

# Ozonering och biologisk nedbrytning av isotopmärkta mikroföroreningar i avloppsvatten



Oscar Busk och Siri Joman

---

Vattenförsörjnings- och Avloppsteknik  
Institutionen för kemiteknik, LTH  
Examensarbete 2020



# Ozonerings och biologisk nedbrytning av isotopmärkta mikroföroreningar i avlopps- vatten

av

Oscar Busk och Siri Joman

Examensarbete nr: 2020-04

Vattenförsörjnings- och Avloppsteknik  
Institutionen för kemiteknik  
Lunds universitet

Juni 2020

Handledare: **Per Falås**  
Examinator: **Michael Cimbritz**

Bild på framsidan: Indigoblå. Foto av Oscar Busk.

---

**Postadress**

Box 124  
221 00 Lund

**Hemsida**

[www.vateknik.lth.se](http://www.vateknik.lth.se)

**Besöksadress**

Naturvetarvägen 14

**Telefon**

046-222 82 85  
046-222 00 00





## Förord

Denna studie är ett examensarbete inom specialiseringen vattenresurshantering på civilingenjörsutbildningen Ekosystemteknik vid Lunds tekniska högskola, LTH. Arbetet omfattar 30 hp och utfördes under vårterminen 2020 på institutionen för kemiteknik inom ramen för vattenförsörjnings- och avloppsteknik (VVAM05). Arbetet är skrivet av Oscar Busk och Siri Joman, författarna har bidragit en balanserad mängd på samtliga delar av arbetet.

Vi vill tacka alla på institutionen för det stöd vi fått under arbetets gång. Ett särskilt tack går till vår handledare Per Falås som varit ett stort stöd under arbetets gång och som har bidragit med kunskap och uppmuntrande i alla lägen. Vidare vill vi tacka vår examinator Michael Cimbritz, Stina Karlsson och Ruben Juarez Camara, vars opublicerade data vi även har fått ta del av. Ni har alla varit ett stöd åt oss på olika håll, och svarat på våra frågor med entusiasm och uppmuntrat oss genom hela arbetet. Vi vill även tacka Gertrud Persson som hållit ett övervakande öga på oss, och bidragit med många varma skratt.

Slutligen vill vi tacka vår opponenter Anna Hilgers som genom värdefulla synpunkter hjälpt oss att slutföra denna rapport.



## Summary

The implementation of ozonation technology in sewage treatment plants is a solution that has proven efficient in removing residual pharmaceutical substances and other micropollutants to prevent their spreading in natural water bodies. The appearance of transformation products originating from micropollutants as a result of ozonation, and how well biological post treatment can remove these is a research area where more knowledge is needed.

In this study, the mineralization of six radiolabeled substances has been examined during ozonation and biological post treatment with bio-carriers. One position on these substances is marked with  $^{14}\text{C}$  which can be traced through its decay (emission of photons through reaction with a scintillation fluid) in a photosensor. The examined substances were: *diclofenac*, *ibuprofen*, *naproxen*, *carbamazepine*, *mecoprop* and *sulfamethoxazole*. These have all been proposed as potential candidates to be included in lists of indicator substances by various directives.

Two experiments have been performed: *Study of the influence of ozone dosage on mineralisation* and *study of the impact of ozonation on post-biological mineralization*. In the first study, four ozone doses were investigated: 0.3, 0.5, 0.7 and 1 mg  $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ . The mineralization increased as the dose increased for all of the studied substances. The highest mineralization was generally found on the highest dose. At a dose of 1 mg  $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ , the mineralization of diclofenac and ibuprofen was 36% and 37%, respectively. These substances reached the highest mineralization. Mecoprop and sulfamethoxazole reached a mineralization of 16 % and 21%, respectively. The mineralization of naproxen and carbamazepine was 2% and 9% respectively and thus displayed the lowest mineralization.

In the second study, the effect an ozone dose of 1 mg  $\text{O}_3/\text{mg DOC}$  would have on biological mineralization by bio-carriers was examined over 120h. Furthermore, the results were examined against a control series without pre-ozonation which showed only the effects of biological mineralization. For diclofenac, carbamazepine, mecoprop and sulfamethoxazole, the ozonation had a positive impact on the biological mineralization. For ibuprofen and naproxen, the impact was marginal or had no effect. The positive effect of ozonation on biological mineralization (measured as the *percent difference in activity* between the pre-ozonated samples and control series) showed a clear increase for all substances up to 20 h after which it plateaued. Carbamazepine and sulfamethoxazole had the largest difference in mineralization, at 59 % and 49 % difference in activity respectively. For diclofenac and mecoprop the difference was 21 % and 30 % respectively. The lowest difference was observed for ibuprofen and naproxen at 4 % and 10 % respectively.



## Sammanfattning

Implementation av ozonering som teknik på avloppsreningsverk är en av de lösningar som har visat sig effektiv för att avlägsna läkemedelsrester och andra mikroföroreningar och förhindra att de hamnar i naturliga vattendrag. Uppkomsten av transformationsprodukter till följd av ozonering och hur väl ett efterföljande biologiskt reningssteg kan ta hand om dem ett område där mer kunskap behövs.

I detta arbete har mineraliseringen av sex isotopmärkta substanser undersökts vid ozonering och ett efterföljande biologiskt steg med biobärare under aeroba förhållanden. En position på dessa ämnen är märkt med en  $^{14}\text{C}$ -atom som kan spåras genom dess sönderfall (utsändandet av fotoner vid reaktion med en scintillationsvätska) i scintillator. De undersökta ämnena var *diklofenak*, *ibuprofen*, *naproxen*, *karbamazepin*, *mecoprop* och *sulfametoxazol*. Substanserna har uppmärksammats som intressanta att övervaka i flera föreskrifter och ämneslistor.

Två undersökningar utfördes: *undersökning av ozondosens inverkan på mineralisering* och *undersökning av ozoneringens inverkan på biologisk nedbrytning*. I den första undersökningen utreddes fyra ozondoser: 0,3, 0,5, 0,7 samt 1 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC. Gemensamt för samtliga ämnen var att mineraliseringen ökade med ökad ozondos. Högst mineralisering uppmättes generellt vid den högsta dosen. Vid 1 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC mineraliserades diklofenak och ibuprofen till 36 % respektive 37 %, och var de ämnen som uppnådde högst mineralisering. Mecoprop och sulfametoxazol mineraliserades till 16 % respektive 21 % vid samma dos. Slutligen mineraliserades naproxen och karbamazepin till 2 % respektive 9 % vid 1 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC, och uppnådde således den lägsta mineraliseringen av de undersökta ämnena.

I den andra undersökningen utreddes huruvida en ozondos på 1 mg  $\text{O}_3$ /mg DOC hade en inverkan på efterföljande biologisk nedbrytning över en tidsserie på 120 h. Vidare jämfördes resultaten mot en kontrollserie med endast biologisk nedbrytning för respektive ämne. För diklofenak, karbamazepin, mecoprop och sulfametoxazol hade ozoneringen en positiv inverkan på mineraliseringen. För ibuprofen och naproxen hade ozoneringen en marginell eller ingen inverkan. Ozoneringens positiva inverkan på biologisk mineralisering (mätt som *skillnaden i procentuell aktivitet* mellan ozonerad serie och kontrollserie) ökade kraftigt för samtliga ämnen fram till 20 h varpå trenden planade ut. Karbamazepin och sulfametoxazol hade den största skillnaden i mineraliseringen på 56 % respektive 49 % efter 120h. För diklofenak och mecoprop låg skillnaden på 21 % respektive 30 %. Den lägsta skillnaden hade ibuprofen och naproxen på 4 % respektive 10 %.



# Innehållsförteckning

<b>1 Inledning</b>	<b>1</b>
1.1 Syfte och problemställning	2
<b>2 Litteratursammanställning</b>	<b>3</b>
2.1 Ämneslistor och författningar rörande mikroföroreningar	3
2.2 Analyserade ämnen	4
2.2.1 Diklofenak	4
2.2.2 Ibuprofen	5
2.2.3 Naproxen	6
2.2.4 Karbamazepin	6
2.2.5 Mecoprop	7
2.2.6 Sulfametoxazol	8
2.3 Ozon, en introduktion	9
2.3.1 Ozonering ur ett kemiskt perspektiv	9
2.3.2 Ozonets reaktion med föreningar och funktionella grupper	10
2.3.3 Ozonering som reningsteknik	12
2.3.4 Sidoeffekter vid ozonering	13
2.4 Biologiska reningstekniker med avseende på mikroföroreningar	14
2.4.1 Avlägsning av mikroföroreningar i reningsverket	14
2.5 Steget efter ozonering, biologisk efterbehandling	16
2.6 Använda metoder och tekniker	16
2.6.1 Vätskescintillation	16
2.6.2 Indigometoden	17
<b>3 Material och metod</b>	<b>19</b>
3.1 Vattenkvalitet och biologi	20
3.2 Ozonering	20
3.3 Analys i scintillator och beräkning	20
3.4 Undersökning av ozondosens inverkan på mineralisering	21
3.4.1 Praktiskt utförande	21
3.5 Undersökning av ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering	22
3.5.1 Praktiskt utförande	22
<b>4 Resultat och diskussion</b>	<b>25</b>
4.1 Vattenkvalitet	25
4.2 Diklofenak	26
4.2.1 Ozondosens inverkan på mineralisering	26
4.2.2 Ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering	27
4.3 Ibuprofen	28
4.3.1 Ozondosens inverkan på mineralisering	28
4.3.2 Ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering	29
4.4 Naproxen	30
4.4.1 Ozondosens inverkan på mineralisering	30
4.4.2 Ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering	31

4.5	Karbamazepin . . . . .	31
4.5.1	Ozondosens inverkan på mineralisering . . . . .	32
4.5.2	Ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering . . . . .	32
4.6	Mecoprop . . . . .	33
4.6.1	Ozondosens inverkan på mineralisering . . . . .	33
4.6.2	Ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering . . . . .	34
4.7	Sulfametoxazol . . . . .	34
4.7.1	Ozondosens inverkan på mineralisering . . . . .	35
4.7.2	Ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering . . . . .	35
4.8	Ozoneringens effekter . . . . .	35
4.9	Utvärdering av metoden . . . . .	37
4.9.1	Adsorption och upptag av biomassa . . . . .	40
4.10	Koldioxidens transportväg . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Slutsatser</b>	<b>43</b>
<b>6</b>	<b>Framtida studier</b>	<b>45</b>
	<b>Referenser</b>	<b>51</b>
	<b>Nomenklatur</b>	<b>53</b>
	<b>Bilagor</b>	<b>55</b>
	Bilaga A: data . . . . .	55
	Populärvetenskaplig sammanfattning . . . . .	58



# 1 Inledning

Konventionella reningsverk saknar idag förmågan att avlägsna en rad organiska mikroföroreningar i sin reningsprocess, däribland läkemedel och herbicider. Mikroföroreningar som återfinns i det renade vattnet och recipienten kan vara problematiskt ur flera aspekter. Negativ påverkan på akvatiskt djur- och växtliv har till exempel påvisats av specifika substanser. Ytterligare en aspekt är att mikroföroreningarna kan kontaminera våra dricksvattenkällor (Havs- och vattenmyndigheten, 2018) och förhindra, direkt eller indirekt, återanvändning av det renade avloppsvattnet. Då det gäller substanser som har en essentiell samhällsnytta är det dock inte alltid möjligt att minska konsumtionen av dem. Speciellt då det dessutom saknas lagstöd för en sådan handling (Naturvårdsverket, 2008). Mycket pekar också mot strängare utsläppskrav gällande organiska mikroföroreningar och utvecklingen av avancerade reningstekniker är då av stor vikt (Cimbritz *et al.*, 2016).

Inom EU är Vattendirektivet (2000/60/EG) styrande och syftar till att försäkra god status på yt- och grundvatten och inkluderar bland annat en lista över prioriterade mikroföroreningar. Reningsverkets roll som aktör kan kopplas till de svenska miljömålen, och i fallet med mikroföroreningar är "giftfri miljö" den huvudsakliga återkopplingen. Men även "levande sjöar och vattendrag" samt "ett rikt växt- och djurliv" som behandlar spridning av förorenande ämnen i vattendrag och biologisk mångfald är i förlängningen också relevanta vid avloppsvattenrening.

Flera avancerade avloppsreningstekniker undersöks idag för att handskas med mikroföroreningar. Av dem är aktivt kol och ozonering de som anses funktionella i avseende på kostnads- och energikrav (Margot *et al.*, 2013). Schweiz är idag framstående inom rening av organiska mikroföroreningar genom att ha en täckande lagstiftning (Margot *et al.*, 2013) men även i t.ex. Tyskland finns många anläggningar med avancerad rening. I Sverige finns pilotanläggningar med ozonering och de fullskaliga tillskotten vid Nykvarns avloppsreningsverk i Linköping (Tekniska verken, 2018) samt i Simrishamn (Simrishamns kommun, 2019).

Ozonering har i ett antal studier (Coelho *et al.*, 2010; Eggen *et al.*, 2014; Kovalova *et al.*, 2013; Margot *et al.*, 2013) visat sig effektivt för att reducera koncentrationen av flera mikroföroreningar. Oxidation av en specifik substans resulterar i transformationsprodukter och/eller en viss mineralisering av ämnet. Transformationsprodukterna kan vara mer eller mindre nedbrytbara och biologiskt tillgängliga i ett efterföljande biologiskt reningssteg (Bourgin *et al.*, 2018; Itzel *et al.*, 2020; Schollée *et al.*, 2018).

Transformationsprodukter kan undersökas på flera sätt med varierande komplexitet och exakthet (Prasse *et al.*, 2015) och är ett område där vissa kunskapsluckor fortfarande finns. I denna rapport presenteras resultaten från en undersökning av isotopmärkta mikroföroreningar och dess transformationsprodukter efter ozonering och efterföljande biologiskt steg med biobärare. Den använda metoden möjliggör att gas och vätskefas kan analyseras snabbt genom vätskescintillation och därigenom följa de märkta ämnenas mineralsiering. Flera studier har använt metoden för att undersöka vad som sker med specifika ämnen vid biologisk behandling (Achermann *et al.*, 2018; Alvarino *et al.*, 2016; Falås *et al.*, 2018). Användandet av metoden kombinerat med ozonering är dock något som inte har genomförts innan.

## 1.1 Syfte och problemställning

Syftet med projektet är att undersöka i vilken utsträckning en rad mikroföroreningar mineraliseras vid ozonering samt att se hur ett efterföljande biologiskt steg påverkar mineraliseringen av kvarvarande modersubstans och de transformationsprodukter som bildats.

Frågeställningarna är följande:

1. I vilken utsträckning mineraliseras den isotopmärkta positionen på *diklofenak, ibuprofen, naproxen, karbamazepin, mecoprop och sulfametoxazol* vid ozonering?
2. Hur påverkar olika doser av ozon nedbrytningen av ämnena?
3. Hur förhåller sig ozonering och efterföljande biologisk nedbrytning av ämnena till enbart biologisk nedbrytning?
4. Är metoden ett tillförlitligt sätt att undersöka ämnenas nedbrytning vid ozonering och efterföljande biologiskt steg?

## 2 Litteratursammanställning

I följande avsnitt sammanfattas de författningar och rekommendationer som behandlar mikroföroreningar, varpå fakta om respektive ämne följer. Vidare ges en kort introduktion till den teoretiska bakgrunden till ozonering och en del faktorer som behöver tas hänsyn till vid ozonering av avloppsvatten. Den nuvarande kunskapen om rening av mikroföroreningar i konventionell rening med diverse biologiska reningstekniker sammanfattas även utifrån diverse studier.

### 2.1 Ämneslistor och författningar rörande mikroföroreningar

För utsläpp av mikroföroreningar till recipientvatten finns idag ett antal vägledande listor och föreskrifter för länder inom EU och specifikt för Sverige. Nedan följer en sammanställning av dessa och hur de analyserade ämnena benämns och bedöms.

En fullständig lista över miljö- och hälsoskadliga substanser är inte ett alternativ med den mängd ämnen som finns i urbant vatten och det är inte heller önskvärt vid analys och kvalitetskontroll. Listor som innehåller ett mindre antal *indikatorsubstanser* vilka täcker olika kemiska egenskaper såsom storlek och laddning och som kan anpassas efter lokala behov och recipientens känslighet är snarare av högre värde (Svenskt vatten, 2018). Det finns inte heller data för den mängd tänkbara ämneskombinationer och vilka effekter de kan ha på människor och andra organismer. Ett övergripande förhållningssätt är därför ofta försiktighetsprincipen. Dock måste en förbättrad rening av mikroföroreningar ställas mot det ökade energibehov tekniken ger upphov till.

I EU-länder gäller Ramdirektivet för Vatten (2000/60/EG) som syftar till att försäkra god status på yt- och grundvatten. I Sverige är direktivet implementerat i och med 5 kap. Miljöbalken och förordning (2004:660) om förvaltning av kvaliteten på vattenmiljön. Bilaga 1 i Vattendirektivet (2000/60/EG) listar 45 prioriterade ämnen. I tillhörande bevakningslista noteras ämnen som kan komma att tas upp på listan över prioriterade ämnen och där vidare undersökningar krävs för att göra en bedömning. Naturvårdsverket föreslår en lista innehållande 28 ämnen som bör analyseras vid införande av en avancerad reningsteknik. Bland dessa ämnen finns samtliga läkemedel som analyserats i detta arbete. Listan är tänkt att användas som en grund, till vilken fler ämnen kan läggas till vid lokala behov och känslighet hos recipienten (Svenskt vatten, 2018).

Naturvårdsverket har också tagit fram en sammanfattande rapport (Naturvårdsverket, 2008) där utvalda läkemedel klassificerats efter reduktionsgrad och förekomst i svenska avloppsreningsverk. Listan är grupperad från A - F där F är viktiga ämnen att följa genom avloppsreningsverk och grupp A som uppnår hög rening i konventionella avloppsreningsverk. Samtliga läkemedel som analyseras i detta arbete förekommer på listan i ett spektrum av grupperna.

Ytterligare en myndighet med kontroller inom området är Läkemedelsverket. De listar ämnen vars koncentration i recipienter bör följas. I listan återfinns bland annat Diklofenak, ibuprofen, karbamazepin, naproxen och sulfametoxazol (CBL-kansliet och Läkemedelsverket, 2015).

Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter (HVMFS 2019:25) om klassificering och miljökvalitetsnormer med avseende på ytvatten listar särskilt förorenande ämnen i inlandsytvatten (kap 7 tabell 1) däribland återfinns bland annat diklofenak där ett maximalt årsmedelvärde på 0.1 µg/l anges som bedömningsgrund för vattnets kvalitet.

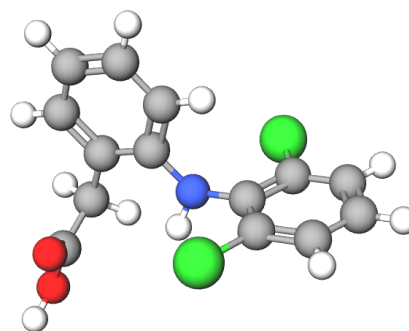
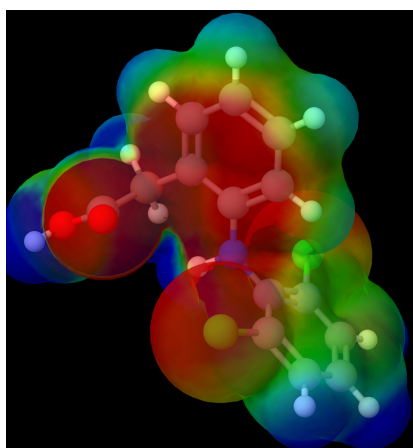
I Schweiz trädde lagstiftning gällande utsläpp av mikroföroreningar i kraft 2016 efter ca. 10 års utredning. Resultatet av utredningen blev den pågående utbyggnaden av 100 reningsverk i landet och framtagande av en lista med prioriterade mikroföroreningar utifrån ett antal kriterier. Bland dessa finns obligatoriska kriterier som att ämnet kommer från en urban källa, inte har några användningsföreskrifter samt är sannolikt närvarande i utlopp och ytvatten. Ytterligare kriterier, varav ett ska vara uppfyllt, är att substansen är över detektionsgränsen i 20 % av prover som tas i ytvatten, uppkommer i punktvis starka koncentrationer samt har en stark specifik toxicitet (Götz *et al.*, 2013). I denna längre lista är samtliga ämnen som analyseras i detta examensarbete med.

Från den längre listan har en indikatorlista med 12 ämnen tagits fram. Däribland återfinns bland annat diklofenak, karbamazepin och mecoprop. Ämnena i indikatorlistan har valts ut för att täcka ett brett spektra av substanser. Indikatorsubstanserna är indelade i två grupper utefter hur lätt de avlägsnas av ozon eller aktivt kol där grupp 1 innehåller de ämnen som är mest lättreducerade. Lagstiftningen i Schweiz innebär att minst 6 av 12 tolv indikatorsubstanser ska analyseras och reduceras med 80 % samt att ämnen från både grupp 1 och 2 måste ingå i analysen (Cimbritz *et al.*, 2016).

## 2.2 Analyserade ämnen

För att få en överblick över de ämnen som valts ut för analys i projektet presenteras respektive ämnes funktion och användning. Vidare anges i vilken utsträckning ämnena avlägsnas i konventionell rening enligt vad som finns tillgängligt i litteraturen. För de ämnen där information hittats har även reaktionskonstanter med ozon och hydroxylradikaler samlats.

