden visar sig att dessa läkemedel är miljöfarliga och inte bör hamna i avloppsvattnet kan mindre reningsanläggningar installeras på de aktuella sjukhusavdelningarna. En annan möjlighet är att samla upp urin från patienter som behöver de miljöfarliga medicinerna och behandla denna separat. Det är också viktigt med fortsatta informationsinsatser inom sjukvården och till veterinärer om miljöeffekter av läkemedel, och om förskrivning och hantering av läkemedel.

Urinsortering diskuteras som en framtida lösning för att återföra näringsämnen från människa till jordbruk. Eftersom de flesta läkemedel utsöndras via urinen är det extra viktigt att uppmärksamma hur läkemedelssubstanser riskerar att spridas till miljön vid en sådan återföring. Möjligheten att behandla urinen med någon av de nu utvärderade metoderna bedöms som goda.

Halterna av läkemedel i dricksvatten är knappt mätbara. Men kunskapen om effekter på hälsan av livslångt intag av låga halter i dricksvatten och andra livsmedel är otillräckligt utredda, särskilt frågan om additiva eller synergistiska effekter.

Oron för den ökade antibiotikaresistensen ökar alltmer. I de biologiska bassängerna i reningsverken finns ett stort antal bakterier av olika släkten, däribland en del patogener som kommer in med avloppet. Reduktionen av bakterier över reningsverkens processer är dock stor (>99,99 %). Antibiotikaresistens kan överföras mellan bakterier och mer forskning fordras för att konstatera i vilken utsträckning detta sker och om bakterierna i så fall är livsdugliga i den yttre miljön.

Andra frågor som aktualiserats medan projektet pågätt, men som inte studerats, är det eventuella innehållet i avloppsvatten och slam av illegala droger och olika doping- och hälso-kostpreparat. Om detta utgör något problem eller inte behöver belysas.

8. Referenser

Adolfsson-Erici, M., Petterson, M., Wahlberg, C. och Asplund, L., 2005. Östrogena ämnen i avloppsvatten, slam och lagrad urin. VA-Forskrapport 2005-03

AEA, 2004. The Environmental and Economic Costs and Social Consequences of reducing levels of dangerous substances discharged from Waste Water Treatment Works in the Yorkshire Water Region. Rapport.

Alsberg, T., Adolfsson-Erici, M., Lavén, M., och Yu, Y., 2009. Förekomst av läkemedel och deras metaboliter, samt östrogener, östrogenlika ämnen och triclosan i avloppsvatten som behandlats med moderna reningstekniker. Stockholm Vatten, rapport 9-2009

Andersson, J., Woldegiorgis, A., Remberger, M., Kaj, L., Ekheden, Y., Dusan, B., Svenson, A., Brorström-Lundén, E., Dye, Ch. och Schlabach, M., 2006. Results from the Swedish National Screening Programme 2005. Subreport 1: Antibiotics, Antiinflammatory substances and Hormones", IVL Report B1689

Apoteket AB, 2005. Läkemedel och Miljö. Bok med ISBN 91-85574-54-6

Apoteket AB, 2009. <http://www.apoteketfarmaci.se/Tjanster/Service.aspx?ID=11>

Balmér P. och Mattsson B., 1993. Kostnader för drift av avloppsreningsverk, VA-Forsk 1993-15, ISBN 91-88392-66-X

Benotti, M.J., Trenholm, R.A., Vanderford, B.J., Holady J.C., Standford, B.D. och Snyder, S.A., 2009. Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water. Environ. Sci. Technol. 43, 597-603

Bergbäck, B. och Jonsson, A., 2008. Stockholms väg mot en giftfri miljö. Rapport. ISBN 978-91-85125-27-2

Breitholtz, M. och Larsson, J., 2009. Ekotoxikologiska tester för utvärdering av reningsmetoder. Presentation på Stockholm Vattens seminiarium "Läkemedelsrester i avloppsvatten", 10 dec 2009

Breitholtz, M., och Larsson, J., 2010. Sammanvägd ekotoxikologisk bedömning av studier utförda vid Sjöstadsverket och Henriksdals reningsverk under 2007 och 2008. Stockholm Vatten rapport nr 10SV75

Brooks, B.W., Chambliss, C.K., Stanley, J.K., Ramirez, A., Banks, K.E., Johnson, R.D. och Lewis, R.J., 2005. Determination of select antidepressants in fish from an effluent-dominated stream. Environ. Toxicol. Chem. 24, 464-469

Brown, J.N., Paxéus N., Förlin, L. och Larsson, D.G.J., 2007. Variations in bioconcentration of human pharmaceuticals from sewage effluents into fish blood plasma. Environ. Tox. Pharmacol. 24, 267-274

Carlsson, A. och Björleinius B., 2007. Litteraturstudie om behandling av läkemedelsrester i vatten, Stockholm Vatten. Internrapport.

- Carlsson, G., Örn, S. och Larsson D.G.J., 2009. Effluent from bulk drug production is toxic to aquatic vertebrates. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 2656–2662.
- Castensson, S., 2010. Apoteket AB, Personligt kontakt.
- Castensson, S. och Ekedahl, A., 2010. Pharmaceutical Waste: The Patient Role. I Kümmerer K., Hempel M. (ed.). *Green and Sustainable Pharmacy*. Springer ISBN 978-3-642-05198-2
- Cerne, O. och Ek M., 2006. Litteraturstudie om behandling av läkemedelsrester i vatten, IVL Rapport U1863
- De Lange, H.J., Noordoven, W., Murk, A.J., Lüring, M. och Peeters, E.T.H.M., 2006. Behavioural responses of *Gammarus pulex* (Crustacea, Amphipoda) to low concentrations of pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.* 78, 209–216
- Dlugolecka, M., 2007. Pharmaceutical Compounds; A New Challenge for Wastewater Treatment Plants. Licentiatavhandling, KTH, Stockholm, ISSN 1650-8629.
- Drugbank database, 2009. <http://www.drugbank.ca/>
- EC 2008. Draft by Commission to Directive 2000/60/EC. Technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status.
- Ek M., 2006. Hur stor del av olika läkemedel används i slutenvården, dvs. främst vid de stora sjukhusen? IVL Svenska miljöinstitutet (Rapport till Stockholms läns landsting)
- Escher, B.I., Baumgartner, R., Lienert, J. och Fenner, K., 2008. Predicting the ecotoxicological effects of transformation products. I *Handbook of Environmental Chemistry - Degradation of Synthetic Chemicals in the Environment* (ed. Boxall A.), Springer. Fass.se, 2009. www.fass.se
- Fick, J., Lindberg, R., Parkkonen J., Arvidsson, G., Tysklind M. och Larsson, D.G.J., 2010. Therapeutic Levels of Levonorgestrel Detected in Blood Plasma of Fish: Results from Screening Rainbow Trout Exposed to Treated Sewage Effluents. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2661-2666
- Fick, J., Söderström, H., Lindberg, R.H., Chau D.N.P., Tysklind M., Larsson, D.G.J., 2009b. Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production. *Environ. Toxicol. Chem.* 28. 2522–2527
- Fiskhälsan FH AB, 2008. Användning av läkemedel och vacciner till odlad fisk under 2007.
- Garric, J., Vollat, B., Duis, K., Péry, A., Junker, T., Ramil, M., Fink, G. och Ternes, T.A., 2007. Effects of the parasiticide ivermectin on the cladoceran *Daphnia magna* and the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Chemosphere*, 69, 903-910
- Gros M, Petrović M och Barceló D, 2009. Tracing pharmaceutical residues of different therapeutic classes in environmental waters by using liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry and automated library searching, *Anal Chem* ,81 (3) 898–91

