

Nitrifikationshämning i tvätteriavloppsvatten



Sara Johansson & Helena Parment

Vattenförsörjnings- och Avloppsteknik
Institutionen för kemiteknik, LTH
Examensarbete 2014

Nitrifikationshämning i tvätteravloppsvatten

av

Sara Johansson och Helena Parment

Exjobb nr : 2014-06

Vattenförsörjning- och avloppsteknik
Institutionen för kemiteknik
Lunds Universitet

Juni 2014

Handledare: **Docent Karin Jönsson**

Biträdande handledare: **Tekn. Dr. Maria Jonstrup, Sweco**

Examinator: **Professor Jes la Cour Jansen**

Bild på framsida: Tvätterianläggning. Publicerad med tillstånd av Berendsen Textil Service AB.

Postal address

P.O. Box 124
SE-221 00 Lund, Sweden

Web address

www.vateknik.lth.se

Visiting address

Getingevägen 60

Telephone

+46 46-222 82 85

+46 46-222 00 00

Telefax

+46 46-222 45 26

Förord

Denna rapport är resultatet av vårt examensarbete som genomförts under vårterminen 2014 och avslutar våra studier på civilingenjörsprogrammet i Ekosystemteknik vid Lunds Tekniska Högskola (LTH). Examensarbetet har genomförts vid Vattenförsörjnings- och Avloppsteknik vid institutionen för Kemiteknik på LTH i samarbete med Sweco Environment i Malmö och Berendsen Textil AB.

Vi vill först och främst tacka våra handledare. Tack Karin Jönsson för att ha bidragit med stor entusiasm och kunskap kring projektet, värdefulla kommentarer gällande arbetets utformning, samt för din hjälp under våra delvis kritiska laborationstillfällen. Tack Maria Jonstrup för att du med engagemang tog oss an som exjobbare, vi har verkligen uppskattat din tillgänglighet och positiva anda under projektets gång. Vi är mycket nöjda med att blivit handledda av två så inspirerande personligheter.

Vi skulle också vilja tacka gästprofessor Zaiton Abdul Majid, som med entusiasm hjälpt oss designa och genomföra laborationerna med aktivt kol.

Vidare vill vi passa på att tacka Gertrud Persson för all hjälp i labbet och för att skapa en trevlig och välkomnande stämning på institutionen.

Vi vill också tacka personalen på Berendsens anläggningar som ställt upp och skickat vatten- och tvättkemikalieprover, samt bidragit med värdefull information.

Sara Johansson & Helena Parment

Lund, Juni 2014

Summary

The leakage of nutrients into seas and lakes is still a huge problem and at the time of writing it don't seem possible to reach the environmental goal "No eutrophication" until 2020 set up by the Swedish government (Swedish Environment Protection Agency, 2014). Nitrogen is an important nutrient and is thought to be the primary cause of eutrophication in our seas. Important sources are leakage from farmland or emissions from waste water treatment plants and industries.

Today most households in urban areas in the southern part of Sweden are connected to municipal waste water treatment plants where biological nitrogen removal is used in order to remove nitrogen from the waste water. This biological process is usually based on nitrification and subsequent denitrification processes, in which microorganisms convert the incoming nitrogen into nitrogen gas. In the nitrification process ammonia oxidising bacteria convert the incoming ammonia into nitrite, which is then converted into nitrate by nitrite oxidising bacteria. Nitrifying bacteria are very sensitive and the nitrification process can be inhibited by for example contaminants in the waste water. In this case the nitrogen removal can be impaired and the municipality therefore usually have requirements governing nitrification inhibition.

Berendsen Textile Service AB runs industrial laundries and provide service solutions, leasing, sourcing, cleaning and maintaining textiles for healthcare sector, hotels and industries. The laundry can contain contaminants that end up in the waste water, which is why the waste water usually is treated internally before it is released to the municipal waste water treatment plant. A Berendsen facility in Fristad have problem with to high levels of nitrification inhibition, exceeding the municipal requirements. The facility therefore need to identify which substances that are causing the inhibition and take action in order to reduce the inhibition.

This study focus on what substances that can be causing this high nitrification inhibition in Fristad and how it can be reduced. Since high levels of surfactants and zinc has been measured in the waste water a literature study was made in order to investigate their potential contribution. For the metal concentrations a comparison was made between the levels in Fristad and other facilities. Laboratory experiments with the screening method was performed in order to investigate how internal treatment and also the different detergents used are affecting the nitrification inhibition. In order to evaluate the treatment method a comparison between Fristad where chemical treatment is used and Helsingborg where biological treatment is used. Experiment with activated carbon was also performed in order to investigate if this method could reduce inhibitory substances in the waste water.

When analysing the data of metal concentrations in outgoing water from the different facilities, it became clear that the water from Fristad in general has lower concentrations. At the same time analysis showed that the levels of zinc has decreased over time while the nitrification inhibition has continued to be high. As the facilities with higher metal concentrations don't seem to have a problem with nitrification inhibition according to this study, is this an indication on that it is not the metals that are the greatest contributor to nitrification inhibition in Fristad.

Experiments verify that the waste water from Fristad is inhibiting. For the water originating from Helsingborg no inhibition was observed neither in the influent or the effluent. This

makes it hard to draw any conclusions concerning the effect of biological treatment on nitrification inhibitory substances, compared to a chemical treatment.

Among the four tested laundry chemicals the bleaching agent was the most inhibiting to nitrification. It doesn't contain surfactants but has antibacterial properties and is used as a disinfectant when washing mops. It also became clear that the facility in Fristad is the only one using this bleaching agent. A recommendation is that the dosage of the bleaching agent is evaluated or possibly an exchange of this bleaching agent is needed.

Among the other chemicals, containing surfactants, it was two, *Turbo Emulsion* and *Plus*, showing inhibitory effects at the two highest tested concentrations. When testing *Triplex Emulsion* a second time at even higher concentrations it only reached a certain level of inhibition. The results concerning *Triplex Plus* give an indication on that it could be inhibitory but the chemical needs to be tested in higher concentrations to draw any further conclusions. However, none of these chemicals are inhibiting at surfactant concentrations around 20 mg/l, which are assumed to occur in nitrification inhibition test.

Activated carbon was shown to effectively remove the nitrification inhibiting substances and could therefore be a possible method to deal with the problems in Fristad. However, implementing a new treatment step can be expensive and first of all it is recommended to investigate other possibilities to reduce the nitrification inhibiting substances in the incoming water.

Sammanfattning

Tillförseln av gödande ämnen till hav och vattendrag är ett omfattande problem och i skrivande stund verkar det inte möjligt att nå det svenska uppsatta miljömålet "Ingen övergödning" fram till år 2020 (Naturvårdsverket, 2014). Kväve som är ett viktigt näringsämne anses vara den främsta orsaken till övergödningen av våra hav. Viktiga källor till kväve är läckage från jordbruk eller utsläpp från avloppsreningsverk och industrier.

De allra flesta hushåll i tätort samt många industrier är idag anslutna till kommunala avloppsreningsverk där biologisk rening utnyttjas för att avskilja kväve från avloppsvattnet. Kväveavskiljning sker i princip alltid genom nitrifikations- och denitrifikationsprocesser, där mikroorganismer omvandlar de ingående kvävekomponenterna i avloppet till kvävgas. I nitrifikationsprocessen omvandlar ammoniumoxiderande bakterier det ingående ammoniumet till nitrit, som sedan omvandlas vidare till nitrat av nitritoxiderande bakterier. Nitrifikationsbakterier är mycket känsliga och processen kan hämmas av störningar i form av exempelvis föroreningar i avloppsvattnet. Detta medför i så fall att kväveavskiljningen på reningsverket försämras och kommunen kan därför ställa krav på att anslutna verksamheters avloppsvatten inte får vara alltför nitrifikationshämmande.

Berendsen Textil Service AB hyr bland annat mattor och arbetskläder till sektorer inom vård och omsorg, livsmedelsindustri, hotell och industri, och återtar sedan textilerna för tvättbehandling. Tvättgodset som då tas emot kan föra med sig föroreningar som frigörs och hamnar i processavloppsvattnet, varför avloppsvattnet behandlas vid intern reningsanläggning på flertalet anläggningar innan det släpps vidare till det kommunala reningsverket. Berendsens anläggning i Fristad har under flera år haft problem med nitrifikationshämmning i sitt avloppsvatten och kommunens satta krav överskrids i nuläget. Anläggningen behöver därmed identifiera vilka ämnen som ger upphov till hämningen och vidta åtgärder för att komma till rätta med denna.

I detta arbete undersöktes vilka ämnen i avloppsvattnet som skulle kunna ge upphov till denna höga nitrifikationshämmning och hur den kan åtgärdas. Då höga halter av tensider och zink förekommit i utgående vatten gjordes en fördjupad litterastudie för att utreda deras potentiella effekt. För metallhalterna, och då främst zinkhalterna, gjordes en jämförelse mellan anläggningen i Fristad och andra anläggningar. Laborationsförsök med screeningmetoden utfördes för att utreda hur val av reningsmetod, samt vilken påverkan de använda tvättkemikalierna har på nitrifikationshämmningen. För att utvärdera reningsmetoden görs en jämförelse mellan Fristad, där kemisk rening används och Helsingborg där biologisk rening används. Det utfördes också försök med aktivt kol för att undersöka om behandling med aktivt kol skulle kunna fungera som reningsmetod.

Vid metalldataanalys från utgående vatten i reningsanläggningarna framkom det att Fristads vatten genomgående har lägre koncentrationer än andra studerade anläggningar. Samtidig har zinknivåerna sänkts över tid medan nitrifikationshämmningen fortsatt ligga högt. Då de jämförande anläggningarna med högre metallhalter inte har något problem med nitrifikationshämmning enligt de försök som gjorts, tyder detta på att det inte är metallhalterna som är den största bidragande faktorn till nitrifikationshämmningen i Fristads vatten.

Labbskaleförsöken verifierade att Fristads avloppsvatten var hämmande. För avloppsvatten från Helsingborg kunde däremot ingen hämning ses vare sig i in- eller utgående vatten till

reningsanläggningen, varför inga slutsatser kan dras om vilken effekt biologiskt reningssteg har på nitrifikationshämmande substanser jämfört med ett kemiskt reningssteg.

Av de fyra tvättkemikalier som testades i laboratorieförsöken utmärkte sig blekmedlet som mycket hämmande. Detta innehåller inte några tensider, utan är antibakteriellt och används som desinfektionsmedel vid framför allt mopptvätt. Det framkom också att Fristad är den enda anläggningen som använder sig av just det blekmedlet. Därmed föreslås det att förbrukningen av blekmedlet ses över för att se om den skulle kunna minskas eller möjligen ersättas med annan kemikalie.

Bland de andra tvättkemikalierna innehållandes tensider var det två som uppvisade tendens till hämning vid de första koncentrationerna. *Triplex Emulsion* visade sig vara hämmande, men bara upp till en viss gräns. Resultaten för *Triplex Plus* ger en indikation om att detta skulle kunna vara hämmande och skulle behöva testas i högre koncentrationer för att definitiva slutsatser ska kunna dras. Ingen av dessa visade dock på hämning vid den tensidkoncentration om 20 mg/l tensid, som förväntas förekomma i ett nitrifikationstest.

Aktivt kol visades i laboratorieförsöken fungera väl för reducering av nitrifikationshämmande ämnen, och skulle därmed kunna vara en möjlig metod för att komma till rätta med problemen i Fristad. Att införa ytterligare ett reningssteg för avloppsvattnet är emellertid kostsamt och därför bör man i första hand se till andra åtgärder som kan minska nitrifikationshämmande substanser i vattnet.

Förkortningar

AE	Alkoholetoxilat
ABVA	Allmänna bestämmelser för vatten och avlopp
Al₂(SO₄)₃	Aluminiumsulfat
AOB	Ammoniumoxiderande bakterier
ARV	Avloppsreningsverk
AUR	Ammonium uptake rate (ammoniumupptagningshastighet)
BOD	Biochemical oxygen demand (biokemisk syreförbrukning)
COD	Chemical oxygen demand (kemisk syreförbrukning)
EC₅₀	Half maximal effective concentration
FeCl₃	Järn(III)klorid
IC₅₀	Half maximal inhibitory concentration
LC₅₀	Half maximal lethal concentration
NGR	Nitrate/nitrite generation rate
NOB	Nitritoxiderande bakterier
OUR	Oxygen uptake rate (syreupptagningshastighet)
SS	Suspended solids (suspenderad substans)
VSS	Volatile suspended solids (glödgningsförlust)
WWTP	Waste water treatment plant

Innehållsförteckning

1	Inledning.....	1
1.1	Syfte.....	2
1.2	Utförande.....	2
2	Litteratursammanställning.....	3
2.1	Tvätterier.....	3
2.2	Reningsmetoder för avloppsvatten.....	5
2.3	Nitrifikationshämning.....	7
2.4	Tensider.....	10
2.5	Metaller.....	15
3	Berendsen Textil Service AB.....	19
3.1	Tvättgods och reningsmetod vid de olika anläggningarna.....	19
3.2	Berendsen Fristad.....	19
3.3	Berendsen Helsingborg.....	22
3.4	Nitrifikationshämning.....	23
3.5	Tvättkemikalier.....	24
3.6	Vattenanvändning.....	26
3.7	Tillstånd och utsläppsvillkor rörande nitrifikationshämning och zink.....	26
4	Material och metod.....	29
4.1	Screeningmetoden.....	29
4.2	Analys av COD-, nitrit-, nitrat- och ammoniumhalt.....	32
4.3	Suspenderad substans (SS) och glödningsförlust (VSS).....	33
4.4	Aktivt kol.....	34
5	Resultat.....	35
5.1	Dataanalys metallhalter.....	35
5.2	Screeningförsöken.....	37
6	Diskussion.....	43
6.1	Avloppsvatten i Fristad och Helsingborg.....	43
6.2	Metaller.....	43
6.3	Tvättkemikalierna.....	44
6.4	Aktivt kol.....	48
6.5	Osäkerhetsanalys och databehandling.....	49
7	Slutsatser.....	53
8	Rekommendationer.....	55
9	Förslag till framtida studier/arbete.....	57
10	Referenser.....	59

BILAGA I - Screening Method for Determination of Inhibition of Nitrification of Activated Sludge.....	63
BILAGA II - Tensid- och tvättkemikaliekoncentrationer till screeningförsök.....	73
BILAGA III - Screeningmetoden Försök 1	75
BILAGA IV- Screeningmetoden Försök 2	81
BILAGA V - Metallhalter i utgående vatten	85
BILAGA VI - Riskbedömning.....	87
BILAGA VII - Artikel	95

1 Inledning

Tillförseln av gödande ämnen till hav och vattendrag är fortfarande ett omfattande problem i Sverige. Trots att utvecklingen går i positiv riktning anses det i nuläget inte möjligt att nå det uppsatta miljömålet "Ingen övergödning" fram till år 2020. De områden med störst påverkan av övergödning är förutom Östersjön och kuster till Skagerak och Kattegatt, också vattenområden i södra Sveriges jordbrukslandskap. Kväve som är ett viktigt näringsämne anses vara den främsta orsaken till övergödningen av våra hav. Utsläpp till miljön sker exempelvis via luft i form av kväveoxider från biltrafik, sjöfart eller olika kraftverk. Andra källor till kväve är läckage från jordbruk eller utsläpp från avloppsreningsverk och industrier.

Många hushåll i tätort samt många industrier är idag anslutna till kommunala avloppsreningsverk, där biologisk kväverening utnyttjas för att avskilja kväve och undvika utsläpp till miljön. I denna process omvandlar mikroorganismer ingående kvävehalter i form av ammonium till nitrit och nitrat och sedan vidare till kvävgas, genom processer kallade nitrifikation respektive denitrifikation. Avloppsvatten från anslutna anläggningar som innehåller föroreningar kan störa organismerna i reningsverken och därmed även kväveavskiljningen. De bakterier som utför nitrifikationen har visat sig vara extra känsliga och för att skydda sig mot störningar kan kommunen ställa krav om att anslutna verksamheters avloppsvatten inte får vara allt för nitrifikationshämmande. Även ur ett större perspektiv kan nitrifikationshämmande ämnen sannolikt ha negativ inverkan på miljön, om de passerar avloppsreningsverken och når naturliga vattendrag.

Berendsen Textil Service AB är ett rikstäckande företag som erbjuder hyr- och tvättlösningar av textilier till flera olika branscher. Bland annat mattor och arbetskläder hyrs ut till sektorer inom vård och omsorg, livsmedelsindustrier, verkstäder, hotell och industrier, för att sen återtas för tvättbehandling. Tvättgodset som då tas emot kan föra med sig föroreningar som frigörs och hamnar i processavloppsvattnet, varför avloppsvattnet behandlas vid intern reningsanläggning innan det släpps vidare till det kommunala reningsverket.

I detta examensarbete studeras ett av Berendsens tvätterier beläget i Fristad, vars avloppsvatten överstiger de kommunalt ställda kraven gällande nitrifikationshämning. Anläggningen behöver därmed identifiera vilka ämnen som ger upphov till hämningen och vidta åtgärder för att komma till rätta med denna. Efter provtagning på avloppsvattnet i Fristad har det framkommit att zink och tensider förekommer i höga halter i utgående avloppsvatten, och som utgångspunkt misstänks en kombinerad effekt vara den huvudsakliga orsaken till nitrifikationshämningen. Zinken kommer framför allt med tvättgodset, medan tensiderna förekommer som aktiv substans i de tvättkemikalier som används på tvätteriet. De tensider som återfinns i tvättkemikalierna är av typen nonjoniska alkoholetoxilater. Man använder också ett blekmedel som verkar antibakteriellt och därmed också skulle kunna verka hämmande.

Vid anläggningen i Fristad används kemisk fällning som intern reningsmetod, medan man vid andra anläggningar exempelvis i Helsingborg använder sig av biologisk rening. Det finns en anledning att tro att ett biologiskt reningssteg kan vara mer effektivt för rening av tensider, då dessa anges som lätt nedbrytbara. Samtidigt är det kemiska reningssteget mer effektivt för rening av metaller. Sammantaget är det därför också intressant att dels klargöra om det interna reningssteget har någon inverkan på nitrifikationshämningen i Fristad, och dels att utreda hur

denna reningsmetod står sig jämfört med biologisk intern rening när det kommer till reduktion av nitrifikationshämmande ämnen.

1.1 Syfte

Syftet med detta examensarbete är att utreda vilka ämnen som bidrar till den uppmätta nitrifikationshämningen i Fristads avloppsvatten och vilka åtgärder som kan vidtas för att sänka denna. Följande punkter kommer att behandlas:

- Undersöka om tvättkemikalierna som används i Fristad och de uppmätta halterna av zink verkar inhiberande på nitrifikationen.
- Undersöka om intern biologisk rening har bättre effekt än intern kemisk rening för att minska nitrifikationshämning.
- Undersöka om behandling med aktivt kol kan minska nitrifikationshämningen i avloppsvattnet från Fristad.
- Föreslå åtgärder som kan bidra till en reducering nitrifikationshämning i utgående avloppsvatten från Fristad baserat på en utvärdering av ovanstående resultat.

1.2 Utförande

För att uppfylla syftet genomfördes tre olika delmoment; en litteraturstudie, laborativa undersökningar och en analysdel.

I litteraturdelen ges en introduktion till olika ämnesområden som är relevanta för arbetet. Denna del inleds med en generell beskrivning av tvätterianläggningar, tvätterivatten och reningsmetoder som kan användas internt på anläggningarna. Även biologisk kväverening som i stor utsträckning utnyttjas på kommunala avloppsreningsverk går igenom. Vidare förklaras nitrifikationsprocessen och hur denna kan hämmas mer ingående. Sist behandlas zink och tensider och deras potentiella påverkan på nitrifikationen.

I de laborativa momenten utfördes olika försök för att testa nitrifikationshämning med den så kallade screeningmetoden. De tvättkemikalier som används i Fristad undersöks för nitrifikationshämning vid olika koncentrationer. Vidare analyserades in- och utgående avloppsvattnet från reningsanläggningen i Fristad för hämning och även vatten från ytterligare en anläggning, belägen i Helsingborg analyserades på samma sätt. Försök med aktivt kol innefattade två olika koncentrationer av aktivt kol som tillsattes med avloppsvatten från Fristad. Efter försöket testades de behandlade vattnen för nitrifikationshämning och resultaten jämfördes med resultaten för obehandlat vatten.

Det ingick även en analysdel i arbetet där tre andra anläggningar belägna i Helsingborg, Luleå och Örebro, användes som jämförande exempel gällande typ och dosering av tvättkemikalier, samt metallhalter i utgående vatten. Även jämförelser kring vilka tvättkemikalier som används och hur de doseras utfördes.

2 Litteratursammanställning

I litteraturdelen presenteras en introduktion till tvätterier i stort, samt hur tvättkemikalier är uppbyggda och hur tvätteravloppsvattnen ser ut. Därefter beskrivs olika reningsmetoder som kan användas vid rening av avloppsvatten och som är relevanta i denna studie. Slutligen beskrivs nitrifikationsprocessen mer ingående och potentiella orsaker till hämning klargörs.

2.1 Tvätterier

Tvätterier klassas enligt svensk miljölagstiftningen som miljöfarlig verksamhet och måste därmed följa bestämmelser i miljöbalken. Detta har sin grund i att tvätterianläggningar generellt ger upphov till olika typer av miljöpåverkan. Utsläpp till luft och avloppsnät i form av tungmetaller och lösningsmedel är några exempel. Tvätterivattens karaktär och anläggningens utsläpp beror på vilka tvättkemikalier som används och vilken typ av tvättgods som hanteras.

2.1.1 Tvättkemikalier

Tvättmedel består av en rad olika kemikalier. Tensider och avhärdare ingår ofta men även andra tillsatser som syra, alkali, lösningsmedel, konserveringsmedel, blekmedel, parfym, färgämnen och antibakteriella medel kan förekomma.

Tensider är den viktiga beståndsdel i tvättkemikalier som löser smuts. Det finns en rad olika typer av tensider och idag finns lagkrav i Sverige på att dessa måste vara lätt biologiskt nedbrytbara. De som ingår i miljömärkta tvättmedel måste dessutom vara lätt nedbrytbara under syrefria förhållanden, så att de även bryts ner i slambehandlingen som ofta är anaerob. Nedbrytbarhet av det organiska innehållet är en viktig förutsättning för att produkten ska anses vara miljövänlig, då långsiktiga miljömässiga effekter kan undvikas. Avhärdare används för att sänka vattnets hårdhet genom att komplexbinda kalcium- och magnesiumjoner. Historiskt har fosfater använts, men då de bidrar till övergödning och syrebrist i sjöar och hav, är de numera reglerade. Tvättmedel får högst innehålla 0,2 % fosfater och för maskindiskmedel är gränsen 0,5 % (Stockholm Vatten, 2012). Avhärdare som generellt används idag i pulvertvättmedel är zeoliter och polyakrylater. Zeoliterna är helt ofarliga då de är naturliga lermineraller. Dessa behöver ofta kompletteras med ytterligare en komplexbildare såsom polyakrylater, vilka är polymeriserade organiska syror. Andra exempel på avhärdare är citrat och tartrat som är organiska lättnedbrytbara föreningar. De kan användas i alla olika typer av tvättmedel men då deras komplexbindande egenskaper är begränsade krävs generellt högre halt av tensider som kompensation, jämfört med andra avhärdare. Andra organiska avhärdare är EDTA, NTA och fosfonater.

Syra och alkali har i rimliga koncentrationer ingen negativ effekt på miljön. Inte heller lösningsmedlen har någon större inverkan då de generellt består av alkoholer. I flytande tvättmedel ingår alltid vatten och då måste ofta en liten mängd konserveringsmedel tillsättas, vilka kan vara mer eller mindre toxiska. Även färgämnen och parfym tillsätts ibland i små mängder. Blekmedel bestående av perkarbonater ingår ibland. Antibakteriella substanser är toxiska för bakterier och kan således ofta påverka såväl vattenlevande organismer som mikroorganismer i reningsverken.

Tvätt- och rengöringsmedel utgör en betydande kemikaliekälla för våra avloppsreningsverk. Sammansättningen av tvättmedlen har förändrats mycket de senaste årtiondena, på grund av

en pågående miljödebatt och introduktion av olika miljömärkta medel. Tidigare tvättmedel innehöll mycket fyllnadsmedel, vilka idag har blivit ersatta av mer effektiva kompaktmedel. Tensiderna som används idag är mer lättnedbrytbara och mindre toxiska samtidigt som övergödande fosfater har ersatts med zeoliter/polykarboxylater eller citrater som avhärtningsmedel.

I en studie av Svenska Vatten och Avloppsverksföreningen (1995) jämförs moderna tvättmedel med äldre för att se om de förstnämnda är bättre ur miljösynpunkt. Resultaten visade att tvättmedel med fosfatbaserade avhärtnare innehåller minst organiskt material och därmed ger upphov till minst syreförbrukning. Tvättmedel med zeoliter/polykarboxylater samt flytande tvättmedel utan fosfater med högt tensidinnehåll ger upphov till betydligt högre halter organiskt material och resulterande i 3 respektive 6 gånger så hög syreförbrukning (mätt som BOD). Generellt sett följer även resultaten för toxicitet (mätt med Microtox-metoden) halten av organiskt material, och de flytande tvättmedlen med de högsta tensidhalterna ger upphov till de mest toxiska tvättvattnen. Resultaten visar dock att de miljömärkta tvättmedlen med zeoliter/polykarboxylater ändå bryts ner och de uppvisar ingen eller liten toxisk effekt efter 14 dagar. Nackdelarna med de fosfatbaserade tvättmedlen är att det krävs stora mängder fällningskemikalier då kemisk rening används för att rena bort fosfat i avloppsreningsverken. Kvarstår gör också det faktum att fosfor bidrar till övergödning av sjöar och hav och är en ändlig resurs. För att undersöka om tvättvattnen har någon inverkan på kvävereningen i reningsverken testades dessa för nitrifikationshämning med hjälp av screeningmetoden. Några generella slutsatser kunde inte dras då stora variationer förekom i resultaten. De miljömärkta tvättmedlen tycktes inte utgöra ett större hot mot nitrifikationen även om författarna underströk osäkerheterna och vikten av att fortsätta utredningen om nitrifikationshämmande kemikalier (Svenska Vatten och Avloppsverksföreningen, 1995).

2.1.2 Avloppsvatten från tvätterier

Avloppsvatten från tvätterier skiljer sig oftast från hushållsavloppsvatten då det kan vara mer ensidigt och domineras av vissa organiska föreningar. Tvätterivattens karaktär beror bland annat på vilka tvättkemikalier som används och vilken typ av tvättgods som hanteras. Det kan exempelvis förekomma förhöjda halter av flamskyddsmedel, nonylfenoletoxilater, bekämpningsmedel, metaller, olja och fetter i varierande grad. Tvätterivatten innehåller generellt även högre halter av BOD och COD (Svenskt Vatten, 2009). Ofta ligger pH i tvätterivatten högt eftersom alkaliska tvättmedel används i stor utsträckning. Förhöjda halter av metaller kan dels bero på tvättgodset, men även komma ifrån korrosion av maskiner och rörledningar. Detta bidrar till att tvätterivatten kan vara toxiskt och nitrifikationshämmande. Essentiella ämnen såsom fosfor och kväve återfinns ofta i låga halter vilket ytterligare kan försvåra biologisk reningen av tvätterivatten eftersom mikroorganismer behöver dem för tillväxt.

2.1.3 Krav och tillstånd från kommunen

För att få bedriva tvätteriverksamhet måste detta anmälas till kommunen och verksamheten kan komma att få vissa krav på sig, reglerade i tillstånd, för att undvika miljöpåverkan. När det gäller anslutning av miljöfarlig verksamhet till det kommunala avloppsreningsnätet är det upp till VA-huvudmannen att göra en individuell bedömning av processvattnets karaktär. Eftersom reningsverk är designade att ta emot hushållsspillvatten och inte industrivatten är det viktigt att avvikande ämnen som inte når reningsverken stör processerna. Ofta avtalar VA-huvudmannen om särskilda villkor för vatten som avviker från innehållet i hushållsspillvatten. Exempel på sådana krav kan vara intern rening innan vattnet släpps till avloppsreningsverket.

Generellt är det de samlade mängderna från en rad olika anslutna verksamheter som ger upphov till att halterna av miljöskadliga ämnen blir för höga och ger upphov till toxisk effekt på de kommunala avloppsreningsverket. Därför är det av stor vikt att föroreningar reduceras från processvatten i största möjliga mån, innan det släpps från anläggningen till avloppsvattnätet. Det faktum att ämnen späds ut längs vägen ändrar inte den totala mängd som når avloppsreningsverken och utspädningen bör därmed inte beaktas när det gäller bedömning av påverkan från nitrifikationshämmande ämnen (Svenskt Vatten, 2009).

Generellt ställs krav kring parametrar som kan vara skadliga för ledningsnätet eller påverka reningsprocesserna, slammet eller recipienten. De förstnämnda värdena gällande ämnen som påverkar ledningsnätet bör inte överskridas ens under kort tid. Vad gäller de övriga ska dessa ses som varningsvärden (se tabell 2.1) och om de överskrids ställs ofta krav på intern rening. Det är upp till VA-huvudmannen att sätta varningsvärden för nitrifikationshämmning (Svenskt Vatten, 2009).

Tabell 2.1 Svenskt Vattens rekommendationer angående parametrar som kan påverka reningsprocesserna, slammet eller recipienten. Om dessa överskrids medförs det vanligen krav på interna reningsåtgärder (Svenskt Vatten, 2009).

Parameter	Varningsvärde
Bly, Pb	0,05 mg/l
Kadmium, Cd	Bör inte förekomma
Koppar, Cu	0,2 mg/l
Krom total, Cr	0,05 mg/l
Kvicksilver, Hg	Bör inte förekomma
Nickel, Ni	0,05 mg/l
Silver, Ag	0,05 mg/l
Zink, Zn	0,2 mg/
Miljöfarliga organiska ämnen	Bör inte före komma
Cyanid total, CN	0,5 mg/l
Oljeindex	5–50 mg/l
Nitrifikationshämmning vid inblandning av 20 % processavloppsvatten	20 % hämning
Nitrifikationshämmning vid inblandning av 40 % processavloppsvatten	50 % hämning

2.2 Reningsmetoder för avloppsvatten

Det finns många olika typer av reningsmetoder för att rena industriellt avloppsvatten. Beroende på vilka föroreningar som förekommer i vattnet och på hur höga koncentrationerna av dem är, kan olika metoder vara lämpliga. Vanligt förekommande är bland andra mekanisk rening, kemisk rening, biologisk rening, membranfiltrering eller adsorption med aktivt kol (Kemira, 2003). I detta stycke beskrivs de typer av reningsmetoder som är aktuella för examensarbetet. Kemisk och biologisk rening introduceras då båda dessa förekommer internt på de studerade tvätterianläggningarna. Biologisk kväveavskiljning som ofta används på kommunala reningsverk beskrivs också eftersom det är här nitrifikationen sker och där nitrifikationshämmning kan innebära försämrade kväveavskiljning. Aktivt kol som reningsmetod

tas också upp, eftersom metoden har visat sig vara effektiv för rening av vissa nitrifikationshämmande vatten (Naturvårdsverket, 2005) och för adsorption av tensider, vilket kommer att undersökas som metod för det aktuella avloppsvattnet i Fristad.

2.2.1 Kemisk rening

Kemisk fällning kan på olika sätt utnyttjas för att reducera olika föroreningar som förekommer i industriellt avloppsvatten. Föroreningar i avloppsvatten är olika stora och ju mindre dessa är, desto mindre benägenhet har de att sedimentera. De allra minsta partiklarna kallas för kolloider och de sedimenterar knappt alls. För att möjliggöra sedimentering och avskiljning behöver dessa göras större. Partiklarna i avloppsvatten har såväl positiv som negativ ytladdning, men majoriteten har negativt laddad yta. Partiklar med lika laddning repellerar varandra och kan därmed inte aggregera och bilda större partiklar. För att partiklarna ska kunna aggregera kan ett positivt laddat salt som neutraliserar dem tillsättas, exempelvis aluminium- eller järnsalt. Partiklar med ytladdning nära noll kan därmed komma nära varandra och bilda större partiklar genom att så kallade Van der Waals-krafter uppstår. Även positiva metalljoner kan binda till de hydroxidjoner som uppstår vid tillsättning av det positiva saltet (Kemira, 2003).