### 2.2.1 Diklofenak

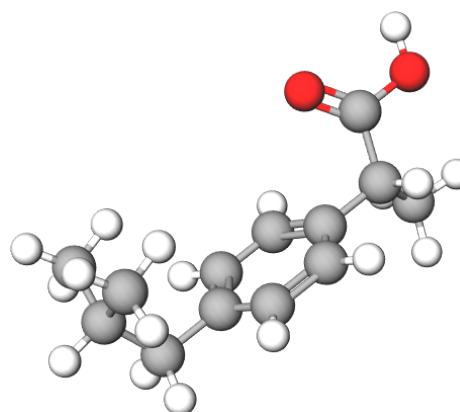
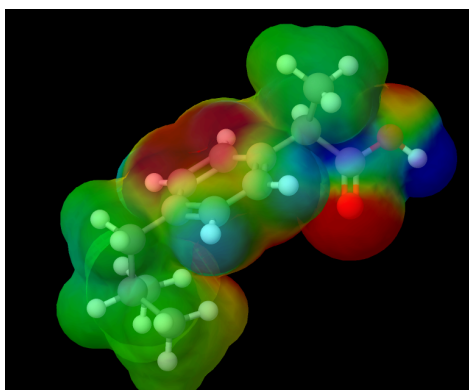


Figur 1: Illustrationer av diklofenak, elektrontäthet till vänster och molekylär struktur till höger. Elektrontätheten visas på färgskalan röd (hög) till blå (låg). Med tillåtelse av Molview.

Diklofenak är ett antiinflammatoriskt läkemedel som används i smärtstillande syften. Ämnet tillhör läkemedelsgruppen NSAID (icke-steroida antiinflammatoriska läkemedel) och har varit i fokus för många toxicitetsstudier efter att ämnet länkats till utdöendet av flera rovfågelsarter (exemplvis *Gyps bengalensis*), i bland annat Indien. Inga direkta orosmål har dock kunnat identifieras i akvatiska system vid naturliga koncentrationer (ng/l) men kroniska effekter har inte uteslutits och har påvisats på en del ändpunkter (Lonappan *et al.*, 2016).

År 2002 förbrukades 3960 kg diklofenak i Sverige (Naturvårdsverket, 2008). Ett medel av 0,37 µg/L har återfunnits i inkommande vatten till svenska reningsverk (Wahlberg *et al.*, 2010) och ämnet reduceras inte i någon större utsträckning i konventionella svenska reningsverk (Naturvårdsverket, 2008) men har visat sig avlägsnas mer effektivt med biobärare (Falås *et al.*, 2013; Zupanc *et al.*, 2013). Diklofenak tillhör grupp D i naturvårdsverkets klassificering (Naturvårdsverket, 2008) och är receptfritt i Sverige men från och med juli 2020 kommer läkemedlet vara receptbelagt i tablett- och kapselform (Läkemedelsverket, 2019)

### 2.2.2 Ibuprofen

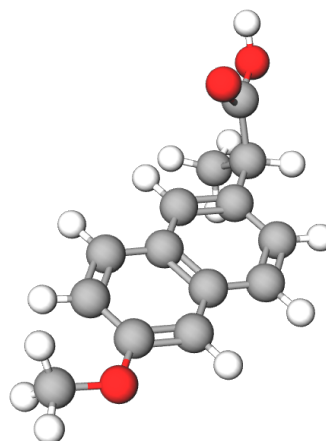
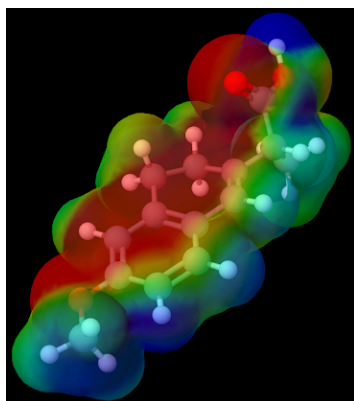


Figur 2: Illustrationer av ibuprofen, elektrontäthet till vänster och molekylär struktur till höger. Elektrontätheten visas på färgskalan röd (hög) till blå (låg). Med tillåtelse av Molview.

Ibuprofen tillhör läkemedelsgruppen NSAID och är således ett smärtstillande ämne som är receptfritt i Sverige (FASS, 2020a). Ämnet togs fram 1953 i syfte att medicinera reumatiska patienter (The Pharmaceutical Journal, 2017) och bruket har sedan dess spridit sig till mer allmänna smärtstillande syften.

År 2002 förbrukades 68 200 kg ibuprofen i Sverige (Naturvårdsverket, 2008). Ämnet reduceras i stor utsträckning (>90 %) i konventionell rening i Sverige (Falås *et al.*, 2012) och naturvårdsverket klassar ämnet till grupp B, vilket styrker påståendet att ämnet redan idag renas i hög grad på avloppsreningsverk. Koncentrationen av ämnet i inlopp respektive utlopp vid svenska avloppsreningsverk uppgår i snitt till 7,5 µg/l samt 1,3 µg/l (Naturvårdsverket, 2008).

### 2.2.3 Naproxen

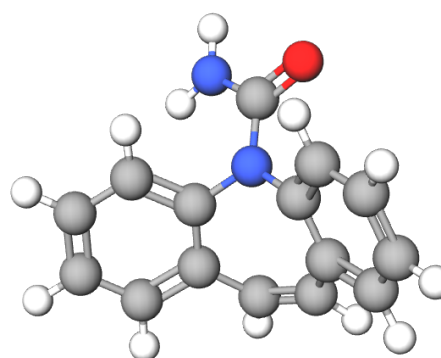
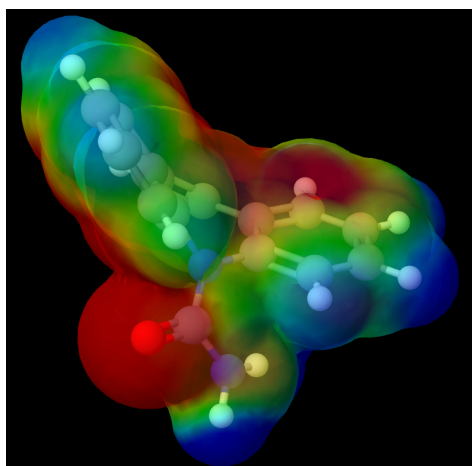


Figur 3: Illustrationer av naproxen, elektrontäthet till vänster och molekylär struktur till höger. Elektrontätheten visas på färgskalan röd (hög) till blå (låg). Med tillåtelse av Molview.

Naproxen är ett receptfritt smärtstillande läkemedel som tillhör gruppen NSAID (FASS, 2020b). Toxiska effekter i akvatiska system har påträffats, men dock i koncentrationer långt över de som återfinns i ytvatten (ng/l) (Cleuvers, 2004).

Ämnet återfinns i höga koncentrationer, relativt andra läkemedel, i svenska avloppsvatten. Ett medelvärde på 7,3  $\mu\text{g/l}$  har rapporterats i ingående vatten till svenska reningsverk (Wahlberg *et al.*, 2010). Naproxen avlägsnas i stor utsträckning i konventionella Svenska reningsverk (>90%) (Falås *et al.*, 2012).

### 2.2.4 Karbamazepin

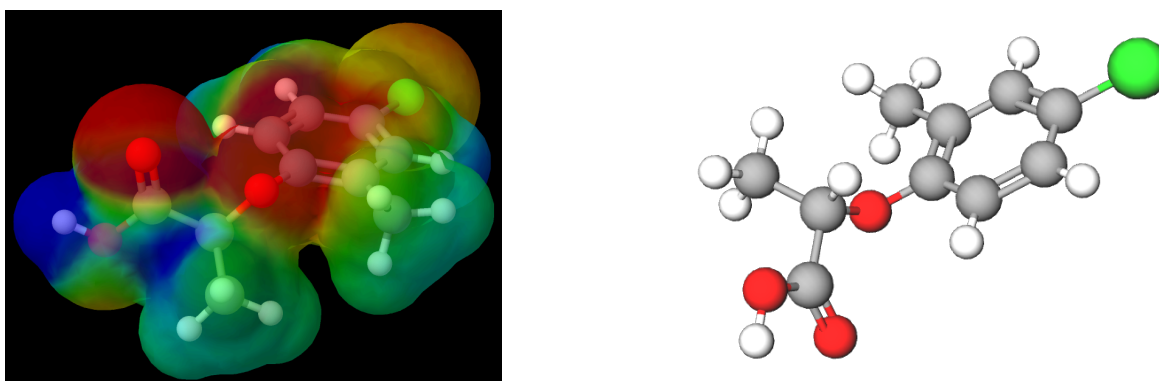


Figur 4: Illustrationer av karbamazepin, elektrontäthet till vänster och molekylär struktur till höger. Elektrontätheten visas på färgskalan röd (hög) till blå (låg). Med tillåtelse av Molview.

Karbamazepin är aktiv substans i antiepileptiska läkemedel men används också vid bland annat ansiktssmärter och alkoholabstinens (FASS, 2020c) och är receptbelagt. Ämnet klassas som biologiskt svårnedbrytbart (Joss *et al.*, 2006).

I en undersökning av en rad reningsverk i Sverige (Naturvårdsverket, 2008) har det konstaterats att medelhalten i utgående vatten från avloppsreningsverk är 0,66 µg/l. Vidare reduceras det inte i någon större utsträckning i konventionella svenska reningsverk (Falås *et al.*, 2012). Vidare klassas ämnet som klass F och således högst aktuell i Naturvårdsverkets rapport 2008.

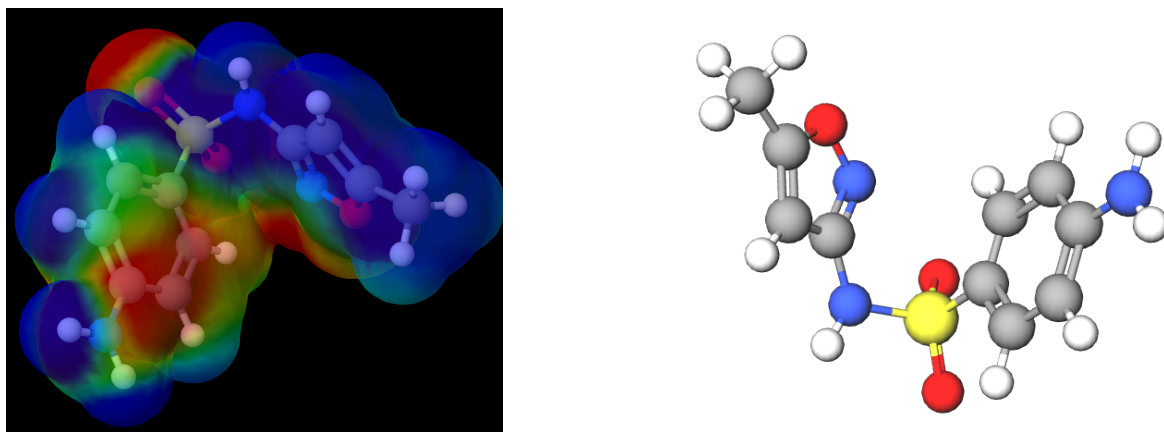
### 2.2.5 Mecoprop



Figur 5: Illustrationer av mecoprop, elektrontäthet till vänster och molekylär struktur till höger. Elektrontätheten visas på färgskalan röd (hög) till blå (låg). Med tillåtelse av Molview.

Mecoprop är en herbicid och kan användas för mossbekämpning på tak (Gerecke *et al.*, 2002). Eftersom ämnet används för växtbekämpning är avloppsreningsverk inte den enda vägen till yt- och grundvatten (National Center for Biotechnology Information, 2020), men förekommer även i inkommande vatten till avloppsreningsverk. Mecoprop är använt i många länder, och var det mest sålda bekämpningsmedlet i områden i bland annat Kanada 2009 (Ghoshdastidar och Tong, 2013). I Schweiz har koncentration över det nationella gränsvärdet på 0,1 µg/l uppmätts i ytvatten. Vidare identifierade en studie (Gerecke *et al.*, 2002) att 65 % av ämnet som används inom urbana områden transporteras via avloppsreningsverk till ytvatten. Reduktionen i konventionella reningsverk i Schweiz har uppmätts till 25 % där den typiska koncentrationen i utgående vatten är 0,5 µg/l (Margot *et al.*, 2013).

## 2.2.6 Sulfametoxazol



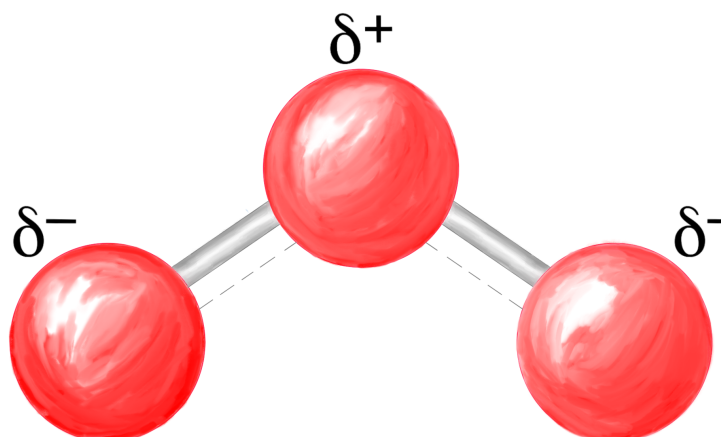
Figur 6: Illustrationer av sulfametoxazol, elektrontäthet till vänster och molekylär struktur till höger. Elektrontätheten visas på färgskalan röd (hög) till blå (låg). Med tillåtelse av Molview.

Sulfametoxazol är ett av de mest utskrivna antibiotika i världen och används ofta i kombination med trimetoprim som ett första alternativ vid bakteriella infektioner (Dodd och Huang, 2004). En av huvudkällorna för utsläpp av antibiotika är via avloppsreningsverk (Xu *et al.*, 2015). Antibiotikaresistens som följd av dessa utsläpp är ett oroande problem men det har även uppmärksammats att den biologiska reningen kan leda till selektion och utveckling av antibiotikaresistenta bakterier, en process som inte är fullt förstådd (Rizzo *et al.*, 2013). Vidare har förekomsten av gener för antibiotikaresistens korrelerats till koncentrationen av antibiotika i vatten (Rodriguez-Mozaz *et al.*, 2015; Xu *et al.*, 2015). Det finns även risker att påverka bakteriesamhällen i recipientvatten (Naturvårdsverket, 2008).

En europatäckande studie visade att ett medel av 76 ng/L sulfametoxazol kunde detekteras i europeiska floder (Loos *et al.*, 2009). I Sverige har koncentrationer upp till 0,3 µg/l rapporterats på utgående vatten från avloppsreningsverk (Wahlberg *et al.*, 2010) och ämnet hör till den högst prioriterade klassen, F, i naturvårdsverkets klassificering (Naturvårdsverket, 2008). Ämnet konjugeras när det passerar genom människokroppen och kan därför uppmätas i högre halter i utgående relativt inkommande vatten i reningsverk (Göbel *et al.*, 2005).



## 2.3 Ozon, en introduktion



Figur 7: Illustration av ozon med dess delladdningar.

Ozon är en oorganisk molekyl med den kemiska formeln  $O_3$ . Ämnet har en distinkt lukt som den mänskliga näsan kan detektera vid koncentrationer ned till 1 ppm (von Sonntag och von Gunten, 2012). I naturen bildas ozon genom att syre,  $O_2$ , exciteras av UV-ljus och bildar en radikal (Jacob, 1999; NASA, 2018). Ozon är ett starkt oxidationsämne på grund av sin elektrofila natur. I sammanhanget avloppsvattenrening talar man om processen *ozonering* i tekniker som använder ozon i reningssyfte.

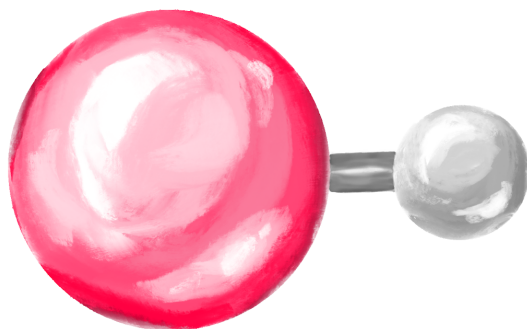
Ozonering kan hantera svårnedbrytbara ämnen som annars inte tas om hand om genom enbart biologisk nedbrytning (Margot *et al.*, 2013). Processen är redan i bruk på många dricksvattensreningsverk världen över, primärt för desinficering men också för lukt och odörkontroll (Von Gunten, 2003). I avloppsvattenrening är ozonering ett alternativ för rening av mikroföroreningar såsom läkemedelsrester. Många av dessa ämnen har strukturer som är koppade till hög reaktivitet gentemot ozon.

Ozon reagerar selektivt, och i första hand med dubbelbindningar, aktiverade aromatiska system samt aminer (von Sonntag och von Gunten, 2012). Reaktionen sker på dessa ämnens nukleofila positioner då ozonet är elektrofilt (Huber *et al.*, 2003). Det bör noteras att det inte endast är ovan nämnda positioner som reagerar med ozon, utan snarare att de har den *högsta* reaktiviteten gentemot ozon (se vidare avsnitt 2.3.2).

### 2.3.1 Ozonering ur ett kemiskt perspektiv

Då ozon primärt reagerar med dubbelbindningar och några specifika funktionella grupper är det tydligt att många mikroföroreningar utesluts. Ozonets primära oxidationsprodukt, hydroxylradikalen, reagerar icke selektivt vilket leder till att ozonering kan bryta ned ett bredare spektrum av ämnen. Den breda reaktiviteten kan motiveras med att en reaktion med  $HO\cdot$  huvudsakligen begränsas av diffusion (von Sonntag och von Gunten, 2012). Hydroxylradikalerna bildas genom att ozonet reagerar med vattenmatrisen. Hur denna reaktion sker är avgörande för halveringstiden av ozon och påverkas främst av pH, alkalinitet samt karaktären av, eller närvaron av, organiskt material. Halveringstiden i avloppsvatten är således i

den lägre delen av tidsintervallet eftersom det finns en betydande andel organiskt material närvarande (Von Gunten, 2003). Organiskt material kan reagera direkt med ozon, eller indi-



Figur 8: Illustration av en hydroxylradikal.

rekt med hydroxylradikaler. Här kan en propageringskedja uppstå om det i reaktionen bildas superperoxidradikaler. Dessa reagerar snabbt med ozon för att bilda nya hydroxylradikaler. Således kan kedjan driva reaktionen framåt och förbruka ozonet. Andra karaktärsdrag hos organiskt material kan istället verka inhiberande om superperoxid inte bildas i reaktion med det organiska materialet. Med inhibering menas att ozonet stabiliseras och halveringstiden ökar. Andra inhibitorer inkluderar vätekarbonatjoner. Här reagerar hydroxylradikalerna med (väte)karbonatjoner för att bilda vatten eller hydroxidjoner. Detta förbrukar  $\text{HO}\cdot$  och stabiliserar ozon i vatten (Von Gunten, 2003).

Ozonets selektiva reaktivitet visar sig när reaktionskonstanter med olika ämnen jämförs mot varandra, speciellt om hydroxylradikaler beaktas. För ozonets reaktionskonstanter kan det handla om sex till nio magnituders skillnad, medan det för hydroxylradikaler ofta handlar om en skillnad på tre magnituder. Ju högre reaktionskonstant, desto högre reaktivitet. Som kan ses i tabell 1 är samtliga konstanter av samma höga magnitud vilket bekräftar radikalens reaktiva förmåga. Reaktionen mellan hydroxylradikaler och ett annat ämne sker nästintill momentant (Von Gunten, 2003).

Ozonering är inte en effektiv metod för att totalt mineralisera ämnen, inte ens de med hög reaktivitet (von Sonntag och von Gunten, 2012). Den totala mineraliseringen för ett ämne med hög reaktivitet brukar uppgå till 10 - 15 % (Coelho *et al.*, 2009; Dantas *et al.*, 2008). De reaktioner som sker bildar istället huvudsakligen transformationsprodukter av modersubstansen som ingått i reaktionen med ozon (von Sonntag och von Gunten, 2012). Hur substanser primärt reagerar vid ozonering och bildar transformationsprodukter utefter funktionella grupper är beskrivet i nästkommande avsnitt.

### 2.3.2 Ozonets reaktion med föreningar och funktionella grupper

Hur ett specifikt ämne förväntas reagera med ozon kan analyseras genom att studera hur ozon reagerar med föreningar med liknande struktur och utefter funktionella grupper. Reaktionsvägen för alkener beskrivs bäst genom Criegee-mekanismen.

I denna mekanism binder ozon till en dubbelbindning och skapar en "ozon-loop" som även

Tabell 1: Reaktionskonstanter för de analyserade ämnena för ozon och hydroxylradikaler. Observera att reaktionskonstanterna är pH-beroende.

Ämne	$k_{O_3}$ (/M·s)	$k_{HO\cdot}$ ( $10 \cdot 9$ /Ms)	Referens
<b>Diklofenak</b>	106	7,5 (pH 7)	(Huber et al., 2003) (Huber et al., 2003)
<b>Ibuprofen</b>	7,2	7,4 ± 1,2 (pH 7)	(Vel Leitner & Roshani, 2010) (Huber et al., 2003)
<b>Naproxen</b>	2 · 10 <sup>5</sup>	9,6 ± 0,5	(Huber et al., 2005) (Huber et al., 2003)
<b>Karbamazepin</b>	3 · 10 <sup>5</sup>	8,8 ± 1,2 (pH 7)	(Huber et al, 2003) (Huber et al, 2003)
<b>Mecoprop</b>	40	1.1	(von Sonntag & von Gunten, 2012) (Semitsoglou-Tsiapou et al., 2016)
<b>Sulfametoxazol</b>	2,5 · 10 <sup>6</sup>	5.5 ± 0.7 (pH 7)	(Huber et al., 2003) (Huber et al., 2003)

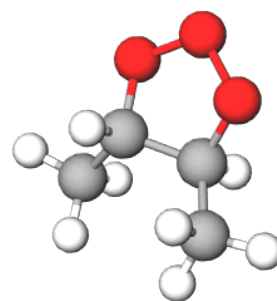
kallas för *ozonid*. En ozonoid kan ses i figur 9. I aromatiska ringar resulterar mekanismen ofta i att en dubbelbindning klyvs, vilket öppnar upp ringen (von Sonntag och von Gunten, 2012).