- Gros M., Petrović M, Ginebreda A. och Barceló D, 2010. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes, *Environment International* 36, 15–26
- Gunnarsson, L., Jauhiainen, A., Kristiansson, E., Nerman, O. och Larsson, D.G.J., 2008. Evolutionary Conservation of Human Drug Targets in Organisms used for Environmental Risk Assessments. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5807-5813
- Gunnarsson L. Adolfsson-Erici M., Björleinius B., Rutgersson C., Förlin L. och Larsson, D.G.J., 2009. Comparison of six different sewage treatment technologies - reduction of estrogenic substances and effects on gene expression in exposed male fish. *Sci. Tot. Env.* 407, 5235-5242
- Hassan M., 2008. Experimentell Cancermedicin, KFC. Personlig kontakt
- Hubber, M. M., Ternes, T., Von Gunten, U., 2004. Removal of Estrogenic Activity and Formation of Oxidation Products during Ozonation of 17 α - Ethinylestradiol; *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 5177-5186.
- Huggett, D. B., Brooks, B. W., Peterson, B., Foran, C. M. och Schlenk, D., 2002. Toxicity of selected beta adrenergic receptor-blocking pharmaceuticals (b-blockers) on aquatic organisms. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 43, 229–235
- Hägg, G, 1969. Allmän och Organisk kemi, Almqvist & Wiksell
- Jensen, J., Krogh, P.H. och Sverdrup L.E., 2003. Effects of the antibacterial agents tiamulin, olanquinox and metronidazole and the anthelmintic ivermectin on the soil invertebrate species *Folsomia fimetaria* (Collembola) and *Enchytraeus crypticus* (Enchytraeidae). *Chemosphere*, 50, 437-443
- Jessome, L.L, och Volmer D.A., 2006. Ion Suppression: A Major Concern in Mass Spectrometry, *LCGC North America*, Volume 24, Issue 5, 498-510
- Kidd, K.A., Blanchfield, P.J., Mills, K.H., Palace, V.P., Evans, R.E., Lazorchak, J.M. och Flick R.W., 2007. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *PNAS*.104, 8897–8901
- Kim, S.D., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J. och Snyder, S.A., 2007. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Research* 41, 1013–1021.
- Knappe, 2009. www.knappe-eu.org/
- Kümmerer, K., (ed), 2004. *Pharmaceuticals in the Environment*. Springer ISBN 3-540-21342-2
- Larsson, D.G.J, Adolfsson-Erici M., Parkkonen J., Pettersson, M., Berg H., Olsson P.-E. och Förlin L., 1999. Ethinylloestradiol - an undesired fish contraceptive? *Aquat. Toxicol.* 45, 91–97
- Larsson, D.G.J, de Pedro, C. och Paxeus, N., 2007. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials*, 148 (3) 751-755

- Lee, Y., Escher, B.I. och von Gunten, U., 2008. Efficient removal of estrogenic activity during oxidative treatment of waters containing steroid estrogens. *Environ. Sci. Technol.*, 42 (17) 6333-6339
- Li, D., Yang, M., Hu, J., Ren, L., Zhang, Y. och Li, K., 2008. Determination and fate of oxytetracycline and related compounds in oxytetracycline production wastewater and the receiving river. *Environ. Toxicol. Chem.* 27 (1) 80-86
- Lindberg, R., Wennberg, P., Johansson, M., Tysklind, M. och Andersson, B., 2005. Screening of Human Antibiotic Substances and Determination of Weekly Mass Flows in Five Sewage Treatment Plants in Sweden. *Environ. Sci. Technol.* 39:10 3421-3429
- Lindberg, R.H., Fick, J. och Tysklind, M., 2010. Screening of antimycotics in Swedish sewage treatment plants – Waters and sludge. *Water Res.* 44 (2) 649-657
- Läkemedelsverket, 2004. Miljöpåverkan från läkemedel samt kosmetiska och hygieniska produkter. Rapport.
- Läkemedelsverket, 2009. Redovisning av regeringsuppdrag gällande möjligheten att skärpa miljökrav vid tillverkning av läkemedel och aktiv substans. Rapport.
- Miljömålsportalen, 2009. <http://www.miljomal.nu/>
- Minten, J., Adolfsson-Erici, M., Björleinius, B. och Alsberg, T., 2010. Iterative approaches for the analysis of sucralose in sewage treatment plant effluents and recipient waters with electrospray LC/MS. Inskickat manus.
- Mistrapharma, 2009. <http://www.mistrapharma.se/>
- Naturvårdsverket, 2002. Kvalitetssäkring av data från undersökningar av mjukbottenfauna inom miljöövervakningen, Programområde "Hav och kust" Redovisning från regional miljöövervakning, (Kontrakt nr 218 0135, Dnr: 238-2307-01)
- Naturvårdsverket, 2008. Avloppsreningsverkens förmåga att ta hand om läkemedelsrester och andra farliga ämnen. Rapport 5794. ISBN 978-91-620-5794-7. ISSN 0282-7298.
- Nilsson, A., Stensiö, K-E. och Lundgren, B., 2000. Validering av kemiska analysmetoder. SWEDAC DOC 00:32.
- Oaks, J.L., Gilbert, M., Virani, M.Z., Watson, R.T., Meteyer, C.U., Rideout, B.A., Shivaprasad, H.L., Ahmed, S., Chaudhry, M.J.I., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A. och Khan, A.A., 2004. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature* 427: 630-3.
- Park, B.J. och Kidd, K., 2005. Effects of the synthetic estrogen ethinylestradiol on early life stages of mink frogs and green frogs in the wild and in situ. *Environ. Toxicol. Chem.* 24(8) 2027-2036
- Paxéus, N., 2004. Removal of Selected NSAIDs, Gemfibrozil, Carbamazepine, β -blockers, Trimethoprim and Triclosan in Conventional Wastewater Treatment Plants in Five EU Countries and Their Discharge to the Aquatic Environment. *Wat.Sci.Techn.* 50, 5, 253-260

- Petala, M., Samaras, P., Zouboulis, A., Kungolos, A. och Sakellaropoulos, G.P., 2008. Influences of ozonation on the in vitro mutagenic and toxic potential of secondary effluents. *Water Research* 42, 4929-4940.
- Pettersson, I. och Berg, C., 2007. Environmentally relevant concentrations of ethynylestradiol cause female-biased sex ratios in *Xenopus tropicalis* and *Rana temporaria*. *Environ. Toxicol. Chem.* 26, 1005-9
- Poseidon, 2004. Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse. EU-projekt, Contract No. EVK1-CT-2000-00047
- Purdom, C. E., Hardiman, P. A., Bye, V. J., Eno, N. C., Tyler, C. R. och Sumpter, J. P., 1994. Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chem. Ecol.* 8, 265-285
- Rabiet M., Togola A., Brissaud F., Seidel J-L., Budzinski H. och Elbaz-Poulichet F., 2006. Consequences of treated water recycling as regards pharmaceuticals and drugs in surface and ground waters of a medium-sized Mediterranean catchment, *Environ Sci Technol.*, 40, 5282-5288
- Renew, J.E. och Huang, C-H., 2004. Simultaneous determination of fluoroquinolone, sulfonamide, and trimethoprim antibiotics in wastewater using tandem solid phase extraction and liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1042, 1-2, 113-121
- Rempharmawater, 2003. Ecotoxicological assessments and removal technologies for pharmaceuticals in wastewaters EU-project EVK1-CT-2000-00048, Final Activity Report: <http://wpage.unina.it/rmarotta/>.
- Socialstyrelsen, 2006. Genom Kemi & Miljö, B. Krakenberger. Specialavfall från hemsjukvården.
- Socialstyrelsen, 2009. Läkemedel - statistik för år 2008. Sveriges officiella statistik.
- Stalter, D., Magdeburg, A., Weil, M., Knacker T. och Oehlmann, J., 2010. Toxication or detoxication? In vivo toxicity assessment of ozonation as advanced wastewater treatment with the rainbow trout. *Water research* 44, 439-448.
- Sternbeck, J., Österås, A.H., Josefsson, K., Andreasson, F. och Kreuger, J., 2007. Screening of veterinary medicines in agricultural areas. Rapport WSP.
- Stockholms Miljöprogram, 2003. På väg mot en hållbar utveckling. Miljöförvaltningen i Stockholm. ISBN: 91 88018 91 1
- Sundstøl Eriksson, G., Amundsen, C.E., Bernhoft, A., Eggen, T., Grave, K., Halling-Sørensen, B., Källqvist, T., Sogn och T. och Sverdrup, L., 2009. Risk assessment of contaminants in sewage sludge applied on Norwegian soils. Vitenskapskomiteen for mattrygghet, Norge, ISBN: 978-82-8082-337-3
- Svensson, A., Allard, A-S., Viktor, T., Örn S., Parkkonen, J., Förlin L. och Norrgren, L., 2000. Östrogena effekter av kommunala och industriella avloppsvatten i Sverige. IVL Rapport B 1352