Vid denna koagulering kan det uppstå svårigheter eftersom hydrauliska krafter splittrar ömtåliga utfällningar och flockar. För att gynna och förbättra flockning och sedimentering kan material som hjälper processen tillsättas, och ofta används polymerer i detta syfte. Polymerer är organiska kemikalier som består av långa kedjor och har hög molekylmassa. Dessa delas in i olika klasser med avseende på vilken laddning de har, och kallas katjoniska, anjoniska respektive nonjoniska beroende på om de är positivt, negativt respektive neutralt laddade. De två sistnämnda grupperna används ofta tillsammans med fällningskemikalier för att förbättra länknigen mellan neutraliserade partiklar vilket bidrar till att större och mer stabila aggregat kan uppstå (Hammer och Hammer, 2012).

2.2.2 Biologisk rening

Olika biologiska reningsprocesser förekommer i såväl kommunala avloppsreningsverk som i industrin. Biologiska reningssteg syftar ofta till att avlägsna stora mängder syreförbrukande organiskt material i avloppsvattnet men kan även användas för att avskilja exempelvis närsalter såsom fosfor och kväve. I dessa processer utnyttjas mikroorganismer, främst olika bakterier, som lever av organiskt material. Nedbrytningsprocesserna är mycket komplicerade och beror av många faktorer, såsom syrehalt, föroreningar, mikroorganismer, pH och temperatur (Kemira, 2003). Samma typ av processer sker även i naturliga vatten men inte i samma grad som i reningsanläggningar (Svenskt Vatten, 2012). I reningsverk skapas gynnsamma förhållanden för önskvärda mikroorganismer vilka växer till och förekommer i höga koncentrationer medan andra bakterier konkurreras ut. Genom att styra processerna med hjälp av faktorerna som påverkar kan man gynna vissa bakteriekulturer och därmed också viss typ av rening. Vanliga biologiska reningsmetoder är att bakterierna antingen hålls suspenderade i vattnet, exempelvis i aktivslamprocesser, eller biofilmsprocesser där bakterierna växer på någon typ av bärrmaterial, exempelvis biobäddar, filter eller suspenderat bärrmaterial (Kemira, 2003).

Nedan beskrivs närmare den aktivslamprocess för biologisk kväveavskiljning som ofta används i kommunala reningsverk.

Aktivslamprocess för kväveavskiljning

Aktiv slamprocessen är den vanligast förekommande utformningarna av biologisk rening på kommunala avloppsreningsverk (Naturvårdsverket, 2008). I denna process får vattnet passera bassänger med olika syrehalt. Som första steg sker aerob nedbrytning där bakterier förekommer i flockar vid tillsats av luft. Här bryts det organiska materialet ned samtidigt som koldioxid, vatten och ny biomassa bildas (Svenskt Vatten, 2012). Kväve i form av ammonium oxideras och bildar nitrit- och nitratkväve, denna process kallas nitrifikation. I de efterföljande syrefattiga bassängerna sker denitrifikationen där nitrit- och nitratkvävet omvandlas till kvävgas. Efter att avloppsvattnet passerat aktivslambassängen avskiljs slammet i en efterföljande sedimenteringsbassäng. En stor del av slammet cirkuleras tillbaka till luftningsbassängen för att upprätthålla en tillräcklig slamhalt, det resterande överskottsslammet tas ur systemet (Naturvårdsverket, 2008). I aktivslamprocessen samverkar både nitrifierande autotrofa bakterier som är involverade i nitrifikationen, och heterotrofa bakterier vilka bryter ner organiskt material, samt heterotrofa/fakultativa bakterier som är involverade i denitrifikationen (Fox *et al.*, 2006).

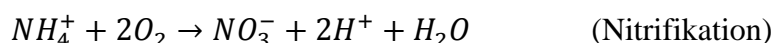
2.2.3 Aktivt kol

Aktivt kol har visat sig kunna användas för rening av avloppsvatten då det har en unik förmåga att adsorbera organiskt material. Tack vare stor yta och porer i olika storlek kan kolet adsorbera lösta organiska partiklar (Kemira, 2003). 1 g aktivt kol uppskattas ha en upptagningsyta mellan 800 och 1200 m² beroende på typ och kvalitet (Naturvårdsverket, 2008). Det finns två olika sorter, granulerat aktivt kol (GAC) och pulveriserat aktivt kol (PAC). Pulverkol tillsätts direkt i vattnet medan granulerat kol tillsätts i filterbehållare igenom vilken vattnet får passera.

2.3 Nitrifikationshämning

2.3.1 Nitrifikation

Nitrifikationsprocessen där ammonium omvandlas till nitrit och nitrat, är en viktig process för att avskilja kväve i avloppsvatten och sker i ett flertal biokemiska reaktioner. Processen är kritisk då den utförs av ett begränsat antal bakteriegrupper som är både känsliga och har långsam tillväxthastighet (Svenskt Vatten, 2009). Eftersom kommunalt avloppsvatten i huvudsak innehåller kväve i form av ammonium, eller andra former som lätt omvandlas till ammonium, är nitrifikation en förutsättning för en effektiv rening av kväve (Jönsson, 2001). I de två delstegen oxideras ammonium till nitrit och vidare till nitrat av ammoniumoxiderande bakterier (AOB) respektive nitritoxiderande bakterier (NOB), se ekvationer nedan hämtade från Kemira (2003).



2.3.2 Hämmande substanser

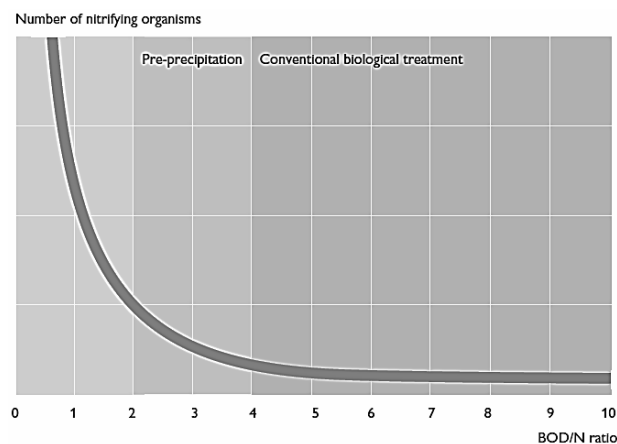
De nitrifierande bakterierna har visat sig vara generellt mer känsliga än heterotrofa bakterier för en rad olika föroreningar (Blum and Speece, 1991). Ett flertal studier stödjer dessa resultat

och visar även att nitrifierarna är mer känsliga för tungmetaller (Fox, 2006). Toxiska ämnen i inkommande avloppsvatten kan därmed störa nitrifikationen i avloppsreningsverk som använder sig av biologisk kväverening. Detta leder till att kväveavskiljningen blir sämre än ämnat eller att nitrifikationen helt stannar av vid större utsläpp. Eftersom återväxten av de nitrifierande bakterierna sker långsamt kan det då ta lång tid innan processen återhämtar sig (Svenskt Vatten, 2009). Exempel på ämnen som kan ge upphov till nitrifikationshämmning är cyanider, metaller, läkemedel, konserveringsmedel, algbekämpningsmedel, biocider och tensider. Svenskt Vatten (2009) har gjort en litteratursammanställning över nitrifikationshämmande ämnen. Resultaten varierar mellan olika studier, vilket förklaras av att olika analysmetoder tillämpats, samt att akut- och långtidseffekter kan skilja sig åt på grund av adaptation i slammet. Resultaten presenteras också på olika sätt (vid olika % hämning) vilket gör det svårt att urskilja specifika gränsvärden för när störning av ett ämne uppkommer. Potentiellt kan de ämnen som hämmar nitrifikationen även ha negativa effekter på miljön i stort. Om ämnena inte bryts ner i avloppsreningsverken kommer de att återfinnas i slammet, atmosfären eller i recipienter där de kan ge upphov till en rad olika miljömässiga problem (Jönsson, 2001).

2.3.3 Övriga faktorerers påverkan på nitrifikationen

Organisk halt och slamålder

Mängden organiskt material i inkommande avloppsvatten är en viktig parameter för nitrifikation. Då mängden organiskt material är hög gynnas de heterotrofa bakterierna eftersom de är effektivare att oxidera substrat gentemot nitrifierarna (Cheremisinoff, 1995). I figur 2.1 kan sambandet mellan BOD/N-kvot och antal nitrifierande organismer ses.



Figur 2.1 Sambandet mellan BOD/N-kvot och antal nitrifierande organismer (Kemira, 2003). Figuren är publicerad med tillstånd av Kemira Kemwater.

pH och alkalinitet

Nitrifierarna är känsliga för förändringar i pH. För att nitrifikationen ska fungera effektivt bör pH vara neutralt eller högre, studier har visat att pH runt 8,4 är optimalt. Värden under 7 men även över 9,8 har visat sig reducera nitrifikationen. Vid ännu lägre pH reduceras nitrifikationen ytterligare och vid pH 5 kan processen helt stanna av. Även påverkan på bakterieflockarna har rapporterats då pH faller under 7 (Cheremisinoff, 1995). Andra menar att nitrifierarna arbetar bäst mellan pH-värden 8-9 (Kemira, 2003). Nitrifikationen är

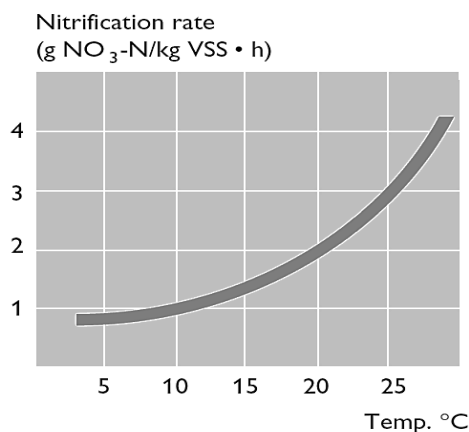
dessutom en alkalinitetskonsumerande process eftersom vätejoner produceras (Henze *et al.*, 2002). Om vattnets alkanitet är för låg, kan alkaliniteten förbrukas helt under processens gång, vilket i sin tur leder till en påtaglig sänkning av pH.

Syrehalt

Halten löst syre är en annan viktig faktor för att nitrifikationen ska ske effektivt. De nitrifierande bakterierna är mer känsliga för låga syrehalter än heterotrofa bakterier (Henze *et al.*, 2002).

Temperatur

Temperatur är ytterligare en viktig faktor för nitrifikationen eftersom denna avgör bakteriernas metabolism. Nitrifikationshastigheten ökar med stigande temperaturer, och vid 30-35°C är tillväxthastigheten på de nitrifierande bakterierna konstant (Henze *et al.*, 2002) Temperaturer under 5 och över 35-40°C ger låg nitrifiering (Cheremisinoff, 1995). Även om nitrifikationen kan upprätthållas på nivåer ner till 4°C sker den mycket långsamt. För att kompensera för detta kan istället slamåldern hållas hög, upp emot 20 dygn, samtidigt som BOD-halten bör vara låg för att gynna nitrifierarna (Kemira, 2003). Nedan i figur 2.2, framgår hur nitrifikationshastigheten varierar med temperaturen.



Figur 2.2 Förhållandet mellan nitrifikationshastighet och temperatur (Kemira, 2003). Figuren är publicerad med tillstånd av Kemira Kemwater.

Ammonium- och nitrithalt

De nitrifierande bakterierna har visat sig vara känsliga för höga koncentrationer av sina egna substrat, ammonium och nitrit (Jönsson *et al.*, 2001). Det är dock svårt att bestämma några entydiga koncentrationer där nitrit och ammonium är hämmande. Silva *et al.* (2010) påvisade att nitrit hämmar de nitritoxiderande bakterierna mer än de ammoniumoxiderande. Vid batchförsök studerades nitrits påverkan på nitrifikationen, och vid koncentrationer om 100 mg/l minskades nitratproduktionen med ca 20 %, medan ammoniumförbrukningen inte påverkades nämnvärt. En ansamling av nitrit under processens gång kan då medföra att de nitritoxiderande bakterierna hämmas mer än de ammoniumoxiderande, vilket medför ännu mer nitritackumulering i mediet. Jönsson *et al.* (2001) undersökte nitrit- och nitratinhiberingen med den s.k. screeningmetoden, se bilaga I. Nitrit var ungefär 10 gånger mer inhiberande än nitrat, och en koncentration på 20 och 100 mg/ l NO₂ gav en hämning på runt 20 respektive 65 %. Även ammoniums inhiberingseffekt på nitrifikationen testades vid

två olika pH-värden. 250 mg NH₄-N/l gav runt 25 % respektive 35 % hämning vid pH 7 respektive 8,5 (Jönsson *et al.*, 2001).

2.3.4 Mätning av nitrifikationshämmning

Nitrifikationshämmning kan uppskattas på olika sätt. Vanliga metoder syftar till att mäta antingen syreupptaget hos de autotrofa bakterierna, eller upptag av ammonium eller bildning av nitrit och nitrat. För att bättre kunna förklara resonemang senare i rapporten beskrivs principerna för två vanligt förekommande metoder som återfunnits i litteraturen.

Respiration

Denna metod baseras på mätningar av syreupptaget (oxygen uptake rate (OUR)) hos biomassan, vilken likställs med respiration. Proven med vätska, med och utan toxiska det ämnet, sätts i en tillsluten behållare i vilken syrekonsumtionen mäts över tid. Ofta tillsätts ammonium i tillräcklig mängd för att säkerställa att den maximala nitrifikationshastigheten upprätthålls. Vid tillsättning av ammonium måste pH kontrolleras och justeras så att detta inte understiger neutralt pH. Försök med denna metod kan göras, framför allt vid tillsats av organisk substans, med och utan en nitrifikationsinhiberare för att särskilja mellan den heterotrofa och den autotrofa respirationen. Det förekommer också att man normaliserar syreupptaget till koncentrationen biomassa (Specific oxygen uptake rate (SOUR)) (Fox *et al.*, 2006).

Ammoniumförbrukning/ Nitrit-Nitratproduktion

För att studera nitrifikationsprocessen utan påverkan av de heterotrofa bakteriernas aktivitet kan nitrifikationshämmningen bestämmas genom ammoniumupptaget (ammonium uptake rate(AUR)) eller produktion av nitrit och nitrat (Nitrate/nitrite generation rate (NGR)). Till skillnad från respirationen (OUR) där syrekonsumtionen analyseras, mäts här de autotrofa bakteriernas aktivitet direkt genom att se hur mycket ammonium som reduceras eller hur mycket nitrit och nitrat som genereras. För att utföra mätningarna tillsätts en slam lösning i prover som blandas och luftas (Fox *et al.*, 2006). Toxinet i fråga tillsätts och efter utsatt tid stoppas reaktionen med filtrering. Ammonium-, nitrit- och nitratkoncentrationerna analyseras sedan. Två metoder som utnyttjar denna strategi är ISO 9509-metoden (ISO 9509, 1989) och Screeningmetoden. Screeningmetoden som används i denna studie och beskrivs närmare under stycke 4.1.

Att mäta ammoniumreducering eller nitrit/nitratproduktionen ger en mer direkt uppskattning av nitrifikationen, och skulle därmed kunna vara en bättre metod för mätning av nitrifikationshämmningen (Julistitu *et al.*, 2003b). Tester har visat att en tillämpning av AUR-metoden är känsligare när det gäller mätning av nitrifikationshämmning på de autotrofa bakterierna, och ger lägre IC₅₀-värden jämfört med tester då OUR-metoden används.

2.4 Tensider

Tensider är organiska föreningar som sänker vattnets ytspänning. Tensider används i tvätt- och sköljmedel och förekommer i såväl hushållens spillvatten som i industriens processvatten. Då de når recipienter kan de ha negativa effekter på vattenlevande organismer, eftersom tensiderna påverkar ytspänningen och genomsläpligheten i cellmembran i olika vävnader. Deras ytaktiva egenskaper gör att de påverkar framför allt känsliga organ hos organismer, som gälar, hud och tarm (Swedmark, 1986).

Eftersom stora mängder tensider används idag och slutligen hamnar i reningsverk och/eller vattendrag, bör deras egenskaper vara sådana att de är lätt nedbrytbara och harmlösa ur ett ekotoxikologiskt perspektiv (Jurado *et al.*, 2009). Sedan 2005 finns en EG-förordning (648/2004) som enbart tillåter att lätt nedbrytbara tensider får användas i tvätt- och rengöringsmedel (Naturvårdsverket, 2008). För att klassas som ett miljömärkt tvättmedel ställs även krav på att tensiderna ska kunna brytas ned under syrefria förhållanden som råder när slam från avloppsreningsverk rötas (Svenskt Vatten, 2012).

Tensider karaktäriseras av en fettlöslig (hydrofob) del som löser smuts och en vattenlöslig (hydrofil) del som gör att de samtidigt håller sig lösta i vatten. Vanligen brukar de delas upp i fyra olika grupper:

- * Anjonaktiva (negativt laddade)
- * Nonjonaktiva (saknar laddning)
- * Katjonaktiva (positivt laddade)
- * Amfotära (negativt eller positivt laddade)

I denna rapport är det de nonjoniska tensiderna som är av intresse eftersom det är denna typ av tensid som förekommer i tvättkemikalierna som används vid de undersökta tvätterierna. Av de nonjoniska tensiderna är bland andra alkylfenoletoxilater och alkoholetoxilaterna betydande grupper som förekommer i rengöringsmedel.

Nonylfenoletoxilater tillhör gruppen alkylfenoletoxilater och kan bland annat förekomma inom industriell verksamhet i specialrengöringsmedel, avfettningsmedel eller hygienprodukter och i medel för kem- och vattentvätt (Svenskt Vatten, 2009). Nonylfenoletoxilaterna användes länge som universaltensid, men eftersom nedbrytningsprodukten nonylfenol, är svårnedbrytbar och giftig för vattenlevande organismer håller tensiden på att fasas ut i Sverige (Kemikalieinspektionen, 2007). Nonylfenoler är också potentiellt bioackumulerbara och har hormonstörande effekter. Rengöringsmedel med alkylfenoletoxilater är normalt inte tillåtna i Sverige eftersom de inte klarar kraven för lätt nedbrytbara tensider enligt EUs detergentförordning (Svenskt vatten, 2009). Alkoholetoxilaterna har vid många användningsområden kommit att ersätta nonylfenoletoxilaterna eftersom de har liknande egenskaper men anses bättre ur miljösynpunkt (Kemikalieinspektionen, 2007). Alkoholetoxilater ingår i de miljöklassade tvättmedlen som används vid Berendsens tvätterier och presenteras därför mer ingående nedan.

2.4.1 Alkoholetoxilater

Idag används årligen 5000 ton alkoholetoxilater i tusentals olika kemiska produkter. Alkoholetoxilater består av en hydrofob alkoholdel och en hydrofil etoxikedjedel. Desto fler etoxigrupper desto mer vattenlösliga blir de, eftersom fler vätebindningar kan bildas. Alkoholetoxilater fungerar väl som detergent eftersom de löser in lite smuts i mycket vatten. Eftersom molekylerna inte är laddade kallas de nonjoniska. Alkoholetoxilater kan framställas ur antingen sönderdelad petroleum, eller ur animaliska eller vegetabiliska oljor och fetter. Eftersom källorna ger upphov till alkoholkedjor med olika längd kommer strukturen variera mellan olika alkohol etoxilater (Kemikalieinspektionen, 2006a).

Alkoholetoxilaterna kan representeras med följande formel och principskiss (figur 2.3), där n varierar mellan 11–16, 18 och y mellan 0–18 (Morral *et al.*, 2006):



Figur 2.3 Principskiss över alkoholetoxilater.

2.4.2 Tensiders nedbrytbarhet

Den huvudsakliga nedbrytningen av tensider i naturliga miljöer utförs av mikroorganismer. Antingen tillgodogör de sig energi och näringsämnen från tensiderna eller co-metaboliserar mikroorganismerna dem (Ying, 2006). Vid avloppsvattenrening kan mikrobiella processer utnyttjas för att reducera tensidhalterna och därmed deras negativa inverkan på miljön. Vid rening av tensider förekommer såväl biologiska processer (nedbrytning) som fysiska processer (sorption till slam och utfällning) i avloppsreningsverket (Prats *et al.*, 2006).

Olika kemiska och miljömässiga faktorer påverkar nedbrytningen av tensider. Mest avgörande är den kemiska strukturen av tensiden men också mediets fysiokemiska egenskaper (Ying, 2006). Då den hydrofoba delen är lång och grenad är tensiden i högre grad svårare att bryta ner än då den är kort och ogrenad (Swedmark, 1986). Samtliga typer av tensider är nedbrytbara i miljön, med undantag av några typer av katjoniska tensider. Fettalkoholetoxilater är lätt nedbrytbara under såväl aeroba som anaeroba förhållanden (Ying, 2006).

Morall *et al.* (2006) undersökte bland annat nedbrytbarheten av alkoholetoxilater, genom att studera ett flertal amerikanska avloppsreningsverk. Resultaten visade att den grupp som reducerades minst, med genomsnittlig reduktion på 99 %, var $\text{C}_{16,18}\text{EO}_0$. Sammanfattningsvis menar författarna att reduktionen av alkoholetoxilater generellt är hög (>99 %) i avloppsreningsverk med aktivslamprocess, men att halterna av $\text{C}_{16,18}\text{EO}_0$ i utflödet är högre än man tidigare trott och att dessa har större toxisk potential än övriga alkoholetoxilater (Morral *et al.*, 2006).

2.4.3 Tensiders påverkan på aktivslamprocessen

Syreupptagningsförmåga

Studier har visat att tensider kan inverka på syreupptaget i aktivslamprocessen då de ansamlas på gränssytor mellan gas och vatten och påverkar gasutbytet (Rosso *et al.*, 2006b). Rosso *et al.* (2006a) har påvisat en reduktion av gasutbytet med 30-70 % i lösningar med tensider jämfört med gasutbytet i rent vatten. Även Bolles (2010) menar att processvatten som är kontaminerade med tensider kan orsaka en försämring av gasutbytet i luftningen i aktivslamprocessen vid avloppsreningsverk.

Enligt IVL (1999) påverkar tensider och deras nedbrytningsprodukter (fettsyror) syrets löslighet i vatten. Detta resulterar i att det krävs mer energi för att driva aktivslamprocessen med tillräckliga syrehalter. Vid stora störningar kan lägre syrehalter resultera i försämrade oxidering av organiskt material och ammonium (nitrifikation). Resultatet blir sämre rening och förhöjda halter av kväve och organiskt material i utgående vatten. Variationer i syrehalten

kan även påverka slamegenskaperna. För att undvika detta bör tensider, fetter och fettsyror inte nå luftningen. Ett sätt att uppnå detta är mer slutna system på industriella rengöringsanläggningar vilket minskar mängden tensider som når avloppsreningsverken (IVL, 1999).

Påverkan på slamflockar

Tensider kan även ha påverkan på morfologin och strukturen på flockarna i aktivslamprocessen, vilket i sin tur kan påverka slammets nedbrytningskapacitet och sedimenteringsegenskaper. Liwarska-Bizukojc *et al.* (2008) kom fram till att flockstorleken reducerades med ca 30 % då aktivt slam i en batch-anläggning utsattes för nonjoniska tensider i form av alkoholetoxilater och alkylfenoletoxilater vid en koncentration från 5-500 mg/l. Under 5 mg/l kunde de inte se någon signifikant skillnad. Även en reduktion av biomassans aktivitet kunde påvisas genom att mäta dehydrogenasaktiviteten och COD-avskiljningen. Dock var det bara vid höga koncentrationer, >50 mg/l, som man menade att reningen påverkades negativt. Alkylfenoletoxilater gav mer påverkan än vad alkoholetoxilaterna gjorde (Liwarska-Bizukojc *et al.*, 2008).

I en liknande studie där en slamkultur utsattes för en koncentration av 50 mg/l/h nonjoniska tensider i form av alkoholetoxilater och alkylfenoletoxilater, minskade flockstorlekarna mellan 20-50 %. I jämförelse med kontrolltesterna reducerades nedbrytningshastigheten av organiska föreningar i proverna med nonjoniska tensider. Koncentrationen av VSS var 30-40 % lägre, vilket visar att tensiderna medförde en reduktion av biomassan på grund av deras tvättaktiva egenskaper (Liwarska-Bizukojc *et al.*, 2007).

Tensider och nitrifikationshämmning

Då Othman *et al.* (2009) studerade tre specifika nonjonaktiva tensider framkom att närvaro av dessa verkade hämmande på såväl nitrifikationen som på syreupptaget. Två nonylfenoletoxilater och en sekundär alkoholetoxilat undersöktes. Den förstnämnda nonylfenoletoxilaten visade en hämning av nitrifikationen som följde en sigmoidal kurva. Koncentrationer om 1-25 mg/l gav 26-33 % inhibering medan värden över 25 mg/l gav en kraftig ökning i inhibering som nådde 70 % redan vid 40 mg/l. Total hämning uppstod vid en koncentration på 50 mg/l. För de två andra visade resultaten en tydlig inhibering vid initial ökning av koncentrationer från 1-30 mg/l. Vid 30 mg/l visade den första nonylfenoletoxilaten en inhibering på 50 % och alkoholetoxilaten på 45 %. Sedan ökade inhiberingen upp till 60 % för båda vid den högsta testade koncentrationen på 100 mg/l (Othman *et al.*, 2009).

Battersby *et al.* (2001) studerade alkoholetoxilaterna C₁₂₋₁₅E₃ och C₁₂₋₁₅E₇ och deras påverkan på aktivslamprocessen genom simulering av processen i kontinuerliga laborationsförsök+. Koncentrationer om 11-13 mg/l användes för de olika tensiderna i försöken och jämfördes med kontrollgrupper. Resultaten visade att ingen av tensiderna hade någon betydande effekt på vare sig rening av organiskt material och kväve eller på mängden biomassa (Battersby *et al.*, 2001).

I en annan jämförande studie utförd av Salanitro *et al.* (1988) testades, i laborationsförsök, de olika nonjoniska tensiderna alkoholetoxilater och nonylfenoletoxilater. Enheterna utsattes gradvis för 10-100 mg/l tensid. Resultaten visade att vid 80-100 mg/l nonylfenoletoxilater förekom förhöjda halter BOD och förlust av nitrifikation, samtidigt som själva nedbrytningen av nonylfenoletoxilaterna försämrades. Enheterna som behandlats med alkoholetoxilater var däremot inte påverkade, inte ens vid de högsta koncentrationerna. Nedbrytningen för nonylfenoletoxilater varierade mellan låg nedbrytningen vid koncentrationer över 40 mg/l och

måttlig nedbrytning vid lägre koncentrationer. Alkoholetoxilaterna bröts snabbt ner av mikroorganismerna och utflödena saknade helt tensider eller uppvisade låga koncentrationer. Det gjordes även toxicitetstest på restflödena innehållande de högsta koncentrationerna om 100 mg/l tensider. Nonylfenoletoxilat-flödet visade sig vara akut toxiskt för organismerna *Daphnia magna* och Knölskallelöja, med EC₅₀-värden vid 7-15 % inblandning. Inte ens för rena alkoholetoxilat-flöden (100 %) uppnåddes EC₅₀. Slutsatserna författarna drar är att nonylfenoletoxilater kan ha stor inverkan på processerna i aktivt slam och kan bidra till toxiska utflöden, medan alkoholetoxilater bryts ned i processerna av mikroberna och därmed varken påverkar nitrifikationen eller utflöden i någon större utsträckning (Salanitro *et al.*, 1988).

2.4.4 Aktivt kol för rening av tensider

Behandling med aktivt kol har visat sig avhjälpa nitrifikationshämmande ämnen i vissa fall, men i andra fall inte. Orsakerna till detta är oklart (Naturvårdsverket, 2005).

Tensider i avloppsvatten kan generellt renas med hjälp av biologisk rening samtidigt som COD renas. Problem kan dock uppstå då det förekommer höga halter av toxiska föroreningar i avloppsvattnet såsom tungmetaller eller då pH ligger allt för högt eller lågt, eftersom biomassan är mycket känslig vad gäller dessa parametrar (Biciocchi *et al.*, 2004). Vid dåliga förutsättningar kan inte den biologiska processen upprätthållas och reningen vad gäller såväl tensider som COD blir mindre effektiv. Vid sådana förhållanden krävs därför andra metoder för rening av tensider i avloppsvatten.

I en studie utförd av Biciocchi *et al.* (2004) testades fyra olika typer av aktivt kol för att avgöra hur väl dessa kunde rena bort den nonjoniska tensiden Triton X100 (fenoletoxilat). Resultaten visade att den mest effektiva sorten var en mineralbaserad form av aktivt kol som karaktäriseras av högst porositet av de testade materialen. Det gick att uppnå en rening av Triton X100 med 64 % vid en koncentration på 25 g tensid/l och 84 % vid koncentration av 6 g tensid/l. En avgörande faktor för reningseffektiviteten var pH, optimal rening skedde vid pH mellan 2-4 (Biciocchi *et al.*, 2004).

Narkis och Ben-David (1985) har testat aktivt kol på nonjoniska tensider av typen nonylfenoletoxilater, lösta i vatten, och kom fram till att behandling med aktivt kol var ett effektivt sätt att reducera dem. Aktivt kol i pulverform var även här mest effektivt för en reduktion av tensiderna; med en koncentration på 10 mg/l nonjoniska tensider kunde 94 % reduktion uppnås för koldoser på 40-52 mg/l. För granulerat aktivt kol behövdes en större dos, 1000 mg/l, för att uppnå samma reningsgrad. Adsorption på det aktiva kolet i pulverform visades påverkas av antalet EO-grupper i etoxilatkedjan, där ett lägre antal gav högre adsorption. Detta förklarades med att tensiderna med en längre etoxilatkedja tenderar att förbli i löst form i vätskan istället för att binda till pulvret.

I en annan utförd av studie utförd av Adachi *et al.* (1989) testades olika typer av rening av en nonjonisk tensid i laboratorieskala och dessutom analyserades data från en verklig avloppsreningsanläggning. Anläggningen renar vatten från ett flertal kemiska laboratorier och har två olika steg, varav det första innefattar adsorption med aktivt kol och det andra innefattar kemisk fällning och koagulering. Data samlades in under ett år där ingående och utgående koncentrationer av nonjoniska tensider uppmättes. Sammanställningen visade att de nonjoniska tensiderna reducerades med ca 32 %. För att förstå vilken av reningmekanismerna som var mest effektiv undersöktes de två metoderna också separat i laboratorieskala. Resultaten visade att den första metoden med adsorption på aktivt kol var

effektiv och att en rening på 70 % kunde uppnås. Den andra metoden med fällning och koagulering gav ingen effekt på tensidhalten (Adachi *et al.*, 1989).

Då avloppsvatten ska renas från tensider kan applicering av aktivt kol med fördel användas efter ett kemiskt fällningssteg. Weinberg och Narkis (1987) studerade pulveriserat aktivt kol och dess förmåga att adsorbera nonjoniska tensider i avloppsvatten. Störst adsorbering av tensiden till kolet skedde då avloppsvattnet först behandlades med fällningskemikalier, i detta fall FeCl_3 . På så sätt reducerades mängden partiklar som skulle kunna binda till kolet, och ca 97 % av de nonjoniska tensiderna kunde sen avlägsnas. Šostar-Turk *et al.* (2005) gjorde tester på tvätterivatten som visade att rening med kemisk fällning ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) endast reducerade COD med 36 %, BOD med 51 % och att de anjoniska tensiderna i vattnet inte påverkades alls. Då aktivt kol användes efteråt reducerades mängden tensider med 95 %. Även BOD och COD reducerades betydligt (Šostar-Turk *et al.*, 2005). Applicering av pulveriserat aktivt kol efter ett kemiskt reningssteg verkar därmed fungera väl för att uppnå en hög reningsgrad av tensider.

2.5 Metaller

Metaller finns i många produkter i dagens samhälle och sprids via användning och avfallsledet ut i miljön. Vissa metaller är essentiella för levande organismer i mindre mängd, men i högre doser kan de medföra förgiftning. Då metaller är grundämnen kan de inte brytas ned och även små utsläpp kan leda till att skadliga ämnen ackumuleras med tiden. Detta gör att de är harmfulla ut ett miljömässigt perspektiv, och om de väl hamnat i ekosystemet kan de endast lämna det genom att transporteras bort (Svenskt Vatten, 2009).