Reaktiviteten med aromatiska ringar påverkas i hög utsträckning av vilka substituenten ringstrukturen har. Då en elektrofil reagerar med en aromatisk ring kan substituenten stabilisera eller destabilisera intermediärer i reaktionen och på så vis öka eller minska reaktionshastigheten. Stabilisering sker antingen genom att substituenten har ett fritt elektronpar som den kan donera (resonans) eller via induktiv effekt vilket bestäms av substituentens elektronegativitet. Ju högre elektronegativitet substituenten har desto lägre blir reaktionshastigheten.

Substituenten såsom halogenider (klor och brom t.ex.), karboxylsyror (R-COOH), nitro (R-NO<sub>2</sub>) och nitriler (R-C≡N) minskar reaktiviteten med ozon på aromatiska ringar (Zhong *et al.*, 2017). Dessa drar till sig elektroner vilket minskar deras tillgänglighet för reaktionen med ozon i ringstrukturer. Ett stort antal substituenten på en aromatisk ring kan även tänkas steriskt hindra reaktionen med dubbelbindningarna.

För reaktiviteten mellan en elektrofil och aromatiska ringar finns generellt några substituenten som är aktiverade eller deaktiverande utöver de nämnda ovan och kan tänkas ha liknande inverkan vid reaktionen med ozon. Till de aktiverande räknas (från svagt till starkt aktiverande) alkylgrupper (R-CxHx) via induktiv effekt. Även estrar (R-COO-R), hydroxylgrupper (R-OH) och etrar (R-O-R), primära aminer (R-NH<sub>2</sub>) samt sekundära aminer är aktiverande och verkar genom resonans av ett fritt elektronpar. Bland de deaktiverande är Acylgrupper (RC(=O)-), tertiära aminer (R-N-R<sub>3</sub>) samt trifluorogrunder (R-CF<sub>3</sub>) som agerar elektrondragande med hög elektronegativitet (Ellervik och Sterner, 2004).

Möjliga reaktioner med karboxylsyragrunder och amider vid ozonering har ej identifierats.



Figur 9: Illustration av en ozonid.

Dessa grupper är av intresse då diklofenak och ibuprofen är  $^{14}\text{C}$ -märkta i karboxylgruppen och karbamazepin i en amidstruktur i molekylerna. Båda positionerna utmärks dock av att främst reagera med nukleofiler.

### 2.3.3 Ozonering som reningsteknik

Litteratursammanställningen har hittills hanterat ozonering i teorin. Därför följer nedan ett avsnitt som för sammanhanget från teoretisk kemi mot ozonering som reningsteknik på avloppsreningsverk, och de parametrar som uppstår i det sammanhanget samt kort om den kostnadsökning tekniken medför.

På ett reningsverk räknas en ozoneringsprocess som ett tertiärt eller senare steg och kommer således i slutet av reningsprocessen. En möjlig placering av processen är efter den sekundära sedimenteringen. Detta minimerar mängden DOC i vattnet som annars konsumerar ozon (Margot *et al.*, 2013; Tekniska verken, 2018). Vid Nykvarns avloppsreningsverk i Linköping, ett verk med redan implementerad ozonering, kombineras processen med en efterföljande biologisk rening för att behandla nedbrytningsprodukterna från ozoneringen (Tekniska verken, 2018) vilket även rekommenderas av flera källor (Cimbritz *et al.*, 2016; Itzel *et al.*, 2020; Stalter *et al.*, 2010).

I avloppsvatten återfinns höga halter av löst organiskt material (DOC), och i den utgående strömmen från ett avloppsreningsverk ligger ofta koncentrationen mellan 7-15 mg DOC /l där mikroföroreningar endast utgör en liten del av den totala mängden. Koncentrationerna av dessa ämnen ligger som namnet antyder i spannet  $\mu\text{g} - \text{ng}$  i det utgående vattnet från avloppsreningsverket. Mängden DOC i inkommande vatten varierar naturligt från dag till dag. Den tillåtna mängden i utgående vatten regleras av gränsvärdena men varierar också utifrån det inkommande vattnet och förutsättningarna på reningsverket. DOC-koncentrationen är även viktig eftersom den konsumerar ozon och påverkar således ozoneringens effektivitet. För att uppnå den önskade oxidationen av mikroföroreningar måste man således anpassa ozondosen efter den totala mängden DOC i vattnet (von Gunten, 2013). Ozondosen beräknas i enheten  $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$ . DOC är därför ett nyckeltal vid dimensionering av ozoneringsprocesser, ett annat är uppehållstiden i kontaktreaktorn där 10 - 25 minuter rekommenderas (Cimbritz, 2018). Som har beskrivits ovan har pH även en inverkan på ozonets stabilitet, och måste beaktas när dosen väljs (Von Gunten, 2003).

Nitrit kan också reagera med ozon och kan återfinnas i betydande koncentrationer i det ingående vattnet till ozoneringsprocessen, Detta eftersom nitrit reagerar snabbt med ozon. En *effektiv* dos i enheten  $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$  som endast tar hänsyn till DOC-koncentration måste kompenseras med avseende på nitrit för att uppnå önskad oxidering, om nitrit förekommer i höga koncentrationer. Molförhållandet mellan ozon och nitrit är 1:1, det vill säga, en ozonmolekyl reagerar med en nitritmolekyl. Detta resulterar i en ökning av den *effektiva* ozondosen för att kompensera mängden nitrit med  $3,4 \text{ mg O}_3/\text{mg NO}_2^- \text{-N}$  (Bourgin *et al.*, 2018).

En studie (Bourgin *et al.*, 2018) har utvärderat koncentrationen av ozon i förhållande till DOC i ett test i full skala i Schweiz. De undersökte doser i spannet 0,35 – 0,97  $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$  och fann att en dos på 0,55  $\text{mg O}_3/\text{mg DOC}$  kunde, tillsammans med övrig rening, minska koncentrationen av tolv valda indikatorsubstanser upp till 80 %. Vidare kunde de konstatera ett

samband mellan ozondosen och oxideringen av undersökta ämnen. Ämnen med höga reaktionskonstanter oxiderades >80 % vid den lägsta ozondosen på 0,35 mg O<sub>3</sub>/mg DOC, medan ämnen som primärt reagerar med HO· eliminerades runt 35 %. Vid den högsta ozondosen på 0,97 mg O<sub>3</sub>/mg DOC minskade dessa ämnen upp till 71 % i koncentration.

Mängden ozon som behöver tillämpas påverkar direkt energianvändning och kostnaden för reningstekniken. Mängden ozon beror som ovan nämnt på mängd DOC och nitrit i vattnet men även vilka ämnen som potentiellt väljs som indikatorsubstanser för det specifika reningsverket och recipienten. Ozonering som komplementär reningsslag kan ge upphov till en stor ökning i energianvändning, mellan 20 - 60 % för stora reningsverk (100 000 pe) (Naturvårdsverket, 2017). Kostnadsuppskattningar har gjorts av Baresel *et al.*, 2017 där den totala kostnaden (utslagen investeringskostnad och årlig driftkostnad) per kubikmeter renat vatten varierar från 1,5 kr/m<sup>3</sup> för små reningsverk (2000 pe) till 0,4 kr/m<sup>3</sup> för stora reningsverk (500 000 pe) för ozonering med efterföljande biologiskt aktivt filter. Siffrorna är lägre än i andra beräkningar och en generell uppskattning är svår att göra, många specifika antaganden görs, men en generell skalfördel kan ses.

#### 2.3.4 Sidoeffekter vid ozonering

På ett avloppsreningsverk är det huvudsakligen svårnedbrytbara organiska ämnen som en ozoneringsprocess inriktar sig på. Vattnet innehåller dock även oorganiska ämnen såsom metaller och saltjoner. Formationen av bromat från bromid har identifierats som problematisk under ozoneringsprocessen men även bildandet av NDMA från dimetylamin.

Oxideringen av bromid till bromat är en tänkbar negativ effekt då bromat är potentiellt karcinogent för människor, ett gränsvärde av 10 µg/l för dricksvatten gäller i Sverige. Oxideringen av bromid sker primärt genom reaktionen mellan HO· och bromidjonen, och således är det mängden hydroxylradikaler som är avgörande för produktionen av bromat (von Sonntag och von Gunten, 2012). Det är inte endast HO· som reagerar med bromiden dock, utan ozon kan delvis skapa intermediära produkter som sedan kan reagera vidare med hydroxylradikalen (von Gunten *et al.*, 1994). Mängden bromat som bildas per mg bromid i vattnet beror av dosen ozon och vid en dos på 1 mg O<sub>3</sub>/mg DOC sker en formation runt 0,1 mg BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/mg Br<sup>-</sup>. Vid ozondoser under 0,4 - 0,5 mg O<sub>3</sub>/mg DOC bildas inga större mängder bromat (Soltermann *et al.*, 2016).

NDMA kan bildas av dimetylamin och är karcinogent och toxiskt för människor. Ämnet uppkommer vid ozonering av vatten innehållande dimetylamin, men reaktionen producerar endast 0,4 % NDMA (Andrzejewski *et al.*, 2008). Dimetylamin är ett ämne som är vanligt förekommande i mänsklig urin (National Center for Biotechnology Information, 2020), och förekommer således i inkommande vatten till avloppsreningsverk.

Ytterligare en tänkbar problematik är hur de produkter som bildas genom reaktionen mellan ozon och mikroföroreningarna närvarande i vattnet påverkar toxicitet. I en rad utförda toxicitetstester fann Stalter *et al.*, 2010 att toxiciteten både kunde öka och minska. Ozonerat avloppsvatten hade en betydande toxisk inverkan under somliga tester, och under andra ingen signifikant inverkan, vilket fler tester visat (Macova *et al.*, 2010; Reungoat *et al.*, 2010). Anledningen till den ökade toxiciteten antas vara bildandet av oxiderade ämnen under ozo-

nering. I de fall Stalter *et al.*, 2010 påvisade toxicitet efter ozonering kunde ett efterföljande biologiskt filtreringssteg eliminera den negativa inverkan.

## 2.4 Biologiska reningstekniker med avseende på mikroföroreningar

Flera faktorer tros påverka biologisk nedbrytning av organiska mikroföroreningar, såsom slam-ålder, uppehållstid, pH, typ av slam/biofilm, redoxförhållanden och för vissa ämnen närvaro av nitrifierande bakterier. Individuella mikroföroreningar har visat sig vara biologiskt nedbrytbara under specifika förhållanden (Falås *et al.*, 2016).

Diklofenak är bland de mer svårnedbrytbara med endast aktivt slam men har visat sig avlägsnas i stor utsträckning med biobärare (Falås *et al.*, 2013). Ibuprofen och naproxen reduceras i mycket hög utsträckning av konventionell biologisk rening (Falås *et al.*, 2012) och reduktionen av ämnena med biobärare har visats vara något högre eller likvärdig den i aktivt slam (Zupanc *et al.*, 2013). Studier har visat att karbamazepin är svårt att biologiskt bryta ner med både aktivt slam av olika typer och bärare, och anses således stabilt i den biologiska reningen (Falås *et al.*, 2013; Zupanc *et al.*, 2013). Avlägsning av mecoprop med aktivt slam och biobärare har undersökts av Bernhard *et al.*, 2006, där en minskning mellan 0 - 38 % uppmättes med aktivt slam. Vidare uppträdde en förbättring vid användning av biobärare då 38 - 64 % avlägsnades. Viss avlägsning av sulfametoxazol har uppmätts i labbförsök med aktivt slam, Achermann *et al.*, 2018 uppmätte en minskning på ca 20 % efter 15 h och en total minskning på 59 % efter 72 h.

Biologisk rening kan i teorin alltså reducera vissa svårnedbrytbara ämnen. Men en sådan uppgradering av reningsverk med flera biologiska reningssteg för att inrikta sig på de svårreducerade ämnena är inte realistiskt enligt Falås *et al.*, 2016 då en mängd ämnen är att betrakta som stabila men även på grund av ytan det skulle ta upp och en hög kostnad för en sådan utökad rening.

### 2.4.1 Avlägsning av mikroföroreningar i reningsverket

I biologisk avloppsvattenrening kan mikroföroreningar avlägsnas via adsorption, transformation och förflyktigande vilka kan ske i olika utsträckning beroende på ämnets egenskaper (Falås *et al.*, 2016). Läkemedel är i regel inte lättflyktiga vilket innebär att man oftast försummar avdunstning av dessa till omgivande luft (Havs- och vatten myndigheten, 2018).

Adsorption till biomassa och partiklar är ämnesberoende och påverkas av faktorer såsom fettlöslighet och laddning hos molekylerna i fråga. I en aktivslam-process finns en biologisk (partikulär) fas, slammet samt vattnet som är polärt. Eftersom dessa faser separeras i reningsprocessen är fördelningen mellan faserna en viktig faktor att ta hänsyn till när man studerar reduktionsgraden av ett ämne i inkommande gentemot utgående vatten. Det är framförallt för hydrofoba, positivt laddade ämnen som adsorption kan vara av stor vikt. Speciellt om ämnet inte är biologiskt nedbrytbart (Margot *et al.*, 2015). Hur stor del av substansen i inkommande vatten som adsorberas och avlägsnas med slam i en reningsprocess kan uppskattas med fördelningskoefficienten  $K_d$  genom ekvation (1) (Ternes *et al.*, 2004):

$$\text{Fraktion adsorberat till slam (\%)} = 100 \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + K_d X_{SS}}\right) \quad (1)$$

Där  $X_{SS}$  i fallet med ett storskaligt reningsverk är avlägsnat slam i g/l men för ett batchexperiment kan antas vara den totala koncentrationen biologi i reaktorn. Olika värden på  $K_d$  kan hittas i litteraturen men varierar bland annat beroende på typ av biologi, uppehållstid och pH (Ternes *et al.*, 2004). Således kan värdet variera från process till process. I tabell 2 visas  $K_d$ -värden, i det lägre och högre spannet av vad som rapporteras för olika slam samt en uppskattning av andel som försvinner via adsorption till avlägsnat slam. För  $K_d$ -värden under 0,3 l/gSS avlägsnas vanligen under 10 % av ämnet med slammet (Falås *et al.*, 2012). Huruvida transformationsprodukter som bildas till följd av ozonering adsorberas i högre eller lägre utsträckning än modersubstansen beror på den bildade produktens egenskaper. Vid ozonering bildas överlag mer hydrofila, negativt laddade molekyler vilket talar för att absorptionen överlag inte borde öka och därav borde ligga i det lägre spannet i tabell 2.

Tabell 2:  $K_d$ -värden för de olika modersubstanserna samt mängd avlägsnat med slam via adsorption beräknat med ekvation (1) och  $X_{SS}=0,4$  g/l avlägsnat slam.

Ämne	$K_d$ [L/gSS]	Avlägsnat via adsorption till slam, från lågt $K_d$ (%)	Avlägsnat via adsorption till slam, från högt $K_d$ (%)
<b>Diklofenak</b>	0,013-0.019(b) → 0.118 ± 0.095(c)	0,5	7,9
<b>Ibuprofen</b>	<0.030 (a)	<1,2	-
<b>Naproxen</b>	<0.030 (a)	<1,2	-
<b>Karbamazepin</b>	0,0007-0,0017 (b) → 0, 135±0,039(c)	0,03	6,5
<b>Mecoprop</b>	-	-	-
<b>Sulfametoxazol</b>	<0.030 (a) → 0.256 ± 0.169 (d)	1,2	14,5

Som kan ses i tabell 2 är absorptionen långt under 10 % med utgångspunkt från de låga  $K_d$ -värdena och runt eller något över 10 % för de högsta uppmätta  $K_d$ -värdena. Avlägsning via adsorption till slam för dessa ämnen kan därför anses som liten utifrån de angivna värdena.

En del ämnen uppvisar en ökad koncentration från ingående till utgående vatten i reningsverk. Detta kan bero på konjugation av ämnet när det passerar människokroppen, vilken sedan spjälkas under reningsprocessen (Naturvårdsverket, 2008). En mänsklig metabolit till sulfametoxazol är N4- acetylsulfamethoxazole som troligen omvandlas tillbaka till sin ursprungsform inom reningsverket (Göbel *et al.*, 2005). En sammanfattning av reduktionen av ämnena i reningsverk visas i tabell 3.

Tabell 3: Reduktionsgrad i reningsverk. Standardavvikelse anges i de fall där den är av betydande magnitud.

Diklofenak	Ibuprofen	Naproxen	Karbamazepin	Mecoprop	Sulfametoxazol
<5% ( $\pm 40$ ) <sup>1</sup>	>85% <sup>1</sup>	>80% <sup>1</sup>	-30% ( $\pm 40$ ) <sup>1</sup>	29 ( $\pm 25$ ) % <sup>2</sup>	>48% <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Medelreduktion i små och stora reningsverk i Sverige från (Naturvårdsverket, 2008).

<sup>2</sup> (Margot *et al.*, 2013)

<sup>3</sup> Reduktionsgrad i svenska reningsverk med utökad kväverening från (Falås *et al.*, 2012).

## 2.5 Steget efter ozonering, biologisk efterbehandling

Vid ozonering uppstår oxidationsprodukter som kan ha en högre toxicitet än modersubstan- sen (Stalter *et al.*, 2010). För att förbättra vattenkvaliteten rekommenderas därför ett biolo- giskt steg efter ozoneringen för att ta hand om de transformationsprodukter som är biologiskt tillgängliga (Cimbritz *et al.*, 2016; Itzel *et al.*, 2020). Ett sådant reningssteg har i vissa studier visat sig kunna eliminera den potentiella toxicitet som uppkommer vid oxideringsprocessen (Stalter *et al.*, 2010). I en nyligen framställd studie av Itzel *et al.*, 2020 föreslås en minskning med 95 % av de transformationsprodukter som bildas under ozonering i efterföljande MBBR. I en liknande *Non target screening* av Schollée *et al.*, 2018 avlägsnades 54 % av detekterade oxidationsprodukter i efterföljande MBBR.

Den biologiskt assimilerbara delen av DOC tycks öka vid ozonering (Itzel *et al.*, 2020). Det- ta tros bero på att organiskt material, inklusive organiska mikroföroreningar, omvandlas till mindre och mer polära komponenter och att mer biologiskt lättnedbrytbara funktionella grupper såsom aldehyder och karboxylsyror bildas (Hammes *et al.*, 2006). En sammanfatt- ning av studier av Hübner *et al.*, 2015 föreslår att biologiskt nedbrytbara produkter bildas efter ozonering i de fall då alkener och aromatiska ringar är den primära positionen för oxi- dationen. Den exakta nedbrytningen av enskilda mikroföroreningar är dock mer avancerad och huruvida mer biologiskt nedbrytbara produkter bildas vid ozonering varierar från ämne till ämne.

## 2.6 Använda metoder och tekniker

### 2.6.1 Vätskescintillation

Scintillation möjliggör detektion av sönderfall och gör det således möjligt att följa en molekyl genom ett händelseförlopp om denna är radiomärkt med en sönderfallande isotop. Sönder- fall sänder ut joniserande strålning av olika slag, <sup>14</sup>C sänder ut  $\beta^-$ -partiklar som kan excitera ett antal omgivande partiklar. Dessa exciterade partiklar kan i sin tur sända ut fotoner med en viss energi eller föra över energin till omgivande scintillationsvätska som exciteras och sänder ut fotoner. Scintillationsvätskan är framtagen för att effektivt uppta den utstrålade energin och avge synliga fotoner som sedan kan detekteras av en fotosensor. Detekterade fo- toner kan sedan omvandlas till en elektrisk puls och omräknas till antal *counts per minute* (CPM) (Cerrito, 2017), ett mått på aktivitet. Vid analys av framtagna värden måste även den naturliga bakgrundsstrålningen tas hänsyn till.



## 2.6.2 Indigometoden

Upptäckaren av ozon, Christian Friedrich Schönbein använde själv indigometoden i sina experiment på 1800-talet. Denna beprövade metod går ut på att färgämnet indigo och/eller dess vattenlösliga derivat, reagerar och bleks av ozon. Genom att mäta graden av blekning genom spektrofotometri kan koncentrationen av  $O_3$  mätas indirekt (von Sonntag och von Gunten, 2012).

I praktiken utförs mätningen genom att uppskatta absorptionskoefficienten för en vattenlösning med indigo vid 600 nm. Vid denna våglängd har indigo sitt absorptionsmaximum, och när den bleks av ozon minskar absorptionen vid våglängden. Mätningen kan utföras med spektrofotometer och kräver ingen speciell utrustning utöver standard för vattenlaboratorium. Vidare kan koncentrationer i spannet 0,005 - 30 mg /l undersökas med indigometoden med god säkerhet (Bader och Hoigné, 1981).

Koncentrationen ozon i mg/l i en lösning kan beräknas med indigometoden enligt ekvation (2):

$$C_{O_3, \text{stam}} = \frac{\Delta A \cdot V_T}{f \cdot b \cdot V_{O_3, \text{stam}}} \quad (2)$$

Där  $\Delta A$  är skillnaden i absorbans ( $\text{cm}^{-1}$ ) i ett prov innan och efter tillsats av ozon,  $V_T$  (ml) den totala volymen i kuvetten,  $f$  en proportionallitetskonstant (0,42 l/(mg·cm)),  $b$  kuvettens tjocklek i cm, och  $V_{O_3, \text{stam}}$  volymen ozonstamlösning som tillsätts kuvetten i ml.

Vidare beräknas den specifika dosen i mg  $O_3$ /mg DOC enligt ekvation (3) varifrån den behövda tillsatta mängden stamlösning kan brytas ut:

$$\text{Specifik dos} = C_{O_3, \text{stam}} V_{\text{stam}} C_{\text{DOC}} V_{\text{prov}} \quad (3)$$

Där  $C_{O_3, \text{stam}}$  beräknas enligt ekvation (2),  $V_{\text{stam}}$  är den tillsatta mängden ozonstamlösning i ml,  $C_{\text{DOC}}$  koncentrationen DOC i vattnet i mg DOC/l och  $V_{\text{prov}}$  är volymen vattenprov i liter.



