



UPPSALA
UNIVERSITET



UPTEC W 24050

Examensarbete 30 hp

Januari 2025

Ozonering av organiska mikroföroreningar på Ryaverket

Förbehandlings påverkan på ozondosen och
interaktioner med den befintliga processen

Malin Larsson



UPPSALA
UNIVERSITET



Ozonation of organic micropollutants at Ryaverket: The effect of the pretreatment on the ozone dose and interactions with the existing process

Malin Larsson

Abstract

Wastewater treatment plants are one of the main pathways of micropollutants contamination from humans to water recipients. The new EU wastewater directive, which was updated in November of 2024, makes demands on reducing 80% of micropollutants at wastewater treatment plants. This master thesis investigates which ozone doses are required for ozonation to reduce organic micropollutants at Ryaverket in Gothenburg.

Two ozonation experiments were conducted at laboratory scale with three water matrices from Ryaverket: effluent water from the treatment plant, effluent water from the post-sedimentation and frozen saved samples from an AGS-pilotplant. Doses between 0 and 1.0 mgO₃/mgDOC were tested and analysis was conducted for 39 organic micropollutants and for standard wastewater parameters.

Results show that all analyzed micropollutants, except for PFAS-substances, were reduced during ozonation. For 80% reduction doses between 0.2 and 0.45 mgO₃/mgDOC were required. Nitrite had a large effect on the ozone demand and nitrite concentration of 0,5 mg/L increased the ozonodose by 30%. Bromate formation occurred during the ozonation and reached a concentration of about 20 µg/L at an ozone dose of 0.8 mgO₃/mgDOC.

Teknisk-naturvetenskapliga fakulteten

Uppsala universitet, Utgivningsort Uppsala/Visby

Handledare: Alexander Betsholtz Ämnesgranskare: Annika Nordin

Examinator: Antonio Segalini

Referat

Avloppsreningsverk är en av de största utsläppskällorna av organiska mikroföroreningar från människor till recipienter. EU:s nya avloppsdirektiv, vilket uppdaterades i november 2024, ställer krav på 80% reduktion av organiska mikroföroreningar på avloppsreningsverk. Detta examensarbete undersöker vilka ozondoser som krävs vid ozonering för reduktion av organiska mikroföroreningar på Ryaverket i Göteborg.

Två ozoneringsförsök i labbskala utfördes med tre vattenmatriser från Ryaverket: utgående vatten från verket, utgående vatten från eftersedimentering och frysta sparade prover från en AGS-pilot. Vid ozoneringsförsöken testades doser mellan 0 och 1,0 mgO₃/mgDOC och analys gjordes för 39 organiska mikroföroreningar samt standardparametrar.

Resultaten visar att alla analyserade mikroföroreningar, förutom PFAS-ämnena, reduceras under ozonering. För 80% reduktion krävdes doser mellan 0,2 och 0,45 mgO₃/mgDOC. Nitrit har en stor påverkan på ozonbehovet och en nitrithalt på 0,5 mg/L ökade ozondosen med 30%. Bromatbildning sker under ozonering och uppnår en halt på 20 µg/L vid en ozondos på 0,8 mgO₃/mgDOC.

Nyckelord: Organiska mikroföroreningar, läkemedelsrester, ozonering, kvartär rening, avloppsreningsverk.

Förord

Examensarbetet är utfört i samarbete med Gryaab AB och Lunds Universitet där jag har fått hjälp av mina handledare Alexander Betsholtz (Gryaab) och Per Falås (Lunds universitet). Ämnesgranskare har varit Annika Nordin docent på institutionen för energi och teknik, Sveriges lantbruksuniversitet (SLU).

Jag vill rikta ett stort tack till Alexander Betsholtz och all annan personal på Gryaab AB som har hjälpt mig med alla de frågor jag har haft. Jag vill även tacka Per Falås på Lunds universitet för att jag fick låna ert labb och för hjälp med handledning. Slutligen vill jag tacka min ämnesgranskare Annika Nordin för den hjälp jag har fått att uppfylla kunskapskraven för det här examensarbetet.

Populärvetenskaplig sammanfattning

Läkemedel, pesticider och PFAS är exempel på organiska mikroföroreningar, dessa ämnen förekommer inte vanligtvis naturligt utan de är mänskligt producerade. Organiska mikroföroreningar når reningsverken via avloppsvattnet och/eller dagvattnet. Exempelvis kommer läkemedelsrester till avloppsvattnet genom mänsklig medicinering då läkemedel inte bryts ner fullständigt i kroppen.

Avloppsvatten behandlas på avloppsreningsverk där det renas fysiskt, biologiskt och kemiskt. Många organiska mikroföroreningar kan inte behandlas med den konventionella tekniken som finns på avloppsreningsverken idag och släpps därför ut i recipienten, vilken kan vara hav, sjö eller vattendrag.

För att rena avloppsvatten från organiska mikroföroreningar kan man införa så kallad kvartär rening. Det finns två tekniker för kvartär rening som har visats vara effektiva för reduktion av organiska mikroföroreningar i avloppsvatten: adsorption till aktivt kol och oxidering. Adsorption till aktivt kol går ut på att man låter vattnet passera aktivt kol som organiska mikroföroreningar fäster till. Oxidering går ut på att man omvandlar organiska mikroföroreningar till mindre farliga substanser genom oxidation. Vid ozonering kan biprodukter och transformationsprodukter bildas vilka kan vara toxiska.

I november 2024 antogs ett uppdaterat avloppsdirektiv i EU, vilket svenska avloppsreningsverk behöver följa. En uppdatering i avloppsdirektivet är att rening av organiska mikroföroreningar till 80% ska implementeras på reningsverk som behandlar vatten från 150 000 personekvivalenter och på reningsverk som behandlar vatten från 10 000 personekvivalenter i tätorter. Denna rening ska implementeras gradvis mellan 2033 och 2045.

Den här studien har undersökt den oxiderande tekniken ozonering på avloppsreningsverket Ryaverket i Göteborg och vilka ozondoser som behövs för 80% reduktion av organiska mikroföroreningar. Ryaverket är ett av Sveriges största reningsverk och behandlar idag avloppsvatten från cirka 800 000 personer. Den här studien undersöker två möjliga placeringar för ozonering i den befintliga reningsprocessen på Ryaverket: ut från eftersedimenteringen och på utgående vatten från verket. Fördelen med att placera ozoneringen på utgående vatten från eftersedimenteringen är att efterföljande biologiska reningssteg kan användas som efterbehandling av bi- och transformationsprodukter. En möjlig nackdel med denna placering är att detta vatten troligtvis innehåller mer organiskt material än utgående vatten vilket kan öka ozonbehovet. Vid utgående vatten från verket saknas befintlig efterbehandling vilket kan behöva implementeras.

På Ryaverket bygger man ut en ny biologisk rening som kommer att användas parallellt med dagens biologiska rening. Projektet kallas för "Nya Rya" och tekniken AGS ska användas, vilket är en ny alternativ teknik för biologisk rening. Den här studien har även undersökt ozonering av utgående vatten från en AGS-pilotanläggning, som tidigare fanns på Ryaverket.

Resultatet visade att olika organiska mikroföroreningar reduceras till olika grad under ozoneringen. Medelreduktionen av utvalda organiska mikroföroreningar från EU:s avloppsdirektiv uppnådde 80% reduktion vid en ozondos på 0,25-0,30 mgO₃/mgDOC på utgående vatten från verket

och 0,20-0,45 mgO₃/mgDOC på utgående vatten från eftersedimenteringen. På vattnet från AGS-piloten krävdes en dos på 0,25-0,30 mgO₃/mgDOC för 80% reduktion.

Resultatet visade även att nitrit i vattnet oxideras av ozonet och därmed konkurrerar med de organiska mikroföroreningarna för reaktion med ozon. En nitrithalt på 0,5 mg/L ökade det teoretiska ozonbehovet med 30%. Det cancerframkallande ämnet bromat har bildats under ozoneringen i den här studien men det överskred inte något rekommenderat gränsvärde.

Ordlista

p.e = personekvivalenter

OMP = organiska mikroföroreningar (eng. organic micro pollutants)

DOC = löst organiskt kol (eng. dissolved organic carbon)

DOM = löst organiskt material (eng. dissolved organic matter)

SS = suspenderat material (eng. suspended solids)

GAK = granulerat aktivt kol

PAK = pulveriserat aktivt kol

AGS = aerobiskt granulärt slam (eng. aerobic granular sludge)

NDMA = N-nitrosidometylamin

COD = kemisk syrebehov (eng. chemical oxygen demand)

BOD = biologiskt syrebehov (eng. biological oxygen demand)

UVA254-absorbans = UV-absorbansen vid våglängd 254 nm

SUVA = specifik UV-absorbans (eng. specific UV-absorbance). UV-absorbansen normaliserat mot DOC, kan användas som ett mått på andelen i DOC som uppvisar aromatisk karaktär.

IC = inorgansikt kol (eng. inorganic carbon)

Innehåll

1	Introduktion	1
1.1	Syfte och frågeställningar	2
1.2	Avgränsningar	2
2	Bakgrund	3
2.1	Organiska mikroföroreningar	3
2.2	Ryaverket	4
2.2.1	Ryaverkets utformning idag	4
2.2.2	Nya Rya	5
2.3	Regelverk för avancerad rening	5
2.4	Ozonering	6
2.4.1	Bi- och transformationsprodukter	7
3	Material och Metod	9
3.1	Insamling av vatten	9
3.2	Ozoneringsexperiment	9
3.2.1	Uppställning	9
3.2.2	Bestämning av ozonkoncentration i ozonstandardlösning	10
3.2.3	Ozonering	11
3.3	Analys	12
3.4	Datahantering	13
4	Resultat och diskussion	14
4.1	Historiska variationer på Ryaverket	14
4.2	Förutsättningar vid provtagning	15
4.3	Standardparametrar i provtagna vattenmatriser	15
4.4	Förändringar av nitrit/nitrat-halter under ozonering och bromatbildning	16
4.5	Organiska mikroföroreningar	19
4.5.1	Medelreduktioner	22
4.6	UVA ₂₅₄ -absorbans som proxyparameter	25
4.7	Vidare arbete	27
5	Slutsats	28
	Referenser	29
6	Bilagor	33
6.1	Metod	33
6.2	Standardparametrar	34
6.3	Organiska mikroföroreningar	36

1 Introduktion

I Sverige används över 7600 läkemedel med ca 1000 olika aktiva substanser (Naturvårdsverket 2024). En stor del av de läkemedel som vi konsumerar utsöndras framförallt med urinen, antingen som modersubstans eller metabolit, och hamnar i avloppsvattnet (ibid.). Läkemedel ingår i en stor grupp av ämnen som kallas organiska mikroföroreningar, där andra substanser så som bekämpningsmedel, polyaromatiska kolväten och per- och polyfluorerande alkylsubstanser (PFAS) ingår (Ahmad et al. 2019). Flera av dessa grupper återfinns i betydande mängder i kommunalt avloppsvatten (ibid.).

På avloppsreningsverken avlägsnas en del av organiska mikroföroreningar genom biologisk rening och en del genom adsorption (Naturvårdsverket 2024). En stor del av ämnena passerar dock genom verket utan betydande avskiljning och släpps ut till recipienten (Naturvårdsverket 2017). I recipienten kan sådana utsläpp ha en skadlig effekt på vattenlevande organismer som exempelvis hämmad fortplantning hos fiskar (Jobling et al. 1998). Utsläppen av antibiotika kan också leda till att antibiotikaresistenta bakterier bildas i recipienten, vilket kan medföra ett hot mot människors hälsa (Naturvårdsverket 2017, 2024).

För att öka reningen av organiska mikroföroreningar på avloppsreningsverken krävs att ytterligare ett reningssteg, så kallad kvartär rening, implementeras (Naturvårdsverket 2024; Svenskt vatten 2023b). Idag saknas krav på kvartär rening, med det kommer att behöva implementeras i framtiden (2033-2045) i och med det nya avloppsdirektivet (Europaparlamentet 2022/0345). Det finns i dagsläget två lovande tekniker för kvartär rening: ozonering och adsorption till aktivt kol (Schindler Wildhaber et al. 2015).

Adsorption till aktivt kol sker i processer med GAK (granulerat aktivt kol) eller PAK (pulveriserat aktivt kol), där mikroföroreningar adsorberar i porer i det aktiva kolet (Singh et al. 2020). Vid ozonering tillsätts ozon till vatten, vilket transformerar mikroföroreningarna genom oxidation med ozonet eller sekundärt bildade hydroxylradikaler (Schindler Wildhaber et al. 2015). För att bryta ner toxiska oxidationsprodukter som kan bildas vid ozonering rekommenderas en biologisk efterbehandling (Stalter et al. 2010).

Ett av de reningsverk som, enligt det nya avloppsdirektivet, kommer behöva implementera rening av mikroföroreningar är Ryaverket i Göteborg. Ryaverket ägs och drivs av det kommunalägda aktiebolaget Gryaab AB och renar avloppsvatten från ca 800 000 personekvivalenter i Göteborg och sex angränsande kommuner (Gryaab AB 2024). För att ta hänsyn till ökad belastning och högre reningskrav pågår planering av en ny reningsdel som skall vara klar till 2036 och bland annat kommer använda en teknik för biologisk rening som kallas aerobt granulärt slam (AGS).

På Ryaverket har man utifrån en tidigare förstudie kommit fram till att ozonering är en lämplig teknik för kvartär rening på verket (Ernst et al. 2020). Det är dock inte klarlagt hur ozoneringen bäst integreras med nuvarande såväl som framtida rening på Ryaverket. Normalt sätt implementeras ozonering i slutet av den konventionella reningsprocessen, eftersom ett mer behandlat vatten normalt innehåller lägre halter organiskt material som konkurrerar med mikroföroreningar om reaktion med ozon. På Ryaverket är det dock möjligt att använda befintlig rening med nitrifierande

och efternitriifierande biofilmsreaktor (MBBR) som biologisk efterbehandling till ozonering, och på så sätt inte behöva bygga en ny reningsdel. Dock kommer högre ozondoser sannolikt att krävas för att uppnå en önskad reduktion av organiska mikroföroreningar med en sådan placering av ozoneringen. För att förstå fördelar och nackdelar med olika placeringar av ozonering behöver försök med ozonering av vatten från de relevanta processerna utföras.

1.1 Syfte och frågeställningar

Det primära syftet med det här examensarbetet var att uppskatta vilka ozondoser som krävs för reduktion av indikatorsubstanser i EU:s nya avloppsvattendirektiv med nuvarande och framtida reningsprocesser på Ryaverket. Examensarbetet undersöker tre vattenmatriser som simulerar möjliga placeringar av ozonering på Ryaverket: (1) Utgående vatten från skivfilter (sista reningssteget), (2) utgående vatten från eftersedimentering och (3) utgående vatten från en AGS-pilot.

För att uppfylla syftet besvarades följande frågeställningar:

- Vilken ozondos krävs för 80% reduktion av organiska mikroföroreningar för de undersökta placeringarna av ozonering?
- Hur påverkar organisk och inorganisk matris den krävda ozondosen?
- Hur påverkas organisk och inorganisk matris av ozonering?
- Hur påverkas bildningen av bromat vid ozonering?

1.2 Avgränsningar

Detta examensarbete är avgränsat till två ozoneringsförsök i labb med vatten från Ryaverket som tagits vid två olika tillfällen i Göteborg. Representationen av variationer i vattenkaraktär över tid är därför begränsat.

I EU:s avloppsdirektiv ställs krav på 80% rening av indikatorsubstanser över hela reningsprocessen på avloppsreningsverk. Det har i den här studien inte varit möjligt att studera reduktionen över hela reningsprocessen eftersom detta skulle kräva försök i stor skala. Då indikatorsubstanserna i avloppsdirektivet är speciellt utvalda för att de inte har någon betydande reduktion i en konventionell rening är fokuset i denna studie att den kvartära reningen ensam skall uppnå 80% och säkerställa reningskravet.