Större delen av de tungmetaller som återfinns i avloppsvatten hamnar så småningom i slammet från avloppsreningsverken (Svenskt Vatten, 2009). För att uppnå en hög slamkvalitet och för att så lite metaller som möjligt ska nå recipienten är det därför viktigt att minska tillförseln till avloppssystemen. Svenskt vatten har satt upp vissa varningsvärden rörande metallhalter i avloppsvatten från anslutna industrier, se tabell 2.1.

Nitrifikationsbakterier är speciellt känsliga för metaller redan vid låga koncentrationer (Fox *et al.*, 2006) och flertalet studier har visat att många tungmetaller är nitrifikationshämmande i varierade koncentrationer. Madoni *et al.*, (1999) påvisade exempelvis hämning för följande metaller ordnade efter minskande toxicitet; $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr}$. Även Çeçen *et al.*, (2009) undersökte olika metallers hämningsgrad och kom fram till att Cu var mest hämmande, tätt följd av Ni, sedan kom Zn och minst hämmande var Co. Nedan beskrivs mer ingående om zink och dess påverkan på nitrifikationen då höga halter zink uppmätts i Fristads avloppsvatten.

2.5.1 Zink

Zink är ett essentiellt ämne för flera funktioner i kroppen. Höga halter är dock giftigt för levande växter och djur, och kan hindra tillväxt av mikroorganismer (Svenskt Vatten, 2009). Emissioner av zink kommer till stor del från trafiksektorn, från exempelvis däck, bromsar och asfalt. Även naturliga utsläpp från berg, sediment och jordmån kan förekomma. Källor för zink i avloppsvatten är oftast spillvatten från bilvårdsanläggningar, ytbehandlings- och verkstadsindustri eller förbränningsanläggningar. I tvätterier kan zink som föras med förorenat tvättgods och vid tvätt då hamna i tvättvattnet. Från hushållen sker utsläpp främst via livsmedel, men även från zinkföreningar i mjällschampo och solskyddsmedel (Svenskt Vatten, 2009).

Zink förkommer i olika former, men är toxiskt enbart i löst form. Eftersom zink faller ut vid höga pH-värden minskar andelen löst zink och därmed toxiciteten med ökat pH (Madoni *et al.*, 1999). Zink bildar lätt komplex, särskilt med lösta humusämnen och i hårt vatten, vilket påverkar hur mycket löst zink som återfinns i vattnet (Svenskt Vatten, 2009). Komplexbildare som ofta förekommer i tvättmedel kan bidra till denna komplexbildning.

2.5.2 Zinks påverkan på nitrifikationen

Zink kan ha toxisk effekt på de nitrifierande bakterierna och därmed begränsa den första steget i kväveavskiljningen (Fox *et al.*, 2006). Det finns olika metoder för att studera denna hämning vilka beskrivits tidigare i avsnitt 2.3.4. Hu *et al.* (2003) har studerat syreupptaget och kommit fram till resultatet att 1,3 mg Zn/l ger 20 % hämning, och 2 mg/l ger 45 % vid tester om 1 h. Julistuti *et al.* (2003a), som även de mätte syreupptaget, påvisade ett lägre IC₅₀-värde på 0,35 mg zink/l och runt 90 % hämning vid 1,2 mg/l för nitrifierarna.

Madoni *et al.* (1999) har studerat zinks effekt på både nitrifierarna genom att mäta ammoniumupptaget, och på de heterotrofa bakterierna genom att mäta deras syreupptag. Resultaten för de båda bakteriekulturerna följer varandra åt och visar en begynnande hämning redan vid låga koncentrationer av zink och upp till 90 respektive 80 % hämning vid koncentrationer på 2,1 mg/l och 1h exponering (Madoni *et al.*, 1999).

Studier har visat att en tillämpning av ammoniumupptagsmetoden är känsligare när det gäller mätning av nitrifikationshämning på de nitrifierande (autotrofa) bakterierna, och ger lägre IC₅₀-värden jämfört med tester då syreupptagsmetoden används (Julistitu *et al.*, 2003b). Att mäta ammoniumreducering eller nitratproduktionen ger en mer direkt uppskattning av nitrifikationen, och skulle därmed kunna vara en bättre metod för mätning av nitrifikationshämning.

Jönsson *et al.* (2001) har vist att det även kan förekomma stora variationer i inhiberingseffekt beroende på vilken slamkultur som används i testerna, med hjälp av screeningmetoden. När effekten av zink på syntetiskt slam jämförts med prover tagna från slamkulturer i kommunala och även industriella reningsverk, visade sig det syntetiska slammet var känsligare. Den minst känsliga slamkulturen var den från industriellt verksamhet, vilken gav 20 % inhibering vid 40 mg Zn/l jämfört med 80- 90 % för syntetiskt slam. Detta förklaras av att då slammet utsätts för kontinuerliga mindre koncentrationer av toxiska substanser kan en resistans byggas upp hos biomassan (Jönsson *et al.*, 2001). Dalzell *et al.* (2002) använde också screeningmetoden och redovisar ett resultat för nitrifikationshämning om 50 % hämning vid 10 mg zink/l, med slam från ett kommunalt avloppsreningsverk.

I en omfattande review-artikel av Fox *et al.* (2006) konstateras att inhibering av zink uppstår vid koncentrationer någonstans emellan 0,1-50 mg/l totalt zink. Resultaten skiljer sig mycket från varandra vilket indikerar att zinks påverkan på nitrifikationen är beroende av hur försöken är utformade. Skillnader uppkommer också om zinkhalten är rapporterad som den totala halten eller endast uppmätt i löst form (Fox *et al.*, 2006). I samma artikel beskrivs också försök som författarna själva gjort. I försöken gjordes batch-försök upp till 5 dagar långa där man bland annat försökte, med hjälp av olika parametrar som förväntades öka känsligheten för zink, göra 0,5 mg/l så hämmande som möjligt. I försöken mättes ammonium- och nitrit/nitratkoncentrationer. Resultaten visar att 0,5 mg Zn/l inte uppvisade hämmande effekt, 1,0 mg Zn/l gav viss inhibering efter 5-10 timmar och 10 mg Zn/l visade tydlig inhibering.

I tabell 2.2 nedan presenteras en sammanställning av de källor som beskrivits ovan.

Tabell 2.2 Sammanställning av olika studier vilka undersökt nitrifikationshämningen av zink med olika metoder.

	Zn koncentration	Metod	Kommentar
Hu <i>et al.</i> (2003)	1,3 mg Zn/l → 20 %, 2 mg Zn/l → 45 % hämning	sOUR korttidstest (1h)	Icke acklimatiserad slamkultur från laborationsförsök. Zn mätt i löst form
Juliastuti <i>et al.</i> (2003a)	0,5 mg/l → 70 %, 1,2 mg/l → 92 % hämning IC ₅₀ = 0,35 mg Zn ²⁺ /l	OUR Korttidstest	Slam från kommunalt ARV Zn mätt i löst form (Zn ²⁺)
Juliastuti <i>et al.</i> (2003b)	0,5 mg/l → 90 %, 1,2 mg/l → 97 % hämning IC ₅₀ = 0,35 mg Zn ²⁺ /l	ISO 9509	Slam från kommunalt ARV Zn mätt i löst form
Madoni <i>et al.</i> (1999)	2,1 mg Zn/l → >80 % hämning	AUR – korttidstest (1 h)	Slam från industriellt ARV Zn mätt löst form
Jönsson <i>et al.</i> (2001)	40 mg Zn/l → 20 % hämning 40 mg/l → 80-90 % hämning	Screeningmetod	Slam från ARV som mottager stor andel industriellt avloppsvatten Syntetiskt slam Oklart om Zn mätt löst/totalt
Dalzell <i>et al.</i> (2002)	10 mg Zn/l = IC ₅₀	Screeningmetod	Slam från ARV Oklart om Zn mätt löst/totalt
Fox <i>et al.</i> (2006)	10 mg Zn/l → ca 43 % hämning	NGR	Oklart om slamkultur Oklart om Zn mätt löst/totalt

3 Berendsen Textil Service AB

Berendsen Textil Service AB är ett rikstäckande företag som erbjuder hydr- och tvättlösningar av textilier till flera olika branscher. Bland annat mattor och arbetskläder hyrs ut till sektorer inom vård och omsorg, livsmedelsindustrier, verkstäder, hotell och industrier. Vid Berendsens tvätterianläggningar omhändertas sedan textilerna för behandling.

Berendsens anläggning i Fristad har under flera år haft problem med nitrifikationshämmning i sitt avloppsvatten. För att få en uppfattning om huruvida nitrifikationshämmning är ett generellt problem eller speciellt för Fristad har tre andra anläggningar belägna i Helsingborg, Örebro och Luleå, lyfts in som jämförande exempel. Jämförelse med andra anläggningar kan även vara till hjälp för att dra slutsatser kring orsakerna till nitrifikationshämmningen i Fristad.

3.1 Tvättgods och reningsmetod vid de olika anläggningarna

Anläggningarna skiljer sig bland annat åt genom att olika typer av tvättgods tas emot. På industrianläggningarna som finns i Helsingborg och Örebro, tvättas mest handdukar och arbetskläder. På de så kallade facility-anläggningarna tvättas mestadels mattor, sådana anläggningar finns bland annat i Luleå och Fristad. Vilket tvättgods som behandlas vid anläggningarna presenteras i tabell 3.1. Typ av tvättgods är avgörande för vilka olika föroreningar som förekommer i avloppsvattnet. Den interna reningen har sedan betydelse för vilken avskiljning av föroreningar som kan åstadkommas innan avloppsvattnet släpps till det kommunala reningsverket. Vilken reningsmetod som används vid de olika anläggningarna presenteras också i tabell 3.1. Tillsammans avgör tvättgods och reningsmetod alltså vilka föroreningshalter som återfinns i utgående avloppsvatten och huruvida de kommunalt satta gränsvärdena kommer överskridas eller ej. I detta arbete är även tvättmedlen av intresse eftersom de misstänks kunna bidra till nitrifikationshämmning. De använda tvättkemikalierna behandlas närmare i stycke 3.5.

Tabell 3.1 Tvättgods och intern reningsmetod vid de undersökta anläggningarna.

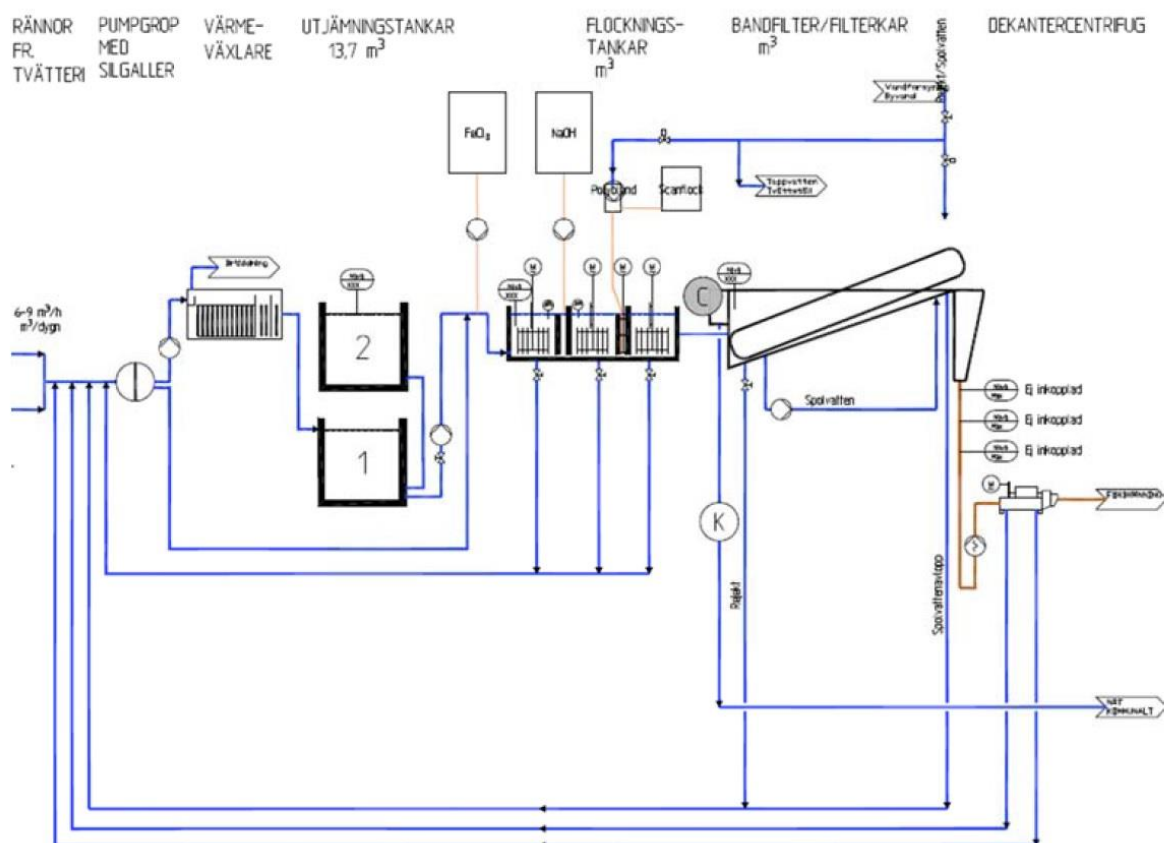
Lokalisering	Tvättgods	Reningsmetod
Fristad	Mattor, moppar	Kemisk
Helsingborg	Arbetskläder	Biologisk
Luleå	Mattor och arbetskläder	Kemisk
Örebro	Arbetskläder	Kemisk

3.2 Berendsen Fristad

På den studerade anläggningen i Fristad tvättas i huvudsak mattor och även moppar. I avloppsvattnet hamnar både ämnen som kommer tillsammans med textilerna och tvättkemikalier. Kemisk behandling används för att rena detta avloppsvatten.

3.2.1 Reningsanläggning

Reningsanläggningen i Fristad inleds med en så kallad laxtrappa och shakers för att avlägsna sand från mattorna. För övrigt är anläggningen i uppbyggd som anläggningen i Örebro och i figur 3.1 ses ett processschema för vattenreningsanläggningen, processen beskrivs mer ingående nedan.



Figur 3.1 Processchema över reningsanläggningen i Fristad.

Avloppsvattnet leds enligt figur 3.1 från tvätteriet via rännor till reningsanläggningen. Redan i rännorna sedimenterar visst större avfall, som kommit med mattorna, rännorna måste därmed rensas emellanåt. I reningsanläggningen anländer vattnet till en pumpgrop där vidare avskiljning sker då vattnet passerar ett silgaller som fångar upp större föremål. Nästa steg är en värmeväxlare där överflödigt värme utvinns. Här sker viss omrörning och luftning då tanken är öppen. Vattnet samlas sedan upp i två utjämningsstankar för att sedan pumpas vidare till den kemiska behandlingen som består av en flockningstank uppdelad i tre mindre kammare. Innan vattnet leds in i kamrarna tillsätts fällningskemikalie (järnklorid och natriumhydroxid i Örebro och polyaluminiumsilikat i Fristad) för en effektiv omblandning och för att hydroxider och flockar ska hinna bildas innan en polymer (anjonisk polyakrylamid) tillsätts. En liten volym av polymeren tillsätts precis innan den sista kammaren som har en extra omblandare för optimal inblandning. Denna roterar långsammare än omrörarna i de övriga kamrarna för att inte förstöra flockarna. När vattnet nu lämnar flockningstankarna ska material i vattnet ha bildat stabila flockar som kan avskiljas i bandfilter.

Bandfiltret avskiljer mekaniskt det slam som bildats från föroreningarna i vattnet. Filtret består av två valsar som roterar ett ändlöst bandfilter. Vattnet passerar genom detta medan slammet följer med bandet upp till högsta punkten där det trillar ned i ett uppsamlingskärl. Slammet pumpas sedan vidare till centrifug där ytterligare avskiljning av vatten sker. Bandfiltertekniken kan ge en torrs substans på 12 % och kan separera partiklar från 5 mm ned till 30 µm. Efterföljande centrifugering kan ge en torrs substans på 20-30 %. Det separerade vattnet återförs till pumpgruppen i början av reningsanläggningen.

3.2.2 Processavloppsvattnets karaktär

I Fristads mäts BOD, COD, pH, suspenderade ämnen, näringsämnen och metallhalter regelbundet i utgående avloppsvatten från reningsanläggningen. Data rörande metallhalter har använts i den jämförelse som gjorts mellan de olika anläggningarna och återfinns i bilaga V.

Vattnet har vid ett utökat provtillfälle under 14e november 2013 analyserats för ytterligare en rad olika ämnen för att utreda potentiella orsaker till nitrifikationshämningen. Vid detta tillfälle analyserades såväl ingående som utgående vatten till reningsanläggningen för att kunna avgöra reduktionsgraden av olika ämnen. 13 stycken stickprov togs för inkommande och utgående vatten och analyserades för de olika ämnena. Resultaten i form av medelvärden från provtagningen kan ses i tabell 3.2 nedan. Analyserna visar att halten suspenderade ämnen reduceras med 85 % till 70 mg/l i den befintliga interna reningen. Av analyserna framkommer även att de befintliga metallhalterna i processvattnet reduceras med omkring 90 %, enbart aluminium, kvicksilver, silver och zink avskiljs i minde grad, med avskiljning på 65, 9, 75 respektive 83 %. Koncentrationerna för de nonjoniska tensiderna utmärker sig eftersom dessa är höga och ligger runt 110 mg/l i utgående vatten.

Flertalet analyser på nitrifikationshämning har gjorts på avloppsvattnet i Fristad. Testerna tyder på att vattnet är hämmande. I stycke 1.4 beskrivs nitrifikationshämningen i Fristad närmre.

Tabell 3.2 Analysresultat för in- och utgående vatten från reningsanläggningen i Fristad samt reduktionsgrad och riktvärden för utgående vatten.

Ämne	In ofilt. (mg/l)	Ut ofilt. (mg/l)	Reduktion (%)	Ut medel 2011-2012 (mg/l)	Riktvärde Fristad (mg/l)
pH	9,5	7,3	23	7,3	>6.5, <10
Suspenderade ämnen	470	71	85	Ca 30	50
Klorid	66	210	-218		
Sulfat	28	20	29		
TOC	330	96	71	73	
COD-Cr	1900	720	62	310	
BOD7	530	220	58	99	
BOD/COD	0,28	0,31		0,33	
Aluminium	8,9	3,1	65		
Bly	0,11	0,012	89	0,006	0,05
Kadmium	0,0016	0,00012	93	0,0002	0,0005
Koppar	0,23	0,014	94	0,040	0,5
Krom	0,067	0,0043	94	0,0043	0,05
Kvicksilver	0,00011	< 0,0001	> 9	<0,00002	0,001
Nickel	0,052	0,0044	92	0,013	0,05
Tenn	0,019	0,0024	87		
Silver	0,002	< 0,0005		>75	
Zink	3,9	0,65	83	0,27	0,5
Tensid (anjon)	1,7	0,58	66		
Tensid (katjon)	0,71	0,18	75		
Tensid (nonjon)	80	110	-38		

3.3 Berendsen Helsingborg

Till Berendsens tvätterianläggning i Helsingborg inkommer framför allt arbetskläder både från industrier och andra verksamheter.

3.3.1 Reningsanläggning

Till skillnad från Fristad använder sig Helsingborgsanläggningen av ett biologiskt reningssteg för att rena sitt avloppsvatten. I denna anläggning avskiljs först sand och partiklar genom sedimentering i en förklarings tank, där även största avskiljningen av metaller sker. Den biologiska reningen utförs sedan i biofilter nedsänkta i en luftad bassäng. I närvaro av syre bryter microorganismer som växer på filtren ner organiskt material i avloppsvattnet, samtidigt som även en viss kväveavskiljning kan ske. Det slam som bildas pumpas sedan vidare till vassbäddar där avvattning och kompostering sker.

3.3.2 Processvattnets karaktär

I Helsingborg mäts BOD, COD, pH, suspenderade ämnen, näringsämnen och metallhalter regelbundet i inkommande och utgående avloppsvatten från reningsanläggningen. Data rörande metallhalter har använts i den jämförelse som gjorts mellan de olika anläggningarna

och återfinns i bilaga V. Ingen analys av nitrifikationshämmning har utförts tidigare, men genomfördes i denna studie.

3.4 Nitrifikationshämmning

Resultaten för hämmning i avloppsvattnen från Fristad samt Örebro redovisas nedan. Vad gäller de andra anläggningarna som tas upp i arbetet har de inte testat sitt vatten för nitrifikationshämmning.

3.4.1 Nitrifikationshämmning Fristad

Anläggningen i Fristad har sedan flera år tillbaka haft problem med hög nitrifikationshämmning. Grad av hämmning i Fristads utgående avloppsvatten vid de olika provtagningsstillfällena kan ses i tabell 3.3 nedan.

Tabell 3.3 Analysresultat avseende nitrifikationshämmning i Fristads utgående avloppsvatten.

	Nitrifikationshämmning %, 20 % inblandning
2006	51
2007	43
2007	47
2008	16
2010-02-01	22
2010-12-01	29
2012-03-01	32
2012-10-01	57
2013-02-05	40
2013-03-05	34
2013-05-03	41

Vid den utökade provtagningen under 2013 utfördes ytterligare analyser av nitrifikationshämmning. Avloppsvattnet filtrerades genom 45µl-filtrer och analyserade för hämmning. Resultaten kan ses i tabell 3.4 där både ofiltrerat och filtrerat prov överstiger riktvärdet på 20 % avsevärt då de påvisar 52 % respektive 43 % hämmning. Eftersom även det filtrerade provet ger upphov till hög nitrifikationshämmning tyder detta på att det är lösta ämnen som hämmar mest.

Tabell 3.4 Nitrifikationshämmning i Fristads utgående avloppsvatten analyserat på filtrerat och ofiltrerat prov.

	Nitrifikationshämmning %, 20 % inblandning	Nitrifikationshämmning %, 40 % inblandning
Ut, ofiltrerat	52	73
Ut, filtrerat	43	64

3.4.2 Nitrifikationshämmning Örebro

Även Örebro har låtit analysera sitt vatten för nitrifikationshämmning vid ett tillfälle under 2014, resultaten kan ses i tabell 3.5.

Tabell 3.5 Nitrifikationshämmning i Örebros utgående avloppsvatten

	Nitrifikationshämmning %, 20 % inblandning	Nitrifikationshämmning %, 40 % inblandning
Utgående vatten	3	4

3.5 Tvättkemikalier

Vid de olika anläggningarna används en rad olika tvättkemikalier. Företaget har som policy att använda tvätt- och sköljmedel som uppfyller krav för miljömärkning, och i dessa anges tensiderna vara lätt nedbrytbara. I tabell 3.6 nedan presenteras en sammanställning av de tvättkemikalier som används i Fristad samt vid vilka övriga anläggningar dessa tvättkemikalier förekommer. Blekmedlet *Ozonite Performance* används inte i Fristad, men används som blekmedel vid andra anläggningar och tas med för jämförelse. Det är de översta fyra tvättkemikalierna som testas med avseende på nitrifikationshämmning i denna studie.

Tabell 3.6. Använda tvättkemikalier vid de olika anläggningarna.

	Fristad	Helsingborg	Luleå	Örebro
<i>Triplex Colour</i>	X			X
<i>Triplex Emulsion</i>	X	X	X	X
<i>Triplex Plus</i>	X	X	X	X
<i>Turbo Oxy</i>	X			
<i>Ozonite Performance</i>		X		X

Nedan i tabell 3.7 redovisas vilka kemikalier som ingår i de olika tvättmedlen. De aktiva beståndsdelarna i tvättmedlen är huvudsakligen nonjoniska tensider av typen alkoholetoxilater, dessa beskrivs närmare i stycke 2.4.1. De andra beståndsdelarna behandlas mer ingående nedan.

Tabell 3.7. Använda tvättkemikalier, dess funktion, innehåll samt andel av varje komponent.

	Användning	Innehåll	Andel %
<i>Triplex Colour</i>	Tvättmedel	Alkoholetoxilat	5-7
		Natriummetasilikat	30-50
		Natriumkarbonat	25-35
<i>Triplex Emulsion</i>	Tvättmedel	Fettalkoholetoxilat	10-17
		Kaliumhydroxid	7-25
		Fosfonater	1-5
		Natriumkarbonat	1-5
		Natriumkumensulfonat	1-5
<i>Triplex Plus</i>	Tvättförstärkare	Fettalkoholetoxilat	60-95
		Etanol	5-10
<i>Turbo Oxy</i>	Blekmedel	6-(ftalimido)peroxihexansyra	5-10
<i>Ozonite Performance</i>	Blekmedel	Ättiksyra	25-90
		Väteperoxid	8-35
		Perättiksyra	10-25

Natriummetasilikater används i tvättmedel och deras alkaliska egenskaper utnyttjas för att hålla smuts och jordpartiklar i lösning (Kemikalieinspektionen, 2008). De förtvålar fetter genom att sönderdela dem och göra dem vattenlösliga. De bildar också ett skikt på metallytor och skyddar därmed tvättmaskinerna från korrosion.

Natriumkarbonat har sedan länge använts i tvättmedel som fyllnadsmedel. Komplexbildande egenskaper gör att natriumkarbonat hindrar svårösliga kalciumtvålar från att falla ut på tvätten, då de i hårt vatten komplexbinder kalciumjoner. Även dess alkalinitet bidrar till att smuts löses upp (Kemikalieinspektionen, 2003).

Kaliumhydroxid är en starkt frätande bas. I tvättmedel tillsätts kaliumhydroxid bland annat för att höja pH i tvättvattnet, detta hjälper till att lösa smuts och förtvålar fettsyror som ingår i smutsen (Kemikalieinspektionen, 2007).

Fosfonater används i tvätt- och rengöringsmedel bland annat för sin komplexbildande förmåga under tvättarbetet, eller för att hålla olika ämnen i lösning och på så sätt förhindra utfällningar på textilier. Fosfonater karaktäriseras av närvaron av en eller flera $-C-PO_3-H_2-$ grupper, och de flesta har låg giftighet. Dock finns det några giftigare former av fosfater och de har låg bionedbrytbarhet (Kemikalieinspektionen, 2006).

Etanol används ofta i tvättmedel som organiskt lösningsmedel (Kemikalieinspektionen, 2006).

Peroxyhexansyra är enligt säkerhetsdatabladet oxiderande. Blekmedlet som denna syra ingår i klassificeras ej som miljöfarlig enligt bestämmelserna för ekologisk klassificering enligt direktiv 1999/45/EC men är enligt säkerhetsdatabladet mycket giftig för vattenlevande organismer.

3.5.1 Sammanställning av ekotoxikologisk data

Från säkerhetsdatabladen för tvättkemikalierna framgår olika ekotoxikologiska data för de viktigaste beståndsdelarna. EC₅₀- och LC₅₀-värden har sammanställts och presenteras i tabell 3.8. Av tabellen framgår att alkoholetoxilaterna är toxiska för de testade organismerna vid mycket lägre koncentrationer jämfört med de andra beståndsdelarna.

Tabell 3.8. Ekotoxikologisk data för de vanliga ingående beståndsdelarna i tvättkemikalierna.

Beståndsdelens namn	Resultat (mg/l)	Arter	Exponering (h)
Alkoholetoxilat	Akut EC ₅₀ : 1.5	Daphnia	48
	Akut LC ₅₀ : 0.7	Fisk	96
Natriummetasilikat	Akut EC ₅₀ : 4857	Daphnia	48
	Akut LC ₅₀ : 2320	Fisk	96
Natriumkarbonat	Akut EC ₅₀ : 200	Daphnia	48
	Akut LC ₅₀ : 300	Fisk	96
Kaliumhydroxid	Akut LC ₅₀ : 80	Fisk	96
	Oral LD ₅₀ : 273	Råtta	-

3.6 Vattenanvändning

Berendsen har de senaste åren arbetat för att sänka såväl vatten-, el- och energiförbrukningen. Tack vare användandet av WECO (Water, Electricity, Chemicals, Oil/gas) har man lyckats halvera åtgången av vatten, el och energi sedan 1992. Nackdelen med denna effektivisering blir att föroreningar i avloppsvattnet koncentreras upp, vilket ställer högre krav på reningsanläggningens kapacitet och hantering av stötvisa föroreningsflöden.

3.7 Tillstånd och utsläppsvillkor rörande nitrifikationshämmning och zink

Anläggningarna har inga miljötillstånd utan det är de enskilda kommunernas ABVA (Allmänna Bestämmelser för Vatten och Avlopp) de har att rätta sig efter. Eftersom det då är upp till respektive kommun att bestämma vilka krav som ska ställas gentemot anslutna anläggningar, kan varningsvärden skilja sig åt från anläggning till anläggning. Eftersom det i detta examensarbete främst fokuseras på nitrifikationshämmning men även på zink har varningsvärden för dessa parametrar från respektive kommun listats i tabell 3.10. Då det norr om Norrtälje inte ställs krav på kväverening vid avloppsreningsverk, förekommer inte heller krav på analys av nitrifikationshämmning. Även Svenskt Vattens rekommendation finns med i tabellen för jämförelse.

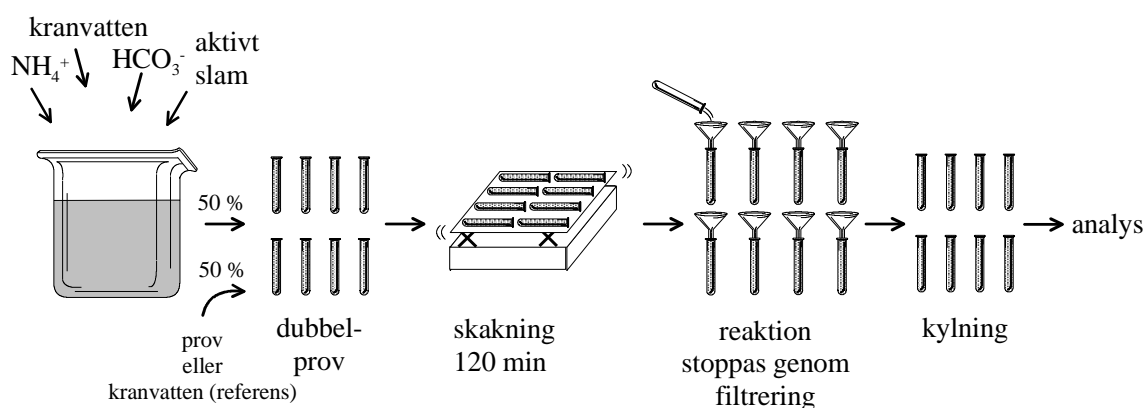
Tabell 3.9 Varningsvärden för nitrifikationshämmning och zink för de olika anläggningarna, samt rekommendationer från Svenskt Vatten (2009).

	Nitrifikationshämmning, Zink (mg/l)	
	20 % inblandning	
Fristad	20 %	0,5
Helsingborg	10 %	0,5
Luleå	-	0,2
Örebro	20 %	0,2
Svenskt Vatten	20 %	0,2

4 Material och metod

4.1 Screeningmetoden

Screeningmetoden bygger från början på ISO-metoden för bestämning av nitrifikationshämning av mikroorganismer i aktivt slam med hjälp av kemikalier och avloppsvatten (ISO 9509, 1989), men är mer anpassad att fungera som en behändig metod ute hos operatörer på avloppsreningsverk eller för test av stora provserier (Jönsson, 2001). Metoden går ut på att en näringslösning av ammonium, bikarbonat och aktivt slam som verkar nitrifierande, späds med avloppsvatten eller en toxikant. Kontrollprover bereds på samma sätt, men späds istället med kranvatten. 30 ml provrör används, där testsubstratet och slamsuspensionen tillsammans utgör en 1/3, och 2/3 utgörs av luft. Provrören försluts och luftas genom skakning i 120 minuter, varpå själva nitrifikationen sker inne i provrören. Nitrifikationsprocessen stoppas sedan genom filtrering och proverna kyls före analys. Graden av nitrifikationshämning bestäms genom att jämföra oxiderade kvävet som producerats i proverna med avloppsvatten med kontrollproverna innehållande kranvatten (Jönsson, 2001). En illustration över processens gång kan ses i figur 4.1.