- Ternes, T., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann M. och Teiser, B., 2003. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?, *Water Research*, Volume 37, 8, 1976-1982.
- Ternes, T. och Joss, A., 2006. *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances*, IWA Publishing, ISBN10 1843390930
- Thorpe, K.L., Cummings, R.I., Hutchinson, T.H., Schoize, M., Brighty, G.C., Sumpter, J.P. och Tyler, C.R., 2003. Relative potencies and combination effects of steroidal estrogens in fish. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1142–1149
- Triebkorn, R., Casper, H., Heyd, A., Eikemper, R., Köhler, H-R. och Schwaiger, J., 2004. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part II. Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquat. Toxicol.* 68, 151–166
- Triebkorn, R., Casper, H., Scheil, V. och Schwaiger, J., 2007. Ultrastructural effects of pharmaceuticals (karbamazepine, clofibril acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*). *Anal. Bioanal. Chem.* 387, 1405–1416
- US EPA (United States Environmental Protection Agency), 2009. Targeted National Sewage Sludge Survey. Sampling and Analysis Technical Report. Nedladdad 27 jan 2010 från <http://www.epa.gov/waterscience/biosolids/tncss-tech.pdf>
- Vieno, N., Tuhkanen, T. och Kronberg, L., 2007. Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. *Wat. Res.*, 41, 1001-1012
- Vieno, N., 2007. Occurrence of Pharmaceuticals in Finnish Sewage Treatment Plants, Surface Waters, and Their Elimination in Drinking Water Treatment Processes. PhD Thesis. Publication 666. Tampere University of Technology.
- Wennmalm, Å., 2007. Stockholms läns landsting. Personlig kontakt
- Woldegiorgis, A., Green, J., Remberger, M., Kaj, L., Brorström-Lunden, E., Dye, C. och Schlabach, M., 2007. Results from the Swedish screening 2006 – Sub report 4: Pharmaceuticals”. IVL report B1751
- Wollin, K., 2008. Diversity study of bacteria and the reduction of pharmaceutical compounds in a pilot wastewater treatment plant. Examensarbete, KTH, Stockholm.
- Zeilinger, J., Steger-Hartmann, T., Maser, E., Goller, S., Vonk, R. och Länge, R., 2009. Effects of synthetic gestagens on fish reproduction. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 2663-2670
- Åtgärder för en bättre miljö! Miljöhandlingsprogram för Stockholms län. Kommunförbundet i Stockholms län (KSL), Regionplane- och trafikkontoret (RTK), Länsstyrelsen i Stockholms län (Lst), 2005. ISBN: 91-7281-185-4

Förteckning över projektets delrapporter och publikationer

Denna slutrapport och alla delrapporter kan laddas ned från: www.stockholmvatten.se.
Delrapporterna är:

Åtgärder vid Källan. Hantering av läkemedel inom Stockholm Vattens upptagningsområde – lägesbeskrivning och förslag till åtgärder. Stockholm Vatten rapport nr 8-2009. Författare: Bernt Wistrand.

Förekomst av läkemedel och deras metaboliter, samt östrogener, östrogenlika ämnen och triclosan i avloppsvatten som behandlats med moderna reningstekniker. Stockholm Vatten rapport nr 9-2009. Författare: Tomas Alsberg, Margaretha Adolfsson-Erici, Martin Lavén och Yong Yu.

Analys av läkemedelsrester i dricks- och avloppsvatten. En provningsjämförelse. Stockholm Vatten rapport nr 10 SV74, 2010. Författare: Nicklas Paxéus.

Sammanvägd ekotoxikologisk bedömning av studier utförda vid Sjöstadsverket och Henriksdals reningsverk under 2007 och 2008. Stockholm Vatten rapport nr 10 SV75. Författare: Magnus Breitholtz och Joakim Larsson. Till denna rapport finns ett antal bilagor, se nedan.

Reningsmetoder för läkemedel i kommunalt avloppsvatten. Stockholm Vatten rapport nr 10SV337, 2010. Författare: Berndt Björleinius

Till rapporten "Sammanvägd ekotoxikologisk bedömning av studier utförda vid Sjöstadsverket och Henriksdals reningsverk under 2007 och 2008" finns en rad bilagor som i sig delvis utgör fristående rapporter. Dessa kan också laddas ned från Stockholm Vattens hemsida:

Bilaga 1. Utvärdering av reproduktionsförmågan och könsutvecklingen hos sebrafisk (Danio rerio) exponerad för olika avloppsvatten från Sjöstadsverket. SLU, Uppsala, 2008-05-29. Författare: Leif Norrgren och Stefan Örn

Bilaga 2. Ekotoxikologisk testning av avloppsvatten och läkemedelssubstanser med bakterie, alg, kräftdjur och fiskembryo. ITM, Stockholms universitet 2008-09-10. Författare: Elin Lundström, Karin Ek, Britta Eklund, Maria Hermansson, Margareta Linde och Magnus Breitholtz

Bilaga 3. Studier av könsutveckling och reproduktionsförmåga hos sebrafisk (Danio rerio) efter exponering för behandlat avloppsvatten från Henriksdals reningsverk. SLU, Uppsala 2009-03-17. Författare: Stefan Örn och Leif Norrgren

Bilaga 4. Ekotoxikologisk testning av avloppsvatten med kräftdjuret Nitocra spinipes med avseende på utveckling, reproduktion och populationstillväxt. ITM, Stockholms universitet 2009-04-28. Författare: Elin Lundström, Markus Brinkmann, Karin Ek, Ulrika Dahl och Magnus Breitholtz

Bilaga 5. *Tillväxthämning av rödalgen Ceramium tenuicorne vid växt i olika avloppsvatten från Henriksdals reningsverk*. ITM, Stockholms universitet 2009-05-11.
Författare: Magnus Breitholtz och Margareta Linde

Bilaga 6. *Fortsatta fiskförsök 2008 för att utvärdera reningsmetoder som avlägsnar läkemedelsrester*. Sahlgrenska Akademin vid Göteborgs Universitet 2009-05-24.
Författare: Joakim Larsson, Linda Samuelsson, Carolin Rutgersson, Erik Kristiansson, Lina Gunnarsson, Bart Adriaenssens och Jörgen Johnsson

Förutom rapporter på svenska har projektet utmynnat i ett antal vetenskapliga publikationer. I nedanstående artiklar eller postrar har projektgruppen direkt medverkat. De forskargrupper som bidragit med delrapporter har även publicerat egna artiklar m m som baseras på material från projektet men som inte tas upp här. Antalet publikationer med koppling till projektet kommer att öka ytterligare.

Björlenius B. & Wahlberg C. *Avloppsreningsverket – hur fungerar det? Kapitel i Läkemedel och miljö*. Apoteket AB. ISBN 91-85574-54-6. 2005 (finns även i engelsk översättning)

Björlenius B., Wahlberg C., Paxéus N., Karlsson P. *Removal of Human Pharmaceuticals from Municipal Waste Waters: A Comparison of Conventional Wastewater Treatment (N/P Removal) with Aerobic Membrane Bioreactor*. Poster på Micropol & Ecohazard, Frankfurt, Tyskland, 2007

Wahlberg, C., Björlenius, B., Wistrand, B., Paxéus, P. *Pharmaceuticals – presence and effects in the aquatic environment, preventive measures and possible treatment methods*. Poster på Micropol & Ecohazard, Frankfurt, Tyskland, 2007

Wahlberg, C., Björlenius, B. *Pharmaceuticals - The Stockholm project. Presence and effects in the aquatic environment, preventive measures and possible treatment methods*. Muntlig presentation. Proceedings från 10th Nordic/NORDIWA Wastewater Conference, Hamar, Norge. 2007

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

Adolfsson-Erici M., Gunnarsson L., Alsberg T., Förlin L., Björlenius B., Wahlberg C. and Larsson J. *Levels and effects of estrogenic substances in municipal wastewaters subjected to modern treatment technologies*. Poster på SETAC 2008, Warsawa. 2008.

Gunnarsson L. Adolfsson-Erici M., Björlenius B., Rutgersson C., Förlin L., Larsson, D.G.J. *Comparison of six different sewage treatment processes- reduction of estrogenic substances and effects on gene expression in exposed male fish*. Science of the Total Environment, 407, 5235-5242. 2009.

Lundström E., Björlenius B., Dahl U., Eklund B., Wahlberg C., Breitholtz M. *Ecotoxicological evaluation of additional sewage treatments techniques*. Proceedings från NZ Land Treatment Collective Conference, Nya Zeeland, 2009

Flyborg L., Björleinius B., Persson, K.M. *Can Advanced Treated Municipal Wastewater be Reused after Ozonation and Nanofiltration?* Poster på 6th IWA Leading Edge Conference on Water & Wastewater Technologies 2009, Singapore. 2009

Wahlberg C., Björleinius B., Paxéus N. *Fluxes of pharmaceuticals in the water cycle of Stockholm – a case study.* Muntlig presentation. Proceedings från Xenowac 2009, International Conference on Xenobiotics in the Urban Water Cycle, 11-13 mars 2009, Cypern. 2009.