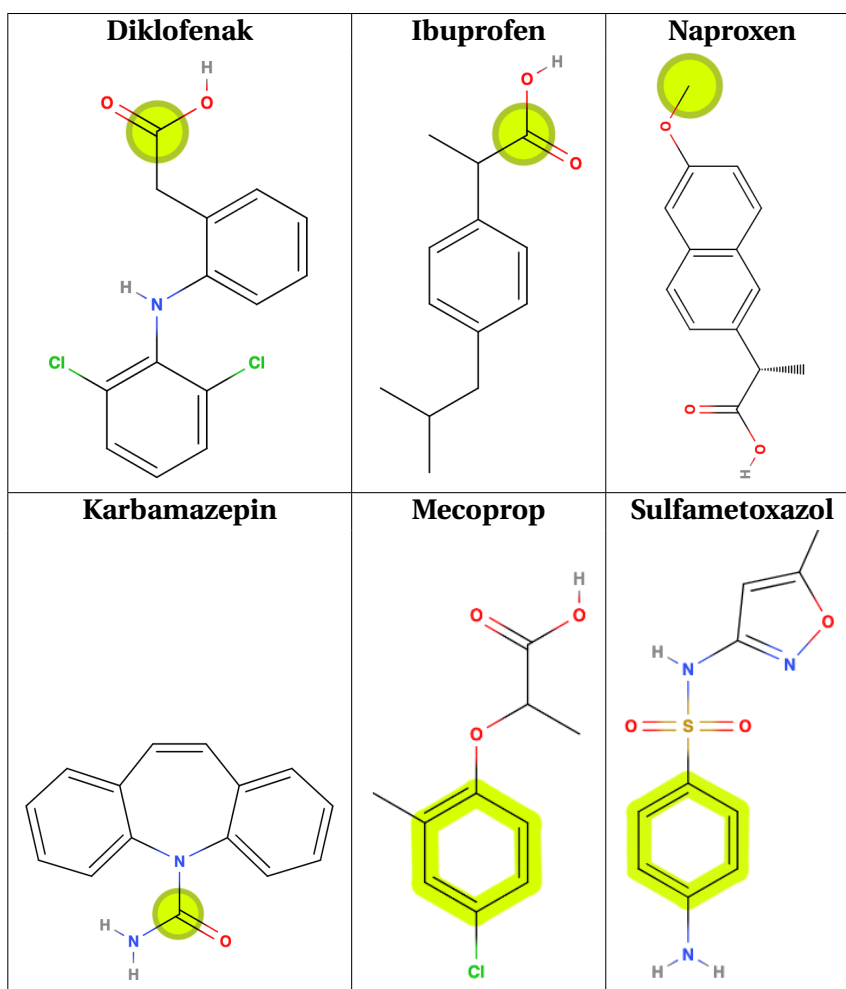
### 3 Material och metod

Den experimentella delen har delats in i två delar. Respektive undersöknings huvudsakliga syfte kan sammanfattas med punkterna nedan och ämnar svara på arbetets överliggande frågeställningar.

1. Undersökning av ozondosens inverkan på mineralisering.
2. Undersökning av ozonerings inverkan på biologisk mineralisering.

De ämnen som undersöks och vilken position på respektive ämne som är isotopmärkt kan ses i tabell 4. I båda försöken användes en standardlösning av respektive ämne med en aktivitet på 0,1  $\mu\text{Ci/ml}$ , 1 ml standardlösning tillsattes per 100 ml vatten vilket resulterar i följande initiala koncentrationer (innan ozonering): 5  $\mu\text{g/l}$  diklofenak, 4  $\mu\text{g/l}$  ibuprofen, 5  $\mu\text{g/l}$  naproxen, 11  $\mu\text{g/l}$  karbamazepin, 6  $\mu\text{g/l}$  mecoprop och 13  $\mu\text{g/l}$  sulfametoxazol.

Tabell 4: De undersökta substanserna med  $^{14}\text{C}$ -märkning markerat i gult. Diklofenak, Ibuprofen, Naproxen, Karbamazepin inköpta från Hartmann Analytic. Mecoprop och Sulfametoxazol inköpta från Institute of Isotopes



### 3.1 Vattenkvalitet och biologi

Vatten inhämtades från Lundåkra avloppsreningsverk, Landskrona 24/2 (försök 1) samt 6/3 (försök 2). Vattnet togs från den utgående strömmen från reningsverket. Reningsverket är dimensionerat för ca. 38 600 pe och innefattar utöver primär behandling även aktivslamläggning med biologisk fosforering, nitrifikation och denitrifikation samt efterföljande sedimentering. Efter aktivslamprocessen finns även ett kemiskt fällningssteg där kvarvarande fosfor kan avlägsnas vid behov samt efterföljande lamelledimentering (NSVA, 2018).

Vattnet filtrerades samma dag med en filterstorlek på 0,45 µm. Prov uttogs och undersöktes därpå för DOC samt COD med Hach Lange LCK 385 respektive LCK1414. Även det buffrade vattnet undersöktes för DOC samt COD. Anjoner och Katjoner samt bromid och bromat undersöktes i jonkromatograf Eco IC från Metrohm (kolonn för anjoner 5-250/4.0, katjoner C 6-150/4.0 [Metrosep A Supp]).

Vidare insamlades bärare (BiofilmChip M, AnoxKaldnes) från Klippans reningsverk den 10/3 för försök 2 från ett av två nitrifierande steg i reningsverket. Bärarna fick stå i kylrum fram till bruk den 11/3 och förvarades i 1 l flaskor där ca en tredjedel av behållaren var fylld med luft för att säkra aeroba förhållanden. Mängden biomassa på bärarna bestämdes efter avslutat test den 18/3 genom torkning och tvättning av bärarna.

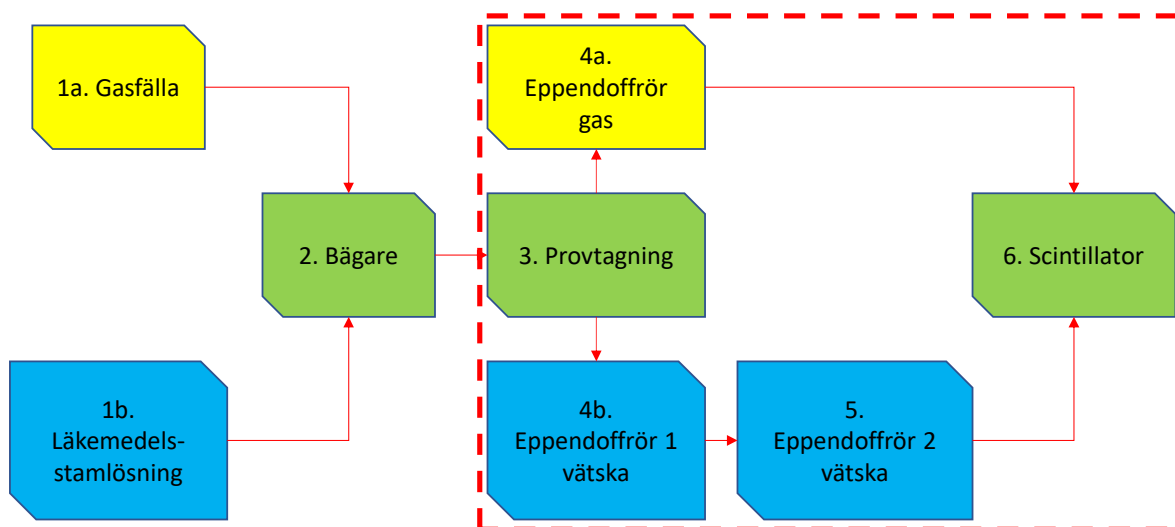
### 3.2 Ozonering

Ozonstamlösning framställdes genom att generera ozon från syrgas med ozongenerator *Primozone GM1* som bubblades in i ett kylt kontaktkärl innehållande avjoniserat vatten. Överskott av ozon förstördes i efterföljande ozondestruktor. Medelkoncentration i stamlösningen var 89 mg O<sub>3</sub>/l under uttaget till försök 1 och 90 mg O<sub>3</sub>/l under försök 2. Koncentrationen i stamlösningen beräknades med ekvation (2) och triplikat av uppmätt absorbans vid 600 nm inför varje dos ( $V_T = 3$  ml,  $b = 1$  cm och  $V_{O_3,stock\ sol} = 0,2$  ml). Volymen av stamlösningen som krävdes beräknades med ekvation (3). Medelvärdet av absorbansen i stamlösningen innan och efter varje dosering användes för beräkning av medelkoncentrationen ozon i stamlösning under doseringen. Volymen tillsatt stamlösning justerades något utifrån kännedom om att koncentrationen i stamlösningen ökar allt eftersom uttag från den sker.

De fyra specifika ozondoser som undersöktes i försök 1 var 0,3, 0,5, 0,7 samt 1 mg O<sub>3</sub>/mg DOC och i försök 2 var dosen 1 mg O<sub>3</sub>/mg DOC. Volym tillsatt ozonstamlösning var 3, 4, 6,5 och 8,5 ml motsvarande medelkoncentrationer på 0,31, 0,45, 0,73 samt 0,96 mg O<sub>3</sub>/mg DOC under försök 1. I försök 2 tillsattes 17 ml ozonstamlösning resulterande i en medelkoncentration på 1,16 mg O<sub>3</sub>/mg DOC. Ingen kompensation för NO<sub>2</sub><sup>-</sup> utfördes för ozondosen då det bedömdes att det inte skulle påverka resultatet nämnvärt.

### 3.3 Analys i scintillator och beräkning

Ursprungskoncentrationen av respektive mikroförorening mätt i *Counts Per Minute* (CPM) uppmättes i scintillator *Tri-Carb 4910 TR* från PerkinElmer. Vid försök 1 analyserades samtliga prover i direkt samband med provtagningen. Under försök 2 analyserades proverna efter hand i scintillator inom 24 h efter provtagning, proverna från gasfasen stod aldrig längre än



Figur 10: En schematisk bild över den övergripande metoden använd i båda försöken. Stegen inom det streckade området upprepades vid varje tidssteg i försök 2. De övre gula rutorna representerar steg relaterade till gasfällan. De nedre blå rutorna är relaterade till vätskefasen.

4 h tillsammans med scintillationsvätska för att undvika att radioaktiv koldioxid avdunstade i scintillationsröret. Uppmätt fördelning mellan vätskefas och gasfälla beräknades som procent av ursprunglig aktivitet. Vidare komparerades för avlägsnad aktivitet vid uttag av prov i försök 2 i uträkningen.

### 3.4 Undersökning av ozondosens inverkan på mineralisering

I denna undersökning analyserades fyra ozondoser i syfte att bestämma mineraliseringsgraden på den isotopmärkta positionen för respektive ämne. Se tabell 4 för vilka positioner som är markerade på respektive ämne.

#### 3.4.1 Praktiskt utförande

En schematisk bild över försöket kan ses i figur 10. Inledningsvis buffrades 4 liter av det inhämtade vattnet med  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  till en koncentration av 10 mM. pH justerades från 6,50 till 7,00 med NaOH, totalt tillsattes 7,6 ml. En gasfälla med NaOH tillreddes, 1a, innehållande 20 ml NaOH (1M). Stamlösningar med isotopmärkta läkemedel (0,1  $\mu\text{Ci}/\text{ml}$ ) förbereddes varpå det beredda vattnet spikades med stamlösning (25/2).

Det spikade vattnet delades upp i 100 ml per flaska (250 ml), motsvarande steg 2 vilket resulterade i en aktivitet av 0,1  $\mu\text{Ci}/\text{flaska}$ . En gasfälla placerades i flaskan med syftet att mäta mineraliseringen. En volym av ozonstamlösning motsvarande en given dos tillsattes i flaskan varpå den förslöts. Flaskorna placerades sedan på skåpbord i 22 h.

I steg 3 provtogs bägaren, 1 ml från gasfälla och vätska. Provet från gasfällan pipetterades till ett eppendoffrör, steg 4a. Proverna från vätskefasen pipetterades också över till eppendoffrör, steg 4b för att centrifugeras: 13 500 varv/ minut i 5 minuter. 0,8 ml pipetterades sedan över till



Figur 11: Den experimentella uppställningen vid försök 2. På bilden syns bägarna med tillsatt biologi, gasfälla och kanylerna som användes vid provtagning. Bägarna står på ett skakbord.

ett nytt eppendoffrör, steg 5. 0,4 ml av vardera fasan pipetterades sedan över till scintillationsrör innehållande 3,6 ml Hionic flour (scintillationsvätska). Proverna från gas- och vätskefas analyserades därpå i scintillator, steg 6.

### 3.5 Undersökning av ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering

I denna del utreddes om ozonering kan underlätta biologisk mineralisering genom att ozone-ra prover och sedan tillsätta biobärare. Biologisk mineraliseringen undersöktes efter tillsatts av biobärare genom att ta prover vid specifika tidssteg: 0h, 0,5 h, 1 h, 1,5 h, 2 h, 3 h, 4 h, 6 h, 8 h, 12 h, 24 h, 30 h, 48 h, 72 h, 96 h och 120 h. En överskådlig bild av det praktiska utförandet kan ses i figur 10.

#### 3.5.1 Praktiskt utförande

3 l vatten från Lundåkra reningsverk filtrerades och buffrades enligt föregående experiment. pH justerades från 6,47 till 7,00 med NaOH (1 M) genom tillsats av 11,5 ml. Vattnet delades sedan upp i bägare med 300 ml vardera, för att sedan spikas med de 6 isotopmärkta mikroföroreningarna (totalt 0,3  $\mu\text{Ci}/\text{ämne}$ ). Därpå fördelades det spikade vattnet i två flaskor (500 ml) per ämne med 140 ml i vardera resulterande i 0,14  $\mu\text{Ci}/\text{flaska}$ . Dessa tolv flaskor var duplikat av de sex ämnena: diklofenak, ibuprofen, naproxen, karbamazepin, mecoprop och sulfametoazol (1b). Sex flaskor var ämnade för *ozonering och efterföljande biologisk nedbrytning*, och resterande sex för enbart *biologisk nedbrytning*. Vidare tillsattes en gasfälla med 20 ml NaOH (1 M) i samtliga flaskor (1a).

Flaskorna ämnade för *ozonering och efterföljande biologisk nedbrytning* ozonerades varpå de placerades på ett skakbord och tilläts stå i 36 h innan provtagning startades. De icke ozone-rade flaskorna placerades på skakbordet vid samma tillfälle. Efter 36 h utfördes den första

provtagningen, tid 0h. I detta skede byttes gasfällan ut mot en ny ekvivalent gasfälla. Vätskefasen provtogs i triplikat för att fastställa initial koncentration i vätskan. Efter den första provtagningen tillsattes 3 biobärare till vardera flaska.

Provtagningar skedde efter detta vid tiderna 0,5 h, 1 h, 1,5 h, 2 h, 3 h, 4 h, 6 h, 8 h, 12 h, 24 h, 30 h, 48 h, 72 h, 96 h och 120 h. Vid provtagningarna extraherades 0,5 ml från gasfällan, och 1 ml från vätskan genom kanyler som penetrerar flaskans gummilock, se figur 11. Proverna från vätskefasen centrifugerades med 13 500 varv/minut under 5 min, varpå 0,8 ml överfördes till ett nytt eppendorfrör för att säkerställa att ingen biologi fortsatte nedbrytning av ämnena i det uttagna provet. Till sist analyserades 0,2 ml prov från gasfasen med 3,8 ml Hionic Flour och 0,4 ml av vätskeprovet med 3,6 ml Hionic Flour i scintillatorn (steg 3 – 6).





## 4 Resultat och diskussion

I följande avsnitt presenteras resultaten av undersökningen av *ozondosens inverkan på mineralisering* samt av *ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering* ämnesvis. I texten nedan används förkortningen “fall O + B” för fallet ozonering med efterföljande tillsats av biobärare och “fall B” för fallet med enbart tillsats av biologiska bärare. Slutligen jämförs resultaten ämnena emellan.

När *ämnen* diskuteras i följande avsnitt bör läsaren vara medveten om att samtliga ämnen är märkta på *en position* och att kolet på denna position är *den enda* som har undersökts i nedanstående experiment. Vidare, när mineralisering diskuteras måste följande resonemang beaktas. Mineraliseringen erhållen i aktuell studie kan jämföras med att endast förekomsten av en position, på en molekyl i gasfällan undersöks. När sagd position mineraliseras försvinner förmågan att spåra resterande delar av molekylen i vätskefasen. Låt oss jämföra detta med mineraliseringen mätt som totala mängden kol (TOC) för ett enkelt ämne som propan. Mineraliseras en kolatom av tre propanmolekyler motsvarar detta en mineraliseringsgrad på  $1/(3 \cdot 3) = 11\%$ . I fallet för isotopmärkning och tre molekyler motsvarar detta istället en mineralisering på  $1/3 = 33\%$ . En rak jämförelse kan således inte göras, då erhållna resultat endast speglar mineraliseringen av en given position på en molekyl, och därför inte den totala mineraliseringen av molekylen.

I plottar över *Fördelningen vid 1 mg O<sub>3</sub>/mg DOC* presenteras en rapporteringsgräns som är 5 gånger bakgrundsstrålningen som gäller relativt ursprungskoncentrationen i vätskefasen för fall O+B, eftersom detta fall hade en lägre ursprunglig aktivitet ger detta en högre gräns än vad som gäller för fall B.

### 4.1 Vattenkvalitet

Vattenkvaliteten för försök 1 där ozondos och mineralisering undersöktes presenteras i tabell 5. Nitrithalten låg under normalt för reningsverket under det första försöket. Upphämtningen

*Tabell 5: Vattenkvalitet på utgående Lundåkravatten efter tillsatt buffer. Analys gjord på vatten hämtat den 24/2, analyserat 26/2. Resultaten är ett medel av tre injektioner.*

DOC [mg/l]	COD [mg/l]	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [mgN/l]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mgN/l]	NO <sup>-2</sup> [mgN/l]	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> [mgP/l]
8,3	19,5	5,1	0,3	0,04	0,04*

\*Data för obuffrat vatten, under säker detektionsgräns.

av vattnet skedde efter en regnig period vilket kan vara förklaringen till spädningen som också kan observeras i DOC-koncentrationen. På grund av den låga nitrithalten skulle en eventuell kompensering av ozondosen för denna ej ha en betydande inverkan på resultaten. Vidare var ammoniumkoncentrationen tämligen hög.

I tabell 6 sammanfattas vattenkvaliteten under försök två där ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering undersöktes. DOC var högre i undersökningen av ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering. Det hade dock inte regnat dagarna innan vattnet inhämtades, vilket det hade vid det tidigare tillfället. Även nitrithalten var högre i detta vatten, ammo-

Tabell 6: Vattenkvalitet innan och efter försöket. Kontrollbägaren som öppnades efter 120 h av pågående experiment genomgick samma behandling som övriga bägare men innehöll ingen tillsatt mikroförorening.

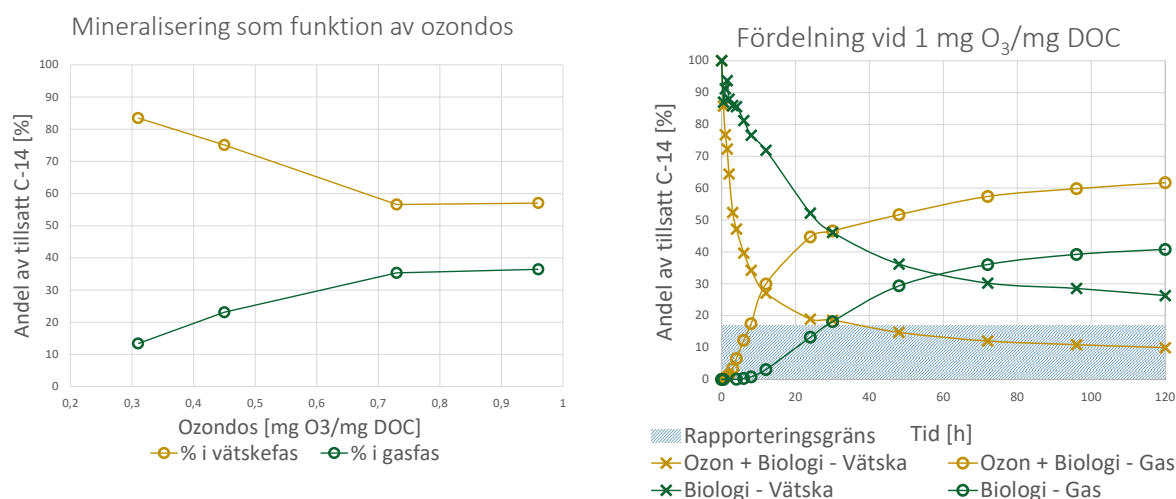
Tid[h]	DOC [mg/l]	COD [mg/l]	Syrehalt[mg/l]	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N [mg/l]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -[mgN/l]	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N [mg/l]	pH
Start (0h)	10,2	24,4	EP	0,1	1,0	5,4*	7
Slut (120h)	19,2	42,9	6,7	0,1	OM	UD	6,6

\*Data för obuffrat vatten. OM=Ogiltig mätning. UD=Under detektionsgräns.

niumpkoncentrationen var dock den samma. Efter 120h hade mängden DOC ökat i vattnet. Troligen beror detta på tillsatsen av biomassa i form av biobärare vilka bidragit med diverse kolkällor. Syrehalten var väl över 2 mg/l vid avslutat test vilket indikerar aeroba förhållanden.

## 4.2 Diklofenak

Nedan visas resultaten från dos-respons testet efter 22 h (vänster) samt undersökningen av nedbrytning över tid för diklofenak (höger).

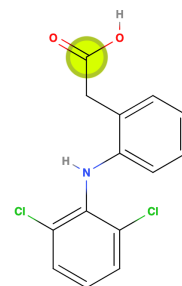


Figur 12: Vänster (a): Förhållandet mellan mineraliseringen för diklofenak och ozondosen för fyra punkter. Höger (b): Den biologiska mineraliseringen över en tid med och utan förozone-ring.