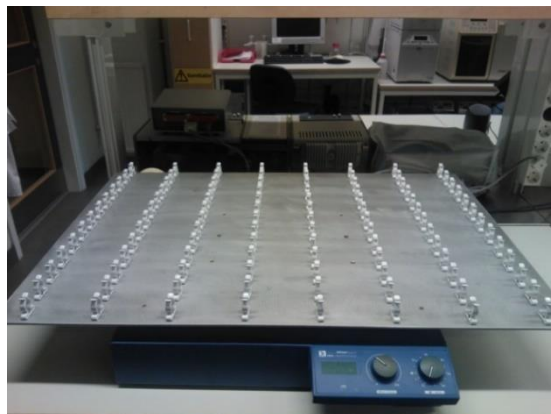
Figur 4.1 Screeningmetoden. En slamsuspension blandas i provrör tillsammans med provlösningen eller kranvatten. Efter att proven luftats genom skakning avstannas nitrifikationsprocessen genom filtrering, och analys av proven kan ske, Jönsson (2001). Figuren är publicerad med tillstånd av K. Jönsson.

Metoden utförs under konstant temperatur, mellan 20 och 25° C (Jönsson, 2001). Avloppsvattnet eller toxikant som ska testas pH-justeras till ett värde mellan pH 7 och pH 8. För att säkerhetsställa att ammoniumkvävet inte helt kommer förbrukas och på så sätt begränsa nitrifikationen, justeras slamhalten i provlösningen så att $\text{NH}_4\text{-N}$ halten inte kommer att ligga under 3 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ i slutet av testet. Beräkningarna görs med hjälp av en känd eller antagen nitrifikationshastighet på slammet.

Proverna får inte innehålla analyseras därför innan försöket med avseende på COD-halt. Om denna överstiger 400 mg COD/l och den heterotrofa syrkonsumtionen överstiger 90 mg $\text{O}_2/(l \cdot h)$ kan metoden behöva korrigeras. Även om COD-halterna ligger över 400 mg/l kan samma metod användas om bionedbrytbarheten är liten. Syrehalten i provrören får inte sjunka under 4 mg O_2/l . Även höga ammoniumkoncentrationer kan påverka resultaten, eftersom de

kan hämma nitrifikationen. Den initiala koncentrationen i varje provrör ska därför inte överstiga 100 mg NH₄-N/l.

Nitrifikationshastigheten kan beräknas både baserat på ökningen av oxiderat kväve eller som minskning av ammoniumkväve (Jönsson, 2001). Nitrifikationshastigheten relateras till slamhalten i försöken och försökstiden, och uttrycks antingen i enheten mg NO_x-N / (g VSS·h), eller i mg NH₄-N / (g VSS·h). För att beräkna hämningsgraden behövs då värden för suspenderat material (SS) och det flyktiga suspenderade materialet (VSS) i slammet, samt start- och slut koncentrationen av NO_x-N i prov och kontroller. Då nitrifikationshastigheten i provrör med avloppsvattnet eller toxikant jämförs med kontrolltesterna uttrycks inhiberingseffekten i procent. Detektionsgränsen för nitrifikationshämmningen ligger på +/- 5 % (Jönsson *et al*, 2001). Om resultatet blir negativt indikerar det att testsubstansen innehåller ämnen som stimulerar nitrifikationen. En detaljerad beskrivning av screeningmetoden återfinns i bilaga I.



Figur 4.2 Skakbord vilket användes vid screeningförsöken för luftning av provrören

4.1.1 Försökuppställning vid screeningtesterna

Det nitrifierande aktiva slammet hämtades från Klagshamnns avloppsreningsverk dagen före försöken, den 25/3 till försök 1 och den 7/5 till försök två, från den linje som ligger närmast vägen. Slammet stod kylt (4°C) över natten.

I försöken testades både avloppsvatten från tvätterianläggningarna i Fristad och Helsingborg, samt de tvättkemikalier som används i Fristad. In- och utgående avloppsvatten hämtades från Helsingborgs reningsanläggning, och skickades från anläggningen Fristad. I försöket späddes dessa avloppsvatten till tre olika koncentrationer vardera, med 10, 20 respektive 40 % inblandning av avloppsvatten. Tvättkemikalierna testades i 6 olika koncentrationer vardera beräknade utifrån dess tensidinhåll, se tabell 4.1, en mer utförlig beskrivning av i vilka koncentrationer dessa tillblandades kan ses i bilaga II. Blekmedlet innehåller inga tensider, och koncentrationerna för vardera prov beräknades istället utifrån uppskattade koncentrationer i Fristads avloppsvatten. De valda koncentrationerna för blekmedlet kan också ses i tabell 4.1.

Uppskattningarna av NO_x-halterna i ursprungsförsöken gjordes genom att mäta halten av dessa i en an koncentrationerna och sedan använda detta värde för att räkna ut för de övriga koncentrationerna. Utifall denna uppskattning blir för stor kan resultaten för hämningen bli

större än 100 % om NO_x – halterna i ursprungsprovet är större än i slutet av försöken. Vid dessa fall kommer hämningen sättas till 100 % i resultatdelen. När och vilken betydelse detta har diskuteras mer i osäkerhetsstycket i diskussionsdelen.

Till samtliga filtreringar av provlösningarna användes *Munktell 1002*, 45 µm storlek. Som en del av examensarbetet gjordes även en riskanalys av screeningmetoden, se bilaga VI.

Tabell 4.1 De koncentrationer tvättkemikalie i varje prov som testades i screeningmetoden, samt beräknad tensidhalt i dessa.

Tvättkemikalie	Prov	Konc. tvättkemikalie (mg/l)	Konc. tensid (mg/l)
<i>Triplex Emulsion</i> AE: 10-17 %	E1	30	3-5
	E2	50	5-9
	E3	150	15-26
	E4	250	25-42
	E5	350	35-60
	E6	500	50-85
	E7	1000	100-170
	E8	2000	200-340
	E9	4000	400-680
<i>Triplex Colour</i> AE: 5-7 %	C1	10	0,5-0,7
	C2	100	5-7
	C3	300	15-21
	C4	500	25-35
	C5	700	35-49
	C6	1000	50-70
<i>Triplex Plus</i> AE: 60-95 %	P1	5	3-5
	P2	8,5	5-8
	P3	25	15-24
	P4	41,5	25-40
	P5	58,5	35-55
	P6	83,5	50-79
<i>Turbo Oxy</i> (Blekmedel)	O1	25	-
	O2	50	-
	O3	250	-
	O4	500	-
	O5	750	-
	O6	1000	-

4.1.2 Mätning av syrehalt i samband med screeningmetoden.

Höga halter av COD (>400 mg/l) uppmättes i de högsta koncentrationerna av *Triplex Emulsion* inför försök 2. Screeningmetoden kan användas även om COD-halterna är höga i testsubstansen, men då måste bionedbrytbarheten av denna vara låg. För att säkerställa att allt

det organiska materialet inte skulle brytas ned och att tillräckligt med syre återstod till nitrifierarna under försökets gång, utfördes därför ett syreförbrukningstest. Syrenivån bör inte understiga 4 mg O₂/l i provrören för resultaten från screeningstesterna ska vara tillförlitliga.

Fem provrör innehållandes 1/3 av testsubstans och slamsuspension, samt 2/3 luft sattes på skakbordet i samband med screeningförsöket. Vid fem olika tidpunkter under 120 minuter uppmättes syrehalten i proverna. Syrehalten mättes i vardera provrör med hjälp av en O₂-mätare.

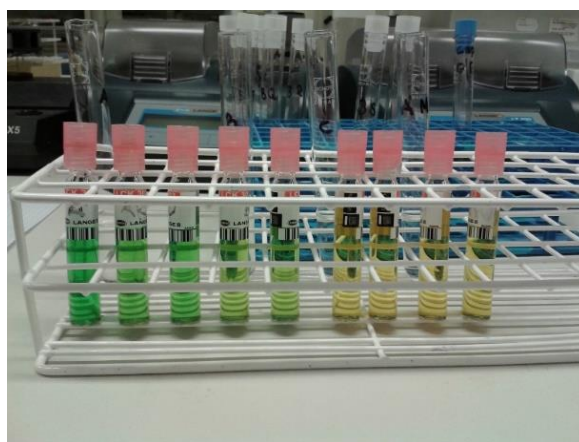
4.2 Analys av COD-, nitrit-, nitrat- och ammoniumhalt

För bestämning av halten COD, nitrit-, nitrat- och ammoniumkväve analyseras proverna fotometriskt. I försöken används Dr Lange 2800, vilken är en spektrofotometer med referensstrålteknik i våglängdsområdet 340-900 nm. De kyvett-tester som använts listas i tabell 4.2.

Tabell 4.2 Dr Lange-kyvetter som använts, ämne och mätområde.

Kyvett-test	Ämne	Mätområde (mg/l)
Dr Lange LCK 303	NH ₄ -N	2-47
Dr Lange LCK 114	COD	150 - 1000
Dr Lange LCK 339	NO ₃ -N	0,23 – 13,5
Dr Lange LCK 341	NO ₂ -N	0,015-0,6
Dr Lange LCK 342	NO ₂ -N	0,6 - 6

Principen för COD-analys är att oxiderbara ämnen reagerar med en svavelhaltig kaliumdikromatlösning och med silversulfat som katalysator. Fotometern mäter grönfärgningen på Cr³⁺ (Dr Lange, LCK 114). För NH₄-N mäts indofenolblått vilken bildas då ammoniumjoner reagerat med hypokloritjoner vid pH 12,6 (Dr Lange, LCK 303). NO₃-N kan analyseras efter att nitratjoner i en svavel- och fosforhaltig lösning reagerar med 2,6-dimetylphenol till 4-nitro-2,6-dimetylphenol, vilken detekteras fotometriskt (Dr Lange, LCK 339). NO₂-N-halten bestäms genom att nitritet som reagerar i sur upplösning med aromatiska aminer, bildar ett diazonsalter. Saltet reagerar med en aromatisk förening som innehåller en amino- eller hydroxidgrupp och en intensiv azofärg uppkommer (Dr Lange, LCK 341). Nedan i figur 4.3 kan analys av ammoniumhalter ses som exempel.



Figur 4.3 Analys av ammoniumhalter i kontrollproverna från första screeningförsöket.

4.3 Suspenderad substans (SS) och glödgningsförlust (VSS)

Suspenderad substans (SS) är ett mått på uppslammande ämnen i en vätska. SS mäts genom att en volym vätska filtreras genom ett glasfiberfilter som tidigare vägts. Filtret med filterrest torkas därefter i ugn vid 105°C i ca 1 h, varefter det får svalna och vägs igen. Viktökningen utgör mängden suspenderad substans, och mäts vanligen i mg/l eller g/m³.

Mängden glödgningsförlust (VSS) är mängden organiskt material i den suspenderade substansen. VSS mäts genom att filtret med prov som tidigare analyserats för SS, glödgas i ugn vid 550°C i 120 minuter. Efter glödningen vägs filtret igen, där viktminskningen utgör glödförlusten.

SS och VSS beräknas genom följande formler (VAV P54, 1984):

$$SS = \frac{1000(b-a)}{v}1000$$

$$VSS = \frac{1000(b-c)}{v}1000$$

Där:

SS = suspenderas substans, mg/l

VSS = glödgningsförlust, mg/l

a = filtrets tomvikt, mg

b = vikten filter med filterrest, mg

c= vikt av samma filter med filterrest efter glödning, mg

v = provvolym, ml

Filtret som användes var av fabrikatet VWR, med porstorlek 1,6 µm

4.4 Aktivt kol

För att testa om behandling med aktivt kol kan minska uppmätt nitrifikationshämning i Fristads avloppsvatten utfördes ett enkelt skakförsök. Två bägare fylldes med 150 ml avloppsvattenvatten och olika mängd aktivt kol i pulveriserad form tillsattes. Kol tillsattes till en koncentration av 1 g/l i den ena bägaren och i den andra tillsattes 0,5 g/l aktivt kol. Proverna skakades sedan på ett skakbord i ca två timmar vid 24°C, varpå bägarna fick stå i en timma för att låta kolpartiklarna sedimentera (figur 4.4). Efter sedimentering filtrerades den ”rena” vätskan försiktigt genom ett 0,45 µm-filter (Millipore), med hjälp av vakuumsug (figur 4.5). Därefter tappades filtraten i behållare som förslöts och sparades i kyl om 4°C över natten. Analys avseende nitrifikationshämning med screeningmetoden utfördes dagen efter.

Det aktiva kol som användes kommer från Merck, Darmstadt, Tyskland och har en area uppmätt till 1036 m²/g (Langmuir).



Figur 4.4 Sedimentering av aktivt kol.



Figur 4.5 Filtrering genom 0,45 µm-filter.

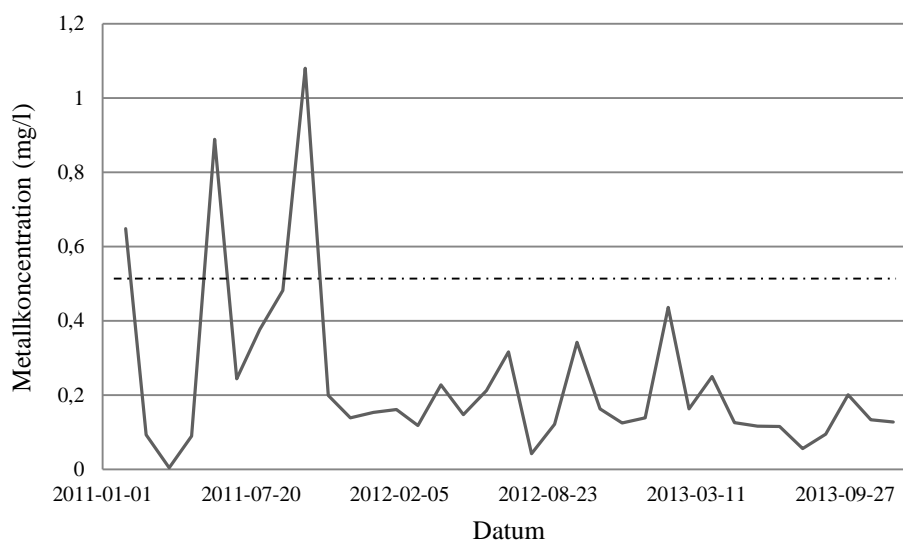
5 Resultat

Resultatdelen inleds med en dataanalys över uppmätta värden av metallhalter i utgående avloppsvatten från tvätterierna där anläggningarna i Fristad, Helsingborg och Örebro jämförs. Därefter presenteras hämningsresultaten från screeningmetoden. Vid det första av två laborationstillfällen testades nitrifikationshämningen i Fristads och Helsingborgs in- och utgående vatten vid reningsanläggningarna, samt de tvättkemikalier som används i Fristad. Under det andra laborationstillfället testades högre koncentrationer av tvättkemikalien *Triplex Emulsion* som förekommer i höga koncentrationer i Fristads vatten, samt aktivt kols inverkan på nitrifikationshämningen.

5.1 Dataanalys metallhalter

5.1.1 Zinkhalter Fristad

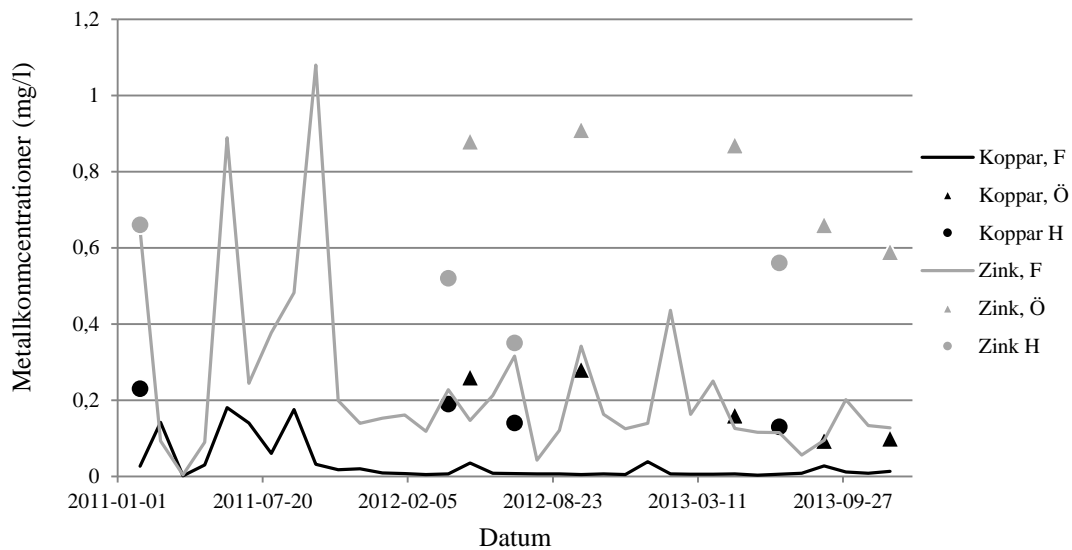
Data för zinkhalter i utgående avloppsvatten från Fristad under perioden 2011-2013 presenteras i figur 5.1. Av figuren går att utläsa att Fristad tidigare haft problem med zinkvärden som överstiger det nuvarande kommunala gränsvärde på 0,5 mg/l. Under 2012 har man tack vare förbättrade rutiner lyckats få ner halterna, och under 2013 ligger zinkhalterna på 0,2 mg Zn/l. Det högre mätvärde som kan ses i början på 2013 beror på ett mätfel som gjorts på en identifierad avvikelse vid anläggningen, och den egentliga halten anses ligga under det uppmätta värdet.



Figur 5.1 Zinkhalter i Fristads utgående avloppsvatten, samt gränsvärdet från kommunen på 0,5 mg/l.

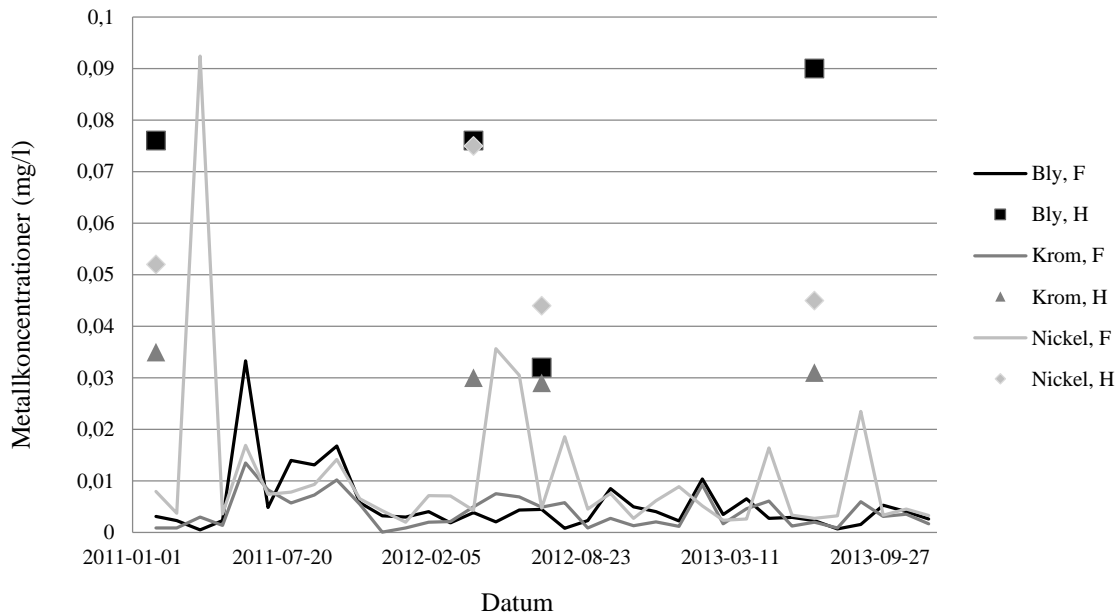
5.1.2 Jämförelse av metallhalter i avloppsvattnen i Fristad, Helsingborg och Örebro

Data rörande metallhalter i utgående avloppsvatten har samlats in från anläggningarna i Fristad, Helsingborg och Örebro. Metallhalter under perioden 2011-2013 redovisas i figurerna 5.2–5.4 nedan. I figur 5.2 visas halterna av zink och koppar vid de tre anläggningarna. Såväl koppar- som zinkhalterna har generellt legat högre i såväl Örebro som i Helsingborg, jämfört med halterna i Fristad.

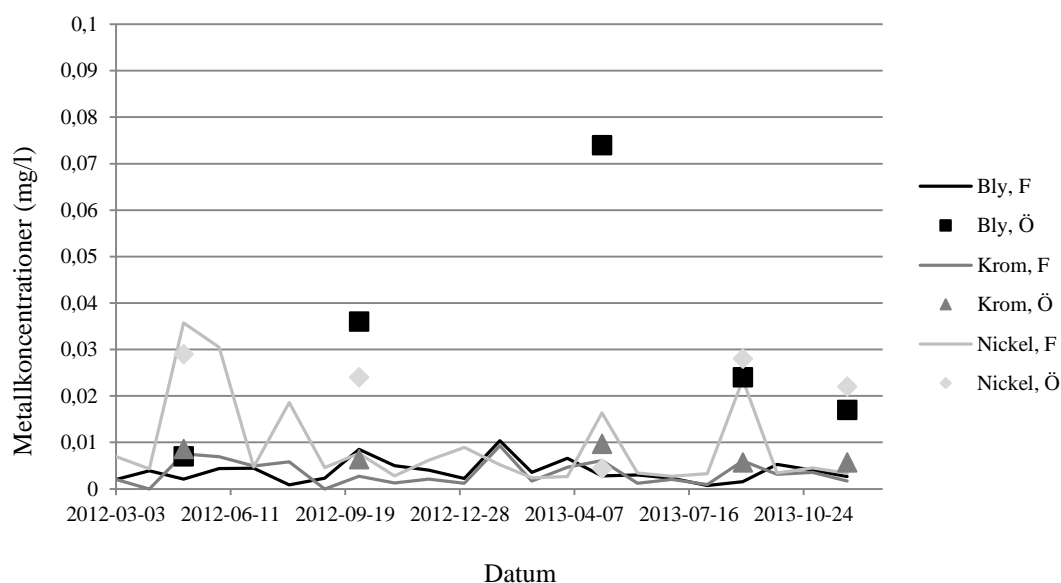


Figur 5.2 Jämförelse av zink- och kopparhalter i utgående avloppsvatten mellan Fristad(F), Örebro(Ö) och Helsingborg(H).

I figur 5.3 presenteras data från Fristad och Helsingborg rörande halterna för bly, krom och nickel i utgående avloppsvatten. De uppmätta värdena har generellt varit högre i Helsingborg än i Fristad. Även halterna i Örebro som kan ses i figur 5.4 har oftast varit högre än de i Fristad.



Figur 5.3 Jämförelse av bly-, krom-, och nickelhalter i utgående avloppsvatten mellan Fristad(F) och Helsingborg(H).



Figur 5.4 Jämförelse av bly-, krom-, och nickelhalter i utgående avloppsvatten mellan Fristad(F) och Örebro(Ö).

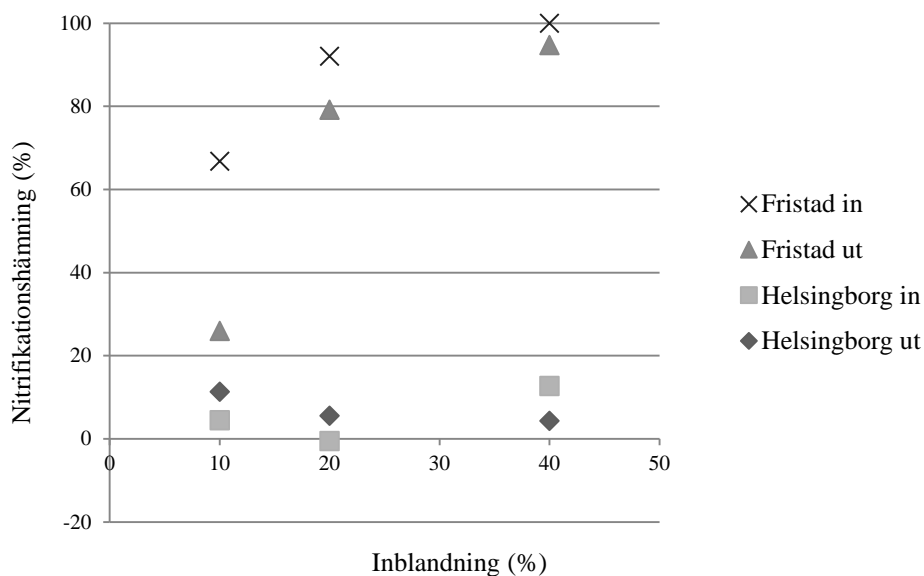
5.2 Screeningförsöken

Nedan visas resultaten från screeningförsöken. Protokollen för försöken återfinns i bilaga III och IV.

5.2.1 Avloppsvatten Fristad och Helsingborg

Resultaten rörande nitrifikationshämmning i in- och utgående avloppsvatten till och från de interna reningsanläggningarna i Fristad och Helsingborg presenteras i figur 5.5. Resultaten från Fristads vatten uppvisar hämning för samtliga av de undersökta koncentrationerna, såväl för ingående som utgående vatten. För ingående vatten är hämningen som störst och ligger på 67, 92 och 100 % vid 10, 20 respektive 40 % inblandning. För utgående vatten ligger motsvarande hämning lägre på 26, 79 och 95 % vid 10, 20 respektive 40 % inblandning.

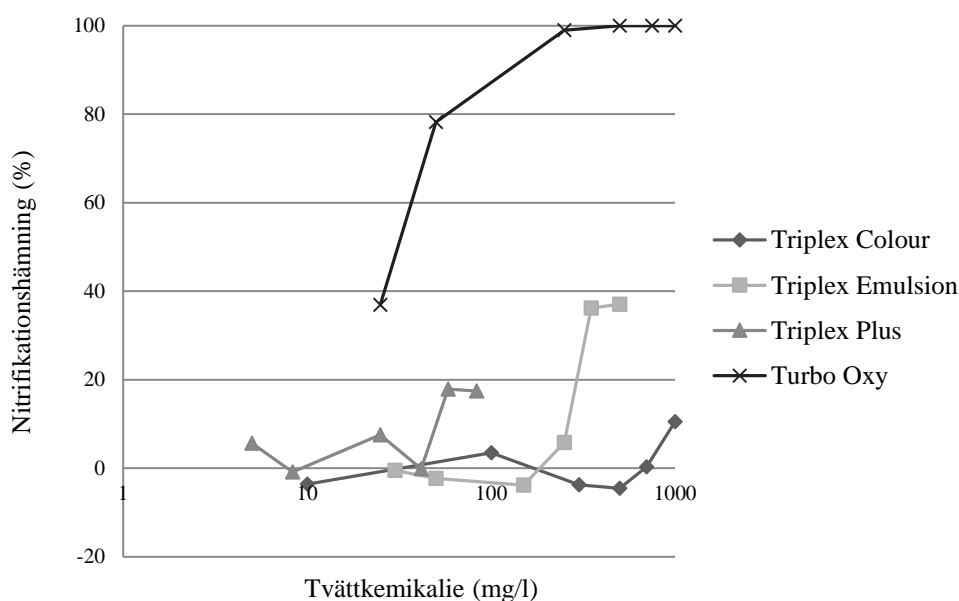
Resultatet för Helsingborgs in- och utgående vatten visar vid samtliga koncentrationer låg nitrifikationshämmning. Den uppmätta hämningen för 10, 20 respektive 40 % inblandning är 4, -1, respektive 13 % för ingående vatten och 11, 6, respektive 4 % för utgående vatten.



Figur 5.5 Nitritationshämmning i Fristads respektive Helsingborgs avloppsvatten, vid 10, 20 och 40 % inblandning.

5.2.2 Tvättkemikalier – försök 1

Resultaten rörande de olika tvättkemikalierna som används i Fristad presenteras i figur 5.6.

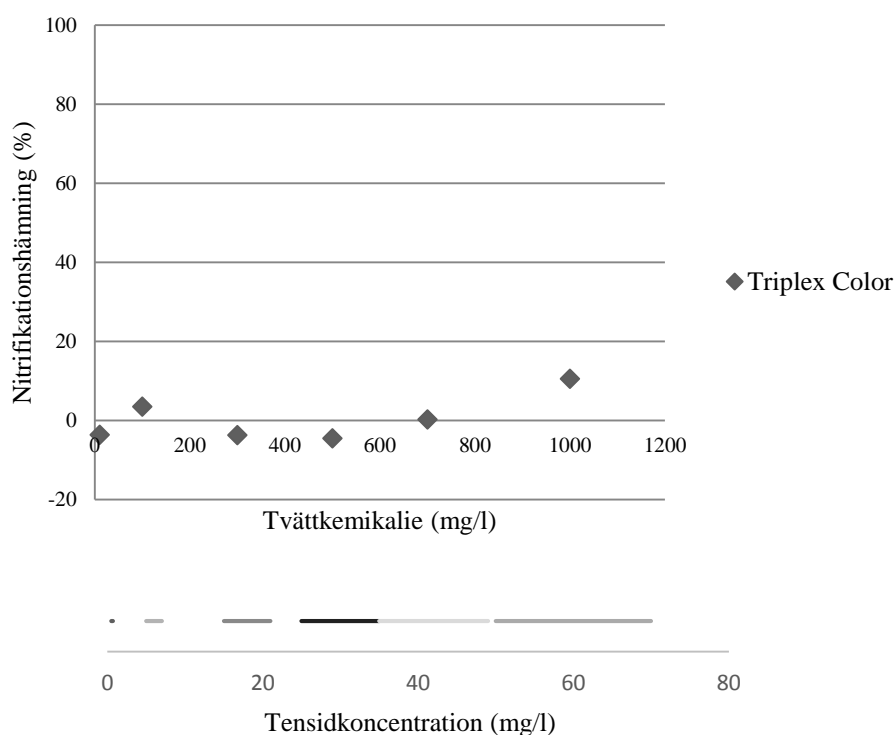


Figur 5.6 Nitritationshämmning för tvättkemikalierna, mätt vid sex koncentrationer vardera.

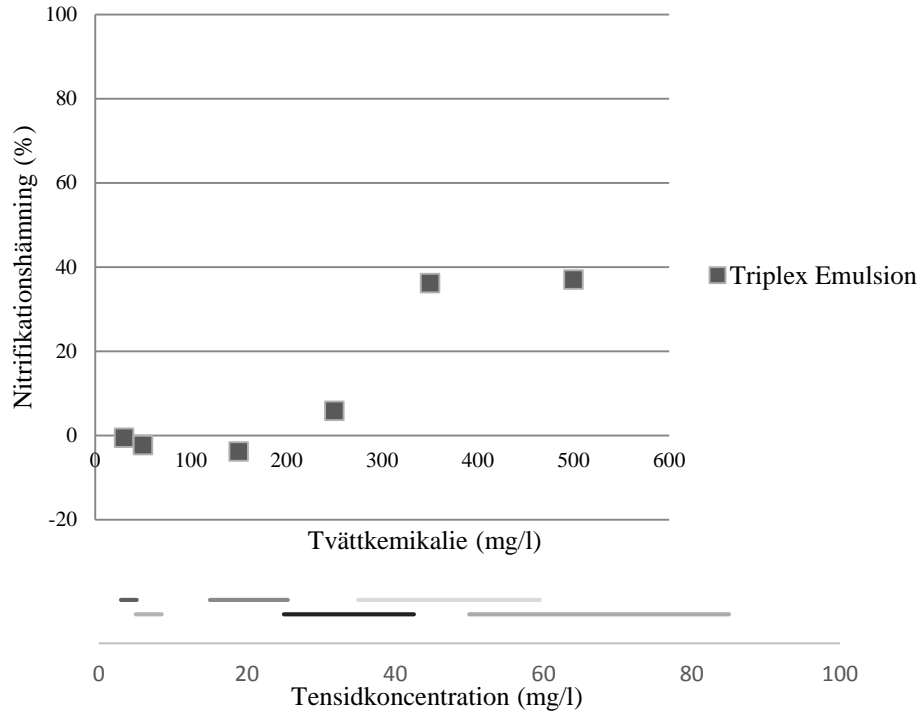
Resultaten för *Triplex Colour* visade varierande låga värden, den högsta koncentrationen om 1000 mg/l visade högst hämning på 11 %. Resultaten rörande *Triplex Emulsion* visar på låga värden men för de två högsta koncentrationerna om 350 och 500 mg/l uppmättes hämningen om 36 respektive 37 %. För *Triplex Plus* påvisades en hämning runt 16-17 % vid de två högsta koncentrationerna på 117 och 167 mg/l, medan de lägre koncentrationerna varierar mellan -1 och 8 % hämning. Störst hämning uppvisade *Turbo Oxy* som var hämmande vid

alla testade koncentrationer. Koncentrationer om 25, 50 och 250 mg/l resulterade i 37, 78, respektive 99 %. De högre koncentrationerna om 500, 750 och 1000 mg/l resulterade i 100 % hämning.