För UT AGS-matrisen användes frysta sparande prover från en AGS-pilot som tidigare funnits på Ryaverket. Att vattnet har varit fruset kan ha påverkat den organiska matrisen, något som inte har tagits hänsyn till i denna studie.

2 Bakgrund

2.1 Organiska mikroföroreningar

Avloppsreningsverk är en stor källa för utsläpp av mikroföroreningar till vattendrag (Abbasi et al. 2022b). Det finns många olika typer av organiska mikroföroreningar till exempel läkemedel, polyaromatiska kolväten (PAH), pesticider och per- och polyfluorerande alkylsubstanser (PFAS) (Ahmad et al. 2019; Vo et al. 2024). En stor del av organiska mikroföroreningar passerar konventionella reningsverk och släpps ut i recipienten (Naturvårdsverket 2017).

Läkemedel är ett sådana ämnen vars uppgift är att behandla sjukdom hos människor och djur (Nationelencyklopedin u.å). Det finns tusentals olika läkemedel med olika egenskaper, till exempel antidepressiva, betablockerare, antiinflammatoriska läkemedel och antibiotika (Ahmad et al. 2019). Läkemedel i avloppsvatten har sitt ursprung från mänsklig utsöndring via urin och från sjukhus (ibid.). Läkemedel som når recipienten kan påverka de vattenlevande organismerna på olika sätt, exempelvis kan vattenlevande mikroorganismer som exponeras för antibiotika kan utveckla antibiotikaresistens (ibid.).

Polyaromatiska kolväten (PAH) har sitt ursprung i mänsklig aktivitet som exempelvis utsläpp från fordon, slitage av asfalt, förbränning av kol och vid rökning (ibid.). Majoriteten av PAH når reningsverken via dagvattnet (om kombinerat system). PAH är toxiska ämnen som har visats vara både cancerframkallande och mutagena för människor (ibid.).

Pesticider används bland annat på jordbruk i syfte att skydda växter från skadedjur, men pesticider påverkar inte bara skadedjuren utan även andra organismer (ibid.). Pesticider har visats vara mycket skadliga för människor och djur då det kan påverka könshormon och därmed reproduktionssystemet (ibid.).

PFAS är både vatten- och oljeavvisande och har mycket hög termisk stabilitet (Vo et al. 2024). På grund av dessa egenskaper används PFAS i ytmaterial på bland annat förpackningar, byggmaterial och textilier. PFAS har sin primära slutpunkt i deponier där det kan läcka till omgivande miljöer via lakvatten. PFAS har visats vara mycket farligt för människor då det kan orsaka reproduktiva problem, förhöjt kolesterol och cancer (ibid.).

Många mikroföroreningar är biologiskt svårt nedbrytbara och kan därför inte avlägsnas med biologisk rening (Abbasi et al. 2022a). Det har uppskattas att ungefär 50% av organiska mikroföroreningar avlägsnas på konventionella reningsverk, framförallt via sorption till slam eller biologisk nedbrytning, resterande 50% passerar reningsverken och släpps ut i recipienten (Luo et al. 2014). Då organiska mikroföroreningars kemiska och fysiska egenskaper varierar mycket är det svårt att avlägsna alla ämnen med en och samma teknik. Vissa organiska mikroföroreningar avlägsnas enklast genom oxidation medan andra enklast avlägsnas genom adsorption (ibid.). De två tekniker som idag används av avloppsreningsverk för avlägsning av organiska mikroföroreningar är adsorption med aktivt kol och oxidation med ozon (Abbasi et al. 2022a).

2.2 Ryaverket

Ryaverket tar emot och renar avloppsvatten från ungefär 800 000 personekvivalenter från sju kommuner kring Göteborg (Gryaab AB 2024). Reningsverket drivs av aktiebolaget Gryaab AB, vilket ägs av de sju kommunerna Ale, Göteborg, Härryda, Kungälv, Lerum, Mölndal och Partille. På Ryaverket renas avloppsvattnet genom mekanisk, biologisk och kemisk rening, som beskrivs i följande kapitel och i Figur 1.

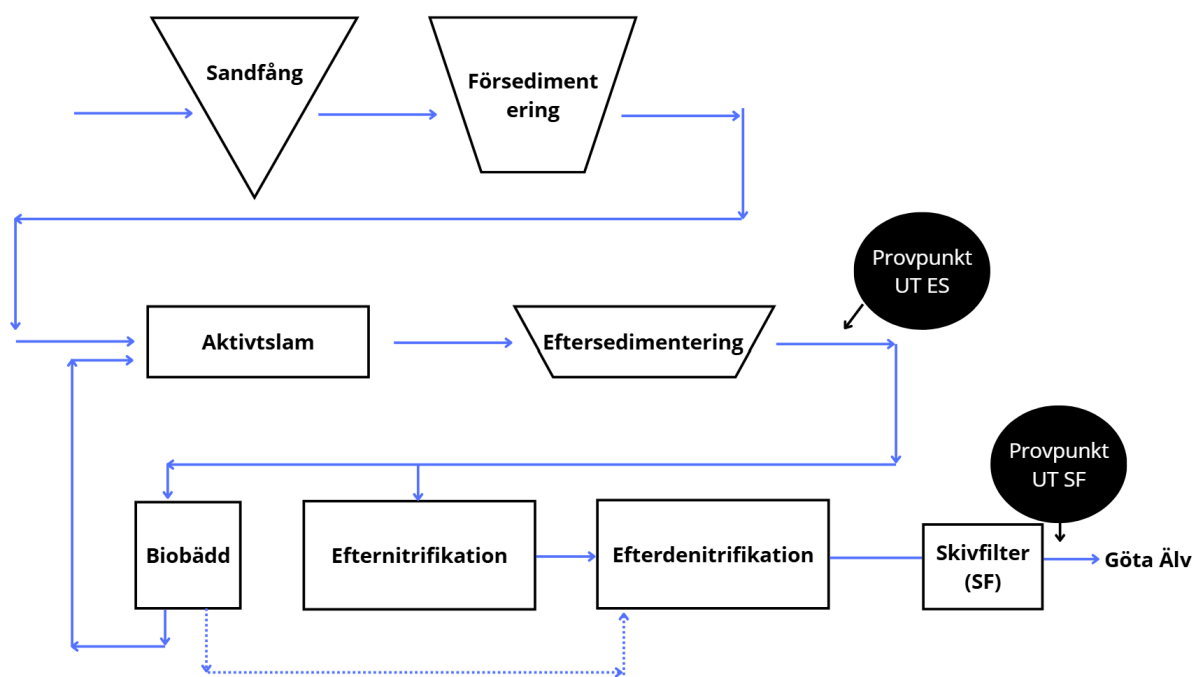
2.2.1 Ryaverkets utformning idag

Ryaverkets reningsprocess utgörs av mekanisk, biologisk och kemisk rening (ibid.). Skräp, sand och större partiklar avlägsnas först i rensgaller och i ett luftat sandfång. I försedimenteringen sedimenterar tyngre partiklar och tas ut som slam (ibid.).

Den biologiska reningen syftar att sänka halterna av kväve och lätt nedbrytbart syreförbrukande organiskt material (ibid.). Majoriteten av kvävet i inkommande avloppsvatten finns i form av ammonium (NH_4^+) och under den biologiska reningen omvandlas detta till kvävgas genom nitrifikation och denitrifikation.

Den biologiska reningen utgörs av fyra olika processer. I den högbelastade aktivslam-processen sker rening av lätt nedbrytbart organiskt material (BOD) och denitrifikation. Här sker även den kemiska reningen där järnsulfat som tillsatts reagerar med löst fosfor som därefter fälls ut som partiklar. Efter sedimenteringen (eftersedimenteringen; ES) av slam som bildas i de biologiska processerna leds en del av vattenflödet till biobäddarna för nitrifikation och därefter tillbaka till aktivslam-processen för att kunna denitrifieras. Vattnet som går vidare från sedimenteringen har en viss andel kväve kvar. Ytterligare reduktion av kväve sker därefter genom ytterligare biologisk rening med efternitrifikation följt av efterdenitrifikation i bärarprocesser (moving bed biofilm reactors; MBBR).

Slutligen går vattnet genom ett skivfilter ($15\mu\text{m}$) (SF), vilket minskar mängden organiskt material och partikulärt bundet fosfor ytterligare, och släpps sedan ut i Göta Älv. Ryaverket hanterar normalt flöden runt $2\text{--}7\text{ m}^3/\text{s}$. Vid kraftiga regn kan dock flödena bli betydligt högre under kortare perioder. Då kan vatten behöva förbiledas de biologiska processerna. Vid sådana tillfällen avlägsnas majoriteten av fosfor genom direktfällning (aluminiumklorid) och försedimentering.



Figur 1: Schematisk beskrivning av Ryaverkets mekaniska, biologiska och kemiska rening. Slamhanteringen, biogasproduktion, mottagning av externt organiskt material och hantering av rektvatten är inte inritad.

2.2.2 Nya Rya

Ryaverket kommer behöva anpassa sig till strängare reningskrav och ökade flöden till följd av befolkningstillväxt och klimatförändringar. Därför bygger Ryaverket ut sin biologiska reningsprocess. Projektet benämns internt för Nya Rya och planeras att vara klar 2036. Nya Rya kommer vara en parallell process till den befintliga biologiska reningen men med en annan teknik: AGS (aerobic granular sludge).

AGS är en alternativ process för aktivt slam där avskiljningen av kol, kväve och fosfor kan ske samtidigt (Pronk et al. 2015). I AGS-processen växer mikroorganismer på granuler istället för flockar, vilka har en snabbare sedimenteringshastighet. Detta medför att en separat sedimenteringsbassäng inte är nödvändig och man kan på så vis spara 80% yta på AGS jämfört med aktivt slam (ibid.).

2.3 Regelverk för avancerad rening

Svenska avloppsreningsverk behöver följa EU:s direktiv för avloppsvatten som stiftades år 1991 (Svenskt vatten 2023a). I Sverige är bestämmelserna i direktivet införda i miljöbalken (MB) och vattentjänstlagen (LAV). EU:s avloppsvattendirektiv har varit under utveckling sedan 2022 och november 2024 antogs förslaget av ministerrådet (Svenskt vatten 2024). Det nya avloppsdirektivet inför bland annat krav på reducering av mikroföroreningar för reningsverk dimensionerade för 150 000 p.e eller mer eller 10 000 p.e i tätorter (Europaparlamentet 2022/0345). Kravet är en reduktion på 80% över hela reningsprocessen och detta ska utgå från 12 indikatorsubstanser, se Tabell 1. Indikatorsubstanserna är uppdelade i två kategorier: ämnen som mycket lätt kan

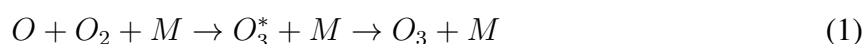
behandlas och ämnen som lätt kan bortskaffas. Vid analys av reduceringsresultat ska minst sex av indikatorsubstanserna analyseras och det ska vara dubbelt så många från kategori 1 som kategori 2 (Europaparlamentet 2022/0345).

Tabell 1: Indikatorsubstanserna angivna i det nya avloppsdirektivet (Europaparlamentet 2022/0345).

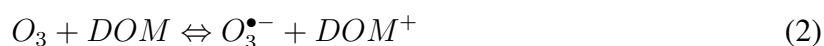
Kategori 1 (ämnen som mycket lätt kan behandlas)	Kategori 2 (ämnen som lätt kan bortskaffas)
Amisulprid	Benzotriazol
Karbamazepin	Kandesartan
Citalopram	Ibersartan
Klaritromycyn	blandning av 4-metylbenzotriazol och 5-metylbenzotriazol
Diclofenak	
Hydroklorotiazid	
Metoprolol	
Venlafaxin	

2.4 Ozonering

Ozon (O_3) är en mycket stark oxidant och kan därför användas i flera syften, till exempel desinfektion av dricks- och avloppsvatten eller oxidering av organiskt och oorganiskt material i avloppsvatten (Wang & Chen 2020). Vid ozonering reagerar ozon eller sekundärt bildade hydroxylradikaler ($\bullet OH$) med organiska mikroföroreningar och annat organiskt och inorganiskt material (von Sonntag & von Gunten 2012). Ozon genereras genom en så kallad “three-body reaction” mellan O , O_2 och M , M kan vara O , O_2 , O_3 eller N_2 (om luft), se reaktion 1.



Ozon reagerar framförallt med elektronrika aromatiska komponenter av löst organiskt material (DOM) genom elektronöverföring, se reaktion 2.



En sidoreaktion av reaktion 2 är att hydroxylradikaler ($\bullet OH$) bildas enligt reaktion 3 och 4.



När DOM och mikroföroreningar reagerar med ozon bildas oxiderade former, se reaktion 5 och 6, P står för mikroföroreningar (ibid.).



I en viss utsträckning oxideras mikroföroreningar och annat organiskt material även av de sekundärt bildade hydroxylradikalerna (von Sonntag & von Gunten 2012), se reaktion 7 och 8. Där P står för mikroföroreningar och M står för övriga organiska ämnen i vattenmatrisen.



UV-absorbansen är kopplad till mängden organiskt kol i vatten på grund av absorbansen av dubbelbindningar eller aromatiska strukturer (Phan et al. 2022). Många organiska mikroföroreningar innehåller aromatiska strukturer och förändringen i UV absorbans i vatten har visat en korrelation med reduceringen av vissa organiska mikroföroreningar vid ozonering (Nanaboina & Korshin 2010; Tekle-Röttering et al. 2016; Wert et al. 2009). Förändringen i UV-absorbans har därför använts som empirisk parameter för att indirekt uppskatta reduktionen av mikroföroreningar (Wert et al. 2009).

2.4.1 Bi- och transformationsprodukter

Vid ozonering sker inte en fullständig mineralisering av de organiska ämnen ozonet reagerar med, vilket resulterar i att bi- och transformationsprodukter bildas (Schindler Wildhaber et al. 2015; von Sonntag & von Gunten 2012). Biprodukter är oönskade produkter från reaktion mellan ozon eller hydroxylradikaler med löst organiskt och inorganiskt material (till exempel DOM eller bromid). Transformationprodukter bildas från reaktion mellan ozon eller hydroxylradikaler och mikroföroreningar (Schindler Wildhaber et al. 2015).

Två av de mest kända och oönskade biprodukterna vid ozonering är NDMA (N-nitrosodimetylamin) och bromat (ibid.). NDMA bildas vid ozonering av organiskt material och är ett mycket cancerframkallande ämne för människor. Bromat bildas då bromid oxideras av ozon och är speciellt ett problem vid ozondoser större än 0,5 g O₃/g DOC (Lim et al. 2022a). Bromat är endast nedbrytbart under anaeroba förhållanden medan det efter ozoneringen skapas aeroba förhållanden då vattnet blir mättat på syre (ibid.). Bromid i avloppsvatten kan komma från saltvatteninträngning och höga halter av bromid kan därför bli ett problem för ozonering vid kustnära reningsverk (Falås et al. 2022). Även bromat är ett cancerframkallande ämne för människor (Schindler Wildhaber et al. 2015). Idag finns inga riktlinjer för utsläpp av bromat från reningsverk i Sverige, däremot finns det i Schweiz där utsläppsgränsen för bromat från avloppsreningsverk är 50 µg/L (Oekotoxzentrum 2015).

Koncentrationen av organiskt material i avloppsvatten är betydligt mycket högre än koncentrationen av mikroföroreningar. Vid ozonering bidrar därför biprodukter från organiskt material därför mer till toxiciteten i vattnet än mikroföroreningarnas transformationsprodukter (von Gunten 2018).

Vid ozonering av mikroföroreningar bildas transformationsprodukter (Lim et al. 2022a). Det kan bildas många olika transformationsprodukter från en och samma mikroförorening och de kan i vissa fall vara mer toxiska än modersubstansen. Transformationsprodukter är inte nödvändigtvis mer biologiskt nedbrytbara än modersubstratet, ett exempel på detta är transformationsprodukter från ämnen innehållande kväve som alifatiska aminer vilka kan bilda bland annat hydroxylaminer (ibid.). Då det finns en stor variation av möjliga transformationsvägar är de flesta transformationsprodukter och deras toxicitet okända (Busck 2024).