### 4.2.1 Ozondosens inverkan på mineralisering

Mineraliseringen på den isotopmärkta positionen som funktion av ozondos hos diklofenak kan ses i figur 12 (a). Resultaten visar att mineraliseringen ökar linjärt under doserna 0,3 - 0,7 mg O<sub>3</sub>/mg DOC. Mellan 0,7 - 1 mg O<sub>3</sub>/mg DOC sker ingen ökning i mineraliseringen. Vid dessa doser uppgick den mineraliserade andelen till 35 %. Den höga mineraliseringsgraden visar på att diklofenak ozoneras effektivt, vilket bekräftas via andra studier (Bourgin *et al.*, 2018; Lee *et al.*, 2014; Westerhoff *et al.*, 2005).

Studier har funnit att vid och över en ozondos på 0,5 mg O<sub>3</sub>/ mg DOC avlägsnas 90 % av modersubstansen Hansen *et al.*, 2016; Juárez Cámara, 2020 (opub. data); Lee *et al.*, 2014. Detta tyder på att majoriteten av ämnet är omvandlat till transformationsprodukter vid de högre ozondoserna. Transformationsprodukter av diklofenak har undersökts av Coelho *et al.*, 2009 vid okontrollerat pH och rumstemperatur. Enligt studien resulterar ozoneringen initialt till stor del i hydroxylering av den aromatiska ringen utan klorsubstituenten. I en av reaktionsvägarna klyvs C-N bindningen vilket skapar en molekyl med mindre molekylvikt och potentiellt något högre flyktighet som skulle kunna leda till att en del av det märkta kolet återfinns i gasfas. I de flesta föreslagna reaktionsvägarna sitter det märkta kolet dock kvar på den aromatiska ringen. Resultaten här påvisar att CO<sub>2</sub> kan utgöra en betydande andel av de produkter som bildas vid ozonering av diklofenak, eller att CO<sub>2</sub> frigörs för att ge en ny transformationsprodukt.



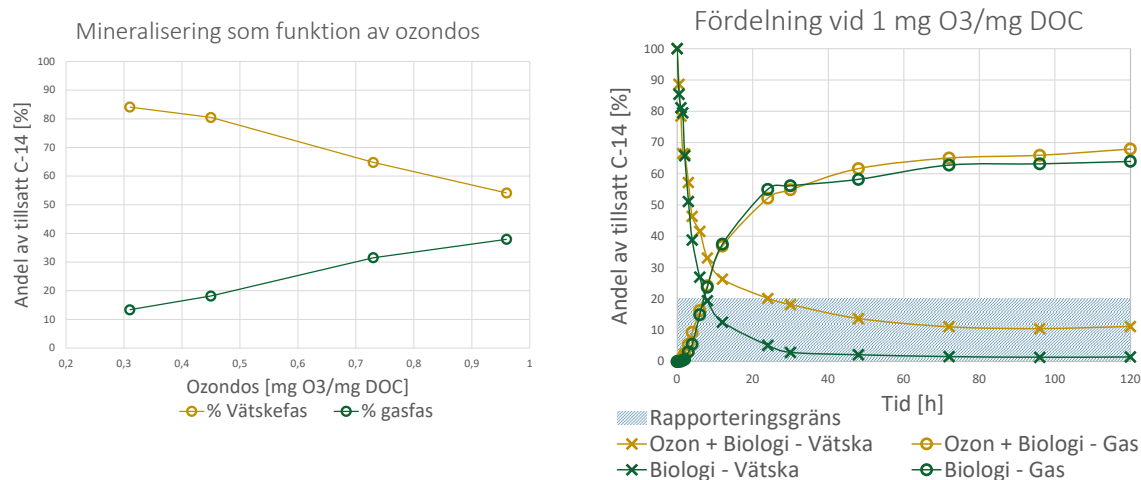
#### 4.2.2 Ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering

Figur 12 (b) visar resultaten från undersökningen av biologisk mineralisering av diklofenak. I figuren kan det ses att för fall O + B lämnar en stor del av det märkta kolet vätskefasen inom 24 h och endast 19 % kvarstår, för att sedan minska betydligt långsammare och går under rapporteringsgränsen, 17 %. Vid samma tid kvarstår 52 % i fall B. På samma vis sker ökningen av koncentrationen i gasfällan snabbast inom 20 h, om än något långsammare. Om fallet O+B jämförs med fallet B syns en markant högre mineralisering i det förstnämnda fallet. Efter 120 h återfanns 62 % av koncentrationen i gasfällan för fall O+B, och 40 % för fall B. Mineraliseringen i fall B är högre än tidigare identiska studier på ämnet med bärare från Klippans reningsverk då runt 20 % återfanns i gasfällan efter 120 h (Falås *et al.*, 2018).

Skillnaden i mineralisering är över 20 % mellan de två fallen efter 12 h, och likvärdigt efter 120h. Efter cirka 50 h går koncentrationen i vätskefasen för O+B under rapporteringsgränsen, medan den fortsätter att stiga i gasfasen. För fall B underskreds aldrig rapporteringsgränsen. En ökad biologisk mineralisering efter ozonering är tydlig genom resultaten. Detta kan ses eftersom ökningen respektive minskningen i gasfälla och vätskefas sker betydligt snabbare i fall O + B, vilket visar på en signifikant ökad biotillgänglighet av diklofenaks transformationsprodukter efter ozoneringen, något som konstaterats av andra studier (Coelho *et al.*, 2010).

### 4.3 Ibuprofen

Nedan visas resultaten från dos-respons testet efter 22 h (vänster) samt undersökningen av nedbrytning över tid för Ibuprofen (höger).

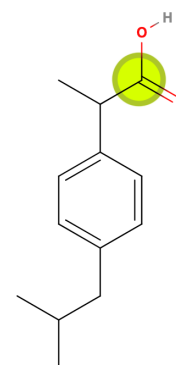


Figur 13: Vänster (a): Förhållandet mellan mineraliseringen för ibuprofen och ozondosen för fyra punkter. Höger (b): Den biologiska mineraliseringen över en tid med och utan förozone-ring.

#### 4.3.1 Ozondosens inverkan på mineralisering

Figur 13 (b) visar resultaten från undersökningen av ozondosens inverkan på mineraliseringen av ibuprofen. Mineraliseringen ökar med ozondosen och uppgår till 37 % vid den högsta dosen. Vid den lägsta dosen visar resultaten en mineralisering på 13 %.

Mineraliseringen är högre än förväntat baserat på ibuprofens reaktionskonstant gentemot ozon. Ämnen med avsevärt högre reaktionskonstanter har nämligen liknande mineralisering.  $k_{O_3}$  för ibuprofen är  $k_{O_3}$  7,2 /Ms ( se tabell 1) jämfört med  $k_{O_3}$  för diklofenak på  $10^6$ . Således vore en avsevärt lägre mineralisering att förvänta. Det är möjligt att reaktionen med hydroxylradikaler som driver mineraliseringen av karboxylsyragruppen som är gemensam för ibuprofen och diklofenak.



En förklaring kan vara isotopmärkningens position. Både ibuprofen och diklofenak är isotopmärkta på samma funktionella grupp: en karboxylsyra. Skillnanden i mineraliseringsgrad vid den högsta dosen är marginell. En förklaring till att mineraliseringen är tämligen hög är att det är karboxylsyran som mineraliseras i hög grad. Detta skulle kunna betyda att den isotopmärkta positionen har en hög mineralisering, medan resterande delar av ämnet mineraliseras i betydligt lägre grad.

Studier har noterat att en ozondos på 1- 1,2 mg O<sub>3</sub>/mg DOC resulterat i en 90 % minskning i koncentration modersubstans (Hansen *et al.*, 2016) samt 1 mg O<sub>3</sub>/mg DOC för en minskning >69 % (Juárez Cámara, 2020 (opub. data)). Jämförelsevis är den högsta ozondosen använd i denna rapport 1 mg O<sub>3</sub>/mg DOC, en del av modersubstansen kan alltså vara kvar i vätskefasen.

Vid ozonering bryts ibuprofen huvudsakligen ned av hydroxylradikaler (Westerhoff *et al.*, 2005; von Sonntag och von Gunten, 2012). Detta styrks av faktumet att reaktionskonstanterna mellan ibuprofen och ozon repsektive HO· skiljer sig med 9 magnituder (von Sonntag och von Gunten, 2012) (se tabell 1. I den utsträckning nedbrytning av molekylerna sker via ozon tros den primära positionen för elektrofil attack vara den aromatiska ringen (Huber *et al.*, 2003). I en studie av transformationsprodukterna i reaktion med hydroxylradikaler av Illés *et al.*, 2013 bildades många olika ämnen i låga koncentrationer. De primära transformationsprodukterna hade alla det märkta kolet kvar på den aromatiska ringen. Produkterna hade varierande molekylvikt, där den ökade hos vissa (addition av hydroxylgrupper) och minskade på andra. Hydroxylradikaler reagerade främst med substituenterna på den aromatiska ringen. Möjligt sker den föreslagna reaktionsvägen från ovan författare genom att HO· reagerar med karboxylsyran vilket i senare steg resulterar i den mineralisering som uppmätts i resultaten från denna studie.

#### 4.3.2 Ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering

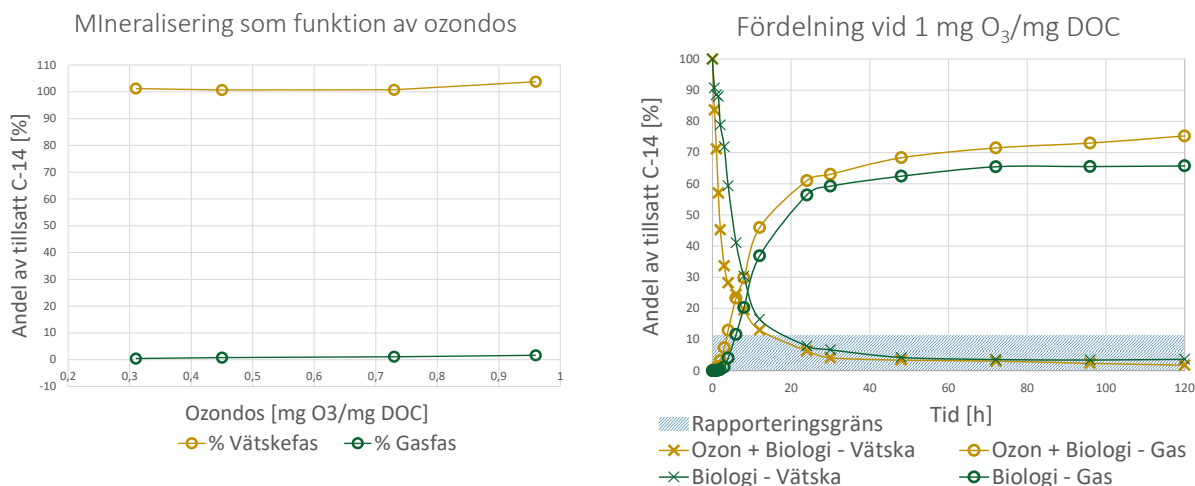
Figur 13 (b) visar resultaten från undersökningen av biologisk mineralisering för ibuprofen. Den snabbaste förändringen sker inom 20 h, och koncentrationen i vätskefasen sjunker under rapporteringsgränsen (20 %) efter 24 h för fall O+B. Det förekommer ingen distinkt skillnad i vätske eller gasfasen för de båda fallen vid någon tid. Mineraliseringsgraden efter 120 h uppgår till 68 % för fall O+B och 64 % för fall B. Skillnaden kan tolkas som marginell.

Mineraliseringen vid endast ozonering (figur 13 (a)) är relativt hög men inverkan på den biologiska mineraliseringen tycks vara marginell. Detta tyder på att omvandlingen av ämnet vid ozonering inte skapar produkter som är lättare för biologin att mineralisera, med avseende på den märkta positionen. Vilket är intressant då den märkta positionen är densamma på diklofenak men i dess fall förbättras mineraliseringen avsevärt av ozoneringen. Huruvida mineralisering av andra delar ämnet, t.ex. den aromatiska ringen underlättas är dock okänt utifrån resultaten.

Ibuprofen omvandlas i hög utsträckning i fall B (figur 13 (b)) vilket kan kopplas till det faktum att ämnet avlägsnas i stor utsträckning i konventionell rening (Naturvårdsverket, 2008). Vidare kan det noteras att mineraliseringen av den märkta positionen är betydande i biologisk nedbrytning av ibuprofen. Liknande, om än något högre, mineralisering har erhållits vid andra undersökningar på biologisk nedbrytning av isotopmärkt ibuprofen med samma metodik (Falås *et al.*, 2018). Resultaten stärker det faktum att ibuprofen inte avlägsnas till en betydande högre grad av ozonering, utan att biologisk rening är en effektiv metod för att avlägsna modersubstansen.

## 4.4 Naproxen

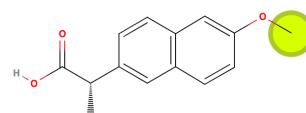
Nedan visas resultaten från dos-respons testet efter 22 h (vänster) samt undersökningen av nedbrytning över tid för Naproxen (höger).



Figur 14: Vänster (a): Förhållandet mellan mineraliseringen för naproxen och ozondosen för fyra punkter. Höger (b): Den biologiska mineraliseringen över en tid med och utan förozone-ring.

### 4.4.1 Ozondosens inverkan på mineralisering

Figur 14 (a) visar resultaten från ozondosens inverkan på mineraliseringen av naproxen. Det är tydligt att ingen mineralisering sker vid någon av de undersökta ozondoserna, och att den märkta positionen helt stannar i vätskefasen. Den lägsta koncentrationen uppmätt i vätskan var 97 %, och den högsta i gasfällan: <1 %. Studier har visat på att ozondoser mellan 0,5 - 0,8 mg O<sub>3</sub>/mg DOC eliminerar modersubstansen >90 % (Hansen *et al.*, 2016; Hollender *et al.*, 2009; Margot *et al.*, 2013). Detta tyder på att modersubstansen i stor utsträckning är omvandlad till transformationsprodukter där den märkta positionen i molekylen sitter kvar. Naproxen är isotopmärkt i metoxigruppen. Detta är inte en grupp som typiskt associeras med hög reaktivitet gentemot ozon, vilket också resultaten påvisar. Det är främst ringstrukturerna i molekylen som kan tänkas reagera med ozon (von Sonntag och von Gunten, 2012). Elektrofil attack av ozon förutspås primärt ske mot ringen med en metoxisubstituent (Kovalova *et al.*, 2013). Att ingen mineralisering påvisas av den märkta positionen vid ozonering stämmer väl överens med detta och tyder på att metoxigruppen endast ingår i transformationsprodukter.



#### 4.4.2 Ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering

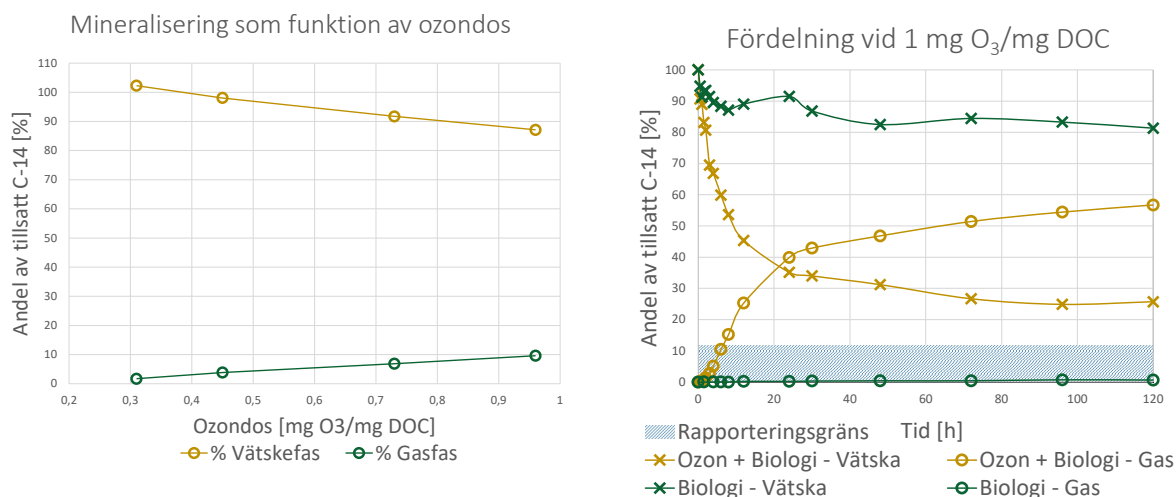
Resultaten från den biologiska inverkan på mineralisering av naproxen kan ses i figur 14 (b). En mineraliseringsgrad över 60 % kunde uppmätas efter 72h för båda fallen (O+B samt B). Mineraliseringen i fall B kan jämföras med den i Falås *et al.*, 2018 där ca. 70 % återfanns i gasfällan efter 120 h (här 66 %). Vidare underskreds rapporteringsgränsen (11 %) straxt efter 12 h i vätskefasen för fall O+B. Skillnaden mellan fallen låg i försöket ungefärligen mellan 0 – 12 % för samtliga provtagningspunkter. Resultaten är mycket lika dem för ibuprofen i den mening att ingen markant ökad biologisk nedbrytning noteras efter ozonering.

Resultaten reflekterar litteraturen i det att ämnet bryts ned i hög grad i konventionell biologisk rening (Naturvårdsverket, 2008). Som ovan omnämnt elimineras >90 % av modersubstansen vid en dos mellan 0,5 - 0,8 mg O<sub>3</sub>/mg DOC. Således bör ozoneringen ha en positiv inverkan på elimineringen av modersubstansen, men resultaten från denna studie visar på att transformationsprodukterna inte har någon ökad biologisk tillgänglighet.

Ingen studie av transformationsprodukter efter ozonering av naproxen har identifierats. Dock har en studie av transformationsprodukterna (Luo *et al.*, 2018) efter reaktion med hydroxylradikaler identifierats. De primära transformationsprodukterna var hydroxylerade versioner av modersubstansen. Således var också molekylvikten av samtliga primära transformationsprodukter liknande och ingen ökad flyktighet misstänks hos någon av dem.

#### 4.5 Karbamazepin

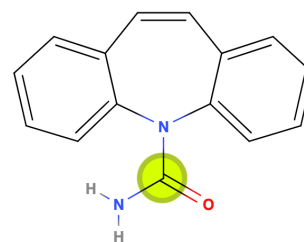
Nedan visas resultaten från dos-respons testet efter 22 h (vänster) samt undersökningen av nedbrytning över tid för karbamazepin (höger).



Figur 15: Vänster (a): Förhållandet mellan mineraliseringen för karbamazepin och ozondosen för fyra punkter. Höger (b): Den biologiska mineraliseringen över en tid med och utan förozonering.

#### 4.5.1 Ozondosens inverkan på mineralisering

Ingen mineralisering uppmättes vid dosen 0,3 mg O<sub>3</sub>/mg DOC, se figur 15 (a). När ozondosen höjdes ökade mineraliseringen linjärt till 9,6 % vid den högsta ozondosen på 1 mg O<sub>3</sub>/mg DOC. Den märkta positionen är alltså i stor utsträckning opåverkad av ozoneringen vad gäller mineralisering. Andra studier har visat >99 % minskning av modersubstansen vid 0,5 g O<sub>3</sub>/g DOC (Juárez Cámara, 2020 (opub. data)) och pilotförsök att modersubstansen avlägsnas i hög grad, 97 % vid en medeldos av 0,8 mg O<sub>3</sub>/mg DOC (Margot *et al.*, 2013). Detta tyder på att det mesta av substansen har omvandlats från modersubstans till transformationsprodukter innehållande det märkta kolet i försöket. En jämförelse med resultaten från denna studie tyder på att ozonering på den isotopmärkta positionen är låg jämfört med andra positioner på molekylerna. Resultaten visar således att ozoneringens primära reaktionsväg inte mineraliserar amidgruppen i stor utsträckning och att reaktionen sker på andra positioner på molekylerna. En föreslagen primär position för reaktion med ozon enligt Huber *et al.*, 2003 är den centrala dubbelbindningen mellan de två bensenringarna. Hübner *et al.*, 2015 sammanfattar ytterligare 4 huvudsakliga produkter, i ingen av dessa har den märkta positionen i amiden avlägsnats men den biologiska nedbrytbarheten föreslås öka.



Det dubbelbundna syret och det centrala kvävet agerar elektrondragande medan den primära aminen donerar elektroner till det märkta kolet. I detta fall bedöms den elektrondragande effekten ha störst inverkan, detta deaktiverar den märkta positionen för elektrofil attack av ozon vilket skulle kunna förklara den låga mineraliseringen av det märkta kolet.