Alsberg T., Adolfsson-Erici M., Lavén M., Björleinius B., Wahlberg C., Magnér J., Yu Y. *Occurrence of some common pharmaceuticals and their metabolites in sewage water treated by modern technologies.* Poster på SETAC 2009, Göteborg. 2009

Samuelsson L., Björleinius B., Wahlberg C., Paxéus N., Förlin L., Larsson J. *NMR-based metabolomics in fish as a tool for evaluating advanced sewage treatment technologies.* Poster på SETAC 2009, Göteborg. 2009

Lundström E., Brinkmann M., Dahl U., Ek K., Björleinius B., Wahlberg C., Breitholtz M. *Copepod population modeling as a tool for evaluating additional sewage water treatment techniques.* Poster på SETAC 2009, Göteborg. 2009

Björleinius B., Wahlberg C. och Paxéus N. *Loads, removal and mass balances of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment plants in Sweden.* Poster på Micropol & Ecohazard, San Fransisco, USA, 2009.

Björleinius B., Wahlberg C., and Paxéus N. *Removal of pharmaceuticals from municipal wastewaters: a comparison of treatment technologies.* Muntlig presentation på Micropol & Ecohazard, San Fransisco, USA, 2009.

Minten J., Adolfsson-Erici M., Björleinius B., Alsberg T., Eriksson Wiklund A-C., Ek C., Wahlberg C. *Sucralose- removal in sewage treatment and recipient concentrations.* Poster på ICCE, Stockholm, 2009.

Adolfsson-Erici M., Alsberg T., Magnér J., Samuelsson L., Wahlberg C., Björleinius B., Förlin L., and Larsson D. G. J. *Bioavailability of pharmaceutical residues in fish exposed to a sewage effluent.* Poster på ICCE, Stockholm, 2009.

Björleinius B., Wahlberg C. och Carlsson A. *En jämförelse av olika reningsmetoder för avskiljning av läkemedelsrester – Resultat från Stockholm Vattens projekt.* Muntlig presentation. Proceedings från NordIWA, Odense, ISBN: 87-90455-93-2. 2009.

Minten J., Adolfsson-Erici M., Björleinius B., Alsberg T. *Iterative approaches for the analysis of sucralose in sewage treatment plant effluents and recipient waters with electrospray LC/MS.* Inskickat manus. 2010

Samuelsson Linda M., Björleinius Berndt, Förlin Lars, Larsson D. G. Joakim. *Robust 1H NMR-based metabolomic responses in fish exposed to different sewage effluents in two separate studies.* Inskickat manus. 2010.

Tabellbilaga

A) Kemisk-fysikaliska parametrar för läkemedel
Ur Drugbank database, 2009, www.drugbank.ca.

Substans	ATC-kod 1	CAS-nummer	Molekylvikt	Vattenlöslighet [mg/L]	LogK _{ow}	pKa
Amilorid	C03DB01	2016-88-8	229,6	Slightly soluble	-0,3	8,7
Amiodaron	C01BD01	1951-25-3	645,3	4,76	7,9	
Amlodipin	C08CA01	88150-42-9	408,9	75,3	1,9	
Atenolol	C07AB03	29122-68-7	266,3	13500	0,5	
Atorvastatin	C10AA05	134523-00-5	558,6	1230	5,7	
Azitromycin	J01FA10	83905-01-5	749,0	514	4,02	8,74
Bendroflumetiazid	C03AA01	73-48-3	421,4	108	1,7	8,5
Bromhexin	R05CB02		376,1			
Bromokriptin	G02CB01	25614-03-3	654,6	85,8	3,5	
Budesonid	A07EA06	51333-22-3	430,5	Insoluble	1,9	
Cefuroxim	J01DC02	55268-75-2	424,4	145	-0,8	
Cetirizin	R06AE07	83881-51-0	388,9	101	2,8	
Ciprofloxacin	J01MA02	85721-33-1	331,3	1,1	2,3	6,09
Citalopram	N06AB04	59729-33-8	324,4	31	3,5	
Cyklofosamid	L01AA01	6055-19-2	261,1	10000-50000	0,8	
Desloratadin	R06AX27	100643-71-8	310,8	3,95	3,2	
Diazepam	N05BA01	439-14-5	284,7	50	2,9	3,4
Diklofenak	D11AX18	15307-86-5	296,1	50000	3,9	4,15
Doxycyklin	A01AB22	564-25-0	444,4	630	-0,2	
Enalapril	C09AA02	75847-73-3	376,4	25000	2,1	
Enrofloxacin			359,4			
Erytromycin	D10AF02	114-07-8	733,9	1,44	3,06	8,88
Estradiol	G03CA01	50-28-2	272,4	3,6	4,2	
Estriol		50-27-1	288,4		2,45	
Estron	G03CA07	53-16-7	270,4	30000	3,6	
Etinylestradiol	G03CA01	57-63-6	296,4	11,3	4,3	
Febantel						
Felodipin	C08CA02	72509-76-3	384,3	19,7	3,8	
Fentanyl	N01AH01	437-38-7	336,5	200	3,9	
Flunitrazepam	N05CD03	1622-62-4	313,3	8,58	2,06	

Substans	ATC-kod 1	CAS-nummer	Molekylvikt	Vattenlöslighet [mg/L]	LogK _{ow}	pKa
Fluoxetin	N06AB03	54910-89-3	309,3	50000	4,6	
Fluvastatin	C10AA04	93957-54-1	411,5	0,46	4,5	
Fluvoxamin	N06AB08	54739-18-3	318,3	7,34	3,2	
Furosemid	C03CA01	54-31-9	330,7	6	1,4	
Gemfibrozil	C10AB04	25812-30-0	250,3	10000	3,4	
Glibenklamid	A10BB01	10238-21-8	494,0	4	4,7	
Hydroklortiazid	C03AA03	58-93-5	297,7	700	-0,5	7,9
Hydrokortison	A01AC03	50-23-7	362,5	320	0,5	
Ibuprofen	C01EB16	15687-27-1	206,3	49	3,6	4,91
Ifosfamid	L01AA06	3778-73-2	261,1	3780	0,8	
Ipratropium	R01AX03	60205-81-4	332,5	(freely soluble)	1,22	0,9
Isosorbidmononitrat	C01DA14	16051-77-7	191,1	107000	-0,9	
Karbamazepin	N03AF01	298-46-4	236,3	17,7	2,3	
Karvedilol	C07AG02	72956-09-3	406,5	0,583	3,8	
Ketokonazol	D01AC08	65277-42-1	531,4	0,0866	4	
Ketoprofen	M01AE03	22071-15-4	254,3	51	3,2	4,45
Klozapin	N05AH02	5786-21-0	326,8	11,8	2,7	7,5
Kodein	N02AA08	76-57-3	299,4	9000	1,19	8,21
Koffein	N02BE01	58-08-2	194,2	22000	-0,5	10,4
Lansoprazol	A02BC03	103577-45-3	369,4	0,97	1,9	
Loratadin	C09AA03	79794-75-5	382,9	0,011	3,8	
Losartan	C09CA01	114798-26-4	422,9	0,82	6,1	
Metoprolol	C07AB02	37350-58-6	267,4	16900	1,6	
Metronidazol	A01AB17	443-48-1	171,2	(<1000) 5920	-0,1	
Mianserin		24219-97-4	264,4	232	3,52	
Mirtazapin	N06AX11	61337-67-5	265,4	(slight) 1100	2,9	
Mometason	D07AC13	105102-22-5	427,4	(Practically insoluble)	5,23	2,1
Naproxen	G02CC02	22204-53-1	230,3	15,9	2,8	4,15
Nelfinavir	J05AE04	159989-64-7	567,8	(Slightly soluble)	1,91	6
Nitenpyram		150824-47-8	270,7			
Noretisteron	G03AC01	68-22-4	298,4	7,04	3,2	
Norfloxacin	J01MA06	70458-96-7	319,3	178000	2,1	
Norgestrel	G02BA03	6533-00-2	312,4	1,73	3,8	
Ofloxacin	J01MA01	82419-36-1	361,4	28300	2,1	
Omeprazol	A02BC01	73590-58-6	345,4	82,3	0,6	