3 Material och Metod

Inom ramen för detta projekt utfördes två laboratoriska ozoneringsförsök. Försöken utfördes hösten 2024 i laboratorium på Lunds Tekniska Högskola (LTH). Vid försöken ozonerades tre vattenmatriser: utgående vatten från eftersedimentering, utgående vatten från skivfilter och sparad vatten från AGS-pilot. Ozon adderades till vattnen i olika doser mellan 0 och 1,0 mgO₃/mgDOC. Totalt analyserades 40 organiska mikroföroreningar i tillägg till bromid, bromat och standardparametrar. Se följande avsnitt för utförlig beskrivning.

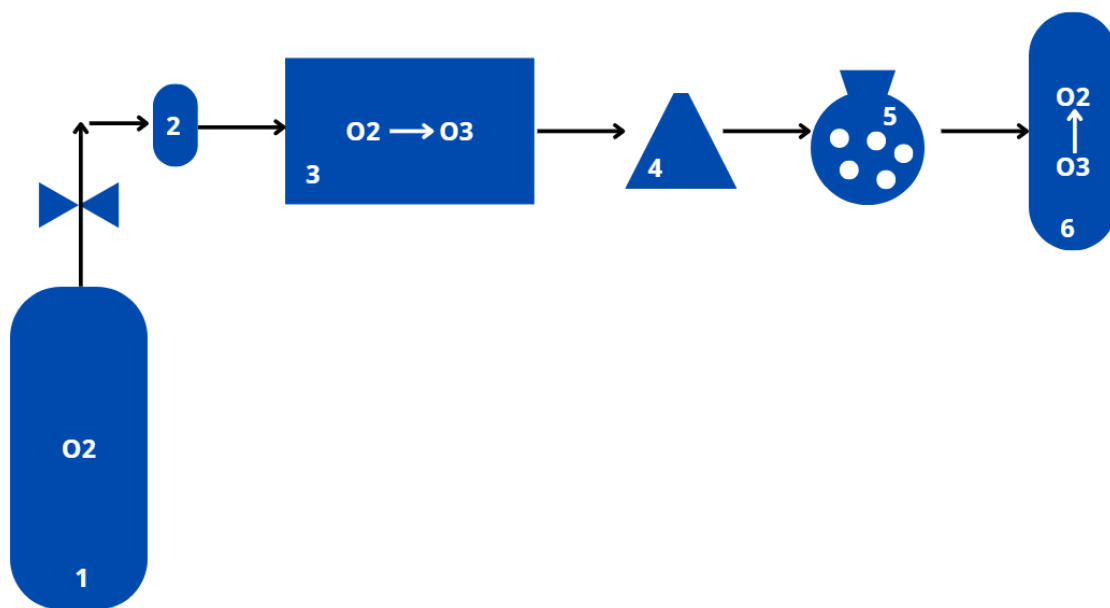
3.1 Insamling av vatten

Tre olika vattenmatriser från Ryaverket användes i studien: utgående vatten från eftersedimentering, utgående vatten från verket och sparade frysta prover från AGS-piloten. Proven benämns i denna studie som UT ES, UT SF samt UT AGS. Provtagningen UT ES och UT SF skedde genom tidsproportionerlig provtagning under 24 timmar (250 mL en gång per timme i 24 timmar vilket totalt motsvarar 6 L). Provtagningen utfördes den 22/9-2024 för det första försöket och den 4/11-2024 för det andra försöket. De frysta AGS-prover som undersöktes var ca 1 L och från 16/5-2023 (första försöket) och 3/5-2023 (andra försöket). AGS-piloten är inte kvar på Ryaverket och därför var det inte möjligt att ta prover på samma datum som de andra matriserna. Efter provtagning förvarades proverna från UT SF och UT ES vid ca 10°C i cirka tre timmar före ozoneringsförsöken.

3.2 Ozoneringsexperiment

3.2.1 Uppställning

Under ozoneringsförsöken användes en ozongenerator (GM1 Primozone®) med uppställning enligt Figur 2. Ozongeneratoren (3) producerade ozon från ren syrgas (1) och ledde detta vidare till ett kylt kärl fyllt med Milli-Q vatten (5) och bildade därmed en ozonstandardlösning, se Figur 3. Mellan ozongeneratoren (3) och kontaktkärlet (5) finns en vattenfälla (4) som skyddar ozongeneratoren vid undertryck. Efter kontaktkärlet (5) finns en ozondestruktor (6) som omvandlar ozonet tillbaka till syrgas. Ozonstamlösningen tas ur kontaktkärlet med hjälp av en glaspipett och adderas till det vatten som ska ozoneras.



Figur 2: Schematisk illustration över den laboratoriska uppställningen. 1) Syrgastub, 2) Luftfilter, 3) Ozongenerator, 4) Vattenfälla, 5) Kontaktkärl, 6) Ozondestruktor.



Figur 3: Uppställning i labb. Till vänster: vattenfällan; till höger: kontaktkärl. Ozonet ger luften i vattenfällan en lätt blå färg.

3.2.2 Bestämning av ozonkoncentration i ozonstandardlösning

Koncentrationen av ozon i ozonstandardlösningen bestämdes med en metod som kallas direktmetoden (von Sonntag & von Gunten 2012). Vid den direkta metoden uppmättes absorbansen direkt på ozonstandardlösningen med en spektrofotometer vid en våglängd på 260 nm. Koncentrationen ozon i ozonstandardlösningen beräknades sedan med ekvation 9.

$$C_{O_3Stock}[mg/L] = \frac{A}{\varepsilon[L/mol \times cm] \times b[cm]} \times M[g/mol] \times 1000 \quad (9)$$

Där ε är en konstant och lika med 3200 för våglängd 260 nm (von Sonntag & von Gunten 2012), A är den uppmätta absorbansen, b är kyvettens bredd och M är molmassan av ozon.

Den volym ozonstandardlösning som adderades till proverna, V_{stock} , beräknades enligt ekvation 10.

$$V_{Stock}[mL] = \frac{D_{O_3Spec}[\frac{mgO_3}{mgDOC}] \times X \frac{mgDOC}{L} \times V_{sample}[mL]}{C_{O_3stock}[\frac{mgO_3}{L}]} \quad (10)$$

Där D_{O_3Spec} är den ozondos per DOC som önskas adderas till provet, X är DOC-koncentrationen i provet, V_{sample} är provets volym och C_{O_3Stock} är den koncentration ozon i ozonstandardlösningen som beräknades enligt ekvation 9.

3.2.3 Ozonering

De tre vattenmatriserna fördelades i glasflaskor, en för vardera ozondos som undersöktes. För matriserna UT SF och Ut ES fylldes vardera flaska med 150 mL vatten. För matrisen UT AGS fanns en begränsad mängd vatten sparad (1L). Därför prioriterades vissa analyser bort och vissa flaskor fylldes därför med mindre vatten än 150 mL. En ozonlösning bereddes genom att bubbla ozon genom MQ-vatten som kylts till en temperatur på 1-4°C, för att maximera ozonets löslighet. Ozonstandardlösning adderades till flaskorna med en glaspipett under omrörning. Volymen ozonstandardlösning som adderades beräknades enligt ekvation 10 baserat på mätningar i triplikat före och efter ozoneringen. Mätningarna på ozonstamlösningen gjordes separat för varje vattenmatris. Anledningen till att koncentrationen av ozonstamlösningen beräknades både före och efter ozonering var att ozonstamlösningens koncentration av ozon tenderar att öka med tiden. Dosen som adderades justerades sedan i efterhand efter ett medelvärde mellan koncentrationen ozon i ozonstamlösning före och efter ozoneringen, se avsnitt datahantering (3.4) för mer detaljerad beskrivning. Direkt efter addering av ozonstandardlösning placerades flaskorna på skakbord och stod där i 1-2 timmar efter dosering för att låta allt ozon reagera. Prover för analys av organiska mikroföroreningar, bromid och bromat frystes in för att sedan analyseras externt. Övriga analyser utfördes direkt på plats. För exakta volymer vatten i flaskor och adderat ozonstandardlösning se Bilaga 6.1 Tabell 9-14.

Ozonering utfördes på en vattenmatris i taget och vid varje uppstart uppmättes koncentrationen ozon i ozonstandardlösningen. De ozondoser som tillsattes till matriser UT SF och UT ES vid första försöket var 0, 0.1, 0.2 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8 och 1.0 mgO₃/mgDOC. De ozondoser som tillsattes till matrisen UT AGS första försöket var 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8 och 1.0 mgO₃/mgDOC. De ozondoser som tillsattes till matriser UT SF och UT ES andra försöket var 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 och 0.8 mgO₃/mgDOC. De ozondoser som tillsattes till matrisen UT AGS andra försöket var 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8 mgO₃/mgDOC.

3.3 Analyser

Organiska mikroförroreningar analyserades med upptinade frysta prover. Först upparbetades proverna med Solid Phase Extraction (SPE) och analyserades genom att använda kromatografi i kombination med masspektrometri (UPLC-MS/MS). Analyserna utfördes av Ola Svahn på MoLab.

Vilka organiska mikroförroreningar som har analyserats presenteras i Tabell 2. Tio av de tolv indikatorsubstanserna analyserades.

Tabell 2: Analyserade substanser. Substanser markerade med * är indikatorsubstanser i avloppsdirektivet.

Analyserade substanser		
amisulprid*	bisfenol A	paracetamol
karbamazepin*	ciprofloxacin	PFOA
citalopram*	erytromycin	PFOS
klaritromycin*	etinyloestradiol	propanolol
diklofenak*	estron	sertralin
hydroklortiazid*	flukonazol	sulfametoxazol
metoprolol*	furosemid	tiaklopid
venlafaxin*	ibuprofen	tiametoxam
benzotriazol*	imidaklopid	tramadol
irbesartan*	ketokonazol	trimetoprim
acetamiprid	metotrexat	zolpidem
atenolol	naproxen	
azitromycin	oxazepam	

UVA254-absorbansen analyserades med UV-VIS spektrofotometer (Dr 6000) med våglängd 254 nm på filtrerat vatten för alla doser på alla tre vatten med 1 cm kvarts kyvett.

DOC och inorganiskt kol (IC) analyserades med en totalt organiskt kol analysator (Shimadzu TOC-L) på filtrerat vatten. Totalt kväve analyserades med Hach Lange LCK238 och Hach Lange LCK138 (se resultat i Bilaga 6.2). Totalt fosfor analyserades med Hach Lange LCK348 och Hach Lange LCK349 (se resultat i Bilaga 6.2). För BOD analyserna utfördes en separat ozonering på UT SF och UT ES, för UT AGS räckte inte proven till BOD-analyser. Analyserna gjordes både internt på labb med Hach Lange LCK554 och externt av Eurofins. COD analyserades med Hach Lange LCK314. Nitrit (NO_2^- -N), nitrat (NO_3^- -N), ammonium (NH_4^+ -N) och fosfat (PO_4^{3-} -P) analyserades med jonkromatografi (ECO IC, Metrohm Switzerland).

Suspenderat material (SS) analyserades genom att låta 500 mL prov filtreras genom ett 1,6 μm filter. Filtret vägdes före och efter filtrering och därmed kunde koncentrationen SS i mg/L bestämmas.

Bromid och bromat analyserades externt av Eurofins.

3.4 Datahantering

De faktiska ozondoserna beräknades enligt ekvation 11, vilket är en omvandling av ekvation 10.

$$D_{O_3Spec}[\frac{mgO_3}{mgDOC}] = \frac{V_{Stock}[mL] \times C_{O_3stock}[\frac{mg}{L}]}{X \frac{mgDOC}{L} \times V_{sample}[mL]} \quad (11)$$

I Ekvation 11 är C_{O_3Stock} nu ett medelvärde av koncentrationen ozon i ozonstamlösningen precis före och precis efter ozonering.

Koncentrationen av alla uppmätta parametrar kompenserades för den spädning som skedde då ozonstamlösning adderades till proven. Denna kompensation gjordes genom att multiplicera koncentrationerna med en spädningsfaktor. Spädningsfaktorn bestämdes enligt ekvation 12 för vardera matris och dos.

$$\text{Spädningsfaktor} = \frac{V_{Prov}[mL]}{V_{Prov}[mL] + V_{Stamlösning}[mL]} \quad (12)$$

I Ekvation 12 är V_{Prov} volymen prov i flaskan och $V_{Stamlösning}$ volymen stamlösning som adderats till flaskan.

Alla procentuella reduktioner beräknades enligt ekvation 13.

$$\text{Reduktion [\%]} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (13)$$

I Ekvation 13 är C_0 koncentrationen före ozonering och C koncentrationen efter ozonering.

Medelreduktioner för organiska mikroföroreningar beräknades genom att först beräkna reduktionen av vardera substans och sedan beräkna medelvärdet av dessa reduceringar.

Nitrit konsumerar teoretiskt 3,43 mgO₃/mgNO₂⁻-N (von Sonntag & von Gunten 2012). Den nitritkorrigerade ozondosen beräknades genom att subtrahera den mängd ozon som nitriten teoretiskt har konsumerat. Detta gjordes enligt ekvation 14.

$$\begin{aligned} &\text{Nitritkorrigerad koncentration}[mgO_3/mgDOC] = \\ &= \frac{X \frac{mgO_3}{mgDOC} \times DOC[\frac{mg}{L}] - (NO_{2start}^{-}[\frac{mg}{L}] - NO_2^{-}[\frac{mg}{L}]) \times (3,43 \frac{mgO_3}{mgNO_2-N})}{DOC[\frac{mg}{L}]} \end{aligned} \quad (14)$$

I Ekvation 14 är X ozondosen före korrigering, DOC är DOC -koncentration, NO_{2start}^{-} är nitritkoncentrationen före ozonering och NO_2^{-} nitritkoncentrationen är efter ozonering.

Vid hantering av data för organiska mikroföroreningar sattes värden som uppmättes under LOQ till LOQ/2 och värden som inte kunde detekteras till 0.

4 Resultat och diskussion

I detta avsnitt presenteras det resultat som är erhållit under denna studie samt diskussion. Resultatet presenteras i följande ordning: historiska variationer på Ryaverket, förutsättningar vid provtagning, förändringar vid ozonering, organiska mikroföroreningar och UVA₂₅₄ som proxyparameter.

4.1 Historiska variationer på Ryaverket

I det här avsnittet presenteras den historiska variationen för flöden och standardparametrar på Ryaverket samt hur flöden var och hur processen fungerade under provtagning. Detta ger en bild av vad som är normala värden för Ryaverket och kommer i senare avsnitt att jämföras med de förutsättningar på Ryaverket som var vid provtagning.

I Tabell 3 presenteras det inkommande flödet till verket och flödet från eftersedimenteringen till biobäddarna (vilket motsvarar det recirkulerade flödet) på Ryaverket mellan oktober 2023 och oktober 2024.

Tabell 3: Data från oktober 2023 till oktober 2024 över inkommande flöde och flöde från ES till BB (motsvarande det recirkulerade flödet) i m³/s på Ryaverket. Den data som har erhållits är ett mätvärde per dygn för perioden och i tabellen presenteras minsta, största och medelvärdet för dessa mätvärden. För medelvärdet är standardavvikelsen presenterad inom parentes.

	Minimum	Medel	Maximum
Inkommande flöde [m³/s]	1,5	4,4 (±1,9)	13,0
Flöde till biobäddarna [m³/s]	1,0	4,3 (±1,3)	6,0

I Tabell 4 presenteras typiska värden för COD UT SF, BOD UT SF, ammonium UT ES och ammonium UT SF för perioden oktober 2023 till oktober 2024. Datan är erhållen från Ryaverkets egna databas.