#### 4.5.2 Ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering

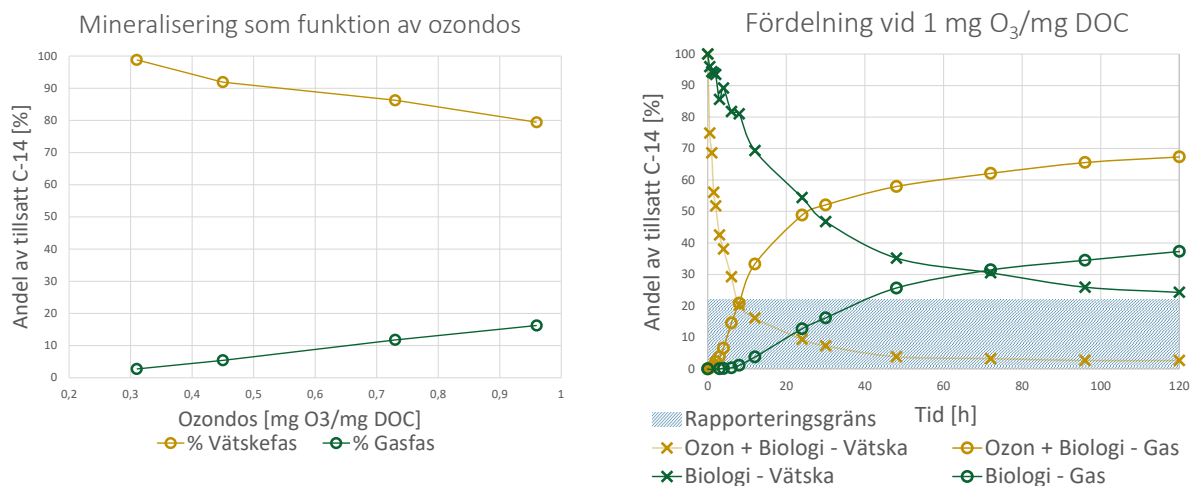
Fall O+B gav en markant ökning i mineraliseringsgrad jämfört med fall B, se figur 15 (b). I fallet med enbart biologi ses en maximal minskning med 19 % i vätskefasen men ingen ökning i gasfasen vilket, tillsammans med den differens som ses i övriga massbalanser, tyder på att minskningen inte beror på mineralisering. Svårigheter att avlägsna karbamazepin med biologiska reningssteg bekräftas av flera källor (Joss *et al.*, 2006; Reungoat *et al.*, 2010)

Vid kombinerad ozonering och mikrobiologi ökar koncentrationen i gasfällan markant upp till 40 % fram till 24 h för att sedan nå en avmattning vilket avspeglas i en minskning i vätskefasen. Vid 120 h uppnås 57 % i gasfällan och 26 % i vätskefasen (långt ifrån rapporteringsgränsen på 12 %). Resultaten överensstämmer med (Hübner *et al.*, 2015) där den biologiska nedbrytbarheten föreslås öka vid ozonering och tyder på att den märkta amidgruppen omvandlas på ett sådant sätt att den blir åtkomlig för biologin att mineralisera.



## 4.6 Mecoprop

Nedan visas resultaten från dos-respons testet efter 22 h (vänster) samt undersökningen av nedbrytning över tid för mecoprop (höger).

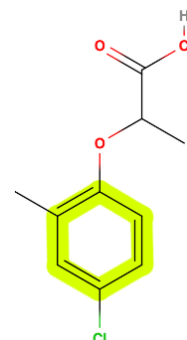


Figur 16: Vänster (a): Förhållandet mellan mineraliseringen för mecoprop och ozondosen för fyra punkter. Höger (b): Den biologiska mineraliseringen över en tid med och utan förozone-ring.

### 4.6.1 Ozondosens inverkan på mineralisering

Mineralisering av mecoprop ökar linjärt med ökad ozondos, se figur 16 (a). Den maximala ozondosen 1 mg O<sub>3</sub>/mg DOC resulterade i att 15 % kunde detekteras i gasfällan och 75 % i vätkefasen. Ozoneringsförsök av Margot (2013) har visat runt 60 ( $\pm 22$ ) % minskning i koncentration

vid en medelozondos 0,8 mg O<sub>3</sub>/mg DOC vilket tyder på att den märkta positionen endast utgör en liten del av den reaktion som sker vid ozonering och att transformationsprodukter bildas där det märkta kolet sitter kvar. Ingen föreslagen reaktionsväg har identifierats för mecoprop i litteraturen men strukturen lämpar sig för en reaktion enligt Criegée-mekanismen. Klorer agerar elektrondragande medan metylgruppen och syret är elektrondonerande vilket talar för att en elektrofil attack kan ske mot den elektrontäta ringen. Hydroxylradikaler spelar en viktig roll i oxideringen av mecoprop, detta kan ses i tabell 1 genom att jämföra reaktionskonstanten mellan ämnet och ozon respektive hydroxylradikaler (40 samt  $1,1 \cdot 10^9$ /Ms).

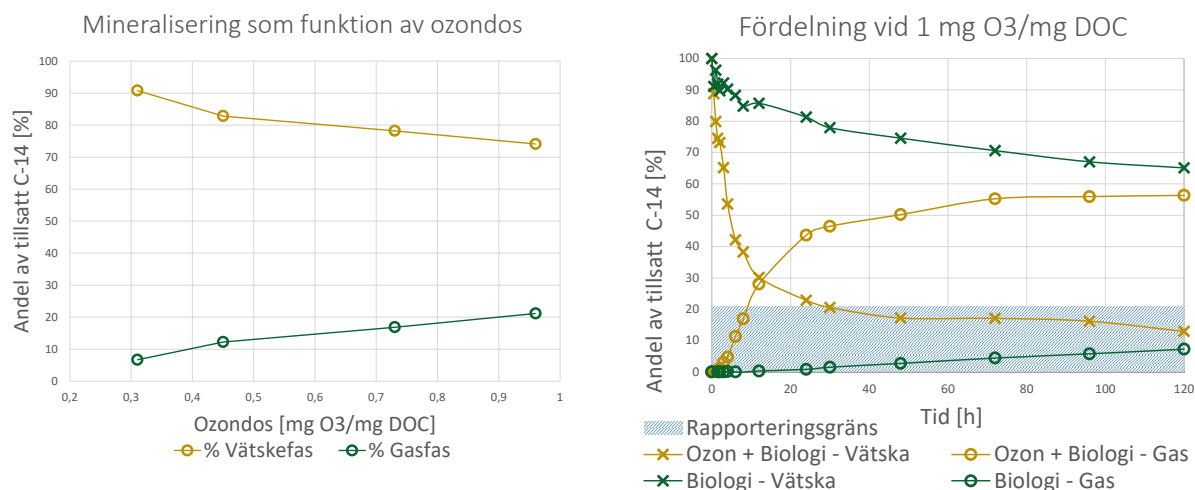


#### 4.6.2 Ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering

Ozoneringen har en tydlig påverkan på mineraliseringen av mecoprop där mängden i vätskefasen understiger rapporteringsgränsen (22 %) efter 8 h och uppnår då i gasfasen 21 %. Mängden i gasfasen fortsätter stiga upp till 24 h (49 % i gasfas) vartefter kurvan planar ut och når ett maximalt värde på 67 % i gasfas efter 120 h. Detta kan jämföras med fall B där mineraliseringen når ett maximalt värde på 37 %, och 24 % är kvarvarande i vätskefasen efter 120 h. Det är troligt att den märkta ringstrukturen bryts upp och bildar mer biologiskt åtkomliga produkter som sedan snabbare mineraliseras av mikrobiologin. Den lägre mineraliseringen i fall B jämfört med O+B stämmer överens med den relativt låga avlägsning av ämnet som har rapporterats i konventionella reningsverk, Margot *et al.*, 2013 såg en reduktion i koncentration på 29 % ( $\pm 25$ ) jämfört med 60 % ( $\pm 22$ ) med efterföljande ozonering. Något lägre mineralisering har uppmätts vid tidigare försök identiskt med fall B, med bärare från klippan, då återfanns runt 20 % i gasfällan efter 120 h (Falås *et al.*, 2018). Mineralisering av den märkta positionen har uppenbarligen en roll i den överlag ökade avlägsningen av ämnet men vidare undersökningar skulle behövas för att veta hur olika nedbrytningsvägar bidrar till minskningen.

#### 4.7 Sulfametoxazol

Nedan visas resultaten från dos-respons testet efter 22 h (vänster) samt undersökningen av nedbrytning över tid för sulfametoxazol (höger).



Figur 17: Vänster (a): Förhållandet mellan mineraliseringen för sulfametoxazol och ozondosen för fyra punkter. Höger (b): Den biologiska mineraliseringen över en tid med och utan förozonering.

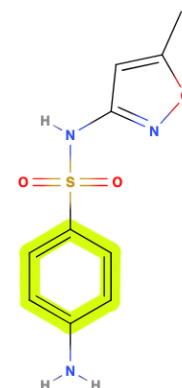
#### 4.7.1 Ozondosens inverkan på mineralisering

I figur 17 (a) syns en linjär ökning av mineraliseringen från 7 % i gasfas vid 0,3 mg O<sub>3</sub>/mg DOC upp till 21 % vid en dos av 1 mg O<sub>3</sub>/mg DOC. Denna positionsspecifika mineralisering kan jämföras med minskning av modersubstansen i andra försök där en minskning över 90 % har uppnåtts vid 0,5 mg O<sub>3</sub>/mg DOC (Hansen *et al.*, 2016; Juárez Cámara, 2020 (opub. data)). Detta tyder på att det mesta av modersubstansen är omvandlad vid 1 mg O<sub>3</sub>/mg DOC och att drygt 80 % av det märkta kolet som inte mineraliserats är del av transformationsprodukter som är kvar i vätskefasen.

Den märkta ringen eller möjligen oxazolringen (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NO i grundform) tros vara den huvudsakliga positionen för reaktion med ozon via hydroxylering av dubbelbindningar men oxidering av amingruppen eller metylgruppen på oxazolringen är också möjlig (Yu *et al.*, 2017). Den märkta ringen har en elektrondragande grupp, sulfonamidgruppen, och en elektrondonerande, aminen och ringen anses i detta fall vara tillgänglig för elektrofil attack av ozon. Andra studier har visat att klyvningen av S-N bindningen är den mest förekommande primära reaktionsvägen vid ozonering (Gómez-Ramos *et al.*, 2011).

#### 4.7.2 Ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering

Ozonering har en tydlig inverkan på mineraliseringen av sulfametoxazol vid tillsatts av biobärrare vilket kan ses i figur 17 (b). I vätskefasen minskar andelen aktivitet för fall O+B ner under rapporteringsgränsen (21 %) efter 24 - 30 h och uppnår då i gasfasen 46 %. Efter detta planar kurvan för gasfasen ut och når ett maximalt värde på 56 % efter 120 h. Detta kan jämföras med fall B där en maximal minskning på 35 % uppmättes i vätskefasen efter 120 h. Med den avsaknad som ses i massbalansen (se figur 20) och den lilla ökningen som ses i gasfällan (7 % efter 120 h) kan slutsatsen dras att minskningen troligen inte beror på mineralisering. Föreslagna nedbrytningsvägar i aktivt slam vid laborativa försök visar liten påverkan på den märkta ringen och en omvandling av modersubstansen upp till 59 % efter 72 h (Achermann *et al.*, 2018). Resultaten visar här att den aromatiska ringen blir mer åtkomlig för mikrobiologin att mineralisera då ozonering tillämpas som föregående steg.

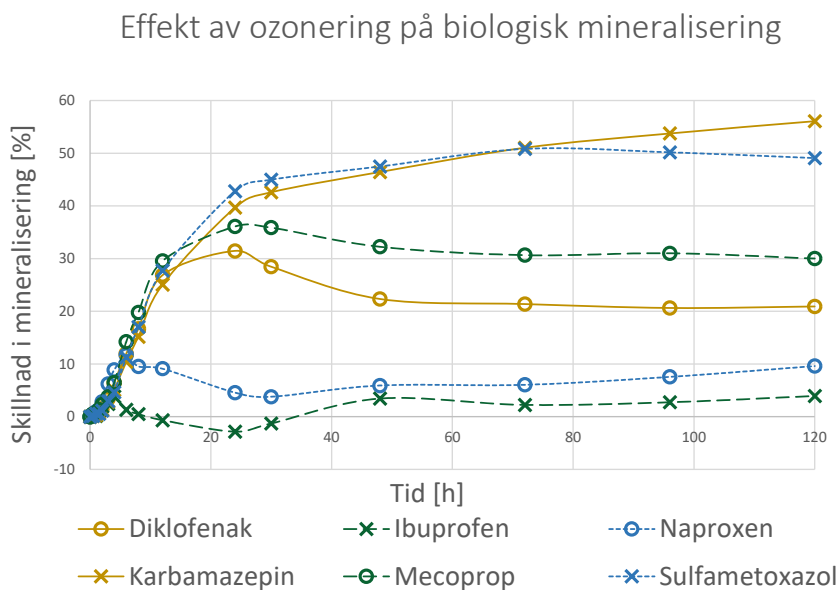


### 4.8 Ozoneringens effekter

I följande avsnitt diskuteras den inverkan ozoneringen haft på ämnena i generella termer för att kunna jämföra effekten av ozoneringen ämnena emellan. Detta besvarar frågeställningen: "Förändrar ozonering nedbrytbarheten hos samtliga analyserade ämnen eller enbart en del?".

Figur 18 visar den inverkan ozoneringen haft på den biologiska nedbrytningen för respektive ämne, och således jämförs fall O + B med fall B. Som kan ses i figuren ökar biologisk mineralisering markant i fallet O+B jämfört med B för diklofenak, karbamazepin, mecoprop och sulfametoxazol. Skillnaden är mindre markant för ibuprofen och naproxen. Ibuprofen och naproxen bryts ned i hög grad i konventionell rening och även här ses att mineraliseringen av ämnet är hög utan att ozoneringen spelar en avgörande roll. Resultaten tyder på att för

dessa två ämnen skapas ingen ökad toxicitet (som påverkar biofilmen) av ozoneringen baserat på det faktum att en likvärdig mineralisering kan observeras för båda fallen.



Figur 18: Skillnad i andel i gasfällan mellan fall O+B och B för respektive ämne. Observera att graferna visar en skillnad i andel, inte procentuell ökning i mineralisering.

Diklofenak hade en skillnad i mineralisering på ungefär 20 % efter 120 h. Efter 20 h var skillnaden som störst, för att sedan stabiliseras. Karbamazepin var det ämne som hjälptes mest av ozoneringen efter 120 h, den maximala uppmätta skillnaden i mineralisering var 56 %. Sulfametoxazol behjälptes i nästan samma utsträckning, ungefär 50% efter 120 h. För mecoprop låg den största skillnaden i mineralisering efter 20 h, vid samma tid som diklofenak, och minskade sedan något ned till ungefär 30 %. För ibuprofen var behjälpligheten av ozonering marginell, och uppgick endast till 5 %. Naproxen visade något högre skillnad, upp till 10 % ökning. Resultaten visar på att ett ozoneringssteg bidrar till att öka mineraliseringen i den biologiska efterbehandlingen för samtliga ämnen. Effekten i detta försök var som störst hos ämnen som hade hög reaktivitet gentemot ozon, och låg biologisk mineralisering. För de ämnen där biologisk nedbrytning är påtaglig är ökningen i mineraliseringsgraden av ozonering inte lika hög.

För att undersöka ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering valdes en ozondos på 1 mg O<sub>3</sub>/mg DOC. Detta för att kunna göra antagandet att merparten av modersubstansen är omvandlad till transformationsprodukt. Majoriteten av ämnena i studien väntades ha en krävd ozondos runt 0,5 - 0,6 mg O<sub>3</sub>/mg DOC för en 90 % avlägsning av modersubstansen, med undantag för naproxen och ibuprofen som kräver något högre doser (Bourgin *et al.*, 2018; Hansen *et al.*, 2016). Det kan med stor säkerhet sägas för diklofenak, karbamazepin, mecoprop och sulfametoxazol att det är transformationsprodukter som omvandlas av det efterföljande biologiska steget. I fallet med naproxen och ibuprofen finns en större sannolikhet att mer modersubstans är kvar när det biologiska steget börjar och således är det inte endast transformationsprodukter som mineraliseras. Eftersom samtliga ämnen har en högre

nedbrytning efter ozonering, om än marginell för somliga, så tyder detta på att transformationsprodukterna som bildats är mer biologiskt nedbrytbara än modersubstanserna.

Hur väl biofilm i en MBBR kan bryta ner oxidationsprodukter har undersökts av (Itzel *et al.*, 2020) i full skala, där resultaten tyder på en ökad biologisk nedbrytbarhet av transformationsprodukterna som bildas efter ozonering. Den biologiska aktiviteten i MBBR:en uppskattades med hjälp av assimilerbart organiskt kol (AOC). Försöken visade att AOC ökade under ozonering för att sedan signifikant minska under den efterföljande biologiska reningen med bärare. Vid en ozondos på 0,7 g O<sub>3</sub>/ g DOC ökade AOC från runt 350 till 550 µg/l under ozonering för att sedan minska till runt 100 µg/l efter MBBR-steget. Samtidigt förblev DOC-koncentrationen relativt konstant genom båda leden (6 mg /l). Således är det möjligt att ökningen i AOC är relaterad till de transformationsprodukter som bildas under ozoneringsprocessen. Vidare tyder resultaten från undersökningen av biologisk mineralisering i denna studie även på att dessa är mer biologiskt tillgängliga för nedbrytning. Enligt den Non-target analys som gjordes eliminerades 95 % av transformationsprodukterna i MBBR-steget (Itzel *et al.*, 2020). Schollée *et al.*, 2018 fann å andra sidan att 54 % av de transformationsprodukter som bildats under ozonering (medelozondos på 0,51 mg O<sub>3</sub>/mg DOC) avlägsnades vid biologisk behandling i MBBR.

Gällande märkningen på molekylerna bör en del antydda mönster uppmärksammas. Hos diklofenak och ibuprofen är den märkta positionen kolet i en karboxylsyra och dessa två når båda en mineralisering runt 40 % på det märkta kolet vid en dos på 1 mg O<sub>3</sub>/mg DOC. De visar även liknande mönster i nedbrytningen i fallet O+B men ej i fall B.

Även mecoprop och sulfametoxazol har likheter i isotopmärkt position, de är båda märkta i en ringstruktur. Vid den högsta dosen påvisades en mineralisering av mecoprop på 12 % och för sulfametoxazol 21 %. Båda ämnen är märkta på en bensenring, men resterande delar av molekylerna visar inga likheter. Substituenterna kan därför spela en viktig roll för mineraliseringsgraden av dessa aromatiska föreningar. Möjligen spelar även antalet substituenterna in i bilden, där mecoprop har två jämfört med sulfametoxazols tre. Eftersom ozonet reagerar med bensenringens dubbelbindning kan det tänkas att dessa "skymms" av substituenterna. Ytterligare en viktig faktor kan tänkas vara substituenternas elektrondonerande eller tilldragande egenskaper. Elektrondonerande substituenterna minskar reaktiviteten mellan ozonet och den aromatiska ringen, medan motsatsen är sann för elektrondonerande grupper. Mecoprop har två donerande grupper, och en dragande medan sulfametoxazol har en donerande och en dragande substituent. Dock kan andra reaktioner ske som först påverkar substituenterna och vidare påverkar reaktiviteten gentemot den märkta ringen.

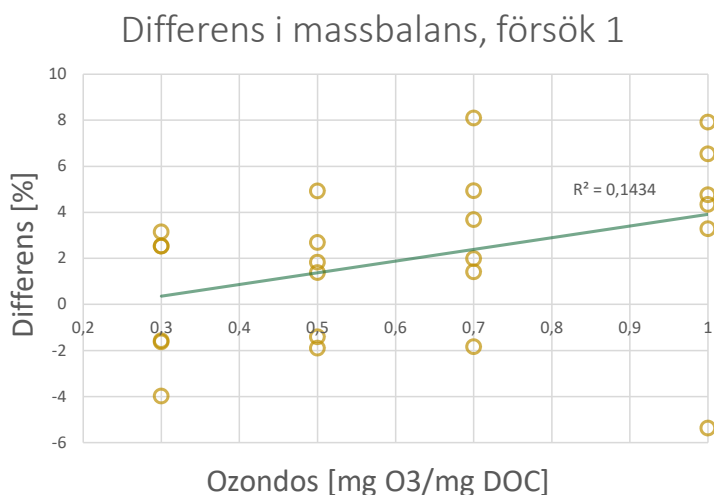
#### 4.9 Utvärdering av metoden

För att kunna besvara problemställningen "Är metoden ett tillförlitligt och effektivt sätt att undersöka ämnens nedbrytning vid ozonering och efterföljande biologiskt steg?" har de huvudsakliga felkällorna i metoden utvärderats. Det mest påtagliga är att massbalansen ej summeras till 100 % när koncentrationer från försökets början och slut jämförs. Felet blir speciellt markant vid det tidsberoende försöket där biologi är inblandat, och samma problem har erhållits i andra studier med samma metod (Falås *et al.*, 2018). Nedan följer en sammanfattning

av resultaten relaterade till differensen i massbalans, varpå dessa diskuteras.

Initialt kan det konstateras att dos-responstestet kunde utföras tillfredsställande. Medel av den faktiska dosen uppgick i försök 1 till 0,96 mg O<sub>3</sub>/mg DOC och i försök 2 till 1,16 g O<sub>3</sub>/g DOC. Om resultaten från den första och andra undersökningen jämförs (tidssteg 0 för undersökning 2, innan tillsats av biobärare och tid 22h för försök 1) är det tydligt att mineraliseringen är likvärdig för samtliga ämnen vid dosen 1 mg O<sub>3</sub>/mg DOC (se bilaga 1). Andelen i vätskefas är något lägre i försök 2 vilket är väntat då ozonkoncentrationen då var något högre.

I undersökningen av ozondosens inverkan på mineralisering beräknades differensen i massbalans som skillnaden mellan initial aktivitet och summan av aktivitet i gas och vätskefas vid provtagning efter 22h, i procentform. En medeldifferens för samtliga ämnen uppgick till 1,8 % ( $\pm 3,3$ ). Det enskilda provet med högst differens var diklofenak vid dosen 0,7 mg O<sub>3</sub>/mg DOC (8 %), diklofenak var också det ämne med samlat störst differens. Skillnaden kan bero på förlust eller kontamination vid provtagning, att en del radioaktivitet är kvar i gasfasen ovanför gasfällan, adsorption eller på mindre mätfel. Differensen visar inget mönster (se figur 19,  $R^2 = 0,1148$  vid linjär regression). Överlag går massbalansen ihop tillfredsställande i aktuell under-



Figur 19: Differens i procent mellan ursprunglig aktivitet och summerad i gas och vätskefas efter ozonering. Positiva värden innebär en avsaknad av material i massbalansen efter ozonering.

sökning. I tabell 7 jämförs differensen i massbalansen från undersökningen av ozondosens inverkan på mineralisering gentemot ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering vid tid 0h (innan biobärare tillsattes). I båda fallen ligger felet i samma storleksordning och ingen signifikant skillnad kan ses mellan försöken. I den första undersökningen gick alltså massbalansen ihop så när som på ett medelfel på 2 %, vilket anses godtagbart. Utifrån detta kan det konstateras att själva transporten från vätskefas till gasfälla vid enbart ozonering inte bidrar till ett avsevärt fel och metoden i sig fungerar tillfredsställande om provtagning görs efter en avsevärd tid, här 22h. Metoden fungerar alltså bra när ingen biologi är närvarande och endast ozonering undersöks. I undersökningen av ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering uppgick medeldifferensen i massbalansen i fall O+B till 33 % ( $\pm 12$  %) för samtliga

Tabell 7: Differensen vid försök 1 och 2 vid 1 mg O<sub>3</sub>/mg DOC. Försök 1 avser undersökningen av ozondosen inverkan på mineralisering och försökt 2 avser undersökningen av ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering.