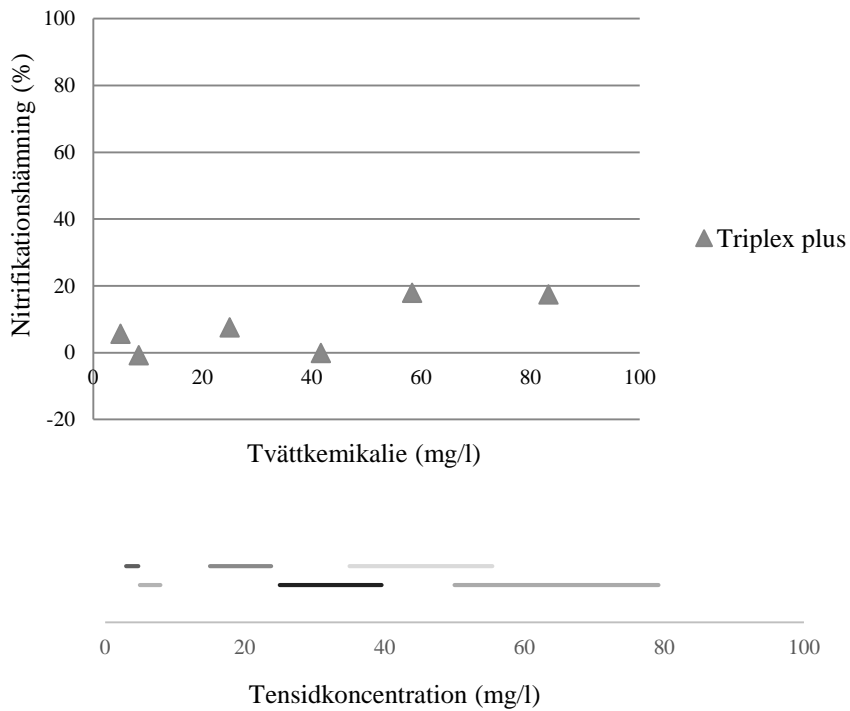
För de olika proverna med de olika tvättmedlen illustrerad nedan inom vilket intervall tensidinnehållet kan föreligga i respektive prov. I figurerna nedan presenteras först resultaten för varje tvättmedel för de sex olika koncentrationerna, och precis under, den möjliga tensidkoncentrationen för respektive prov. Varje intervall av tensidkoncentration hör till ovanstående punkt/prov i figuren. Eftersom tensidinnehållet varierar i tvättmedlen och anges som ett intervall i produktdatabladen (se tabell 3.7) är intervallen olika stora för de olika tvättkemikalierna. I figur 5.7, 5.8 och 5.9 kan resultat och möjligt tensidinnehåll ses för *Triplex Color*, *Triplex Emulsion* respektive *Triplex Plus*.



Figur 5.7 Resultat från screeningmetoden rörande proverna för *Triplex Colour*, samt mängd tensid som kan förekomma i respektive prov.



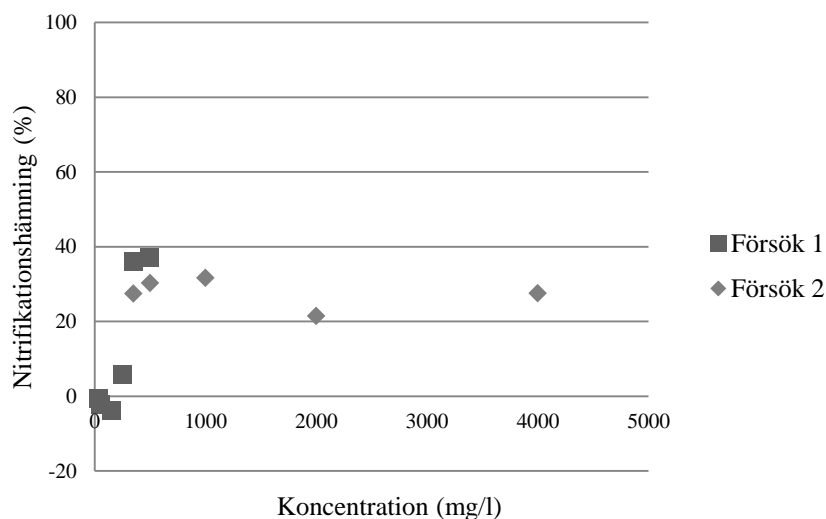
Figur 5.8 Resultat från screeningmetoden rörande proverna för Triplex Emulsion, samt mängd tensid som kan förekomma i respektive prov.



Figur 5.9 Resultat från screeningmetoden rörande proverna för Triplex Plus, samt mängd tensid som kan förekomma i respektive prov.

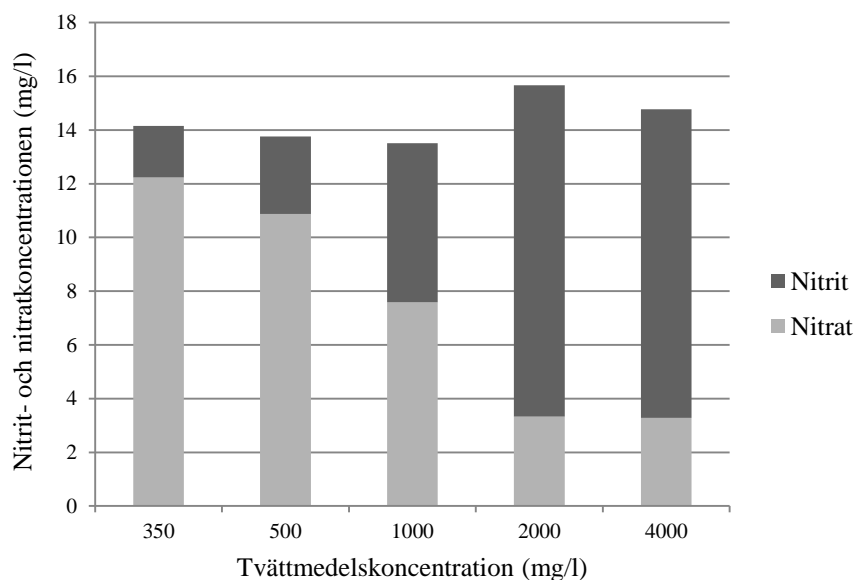
5.2.3 *Triplex Emulsion* – försök 2

Resultatet för vidare tester med *Triplex Emulsion* (försök 2) presenteras i figur 5.10. Även de tidigare resultaten för *Triplex Emulsion* (försök 1) kan ses i figuren. Koncentrationer om 350, 500, 1000, 2000 respektive 4000 mg/l gav en hämning på 27, 30, 32, 21 respektive 28 %.



Figur 5.10 Uppmätt hämning för *Triplex Emulsion*, försök 1 och 2.

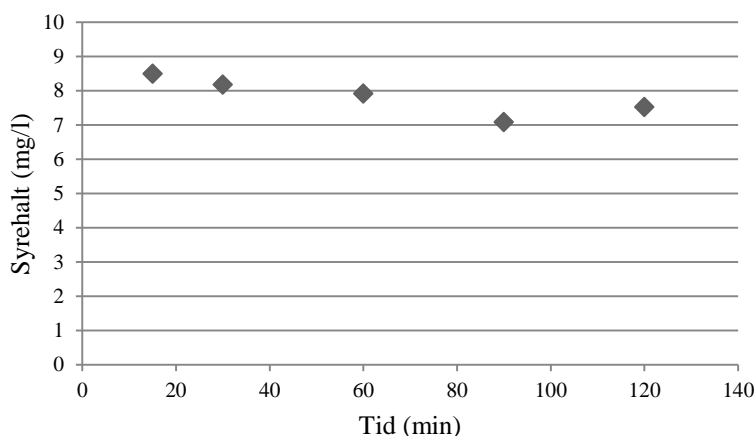
Resultaten av uppmätta nitrit- och nitratvärden för varje koncentration som testades vid försök 2, presenterade i figur 5.11 visar att nitrathalten minskar för varje koncentration medan nitrithalten istället ökar, samtidigt som den totala NO_x – halten inte förändras betydligt.



Figur 5.11 Uppmätta nitrit- och nitratkoncentrationer för det andra försöket med *Triplex Emulsion*.

Syrehalt

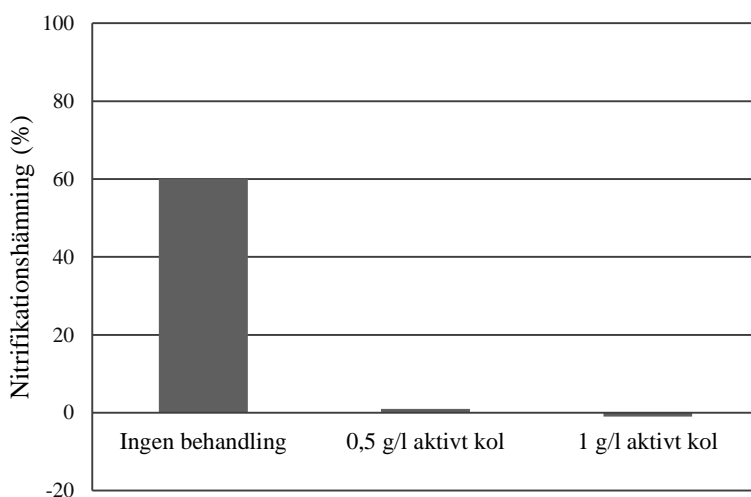
Eftersom höga halter av COD uppmättes i de högsta koncentrationerna av *Triplex Emulsion* inför det andra försöket, utfördes ett syretest på den högsta koncentrationen under försök två. Fem provrör innehållandes samma sammansättning av kemikalie, slamsuspension och luft analyserades för syrehalt vid fem olika tidpunkter. I figur 5.12 visas resultaten av detta försök och det kan ses att syrehalten sjunker från runt 8,5 till ungefär 7 mg/l.



Figur 5.12 Syrehalter över tid i försök 2.

5.2.4 Aktivt kol

Försök utfördes för att undersöka effekten på nitrifikationshämningen av behandling av avloppsvatten från Fristad med aktivt kol. Resultatet av analysen för nitrifikationshämning i obehandlat avloppsvattnet vid 20 % inblandning var 61 %. Efter behandlingen med aktivt kol under två timmar, vid två olika koncentrationer blev resultaten istället 0,3 och -0,2 % hämning vid 0,5 respektive 1 g/l vilket kan ses i figur 5.13.



Figur 5.13 Resultat från försök där utgående avloppsvatten från anläggningen i Fristad behandlats med aktivt kol. Nitrifikationshämning vid 20 % inblandning av obehandlat avloppsvatten, samt hämning efter behandling med 0,5 respektive 1 mg/l aktivt kol.

6 Diskussion

6.1 Avloppsvatten i Fristad och Helsingborg

Att avloppsvattnet från Fristad ger upphov till nitrifikationshämmning för såväl ingående som utgående vatten bekräftas i de utförda testerna. För ingående vatten är hämningen som störst och ligger på 67, 92 och 100 % vid 10, 20 respektive 40 % inblandning. För utgående vatten visar resultaten på en något lägre nitrifikationshämmning, vilket indikerar att det sker en viss avskiljning av nitrifikationshämmande ämnen i det kemiska fällningssteget. Eftersom tidigare analyser (se tabell 3.2) visat att omkring 90 % av metallhalterna i ingående avloppsvatten reduceras i det kemiska reningssteget, kan det tänkas att denna reduktion är en del av förklaringen till minskningen i hämning. Tidigare analyser visar även att tensiderna inte reduceras i någon större utsträckning under det kemiska reningssteget.

Avloppsvattnet från Helsingborg ger enligt resultaten inte upphov till hämning i någon större bemärkelse, samtliga koncentrationer visar på låg hämning både för ingående och utgående vatten. Värdena ligger alla lågt och varierar mellan -1 och 13 %. Variationen beror troligtvis på osäkerheter i metoden. Grundhypotesen till försöken med avloppsvatten från Fristad och Helsingborg, var att typ av reningsanläggning har en inverkan på hur hög nitrifikationshämmningen är i det utgående avloppsvattnet, och att ett biologiskt reningssteg eventuellt skulle ge fördelar för reducering av tensider som anses vara lätt nedbrytbara. Eftersom Fristad använder kemisk rening och Helsingborg biologisk ansågs det då rimligt att jämföra Helsingborgs avloppsvatten med Fristads. Dock så uppvisar inte Helsingborgs vatten hämning vare sig i ingående eller utgående vatten och därmed kan inga slutsatser dras om hur ett biologiskt reningssteg inverkar på nitrifikationshämmande ämnen jämfört med ett kemiskt reningssteg.

Resultaten indikerar istället att det finns skillnader i de olika tvätteriernas avloppsvatten redan innan det går in i reningsanläggningarna. Fokus bör därför inte enskilt ligga på reningsanläggningens effektivitet, utan intressant är även att identifiera skillnaderna i ingående avloppsvatten och hur de uppstår. De faktorer som uppmärksammats i detta examensarbete är skillnader i vilka tvättkemikalier som använts och hur de doseras samt hur metallhalterna skiljer sig åt mellan anläggningarna.

6.2 Metaller

6.2.1 Zink

Enligt litteraturstudien råder det inget tvivel om att zink är nitrifikationshämmande, men vid vilken koncentration som hämning uppstår är betydligt svårare att fastställa. Det har gjorts ett flertal studier angående zinks påverkan på nitrifikationsprocessen och aktivt slam alltsedan 1960-talet. Resultaten är varierande och svåra att dra några generella slutsatser ifrån eftersom studierna ofta skiljer sig från varandra och många olika faktorer kan påverka resultatet. Exempelvis kan den uppmätta inhiberingseffekten vara beroende av vilken typ av slam som använts, på vilket sätt metallen tillsätts i proverna (kontinuerligt eller i enstaka doser), eller om zinkhalten uppges som den totala eller endast i löst form. Dessa parametrar är inte alltid tydligt beskrivna eller framgår inte alls i studierna.

Nitrifikationshämmning orsakad av zink påverkas även av flera olika faktorer såsom pH, alkalinitet, temperatur, uppehållstid, tidigare adaptation till zink eller liknande metaller samt

BOD/TKN-kvot. Dessa parametrar är inte heller alltid kontrollerade i försöken. Sammantaget innebär det att det är svårt att hitta en generell dos/respons-kurva för zink eller en "säker" koncentration där det inte uppstår hämning.

Bland de artiklar som lyfts i denna studie ligger de lägsta koncentrationer av zink som verkar hämmande runt 0,35 mg Zn/l, där en hämning på 50 % uppmätts (Juliastuti *et al.*, 2003b). Värdena för zink är angivna i jonform vilket kan förklara varför de ligger lägre än andra studier. Om man relaterar de koncentrationerna till de aktuella halterna i Fristad som numera ligger under 0,2 mg Zn/l så befinner sig Fristads koncentrationer i den nedre delen av hämningsintervallet för zink. Ser man även till den studie som utförts av Fox *et al.* (2006) där man verkligen försökt påvisa nitrifikationshämning vid 0,5 mg Zn/l med hjälp av olika påverkande parametrar men inte lyckades, så indikerar denna att zink inte är den huvudsakliga orsaken till hämning i Fristad. Vad som också stärker misstanken om att det inte i första hand är zinken som ställer till det i Fristad är att trots en sänkning av halten zink i avloppsvattnet den senaste tiden, så har ingen större nedgång i nitrifikationshämning kunnat påvisas under samma period.

6.2.2 Övriga metaller

Metallhalterna i utgående avloppsvatten från de olika anläggningarna skiljer sig åt. Detta kan förklaras av såväl skillnader i tvättgods (inkommande halter) och intern reningsanläggning (reducering av halter). I tidigare försök har det fastställts att Fristad tack vare sitt kemiska fällningssteg har en effektiv rening av metaller där många metaller avskiljs runt 90 %. Några metaller så som aluminium, kvicksilver, silver och zink når dock inte lika hög avskiljning. Vid jämförelse av data från de olika anläggningarna framkommer ändå att både Helsingborg och Örebro generellt ligger högre vad gäller många metallhalter så som exempelvis zink, koppar, bly, nickel och krom i utgående avloppsvatten än vad Fristad gör.

Eftersom det vare sig i Örebro eller Helsingborg har påvisats problem med nitrifikationshämning i avloppsvattnet, ger detta en antydning om att det i första hand inte är metallhalterna som är huvudorsaken till nitrifikationshämningen i Fristads avloppsvatten. Det är dock viktigt att poängtera att mätillfällena för metallhalter är betydligt färre i Örebro och Helsingborg än i Fristad, och hur halterna varierat mellan mätillfällena är okänt. Nitrifikationshämningen har dessutom bara bestämts genom stickprov vid ett tillfälle för anläggningarna i Örebro respektive Helsingborg.

6.3 Tvättkemikalierna

6.3.1 Tvättkemikalierna med tensider

Tensidernas påverkan på nitrifikationshämningen

Tvättkemikalierna i Fristad innehåller varierade mängder av de nonjoniska tensiderna alkoholetoxilater. Av litteraturstudien framkommer att många tensider kan påverka nitrifikationen, däribland de nonjoniska nonylfenoletoxilaterna som i tester genomgående uppvisar hämning. Just alkoholetoxilaterna klassas som lätt nedbrytbara vilket konfirmeras av ett flertal stora studier. Dock har endast ett fåtal studier undersökt hur alkoholetoxilater påverkar själva nitrifikationen. Många gånger undersöks istället alkoholetoxylaternas påverkan på aktivslamprocessen som helhet. Sådana tester är inte helt jämförbara med tester där endast påverkan på nitrifikationsprocessen undersöks. Aktivslamprocesser med heterotrofa bakteriekulturer har generellt mer diversitet och är mindre känsliga för störningar jämfört med autotrofa bakteriekulturer. Det har framkommit att alkoholetoxilater kan påverka morfologin och strukturen på slamflockarna i det aktiva slammet. Då slammets

nedbrytningskapacitet därmed har visat sig minska, kan det tänkas att även nitrifikationsprocessen påverkas. Olika studier lyfter även fram tensidernas påverkan på gasutbytet och syrets löslighet i vatten, vilket i sin tur också skulle kunna försämra nitrifikationen.

I de få studier som faktiskt undersökt alkoholetoxilaternas påverkan på nitrifikationen visar resultaten att alkoholetoxilater inte har någon stor inverkan på nitrifikationen utan istället snabbt bryts ned. Någon studie påvisar att en sekundär alkoholetoxilat hämmar vid koncentrationer om 30 mg/l (Othman *et al.* (2009)). Det bör noteras att utförandet av testerna varierar och resultaten kan bero på huruvida det är akuta eller kroniska effekter som undersökts, och om tensidkoncentrationen tillsätts direkt eller gradvis. Några av de tester som utförts är olika typer av kontinuerliga batch-försök. Av de typerna av försök framgår det att tensiderna hinner brytas ned eftersom de är lätt nedbrytbara och inte har någon negativ effekt på nitrifikationen. Screeningmetoden som används i denna studie testar däremot akuta effekter och troligen ingen eller liten nedbrytning hinner ske under försökets gång. Resultaten av dessa tester ger ändå viss antydning om hämning av nitrifikationen vid förekomst av alkoholetoxilater. Därför kan det tänkas att de metoder som testar akuta effekter kan uppmäta hämning medan kontinuerliga försök inte resulterar i hämning eftersom tensiderna hinner brytas ner.

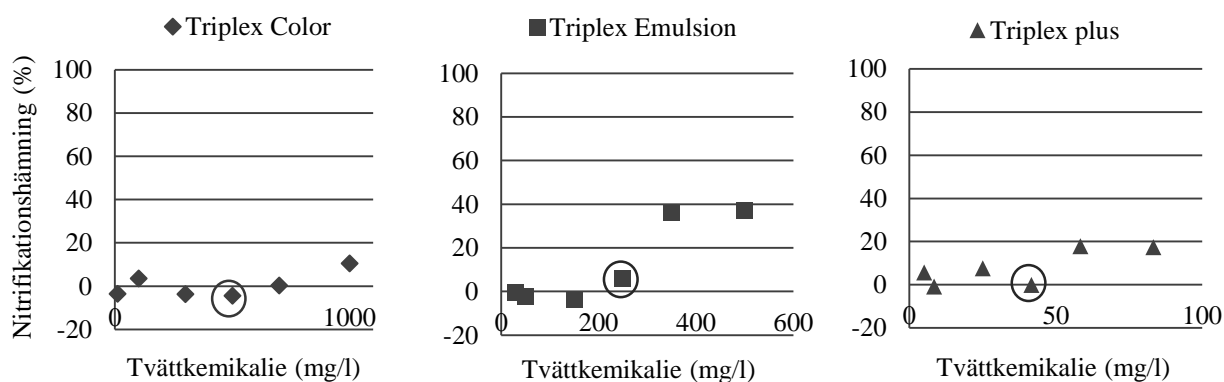
För att undersöka om tvättkemikalierna bidrar till nitrifikationshämmningen i Fristad, testades de fyra tvättkemikalierna i sex olika koncentrationer. Koncentrationerna bestämdes utifrån tensidinnehållet eftersom det var alkoholetoxilaterna som befarades bidra till hämningen. Därmed testades olika koncentrationer för var och en av de olika tvättkemikalierna för att tensidinnehållet skulle bli ungefär detsamma. De önskvärda tensidkoncentrationerna valdes mellan 1 och 50 mg/l för *Triplex Colour* och *Triplex Emulsion*. För *Triplex Emulsion* testades en tensidkoncentration mellan 1 och 400 mg/l då två försök utfördes på denna tvättkemikalie. Tensidinnehållet för varje tvättkemikalie varierar dock och anges som ett procentintervall, se tabell 3.7. Vid beräkning av tvättmedelskoncentrationerna användes den lägst angivna tensidprocentsatsen för respektive tvättkemikalie för att vara på den säkra sidan att minst testa de tensidhalter som önskades. Det går då inte exakt att veta vilken tensidkoncentration som faktiskt fanns i de tillblandade testkoncentrationerna, men i resultatdelen framgår inom vilket intervall dessa bör ha legat. Denna osäkerhet kring faktiskt tensidinnehåll i proven bidrar till en osäkerhet när det kommer till att utvärdera tensidernas påverkan på nitrifikationen.

I Fristad har koncentrationen av non-joniska tensider i avloppsvattnet mätts vid ett tillfälle under 2013. Koncentrationen låg då på 80 mg/l i ingående vatten och 110 mg/l i utgående vatten. Skillnaden i ingående och utgående vatten antas bero på att tensidinnehållet varierar beroende på vad som tvättas och hur mycket tvättkemikalie som doseras. Eftersom mätningarna är tagna vid samma tidpunkt går det inte att säga att utgående vatten generellt har högre tensidinnehåll än ingående, snarare visar detta bara på variationen i tensidhalter. Förutsatt att liten del av tensiderna bryts ned i det kemiska reningssteget så kan dessa uppmätta värden ses som två oberoende värden på tensidhalterna i Fristad.

För att få en uppfattning om huruvida de testade tvättkemikalierna potentiellt bidrar till hämningen i Fristad gjordes en grov jämförelse mellan de uppmätta halterna av non-joniska tensider i avloppsvattnet (80 och 110 mg/l tensid) och resultaten från denna undersökning av tvättkemikalierna. Eftersom man vid analys av nitrifikationshämmning testar 20 % inblandning av avloppsvattnet är det endast 20 % av koncentrationen non-joniska tensider som bör förekomma i de testade proverna och som skulle kunna bidra till hämningen. Utifrån

ovanstående uppmätta halter borde det då finnas ungefär runt 20 mg/l non-jonisk tensid i testerna då avloppsvattenproverna analyseras för nitrifikationshämmning. I jämförelsen antas därför att högst 20 mg/l tensid kan bidra till hämning. Det blir då för varje kemikalie intressant att se vilken hämning som 20 mg/l tensid skulle kunna bidra med.

Eftersom tensidinnehållet för de tredje proven med de tredje lägsta koncentrationerna varierar mellan 15-21, 15-26 och 15-24 mg/l för *Triplex Colour*, *Triplex Emulsion* respektive *Triplex Plus* är det säkrare att se till hämningen vid det fjärde provet för respektive tvättkemikalie där tensidkoncentrationen garanterat överstiger 25 mg/l tensid. Dessa prover är markerade i figur 14, och generellt kan ingen hämning påvisas vid det tensidinnehållet för någon av tvättkemikalierna. Sammantaget tyder resonemangen ovan på att 20 mg/l tensid inte verkar hämmande. För att kunna dra några konkreta slutsatser kring hur mycket hämning tensiderna bidrar med i avloppsvattenproverna skulle även en blandning av de olika tensidtvättkemikalierna behöva testas för att se om dessa har en additiv eller synergistisk effekt på nitrifikationshämmningen. Det är också osäkert att dra några generella slutsatser eftersom analysen av non-joniska tensider enbart gjorts vid ett tillfälle och det är troligt att tensidhalten varierar i avloppsvattnet beroende på vad som tvättas. Därför skulle det även behöva kartläggas inom vilka intervall tensidnivåerna normalt föreligger, för att med större säkerhet kunna säga om tensiderna bidrar till hämning i tvätterivattnet från Fristad.



Figur 6.14. Nitrifikationshämmning för de olika tvättkemikalierna vid de olika koncentrationer som testats.

Resultaten visade samtidigt att nitrifikationen hämmas vid de högre koncentrationerna av *Triplex Emulsion* och *Plus*, vilket kan ses i figur 14. Avseende *Triplex Emulsion* visade resultaten att proverna innehållandes de två högsta koncentrationerna gav en hämningen om 36 respektive 37 %. För *Triplex Plus* påvisades en hämning runt 16-17 % för proverna innehållande de två högsta koncentrationerna. Resultaten angående hämning för de sjätte proven innehållande de högsta tvättkemikaliekoncentrationerna (50 mg/l tensid) varierar således. Om detta beror på variationer i tensidinnehållet, eller att andra ingredienser i de olika kemikalierna också verkar mer eller mindre hämmade är inte uppenbart. På så sätt kan inte heller vidare slutsatser dras kring vilka tensidkoncentrationer som ger hämning eller hur stor påverkan de andra ingredienserna i tvättkemikalierna har på nitrifikationshämmningen. Av de toxikologiska data avseende innehållet i tvättkemikalierna, står det dock klart att alkoholetoxilaterna är de mest toxiska föreningarna av de som framkommer i innehållsförteckningen.

Om man ser till resultatet för det andra försöket med *Triplex Emulsion* så sker ingen ökad hämningen med ökade koncentrationer. Trots stora skillnader mellan de testade koncentrationerna varierade hämningen mellan 20-30 % för samtliga koncentrationer. Detta kan tyda på att hämningskurvan planar ut vid 30 %, och att en ännu högre dos av tvättkemikalien inte behöver leda till högre hämning. En möjlig förklaring skulle kunna vara att tensidernas ytaktiva egenskaper planar ut då den kritiska micellkoncentrationen uppnås.

Nitrithämmning

Normalt övergår större delen av det oxiderade kvävet till nitrat vid i screeningmetoden. Om nitrit börjar ansamlas kan det tyda på att det bara är det andra och mer känsliga steget i nitrifikationsprocessen som hämmas.

Då värdena på nitrat- och nitrithalterna i det andra försöket med *Triplex Emulsion* granskas, kan det ses att nitrithalterna är högre vid proverna med hög koncentration av tvättkemikalien, än vid proverna med lägre koncentration. I takt med att koncentrationen av *Triplex Emulsion* ökar, observeras alltså högre nitrithalter och samtidigt minskar den uppmätta nitrithalten. Detta tyder på att tvättkemikalien hämmar den process där nitrit omvandlas till nitrat, men inte processen där nitrit produceras från ammonium. De nitritoxiderade bakterierna är således känsligare för toxikanten jämfört med de ammoniumoxiderade. Detta innebär också att den totala kvävemängden i provet inte förändras så mycket med ökad tvättmedelskoncentration, och då inte heller den beräknade hämningen. I fallet med *Triplex Plus* hämmas alltså nitratproduktionen med allt högre koncentrationer, men då nitrithalten samtidigt ökar kommer inte den beräknade hämningen påverkas. Liknande mönster kan ses även för *Triplex Plus* och *Color*, men högre koncentrationer skulle behöva testas för att detta ska kunna verifieras. Av litteraturen framgår att höga koncentrationer av nitrit kan verka hämmande på nitrifikationen, vilket då leder också till att nitrit ackumuleras i proven. I jämförelse med tidigare studier som gjorts på nitrithämmning så anses koncentrationerna i det aktuella försöket för låga för att kunna påverka nitrifikationen nämnvärt och vara en förklaring till våra resultat. Eventuellt skulle en koncentration om 10 mg/l NO₂ vilken uppnås vid de sista proven, ha en viss hämmande inverkan på nitrifikationen. När det gäller avloppsvattnet från Fristad hämmas både ammoniumoxiderande bakterier och nitritoxiderande bakterierna, vilket skulle kunna tyda på att dessa tvättkemikalier inte ensamt ger upphov till nitrifikationshämmningen i Fristad.

Syreförbrukning

Ett syreförbrukningstest gjordes under försök 2 för att säkerställa att det organiska materialet inte bröts ner och att tillräckligt med syre återstod under försökets gång. Det kan ses i resultaten att syrehalten inte sjönk under den kritiska nivån på 4 mg O₂/l. Slutsatserna är att syrehalten höll sig på en hög nivå och därmed inte var begränsande för nitrifikationen i försöken. En vidare slutsats är att denna metod kan användas för att säkerställa att syrehalterna är tillräckliga under försök med likande tvättkemikalier, för vilka man uppmäter höga COD-halter.

6.3.2 Blekmedlet

För blekmedlet *Turbo Oxy* som inte innehåller någon tensid, valdes de koncentrationer som testades (se tabell 4.1) utifrån en uppskattad halt i Fristads avloppsvatten. Syftet var att välja ett intervall som täckte koncentrationen av *Turbo Oxy* vid 20 % inblandning av avloppsvattnet, utifrån uppskattningen från Fristad. Samtliga koncentrationer ligger därför under den uppskattade koncentrationen i Fristad. Resultatet för *Turbo Oxy* påvisar, vilket ses i figur 5.6, en hämning om 37 % redan vid 25 mg/l, och 100 % vid 250 mg/l vilket är långt under den uppskattade koncentrationen. Utifrån resultaten är det därför sannolikt att *Turbo*

Oxy bidrar till hämning vid den uppskattade koncentrationen i Fristads avloppsvatten, men även redan vid lägre koncentrationer.

6.3.3 Dosering och förbrukning

Då data kring vilka koncentrationer som förekommer i vattnet vid de olika anläggningarna jämförs, ges en bild av att det ser rätt olika ut mellan anläggningarna. Fristad uppskattas ha betydligt högre koncentrationer av *Triplex Emulsion* än de andra anläggningarna, medan vad gäller *Triplex Plus* ligger uppskattningarna lägst i Fristad. Även om det finns stora osäkerheter i uppskattningarna skulle detta ändå sammantaget kunna antyda att det är de extremt höga koncentrationerna av *Triplex Emulsion* som bidrar till Fristads nitrifikationshämning och inte koncentrationerna av *Triplex Plus*.

Av jämförelser framgår att det enbart är på anläggningen i Fristad som blekmedlet *Turbo Oxy* används, som i försöken visade en tydlig hämning och därmed skulle kunna vara en av förklaringarna till hämningen i Fristads avloppsvatten. Vid de andra anläggningarna som studerats i denna studie används istället blekmedlet *Ozonite Performance*. *Ozonite Performance* skiljer sig från *Turbo Oxy* då denna innehåller en annan syra, men det är troligt att även denna kemikalie ger upphov till nitrifikationshämning på grund av antibakteriella egenskaper. Värt att notera är att betydligt högre koncentrationer uppskattas finnas av blekmedlet i Fristad jämfört med i Helsingborg.