Tabell 4: Data från oktober 2023 till oktober 2024 över utgående COD, utgående BOD, ammonium ut från ES och utgående ammonium på Ryaverket. Den data som har erhållits är ett mätvärde per dygn för perioden och i tabellen presenteras minsta, största och medelvärdet för dessa mätvärden. För medelvärdet är standardavvikelsen presenterad inom parentes.

	Minimum	Medel	Maximum
COD UT SF [mg/L]	25	35 (±5,6)	50
BOD UT SF [mg/L]	1,0	5,5 (±1,5)	9,0
NH₄⁺-N UT ES [mg/L]	8,0	14 (±2,9)	22
NH₄⁺-N UT SF [mg/L]	1,0	3,8 (±1,9)	8,0

För data från UT ES under perioden oktober 2023 till oktober 2024 analyserades endast ammonium.

Nitrit analyseras inte kontinuerligt på Ryaverket i dagsläget och därför finns ingen data på detta från perioden oktober 2023 till oktober 2024. Däremot finns det data från perioden hösten 2018 till hösten 2019 då nitrit analyserades på flera platser. Under denna perioden var nitrithalten generellt högre i efternitriifikationens än det utgående vattnet från eftersedimenteringen vilket indikerar att biobäddarna har läckt nitrit. Den högsta nitrithalten som mättes var 1,82 mgNO₂⁻-N/L och detta var i efterdenitrifikationen.

4.2 Förutsättningar vid provtagning

I det här avsnittet presenteras vilka förutsättningar som var på Ryaverket vid provtagningstillfällena, se Tabell 5. UT SF och UT ES provtogs vid båda försöken under samma dag och har därför samma förutsättningar. UT AGS provtogs vid ett annat tillfälle och har därför andra förutsättningar.

Tabell 5: Förutsättningar på Ryaverket under provtagning.

Försök 1	Provtagningsdatum	Inkommande flöde	Flöde till biobäddar	Kommentar drift
UT SF	2024-09-22	2,1 m ³ /s	5,5 m ³ /s	Aktiv-slam-linje nr 3 av 3 ur drift Ingen förbiledning av SF
UT ES				
UT AGS	2023-05-16	2,5 m ³ /s		
Försök 2				
UT SF	2024-11-04	3,0 m ³ /s	5,3 m ³ /s	Rensdragning under provtagning Ingen förbiledning av SF
UT ES				
UT AGS	2023-05-03	3,3 m ³ /s		

Under samtliga provtagningar var det inkommande flödet under medelflödet under oktober 2023 - oktober 2024 (Tabell 3). Vid försök två var de inkommande flödena något högre än vid försök ett.

Det recirkulerade flödet, alltså flödet till biobäddarna, var något högre än medelvärdet presenterat i Tabell 3. Det var ingen betydande skillnad i det recirkulerade flödet mellan försöken.

Under provtagning för UT SF och UT ES försök ett var en aktivt-slam-linje ur drift, i övrigt var det inga avvikelser i processen. Denna störning i processen kan ha påverkat den biologiska reningen. Under provtagning för UT SF och UT ES försök två gjordes en så kallad rensdragning. En rensdragning går ut på att på ett kontrollerat vis rensa det skräp som ansamlas i de inkommande tunnlarna. Detta görs genom att stoppa det inkommande flödet under en kort period så att tunnlarna fylls upp med vatten och sedan släppa på flödet igen. När flödet släpps på igen blir flödet högre än normalt och drar med sig det skräp som ligger i tunnlarna. På Ryaverket utförs rensdragningar ungefär en gång i veckan. Efter en rensdragning kan förhöjda halter av organiskt material förväntas, vilket kan visas i en förhöjd BOD-halt.

4.3 Standardparametrar i provtagna vattenmatriser

I detta avsnitt presenteras resultatet från analys av standardparametrar före ozonering, se Tabell 6.

Tabell 6: Koncentrationer av standardparametrar i de vatten som användes för ozoneringsförsöken före ozonering.

	COD mg/L	BOD mg/L	DOC mg/L	IC mg/L	NH₄⁺-N mg/L	SS mg/L	NO₂⁻-N mg/L	NO₃⁻-N mg/L	Br⁻ mg/L	BrO₃⁻ mg/L	UVA₂₅₄ 1/cm	SUVA L/cm*mg
UT SF försök 1	30,3	7	12,2	21,2	0,78	3,3	0,23	0,75	0,19	<0,002	0,25	0,020
UT SF försök 2	34,6	4	11,3	17,5	1,4	4,4	0,20	0,55	0,20	<0,002	0,23	0,023
UT ES försök 1	33,7	14	12,0	23,0	8,9	8,5	0,52	2,45	0,19	<0,002	0,25	0,019
UT ES försök 2	43,6	6	12,3	25,6	10,7	7,9	0,15	0,17	0,18	<0,002	0,23	0,022
UT AGS försök 1	29,8		11,0	21,1			0,038	1,47	0,23	<0,002	0,25	0,023
UT AGS försök 2	27,5		8,9	14,0	0,30		0,086	2,32	0,16	<0,002	0,19	0,027

DOC var för alla matriser mellan 11,0 och 12,3 mg/L förutom i UT AGS försök två där DOC var 8,9 mg/L.

Ammonium var betydligt mycket högre i UT ES än UT SF och UT AGS. Detta är väntat då vattnet i UT ES inte har gått igenom efternitrifikationen där ammonium omvandlas till nitrat. Ammoniumhalterna var i UT SF och UT ES inom de max- och minvärden som var under oktober 2023 - oktober 2024 (se Tabell 4).

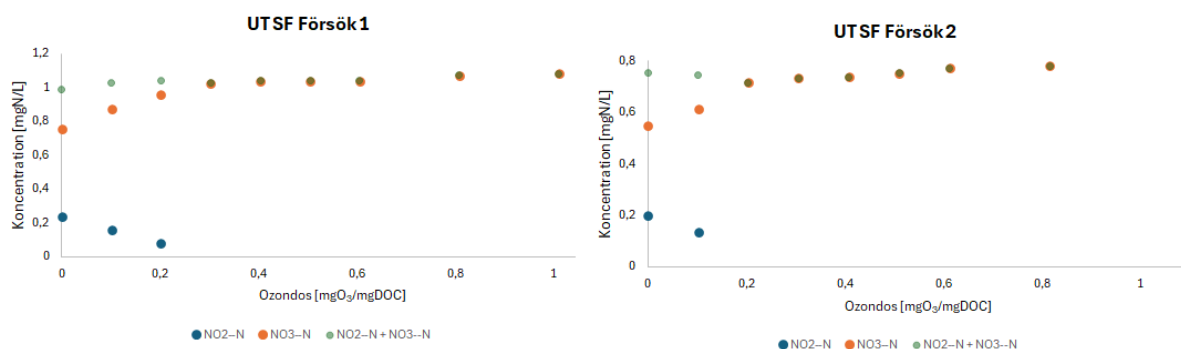
Suspenderat material (SS) var högre i UT ES än UT SF. Detta är väntat då vattnet i UT SF har gått igenom skivfilterna, vilka har syftet att sänka SS-halterna.

Nitrit i UT ES försök ett var högre än i de andra matriserna. I UT AGS var nitritet mycket lågt för båda försöken.

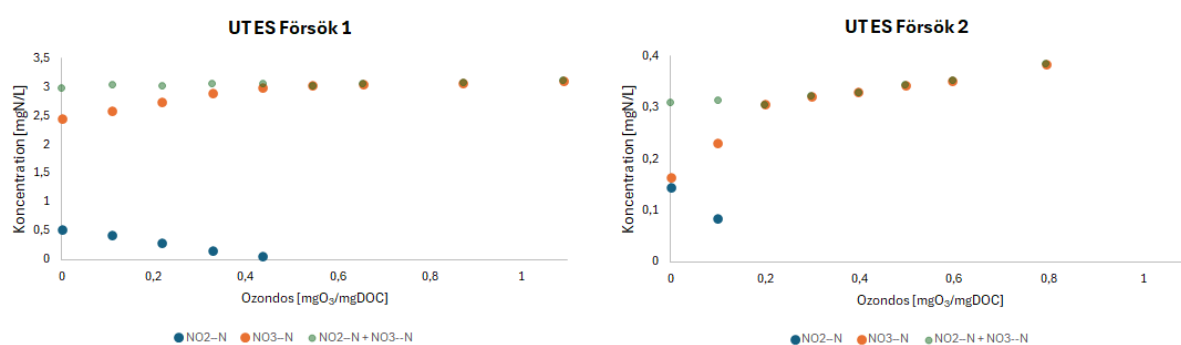
4.4 Förändringar av nitrit/nitrat-halter under ozonering och bromatbildning

I detta avsnitt presenteras hur organiskt och inorganiskt innehåll i matriserna har förändrats under ozonering. De ämnen som visade någon förändring under ozoneringen var nitrit, nitrat och bromat.

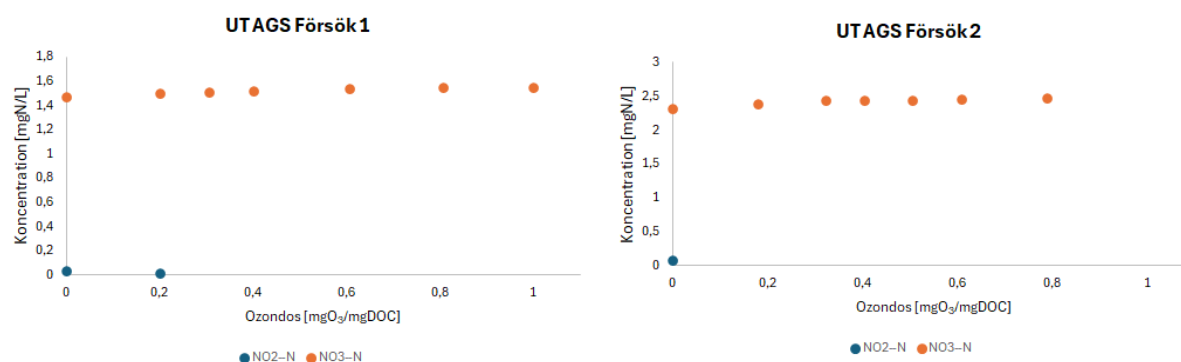
Figur 4-6 visar resultatet från nitrit- och nitratmätningarna under ozoneringen för samtliga matriser och försök.



Figur 4: Nitrit och nitrat för UT SF under ozonering.



Figur 5: Nitrit och nitrat för UT ES under ozonering.



Figur 6: Nitrit och nitrat för UT AGS under ozonering.

Nitrithalten för UT ES försök 1 var 0,52 mgNO₂⁻-N/L och i övriga vatten under 0,23 mgNO₂⁻-N/L. En anledning till att det var högre nitrit i UT ES försök ett kan vara att en aktiv-slam-linje var ur bruk vilket var en störning i processen.

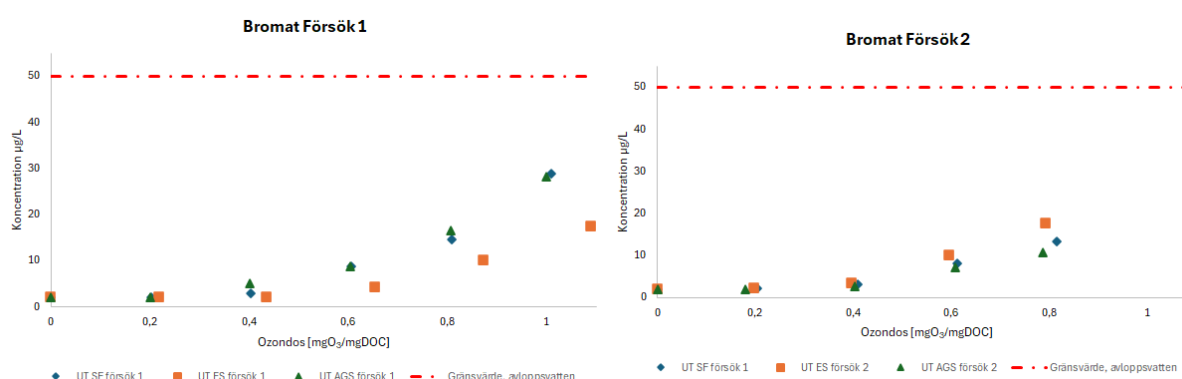
Figur 4 och 5 visar att för UT SF och UT ES minskar nitrithalten i samma takt som nitrathalten ökar. Detta kan förklaras av att nitrit oxideras av ozonet och bildar nitrat, vilket är väntat (Lim et al. 2022b). Figur 6 visar att för UT AGS finns inte samma trend. I UT AGS matriserna var de initiala nitrithalten mycket låga och därför fanns inget nitrit som kunde oxideras till nitrat. På

Sjölunda avloppsreningsverk har liknande ozoneringsförsök utförts där samma trender för nitrit och nitrat upptäckts som de för UT SF och UT ES i den här studien (Hoyer et al. 2022).

Nitrit är nästan helt oxiderat vid dos 0,2 mgO₃/mgDOC för UT SF försök ett, UT SF försök två och UT ES försök två. För UT ES försök ett är nitritet nästan helt oxiderat vid dos 0,4 mgO₃/mgDOC. Att UT ES försök ett kräver högre dos för att oxidera nitritet beror på att detta vatten hade högre initial halt av nitrit än de övriga vattnen. Nitrit reagerar konsumerar 3,43 mgO₃/mgNO₂⁻-N (von Sonntag & von Gunten 2012). Med en nitrithalt på 0,5 mgNO₂⁻-N/L, vilket det är i UT ES försök ett (Tabell 6), kan då cirka 1,7 mgO₃/L teoretiskt maximalt konsumeras jämfört med då det inte finns något nitrit i vattnet. Detta motsvarar ungefär en 30% ökning av ozondosen jämfört med om det inte hade funnits någon nitrit i vattnet. Detta teoretiska värde tar inte hänsyn till övrigt organiskt material i matrisen som konkurrerar med nitrit för reaktion med ozon.

Nitrit konsumerar ozon och ju högre halt av nitrit desto mer ozon konsumeras. Detta kan bli problematiskt vid ozonering av organiska mikroföroreningar då en del av den mängd ozon som tillsätts för att oxidera de organiska mikroföroreningarna istället oxiderar nitritet.

I Figur 7 visas resultaten från bromatmätningarna före och efter ozonering. Initial bromat var under detektionsgränsen (<0,2 µg/L) för samtliga vattenmatriser, dessa värden är i Figur 7 satta till 0,2 µg/L. Vid båda försöken kunde bromat detekteras först vid dos 0,4 mgO₃/mgDOC och ökade sedan icke-linjärt med ozondosen.

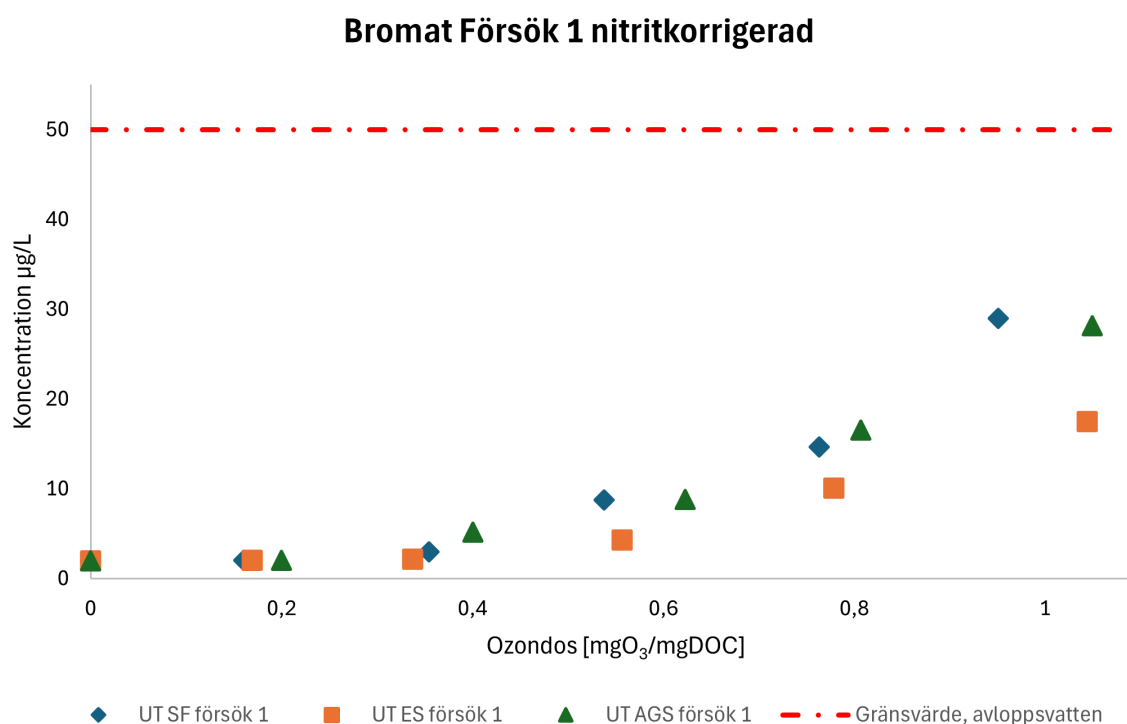


Figur 7: Bromat för de tre matriserna under ozonering.