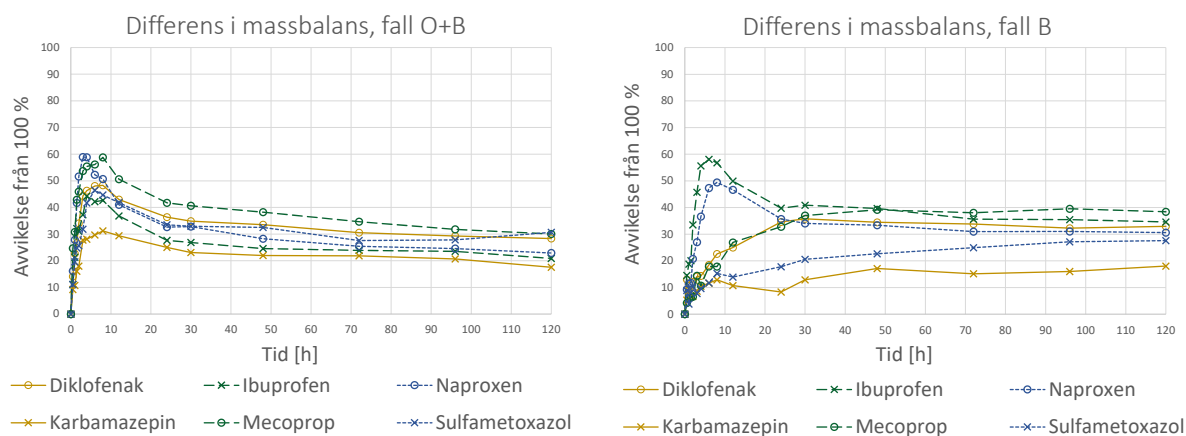
Försök	Diclofenac	Ibuprofen	Naproxen	Carbamazepine	Mecoprop	Sulfamethoxazole
1	4,9	3,9	-2,6	-0,3	1,9	4,3
2	4,9	3,1	-1,5	0,8	3,5	4,4

ämnen och tidssteg, i fall B uppgick denna siffra till 23 % ( $\pm 14$  %). Medelfelet för respektive ämne kan ses i tabell 8. Det högsta felet uppgick till 59 % för naproxen vid tid 3h. Det minsta felet uppgick till 9 % för karbamazepin vid tid 0,5h. Figur 20 visar avvikelse i massbalansen för

Tabell 8: Medelavvikelse från 100 % för respektive ämne efter tillsatts av biobärare för fall O+B samt fall B.

Fall	Diklofenak	Ibuprofen	Naproxen	Karbamazepin	Mecoprop	Sulfametoxazol
O + B	35 ( $\pm 10$ )	30 ( $\pm 9$ )	38 ( $\pm 14$ )	22 ( $\pm 7$ )	42 ( $\pm 10$ )	32 ( $\pm 9$ )
B	23 ( $\pm 10$ )	39 ( $\pm 13$ )	30 ( $\pm 12$ )	11 ( $\pm 4$ )	22 ( $\pm 14$ )	15 ( $\pm 7$ )

undersökningen av ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering som skillnaden mellan initial koncentration och summerad uppmätt koncentration i gasfälla och vätskefas. I fall O + B (vänster) har samtliga ämnen ett distinkt utseende som karaktäriseras av ett initialt högt värde som sedan planar ut till en konstant avvikelse. Alla ämnen har i detta fall även en betydande koncentration i gasfasen (se avsnitt för respektive ämne), och det höga initiala värdet kopplas därför till transporten från vätskefas till gasfälla.



Figur 20: Avvikelse i massbalansen för ozonerade flaskor (vänster) samt för flaskor med enbart biobärare (höger).

Differensen i fall B påvisar en distinkt skillnad gentemot fall O+B. I fall B är det endast ibuprofen och naproxen som påvisar liknande utseende som fall O+B med en topp inom de första 10 timmarna. Det intressanta är att ibuprofen och naproxen är de två ämnen som har högst mineralisering i fall B. Resterande ämnen bryts ned i betydligt lägre utsträckning i fall B. En

hypotes är således att det höga initiala felet är relaterat till transporten av koldioxiden från vätskefasen till gasfällan (vilket sker i större utsträckning för ibuprofen och naproxen i fall B) och att det konstanta felet är relaterat till andra processer såsom adsorption och upptag i biomassa.

De ämnen med lägst fel i fall B är karbamazepin och sulfametoxazol, vilka inte heller påvisar någon påtaglig mineralisering i fall B (aktiviteten i gasfasen överstiger inte rapporteringsgränsen). Karbamazepin är känt för att vara biologiskt stabilt (Abegglen *et al.*, 2009) och differensen i massbalansen är således inte relaterad till transporten av koldioxid. Detta stärker den tidigare hypotesen genom att visa att när ingen mineralisering sker så uppkommer ett stabilt fel som således måste vara relaterad till de processer som sker i vätskefasen. Eftersom allt utom den biologiska fasen provtas kan det tyckas troligt att felet är relaterat till denna fas.

Achermann *et al.*, 2018 kunde dock i sitt försök med sulfametoxazol ( $^{14}\text{C}$ -märkt i samma position) och aktivt slam återfinna majoriteten av aktiviteten (97 - 105 % av den initiala koncentrationen), då de även undersökte biomassan. I biomassan återfanns som mest 6 % av den initiala radioaktiviteten (efter 72 h). Adsorptionen till inaktiv biomassa visades låg, under 2 % genom autoklivering av biomassan. Uppmätt mineralisering av positionen var under 2 %. Minskningen i koncentrationen förklarades i detta fall av biologisk omvandling.

#### 4.9.1 Adsorption och upptag av biomassa

En möjlig anledning till underskottet i massbalansen är adsorption av ämnena till biomassan i experimentet (om än liten som visad av Achermann *et al.*, 2018). Biomassan beräknades till 0,25 g per 3 bärare vilket med en initialvolym i flaskorna (då biomassan tillsattes) på 156 ml resulterar i en koncentration på 1,6 g/l. Genom ekvation (1). uppskattades procentuell adsorption till biomassan vid höga och låga  $K_d$ -värden och  $X_{ss} = 1,6$  g/l, resultaten visas i tabell 9.

Då ämnena antas ha omvandlats från modersubstansen i hög utsträckning efter ozonering är värdena i tabell 9 inte direkt applicerbara, de ger dock en indikation på i vilken storleksordning adsorptionen kan ske. Om en mer hydrofob och positivt laddad transformationsprodukt bildas antas detta kunna öka adsorptionen till biomassan, detta är dock inte så troligt. Adsorptionen ligger därför troligen i det undre spannet i tabell 9 och kan då täcka upp för endast en liten del av den avvikelse som ses i massbalansen. För att veta hur stor del detta är skulle ett försök med exempelvis autoklaverad biomassa behöva genomföras.

Tabell 9: Möjlig adsorption av modersubstanserna till biomassan Vid höga och låga  $K_d$  - värden. Inget värde erhållet för mecoprop.

Ämne	Lågt $K_d$	Högt $K_d$	Adsorption, låg [%]	Adsorption, hög [%]
Diklofenak	0,013	0,213	2,0	25,4
Ibuprofen	0,03	-	4,6	-
Naproxen	0,03	-	4,6	-
Karbamazepin	0,0007	0,174	0,1	21,8
Mecoprop	-	-	-	-
Sulfametoxazol	0,03	0,425	4,6	40,4



Nitrifierande bakterier, som används i detta försöket, är kemoautotrofer och använder således koldioxid som kolkälla för uppbyggnad av biomassa och  $\text{NH}_4^+$  som energikälla, till skillnad från heterotrofa bakterier som använder organiskt kol till både katabolism och anabolism. Möjligheten finns alltså att bakterierna på bärarna har tagit upp en del av den koldioxid som bildas till biomassan.

#### 4.10 Koldioxidens transportväg

Från det att modersubstanserna mineraliseras av ozonet eller vidare via biologisk omvandling måste koldioxiden färdas från bärarna till vätskefasen, vidare upp i gasfasen och till sist ner i gasfällan där provtagningen sker. I detta händelseförlopp är flera reaktioner och transportprocesser inblandade som kan tänkas påverka hur väl massbalansen går ihop. Den snabba initiala ökningen i differensen i massbalansen antas främst härstamma från transportfenomen eftersom karbamazepin (som anses biologiskt stabil och därav inte mineraliseras) inte uppvisar denna topp i fall B. Var i koldioxidens transportväg denna fördröjning uppkommer undersöktes inte djupare men några parametrar kan tas hänsyn till.

I ett första skede måste löst koldioxid diffundera från biologin ut i vätskan och mot fasgränsen. Detta styrs av koncentrationsgradienten och diffusionskoefficienten som kan uppskattas med  $D_{\text{CO}_2, \text{vatten}} = 2 \cdot 10^{-9}$  men spridningen ökar av att flaskorna omskakas. Vidare ska koldioxiden passera en fasgräns där jämvikten mellan faserna styrs av pH i lösningen, temperatur och avgiven koldioxid styrs av koncentration i vätskefasen och partialtryck i gasfasen. Sedan ska gasen diffundera i luftutrymmet i flaskan för att nå gasfällan, där storleksordningen på  $D_{\text{CO}_2, \text{luft}} = 1,6 \cdot 10^{-5}$  kan jämföras med den föregående för vätskan. Till sist absorberas koldioxiden till natriumhydroxidfällan där ett stort överskott av NaOH är närvarande för att koldioxiden ska kunna absorberas. Möjligtvis kan en del av koldioxiden vara konstant kvar i luftutrymmet vid provtagning men med utgångspunkten att karbamazepin är stabilt kan inte felet på 20 % förklaras av detta.



## 5 Slutsatser

- Den isotopmärkta positionen mineraliseras i olika utsträckning för de undersökta ämnena vid ozonering med 4 olika doser. Den högsta mineraliseringen vid 1 mg O<sub>3</sub>/mg DOC uppmättes för ibuprofen på 38 %, den lägsta mineraliseringen vid samma dos uppmättes för naproxen på 2 %. För samtliga ämnen förutom naproxen kunde en ökning i mineralisering ses vid ökad ozondos.
- Fyra av sex undersökta ämnen uppvisade en ökad biologisk nedbrytning då provet förozonades med en dos på 1 mg O<sub>3</sub>/mg DOC, dessa ämnen var; Diklofenak, karbamazepin, mecoprop och sulfametoxazol. Ibuprofen och naproxen uppvisade endast marginell förbättring i mineraliseringen, <10 % vid 120 h. Jämförelsevis var den positiva inverkan för resterande ämnen 20 - 56 % efter samma tid.
- Resultaten kan användas för att illustrera skillnader i ozonets reaktion med olika funktionella grupper. Kolet i karboxylsörorna på diklofenak och ibuprofen mineraliseras i hög grad vilket tyder på att karboxylsyror mineraliseras vid ozonering. De ämnen som är markerade i en aromatisk ring, mecoprop och sulfametoxazol, mineraliseras i hög utsträckning i fall O+B vilket visar att den aromatiska ringen klyvs vid ozonering och blir mer tillgänglig för biologin att mineralisera. Karbamazepin var markerad i en amid och påvisade låg mineralisering vid den högsta undersökta dosen på 1 mg O<sub>3</sub>/mg DOC. Ozoneringen ökade dock den biologiska tillgängligheten. Slutligen mineraliserades inte naproxen som var märkt på en metoxigrupp i nämnvärd utsträckning vid ozonering.
- Metodens tillförlitlighet är hög vid ozonering, då ett medel på 2 % avvikelse i massbalansen uppmättes. I undersökningen av ozoneringens inverkan på biologisk mineralisering uppmättes en medelavvikelse i massbalansen på 33 % för fall O + B och 23 % för fall B. Felet tros härstamma från transportprocesser och interaktion med den partikulära fasen, som ej provtas.
- Metoden ger snabba resultat men den totala mineraliseringsgraden av ett ämne undersöks inte. Därför lämpar sig metoden till att undersöka hur olika funktionella grupper påverkas av mineralisering.



## 6 Framtida studier

Under arbetets gång har ett antal informationsluckor identifierats, och även sådant som fallit utanför ramen för detta arbete.

- Metoden kan effektivt användas för att spåra specifika positioner på ett ämne. I de fall miljöskadliga eller biologiskt aktiva positioner på ett ämne kan identifieras och direkt kopplas till skadliga effekter kan ozoneringens påverkan på just denna position undersökas. Vidare studier på relevanta ämnen märkta på bioaktiva positioner kan vara en utökning av studien.
- I inhämtningen av litteratur kunde ingen information om mekanismen för reaktionen mellan ozon och karboxylsyror identifieras. Eftersom den funktionella gruppen i vår studie mineraliserades i hög utsträckning hade vidare studier inom detta område kunnat ge en bättre bild av hur karboxylsyror beter sig vid ozonering.
- Tillsatsen av biologi identifierades som den största anledningen till ett ökat fel i massbalansen, vidare studier på vad som bidrar till detta ökade fel och om adsorption/upptag av transformationsprodukter till biomassa skiljer sig mellan biobärare och aktivt slam hade varit en intressant utökning av studien.
- Ingen studie om transformationsprodukterna för ibuprofen eller naproxen vid ozonering har kunnat identifieras. Vidare studier om dessa ämnen vore därför bidra till ökad förståelse för de produkter som bildas vid ozonering.



## Referenser

- Abegglen, Christian, Adriano Joss, Christa S. Mc Ardell, Guido Fink, Michael P. Schlüsener, Thomas A. Ternes och Hansruedi Siegrist (april 2009). "The fate of selected micropollutants in a single-house MBR". I: *Water Research* 43.7, s. 2036–2046. ISSN: 0043-1354. DOI: 10.1016/J.WATRES.2009.02.005. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135409000852>.
- Achermann, Stefan, Valeria Bianco, Cresten B. Mansfeldt, Bernadette Vogler, Boris A. Kolvenbach, Philippe EX. Corvini och Kathrin Fenner (2018). "Biotransformation of Sulfonamide Antibiotics in Activated Sludge: The Formation of Pterin-Conjugates Leads to Sustained Risk". I: *Environmental Science and Technology* 52.11, s. 6265–6274. ISSN: 15205851. DOI: 10.1021/acs.est.7b06716.
- Alvarino, T., P. Nastold, S. Suarez, F. Omil, P. EX. Corvini och H. Bouju (jan. 2016). "Role of biotransformation, sorption and mineralization of 14 C-labelled sulfamethoxazole under different redox conditions". I: *Science of the Total Environment* 542, s. 706–715. ISSN: 18791026. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.10.140.
- Andrzejewski, Przemysław, Barbara Kasprzyk-Hordern och Jacek Nawrocki (febr. 2008). "N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine-containing waters". I: *Water Research* 42.4-5, s. 863–870. ISSN: 00431354. DOI: 10.1016/j.watres.2007.08.032.
- Bader, H. och J. Hoigné (1981). "Determination of ozone in water by the indigo method". I: *Water Research*. ISSN: 00431354. DOI: 10.1016/0043-1354(81)90054-3.
- Baresel, Christian, Jörgen Magnér, Kerstin Magnusson och Mikael Olshammar (2017). *Nr C 235 Tekniska lösningar för avancerad rening av avloppsvatten*. ISBN: 9789188319548.
- Bernhard, Marco, Jutta Müller och Thomas P. Knepper (okt. 2006). "Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment". I: *Water Research* 40.18, s. 3419–3428. ISSN: 00431354. DOI: 10.1016/j.watres.2006.07.011.
- Bourgin, Marc *et al.* (febr. 2018). "Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products". I: *Water Research* 129, s. 486–498. ISSN: 18792448. DOI: 10.1016/j.watres.2017.10.036. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135417308734>.
- CBL-kansliet och Läkemiddelverket (2015). *Miljöindikatorer inom ramen för nationella läkemedelsstrategin (NLS)*. Tekn. rapport.
- Cerrito, Lucio (2017). *Graduate Texts in Physics Radiation and Detectors*. London: Springer Nature, s. 210. ISBN: 978-3-319-53181-6.
- Cimbritz, Michael (2018). *Reduktion av svårnedbrytbara föroreningar i avloppsvatten (RESVAV), en projektsammanställning, Rapport nr.11*. Tekn. rapport. VA-teknik Södra. URL: <https://www.swedenwaterresearch.se/wp-content/uploads/2019/01/ResvavSlutsammansta%CC%88llning.pdf>.
- Cimbritz, Michael, Susanne Tumlin, Marinette Hagman, Ivelina Dimitrova, Gerly Hey, Maria Mases, Niclas Astrand och Jes la Cour Jansen (2016). "Reining från läkemedelsrester och andra mikroffroreningar - En kunskapssammanställning". I: s. 70. DOI: Nr2016-04.
- Cleuvers, Michael (nov. 2004). "Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid". I: *Ecotoxicology and Environmental Safety* 59.3, s. 309–315. ISSN: 0147-6513. DOI: 10.1016/S0147-6513(03)00141-6. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651303001416>.
- Coelho, Carmen Sans, Ana Agüera, Maria José Gómez, Santiago Esplugas och Márcia Dezotti (maj 2009). "Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: Intermediates, biodegradability and toxicity assessment". I: *Science of the Total Environment* 407.11, s. 3572–3578. ISSN: 00489697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2009.01.013. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969709000308>.
- Coelho, Carmen Sans, Santiago Esplugas och Márcia Dezotti (2010). "Ozonation of NSAID: A Biodegradability and Toxicity Study". I: *Ozone: Science and Engineering* 32.2, s. 91–98. ISSN: 01919512. DOI: 10.1080/01919510903508162. URL: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01919510903508162>.
- Dantas, Renato F., Sandra Contreras, Carme Sans och Santiago Esplugas (febr. 2008). "Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation". I: *Journal of Hazardous Materials* 150.3, s. 790–794. ISSN: 03043894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.034. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407007522>.

- Dodd, Michael C. och Ching Hua Huang (2004). "Transformation of the antibacterial agent sulfamethoxazole in reactions with chlorine: Kinetics, mechanisms, and pathways". I: *Environmental Science and Technology* 38.21, s. 5607–5615. ISSN: 0013936X. DOI: 10.1021/es035225z. URL: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- Eggen, Rik I.L., Juliane Hollender, Adriano Joss, Michael Schärer och Christian Stamm (2014). "Reducing the discharge of micropollutants in the aquatic environment: The benefits of upgrading wastewater treatment plants". I: *Environmental Science and Technology* 48.14, s. 7683–7689. ISSN: 15205851. DOI: 10.1021/es500907n.
- Ellervik, Ulf och Olof Sterner (2004). *Organiska kemi*. Lund: Rahms i Lund Tryckeri AB, s. 211. URL: <https://studentlitteratur.se>.
- Falås, Per, H R Andersen, A Ledin och J La Cour Jansen (2012). "Occurrence and reduction of pharmaceuticals in the water phase at Swedish wastewater treatment plants". I: *Water Science and Technology* 66.4, s. 783–791. ISSN: 02731223. DOI: 10.2166/wst.2012.243. URL: <https://iwaponline.com/wst/article-pdf/66/4/783/443135/783.pdf>.
- Falås, Per, Kevin S. Jewell, Nina Hermes, Arne Wick, Thomas A. Ternes, Adriano Joss och Jeppe Lund Nielsen (2018). "Transformation, CO<sub>2</sub> formation and uptake of four organic micropollutants by carrier-attached microorganisms". I: *Water Research* 141, s. 405–416. ISSN: 18792448. DOI: 10.1016/j.watres.2018.03.040. URL: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.040>.
- Falås, Per, P Longrée, J. La Cour Jansen, H. Siegrist, J. Hollender och A. Joss (2013). "Micropollutant removal by attached and suspended growth in a hybrid biofilm-activated sludge process". I: *Water Research*. ISSN: 18792448. DOI: 10.1016/j.watres.2013.05.010.
- Falås, Per, Arne Wick, Sandro Castronovo, Jonathan Habermacher, Thomas A. Ternes och Adriano Joss (maj 2016). "Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment". I: *Water Research* 95, s. 240–249. ISSN: 18792448. DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.009.
- FASS (2020a). *Ipren® - FASS Allmänhet*. URL: <https://www.fass.se/LIF/product?userType=2%7B%5C%7DnplId=19851206000039> (hämtad 2020-04-28).
- (2020b). *Naproxen Orifarm - FASS Allmänhet*. URL: <https://www.fass.se/LIF/product?userType=20e=2%7B%5C%7DnplId=20040607002797> (hämtad 2020-04-28).
- (2020c). *Karbamazepin - FASS Allmänhet*. URL: <https://www.fass.se/LIF/substance?userType=20e=2%7B%5C%7DsubstanceId=IDE4POC8U9CHDVERT1> (hämtad 2020-05-13).
- Gerecke, Andreas C., Michael Schärer, Heinz P. Singer, Stephan R. Müller, René P. Schwarzenbach, Martin Sägeser, Ueli Ochsenbein och Gabriel Popow (juli 2002). "Sources of pesticides in surface waters in Switzerland: Pesticide load through waste water treatment plants - Current situation and reduction potential". I: *Chemosphere* 48.3, s. 307–315. ISSN: 00456535. DOI: 10.1016/S0045-6535(02)00080-2.
- Ghoshdastidar, Avik J. och Anthony Z. Tong (aug. 2013). "Treatment of 2,4-D, mecoprop, and dicamba using membrane bioreactor technology". I: *Environmental Science and Pollution Research* 20.8, s. 5188–5197. ISSN: 09441344. DOI: 10.1007/s11356-013-1498-z.
- Gómez-Ramos, María del Mar, Milagros Mezcua, Ana Agüera, Amadeo R. Fernández-Alba, Soledad Gonzalo, Antonio Rodríguez och Roberto Rosal (2011). "Chemical and toxicological evolution of the antibiotic sulfamethoxazole under ozone treatment in water solution". I: *Journal of Hazardous Materials*. ISSN: 03043894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.04.072.
- Göbel, Anke, Angela Thomsen, Christa S. McArdeall, Adriano Joss och Walter Giger (2005). "Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment". I: *Environmental Science and Technology* 39.11, s. 3981–3989. ISSN: 0013936X. DOI: 10.1021/es048550a. URL: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- Götz, Christian, Juliane Hollender och Robert Kase (2013). *Micropolluants Etude réalisée sur mandat de l'Office fédéral de l'environnement (OFEV) - Schéma d'évaluation de la qualité des eaux au vu des composés traces organiques issus de l'assainissement communal*. Tekn. rapport.
- Hammes, Frederik, Elisabeth Salhi, Oliver Köster, Hans Peter Kaiser, Thomas Egli och Urs von Gunten (2006). "Mechanistic and kinetic evaluation of organic disinfection by-product and assimilable organic carbon (AOC) formation during the ozonation of drinking water". I: *Water Research* 40.12, s. 2275–2286. ISSN: 00431354. DOI: 10.1016/j.watres.2006.04.029.
- Hansen, Kamilla M.S., Aikaterini Spiliotopoulou, Ravi Kumar Chhetri, Mònica Escolà Casas, Kai Bester och Henrik R. Andersen (april 2016). "Ozonation for source treatment of pharmaceuticals in hospital wastewater –