Substans	ATC-kod 1	CAS-nummer	Molekylvikt	Vattenlöslighet [mg/L]	LogK _{ow}	pKa
Oxazepam	N05BA04	604-75-1	286,7	179	2,8	
Oximetazolin	R01AA05	1491-59-4	260,4	51,5	3,4	
Oxitetracyklin	D06AA03	79-57-2	460,4	600	-1,3	
Paracetamol	N02BE01	103-90-2	151,2	14000	0,4	9,38
Paroxetin	N06AB05	61869-08-7	329,4	8,53	3,6	
Prazikvantel	P02BA01	55268-74-1	312,4	400	2,5	
Prednisolon	A07EA01	50-24-8	360,4	223	1	
Propoxifen	N02AC04	469-62-5	339,5	19,6	4,4	
Propranolol	C07AA05	525-66-6	259,3	70	3	
Pyrantel			206,3			
Raloxifen	G03XC01	84449-90-1	473,6	0,25	5,2	
Ramipril	C09AA05	87333-19-5	416,5	3,5	2,9	
Ranitidin	A02BA02	66357-35-5	314,4	24700	1,3	
Risperidon	N05AX08	106266-06-2	410,5	2,8	2,5	
Salbutamol	R03AC02	18559-94-9	239,3	3	1,4	10,3
Salmeterol	R03AC12	89365-50-4	415,6	(Sparingly soluble)	2,26	4,2
Sertralin	N06AB06	79617-96-2	306,2	3,5	5,1	
Simvastatin	C10AA01	79902-63-9	418,6	0,76	4,7	
Sulfametoxazol	J01EC01	723-46-6	253,3	610	0,7	
Tamoxifen	L02BA01	10540-29-1	371,5	0,167	7,1	
Terbutalin	R03AC03	23031-25-6	225,3	213000	1,4	
Tetracyklin	A01AB13	60-54-8	444,4	231	-0,3	3,3
Tioridazin	N05AC02	50-52-2	370,6	0,0336	5,9	9,5
Tramadol	N02AX02	27203-92-5	263,4	(Soluble in water) 750	2,4	9,41
Trimetoprim	J01EA01	738-70-5	290,3	12100	0,6	
Tylosin		1401-69-0	916,1			
Warfarin	B01AA03	81-81-2	308,3	17	3	5,08
Xylometazolin	R01AA07	526-36-3	244,4			
Zolpidem	N05CF02	82626-48-0	307,4	23000	1,2	6,2
Zopiklon	N05CF01	43200-80-2	388,8	151	0,8	

**B) Försåld mängd läkemedel (kg) år 2004 i Stockholm Vattens upptagningsområde
Procentuell utsöndring av modersubstans hämtad från Fass.**

Substans	Total mängd kg	Utsöndring modersubstans %	Tot. mängd m hänsyn till utsöndringsdata kg
Alendronat	14,4	?	-
Amlodipin	37,6	10	3,8
Atenolol	508	90	457
Atorvastatin	508	?	
Bendroflumetiazid	16,1	?	
Bleomycin	4,2	66	2,8
Budesonid	55,6	0	0
Cefuroxim	146 000	90	131 000
Cetirizin	21,8	100	21,8
Ciprofloxacin	1 530	68	1 040
Citalopram	386	23	88,8
Cyklofosamid	2,8	20	0,6
Cytarabin	3,4	8	0,3
Desloratadin	9,2	?	
Desogestrel	0,435	?	
Dextropropoxifen	235	?	
Diazepam	107	?	
Diklofenak	633	1	6,3
Doxycyklin	150	70	105
Enalapril	244	30	73,3
Etinylestradiol	0,464	0	0
Felodipin	64,7	0,5	0,324
Fentanyl	0,01	10	0,001
Fluorouracil	12,4	15	1,86
Furosemid	3 020	90	2 720
Glibenklamid	29,9	0	0
Hydroklorotiazid	1 150	100	1 150
Imipenem	42,6	100	42,6
Iodixanol	602	100	602
Iohexol	167	100	167
Ipratropium	2,4	70	1,7
Isosorbidmononitrat	539	2	10,8
Kandesartan	80,9	82	66,4
Ketoprofen	209	1	2,1
Lansoprazol	81,6	0	0
Levonorgestrel	1,1	?	

Substans	Total mängd kg	Utsöndring modersubstans %	Tot. mängd m hänsyn till utsöndringsdata kg
Losartan	243	4	9,7
Metformin	8 590	100	8 590
Metoprolol	1 290	5	64,5
Mometason	83,8	?	
Naproxen	2 350	?	
Noretisteron	2,9	?	
Omeprazol	426	20	85,2
Oxazepam	103	100	103
Paracetamol	17 600	3	528
Prednisolon	206	15	30,9
Propiomazin	239	?	
Ramipril	72,6	2	1,5
Ranitidin	590	40	236
Salmeterol (Albuterol)	0,2	?	
Sertralin	971	13	126
Simvastatin	1 270	?	
Sulfametaxazol	29,4	20	5,9
Terbutalin	43,6	60	26,2
Timolol	62,7	?	
Tramadol	523	10	52,3
Trimetoprim	295	60	244
Zolpidem	40,6	?	
Zopiklon	45,8	5	2,3
Ramipril	72,6	2	1,5
Ranitidin	590	40	236
Salmeterol (Albuterol)	0,2	?	
Sertralin	971	13	126
Simvastatin	1 270	?	
Sulfametaxazol	29,4	20	5,9
Terbutalin	43,6	60	26,2
Timolol	62,7	?	
Tramadol	523	10	52,3
Trimetoprim	295	60	244
Zolpidem	40,6	?	
Zopiklon	45,8	5	2,3

C) Detektionsgränser i dricks- och ytvatten samt inkommande och utgående avloppsvatten. Halterna är angivna som intervall av de mindre-än-värden laboratoriet har rapporterat vid olika analystillfällen.

Substans	Dricks- och ytvatten ng/L	Ink. avloppsvatten ng/L	Utg. avloppsvatten ng/L
Amilorid	0,1-1	2-15	0,5-5
Amiodaron		1-10	5-10
Amlodipin	1-5	2-10	0,5-10
Atenolol	0,4-1	4-50	0,5-10
Atorvastatin	0,1-1	0,3-3	0,1-1
Azitromycin		10-50	1-10
Bendroflumetiazid	0,1-0,3	3-40	0,4-30
Bromhexidin		1-20	2-10
Bromocriptin	3-10	10-70	2,5-50
Budesonid	10-25	50-500	10-250
Cefuroxim	10-25	3-100	5-50
Cetirizin	0,3	3-25	1-10
Ciprofloxacin	0,5-6	6-50	2-50
Citalopram	0,5	4-20	1-5
Cyklofosfamid	0,3-5	1-20	0,3-5
Desloratadin	1	2-50	0,1-5
Dextropropoxifen	0,1	3-10	0,5-4
Diazepam	0,1-1	2-5	0,3-2
Diklofenak	0,3	5-40	1-5
Doxycyklin	5-25	50-500	7,5-250
Enalapril	0,1-0,3	1-20	0,1-5
Enrofloxacin	0,5-5	5-20	2-10
Erytromycin	0,3-1	5-70	1-30
Estradiol	0,1-0,3	0,3-10	0,2-5
Estriol	1-5	5-50	3-10
Estron	0,05-0,1	0,5-5	0,1-2
Etinylestradiol	0,3-0,6	1-50 (ITM:0,1)	0,4-50 (ITM: 0,1)
Febantel	0,1-3	0,5-10	0,1-5
Felodipin	1-5	2-10	1-7
Fentanyl	0,1-1	0,7-10	0,5-2
Flunitrazepam	0,1-1	2-15	0,5-10
Fluoxetin	1-5	2-20	0,6-10
Fluvastatin		1-5	1-5
Fluvoxamin	5-10	4-100	3-50
Furosemid	0,5-1	12-50	1-20

Substans	Dricks- och ytvatten ng/L	Ink. avloppsvatten ng/L	Utg. avloppsvatten ng/L
Gemfibrozil		3-5	0,5-10
Glivenklamid	0,02-0,05	0,05-0,5	0,01-0,2
Hydroklortiazid	0,7-2,5	2-6	0,5-10
Hydrokortison	5-25	50-250	10-50
Ibuprofen	0,1	3-90	0,5-5
Ifosfamid	0,1-5	1-10	0,5-5
Ipratropium	0,1-0,3	1-10	0,5-2
Isosorbidmononitrat	3-5	2-20	1-10
Karbamazepin		5	1-20
Karvediol		3-5	2-5
Ketokonazol	0,6-6	10-50	2-10
Ketoprofen	1-5	8-100	1-10
Klozapin	0,1-0,5	1-25	0,2-5
Kodeine	0,1-1	10-50	1-20
Koffein	10	50-1000	5-50
Lansoprazol	1-5	0,6-6	0,2-1
Loratadin	1-2	4-50	1-10
Losartan	0,1-1	10-50	0,5-5
Metoprolol	0,5-1	5-25	0,1-10
Metronidazol	0,3	1-20	0,6-5
Mianserin		3-10	1-10
Mirtazapin		2-30	1-10
Mometasonfuroat	5-25	10-100	2-50
Naproxen	0,2	1-50	0,4-10
Nelfinavir		1-3	0,5-5
Nitenpyram	1-5	1-50	1-50
Noretisteron	1-10	8-250	3-30
Norfloxacin	5-15	10-50	3-50
Norgestrel	0,3-6	10-250	6-50
Ofloxacin	0,5-5	2-10	0,5-10
Omeprazol	0,3-25	2-20	0,1-2
Oxazepam	0,4	11-50	0,5-10
Oxitetracyklin	5-25	10-500	10-250
Oxymetazolin	0,3-1	2-50	1-10
Paracetamol	5-10	100-600	5-50