Enligt litteraturen är bromatbildning speciellt ett problem vid doser större än 0,5 mgO₃/mgDOC (Lim et al. 2022a) vilket är mycket likt det resultat som erhållits i den här studien. Vid ozoneringsförsöken på Sjölunda avloppsreningsverk såg man en liknande trend, att bromatbildning börjar runt dos 0,4 mgO₃/mgDOC och ökar sedan icke-linjärt (Hoyer et al. 2022).

Figur 7 visar att i UT ES försök ett bildas mindre bromat än i övriga vatten. En möjlig orsak till detta är den högre nitrithalten i det här vattnet då en större andel av ozonet går åt att oxidera nitritet. I Figur 8 presenteras bromatkoncentrationen mot den nitritkorrigerade ozondosen för de tre vattnen vid försök ett, där den mängd ozon som konsumeras av nitritet har dragits bort från ozondosen. Med nitritkorrigerad ozondos är det inte en lika stor skillnad i bromatkoncentrationen

mellan vattnen vilket stärker teorin om att det är den högre nitrithalten i UT ES försök ett som bidrar till att inte lika mycket bromat bildas under ozoneringen. För försök två har ingen nitritkorrigering gjorts då det inte finns någon större skillnad i nitrithalt mellan matriserna.



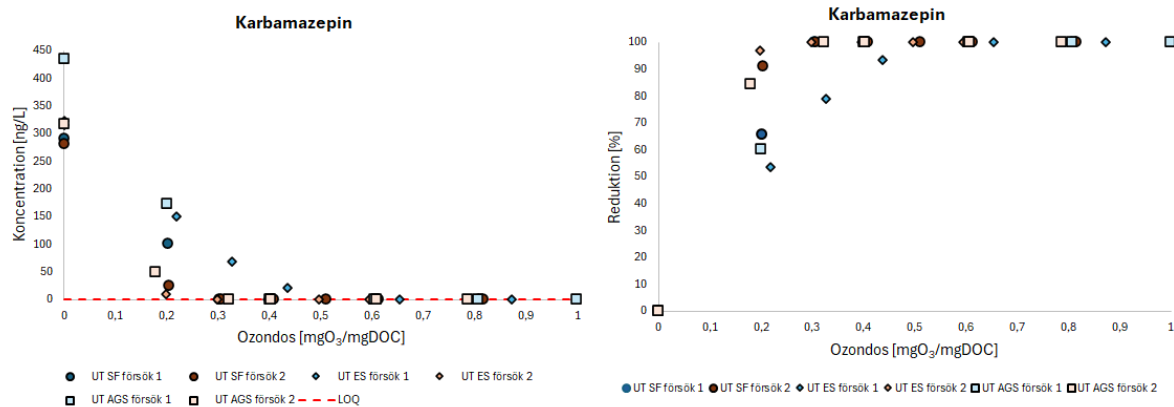
Figur 8: Bromat för de tre matriserna för försök ett mot den nitritkorrigerade ozondosen.

Bromat är cancerframkallande för människor (Schindler Wildhaber et al. 2015) och bromatbildning bör därför undvikas. Gränsvärdet för bromat i dricksvatten är 10 µg/L (WHO 2005) vilket i den här studien överskrider för doser högre än 0,5 mgO₃/mgDOC. För avloppsvatten finns inget gränsvärde för bromat i Sverige men i Schweiz, där kvartär rening har varit lagstiftat sedan 2016, finns ett föreslaget riktvärde på 50 µg/L (Oekotoxzentrum 2015). Bromathalten i denna studie ligger långt under det schweiziska riktvärdet.

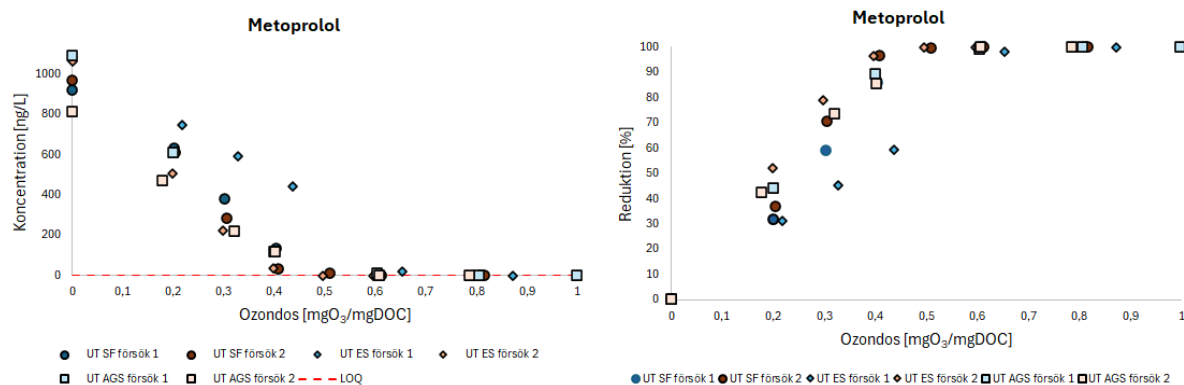
4.5 Organiska mikroföroreningar

I detta avsnittet presenteras koncentrationer och reduktioner av organiska mikroföroreningar under ozonering. Först presenteras fyra utvalda substanser och därefter presenteras medelreduktioner av substanser i avloppsdirektivet.

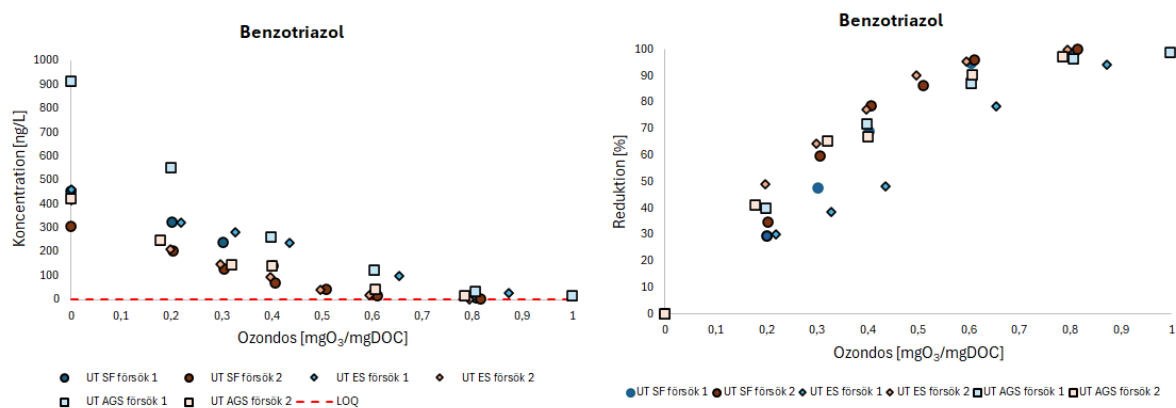
I Figur 9-12 presenteras reduktioner av fem utvalda mikroföroreningar som uppvisar olika reaktivitet med ozon och hydroxylradikaler. Urvalet är gjort för att presentera olika reaktiviteter med ozon och hydroxylradikaler. Reduktionsgrader för övriga 34 ämnen finns i Bilaga 6.3.



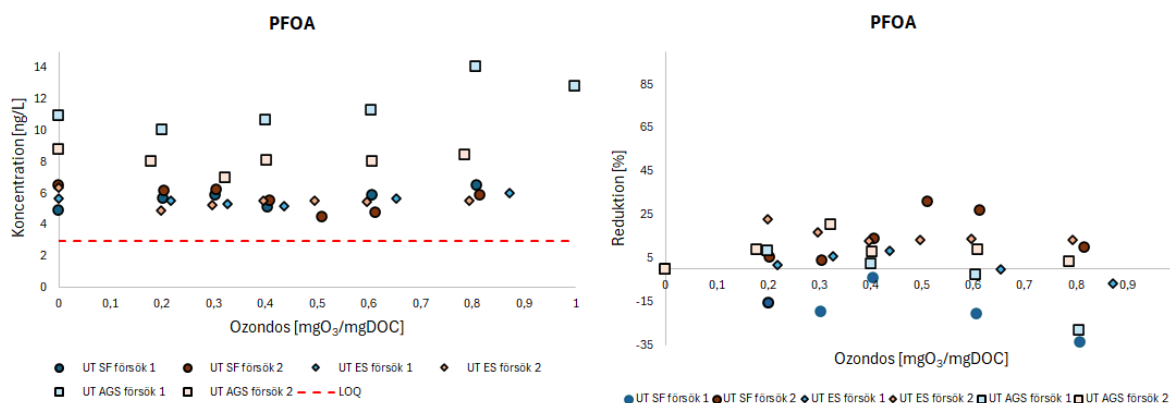
Figur 9: Till vänster: koncentration av karbamazepin mot ozondos. Till höger: reduktion av karbamazepin mot ozondos



Figur 10: Till vänster: koncentration av metoprolol mot ozondos. Till höger: reduktion av metoprolol mot ozondos.



Figur 11: Till vänster: koncentration av benzotriazol mot ozondos. Till höger: reduktion av benzotriazol mot ozondos.



Figur 12: Till vänster: koncentration av PFOA mot ozondos. Till höger: reduktion av PFOA mot ozondos.

Olika organiska mikroföroreningar reagerar olika med ozon och visar därför olika reduktionsgrader. Karbamazepin, metoprolol och benzotriazol visar en ökad reduktion mot ozondos, se Figur 9-11. PFOA visar ingen reduktion mot ozondos, se Figur 12. För de ämnen som uppvisar en reduktion mot ozondosen var en trend att UT ES försök ett hade lägre reduktion än övriga matriser. UT ES försök ett är det vatten som hade högst nitrithalt, se Tabell 6, vilket troligtvis är det som har bidragit till den sämre reduktionen av organiska mikroföroreningar.

Till vilken grad olika ämnen reagerar med ozon kan beskrivas utifrån reaktionskonstanten K [$M^{-1}s^{-1}$]. Reaktionskonstanten indikerar hur fort ett ämne reagerar med ett annat ämne och bestäms utifrån labbförsök. Reaktionskonstanten har enheten molar per sekund.

Karbamazepin är ett antikonvulsivt läkemedel som bland annat används mot epilepsi (McDowell et al. 2005). Karbamazepin har en reaktionskonstant med ozon på $3 \cdot 10^5 M^{-1}s^{-1}$ (Lee et al. 2014) och med hydroxylradikaler på $8 \cdot 10^9 M^{-1}s^{-1}$ (Huber et al. 2005). Reaktionen mellan karbamazepin och ozon sker primärt på olefin-gruppen vilket ger upphov till välkända primära transformationsprodukter (McDowell et al. 2005).

För att uppnå en reduktion på 80% av karbamazepin krävdes en dos på 0,2-0,3 mgO₃/mgDOC. Andra substanser med liknande reduktion som karbamazepin är diklofenak och klaritromycin, se Bilaga 6.3.

Metoprolol är ett läkemedel av kategorin betablockare som är vanligt förekommande i avloppsvatten (von Sonntag & von Gunten 2012). Reaktionen mellan ozon och metoprolol är starkt beroende av pH i vattnet (Benner & Ternes 2009). Vid normala pH reagerar ozonet med metoprolols aminogrupp (ibid.). Metoprolol har en reaktionskonstant med ozon på $2 \cdot 10^3 M^{-1}s^{-1}$ (Lee et al. 2014). Metoprolols reaktionskonstant med hydroxylradikaler är $7,3 \cdot 10^9 M^{-1}s^{-1}$ (Benner et al. 2008).

För att uppnå 80% reduktion av metoprolol krävdes en dos på 0,4-0,5 mgO₃/mgDOC. En substans som har liknande reduktion som metoprolol är venlafaxin, vars reduktioner presenteras i Bilaga 6.3.

Benzotriazol har en reaktionskonstant med ozon på $2,4 \cdot 10^2 M^{-1}s^{-1}$ (Lee et al. 2014). Benzotriazols

reaktionskonstant med hydroxylradikaler är $7,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Naik & Moorthy 1995).

För att uppnå 80% reduktion av benzotriazol krävdes en dos på 0,5-0,65 mgO₃/mgDOC. Irbersartan har en likande reduktion som benzotriazol, se Bilaga 6.3. Noterbart är att både benzotriazol och irbersartan tillhör kategori två i avloppsdirektivet.

Reduktionerna för karbamazepin, metoprolol och benzotriazol är väntade utefter deras reaktionskonstanter med ozon och hydroxylradikaler. Vid liknande ozoneringsförsök på Sjölanda avloppsreningsverk krävdes liknande ozondoser för att uppnå 80% reduktion av karbamazepin, metoprolol och benzotriazol.

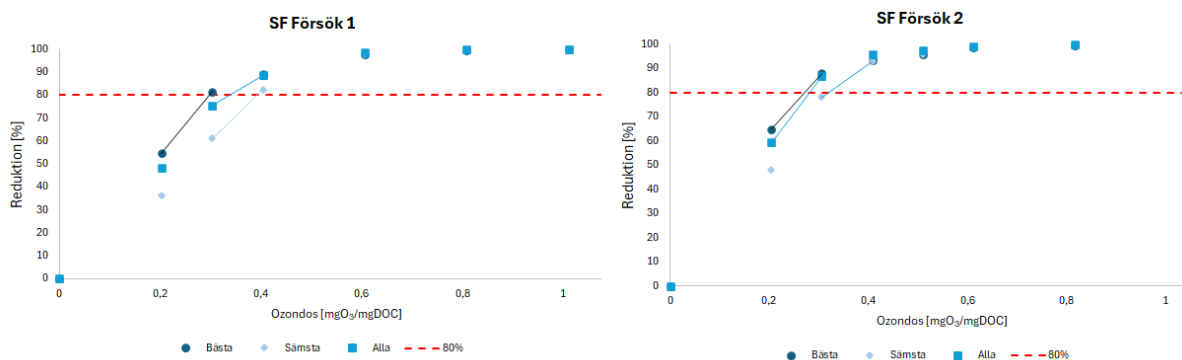
PFOA och PFOS är de två PFAS-ämnena som har analyserats i den här studien. Det har inte varit möjligt att erhålla några reaktionskonstanter med ozon och hydroxylradikaler från litteraturen för dessa ämnena och deras reduktioner kan därför inte kopplas till någon reaktionskonstant. Däremot är det känt att PFAS-ämnena varken reagerar med ozon eller hydroxylradikaler (Schröder & Meesters 2005; von Sonntag & von Gunten 2012). Resultatet för PFOA presenteras i Figur 12.

Det sker ingen förändring av PFOA-koncentrationen under ozoneringen. Liknande resultat visades även för PFOS, vilket visas i Bilaga 6.3. I ozoneringsförsöken på Sjölanda avloppsreningsverk visades liknande resultat för PFOA och PFOS.