Med tanke på ovanstående teori om att såväl de höga koncentrationerna av *Triplex Emulsion* som *Turbo Oxy* potentiellt kan bidra till hämningen i Fristad, är en rekommendation att framför allt se över dosering av dessa och eventuellt val av blekmedel. Även hur blekmedlet använts bör kartläggas för att få en tydligare bild av hur detta påverkar hämningen. I dagsläget används detta till mopptvätt varannan dag och antas därmed återfinnas kontinuerligt i avloppsvattnet. Variationer i koncentrationer av blekmedlet skulle kunna förklara variationer i hämningen mellan de olika analystillfällena.

Vattenförbrukning är en annan viktig parameter som bör nämnas. Detta är ofta en parameter som man anstränger sig för att sänka, men givetvis koncentrerar man samtidigt upp de toxiska ämnena i avloppsvattnet, vilket i sin tur kan ge upphov till högre nitrifikationshämning. I Fristad har man arbetat för att få ner halterna av toxiska ämnen, vilket skulle kunna ge lägre nitrifikationshämning, men om samtidigt vattenförbrukningen har minskats skulle detta kunna resultera i att effekten uteblir eller till och med större hämningsvärden när man mäter i utgående avloppsvatten.

6.4 Aktivt kol

Av de försök som gjordes med aktivt kol framgår tydligt att kolet adsorberade de ämnen som hämmar nitrifikationen i Fristads avloppsvatten. Det obehandlade provet visade hämning på 61 % medan de två behandlingarna med aktivt kol vid koncentrationer på 0,5 g/l C och 1 g/l C under två timmar resulterade i vatten som inte gav någon hämning alls. En lägre koncentration av kolet och varierad kontakttid i försöken kunde eventuellt varit önskvärdt för att se runt vilken koncentration kolet börjar ha effekt, men försöken gav ändå svar på vår frågeställning om aktivt kol skulle fungera för reducering av de nitrifikationshämmande ämnena.

Av litteraturen framgår att aktivt kol fungerar effektivt för rening av tensider, särskilt den pulveriserade formen av aktivt kol som användes i dessa försök. Inga studier på just

alkoholetoxilater har hittats, men däremot på andra non-joniska tensider där resultaten entydigt pekar på att reduktion av dessa kan ske då aktivt kol appliceras. Då aktivt kol ska användas för rening för just avloppsvatten innehållande tensider framgår det i några studier att bäst resultat uppnås då ett kemiskt fällningssteg används före behandling med aktivt kol för att reducera ämnen som annars också adsorberar till kolytan. Detta stämmer bra överens med vårt resultat där avloppsvattnet från Fristad först passerat ett kemiskt reningssteg, där hög metallreduktion sker, men där tvättkemikalier troligtvis inte påverkas nämnvärt.

De enkla försök som gjordes i denna studie ger inte svar på huruvida det är tensiderna eller andra ämnen i avloppsvattnet i Fristad som avskilts i försöken med aktivt kol. Tidigare resultat i denna studie har påvisat att tvättkemikalierna innehållande alkoholetoxilater potentiellt kan bidra till hämningen i Fristad, och utgångspunkten var att använda kol för att rena bort tensiderna som misstänktes vara hämmande. Dock adsorberar aktivt kol en stor variation av ämnen och det är lika möjligt att det är andra hämmande ämnen som inte heller reducerats i det kemiska fällningssteget, som adsorberats och bidragit till det positiva resultaten i aktivkolförsöken.

Att använda kemisk fällning före applicering aktivt kol kan vara värt att utvärdera vid implementering av en sådan process vid ett reningsverk. Utifrån de resultat vi har fått och enligt litteraturstudien kan det verka som om aktivt kol är en enkel lösning för att minska problem med nitrifikationshämmande ämnen i avloppsvatten, men att implementera en sådan process på anläggning innebär en investering samtidigt som det medför en avsevärd driftskostnad. Inom ramen för detta arbete har ingen utvärdering gjorts kring hur en sådan reningsprocess skulle kunna se ut och fungera, men aktivt kolbehandling innebär ytterligare ett reningssteg som behöver övervakas och stora mängder slam som ska tas om hand om. Åtgärder som leder till mindre nitrifikationshämmande ämnen i inkommande vatten bör därför utredas i första hand. Med utgångspunkt i våra resultat rekommenderas att se över dosering och eller val av tvättkemikalier.

6.5 Osäkerhetsanalys och databehandling

I detta stycke diskuteras osäkerheter och felkällor i rapporten samt hur data i screeningmetoden har behandlats.

Screeningmetoden bygger på biologiska processer vilket gör att det alltid kommer att finnas en viss naturlig variation inbyggd i metoden, vilken vanligtvis ligger någonstans kring 5 % (Jönsson *et al.*, 2001). Med hänsyn tagen till att det är första gången metoden utförs av laboranterna ligger osäkerheten uppskattningsvis något högre, kanske omkring 10 %. Detta gör att man bör vara försiktig med tolkningen av hämning för resultat inom detta intervall. De relativt tydliga resultat som ändå framkommit av studien tyder dock på att resultaten är tillförlitliga. De bekräftar tidigare kända problem i Fristad, samtidigt som hämningen i in- och utgående vatten i Fristad ökar med ökande koncentration samt att ingående värden är högre än utgående. Resultaten avseende tensiderna är speciella eftersom hämningen inte ökar med ökande koncentrationer. Som diskuterats ovan skulle detta kunna förklaras av tensidernas egenskaper. Resultaten kring aktivt kol verkar också vara trovärdiga eftersom de två separata försöken stämmer väl överens. Nedan redovisas hur data har behandlats samt den osäkerhetsanalys som utförts vid avvikande värden eller andra osäkerheter.

Vid det första försöket när avloppsvatten från Helsingborg testades för nitrifikationshämning uppdagades två värden som möjligen kan ses som avvikande. De värden som utmärker sig är

utgående vatten vid 10 % inblandning och ingående vid 40 % inblandning vilka uppvisar värden om 11 respektive 13 % hämning. För det sistnämnda av dessa bör det nämnas att ett av duplikaten gjordes om under experimentet då detta prov gick sönder. Det ersattes med ett innehållsmässigt identiskt prov, och ingick som sista prov i försöket. Om provet exkluderas ur beräkningarna blir hämningen istället -1 % för ingående vatten vid 40 % inblandning. Det är också värt att påminna om att detta bara är stickprov som har testats, och att flera tester avseende nitrifikationshämning bör utföras på vattnet i Helsingborg, för att kunna bekräfta att vattnet generellt inte är hämmande.

Vid det första försöket uppmärksammades också två duplikat som inte stämde helt överens för *Triplex Emulsion*. Duplikaten för oxiderad kvävehalt efter screeningförsöket vid den högsta koncentrationen skiljer sig med nästan 3 mg/l (14,04 och 17,18 mg/l) och hämningen för medelvärdena av dessa blir 37 %. Ingen uppenbar avvikelser i försöken kan förklara denna skillnad, men vid närmare granskning är det de uppmätta nitratvärdena (6,8 respektive 9,90) som skiljer sig åt medan nitritvärdena (7,24 och 7,28) stämmer väl överens. Det är möjligt att något av dessa värden är felaktigt med tanke på att de övriga duplikaten stämt väldigt bra överens. För att analysera hur stor inverkan denna felkälla möjligen kan ha på resultaten räknas hämningen ut med hjälp av de två värdena separat. Hämningen blir då istället 44 % respektive 31 % och skillnaden är påtaglig. 44 % skulle kunna indikera att hämningen faktiskt fortsätter öka med koncentrationen medan 31 % betyder en minskning i förhållande till den lägre koncentrationen som var 36 %. Denna osäkerhet gjorde det också mer relevant att gå vidare med *Triplex Emulsion* i högre koncentrationer. Av de senare resultaten framkommer det dock att hämningen inte ökar med koncentrationen även vid betydligt högre koncentrationer. Därmed spelar detta värde ingen större roll vid tolkningen av resultatet. Därför har medelvärdet av dessa och en hämning på 37 % använts i rapporten.

Vad gäller resultaten rörande *Turbo Oxy* under det första försöket blev resultaten för hämning större än 100 %. De högre koncentrationerna om 500, 750 och 1000 mg/l resulterade i värden om 104, 108 respektive 112 % hämning. Anledningen till att hämningen kan bli större än 100 % är att uppskattningen av NO_x halter i ursprungsproverna är större än NO_x-halterna efter försöken. Detta resulterar i en negativ NO_x-hastighet eller snarare konsumtion av NO_x under försökets gång, vilket i sig ger högre hämning än 100 %. Det verkar inte troligt att NO_x förbrukats under försöket och därför är det mer troligt att NO_x-halterna i ursprungsproverna rörande *Turbo Oxy* har antagits vara för höga. Enbart en av koncentrationerna för *Turbo Oxy* testades för ingående NO_x-halter medan de resterande räknades ut från detta värde. Detta kan ha medfört att ett litet analysfel kan ha multiplicerats upp och resulterat i alltför höga ingående NO_x-halter. För att testa hur denna eventuella felkälla påverkar resultaten gjordes nya uträkningar med 0 mg/l som referensvärde istället för det NO_x-värde som uppmättes om 1,56 mg/l (se bilaga III) för initial NO_x-halt i samtliga *Turbo Oxy* prover. Hämningsresultaten blev med 0 som referensvärde 37, 77, 95, 97, 98 och 98 %. Jämfört med resultaten för 1,56 vilka blev, 40, 81, 99, 100, 101 och 102 %. Sammantaget blir resultaten väldigt lika och det skedde fortfarande en nästan total hämning vid de fyra högst testade koncentrationerna. Tolkningen av dessa siffror blir densamma och därför antas denna felkälla inte nämnvärt ha påverkat slutsatserna från försöket.

Vid det andra försöket då *Triplex Emulsion* testades uppträdde enstaka värden som kan tyckas lite avvikande. NO₂-halterna för duplikaten av koncentrationen på 2000 mg/l skiljde sig med värden på 11,42 respektive 13,26 mg NO₂/l. Det högre värdet på nitrit utmärker sig i serien och leder till att hämningen endast ligger på 21 %. Ingen särskild avvikelse under försöket ger

förklaring till värdet, men då det exkluderas ur beräkningarna beräknas hämningen istället till 25 % vid den näst högsta koncentrationen. Skillnaden mellan 21 och 25 % är dock försumbar vid tolkningen av dessa resultat.

Vid jämförandet av resultaten av de två försöken framkommer att de två koncentrationer av *Triplex Emulsion* som testats i båda varierar i resultat. Det första försöket visar på hämning på 36 och 37 % medan det andra visar på 27 och 29 %. Dessa olikheter ligger dock inom storleksordningen för osäkerheten i metoden. De är fortfarande i samma storleksordning och tolkningen av resultaten blir densamma. Man kan anta att tvättkemikalier bidrar till viss hämning men att hämningen inte verkar bli större med ökande koncentration.

Vid den andra försöksomgången med screeningmetoden testades utgående avloppsvatten från Fristad vid 20 % inbladning igen. Denna gång blev hämning något lägre, 61 % jämfört med 79 % i det första testet. De tester som gjorts tidigare på vattnet visar varierande hämning, vid 20 % inblandning, mellan 16-57 %. Variationerna kan dels bero på felkällor och osäkerheter i metoden, men också på variationer i vattnets sammansättning, som i sin tur beror av hur förorenat tvättgodset är, vilka tvättkemikalier som används och hur dessa doseras.

7 Slutsatser

Problemen med hög uppmätt nitrifikationshämmning i Fristad har bekräftats av denna studie, och även om det sker en viss reduktion över det kemiska fällningssteget är denna inte tillräcklig för att uppnå riktvärdet. Vad gäller anläggningen i Helsingborg kunde ingen hämmning påvisas vare sig i in- eller utgående avloppsvatten, och därmed går det inte heller att säga något om hur det biologiska reningssteget inverkar på nitrifikationshämmningen. Sammantaget visar resultaten att redan då vattnen kommer till reningsanläggningarna skiljer sig dessa åt mellan Fristad och Helsingborg, vilket indikerar att det inte är typ av reningsanläggning som kan förklara skillnader i uppmätt nitrifikationshämmning utan föroreningar från tvättgods alternativt tvättkemikalierna.

Zinkhalterna i Fristad ligger enligt litteraturen i gränslandet för när zink kan verka hämmande. Eftersom nitrifikationshämmning fortfarande förekommer i Fristads vatten trots sänkta zinknivåer antyder detta att andra ämnen i vattnet hämmar. Även det faktum att anläggningar som generellt ligger högre i zink- och andra metallkoncentrationer än Fristad, inte uppvisar hämmning tyder på detta.

Resultaten avseende tvättkemikalierna visar att blekmedlet *Turbo Oxy* är hämmande vid koncentrationer lägre än de som uppskattas förekomma i Fristad. För tvättmedlen innehållande tensider var det inget av dessa som visade hämmning vid den tensidkoncentration som förväntas förekomma i nitrifikationstest (20 mg/l tensid). För något högre koncentrationer av *Triplex Emulsion* och *Triplex Plus* uppstod dock viss hämmning av nitrifikationen.

Vad gäller behandling med aktivt kol visades det att denna var effektiv och att en total reduktion av nitrifikationshämmningen kunde uppnås. Aktivt kol skulle därmed fungera som metod för att åtgärda problemen med nitrifikationshämmande ämnen i tvätteravloppsvattnet. Dock medför behandling med aktivt kol som reningsmetod också investerings- och driftkostnader, varför man i första hand bör se till åtgärder som minskar nitrifikationshämmande ämnen redan i inkommande avloppsvatten till reningsanläggningen.

8 Rekommendationer

Det är positivt att man lyckats sänka koncentrationerna av zink i avloppsvattnet, och fortsatt arbete i samma riktning bör eftersträvas. För att ytterligare verifiera att det inte är zink och övriga metaller som är orsaken till nitrifikationshämningen föreslås regelbunden provtagning av såväl metaller som nitrifikationshämning i Fristad men även på andra anläggningar för att möjliggöra jämförelser.

Doseringar och val av blekmedel bör ses över för att komma till rätta med problemen med nitrifikationshämningen. Andra sorters blekmedel används vid de andra anläggningarna där ingen nitrifikationshämning uppmätts. Dessutom förekommer de enligt uppskattningar i lägre koncentrationer vid de andra anläggningarna. Även fler analyser avseende tensidhalten i utgående vatten i Fristad bör utföras. Eftersom tensidhalten troligen varierar beroende på tvättgods är det intressant att klargöra hur mycket denna varierar för att verkligen kunna utesluta att tensiderna bidrar till hämning i Fristad. Ligger tensidhalten högre än vad som antagits i denna studie, skulle tensidtvättkemikalierna enligt resultaten möjligen bidra till viss hämning. Med hänsyn till att viss hämning sågs för de högre tensidtvättmedelskoncentrationerna rekommenderas ändå, enligt försiktighetsprincipen, att dosering över dessa ses över. Genom studien har det framkommit att andra anläggningar verkar dosera mindre mängd tvättkemikalier trots liknande tvättgods.

9 Förslag till framtida studier/arbete

Utökade provtagningar över ämnen och halter i avloppsvattnet vid andra anläggningar, exempelvis Helsingborg och Örebro som inte har problem med nitrifikationshämmning, skulle vara intressant för att se hur avloppsvattnen skiljer sig åt mellan de olika anläggningarna. Det skulle då vara lättare att urskilja vilka ämnen som kan misstänkas ge upphov till nitrifikationshämmning i Fristads avloppsvatten.

Ytterligare efterforskning bör göras kring användningen av blekmedlet *Turbo Oxy*, som visat sig ge hög hämmning i dessa försök. Nitrifikationshämmningstest på avloppsvatten då moppar tvättats jämfört med tvättvatten då moppar inte tvättats och blekmedlet inte använts, skulle vara intressant för att kunna dra några bättre slutsatser kring blekmedlets påverkan. Det borde även utredas om en lägre dosering av blekmedlet vid mopptvätt skulle vara möjlig.

Förutsatt att det finns något rimligt alternativ till *Turbo Oxy* som används som blekmedel i Fristad, hade det varit intressant undersöka ifall blekmedel som används på de andra anläggningarna är lika hämmande. Exempelvis *Ozonite Performance* som bland annat används i Helsingborg skulle kunna testas för nitrifikationshämmning. Om det framkommer att det finns mindre hämmande blekmedel bör man överväga om en ersättning av *Turbo Oxy* är möjlig.

10 Referenser

Adachi, A., Kamide, M., Kawafune, R., Kobayashi, N. M., Kobayashi, T. (1990) Removal efficiency of anionic and nonionic surfactants from chemical wastewater by a treatment plant using activated carbon adsorption and coagulation precipitation processes, *Environmental Technology*, 11(2), 133-140.

Battersby, N. S., Sherren, A. J., Bumpus, R. N., Eagle, R., Molade, I. K. (2001) The fate of linear alcohol ethoxylates during activated sludge sewage treatment. *Chemosphere*, 45(1), 109-121.

Bacocchi, R., Lombardi, F., Torella R. (2004) Activated carbons application to remove nonionic surfactants from wastewater produced by an Italian metallurgic plant. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 39(4), 1095-1106.

Blume, D.J.W. and Speece, R. E. (1991) A database of chemical toxicity to environmental bacteria and its use in interspecies comparisons and correlations. *Research Journal WPCF*, 63(3), 198–207.

Bolles, S. A. (2010) Modelling wastewater aeration systems to discover energy savings opportunities.

Çeçen, F., Semercib, N., Geyik, A. G. (2009) Inhibitory effects of Cu, Zn, Ni and Co on nitrification and relevance of speciation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85:520–528.

Cheremisinoff, N. P. (1994) *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technology*. New York: Marcel Dekker. ISBN 0-8247-9277-7.

Coello Oviedo, M. D., Sales Marquez, D., Rodriguez-Barroso, R., Quiroga Alonso, J. M. (2009) Inhibitory effects of non-ionic surfactants on the microbial activity of activated sludge system. *Water Science and Technology*, 60(4), 1033-1039.

Dalzell, D. J. B., Alte, S., Aspichueta, E., de la Sota, A., Etxebarria, J., Gutierrez, M. Hoffmann, C.C., Sales, D., Obst, U. and Cristofi, N. (2002) A comparison of five rapid direct toxicity assessment methods to determine toxicity of pollutants to activated sludge. *Chemosphere*, 47(5), 535–545.

Hammer, M. J. and Hammer, M. J. Jr. (2012) *Water and Wastewater Technology*, 7th edition. ISBN: 9780132719889.

Henze, M., Harremoës, P., Arvin, E., Jansen, J. la C. (2002) *Wastewater treatment –biological and chemical processes (third edition)*. Berlin. Springer- Verlag Berlin Heidelberg. ISBN: 3-540-42228-5.

Hu, Z., Chandran, K., Grasso, D., Smets, B. (2003) Impact of metal sorption and internalization on nitrification inhibition. *Environmental Science Technology*, 37, 728-734.

Fox, John T., Brandriff, Christopher J., Bott, Charles B. (2006) Assessing the potential for nitrification inhibition at wastewater treatment facilities as a result of zinc orthophosphate addition to potable water distribution systems. Proceedings of the Water Environment Federation, 94(30), 6593-6622.

IVL (1999) Driftstörningar i svenska avloppsreningsverk- en studie av syreöverföringen, ytaktiva ämnen, slamegenskaper och styrmöjligheter 1996-1998.

ISO 9509 (1989) Water quality – Method for assessing the inhibition of nitrification of activated sludge micro-organisms by chemicals and waste water, European Committee for Standardization (CEN)/International Organization for standardization (ISO), Ref. No. EN ISO 9509:1995 E.

Juliastuti, S. R., Baeyens, J., Creemers, C., Bixio, D., Lodewyckx, E. (2003a) The inhibitory effects of heavy metals and organic compounds on the net maximum specific growth rate of the autotrophic biomass in activated sludge. Journal of Hazardous Materials, 100 (1-3), 271-283.

Juliastuti, S. R., Baeyens, J., Creemers, C. (2003b) Inhibition of nitrification by heavy metals and organic compounds: the ISO 9509 test. Environmental Engineering Science, 20(2), 79-90.

Jurado, E., Fernandez-Serrano, M., Nunez-Olea, J., Luzon, G., Lechuga, M. (2009) Acute toxicity and relationship between metabolites and ecotoxicity during the biodegradation process of non-ionic surfactants: fatty-alcohol ethoxylates, nonylphenol polyethoxylate and alkylpolyglucosides. Water Science and Technology, 59(12), 2351-2358.

Jönsson, K. (2001) Inhibition of nitrification in municipal wastewater, sources, effects, evaluation and remedies. Lund: Bloms i Lund Tryckeri AB. ISSN 1650-5050, ISBN 91-7874-127-0.

Jönsson, K., Aspichueta, E., De la Sota, A., Jansen, J. la C. (2001) Evaluation of nitrification-inhibition measurements. Water Science and Technology, 43(1) 201–208.

Kemikalieinspektionen (2003a). Teknisk beskrivning av ämnet- Kaliumhydroxid. Hämtad [2014-02-24] <http://apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne/kaliumhydroxid.htm>

Kemikalieinspektionen (2003b). Teknisk beskrivning av ämnet- Natriumkarbonat. Hämtad [2014-02-24] <http://apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne/natriumkarbonat.htm>

Kemikalieinspektionen (2006a). Teknisk beskrivning av ämnet- Alkoholetoxilat. Hämtad [2014-03-20] [http://apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne/alkohol\(C6-18\)etoxilater.htm](http://apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne/alkohol(C6-18)etoxilater.htm)

Kemikalieinspektionen (2006b). Teknisk beskrivning av ämnet- Etanol. Hämtad [2014-02-24] <https://apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne/etanol.htm>

Kemikalieinspektionen (2006c) Fosfater i tvätt- och rengöringsmedel- förutsättningar för ett nationellt förbud och förslag på åtgärder. Hämtad [2014-03-14] https://www.kemi.se/Documents/Om_Kemi/Docs/Regeringsuppdrag/Fosfatrapport_20061115.pdf?epslanguage=sv

- Kemikalieinspektionen (2008). Teknisk beskrivning av ämnet- Natriumsilikater. Hämtad [2014-02-24] <http://apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne/natriumsilikater.htm>
- Kemira Kemwater (2003) *Konsten att rena vatten*. Helsingborg: Kemira Kemwater. ISBN 91-631-4353-4.
- Kiewiet, A. T., Weiland, A. R., Parsons, J. R. (1993) Sorption and biodegradation of nonionic surfactants by activated sludge. *Science of the Total Environment*, 134(1), 417-422.
- Liwerska-Bizukojc, E., Drews, A., Kraume, M. (2008) Effect of selected nonionic surfactants on the activated sludge morphology and activity in a batch system. *Journal of Surfactants and Detergents*, 11, 159–166.
- Liwerska-Bizukojc, E. and Bizukojc, M. (2007) The influence of the selected nonionic surfactants on the activated sludge morphology and kinetics of the organic matter removal in the flow system. *Enzyme and Microbial Technology*, 41, 26–34.
- Luleå kommun (2013) Riksvärdeslista. Hämtad [2014-02-24] <http://www.lulea.se/boende-miljo/vatten-och-avlopp/avlopp/riktvardeslista.html>
- Madoni, P., Davoli, D., Guglielmi, L. (1999) Response of SO_Ur and AUR to heavy metal contamination in activated sludge. *Water Research*, 33(10), 2459-2464.
- Morrall, S. W., Dunphy, J. C., Cano, M. L., Evans, A., McAvoy, D. C., Price, B. P. (2006) Removal and environmental exposure of alcohol ethoxylates in US sewage treatment. *Ecotoxicology and environmental safety*, 64(1), 3-13.
- Naturvårdsverket (2005) *Grafisk Industri. Branschfakta*. Hämtad [2014-03-15] <http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-8206-X.pdf?pid=3938>
- Naturvårdsverket (2008) *Avloppsreningsverkens förmåga att ta hand om läkemedelsrester och andra farliga ämnen*. Rapport 5794, ISBN 978-91-620-5794-7, ISSN 0282-7298.
- Naturvårdsverket (2014) *Ingen övergödning – Uppföljning 2014*. Hämtad [2014-06-11] <http://www.miljomal.se/sv/Miljomalen/7-Ingen-overgodning/Nar-vi-miljokvalitetsmalet/>
- Narkis, N., Ben-David, B. (1985) Adsorption of non-ionic surfactants on activated carbon and mineral clay. *Water Resources*, 19(7), 815-824.
- Othman, M. Z., Ding, L. Jiao, Y. (2009) Effect of anionic and non-ionic surfactants on activated sludge oxygen uptake rate and nitrification. *International Journal of Civil and Environmental Engineering*, 34, 1174-1180.
- Prats, D., López, C., Vallejo, D., Varó, P., León, V. (2006) Effect of temperature on the biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate and alcohol ethoxylate. *Journal of surfactants and detergents*, 9, 69-75.
- Rosso, D., Huo, D. L. & Stenstrom, M. K. (2006a) Effects of interfacial surfactant contamination on bubble gas transfer. *Chemical Engineering Science*, 61(16), 5500–5514.

Rosso, D. and Stenstrom, M. K. (2006b) Surfactant effects on [alpha]-factors in aeration systems. *Water Research*, 40(7), 1397–1404.

Salanitro, P., Langston, G. C., Dorn, P. B. and Kravetz, L. (1988) Activates sludge treatment of ethoxylate surfactants at high industrial use concentrations. *Water Science and technology*, 20 (11-12), 125-130.

Silva, C. D., Cuervo - López, F. M., Gómez. J., Texier, A. C. (2011) Nitrite effect on ammonium and nitrite oxidizing processes in a nitrifying sludge. *World J Microbiol Biotechnol*, 27, 1241–1245.

Sostar-Turk, S. Petrini´c, I., Simonic, M. (2005) Laundry wastewater treatment using coagulation and membrane filtration. *Resources, Conservation and Recycling*, 44, 185–196.

Stockholm Vatten (2012) Tvätt-, disk- och rengöringsmedel. Hämtad [2014-03-20] <http://a3.mndcdn.com/image/upload/w7y55crglqtme3qt6ed6.pdf>

Svenskt Vatten AB (2009) Råd vid mottagande av avloppsvatten från industri och annan verksamhet. ISSN 1651-4947.

Svenskt Vatten AB (2012) Vårt vatten. Solna: Svenskt Vatten AB. ISSN 1654-5117.

Svenska vatten och avloppsföreningen (1995) Tvättmedel- Effekter på reningsverk och miljön. ISBN-nummer: 91–88392–69-4, ISSN-nummer: 1102-5638.

Swedmark, Märtha (1986) Tensider – egenskaper och miljöeffekter, Stockholm: Naturvårdsverket. ISBN 9175901889 och 9789175901886, ISSN 0282-7298.

UMEVA (2013). Vatten och avlopp i Umeås kommun. Hämtad [2014-02-24] <http://www.umeva.se/vattenavlopp.4.24173df212e17ac04f080002424.html>

VAV P54, Svenska vatten och avloppsföreningen (1984). Enkla analysmetoder för driftkontroll vid avloppsreningsverk, Stockholm.

Weinberg, H. and Narkis, N. (1987) Physico-chemical treatments for the complete removal of non-ionic surfactants from effluents. *Environmental Pollution*, 45, 245-260.

Ying, G. G. (2006) Fate, behaviour and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environment International*, 32(3), 417–431.

BILAGA I - Screening Method for Determination of Inhibition of Nitrification of Activated Sludge

Metodbeskrivning i denna bilaga är en exakt kopia från Jönsson (2001), publicerad här med tillstånd av K.Jönsson.

Screening Method for Determination of Inhibition of Nitrification of Activated Sludge

1. Introduction

This instruction specifies a rapid screening method for determination of short-term inhibitory effects of test substances (e.g. wastewater) on nitrifying bacteria in activated sludge. The inhibitory effects are estimated over an exposure period of two hours (the exposure time may be shortened or prolonged, see 10.1).

This method is suitable for tests with nitrifying activated sludge derived from domestic sewage, but it is possible to use any nitrifying activated sludge, for example activated sludge derived from industrial wastewater or synthetic sewage, provided that the nitrification rate of the sludge is suitable (see 9 and 10.1).

The method is applicable to wastewaters and chemical substances that are soluble in water, but insoluble substances may also be tested, if care is taken to ensure as much homogeneity as possible. Even volatile substances may be tested in this method, as the reaction takes place in capped test tubes. Initial controls to ascertain that the oxygen and ammonium contents in the test tubes are sufficient shall be performed (see 9).

The inhibitory effect of a test substance may be different for different activated sludges. For example, an industrial wastewater may cause less inhibition to an activated sludge adapted to this particular industrial wastewater than to a domestic activated sludge.

2. Definitions

2.1 Activated sludge: Accumulated biological mass (floc) produced in the treatment of wastewater by the growth of bacteria and other microorganisms in the presence of dissolved oxygen (ISO 6107-1, 1996). Activated sludge contains both active microorganisms and inert organic and inorganic material.

2.2 Total Suspended Solids (SS): The concentration of particles, suspended solids, expressed as grams of dry matter per litre, which is retained at a filter of specified pore size when a known volume of suspension is filtered (SS 02 81 12, 1983).

2.3 Volatile Suspended Solids (VSS): The concentration of volatile suspended solids is the organic fraction of SS analysed according to (SS 02 81 12, 1983).

2.4 Substrates: Ammonia, carbonate and phosphate.

2.5 Activated sludge suspension: A mixture of activated sludge, substrates and tap water (see 5.6)

2.6 *Test substances*: wastewaters, pure chemicals, mixtures and chemical products.

2.7 *Oxidised nitrogen*: $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 = \text{NO}_x$

2.8 *Nitrification*: The oxidation of ammonium salts by bacteria. Usually, the end product of such an oxidation is nitrate (ISO 6107-1, 1996).

2.9 *Nitrification rate*: Biological oxidation of ammonium per unit of time expressed as $\text{mg N}/(\text{g VSS}\cdot\text{h})$, $\text{mg N}/(\text{g SS}\cdot\text{h})$ or $\text{mg N}/(\text{l}\cdot\text{h})$ where N is $\text{NH}_4\text{-N}$ or $\text{NO}_x\text{-N}$.

2.10 *Inhibition of nitrification*: The decrease in nitrification rate in a test tube containing activated sludge, substrates and test substance compared to the nitrification rate in a reference test tube where tap water is added instead of test substance. The decrease or degree of inhibition is expressed as a percentage of the nitrification rate in the reference test tubes.

3. Principle

The test is performed at a constant temperature, usually between 20°C and 25°C, in an atmosphere free from dust and toxic vapours. The nitrification reaction takes place in capped test tubes in which nitrifying sludge suspension (including substrates) and either tap water or test substances are added. In order to ensure that the concentration of ammonium will not be rate limiting, the concentration of activated sludge is, based on an estimated nitrification rate, adjusted so that the ammonium concentration in the test tubes will be more than 3 mg $\text{NH}_4\text{-N}/\text{l}$ at the end of the test. Aeration and mixing take place by shaking of the tubes, the oxygen being supplied by the air head space in the tubes. Of the total volume of the tubes, 1/3 is liquid and 2/3 is air (or pure oxygen, see 10.2). Parallel aeration of a nitrifying sludge in the presence and absence of test substances is made during two hours. (The exposure time may be shortened or prolonged, see 10.1.) The nitrification rate is calculated either as the increase of oxidised nitrogen related to sludge concentration and time ($\text{g NO}_x\text{-N}/(\text{g VSS}\cdot\text{h})$) or as the decrease of ammonia related to sludge concentration and time ($\text{g NH}_4\text{-N}/(\text{g VSS}\cdot\text{h})$). The inhibition caused by the test substance is then calculated by comparison of the nitrification rates obtained in the test tubes containing test substance and tap water respectively. Note that the nitrification rates based on the decrease in ammonia and on the increase in oxidised nitrogen are not directly comparable, as ammonia for example may be used for cell synthesis instead of being converted to nitrite or nitrate.

4. Interferences

The interferences of the method are the same that apply for the determination of oxidised nitrogen and are dependent on the method used for this determination.

High organic matter concentrations in the test tubes of the screening test may result in lower nitrification activity because of heterotrophic consumption of oxygen. If the COD concentration in the test tubes exceeds 400 mg COD/l and the heterotrophic oxygen consumption rate ($R_{\text{HETR}}\cdot\text{VSS}_{\text{TT}}$) exceeds 90 mg $\text{O}_2/(\text{l}\cdot\text{h})$, the method can be modified according to 10.2. (R_{HETR} = heterotrophic respiration rate expressed in

mg O₂/ (g VSS·h), VSS_{TT} = the concentration of suspended solids in the test tubes (g VSS/l.)