Substans	Dricks- och ytvatten ng/L	Ink. avloppsvatten ng/L	Utg. avloppsvatten ng/L
Paroxetin	1-5	1,5-15	2-7
Prazikvantel	0,1-1	0,7-20	0,5-5
Prednisolon	5-25	50-250	10-50
Propranolol	0,1-0,3	3-20	0,5-5
Pyrantel	0,1-0,6	1-10	0,5-5
Raloxifen		2-20	1-10
Ramipril	0,1-0,5	2-10	0,4-5
Ranitidin	0,2-1,5	6-15	0,5-5
Risperidon	0,1-1	0,5-20	0,3-5
Salbutamol (Albuterol)	0,1-1	0,5-5	0,3-1
Salmeterol	0,8-5	10-250	5-50
Sertralin	1-5	2-15	1-10
Simvastatin	25	10-150	5-250
Sulfametoxazol	0,6-1	5-50	1-10
Tamoxifen		3-5	2-10
Terbutalin	0,2-0,6	2-25	1-10
Tetracyklin	5-25	10-250	7-100
Tioridazin	0,6-5	1-30	1,5-10
Tramadol	1	2-5	0,1-10
Trimetoprim	0,1	2-6	0,3-10
Tylosin	0,3-5	0,5-30	0,4-10
Warfarin	0,3-1	2-15	0,3-5
Xylometazolin	0,2-1	2-10	0,2-5
Zolpidem	0,1-1	0,4-20	0,3-5
Zopiklon	0,3-5	4-10	2,5-12

D) Halter (mg/L) av läkemedel i inkommande och utgående avloppsvatten samt reduktionsgrader (%) vid Henriksdal och Bromma reningsverk

HIN är Henriksdalsinloppet och SIN är Sicklainloppet till Henriksdals reningsverk. HUT är utgående renat avloppsvatten. BIN och BUT är in- respektive utgående avlopp vid Bromma reningsverk. Halterna i HIN och SIN har dels angetts som medelvärden i vattenfasen och dels, om möjligt, i HIN/SIN räknats upp med den andel som sitter på partiklar. HIN/SIN är inflödet justerat med hänsyn till den andel som respektive inlopp utgjort vid Henriksdal under de fyra år provtagningarna pågått. Reduktionsgraden är beräknad för ca 50 läkemedel för vilka analyserna har bedömts som säkra samt för koffein och östrogener. Reduktionen har beräknats dels med endast vattenfasen och dels inklusive partikelfasen i inkommande avlopp.

Substans	HIN n=34-40 n=2 för **markerade		SIN n=19-20 n=2 för **markerade		HUT n=86-90 n=2 för **markerade		Henriksdal reduktion %	HIN/SIN halt inkl part ng/l	Henriksdal reduktion inkl part %	BIN n=8-9 n=2 för **markerade		BUT n=8-9 n=2 för **markerade		Bromma reduktion %
	MV	% STD	MV	% STD	MV	% STD				MV	% STD	MV	% STD	
Amilorid	74	73	70	76	54	42	24			98	68	55	28	43
Amiodaron**	<1-<10		<1-<10		<1-<10					<1-<10		<1-<10		
Amlodipin	14	89	13	147	6	72	58	18	69	20	67	14	94	29
Atenolol	1470	30	1530	36	699	51	55	1530	55	1390	48	918	47	34
Atorvastatin	53	41	39	22	5	115	90	45	90	29	43	4	99	86
Azitromycin**	66	95	97	5	44	42	47	100	56	40	5	135	68	-242
Bendroflumetiazid	20	80	6,8	51	8	84		11		10	50	6	96	
Bromhexin**	10	66	13	28	4	73		27		8	28	8	53	
Bromokriptin	<10-<70		<10-<70		<2,5-<50					<10-<70		<2,5-<50		
Budesonid	<50-<500		<50-<500		<10-<250					<50-<500		<10-<250		
Cefuroxim	<3-<100		<3-<100		258	60				<3-<100		40	55	
Cetirizin	240	49	169	59	222	51	-11	205	-9	192	87	216	65	-13
Ciprofloxacin	670	63	359	54	20	51	96	3400	100	175	60	40	44	77
Citalopram	207	42	146	41	196	44	-14	258	24	144	46	140	56	2
Cyklofosamid	13	111	6,1	60	5	55	36	7	36	5	94	2	75	56
Desloratadin	8,0	120	6,1	140	12	68		8		12	103	12	59	
Diazepam	4	67	4	43	3	60		4		4	87	1	58	
Diklofenak	384	28	338	37	288	36	20	388	26	285	30	257	32	10
Doxycyklin	<50-<500		<50-<500		<7,5-<250			567	>91	<50-<500		<7,5-<250		
Enalapril	124	46	104	40	1	102	99	114	99	95	34	4	113	96
Enrofloxacin	<5-<20	200	<5-<20	138	<2-<10			17		19	123			
Erytromycin	292	82	254	56	236	67	13	273	13	329	91	231	74	30
Estradiol*		87		76	0,4*			5,4*	93	2,6*		0,1*		97
Estriol	323	39	185	39	<3-<20		>98	238	>98	204	59	4,3	53	98
Estron*		56		38	4,2*	89		20*	79	19*	53	0,5*	46	96
Etinylestradiol*	ca 0,1		ca 0,1		<0,1					ca 0,1		<0,1		
Febantel	<0,5-<10		1,3	48	<0,1-<5					<0,5-<10		<0,1-<5		
Felodipin	14	53	11	24	9,3	51	25	39	76	12	40	8,1	65	30
Fentanyl	<0,7-<10		<0,7-<10		0,6	100				<0,7-<10		0,5	46	
Flunitrazepam	<2-<15		<2-<15		<0,5-<10					<2-<15				
Fluoxetin	23	62	15	73	14	58	27	31	57	14	73	12	87	10
Fluvastatin**	11	92	4,5	16	<1-<5		>72	7	>72	<1-<5		<1-<5		
Fluvoxamin	<4-<100		<4-<100		<3-<50					<4-<100		<3-<50		
Furosemid	1550	39	1380	63	1320	51	10	1480	11	1200	43	1060	45	12
Gemfibrozil**	307	15	360	4	74	48	78	353	79	425	2	230	12	46
Glibenklamid	4	94	26	136	16	126	17	18	26	3	50	3	59	-11
Hydroklortiazid	485	120	256	145	768	59	-116	367	-111	653	71	858	67	-31
Hydrokortison	184	64	95	63	<10-<50		>81	134	>81	146	38			>83
Ibuprofen	8550	46	6770	25	42	136	99,7	7650	99,7	4350	24	80	108	98
Ifosfamid	2,9	71	4,0	109	1,5	104		4		2,2	56	0,8	71	
Ipratropium	6,7	139	2,7	126	0,7	116		4		7,5	138	0,8	59	
Isosorbidmononitrat	85	69	83	67	51	77	40	84	40	137	40	48	65	65

* Analyserat med specialanalys av ITM. Medelvärde av två prover. HIN och SIN hopslaget till ett prov vid analysen.