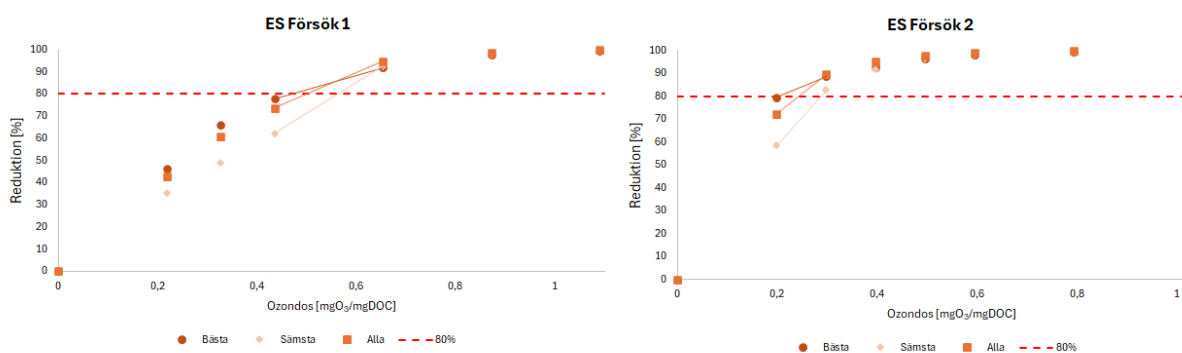
Organiska mikroföroreningar förekommer i olika koncentrationer i avloppsvatten. Teoretiskt bör ozonbehovet vara högre för att reducera högre koncentrationer av organiska mikroföroreningar. Resultaten i denna studie visar att inte alltid är ett problem. Exempelvis uppvisade UT AGS försök 2 mycket högre koncentration av benzotriazol än övriga vatten men uppnådde ändå liknande reduktion vid samma dos.

4.5.1 Medelreduktioner

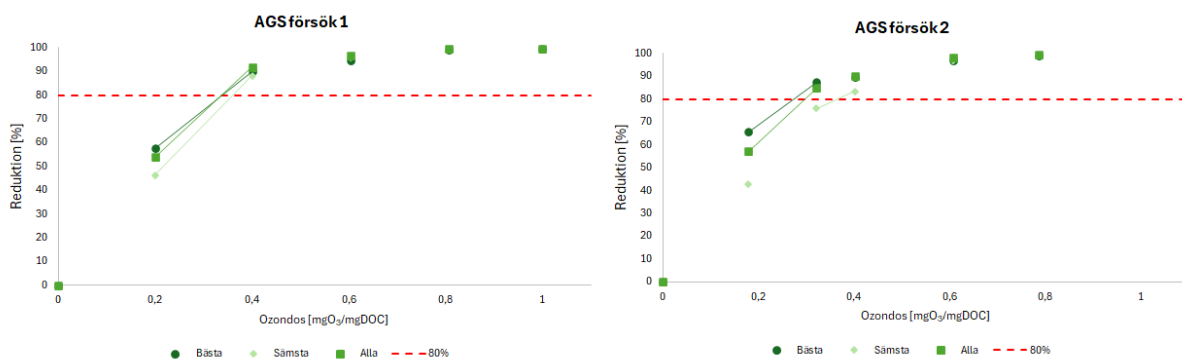
I Figur 13-15 presenteras medelreduceringen av de 10 av 12 analyserade indikatorsubstanserna. I Figurerna har tre olika scenarion tagits fram: ett "bästa" scenario, ett "sämsta" scenario och medelreducering för alla analyserade indikatorsubstanser. Scenariona utgår från det nya avloppsdirektivet där det bästa scenariot är en kombination av de indikatorsubstanser med högst reduktion, det sämsta scenariot är en kombination av de indikatorsubstanser med lägst reduktion och medel scenariot är en kombination av alla analyserade indikatorsubstanser. Se Bilaga 6.3 för vilka substanser som ingår i de olika scenariona för de olika vattnen och försöken.



Figur 13: Medelreduktioner i tre olika scenarier för UT SF.



Figur 14: Medelreduktionen för tre olika scenarier för UT ES.



Figur 15: Medelreduktioner för tre olika scenarier för UT AGS.

I Tabell 7 presenteras de ozondoser som krävs för 80% medelreduktion av indikatorsubstanserna utifrån de linjära anpassningarna i Figur 13-15.

Tabell 7: Krävda ozondoser för 80% medelreduktion av organiska mikroföroreningar för de olika scenarierna i mgO₃/mgDOC.

	Bästa	Medel	Sämsta
UT SF försök 1	0,30	0,35	0,40
UT SF försök 2	0,25	0,30	0,35
UT ES försök 1	0,45	0,50	0,55
UT ES försök 2	0,20	0,25	0,30
UT AGS försök 1	0,30	0,30	0,35
UT AGS försök 2	0,25	0,30	0,35

I Tabell 8 presenteras de doser som krävs för 80% reduktion i Tabell 7 omvandlat från mgO₃/mgDOC till mgO₃/L.

Tabell 8: Krävda doser för 80% medelreduktion av organiska mikroföroreningar för de olika scenarierna i mgO₃/L.

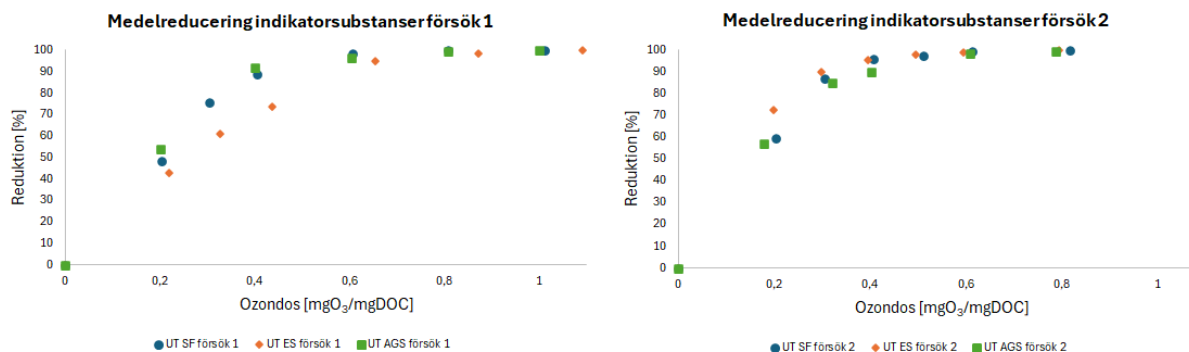
	Bästa	Medel	Sämsta
UT SF försök 1	3,7	4,3	4,9
UT SF försök 2	2,8	3,4	3,9
UT ES försök 1	5,8	6,5	7,1
UT ES försök 2	2,5	3,1	3,7
UT AGS försök 1	3,3	3,3	3,9
UT AGS försök 2	2,2	2,7	3,1

I Tabell 7 visas vilka doser som krävs för 80% medelreduktion av den doserade dosen i mgO₃/mgDOC medan Tabell 8 ger en bättre bild av den totala mängden ozon som går åt då dosen är omvandlad till mgO₃/L. Då de olika matriserna har olika DOC halt kan det skilja vilka som kräver högst ozondos normaliserat mot DOC och vilka som kräver högst total mängd ozon i mgO₃/L. Ett exempel på detta är UT ES försök två sämsta scenariot och UT AGS försök 2 sämsta scenariot. I mgO₃/mgDOC har UT ES försök två lägre dos än UT AGS försök två men i mgO₃/mgDOC är det tvärt om. Det beror på att UT AGS försök två har en lägre DOC-halt.

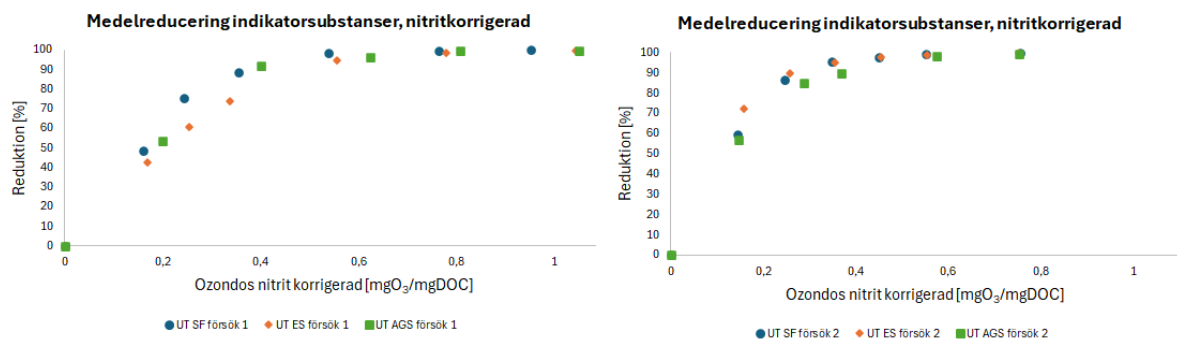
För alla analyserade organiska mikroföroreningar visade UT ES försök ett högre krävda ozondoser för 80% reduktion än övriga vatten. En orsak till detta kan vara att UT ES försök ett hade högre nitrithalt än övriga vatten, se Tabell 6. Som tidigare visat i Figur 4 och 5 konsumerar nitrit ozon och då UT ES försök ett har högre nitrithalt konsumeras mer ozon. Ju mer ozon som nitritet konsumerar desto mindre ozon finns kvar att oxidera de organiska mikroföroreningarna.

I Figur 16 och 17 presenteras medelreduktionen av indikatorsubstanserna mot ozondos och medelreduktionen av indikatorsubstanserna mot en nitritkorrigerad ozondos. Den nitritkorrigerade

ozondosen är den doserade ozondosen i $\text{mgO}_3/\text{mgDOC}$ där den mängd ozon som nitritet konsumerat har dragits bort.



Figur 16: Medelreduceringen av indikatorsubstanserna.

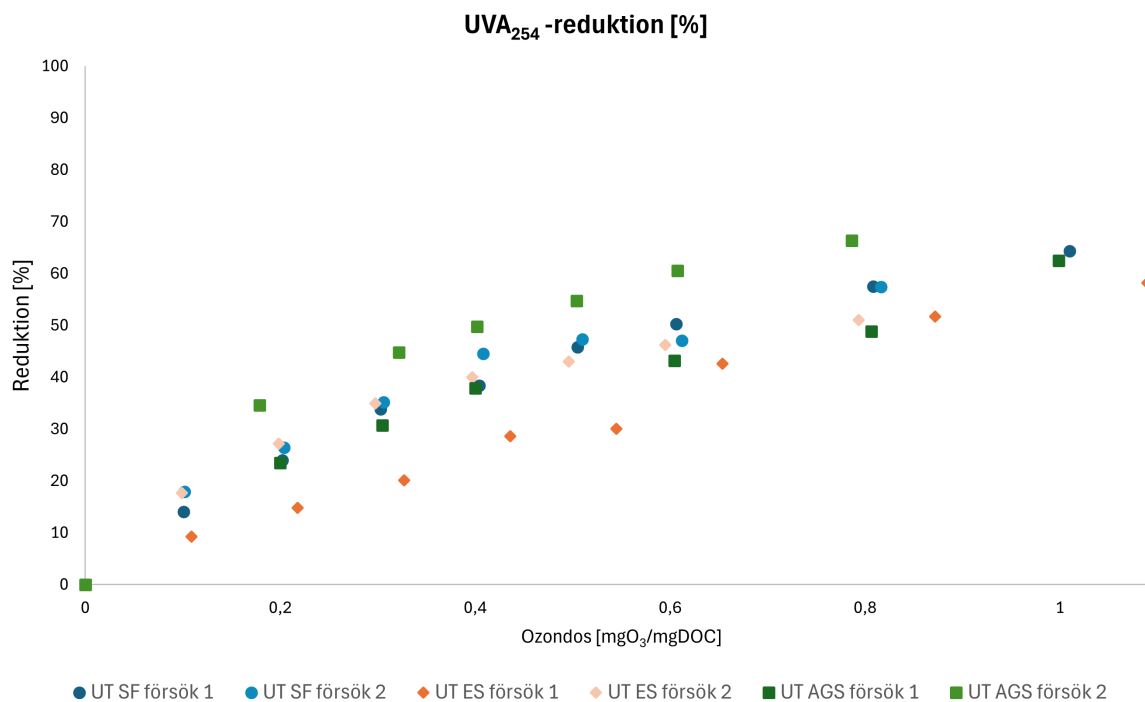


Figur 17: Medelreducering av indikatorsubstanserna mot den nitritkorrigerade ozondosen.

Med den nitritkorrigerade ozondosen är det inte lika stor skillnad i reduktion mellan vattnen för försök ett. För försök två blir det ingen skillnad i reduktion efter nitritkorrigerering. Detta beror på att nitrithalten mellan vattnen inte skiljde lika mycket i försök två som i försök ett.

4.6 UVA_{254} -absorbans som proxyparameter

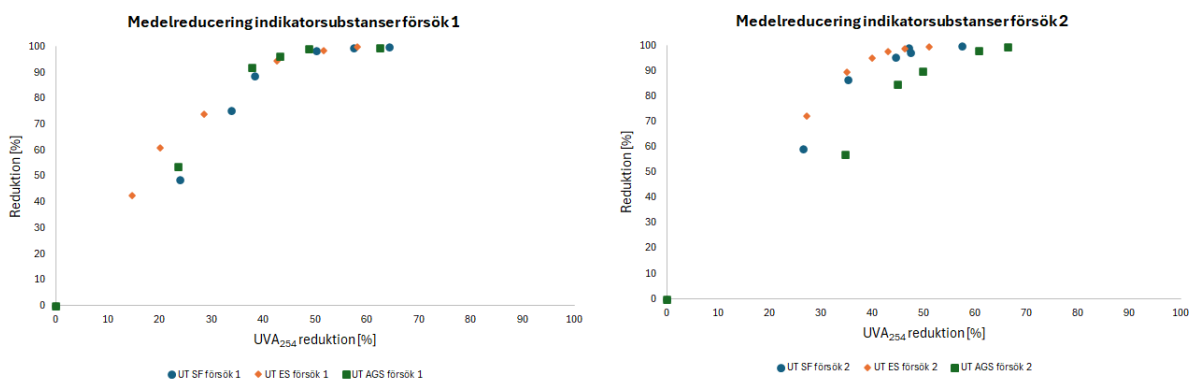
Figur 18 presenterar UVA_{254} -reduktionen för UT SF, UT ES och UT AGS försök ett och två.



Figur 18: UVA₂₅₄-reduktionen mot ozondos.

Alla matriser visade en ökad reduktion av UVA₂₅₄-absorbans med ökad ozondos. Då UVA₂₅₄ absorbansen indikerar mängden dubbelbindningar och aromatiska strukturer visar detta att ämnen som innehåller dessa strukturer minskar, till exempel organiska mikroföroreningar. UT AGS försök två visade en högre reduktion av UVA₂₅₄-absorbans än övriga vatten. UT AGS försök två hade en DOC-halt på 8,92 mg/L medans övriga vatten hade en DOC-halt på cirka 11 mg/L, se Tabell 6. UT ES försök ett hade lägre reduktion av UVA₂₅₄-absorbans än övriga vatten. Detta beror troligtvis på den högre nitrithalten i det här vattnet.

Figur 19 visar medelreduktionen av indikatorsubstanser mot UVA₂₅₄-reduktionen.



Figur 19: Medelreducering av indikatorsubstanser mot reduktionen av UVA₂₅₄.

Reduktionen av organiska mikroföroreningar och reduktionen av UVA₂₅₄-absorbans uppvisar ett

samband. På grund av detta samband kan ozoneringen styras med UVA_{254} som proxyparameter och ozondosen kan normaliseras mot UVA_{254} istället för DOC.