High amounts of ammonia/ammonium may result in inhibition of nitrification. If the samples to be tested contain high ammonium concentrations, the method can be modified according to 10.3.

5. Materials and Reagents

5.1 Nitrifying activated sludge

It is possible to use any type of activated sludge in this method, provided that it is nitrifying. If the nitrification rate of the sludge is unknown, a preliminary test to find the nitrification rate is performed (see 10.1).

Analyses of SS and VSS concentrations of the nitrifying activated sludge should be performed if the concentrations are unknown. If needed, the sludge may be concentrated by for example sedimentation or centrifugation. Activated sludge should be used within 24 hours of collection and it should be maintained under aerobic conditions during storage.

5.2 Substrates

Ammonium sulfate [(NH₄)₂SO₄] of analytical quality, e. g. Merck 1217.

Sodium bicarbonate [NaHCO₃] of analytical quality, e. g. Merck 6329.

KH₂PO₄ of analytical quality, e. g. Merck 5108.

5.3 Acid / Base

HCl or NaOH is used for pH adjustments.

5.4 Tap water

The sludge suspension is prepared using tap water and tap water is also added to the reference tubes instead of test substances. If the tap water is chlorinated, it must be dechlorinated by aeration at room temperature overnight before using it in the test.

Note that if the tap water contains oxidised nitrogen, the calculation of the nitrification rate has to be adjusted according to 10.4.

5.5 Reagent-grade water

Distilled or deionised water is used to prepare dilutions of the test substances.

5.6 Activated sludge suspension

The nitrifying activated sludge is concentrated to a suitable volatile suspended solids concentration, see below. The concentration may be carried out by sedimentation or centrifugation.

Initial control according to section 9 shall be performed in order to ensure that the ammonium content in the test tubes is sufficient for a successful test.

Preparation of activated sludge suspension

The prepared activated sludge suspension shall have a volatile suspended solids concentration of 1.5-6 g VSS/l, an ammonia concentration of 50 mg N/l, bicarbonate concentration of 8 mM and a phosphate concentration of 10 mg PO₄-P/l. pH is adjusted to 7.5±0.5.

Dissolve 0.236 g ammonium sulfate [(NH₄)₂SO₄], 0.672 g sodium bicarbonate [NaHCO₃] and 0,044 g KH₂PO₄ in some tap water in a one-litre beaker. (If the samples to be tested contain high amounts of ammonia, the ammonium sulfate should be excluded from the activated sludge suspension, see 10.3.)

Ensure that the oxygen concentration of the nitrifying activated sludge is less than 0.5 mg O₂/l before it is mixed with the substrates.

Add activated sludge so that the final VSS concentration of the sludge suspension will be between 1.5-6 g VSS/l. It shall be ascertained that the chosen VSS concentration does not lead to total ammonium depletion in the test period (see 9).

pH is adjusted to 7.5±0.5 with HCl or NaOH. Fill up with tap water to 1000 ml.

The VSS concentration of the activated sludge suspension is determined by triple analysis.

5.7 Test substances

Stock solution or suspension of the test substances may be prepared.

6 Equipment (Apparatus)

- a. Test tubes with caps and a capacity of 30 ml*
- b. Rack for the test tubes*
- c. Shaker for the test tubes*
- d. Wide-bore pipettes*
- e. pH-meter (The probe must be suitable for fast determinations of pH in the test tubes after the incubation.)*
- f. Thermometer, range 0-50°C*
- h. Timer*
- i. Magnetic stirrer with stirring bar*
- j. Beaker, 1000 ml*
- k. Filters and funnels (filters of glass fibre or paper which does not release nitrogen)*
- l. Apparatus necessary for analytical determination of ammonia and oxidised nitrogen in solution*
- m. Glass fibre filter disks of 0.45µm pore size*
- n. Filtration apparatus, i.e. a membrane filter funnel*
- o. Suction flask, of sufficient capacity for sample size selected*
- p. Drying oven, for operation at 105±3°C*
- q. Muffle furnace for operation at 550°C*
- r. Analytical balance, capable of weighing to 0.1 mg*

7 Procedure

- 7.1: Prepare the activated sludge suspension according to 5.6. Place the suspension in a beaker on a magnetic stirrer and provide gently mixing.
- 7.2: Ensure that the sludge suspension and test substances are of the same temperature, equal to the ambient temperature.
- 7.3: Check the pH and temperature of the test substances just before the start of the test. If pH of the test substances deviates more than 0.5 pH units from 7.5, pH shall be adjusted with HCl or NaOH.
- 7.4: Prepare a set of test tubes for the test. Use two test tubes for each concentration of test substance and nine test tubes for references with tap water.
- 7.5: Add 5 ml of tap water (5.4) to each test tube used as reference. Add 5 ml of test substance (or diluted test substance) to the test tubes used as samples.
- 7.6: Add to each test tube 5 ml of activated sludge suspension (5.6) with a wide-bore pipette. Close the test tube, place it on the shaker and start shaking. The incubation time begins when the sludge suspension is added. It is important to add the sludge suspension to the test tubes with fixed time intervals in such a way that the incubation time is the same (2 hours) for all test tubes.

Start one set of reference test tubes (with 0, 1 and 2 hours incubation time respectively) in the beginning of the test, one set in the middle and one in the end.

Test tubes used as references with incubation time 0 hours do not need to be placed on the shaker. Mix the content and filter it to stop the reaction. Analyse the oxidised nitrogen concentration and the ammonium concentration. The test tubes used as references with incubation time 1 hour are used to check the linearity in oxidised nitrogen production during the test.

- 7.7: Incubate all test tubes for 2 hours at a constant temperature and aerate by shaking.
- 7.8: After 2 hours, measure pH and temperature in at least one of the duplicate test tubes and in all reference test tubes, and then stop the nitrification reaction by filtering the samples. Analyse the oxidised nitrogen concentration of the filtrates. For references, the ammonium concentration should be analysed too. To assure the same incubation time for all test tubes, stop the reactions using the same time intervals as when the test was started.

8 Calculations of results

The initial concentrations of oxidised nitrogen and ammonium in the test tubes are calculated from measured N concentrations in the test substance and in the controls with incubation time 0 hours. Note that if the tap water contains oxidised nitrogen, the initial concentration of oxidised nitrogen in the test tubes ($N_{TT,0}$) has to be calculated according to the modified equation found in 10.4.

$$N_{TT,0} = N_{C,0} + N_{TS} \cdot \frac{V_{TS}}{V_{TT}}$$

where

- $N_{TT,0}$ = the initial concentration of oxidised nitrogen in the test tubes (mg N/l),
- $N_{C,0}$ = average concentration of oxidised nitrogen in the three controls with incubation time 0 hour (mg N/l),
- N_{TS} = concentration of oxidised nitrogen in the test substance (mg N/l),
- V_{TS} = the volume of test substance added to the test tube (ml),
- V_{TT} = the total volume of liquids added to the test tube (= 10 ml).

The concentration of volatile suspended solids in the test tubes (VSS_{TT}) is calculated from the analysis of volatile suspended solids in the sludge suspension (VSS_{SS}).

$$VSS_{TT} = VSS_{SS} \cdot \frac{V_{SS}}{V_{TT}}$$

where

- VSS_{TT} = the concentration of suspended solids in the test tube (g VSS/l),
- VSS_{SS} = the concentration of suspended solids in the sludge suspension (g VSS/l),
- V_{SS} = the volume of sludge suspension added to the test tube (ml).
- V_{TT} = the total volume of liquids added to the test tube (= 10 ml).

The nitrification rate ($R_{NITR.}$) is calculated as follows:

$$R_{NITR.} = \frac{N_{TT,end} - N_{TT,0}}{t \cdot VSS_{TT}}$$

where

- $R_{NITR.}$ = nitrification rate (mg N/(g VSS·h))
- $N_{TT,end}$ = the final concentration of oxidised nitrogen in the test tubes (mg N/l),
- $N_{TT,0}$ = the initial concentration of oxidised nitrogen in the test tubes (mg N/l),
- t = the incubation time (h),
- VSS_{TT} = the concentration of suspended solids in the test tube (g VSS/l).

The percentage inhibition of production of oxidised nitrogen is calculated as follows:

$$I = \frac{R_{\text{NITR,C}} - R_{\text{NITR,S}}}{R_{\text{NITR,C}}} \cdot 100$$

where

I = inhibition of nitrification (%)

$R_{\text{NITR,C}}$ = average nitrification rate of the test tubes containing tap water (mg N/(g VSS·h)),

$R_{\text{NITR,S}}$ = average nitrification rate of the test tubes containing sample (mg N/(g VSS·h)).

9 Initial control to perform before starting a screening test

The decrease in ammonium concentration in the test tubes during a test (Δ_{NH_4}) should be between 8 and 22 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$. In practise, it is convenient to aim at ca. 15 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ in order to ensure a successful test. Suitable combinations of nitrification rate and VSS concentrations can be estimated by the following equation:

$$\Delta_{\text{NH}_4} = R_{\text{NITR}} \cdot \text{VSS}_{\text{TT}} \cdot t$$

Δ_{NH_4} = The decrease in the ammonium concentration during the test (mg N/l)

R_{NITR} = Nitrification rate of the activated sludge (mg $\text{NH}_4\text{-N/g}\cdot\text{VSS}\cdot\text{h}$)

VSS_{TT} = Volatile suspended solids concentration in the test tubes (g VSS/l)

t = Incubation time (2 hours)

10 Modifications

10.1 Nitrification rate

If the nitrification rate of the nitrifying activated sludge is unknown, a preliminary test with tap water is performed. For example 10 test tubes can be prepared so that five duplicate samples are incubated 0, 30, 60, 120 and 180 minutes, respectively.

If the nitrification rate is outside the suitable range, the incubation time of the test should be adjusted (i. e. shortened if the nitrification rate is too high and prolonged if the nitrification rate is too low). Compare section 9.

10.2 Organic matter

If the oxygen concentration in the test tubes decrease too much, the nitrification activity will be limited. High amounts of easily biodegradable organic matter in the samples to be tested may result in low dissolved oxygen concentrations due to oxygen consumption of heterotrophic microorganisms in the activated sludge. The dissolved oxygen concentration of the test tubes should not be allowed to drop below 4 mg $\text{O}_2\text{/l}$.

If the COD concentration in the test tubes exceeds 400 mg COD/l and the heterotrophic oxygen consumption rate ($R_{\text{HETR}} \cdot \text{VSS}_{\text{TT}}$) exceeds 90 mg $\text{O}_2\text{/(l}\cdot\text{h)}$, it may

be necessary to introduce pure oxygen in the head space of the test tubes. Follow the normal procedure (see section 7) and before closing the tubes, add pure oxygen to the gas phase, for example with a Pasteur pipette, for 30 seconds. This modification of the method will allow investigations of samples without any limit of the concentration of organic material.

Note: All organic material has been regarded as easily biodegradable when the limit of organic material content in the test tubes has been set to 400 mg COD_{Cr}/l. In practice, it may be possible to test solutions with a far higher content of organic material using air in the head space of the test tubes, provided that the biodegradability of the organic material and the heterotrophic respiration rate of the activated sludge used are low.

10.3 Ammonium

High concentrations of ammonium may result in inhibition of nitrification. If the samples to be tested contain high ammonium concentrations, the ammonia should be excluded from the sludge suspension. Instead, an ammonium solution is prepared from which suitable amounts are put in the different test tubes immediately before the sludge suspension is added. The volume of ammonia solution put into each test tube is adjusted so that the initial ammonium concentration in each test tube does not exceed 100 mg NH₄-N/l.

10.4 Tap water contains oxidised nitrogen

If the tap water contains oxidised nitrogen, the initial concentration of oxidised nitrogen in the test tubes ($N_{TT,0}$) is calculated as follows:

$$N_{TT,0} = N_{SS} \cdot \frac{V_{SS}}{V_{TT}} + N_{TS} \cdot \frac{V_{TS}}{V_{TT}} + N_W \cdot \frac{V_W}{V_{TT}}$$

where

$N_{TT,0}$ = the initial concentration of oxidised nitrogen in the test tubes (mg N/l),

N_{SS} = average concentration of oxidised nitrogen in three samples from the sludge suspension (mg N/l),

V_{SS} = the volume of sludge suspension added to the test tube (ml),

V_{TT} = the total volume of liquids added to the test tube (= 10 ml),

N_{TS} = concentration of oxidised nitrogen in the test substance (mg N/l),

V_{TS} = the volume of test substance added to the test tube (ml),

N_W = concentration of oxidised nitrogen in the tap water (mg N/l),

V_W = the volume of tap water added to the test tube (ml).

11 Report of analysis

The test report shall include in particular:

- a) all the data needed for the identification of the samples tested;
- b) the specific nitrification rate of the activated sludge;
- c) the method of preparation of the samples:
 - for wastewaters, the manner and duration of storage of the samples and, if necessary, the conditions in which sampling, decantation, filtration and thawing of the samples were carried out;
 - for pure chemicals, the method of preparation of the stock solutions and the test solutions;
- d) the source, concentration and pretreatment method of the activated sludge;
- e) the results of the test in the form of percentage inhibition of each concentration of test substance;
- f) in the case of chemical analyses of the substances, the method used;
- g) the test temperature with limits;
- h) the pH of the test with limits;
- i) any operating detail not specified in this description of the method and incidents which may have affected the results.

12 References

Arvin, E., Dyreborg, S., Menck, C. and Olsen, J. (1994) A mini-nitrification test for toxicity screening, MINNTOX. *Wat. Res.*, Vol. 28, No. 9, 2029-2031.

ISO 6107-1 (1996) Water quality – Vocabulary. Part 1. *International Organization for Standardization (ISO)*.

ISO 9509 (1989) Water quality - Method for assessing the inhibition of nitrification of activated sludge micro-organisms by chemicals and waste water. European Committee for Standardization (CEN)/International Organization for Standardization (ISO), Ref. No. EN ISO 9509:1995 E.

SS 02 81 12 (1983) Determination of suspended solids in wastewater and their residue on ignition. (Vattenundersökningar – Bestämning av i avloppsvatten suspenderad substans och dess glödningsrest.) Svensk standard, *SIS – Standardiseringskommissionen i Sverige*. (In Swedish.)

Swedish EPA (1995) Screening method for estimation of inhibition of nitrification at municipal wastewater treatment plants. (Screeningmetod för bestämning av nitrifikationshämning - vid drift av kommunala avloppsreningsverk). SKARV-projektet. Naturvårdsverket. Report No. 4424, ISBN 91-620-4424-9, ISSN 0282-7298. (In Swedish).

BILAGA II - Tensid- och tvättkemikaliekoncentrationer till screeningförsök

Nedan presenteras de data som använts för beräkningarna av tensidhalter i varje testad tvättkemikaliekoncentration. Tvättkemikalierna testades i 6 olika koncentrationer vardera beräknade utifrån dess tensidinhåll. Tensidinhållet anges som ett procentintervall i säkerhetsdatabladerna och vid beräkningarna för tillblandade koncentrationer användes det lägsta angivna procentinhållet. Densitetsvärdena är också hämtade från datasäkerhetsblad. Blekmedlet, *Turbo Oxy*, innehåller inga tensider, och koncentrationerna för vardera prov beräknades istället utifrån uppskattade koncentrationer i Fristads avloppsvatten.

	Uppskattad tvättmedels konc. (mg/l)	Tensidinhåll (%)	Alkoholetoxilat (mg/l)	Densitet (kg/l)
Triplex Colour	460	5-7	23	
Triplex Emulsion	8800	10-17	880	1,25
Triplex plus	320	60-95	192	0,935
Turb Oxy	1300	0	0	1,00

Försök 1

Tillblandade koncentrationer:

	Tvättmedel (mg/l)						
Tensid (mg/l)	1	6	10	30	50	70	100
Triplex Colour	20	-	200	600	1000	1400	2000
Triplex Emulsion	-	60	100	300	500	700	1000
Triplex plus	-	10	17	50	83	117	167

Triplex Oxy (mg/l)	50	100	500	1000	1500	2000
--------------------	----	-----	-----	------	------	------

Koncentrationer i kyvetterna:

	Tvättmedel (mg/l)						
Tensid (mg/l)	1/2	3	5	15	25	35	50
Triplex Colour	10		100	300	500	700	1000
Triplex Emulsion	-	30	50	150	250	350	500
Triplex plus	-	5	8,5	25	41,5	58,5	83,5

Turbo Oxy (mg/l)	25	50	250	500	750	1000
------------------	----	----	-----	-----	-----	------

Försök 2

Tillblandade koncentrationer:

	Tvättmedel (mg/l)				
Tensid (mg/l)	70	100	200	400	800
Triplex Emulsion	700	1000	2000	4000	8000

Koncentrationer i kyvetterna:

	Tvättmedel (mg/l)				
Tensid (mg/l)	35	50	100	200	400
Triplex Emulsion	350	500	1000	2000	4000

BILAGA III - Screeningmetoden Försök 1

Slamegenskaper och beräkningar av slamsuspension:

Slam (före blandning av slamsuspensionen)

Typ av slam: Nitrifierande
slam från Klagshamns
reningsverk

Uttaget:
2014-03-15

SS (g/l) 5,15
O₂ (mg/l) 0,3 (Ska vara < 0,5 innan slamsuspensionen blandas.)

Beräkning av slamsuspensionen grundad på antagna värden

Antagen nitrifikationshastighet (mgN/(gVSS*h)) vid 22°C: 5,5
Antagen VSS/SS-kvot (%): 81
Antagen andel slamsuspension i rören (%): 50
Önskad NH₄-N-förbrukning i rören (mgNH₄-N/l): 12,5
Försökstid (h) 2
Önskad SS i
slamsuspensionen (gSS/l): 2,81
Volym slam som ska tas från dunken för att göra 1 liter slamsuspension (ml): 545
(Om volymen blir större än 1000 ml, måste slammet förtjockas.)

Slamsuspensionen

NH₄-N: 0,236 g (NH₄)₂SO₄ till en liter slamsuspension.
HCO₃: 0,672 g NaHCO₃ till en liter slamsuspension.
PO₄-P: 0,044 g KH₂PO₄ till en liter slamsuspension.
Kranvatten (ml): 455
Totalvolym (ml): 1000
SS (g/l): 2,60 3,00 2,77 Medel: 2,79
VSS (g/l): 2,13 2,40 2,25 Medel: 2,26
VSS/SS (%): 81
pH: 7,5 Inställt till: 7,5
Temp. (°C): 22,5
NO_x-N-filt. (mg/l): 0,73 0,73 0,73 Medel: 0,73

Övriga upplysningar

Skakningar/minut: 242
NO_x-N, kranvatten (mg/l): 0,20

Ursprungsprover:

Prov	pH	pH-justering	Temp. (°C)	COD ofilt. (mg/l)	NH ₄ -N (mg/l)	NO _x -N (mg/l)
H UT	7,27	7,27	23,6	1164	4,81	4,81
H IN	8,72	7,42	23,3	1244	2,08	2,08
F UT	7,08	7,08	23,5	234	0,049	0,049
F In	9,36	7,01	23,3	1206	0,638	0,638
C1	-	7,02	23,0	-	-	-
C2	-	7,54	23,0	-	-	-
C3	-	7,3	23,0	212	-	0,381
C4	-	7,12	23,0	-	-	-
C5	-	7,05	23,0	-	-	-
C6	-	7,38	23,0	-	-	-
E1	-	7,03	23,0	-	-	-
E2	-	6,99	23,0	-	-	-
E3	-	7,79	23,0	608	-	0,45
E4	-	7,19	23,0	-	-	-
E5	-	7,55	23,0	-	-	-
E6	-	7,71	23,0	-	-	-
P1	-	8,06	23,0	-	-	-
P2	-	8,08	23,0	-	-	-
P3	-	7,79	23,0	300	-	0,458
P4	-	7,18	23,0	-	-	-
P5	-	7,93	23,0	-	-	-
P6	-	7,76	23,0	-	-	-
O1	-	7,15	23,0	-	-	-
O2	-	7,78	23,0	-	-	-
O3	-	7,67	23,0	248	-	1,56
O4	-	7,67	23,0	-	-	-
O5	-	7,66	23,0	-	-	-
O6	-	7,63	23,0	-	-	-

Rådataa från försöken

Prov	pH	Temp. (°C)	NH4-N (mg/l)	NO2-N (mg/l)	NO3-N (mg/l)	NOX (mg/l)
K0	-	-	34,0	0,671	0,622	1,293
K1	6,9	23,4	10,7	2,76	10,4	13,16
K2	6,6	23,7	1,2	2,89	20,2	23,09
HU 10	6,6	23,7	-	3,25	16,56	19,81
-"	-	-	-	3,48	18,64	22,12
HU 20	6,7	23,5	-	3,82	16,46	20,28
-"	-	-	-	3,88	20,6	24,48
HU 40	6,9	23,6	-	6,39	14,18	20,57
-"	-	-	-	6,72	18,42	25,14
HI 10	6,7	23,3	-	3,25	18,06	21,31
-"	-	-	-	2,9	21	23,9
HI 20	6,7	23,5	-	4,44	18,7	23,14
-"	-	-	-	4,49	20,2	24,69
HI 40	7,0	23,1	-	6,31	11,66	17,97
-"	-	-	-	6,34	18,02	24,36
FU 10	6,9	23,3	-	2,66	14,6	17,26
-"	-	-	-	2,64	15,14	17,78
FU 20	7,2	23,5	-	0,397	4,68	5,077
-"	-	-	-	0,456	5,08	5,536
FU 40	7,4	23,7	-	0,186	1,64	1,826
-"	-	-	-	0,107	1,596	1,703
FI 10	7,2	23,7	-	0,947	7,12	8,067
-"	-	-	-	0,993	7,8	8,793
FI 20	7,3	23,9	-	0,238	2,72	2,958
-"	-	-	-	0,303	2,62	2,923
FI 40	7,4	23,5	-	0,409	0,98	1,389
-"	-	-	-	0,392	0,938	1,33
C1	7,0	23,5	-	2,97	21,4	24,37
-"	-	-	-	2,66	21,4	24,06
C2	6,6	24,2	-	2,83	18,18	21,01
-"	-	-	-	2,66	21,6	24,26
C3	7,7	24,4	-	2,82	21,4	24,22
-"	-	-	-	3,03	21,6	24,63
C4	6,8	24,5	-	2,27	22,4	24,67
-"	-	-	-	4,01	20,8	24,81
C5	6,7	24,2	-	4,18	18,88	23,06
-"	-	-	-	4,06	20,4	24,46
C6	7,0	23,9	-	4,2	16,72	20,92
-"	-	-	-	4,19	18,08	22,27

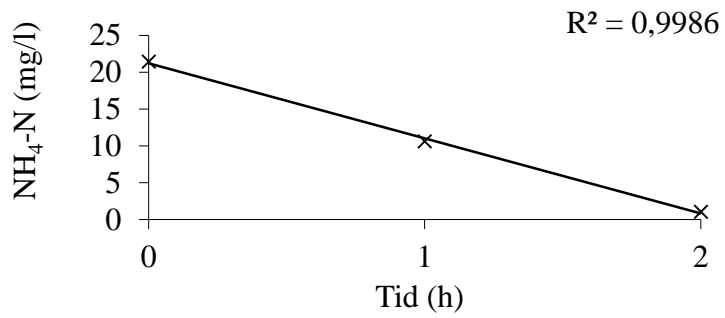
K0	-	-	21,3	1,12	0,741	1,861
K2	6,6	22,8	0,4	2,62	21,4	24,02
K2	6,6	24,9	0,5	2,79	21,8	24,59
E1	6,6	25,1	-	2,78	20,8	23,58
-"	-	-	-	2,71	20,8	23,51
E2	6,5	24,6	-	2,68	21,6	24,28
-"	-	-	-	2,7	21	23,7
E3	6,6	24,7	-	4,58	19,76	24,34
-"	-	-	-	4,43	20,2	24,63
E4	6,6	24,4	-	4,61	18,04	22,65
-"	-	-	-	4,4	17,78	22,18
E5	6,9	24,3	-	5,81	9,82	15,63
-"	-	-	-	5,97	9,56	15,53
E6	7,0	24,0	-	7,24	6,8	14,04
-"	-	-	-	7,28	9,9	17,18
P1	6,7	24,4	-	3,33	16,54	19,87
-"	-	-	-	2,79	21,6	24,39
P2	6,6	24,9	-	3,87	19,82	23,69
-"	-	-	-	3,63	20	23,63
P3	6,6	24,5	-	3,72	21,2	24,92
-"	-	-	-	4,93	13,9	18,83
P4	6,6	24,6	-	3,76	20,4	24,16
-"	-	-	-	3,49	20	23,49
P5	6,7	24,2	-	4,41	14,68	19,09
-"	-	-	-	4,63	15,9	20,53
P6	6,7	23,7	-	4,35	15,18	19,53
-"	-	-	-	4,35	16,5	20,85
O1	6,9	24,3	-	1,22	13,88	15,1
-"	-	-	-	1,11	13,7	14,81
O2	7,3	24,2	-	0,199	5,07	5,269
-"	-	-	-	0,199	5,66	5,859
O3	7,4	23,6	-	0,073	1,26	1,333
-"	-	-	-	0,073	1,412	1,485
O4	7,5	23,7	-	0,062	0,92	0,982
-"	-	-	-	0,062	1,05	1,112
O5	7,5	23,1	-	0,095	0,792	0,887
-"	-	-	-	0,095	0,694	0,789
O6	7,5	23,7	-	0,163	0,65	0,813
-"	-	-	-	0,163	0,558	0,721
K0	-	-	21,6	1,006	0,847	1,853
K1	6,9	23,3	10,5	2,92	9,8	12,74
K2	6,7	23,7	2,1	2,69	19,52	22,21

Uträkningar och resultat

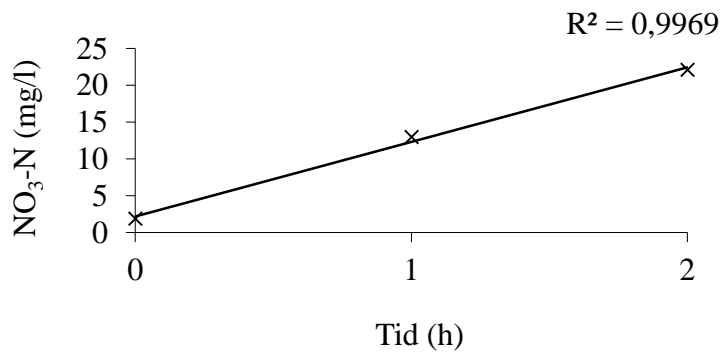
Prov, identifikation	NO _x -N, efter, medel "C _x " (mg/l)	"Co" (mg/l)	NO _x -N-hast. (mgNO _x - N/(gVSS*h))	Hämning (%)
Kontroll	23,48	0,47	10,18	-
HU 10	20,97	0,56	9,03	11
HU 20	22,38	0,65	9,62	6
HU 40	22,86	0,83	9,75	4
HI 10	22,61	0,62	9,73	4
HI 20	23,92	0,77	10,24	-1
HI 40	21,17	1,08	8,89	13
FU 10	17,52	0,49	7,54	26
FU 20	5,31	0,51	2,12	79
FU 40	1,76	0,55	0,54	95
FI 10	8,43	0,79	3,38	67
FI 20	2,94	1,11	0,81	92
FI 40	1,36	1,75	-0,17	102
C1	24,22	0,37	10,55	-4
C2	22,64	0,43	9,83	4
C3	24,43	0,56	10,56	-4
C4	24,74	0,68	10,65	-5
C5	23,76	0,81	10,16	0
C6	21,60	1,00	9,11	11
E1	23,55	0,41	10,24	-1
E2	23,99	0,44	10,42	-2
E3	24,49	0,59	10,57	-4
E4	22,42	0,74	9,59	6
E5	15,58	0,89	6,50	36
E6	15,61	1,11	6,41	37
P1	22,13	0,41	9,61	6
P2	23,66	0,46	10,27	-1
P3	21,88	0,59	9,42	8
P4	23,83	0,78	10,20	0
P5	19,81	0,91	8,36	18
P6	20,19	1,19	8,41	17
O1	14,96	0,44	6,42	37
O2	5,56	0,52	2,23	78
O3	1,41	1,14	0,12	99
O4	1,05	1,92	-0,39	104
O5	0,84	2,70	-0,83	108
O6	0,77	3,48	-1,20	112

NH₄-N-hast., kontroll (mgNH₄-N/(gVSS*h)): 10,88
Differens NH₄-N-hast. minus NO_x-N-hast., kontroll (mgN/(gVSS*h)): 0,70

Ammoniumkonsumtion:



Nitrit- och nitratproduktion:



BILAGA IV- Screeningmetoden Försök 2

Slamegenskaper och beräkningar av slamsuspension:

Slam (före blandning av slamsuspensionen)

Typ av slam: Uttaget 2014-05-07

SS (g/l): 5,5333

(Ska vara < 0,5 innan slamsuspensionen

O₂ (mg/l): 0,2 blandas.)

Beräkning av slamsuspensionen grundad på antagna värden

Antagen nitrifikationshastighet (mgN/(gVSS*h)) vid 22°C: 9,0

Antagen VSS/SS-kvot (%): 83,1

Antagen andel slamsuspension i rören (%): 50

Önskad NH₄-N-förbrukning i rören (mgNH₄-N/l): 12,5

Försökstid (h): 2,00

Önskad SS i
slamsuspensionen (gSS/l): 1,67

Volym slam som ska tas från dunken för att göra 1 liter slamsuspension (ml): 302
(Om volymen blir större än 1000 ml, måste slammet förtjockas.)

Slamsuspensionen

NH₄-N: 0,236 g (NH₄)₂SO₄ till en liter
slamsuspension.

HCO₃: 0,672 g NaHCO₃ till en liter slamsuspension.

PO₄-P: 0,044 g KH₂PO₄ till en liter slamsuspension.