- Ozone lifetime and required ozone dose". I: *Chemical Engineering Journal* 290, s. 507–514. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2016.01.027. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894716000449>.
- Havs- och vatten myndigheten (2018). *Reningstekniker för läkemedel och mikroföroreningar i avloppsvatten*. Tekn. rapport. URL: <https://www.havochvatten.se/hav/uppdrag--kontakt/publikation%20er/publikationer/2018-06-14-reningstekniker-for-lakemedel-och-mikroforo%20reningar-i-avloppsvatten.html>.
- Hollender, Juliane, Saskia G. Zimmermann, Stephan Koepke, Martin Krauss, Christa S. Mcardell, Christoph Ort, Heinz Singer, Urs Von Gunten och Hansruedi Siegrist (okt. 2009). "Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration". I: *Environmental Science and Technology* 43.20, s. 7862–7869. ISSN: 0013936X. DOI: 10.1021/es9014629.
- Huber, Marc M., Silvio Canonica, Gun Young Park och Urs Von Gunten (2003). "Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes". I: *Environmental Science and Technology* 37.5, s. 1016–1024. ISSN: 0013936X. DOI: 10.1021/es025896h. URL: <https://pubs.acs.org/sharingguidel%20ines>.
- Hübner, Uwe, Urs von Gunten och Martin Jekel (2015). *Evaluation of the persistence of transformation products from ozonation of trace organic compounds - A critical review*. DOI: 10.1016/j.watres.2014.09.051.
- Illés, Erzsébet, Erzsébet Takács, András Dombi, Krisztina Gajda-Schrantz, Gergely Rácz, Katalin Gonter och László Wojnárovits (mars 2013). "Hydroxyl radical induced degradation of ibuprofen". I: *Science of The Total Environment* 447, s. 286–292. ISSN: 0048-9697. DOI: 10.1016/J.SCITOTENV.2013.01.007. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969713000120>.
- Itzel, Fabian, Nicolai Baetz, Lotta L. Hohrenk, Linda Gehrmann, Demet Antakyali, Torsten C. Schmidt och Jochen Tuerk (mars 2020). "Evaluation of a biological post-treatment after full-scale ozonation at a municipal wastewater treatment plant". I: *Water Research* 170, s. 115316. ISSN: 0043-1354. DOI: 10.1016/J.WATRES.2019.115316. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135%20419310905>.
- Jacob, Daniel J. (1999). *Introduction to Atmospheric Chemistry*. Chichester: Princeton University Press. ISBN: 9780691001852.
- Joss, Adriano, Sebastian Zabczynski, Anke Göbel, Burkhard Hoffmann, Dirk Löffler, Christa S. McArdell, Thomas A. Ternes, Angela Thomsen och Hansruedi Siegrist (2006). "Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme". I: *Water Research* 40.8, s. 1686–1696. ISSN: 00431354. DOI: 10.1016/j.watres.2006.02.014.
- Juárez Cámara, Ruben (2020 (opub. data)). *Opublicerat arbete*. Tekn. rapport. Institutionen för Kemiteknik, LTH.
- Kovalova, Lubomira, Hansruedi Siegrist, Urs von Gunten, Jakob Eugster, Martina Hagenbuch, Anita Wittmer, Ruedi Moser och Christa S. McArdell (juli 2013). "Elimination of Micropollutants during Post-Treatment of Hospital Wastewater with Powdered Activated Carbon, Ozone, and UV". I: *Environmental Science & Technology* 47.14, s. 7899–7908. ISSN: 0013-936X. DOI: 10.1021/es400708w. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es400708w>.
- Lee, Yunho, Lubomira Kovalova, Christa S. McArdell och Urs von Gunten (nov. 2014). "Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent". I: *Water Research* 64, s. 134–148. ISSN: 0043-1354. DOI: 10.1016/J.WATRES.2014.06.027. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135414004564>.
- Lonappan, Linson, Satinder Kaur Brar, Ratul Kumar Das, Mausam Verma och Rao Y. Surampalli (nov. 2016). "Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review". I: *Environment International* 96, s. 127–138. ISSN: 0160-4120. DOI: 10.1016/J.ENVINT.2016.09.014. URL: [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412016304159?casa%7B%5C\\_%7Dtoken=bpkaFkEyDYMAAAAAA:IgUdupdAbYsoGASEY0QR4jnk5SZ7Fi%7B%5C\\_%7DIUUquhIagnGzTMnrELlSnY1MDded0knu7kzJVBQXeLg](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412016304159?casa%7B%5C_%7Dtoken=bpkaFkEyDYMAAAAAA:IgUdupdAbYsoGASEY0QR4jnk5SZ7Fi%7B%5C_%7DIUUquhIagnGzTMnrELlSnY1MDded0knu7kzJVBQXeLg).
- Loos, Robert, Bernd Manfred Gawlik, Giovanni Locoro, Erika Rimaviciute, Serafino Contini och Giovanni Bidoglio (febr. 2009). "EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters". I: *Environmental Pollution* 157.2, s. 561–568. ISSN: 02697491. DOI: 10.1016/j.envpol.2008.09.020.
- Luo, Shuang, Lingwei Gao, Zongsu Wei, Richard Spinney, Dionysios D. Dionysiou, Wei-Ping Hu, Liyuan Chai och Ruiyang Xiao (juni 2018). "Kinetic and mechanistic aspects of hydroxyl radical-mediated degradation of naproxen and reaction intermediates". I: *Water Research* 137, s. 233–241. ISSN: 0043-1354. DOI: 10.1016/

- J. WATRES. 2018. 03. 002. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135418301829>.
- Läkemedelsverket (2019). *Tabletter och kapslar med diklofenak blir receptbelagda - Läkemedelsverket*. URL: <https://via.tt.se/pressmeddelande/tabletter-och-kapslar-med-diklofenak-blir-receptbelagda?publisherId=3235477&releaseId=3264503> (hämtad 2020-01-27).
- Macova, M., B.I. Escher, J. Reungoat, S. Carswell, K. Lee Chue, J. Keller och J.F. Mueller (jan. 2010). "Monitoring the biological activity of micropollutants during advanced wastewater treatment with ozonation and activated carbon filtration". I: *Water Research* 44.2, s. 477–492. ISSN: 0043-1354. DOI: 10.1016/J.WATRES.2009.09.025. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313542009006083?via%7B%5C%7D3Dihub>.
- Margot, Jonas, Luca Rossi, David A. Barry och Christof Holliger (sept. 2015). "A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants". I: *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water* 2.5, s. 457–487. ISSN: 20491948. DOI: 10.1002/wat2.1090. URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/wat2.1090>.
- Margot, Jonas *et al.* (2013). "Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon?" I: *Science of the Total Environment* 461-462, s. 480–498. ISSN: 00489697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.05.034. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.034>.
- NASA (okt. 2018). *NASA Ozone Watch*. URL: <https://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/facts/SH.html%20https://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/> (hämtad 2020-02-13).
- National Center for Biotechnology Information (2020). *Dimethylamine | (CH3)2NH - PubChem*. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dimethylamine> (hämtad 2020-02-20).
- Naturvårdsverket (2008). *Avloppsreningsverkens förmåga att ta hand om läkemedelsrester och andra farliga ämnen*, ISBN 978-91-620-5794-7. Tekn. rapport. URL: [www.naturvardsverket.se](http://www.naturvardsverket.se).
- (2017). *Avancerad rening av avloppsvatten för avskiljning av läkemedelsrester och andra oönskade ämnen. Behov, teknik och konsekvenser. Rapport 6766*. Tekn. rapport. Naturvårdsverket.
- NSVA (2018). *Miljörapport 2018 Lundåkraverket, Landskrona kommun*. Tekn. rapport.
- Prasse, Carsten, Daniel Stalter, Ulrike Schulte-Oehlmann, Jörg Oehlmann och Thomas A. Ternes (2015). "Spoilt for choice: A critical review on the chemical and biological assessment of current wastewater treatment technologies". I: *Water Research* 87, s. 237–270. ISSN: 18792448. DOI: 10.1016/j.watres.2015.09.023.
- Reungoat, J., M. Macova, B. I. Escher, S. Carswell, J. F. Mueller och J. Keller (2010). "Removal of micropollutants and reduction of biological activity in a full scale reclamation plant using ozonation and activated carbon filtration". I: *Water Research*. ISSN: 00431354. DOI: 10.1016/j.watres.2009.09.048.
- Rizzo, L., C. Manaia, C. Merlin, T. Schwartz, C. Dagot, M. C. Ploy, I. Michael och D. Fatta-Kassinos (2013). "Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: A review". I: *Science of the Total Environment* 447, s. 345–360. ISSN: 00489697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.01.032. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.032>.
- Rodriguez-Mozaz, Sara, Sara Chamorro, Elisabet Marti, Belinda Huerta, Meritxell Gros, Alexandre Sánchez-Melsió, Carles M. Borrego, Damià Barceló och Jose Luis Balcázar (febr. 2015). "Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river". I: *Water Research* 69, s. 234–242. ISSN: 0043-1354. DOI: 10.1016/J.WATRES.2014.11.021. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313541400791X>.
- Schollée, Jennifer E., Marc Bourgin, Urs von Gunten, Christa S. McArdell och Juliane Hollender (okt. 2018). "Non-target screening to trace ozonation transformation products in a wastewater treatment train including different post-treatments". I: *Water Research* 142, s. 267–278. ISSN: 18792448. DOI: 10.1016/j.watres.2018.05.045. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135418304172>.
- Simrishamns kommun (2019). *Nu invigs Sveriges modernaste reningsverk | Simrishamns kommun*. URL: <https://www.simrishamn.se/blog/2019/05/20/nu-invigs-sveriges-modernaste-reningsverk> (hämtad 2020-03-31).
- Soltermann, Fabian, Christian Abegglen, Christian Götz, Urs Von Gunten och † Eawag (2016). "Bromide Sources and Loads in Swiss Surface Waters and Their Relevance for Bromate Formation during Wastewater Ozonation". I: DOI: 10.1021/acs.est.6b01142. URL: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> 20es.

- Stalter, Daniel, Axel Magdeburg och Jörg Oehlmann (april 2010). "Comparative toxicity assessment of ozone and activated carbon treated sewage effluents using an in vivo test battery". I: *Water Research* 44.8, s. 2610–2620. ISSN: 0043-1354. DOI: 10.1016/J.WATRES.2010.01.023. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135410000576>.
- Svenskt vatten (2018). *Beställargrupp för minskade utsläpp av läkemedelsrester, mikroplaster och andra föroreningar via avloppsreningsverk, Redovisning 2018-19 (meddelande M147 oktober 2019)*. Tekn. rapport. Tekniska verken (2018). *Rening av läkemedelsrester - Tekniska verken*. URL: <https://www.tekniskaverken.se/om-oss/innovation/innovativa-projekt/rening-av-lakemedelsrester/?login=reset%7B%5C%7Dprivate=true> (hämtad 2020-02-11).
- Ternes, Thomas A., Nadine Herrmann, Matthias Bonerz, Thomas Knacker, Hansruedi Siegrist och Adriano Joss (nov. 2004). "A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge". I: *Water Research* 38.19, s. 4075–4084. ISSN: 0043-1354. DOI: 10.1016/J.WATRES.2004.07.015. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135404003781>.
- The Pharmaceutical Journal (sept. 2017). "A brief history of ibuprofen". I: *The Pharmaceutical Journal - A Royal Pharmaceutical Society Publication*. DOI: 10.1211/pj.2017.20203273. URL: <https://www.pharmaceutical-journal.com/news-and-analysis/infographics/a-brief-history-of-ibuprofen/20203273.article?firstPass=false>.
- Wahlberg, Cajsa, Berndt Björleinius och Nicklas Paxéus (2010). *Läkemedelsrester i Stockholms vattenmiljö. Förekomst, förebyggande åtgärder och rening av avloppsvatten*. Tekn. rapport. Stockholm vatten, s. 1–141. URL: [https://www.stockholmvattenochavfall.se/globalassets/pdf1/rapporter/avlopp/avloppsrening/lakemedelsrapport\\_slutrapporrt%.pdf](https://www.stockholmvattenochavfall.se/globalassets/pdf1/rapporter/avlopp/avloppsrening/lakemedelsrapport_slutrapporrt%.pdf).
- Westerhoff, Paul, Yeomin Yoon, Shane Snyder och Eric Wert (2005). "Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes". I: *Environmental Science and Technology* 39.17, s. 6649–6663. ISSN: 0013936X. DOI: 10.1021/es0484799.
- Von Gunten, Urs (2003). *Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation*. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00457-8.
- von Sonntag, Clemens och Urs von Gunten (2012). *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, 2012. ISBN: 1843393131, 9781843393139.
- Xu, Jian, Yan Xu, Hongmei Wang, Changsheng Guo, Huiyun Qiu, Yan He, Yuan Zhang, Xiaochen Li och Wei Meng (jan. 2015). "Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in a sewage treatment plant and its effluent-receiving river". I: *Chemosphere* 119, s. 1379–1385. ISSN: 0045-6535. DOI: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2014.02.040. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653514002446>.
- Yu, Hang, Pu Ge, Jingwen Chen, Hongbin Xie och Yi Luo (mars 2017). "The degradation mechanism of sulfamethoxazole under ozonation: a DFT study". I: *Environmental science. Processes & impacts* 19.3, s. 379–387. ISSN: 20507895. DOI: 10.1039/c6em00698a.
- Zhong, Xin, Chongwei Cui och Shuili Yu (2017). "Exploring the pathways of aromatic carboxylic acids in ozone solutions". I: *RSC Advances* 7.55, s. 34339–34347. ISSN: 20462069. DOI: 10.1039/c7ra03039h.
- Zupanc, Mojca, Tina Kosjek, Martin Petkovšek, Matevž Dular, Boris Kompare, Brane Širok, Željko Blažeka och Ester Heath (2013). "Removal of pharmaceuticals from wastewater by biological processes, hydrodynamic cavitation and UV treatment". I: *Ultrasonics Sonochemistry*. ISSN: 18732828. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2012.12.003.



## Nomenklatur

Beteckning	Förklaring
<b>COD</b>	Kemisk syreförbrukning. Används som ett mått på mängden syre som kan förbrukas genom reaktioner i vatten och mäts i mg konsumerad O <sub>3</sub> /l vatten.
<b>DOC</b>	Ett mått på mängden "löst" kol i vatten som kan passera genom ett filter med given porstorlek (här 0,45 µm).
<b>MBBR</b>	Moving Bed Bio Reactor.
<b>Mikroförorening</b>	Antropogen förorening som förekommer i akvatiska miljöer i koncentrationer i storleksordningen mikrogram (µg).
<b>OH·</b>	Hydroxylradikal, agerar elektrofilt och binder in till dubbelbindningar.
<b>Reduktion</b>	Avser här minskning av koncentration, inte minskning av oxidationstal för ämnet.
<b>TOC</b>	Totala mängden organiskt kol. Ett mått på hur mycket organiskt kol som finns i vatten.



## Bilagor

### Bilaga A: data

Tabell 10: Tabellen visar den procentuella fördelningen av uppmätt aktivitet i vätske- respektive gasfälla från försök 1. Numreringen av ämnena motsvarar en dos, till exempel 03D: 0,3 mg O<sub>3</sub> / mg DOC diklofenak.

Prov	% i vätskefas	% i gasfas	Prov	% i vätskefas	% i gasfas
03D	83	13	03K	102	2
05D	75	23	05K	98	4
07D	57	35	07K	92	7
1D	57	36	1K	87	10
03Ib	84	13	03M	99	3
05Ib	80	18	05M	92	5
07Ib	65	32	07M	86	12
1Ib	54	38	1M	79	16
03Na	101	0	03S	91	7
05Na	101	1	05S	83	12
07Na	101	1	07S	78	17
1Na	104	2	1S	74	21

Tabell 11: Andel i vätske- och gasfas efter ozonering vid försök 1 (0,96 mg O<sub>3</sub> / mg DOC efter 22 h) jämfört med försök 2 (1,16 mg O<sub>3</sub> / mg DOC efter 36 h).

Prov	% i vätskefas F1	% i vätskefas F2	% i gasfas F1	% i gasfas F2
D	56	54	36	41
I	53	49	37	48
Na	102	99	2	2
K	86	85	9	14
M	77	73	16	24
S	72	68	21	28





## Populärvetenskaplig sammanfattning: Kan ozon skydda vår miljö?

**Ozon kan användas för att rena vårt avloppsvatten från läkemedel och andra föroreningar. Genom att undersöka hur olika ämnen påverkas av ozon kan vi förbättra kvaliteten på det vatten som släpps ut i våra sjöar och hav.**

Läkemedel är livsnödvändigt för många människor och förhöjer livskvaliteten för ännu fler. Dessvärre hamnar betydande mängder av alla ämnen vi äter i avloppet. Vattnet som spolas ned i toaletten förs till ett avloppsreningsverk, där det renas bland annat genom att bakterier äter eller tar upp det som finns i vattnet. Men bakterierna kan inte ta hand om alla ämnen.

De ämnen som inte tas bort hamnar istället i närmaste flod, sjö eller hav. Vissa ämnen som inte tas bort på reningsverket kan vara farliga för djur- och växtliv. Läkemedel såsom antibiotika är ett problem då de kan skapa antibiotikaresistenta bakterier. Men det finns också andra ämnen som används i samhället som inte tas bort i reningsverken och som kan vara negativt för miljön, t.ex. herbicider som dödar ogräs. Dessa ämnen kallas samlat för *organiska mikroföroreningar* för att de är uppbyggda av organiska ämnen och finns i väldigt låga koncentrationer i vattnet (upp till mikrogram) och trots den låga koncentrationen kan vara farliga för miljön. På många platser vill man dessutom kunna återanvända avloppsvatten och då är det extra viktigt att det inte finns några mikroföroreningar kvar i det. Annars kan människor och djur påverkas negativt av dem.

För att förhindra att ämnena släpps ut i naturen behöver reningsverken uppgraderas med nya reningssteg. En teknik som har visat sig fungera väldigt bra är att tillsätta ozon till vattnet. Ozon ( $O_3$ ) reagerar väldigt snabbt och lätt med mikroföroreningarna och gör att de förändrar struktur eller bryter sönder dem till mindre ämnen, även kallade transformationsprodukter. Ibland är transformationsprodukterna lättare för bakterierna på reningsverket att bryta ned. Exakt vilka transformationsprodukter som bildas vet man inte, och vissa av dem kan vara giftiga. För att se till att man inte släpper ut något giftigt har man därför ett biologiskt steg efter tillsatsen av ozon.

I vår studie har vi undersökt hur mycket olika ämnen bryts ner och bildar transformationsprodukter då ozon tillsätts till avloppsvatten, även kallat *ozonering*. Vi har använt en metod kallad *vätskescintillation* som kort sagt gör att vi kan titta på en specifik del av en molekyl och hur den förflyttar sig i experimentet. Vi har också undersökt vad som händer om man först ozonerar vattnet och sedan tillsätter bakterier. Vi har gjort detta för att se om det är lättare för bakterier att bryta ned mikroföroreningarna eller de transformationsprodukter som bildas efter ozonering.

Vi kom fram till att för det mesta var det lättare för bakterierna att bryta ner transformationsprodukterna än det var för dem att bryta ner det ursprungliga ämnet. Vi såg också att ju mer ozon vi tillsatte desto mer bröts ämnena ner.

En spännande upptäckt var att de ämnen som har liknande struktur bröts ner på liknande sätt vid ozonering. Karbamazepin, som används i antiepileptiska läkemedel och mot alkoholabstinens, bröts inte alls ner av bakterier. Men det visade sig att bakterierna har mycket lättare för att bryta ner dess transformationsprodukter, vilket är positivt. För de ämnen som bakterierna redan kan ta hand om verkade ozoneringen inte ta bort mer av ämnet. Detta tros

bero på att vissa ämnen har en struktur som bakterierna kan ta upp medan andra behöver delas upp i mindre delar för att bakterierna ska kunna ta upp dem.

Studien visade tydligt att transformtionsprodukterna var mer biologiskt nedbrytbara än vad de ursprungliga ämnena var. Detta är jättebra eftersom det visar att ozonering med biologisk efterbehandling kan användas som teknik för att ta hand om miljöfarliga ämnen. Resultaten från vår studie kan också hjälpa forskare att förstå vad som sker vid ozonering och därför säkerställa en högre kvalitet på renat avloppsvatten för djur, natur och framtida generationer.