4.7 Vidare arbete

För att få ett mer representativt resultat bör det utföras fler ozoneringsförsök under fler tider på året då bland annat flöden varierar med året. Det bör även göras fler nitritmätningar på verket då nitrit visats vara en faktor som påverkar ozonbehovet mycket. För att få ett mer exakt resultat för vilken dos som krävs för 80% reduktion av organiska mikroföroreningar kan fler doser undersökas, förslagsvis fler doser runt de som ger 80% reduktion.

Vid ozonering bildas bi- och transformationsprodukter vilka kan vara toxiska för akvatiska organismer. Bildningen av dessa produkter har inte undersökts i den här studien men kan vara nyttigt att undersöka före potentiell fullskalig implementering av ozonering. Även efterbehandling av dessa produkter är inte undersökt i den här studien, vilket behöver undersökas innan fullskala

Hur ozoneringen påverkar resten av processen på Ryaverket är inte undersökt. Exempelvis blir det förhöjda syrehalter efter ozoneringen och om detta syre inte hinner konsumeras i efternitritifikationen kan det ha negativa effekter på efterdenitrifikationen och kvävereningen på Ryaverket kan bli sämre.

5 Slutsats

Ozonering har visats vara en effektiv teknik för att avlägsna organiskt material i avloppsvatten. Olika organiska mikroföroreningar reagerar olika med ozon. För de tre analyserade matriser av ozonering på Ryaverket krävdes olika ozondoser för en 80% medelreduktion av indikatorsubstanter i EU:s uppdaterade avloppsdirektiv. För matriser UT SF krävdes en dos på 0,25-0,30 mgO₃/mgDOC, vilket motsvarar 2,8-3,8 mgO₃/L. För placeringen UT ES krävdes en dos på 0,20-0,45 mgO₃/mgDOC, vilket motsvarar 2,5-5,8 mgO₃/L. För placeringen UT AGS, vilket motsvarar en av Ryaverkets framtida processer, krävdes en dos på 0,25-0,30 mgO₃/mgDOC, vilket motsvarar 2,2-3,3 mgO₃/L.

Nitrithalten hade en stor påverkan på ozonbehovet då nitritet konkurrerar med de organiska mikroföroreningarna för reaktion med ozon. En nitrithalt på 0,5 mg/L, vilket uppmättes i en av matriserna, ökade teoretiskt ozonbehovet med 30%. Förutom nitrit var det liten skillnad i organiskt och inorganiskt innehåll mellan matriserna och därför kan skillnaden i nitrit förklara majoriteten av skillnaden i ozonbehov. Under ozonering skedde en bromatbildning. Bromat började bildas vid en dos på 0,4 mgO₃/mgDOC och ökade sedan icke-linjärt mot ozondosen. Vid en dos på 0,8 mgO₃/mgDOC bildades cirka 20 µg/L bromat, vilket inte överskred det schweiziska riktvärdet.

Referenser

- Abbasi, N. A., Shahid, S. U., Majid, M. & Tahir, A. (2022a). *Chapter 1 - Introduction to environmental micropollutants*. Utg. av M. Z. Hashmi, S. Wang & Z. Ahmed. Elsevier, s. 1–12. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90555-8.00010-6>. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323905558000106>.
- Abbasi, N. A., Shahid, S. U., Majid, M. & Tahir, A. (2022b). *Chapter 17 - Ecotoxicological risk assessment of environmental micropollutants*. Utg. av M. Z. Hashmi, S. Wang & Z. Ahmed. *Advances in Pollution Research*. Elsevier, s. 331–337. ISBN: 978-0-323-90555-8. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90555-8.00004-0>. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323905558000040>.
- Ahmad, J., Naeem, S., Ahmad, M., Usman, A. R. & Al-Wabel, M. I. (2019). A critical review on organic micropollutants contamination in wastewater and removal through carbon nanotubes. *Journal of Environmental Management* 246, s. 214–228. ISSN: 0301-4797. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.152>. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479719307807>.
- Benner, J., Salhi, E., Ternes, T. & von Gunten, U. (2008). Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation. *Water Research* 42, s. 3003–3012. ISSN: 0043-1354. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.04.002>.
- Benner, J. & Ternes, T. A. (2009). Ozonation of Metoprolol: Elucidation of Oxidation Pathways and Major Oxidation Products. *Environmental Science & Technology* 43, s. 5472–5480. DOI: <https://doi.org/10.1021/es900280e>.
- Busck, M. (2024). "Biological degradation of 14C-labeled micropollutants and their transformation products in ozonated wastewater". Examensarb. Lund University. DOI: <https://lup.lub.lu.se/luur/download?func=downloadFile&recordId=9161156&fileId=9161196>.
- Ernst, G., Neth, M. & Tumlin, S. (2020). D1909 Läkemedelsrening: Förstudie av alternativ för läkemedelsrening på Ryaverket. <https://www.svensktvatten.se/globalassets/avlopp-och-miljo/reningsverk-och-reningsprocesser/bestallargrupp/19-slutrapporter/gryaab.pdf>.
- Europaparlamentet (2022/0345). EUROPAPARLAMENTETS OCH RÅDETS DIREKTIV om rening av avloppsvatten från tätbebyggelse (omarbetning). PE-CONS 85/24. <https://data.consilium.europa.eu/doc/document/PE-85-2024-INIT/sv/pdf>.
- Falås, P., Juárez, R., Dell, L. A., Fransson, S., Karlsson, S. & Cimbritz, M. (2022). Microbial bromate reduction following ozonation of bromide-rich wastewater in coastal areas. *Science of The Total Environment* 841, s. 156694. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156694>.
- Gryaab AB (2024). *Miljörapport Gryaab, Ryaverket 2023*. (2024:1). <https://www.gryaab.se/publikationer/miljorapport-ryaverket-2023/> [2024-09-16].
- Hoyer, K., Höglind, L., Sjölin, A., Climbritz, M., Falås, P., Juárez Cámara, R., Svahn, O., Kragh Andersen, J. & Berg Olesen, C. (2022). KVARTÄR RENING VID SJÖLUNDA ARV: Ozonering vid höga bromidhalter och regenerering av aktivt kol. <https://www.>

- svensktvatten.se/globalassets/avlopp-och-miljo/reningsverk-och-reningsprocesser/nv-21-006356-kvartar-rening-sjolundaarv_bromatbildning-vid-ozonering-och-regenerering-gak.pdf.
- Huber, M. M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C. S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T. A. & Gunten, U. von (2005). Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study. *Environmental Science & Technology* 39, s. 4290–4299. DOI: <https://doi.org/10.1021/es048396s>.
- Jobling, S., Nolan, M., Tyler, C. R., Brighty, G. & Sumpter, J. P. (1998). Widespread Sexual Disruption in Wild Fish. *Environmental Science & Technology* 32, s. 2498–2506. DOI: <https://doi.org/10.1021/es9710870>.
- Lee, Y., Kovalova, L., McArdell, C. S. & von Gunten, U. (2014). Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent. *Water Research* 64, s. 134–148. ISSN: 0043-1354. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.06.027>.
- Lim, S., Shi, J. L., von Gunten, U. & McCurry, D. L. (2022a). Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review. *Water Research* 213, s. 118053. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118053>. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135422000161>.
- Lim, S., Shi, J. L., von Gunten, U. & McCurry, D. L. (2022b). Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review. *Water Research* 213, s. 118053. ISSN: 0043-1354. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118053>.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S. & Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment* 473-474, s. 619–641. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>.
- McDowell, D. C., Huber, M. M., Wagner, M., Gunten, U. von & Ternes, T. A. (2005). Ozonation of Carbamazepine in Drinking Water: Identification and Kinetic Study of Major Oxidation Products. *Environmental Science & Technology* 39, s. 8014–8022. DOI: <https://doi.org/10.1021/es050043l>.
- Naik, D. & Moorthy, P. (1995). Studies on the transient species formed in the pulse radiolysis of benzotriazole. *Radiation Physics and Chemistry* 46, s. 353–357. ISSN: 0969-806X. DOI: [https://doi.org/10.1016/0969-806X\(94\)00129-8](https://doi.org/10.1016/0969-806X(94)00129-8).
- Nanaboina, V. & Korshin, G. V. (2010). Evolution of Absorbance Spectra of Ozonated Wastewater and Its Relationship with the Degradation of Trace-Level Organic Species. *Environmental Science Technology* 44.16, s. 6130–6137. DOI: <https://doi.org/10.1021/es1005175>.
- Nationelencyklopedin (u.å). *Läkemedel*. <https://www-ne-se.ezproxy.its.uu.se/uppslagsverk/encyklopedi/l%C3%A5ng/l%C3%A4kemedel> [2024-12-12].
- Naturvårdsverket (2017). Avancerad rening av avloppsvatten för avskiljning av läkemedelsrester och andra oönskade ämnen - Behov, teknik och konsekvenser. 6766. <https://www.naturvardsverket.se/publikationer/6700/avancerad-rening-av-avloppsvatten-for-avskiljning-av-lakemedelsrester-och-andra-oonskade-amnen/> [2024-09-16].

- Naturvårdsverket (2024). *Läkemedel i miljön*. <https://www.naturvardsverket.se/amnesomraden/miljofororeningar/organiska-miljogifter/lakemedel-i-miljon/> [2024-09-16].
- Oekotoxzentrum (2015). Environmental Quality Standard (EQS) - Vorschlag des Oekotoxentrums für: Bromat. https://www.ecotoxcentre.ch/media/90565/bromat_dossier_final.pdf.
- Phan, L. T., Schaar, H., Saracevic, E., Krampe, J. & Kreuzinger, N. (2022). Effect of ozonation on the biodegradability of urban wastewater treatment plant effluent. *Science of The Total Environment* 812, s. 152466. ISSN: 0048-9697. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152466>.
- Pronk, M., de Kreuk, M., de Bruin, B., Kamminga, P., Kleerebezem, R. & van Loosdrecht, M. (2015). Full scale performance of the aerobic granular sludge process for sewage treatment. *Water Research* 84, s. 207–217. ISSN: 0043-1354. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.07.011>. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135415301147>.
- Schindler Wildhaber, Y., Mestankova, H., Schärer, M., Schirmer, K., E, S. & von Gunten, U. (2015). Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone. *Water Research* 75, s. 324–335. ISSN: 0043-1354. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.030>. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135415001037>.
- Schröder, H. F. & Meesters, R. J. (2005). Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes—A follow up of degradation products using flow injection–mass spectrometry, liquid chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–multiple stage mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1082, s. 110–119. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.02.070>.
- Singh, R. K., Mishra, S. K., Velramar, B. & Kumar, P. R. (2020). 9 - *Development of biologically-based activated carbon for advanced water and wastewater treatment process*. Utg. av V. C. Pandey & V. Singh. Elsevier, s. 215–225. ISBN: 978-0-12-819025-8. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819025-8.00009-0>. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128190258000090>.
- Stalter, D., Magdeburg, A., Weil, M., Knacker, T. & Oehlmann, J. (2010). Toxication or detoxication? In vivo toxicity assessment of ozonation as advanced wastewater treatment with the rainbow trout. *Water Research* 44, s. 439–448. ISSN: 0043-1354. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.025>.
- Svenskt vatten (2023a). *Avloppsdirektivet*. <https://www.svensktvatten.se/politik-paverkan/europeiskt-paverkansarbete/avloppsdirektivet/> [2024-09-16].
- Svenskt vatten (2023b). *Läkemedel i miljön*. <https://www.svensktvatten.se/vattentjanster/avlopp-och-miljo/kretslopp-och-uppstromsarbete/lakemedel-i-kretsloppet/> [2024-09-16].
- Svenskt vatten (2024). *Avloppsdirektivet antaget av ministerrådet*. <https://www.svensktvatten.se/om-oss/nyheter-och-press/nyheter/avloppsdirektivet-antaget-av-ministerradet/> [2024-11-27].

- Tekle-Röttering, A., Reisz, E., Jewell, K. S., Lutze, H. V., Ternes, T. A., Schmidt, W. & Schmidt, T. C. (2016). Ozonation of pyridine and other N-heterocyclic aromatic compounds: Kinetics, stoichiometry, identification of products and elucidation of pathways. *Water Research* 102, s. 582–593. issn: 0043-1354. doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.06.021>.
- Wang, J. & Chen, H. (2020). Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. *Science of The Total Environment* 704, s. 135249. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135249>. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719352416>.
- Wert, E. C., Rosario-Ortiz, F. L. & Snyder, S. A. (2009). Using Ultraviolet Absorbance and Color To Assess Pharmaceutical Oxidation during Ozonation of Wastewater. *Environmental Science Technology* 43.13, s. 4858–4863. doi: <https://doi.org/10.1021/es803524a>.
- WHO (2005). Bromate in Drinking-water: background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/05.08/78. <https://cdn.who.int/media/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/bromate-background.pdf> [2024-12-11].
- Vo, P. H., Nguyen, T. T., Nguyen, H. T., Baulch, J., Dong, S., Nguyen, C. V., Thai, P. K. & Nguyen, A. V. (2024). PFAS removal from landfill leachate by ozone foam fractionation: System optimization and adsorption quantification. *Water Research* 253, s. 121300. issn: 0043-1354. doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121300>.
- von Gunten, U. (2018). Oxidation Processes in Water Treatment: Are We on Track? *Environmental Science & Technology* 52.9, s. 5062–5075. doi: 10.1021/acs.est.8b00586. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00586>.
- von Sonntag, C. & von Gunten, U. (2012). *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing. isbn: 1843393131, 9781843393139. https://books.google.se/books?id=Om_TKIdEjToC.

6 Bilagor

6.1 Metod

I denna bilaga presenteras de olika volymer vatten från Ryaverket som ozonerades samt de volymer ozonstandardlösning som adderades för vardera ozondos.

Tabell 9: Volym i varje flaska [mL], försök ett.

Dos [mgO₃/mgDOC]	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
UT AGS	130		130	75	130		150	130	150
UT SF	150	150	150	150	150	150	150	150	150
UT ES	150	150	150	150	150	150	150	150	150

Tabell 10: Volym i varje flaska [mL], försök två.

Dos [mgO₃/mgDOC]	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8
AGS	150		120	100	120	100	150	150
UT SF	150	150	150	150	150	150	150	150
UT ES	150	150	150	150	150	150	150	150

Tabell 11: Tillsatt mängd ozonstandardlösning i varje flaska [mL], försök ett.

Dos [mgO₃/mgDOC]	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
AGS	0		3,3	2,9	6,6		11,5	13,3	19
Utgående	0	2,5	4,8	7,2	9,4	12	14,4	19,2	24
Ut från ES	0	2,5	5	7,5	10	12,5	15	20	25

Tabell 12: Tillsatt mängd ozonstandardlösning i varje flaska [mL], försök två.

Dos [mgO₃/mgDOC]	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8
AGS	0		2	3	4,5	4,7	8,5	11
UT SF	0	2	4	6	8	10	12	16
UT ES	0	2	4	6	8	10	12	16

Tabell 13: Volym i varje flaska [mL] för BOD-analyser, försök två.

Dos [mgO₃/mgDOC]	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
UT SF	250	250	250	250	250	250
UT ES	250	250	250	250	250	250
UT ES	150	150	150	150	150	150

Tabell 14: Tillsatt mängd ozonstandardlösning i varje flaska [mL] för BOD-analyser, försök två.

Dos [mgO₃/mgDOC]	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
UT SF	0	6	12	17,5	23,5	29
UT ES	0	6	13	19	25,5	32
UT ES	150	150	150	150	150	150

6.2 Standardparametrar

I denna bilaga presenteras resultaten för bromid, bromat, ammonium, COD, SS, BOD, totalt kväve och totalt fosfor för de båda försöken och samtliga doser.

Tabell 15: Bromidkoncentrationer i mg/L.