Kranvatten (ml): 698

Totalvolym (ml): 1000

SS (g/l): 1,90 1,80 1,80 Medel: 1,83

VSS (g/l): 1,60 1,50 1,50 Medel: 1,53

VSS/SS (%): 84

pH: 7,51 Inställt
till: 7,51

Temp. (°C): 22,0

NO_x-N-filt. (mg/l): 0,51 0,53 0,59 Medel: 0,54

Övriga upplysningar

Skakningar/minut: 242

NO_x-N, kranvatten (mg/l): 0,20

Ursprungsprover

Prov	pH	pH-justering	Temp. (°C)	COD ofilt. (mg/l)	NH ₄ -N (mg/l)	NO _x -N (mg/l)
FU20/C0	7,35	-	20,0	658	0,727	1,466
C1	7,52	-	20,0	87	0,723	1,012
C2	7,52	-	20,0	75	0,753	0,941
E5	7,28	-	20,10	-	-	-
E6	7,31	-	20,20	-	-	-
E7	7,58	-	20,10	-	-	-
E8	7,45	-	20,30	-	-	-
E9	7,78	-	20,20	>2000	-	1,7

Rådata från försöken

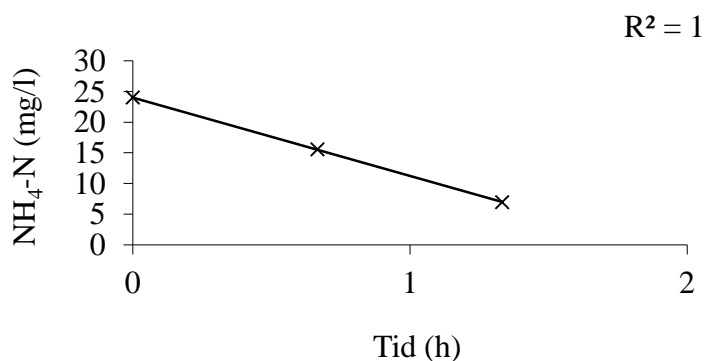
Prov	pH	Temp.	NH ₄ -N (mg/l)	NO ₂ -N (mg/l)	NO ₃ -N (mg/l)	NO _x (mg/l)
K0	-	-	24,3	0,132	0,788	0,92
K1	7,1	23,1	15,0	2,07	8,48	10,55
K2	6,8	24,9	6,8	2,89	16,66	19,55
FU 20/C0	7,1	24,0	-	0,569	7,34	7,909
"-	-	-	-	0,579	7,34	7,919
C1	6,8	24,0	-	3,08	16,42	19,5
"-	-	-	-	2,99	16,4	19,39
C2	6,7	24,0	-	2,98	16,06	19,04
"-	-	-	-	3,08	16,54	19,62
E5	7,0	23,7	-	1,93	12,06	13,99
"-	-	-	-	1,92	12,4	14,32
K0	-	-	23,7	0,196	0,762	0,958
K1	7,0	22,9	15,5	2,01	8,12	10,13
K2	6,8	24,0	6,8	2,97	16,52	19,49
E6	7,0	24,0	-	2,77	11,42	14,19
"-	-	-	-	2,98	10,34	13,32
E7	7,2	23,9	-	5,58	7,02	12,6
"-	-	-	-	6,28	8,14	14,42
E8	7,2	23,9	-	13,26	3,16	16,42
"-	-	-	-	11,42	3,49	14,91
E9	7,2	23,7	-	11,58	3,03	14,61
"-	-	-	-	11,4	3,53	14,93
K0	-	-	23,9	0,174	0,718	0,892
K1	7,0	23,1	16,1	2,03	8,18	10,21
K2	6,9	23,9	7,2	2,87	15,72	18,59

Uträkningar och resultat

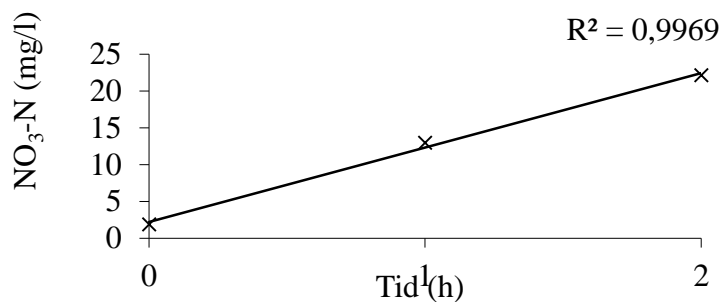
Prov, identifikation	NO _x -N, efter, medel "C _x " (mg/l)	"Co" (mg/l)	NO _x -N-hast. (mgNO _x -N/(gVSS*h))	Hämning (%)
Kontroll	19,21	0,37	12,29	-
FU20/C0	7,91	0,63	4,75	61
C1	19,45	0,53	12,33	0
C2	19,33	0,52	12,27	0
E5	14,16	0,50	8,91	27
E6	13,76	0,62	8,56	30
E7	13,51	0,65	8,39	32
E8	15,67	0,87	9,65	21
E9	14,77	1,12	8,90	28

NH₄-N-hast., kontroll (mgNH₄-N/(gVSS*h)): 11,11
 Differens NH₄-N-hast. minus NO_x-N-hast., kontroll (mgN/(gVSS*h)): -1,18

Ammoniumkonsumtion:



Nitrit- och nitratproduktion:



BILAGA V - Metallhalter i utgående vatten

Fristad

Datum	Kadmium, Cd	Krom, Cr	Koppar, Cu	Nickel, Ni	Bly, Pb	Zink, Zn
enhet	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
2011-02-01	0,265	0,9	26,7	7,97	3,15	648
2011-03-01	0,249	0,9	142	3,78	2,34	93,1
2011-04-01	0,05	3,02	1,1	92,4	0,5	4
2011-05-01	0,127	1,37	29,6	3,64	2,31	89,3
2011-06-01	0,916	13,5	180	16,9	33,3	889
2011-07-01	0,301	8,3	140	7,41	4,9	244
2011-08-01	0,3	5,77	59,8	7,88	14	377
2011-09-01	0,36	7,27	175	9,35	13,1	482
2011-10-01	0,479	10,2	31,5	14,2	16,8	1080
2011-11-01	0,104	5,51	17,4	6,55	5,78	199
2011-12-01	0,0706	0,0706	20	4,24	3,24	139
2012-01-01	0,0651	0,9	8,51	1,99	3,01	153
2012-02-01	0,0863	2,03	6,88	7,15	4,05	161
2012-03-01	<0,05	2,17	4,84	7,1	1,9	118
2012-04-01	<0,3	<5	6,44	4,29	3,88	227
2012-05-01	0,065	7,53	34,7	35,7	2,09	147
2012-06-01	0,0797	6,95	7,6	30,5	4,35	212
2012-07-01	0,0577	4,91	7,38	4,73	4,48	316
2012-08-01	<0,05	5,8	5,93	18,6	0,861	42,3
2012-09-01	<0,05	<0,9	6,62	4,56	2,3	121
2012-10-01	0,139	2,73	4,97	7,63	8,53	342
2012-11-01	0,0704	1,31	6,25	2,76	4,99	163
2012-12-01	0,0652	2,1	4,63	6,2	4,06	125
2013-01-01	<0,05	1,23	38	8,9	2,27	139
2013-02-01	0,193	9,29	6,3	5,21	10,4	436
2013-03-01	0,0666	1,69	5,48	2,37	3,52	163
2013-04-01	0,1	4,64	5,83	2,65	6,56	250
2013-05-01	0,0929	6,09	6,26	16,4	2,76	126
2013-06-01	0,05	1,24	3,26	3,41	2,97	116
2013-07-01	0,05	2,01	5,79	2,73	2,33	115
2013-08-01	0,107	0,9	8,02	3,28	0,719	56,1
2013-09-01	0,05	6,01	27,6	23,5	1,58	94,2
2013-10-01	0,05	3,16	11,0	3,4	5,3	201

2013-11-01	0,0618	3,56	8,06	4,53	4,05	133
2013-12-01	0,05	1,71	13,1	3,31	2,65	127

Örebro

Datum	Kadmium (mg/l)	Krom (mg/l)	Koppar (mg/l)	Nickel (mg/l)	Bly (mg/l)	Zink (mg/l)
2012-05-01	0,00034	0,0086	0,26	0,029	0,007	0,88
2012-10-01	0,0011	0,0064	0,28	0,024	0,036	0,91
2013-05-01	0,00084	0,0097	0,16	0,0044	0,074	0,87
2013-09-01	0,00033	0,0057	0,094	0,028	0,024	0,66
2013-12-01	0,0004	0,0057	0,1	0,022	0,017	0,59

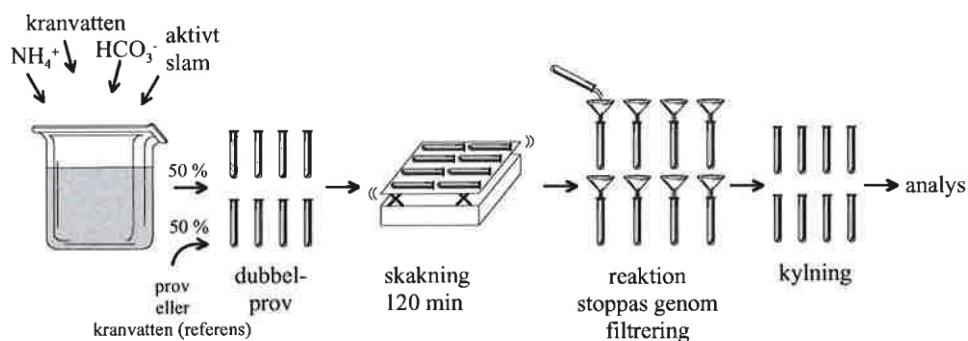
Helsingborg

Datum	Rikt värde	2010-10-20	2011-02-01	2012-03-27	2012-07-10	2013-06-24
Kadmium Cd (µg)	0,50	1,70	1,40	1,20	0,65	1,70
Bly Pb (mg/)	0,050	0,081	0,076	0,076	0,032	0,090
Krom Cr totalt (mg/l)	0,050	0,046	0,035	0,030	0,029	0,031
Nickel, Ni (mg/l)	0,050	0,052	0,052	0,075	0,044	0,045
Zink, Zn (mg/l)	0,50	0,81	0,66	0,52	0,35	0,56
Koppar, Cu (mg/l)	0,500	0,32	0,23	0,19	0,14	0,13
Kadmium Cd (µ)	0,0005	0,0017	0,0014	0,0012	0,00065	0,0017



Metodbeskrivning Screeningmetoden

Screeningmetoden används för att studera nitrifikationshämmning genom att jämföra den totala kvävemängden som producerats i prover med avloppsvatten eller toxicant, med kontrollprover. Metoden går ut på att en näringslösning av ammonium, bikarbonat och aktivt slam som verkar nitrifierande, späds med avloppsvatten/toxicant i provrör. Kontrollprover bereds på samma sätt, men späds istället med kranvatten. Proverna försluts sen och skakas i 120 minuter och under den tiden sker själva nitrifikationen, där ammoniumkväve omvandlas till nitrat- eller nitritkväve. Reaktionen stoppas genom att proverna filtreras och kyls. En spektrofotometer där lösningarnas absorbans detekteras används för att mäta det totala oxiderade kvävet.



DELMOMENT

Arbetet är uppdelat i följande delmoment

1. Suspensionen förbereds med aktivt slam, vilken placeras i bägare på magnetisk omrörare.
2. Kontrollera att suspensionen med aktivt slam och substansen som ska testas har samma temperatur. Temperatur och pH i testsubstansen ska testas precis innan försöken startas. Om pH avviker mer än 0.5 enheter från 7.5, ska detta justeras med HCL eller NaOH.
3. Förbered provrör för försöken. Två provrör ska användas för varje koncentration som ska testas och nio prov ska användas som referens med kranvatten.
4. Bered proverna med kranvatten och substans.
5. Addera slamsuspensionen till provrören. Stäng därefter proverna och placera dessa på omblandare som skakar proverna. Låt inkuberas i två timmar vid konstant temperatur och omskakning för syresättning. Tre omgångar med kontrollprover ska genomföras (med respektive 0, 1, 2 timmars inkubering), i början, i mitten och i slutet av försöken.

6. Efter inkubering ska pH och temperatur mätas i minst ett av duplikaten av de olika koncentrationerna och i samtliga kontroller. Nitrifikationen avbryts sedan genom att proverna filtreras.
7. Sist analyseras det oxiderade kvävet. Även ammoniumkoncentrationerna analyseras som referens.

Riskbedömning¹ vid Laboratoriearbete med kemikalier (AFS 1997:10)²

Institution/avdelning:

Institutionen för kemiteknik

Rumsnr:

<Lex 10M 76-79 Hydrolyslabb>

-1GH39-45 VA

Tabell 1. I ARBETSMOMENTET INGÅENDE KEMIKALIER, BLANDNINGAR OCH LÖSNINGAR

Instruktion: Denna lista skall även inkludera produkter som bildas vid blandning av rena kemikalier. CAS-nr och varuinformationsblad anges där så är tillämpligt. Under farlighet anges klassning, exempelvis: Mycket giftigt, Giftigt, Starkt frätande, Frätande, Extremt brandfarligt, Brandfarligt, Explosivt, Oxiderande, Hälsoskadligt, Måttligt hälsoskadligt, Irriterande, Miljöfarligt, Radioaktivt. Ange ev. även: Allergi-framkallande, Carcinogent och reproduktionstoxiskt. Under hygieniskt gränsvärde, ange NEJ om det inte finns hygieniskt gränsvärde för ämnen i blandningen/lösningen, ange JA samt detaljer under motsvarande punkt längre ner i riskbedömningen.

#	Blandning/Lösning	CAS-nr	Varuinformationsblad	Mängd	Farlighet	Hyg. gränsv.
1	Aktivslamsuspensionen:					
	Ammoniumsulfat	7783-20-2	Bifogat	0,236g	Ej klassat som farligt enligt Europeiska unionens lagstiftning.	Nej
	Natriumbikarbonat	144-55-8	Bifogat	0,627g	Inga hälsoskadliga egenskaper.	Nej
	Kaliumdivätefosfat	7778-77-0	Bifogat	0,044g	Ej klassat som farligt enligt Europeiska unionens lagstiftning.	Nej
	Väteklorid (saltsyra) 0,25 M	7647-01-0	Bifogat	30 ml	R 34-37	Person-skydd; 8 mg/m ³
	Natriumhydroxid, 1 M	1310-73-2	Bifogat	10 ml	R 35	Hud-

¹ Andra föreskrifter (ex AFS 2000:4 och AFS 1997:7) innehåller också krav på och har information om riskbedömning.

² Om momentet är riskfyllt eller mycket riskfyllt skall riskbedömningen dokumenteras vilket skall innefatta en beskrivning av arbetet med riskbegränsande åtgärder. Det går också bra att referera till andra dokument. Enligt krav i andra föreskrifter, se ovan, så skall alla riskbedömningar dokumenteras!
Formulärversion 2012-10-10

					S 26, 37, 39, 45	skydd; 1 mg/m ³ (8h)
--	--	--	--	--	------------------	---------------------------------------

Tabell 2. Identifiering av delmoment som kan innebära risk för olycksfall och/eller ohälsa

Delmoment är här angivna med samma numrering som i metodbeskrivningen. Ev. Delmoment eller omständigheter som inte kan härröras till metodbeskrivningen numreras A,B,C...

#	Delmoment/Aktivitet	Risk/problem	Konsekvens	Sannolikhet	Bedömd risk	Risikbegränsande åtgärd
1-7	Hantering försöksmaterial	Provrör/ bägare går sönder	Skärskador	Möjlig	Måttlig	Allmän försiktighet
1,5	Slamhantering	Stänk och spill	Infektionsrisk	Mindre sannolikt	Icke riskfyllt	Skyddshandskar, skyddskläder Tillsyn, allmän försiktighet
2	Ph-justering med HCl Ph-justering med NaOH	Spill, stänk, inandning av gas	Irritation, frätskador, hosta och andningssvårigheter	Möjlig	Måttlig	Användning av handskar, skyddsglasögon, rockar, hanteras i dragskåp Torra upp spill

REFERENSER/BILAGOR

Säkerhetsdatablad enligt Förordningen (EG) 1907/2006 för

- Ammoniumsulfat
- Natriumbikarbonat
- Kaliumdivätefosfat
- Saltsyra
- Natriumhydroxid

ENSAMARBETE

Är regler för ensamarbete beaktade?

JA

Detaljer anges i kemiteknikinstitutionens tillägg nedan och/eller i tabell 2 ovan

STRÖMAVBROTT, VATTENAVBROTT OCH UTRYMNING

Är risker vid ström/vattenavbrott od samt avbrott pga utrymning beaktade?

JA

Detaljer anges i kemiteknikinstitutionens tillägg nedan och/eller i tabell 2 ovan

KEMITEKNIKINSTITUTIONENS TILLÄGG TILL LUNDS UNIVERSITETS RISKBEDÖMNINGSMALL

Finns arbetsmoment där ensamarbete inte är tillåtet

Nej

Moment som inte får utföras som ensamarbete:

Hanteras ämnen för vilka hygieniska gränsvärden är fastställda och/eller finns det risk att sådana ämnen bildas?

Ja

Information om gällande hygieniska gränsvärden och beskrivning av åtgärder:

Instruktion: Börja gärna med en tabell över ämnena som har hygieniska gränsvärden.

Se tabell 2. Hantering i dragskåp. Användning av skyddskläder.

Risker och rutiner vid strömavbrott, vattenavbrott och utrymning:

Strömavbrott: Vid ett eventuellt strömavbrott under arbete i dragskåp bör detta avbrytas.

Vattenavbrott: Innebär inga säkerhetsrisker utan påverkar endast själva försöket.

Tänk på att ögondukar etc ej fungerar vid vattenavbrott

Utrymning: Inga speciella åtgärder behöver vidtas

Behov av särskild skyltning**Ja**

Krävs	Typ av information	Information på skylt/typ av skylt
Ja	Namn på och telefonnummer till ansvarig:	Gertrud Persson, tel: 046/22 89 88
Ja	Färosymboler	Frätande kemikalier
Nej	Särskilda instruktioner till annan personal, inklusive lokalvårdare	

Kommentarer till Skyltning:

Behov av nödutrustning såsom larm, etc.

Nej

Kommentar till Nödutrustning:

Kontroll av utrustning

Instruktion: Här anges såväl behov av egenkontroll som behov av extern kontroll samt tidsintervall för kontroll.

Kommentarer till personlig skyddsutrustning

Avfall och avfallshantering

Typ av förväntat avfall	Planerad avfallshantering
Slam	Hälls ut i avlopp
Kyvetter	Slängs i papperskorg
Suspension	Hälls ut i avlopp

Beredskap inför olyckor och spill

Instruktion: Här anges både hur spill på bänkar, golv och instrument ska tas om hand samt rutiner vid ev. transport av kemikalier/blandningar.

Använd personlig skyddsutrustning. Spill torkas bort.

Eventuella kommentarer och övrig information:**Beskrivna arbetsmoment får utföras av annan person än den som upprättat riskbedömningen****Ja**

Instruktion: Nedan anges namn på personer som får utföra arbetet och/eller en beskrivning av såväl vem som ansvarar för att utföraren är väl införstådd med riskbedömningen som hur den ansvarige försäkrar sig om detta.

Karin Jönsson

Gertrud Persson

UNDERSKRIFTER

Riskbedömningen upprättad

Riskbedömningen giltig till (max 3 år)

Riskbedömning upprättad under överinseende av students/doktorands handledare

Riskbedömning kontrollerad av




Namnförtydligande:

Karin Johansson

(handledare)

Riskbedömning upprättad, kommenterad och kontrollerad av

Riskbedömning upprättad av



Namnförtydligande:

Sara Johansson Helena Parment

Läst och kommenterad av



Namnförtydligande:

(skyddsombud)

Riskbedömning kontrollerad av



Namnförtydligande:

Mattias Alveteg (prefekt)

Se ushensarbrett
t/cm

20140701

<2014-06-26>

20170701

<Datum>

<Ja/Nej>

Investigation of nitrification inhibitory substances in laundry wastewater

Sara Johansson and Helena Parment

Water and Environmental Engineering at the Department of Chemical Engineering, Lund University, Sweden

2014-06-13

Abstract

The nitrification process is known to be the most sensitive link in biological nitrogen removal used in many wastewater treatment plants. Many different inhibitory substances can disturb these sensitive bacteria and in that way cause reduced nitrogen removal.

The aim of this study was to investigate the nitrification inhibition in a laundry wastewater before and after internal chemical treatment. In addition the used detergents, containing alcohol ethoxylates, and also the bleaching agent at the facility were tested for nitrification inhibition in order to investigate their possible contribution. Furthermore activated carbon was investigated as a method to decrease inhibitory substances in the wastewater.

The results confirm that the facility do have problems with too high levels of nitrification inhibition. The results also reveal that there is just a small decrease in nitrification inhibition in the effluent compared to the influent, indicating that the chemical treatment is not sufficient in removing these inhibitory substances in the wastewater.

This tests also show that both the bleaching agent and detergents containing alcohol ethoxylates can be inhibitory to the nitrification process. It was also found that activated carbon can be utilized to remove the inhibiting substances from the wastewater.

Keywords: Surfactants, alcohol ethoxylates, wastewater, detergents, nitrification inhibition.

Introduction

In order to reduce eutrophication, it is of great importance to reduce the leakage of nitrogen into natural waters. Biological nitrogen removal by sequential nitrification and denitrification, is a commonly used technology at wastewater treatment plants (WWTP). Nitrification involves conversion of ammonia to nitrite and nitrate by ammonium- and nitrite oxidizing bacteria. These autotrophic bacteria are known to be sensitive to disturbances (Blume and Speece, 1991) and is characterized by a low growth rate (Hu *et*

al., 2003). Toxic substances in the influent wastewater can thereby inhibit the nitrification process and lead to an inadequate removal of nitrogen at the municipal treatment plant. Industrial wastewaters that are fed to the treatment plant can contain such inhibitory substances. To minimize this risk the municipality often have requirements governing the nitrification inhibition.

Berendsen situated in Fristad in Sweden is a laundry that have problems with to high levels of nitrogen inhibition. The effluent wastewater have for several years exceeded the municipal restriction of 20 % inhibition at a 20 % dilution of the effluent water. The water is

treated by internal chemical treatment where most of the metals are removed, before it is fed to the municipal WWTP.

However analysis have shown that the effluent in Fristad contain high levels of nonionic surfactants. Nonionic surfactant are used to a large extent in different detergents. The detergents used in Fristad consist of alcohol ethoxylates, a form of nonionic surfactants. These types of surfactants are replacing the earlier used nonylphenol ethoxylates in many detergent applications, since these are assumed to be more environmentally friendly and easily biodegradable.

Previous work have revealed that surfactants in general affect the oxygen transfer (Rosso *et al.*, 2006) and reduce the solubility of oxygen (IVL, 1999). Also the morphology of activated sludge flocs has been shown to be affected at the presence of surfactants (Liwaska-Bizukoje and Bizukoje, 2007). Nonylphenol ethoxylates have been shown to be toxic in the environment and poorly biodegradable. Studies have also shown that they inhibit the nitrification process (Salanitro *et al.*, 1988; Othman *et al.* (2009). Yet, few studies have investigated how the types of detergents containing alcohol ethoxylates effect the nitrification process.

This study aims to investigate the nitrification inhibition in the influent and effluent in Fristad, in order to determine if there is a decrease over the chemical treatment step. In addition the detergents used in Fristad, containing alcohol ethoxylates, will be tested to see if they are inhibiting to the nitrification process. Also a bleaching agent used will be tested, due to its antibacterial properties. Furthermore activated carbon will be investigated as a method to decrease inhibitory substances in the wastewater from Fristad. The nitrifications rate will be measured according to the screening method (Swedish EPA 1995).

Method

Screening method

To estimate the inhibition of nitrification the screening method reported by the Swedish EPA (1995), was used. Nitrifying activated sludge is mixed with a nutrient solution containing bicarbonate and ammonium. The sludge suspension is added in capped test-tubes together with tap water or the wastewater/toxicant to be tested. The test tubes are shaken for 120 min and the nitrification process takes place. The reaction is then stopped by filtering and cooling the samples. The differences in concentration of oxidized nitrogen produced in samples containing wastewater and control samples containing tap water is assessed to determine the degree of inhibition.

Analysis and test substances

Analysis of ammonium, COD, nitrate and nitrite were made by using Dr Lange 303, 304, 114, 341 and 342 respectively.

Four industrial laundry detergents were tested in six concentrations each. The different detergents are *Triplex Color*, *Triplex Emulsion*, *Triplex Plus* and *Turbo Oxy* from Ecolab. Wastewater taken from influent and effluent in Fristad was tested in three different dilutions. The nitrifying sludge used was collected from the WWTP in Klagshamn, Sweden.

Activated carbon

Two beakers were filled with 150 ml of wastewater each, and activated carbon were added to concentrations of 1 g/l and 0.5 g/l, respectively. The beakers were shaken for two hours, followed by one hour of sedimentation. The solutions were then filtered (0.45 µm-filter) in order to remove the carbon particles. The nitrification rate of the filtrate were then tested and compared to wastewater without activated carbon added. The activated carbon used in the experiments was from Merck, Germany with a Langmuir surface area of 1035 m²/g.

Results

The results concerning nitrification inhibition found in the influent and effluent wastewater in Fristad is seen in Figure 1. The results regarding Fristad show clear inhibition in both the influent and the effluent. In the influent the inhibition reaches the highest inhibition of 67, 92 and 102% for 10, 20 and 40 % wastewater, while the effluent reaches 26, 79 and 95 % inhibition at the same dilutions.

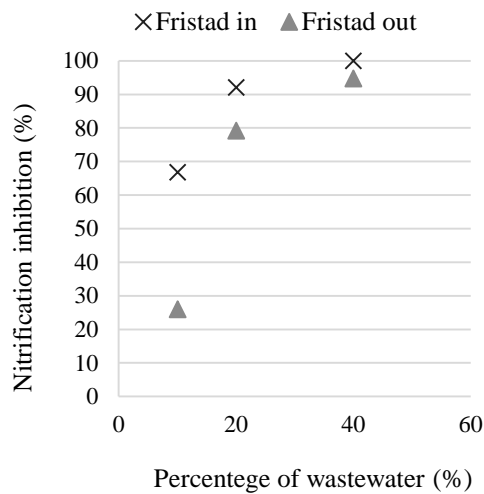


Figure 1. Inhibition of nitrification found in influent and effluent wastewater from the facility in Fristad.

The results concerning the laundry detergents can be seen in Figure 2. The results for nitrification inhibition regarding *Triplex Colour* showed low values of inhibition at tested concentrations, only the highest tested, 1000 mg/l resulted in 11% inhibition. *Triplex Emulsion* didn't show inhibition for the lowest tested concentrations. However, for the two highest tested concentrations, 350 and 500 mg/l, an inhibition of 36 respectively 37% was measured. When it comes to *Triplex Plus* an inhibition around 16-17% could be observed at the two highest concentrations of 117 and 167 mg/l.

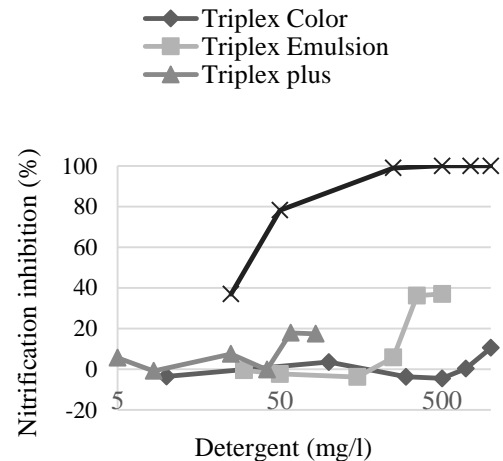


Figure 2. Inhibition of nitrification found for the different detergents tested.

For *Triplex Emulsion* a second test was performed in order to test higher concentrations. Results from both the tests are presented in figure 3. It can be seen that concentrations of 350, 500, 1000, 2000 and 4000 mg/l resulted in an inhibition of 27, 30, 32, 21 and 28%.

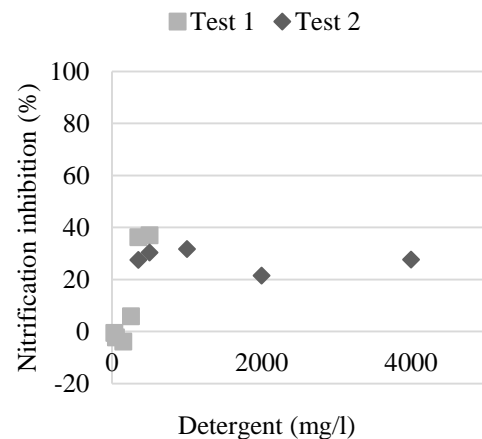


Figure 3. Inhibition of nitrification caused by Triplex Emulsion, gained from two different tests.

The bleaching agent *Turbo Oxy* was found to be inhibiting at all tested concentrations, which can be seen in Figure 4. Concentrations of 25, 50 and 250 mg/l resulted in 37, 78 and 99% inhibition, while 500, 750 and 1000 mg/l resulted in 100% inhibition.

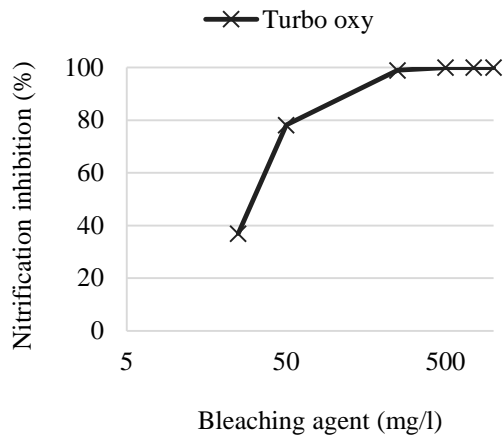


Figure 4 Inhibition of nitrification found for the bleaching agent tested.

When it comes to the results from the test performed with activated carbon it can be seen that a dilution containing 20 % wastewater without treatment gave an inhibition of 61 %. For the two treatments with 0.5 and 1 g/l activated carbon the inhibition was 0.3 respectively -0.2 %. These results can be seen in Figure 5.

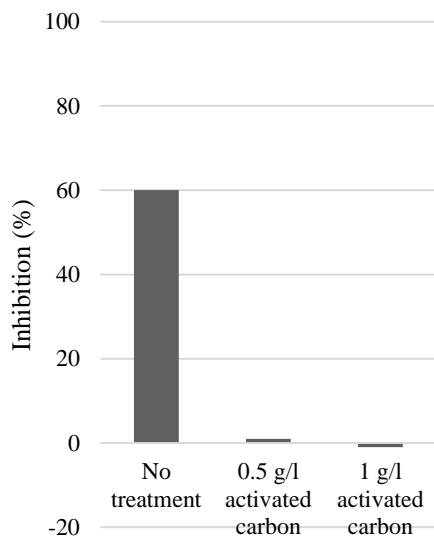


Figure 5. Results from a nitrification inhibition test performed on dilutions containing 20 % wastewater, untreated respectively treated with two different concentrations of activated carbon.

Discussion

The results verify the problems concerning nitrification inhibition in the wastewater originating from the facility in Fristad. The high inhibition in the influent indicates that the nitrification inhibition can be attributed to contaminants originating from either the laundry or the detergents. Even though there is a slight decrease in inhibition over the chemical treatment step, the reduction is not enough to meet the municipal requirements. The results also reveals that chemical treatment is not sufficient in removing these types of inhibitory substances in the wastewater.

When it comes to the tested detergents, two of the ones containing surfactants proved to be inhibiting at the two highest tested concentrations. However when testing one of them (*Triplex Emulsion*) at even higher concentrations, the inhibition only reached a certain level (around 30%). This might indicate that these types of surfactant only are inhibiting up to certain degree. It is though hard to estimate to which extent the surfactants contributes to the total inhibition. The alcohol ethoxylate content varies within the detergents and is not exactly known, why it is uncertain at which concentration the alcohol ethoxylates have an inhibitory effect on the nitrification and if the other ingredients also have an effect on the process.

The bleaching agent was also inhibiting, and inhibited the nitrification at all tested concentrations. A clear inhibition curve could be seen where an increase in concentration of the detergent resulted in a corresponding increase in inhibition. Total inhibition occurred around concentrations of 500 mg/l.

The treatment with activated carbon proved to be very effective in removing the inhibiting substances from the water. Complete reduction of inhibiting substances could be seen when treating the dilution of 20% wastewater with 0.5 or 1 g/l activated carbon for two hours.

Conclusions

The facility in Fristad do have difficulties with too high levels of nitrification inhibition. This could be explained by contamination from either the laundry or detergents added in the laundry facility. This study show that both the bleaching agent and detergents containing alcohol ethoxylates can be inhibitory to the nitrification process. It was also found that activated carbon can be used to remove the inhibiting substances from the wastewater.

References

- Blume, D.J.W. & Speece, R.E. (1991). A database of chemical toxicity to environmental bacteria and its use in interspecies comparisons and correlations. *Research Journal WPCF*, 63(3), 198–207.
- Swedish EPA (1995). Screening method for estimation of inhibition of nitrification at municipal wastewater treatment plants. Report 4424. (In Swedish)
- Hu, Z., Chandran, K., Grasso, D. & Smets, B. (2003) Impact of Metal Sorption and Internalization on Nitrification Inhibition. *Environmental Science Technology*, 37, 728-734.
- IVL (1999). Driftstörningarna i svenska avloppsreningsverk- en studie av syreöverföringen, ytaktiva ämnen, slamegenskaper och styrmöjligheter 1996-1998.
- Liwarska-Bizukojc, E. & Bizukojc, M. (2007) The influence of the selected non-ionic surfactants on the activated sludge morphology and kinetics of the organic matter removal in the flow system. *Enzyme and Microbial Technology*, 41, 26–34.
- Othman, M. Z., Ding, L. & Jiao, Y. (2009) Effect of anionic and non-ionic surfactants on activated sludge oxygen uptake rate and nitrification. *International Journal of Civil and Environmental Engineering*, 34, 1174-1180.
- Rosso, D., Huo, D. L. & Stenstrom, M. K. (2006a) Effects of interfacial surfactant contamination on bubble gas transfer. *Chemical Engineering Science*, 61(16), 5500–5514.
- Salanitro, P., Langston, G. C., Dorn, P. B. & Kravetz, L. (1988) Activates sludge treatment of ethoxylate surfactants at high industrial use concentrations. *Water Science and Technology*, 20 (11-12), 125-130.