Substans	HIN n=34-40 n=2 för **markerade		SIN n=19-20 n=2 för **markerade		HUT n=86-90 n=2 för **markerade		Henriksdal reduktion	HIN/SIN halt inkl part	Henriksdal reduktion inkl part	BIN n=8-9 n=2 för **markerade		BUT n=8-9 n=2 för **markerade		Bromma reduktion
	MV	% STD	MV	% STD	MV	% STD	%	ng/l	%	MV	% STD	MV	% STD	%
Karbamazepin**	300	27	480	24	373	32	7	412	9	275	28	305	35	-11
Karvedilol**	<3-<5		12	12	3	96	56	30	90	<3-<5		<2-<5		
Ketokonazol	82	99	70	118	8	77	91	159	95	60	113	9	81	85
Ketoprofen	1340	40	1200	41	246	52	81	1280	81	900	40	275	37	69
Klozapin	24	88	78	84	28	29	49	67	59	33	55	24	27	28
Kodein	861	27	798	25	147	49	82	828	82	677	56	372	36	45
Koffein	168000	36	96900	30	372	90	99,9	131000	99,9	86900	71	849	39	99,0
Lansoprazol	<0,6-<6		<0,6-<6		1,1	118				<0,6-<6		1,4	136	
Loratadin	<4-<50		<4-<50		3,7	59				<4-<50		2,7	76	
Losartan	488	33	459	21	204	48	57	500	59	336	38	187	48	44
Metoprolol	825	23	784	24	1161	53	-41	833	-36	897	27	1320	68	-47
Metronidazol	115	100	68	57	49	54	44	87	44	188	39	77	50	59
Mianserin**	8	76	4	0	2	75		10		<1-<10		3	13	
Mirtazapin**	93	18	91	9	59	31	35	105	43	47	6	46	34	2
Mometason	<10-<100		<10-<100		<2-<50					<10-<100		<2-<50		
Naproxen	3160	24	3290	21	476	84	86	3280	86	2100	20	565	46	73
Nelfinavir**	3	87	6	105	3	58		5		<0,5-<5		2	16	
Nitenpyram	<1-<50		<1-<50		<1-<50					<1-<50		<1-<50		
Noretisteron	<8-<250		<8-<250		<3-<30					<8-<250		<3-<30		
Norfloxacin	142	74	71	64	8,4	75	92	309	97	45	65	<3-<50		56
Norgestrel	<10-<250		<10-<250		<6-<50					<10-<250		<6-<50		
Ofloxacin	38	67	20	52	3,7	98	89	100	97	14	61	8,3	124	42
Omeprazol	4,6	81	4,4	77	2,1	71		4		6,0	56	4,9	73	
Oxazepam	338	39	277	41	324	49	-6	314	-3	223	47	190	31	15
Oximetazolin	3	43	3	46	2	47		3		<2-<10		<1-<5		
Oxitetracyklin	<10-<500		<10-<500		<10-<500					<10-<500		<10-<500		
Paracetamol	85200	48	52300	25	220	43	99,9	66800	99,9	49100	59	269	59	99,5
Paroxetin	5,3	50			3,5	52		4		<2-<20		3,4	75	
Prazikvantel	<0,7-<20		<0,7-<20		<0,5-<5					<0,7-<20		<0,5-<5		
Prednisolon	<50-<250		<50-<250		<10-<50					<50-<250		<10-<50		
Propoxifen	32	50	34	36	30	43	11	34	15	22	48	25	64	-14
Propranolol	105	33	84	18	84	39	9	117	28	68	33	84	50	-23
Pyrantel	2,4	82	2,8	55	1,5	76		3		2,2	89	1,3	46	
Raloxifen**	<2-<20		<2-<20		<1-<10			70		<2-<20		<1-<10		
Ramipril	20	75	17	58	19	53	4	20	2	21	69	17	73	18
Ranitidin	381	45	366	24	224	37	40	419	46	232	35	244	55	-5
Risperidon	<0,5-<20		<0,5-<20		1,1	92				<0,5-<20		1,0	77	
Salbutamol (Albuterol)	16	27	17	19	11	28	33			15	32	15	19	-1
Salmeterol	<10-<250		<10-<250		<5-<50					<10-<250		<5-<50		
Sertralin	43	54	31	38	26	59	29	114	78	34	56	21	72	37
Simvastatin	<10-<150		<10-<150		<5-<250					<10-<150		<5-<250		
Sulfametoxazol	269	42	296	40	94	60	67	290	67	117	84	52	54	56
Tamoxifen**	4	53	5	16	2	122		7		<2-<5		3	94	
Terbutalin	21	118	13	69	17	88	-6	16	-6	15	85	18	57	-18
Tetracyklin	395	74	115	86	35	91	85	509	93	45	65	18	80	60
Tioridazin	<1-<30		<1-<30		<1,5-<10					<1-<30		<1,5-<10		
Tramadol	365	28	713	28	571	49	-38	414	-36	382	38	474	50	-24
Trimetoprim	230	44	143	50	100	35	45	194	48	153	42	186	29	-21
Tylosin	<0,5-<30		<0,5-<30		<0,4-<10					<0,5-<30		<0,4-<10		
Warfarin	11	112	6,1	28	8,0	51		8		68	5,1	37		
Xylometazolin	6,5	46	6,0	27	6,8	51		7		39	5,3	52		
Zolpidem	6,7	42	5,6	45	5,1	46		6		31	4,8	55		
Zopiklon	51	56	39	58	66	88	-49	46	-45	40	65	62	56	-54

* Analyserat med specialanalys av ITM. Medelvärde av två prover. HIN och SIN hopslaget till ett prov vid analysen.

E) 46 ämnen som använts till utvärdering av kompletterande reningsprocesser

Amilorid	Ibuprofen	Propranolol
Amlodipin	Isosorbidmononitrat	Ramipril
Atenolol	Karbamazepin	Ranitidin
Atorvastatin	Ketoprofen	Salbutamol
Azitromycin	Klozapin	Sertralin
Cetirizin	Kodein	Sulfametoxazol
Ciprofloxacin	Losartan	Terbutalin
Citalopram	Metoprolol	Tramadol
Cyklofosamid	Metronidazol	Trimetoprim
Diklofenak	Mirtazapin	Zopiklon
Erytromycin	Naproxen	Hydroklortiazid
Felodipin	Ofloxacin	Bendroflumetiazid
Fluoxetin	Oxazepam	Cefuroxim
Furosemid	Paracetamol	Desloratadin
Gemfibrozil	Propoxifen	Warfarin
Glibenklamid		

F) Halter och mängder av läkemedel i rötat avloppsslam samt mängder i inkommande avloppsvatten i Henriksdal

Mängderna i slam är baserade på tre prover vardera och beräknade för 2009. Mängderna i inkommande avlopp till Henriksdal baseras på fyra års analyser av avloppsvatten, men bara två prover av partikelfasen i inkommande vatten.

	Henriksdal Halt i röttslam MV (n=3)	Henriksdal Mängd i röttslam	Henriksdal Mängd i ink. avl.	Henriksdal Andel i slam av ink. avl.	Bromma Halt i röttslam MV (n=3)	Bromma Mängd i röttslam
Amilorid	0,075	1,10	6,5	17	0,16	0,81
Amiodaron	0,017	0,25	1,4	18	0,018	0,10
Amlodipin	0,028	0,41	1,7	25	0,066	0,35
Atenolol	<0,05	<0,73	140	<1	<0,05	<0,26
Atorvastatin	0,010	0,15	4,1	4	0,021	0,11
Azithromycin	0,034	0,49	9,1	5	0,029	0,15
Bendroflumetiazid	<0,001	<0,01	0,9	<2	<0,001	<0,005
Bromhexidin	0,049	0,71	<2,4	>29	0,054	0,28
Bromokryptin	<0,05	<0,73	<4,5		<0,05	<0,26
Budesonid	e.a.	-	<9		e.a.	-
Cefuroxim	<0,05	<0,73	<4,5		<0,05	<0,26
Cetirizin	0,10	1,50	18	8	0,064	0,33
Ciprofloxacin	3,5	51	310	17	3,73	19,45
Citalopram	0,75	11	23	47	0,50	2,61
Cyklofosamid	<0,005	<0,07	0,6	<11	<0,005	<0,03
Desloratadin	0,048	0,70	0,7	100	0,041	0,21
Dextropropoxifen	0,013	0,18	3,1	6	0,013	0,07
Diazepam	<0,002	<0,03	0,4	<8	<0,002	<0,01
Diklofenak	0,059	0,86	35	2	0,075	0,39
Doxycyklin	e.a.	-	>47		e.a.	-
Enalapril	<0,005	<0,07	10,2	<1	<0,005	<0,03
Enrofloxacin	<0,01	<0,15	1,5	<9	<0,01	<0,05
Erytromycin	<0,1	<1,5	24,6	<6	<0,1	<0,52
Estradiol*	0,0014	0,02	0,4	5,6	e.a.	e.a.
Estriol	0,008	0,12	21,5	0,5	<0,005	<0,03
Estron*	0,005	0,07	1,7	3,8	0,020	0,10
Etinylestradiol*	0,0002	0,0029	0,009	32	e.a.	-
Febantel	<0,005	<0,07	<0,1		<0,005	<0,03
Felodipin	0,10	1,4	3,6	39	0,12	0,60
Fentanyl	<0,001	<0,01	<0,2		<0,001	<0,01
Flunitrazepam	<0,005	<0,07	<0,5		<0,005	<0,03
Fluoxetin	0,11	1,5	2,8	54	0,087	0,45
Fluvastatin	<0,005	<0,07	0,6	<11	<0,005	<0,03
Fluvoxamin	<0,005	<0,01	<0,9		<0,005	<0,03
Furosemid	0,053	0,76	130	0,6	0,067	0,35
Gemfibrozil	0,013	0,19	32	0,6	0,034	0,18
Glivenklamid	0,005	0,07	1,7	4,4	<0,005	<0,03
Hydroklortiazid	0,005	0,07	33	0,2	0,014	0,07
Hydrokortison	<0,05	<0,73	12	<6	<0,05	<0,26
Ibuprofen	0,30	4,3	690	0,6	0,31	1,61
Ifosfamid	<0,001	<0,01	0,3	<5	<0,001	<0,005
Ipratropium	<0,001	<0,01	0,4	<4	<0,001	<0,005
Isosorbidmononitrat	<0,01	<0,15	7,5	<2	<0,01	<0,05
Karbamazepin	0,16	2,3	37	6,3	0,15	0,80
Karvediol	0,13	1,8	<2,7	>68	0,12	0,64

* = Analyserad av ITM med specialanalys

	Henriksdal Halt i röt slam MV (n=3)	Henriksdal Mängd i röt slam	Henriksdal Mängd i ink. avl.	Henriksdal Andel i slam av ink. avl.	Bromma Halt i röt slam MV (n=3)	Bromma Mängd i röt slam
Ketokonazol	1,4	21	14	145	1,70	8,86
Ketoprofen	<0,005	<0,07	120	<0,1	0,005	0,03
Klozapin	0,10	1,5	6,1	24	0,11	0,59
Kodein	<0,05	<0,73	75	<1	<0,05	<0,26
Koffein	0,54	7,8	12000	0,1	0,61	3,16
Lansoprazol	e.a.	-	<0,5		e.a.	-
Loratadin	0,014	0,20	<0,9		0,014	0,07
Losartan	0,21	3,0	45	6,8	0,22	1,13
Metoprolol	0,32	4,7	75	6,2	0,30	1,58
Metronidazol	<0,01	<0,15	7,8	<1,9	<0,01	<0,05
Mianserin	0,014	0,20	0,9	23	0,014	0,07
Mirtazapin	0,069	1,0	9,5	11	0,089	0,47
Mometasonfuroat	0,10	1,5	<0,9		<0,1	<0,52
Naproxen	<0,003	<0,04	300	<0,01	0,007	0,04
Nelfinavir	0,011	0,16	0,4	39	0,013	0,07
Nitenpyram	<0,01	<0,15	<1,4		<0,01	<0,05
Noretisteron	<0,05	<0,73	<7		<0,05	<0,26
Norfloxacina	0,45	6,5	28	23	0,30	1,55
Norgestrel	<0,05	<0,73	<9		<0,05	<0,26
Ofloxacin	0,23	3,3	9,0	36	0,20	1,02
Omeprazol	e.a.	-	0,4		e.a.	-
Oxazepam	0,023	0,33	28	1,2	0,017	0,09
Oxitetracyklin	e.a.	-	<4,5		e.a.	-
Oxymetazolin	<0,001	<0,01	0,3	<6	<0,001	<0,005
Paracetamol	<0,5	<7,3	6000	0,1	<0,5	<2,6
Paroxetin	0,036	0,51	0,3	150	0,037	0,19
Prazikvantel	<0,001	<0,01	<0,5		<0,001	<0,005
Prednisolon	<0,05	<0,73	<9,0		<0,05	<0,26
Propranolol	0,15	2,2	11	21	0,15	0,80
Pyrantel	<0,01	<0,15	0,2	<31	<0,005	<0,03
Raloxifen	0,27	3,9	<6,3	>61	0,22	1,13
Ramipril	<0,01	<0,15	1,8	<4	<0,005	<0,03
Ranitidin	0,075	1,1	38	2,9	0,046	0,24
Risperidon	<0,01	<0,15	<0,5		<0,005	<0,03
Salbutamol (Albuterol)	e.a.	-	1,5		e.a.	-
Salmeterol	<0,05	<0,73	<0,5		<0,05	<0,26
Sertralin	0,61	8,8	10	86	0,53	2,76
Simvastatin	<0,05	<0,73	<0,9		<0,05	<0,26
Sulfametoxazol	<0,001	<0,01	26	<0,1	<0,001	<0,005
Tamoxifen	0,021	0,30	0,6	48	0,031	0,16
Terbutalin	<0,05	<0,73	1,4	<50	<0,05	<0,26
Tetracyklin	2,7	40	46	86	2,43	12,68
Tioridazin	0,006	0,09	<0,45	>19	0,028	0,15
Tramadol	0,012	0,18	37	0,5	0,010	0,05
Trimetoprim	<0,002	<0,03	17	<0,2	0,002	0,01
Tylosin	<0,001	<0,01	<0,1		<0,001	<0,005
Warfarin	<0,005	<0,07	0,7	<10	<0,005	<0,03
Xylometazolin	0,003	0,04	0,7	6,6	0,003	0,016
Zolpidem	0,010	0,15	0,5	27	0,008	0,04
Zopiklon	<0,005	<0,07	4,1	<2	<0,005	<0,03

* = Analyserad av ITM med specialanalys

G) Halter (ng/L) av läkemedel i en gradient från Stockholms innerstad ut i skärgården. Ämnen som inte är detekterade i något prov är inte medtagna i tabellen. U.d.= under detektionsgränsen

Substans	Centralbron	Blockhus- udden	Halkak- sundet	Koviks- udde	Oxdjupet	Nyvarp	NV Eknö
Amilorid	u.d.	2,1	0,6	0,5	0,6	0,6	u.d.
Atenolol	0,7	30	11	17	13	8,9	1,2
Cetirizin	1,2	10	3,1	6,4	3,6	1,9	0,3
Ciprofloxacin	u.d.	1,4	0,9	0,8	0,9	u.d.	3,2
Citalopram	0,5	8,7	3,3	4,0	3,0	1,9	0,6
Cyklofosamid	u.d.	0,3	u.d.	0,1	u.d.	u.d.	u.d.
Dextropropoxifen	0,1	1,6	0,5	0,7	0,5	0,2	u.d.
Diazepam	u.d.	0,2	0,1	u.d.	0,1	0,1	0,1
Diklofenak	0,2	8,5	3,5	2,0	1,1	0,6	0,1
Erytromycin	0,4	7,5	2,3	3,3	1,8	1,0	u.d.
Estron	0,2	1,1	0,2	0,6	0,3	0,1	0,1
Fentanyl	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	u.d.
Furosemid	1,1	53	21	8,5	6,0	3,5	1,3
Glibenklamid	u.d.	0,1	0,04	0,02	u.d.	u.d.	u.d.
Hydroklortiazid	0,7	24	11	8,2	5,5	3,3	u.d.
Ibuprofen	2,0	4,0	0,8	1,9	1,3	0,9	1,7
Ketoprofen	2,0	3,5	3,4	0,9	3,2	0,7	1,3
Klosapin	u.d.	0,7	u.d.	0,3	0,3	0,3	u.d.
Kodein	u.d.	6,6	1,7	3,4	2,5	1,6	0,5
Losartan	0,4	4,5	1,4	1,9	1,2	0,5	u.d.
Metoprolol	2,3	37	14	17	12	5,7	0,9
Metronidazol	u.d.	1,3	0,3	0,6	0,5	0,3	u.d.
Naproxen	1,0	12	3,1	4,9	3,2	1,7	0,2
Ofloxacin	u.d.	1,2	u.d.	u.d.	0,3	u.d.	0,8
Oxazepam	1,9	15	5,0	7,1	5,3	3,0	u.d.
Paracetamol	2,9	6,6	u.d.	3,2	2,8	u.d.	u.d.
Propranolol	0,1	4,4	1,5	1,6	0,9	0,6	0,3
Pyrantel	u.d.	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
Ramipril	u.d.	0,3	0,1	0,2	0,1	u.d.	u.d.
Ranitidin	u.d.	8,9	1,7	2,1	1,2	0,6	0,2
Risperidone	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,4	0,3
Salbutamol (Albuterol)	0,1	0,4	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
Sulfametoxazol	0,4	9,8	4,4	5,0	3,7	3,0	2,7
Terbutalin	u.d.	0,5	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.
Tramadol	4,4	25	8,9	14	12	7,0	1,1
Trimetoprim	0,5	4,1	1,0	2,0	1,5	0,8	0,2
Warfarin	u.d.	0,3	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.	u.d.
Xylometazoline	u.d.	0,3	0,2	0,3	0,3	u.d.	u.d.



Detta projekt är finansierat genom medel från Stockholms stads miljömiljard. Miljömiljarden är Stockholms stads satsning för att minska miljöskulden och möjliggöra stora satsning som inte rymms i ordinarie budget.



Stockholm Vatten AB, 106 36 Stockholm
Telefon 08-522 120 00 Telefax 08-522 120 02
stockholmvatten@stockholmvatten.se
www.stockholmvatten.se
Besöksadress: Torsgatan 26
Ingår i koncernen Stockholms Stadshus AB

ISBN 978-91-633-6642-0 | URN:NBN:se-2010-16