Dos [mgO₃/mgDOC]	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
UT SF försök 1	0,19	0,19608	0,21333	0,20824	0,208304	0,1972
UT SF försök 2	0,2	0,20533	0,21067	0,2052	0,18813	
UT ES försök 1	0,19	0,19633	0,20267	0,209	0,204	0,18667
UT ES försök 2	0,18	0,1848	0,17907	0,1836	0,166	
UT AGS försök 1	0,23	0,23584	0,24168	0,23687	0,22046	0,22533
UT AGS försök 2	0,16	0,16267	0,166	0,20077	0,161	

Tabell 16: Bromatkoncentrationer i mg/L.

Dos [mgO₃/mgDOC]	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
UT SF försök 1	0,002	0,00206	0,00299	0,00877	0,01466	0,029
UT SF försök 2	0,002	0,00205	0,00316	0,00799	0,01328	
UT ES försök 1	0,002	0,00207	0,00213	0,00429	0,01009	0,0175
UT ES försök 2	0,002	0,00205	0,00327	0,01004	0,01771	
UT AGS försök 1	0,002	0,00205	0,00515	0,00883	0,01653	0,02817
UT AGS försök 2	0,002	0,00203	0,00259	0,00719	0,01073	

Tabell 17: Ammoniumkoncentrationer i mg/L.

Dos [mgO ₃ /mgDOC]	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
UT SF försök 1	0,78975	0,78943	0,8256	0,82687	0,0224	0,8316	0,86146	0,88435	0,88508
UT SF försök 2	1,412	1,41765	1,40756	1,43	1,44833	1,4432	1,44288	1,43977	
UT ES försök 1	8,958	8,96293	8,94247	8,9775	8,96747	8,97975	9,0154	9,05533	9,09067
UT ES försök 2	10,671	10,6623	10,6897	10,6735	10,685	10,7008	10,7179	10,7159	
UT AGS försök 1									
UT AGS försök 2	0,3		0,2863	0,26162	0,28324	0,28793	0,26839	0,28121	

Tabell 18: COD-koncentrationer i mg/L.

Dos [mgO ₃ /mgDOC]	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
UT SF försök 1	30,2667					
UT SF försök 2	34,6	35,12	44,02	36,38	34,68	29,79
UT ES försök 1	33,7					
UT ES försök 2	43,6	43,83	39,66	39,06	43,97	45,57
UT AGS försök 1	29,8					
UT AGS försök 2	27,5	23,79	21,89	21,24	22,64	

Tabell 19: BOD-koncentrationer för UT SF i mg/L.

Dos [mgO ₃ /mgDOC]	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Försök 1 (Lackarebäck)	7					
Försök 2 (Hach Lange)	6,38	5,92	3,48	4,32	7,53	4,99
Försök 2 (Eurofins)	4	4,1	3,1	4,3	3,3	4,5

Tabell 20: BOD-koncentrationer för UT ES i mg/L.

Dos [mgO ₃ /mgDOC]	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Försök 1 (Lackarebäck)	14					
Försök 2 (Hach Lange)	6,86	6,94	6,39	8,73	9,43	8,14
Försök 2 (Eurofins)	6	8,2	8,4	8,6	6,6	6,7

Tabell 21: Totalt kväve och totalt fosfor i mg/L för UT SF och UT ES.

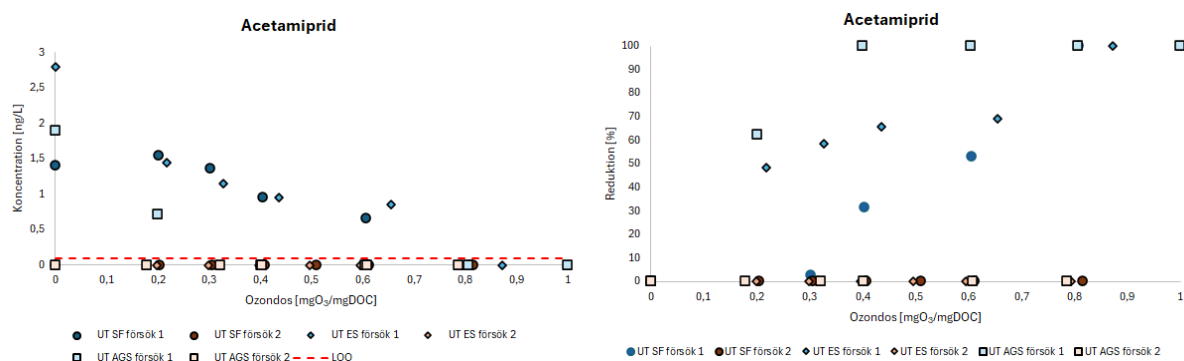
	Totalt kväve [mg/L]	Totalt fosfor [mg/L]
UT SF försök 1	3,61	0,151
UT SF försök 2	3,95	0,22
UT ES försök 1	13,5	0,197
UT ES försök 2	13,5	0,433

6.3 Organiska mikroföroreningar

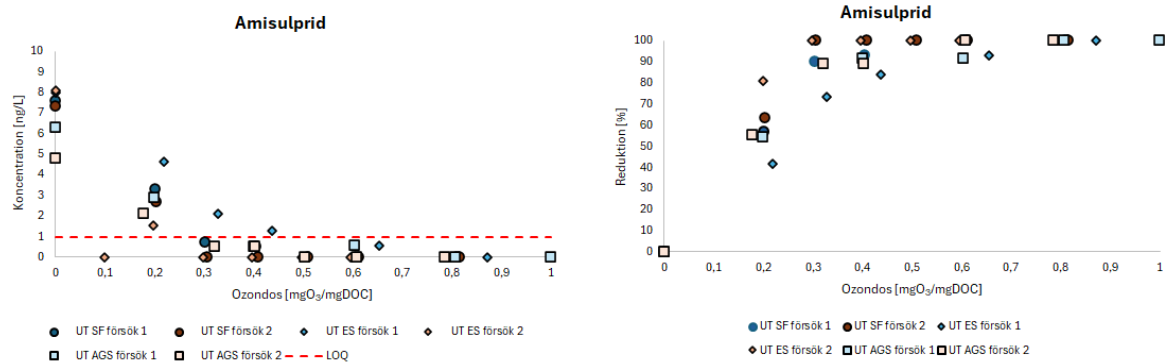
I denna bilaga presenteras koncentrationer mot ozondos och reduktioner mot ozondos för de organiska mikroföroreningar som analyserats och inte presenterats i huvudrapporten samt vilka organiska mikroföroreningar som ingår i de tre scenariona presterade i avsnitt XX.

Tabell 22: De organiska mikroföroreningar som ingår i de tre scenarierna bästa", sämsta och medelför de tre vattenmatriserna och de två försöken.

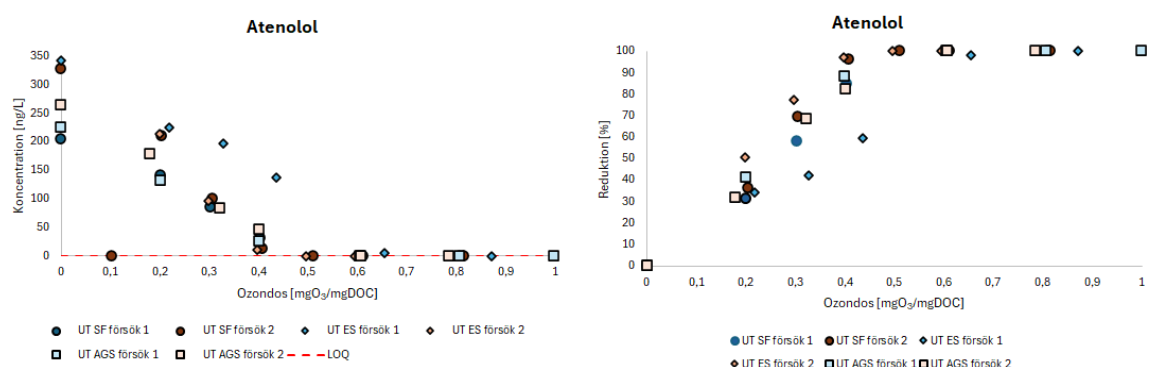
	Bästa scenariot	Medel scenariot	Sämsta scenariot
UT SF försök 1	Benzotriazol, irbesartan, amisulprid, karbamazepin, klaritromycin och diklofenak	Amisulprid, karbamazepin, citalopram, clarithromycin, diklofenak, hydroklortiazid, metoprolol, venlafaxin, benzotriazol och irbesartan.	Citalopram, hydroklortiazid, metoprolol, venlafaxin, benzotriazol och irbesartan.
UT SF försök 2	Benzotriazol, irbesartan, diklofenak, karbamazepin, amisulprid och citalopram.	Amisulprid, karbamazepin, citalopram, clarithromycin, diklofenak, hydroklortiazid, metoprolol, venlafaxin, benzotriazol och irbesartan.	Benzotriazol, irbesartan, klaritromycin, hydroklortiazid, metoprolol och venlafaxin.
UT ES försök 1	Benzotriazol, irbesartan, amisulprid, karbamazepin, klaritromycin och diklofenak.	Amisulprid, karbamazepin, citalopram, clarithromycin, diklofenak, hydroklortiazid, metoprolol, venlafaxin, benzotriazol och irbesartan.	Citalopram, hydroklortiazid, metoprolol, venlafaxin, benzotriazol och irbesartan.
UT ES försök 2	Benzotriazol, irbesartan, diklofenak, karbamazepin, klaritromycin och amisulprid.	Amisulprid, karbamazepin, citalopram, clarithromycin, diklofenak, hydroklortiazid, metoprolol, venlafaxin, benzotriazol och irbesartan.	Benzotriazol, irbesartan, citalopram, hydroklortiazid, metoprolol och venlafaxin.
UT AGS försök 1	Benzotriazol, irbesartan, amisulprid, karbamazepin, klaritromycin och diklofenak.	Amisulprid, karbamazepin, citalopram, clarithromycin, diklofenak, hydroklortiazid, metoprolol, venlafaxin, benzotriazol och irbesartan.	Citalopram, hydroklortiazid, metoprolol, venlafaxin, benzotriazol och irbesartan.
UT AGS försök 2	Benzotriazol, irbesartan, diklofenak, klaritromycin, karbamazepin och citalopram.	Amisulprid, karbamazepin, citalopram, clarithromycin, diklofenak, hydroklortiazid, metoprolol, venlafaxin, benzotriazol och irbesartan.	Benzotriazol, irbesartan, amisulprid, hydrochlorothiazid, metoprolol och venlafaxin.



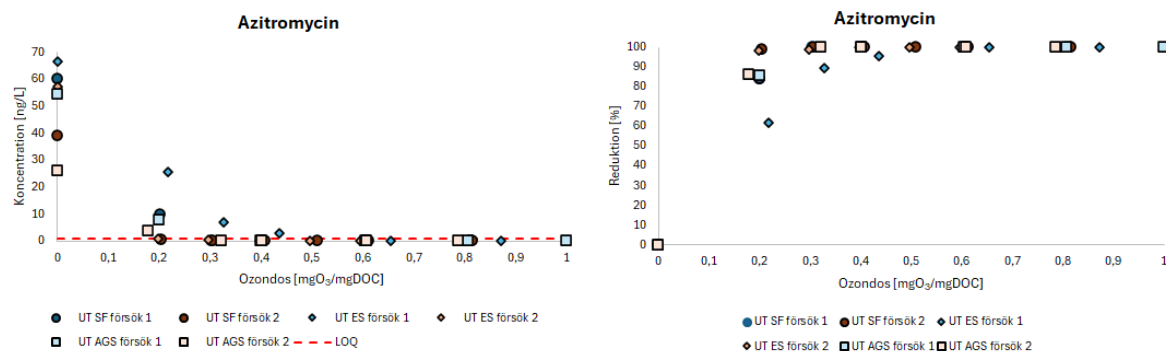
Figur 20: Acetamidrid.



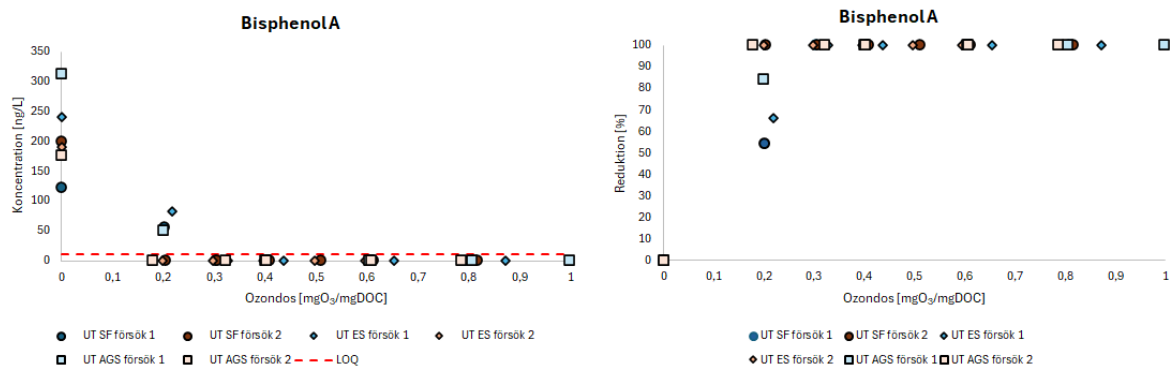
Figur 21: Amisulprid.



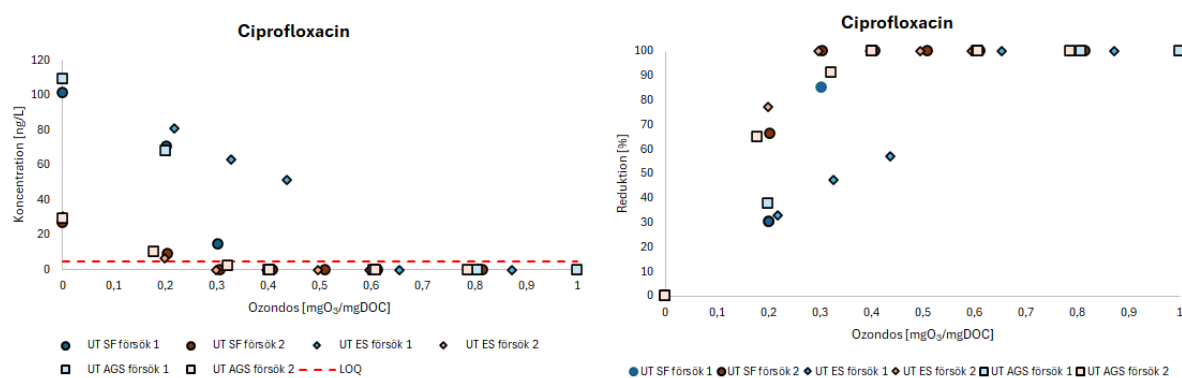
Figur 22: Atenolol.



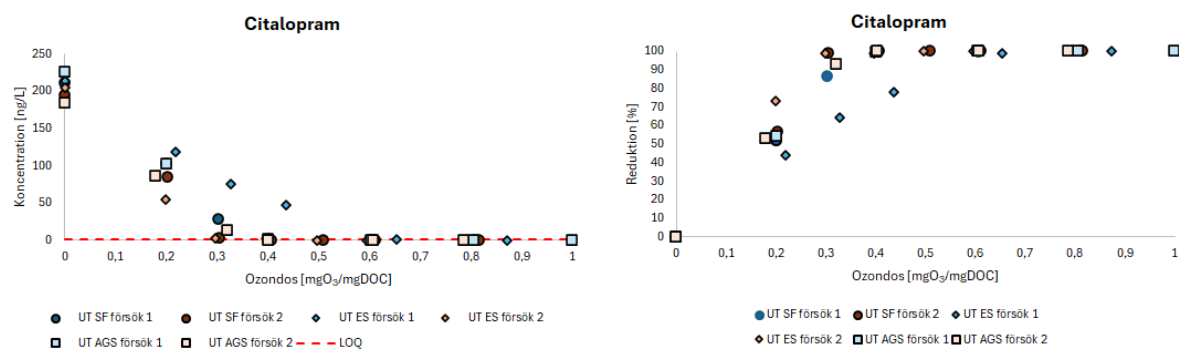
Figur 23: Azitromycin.



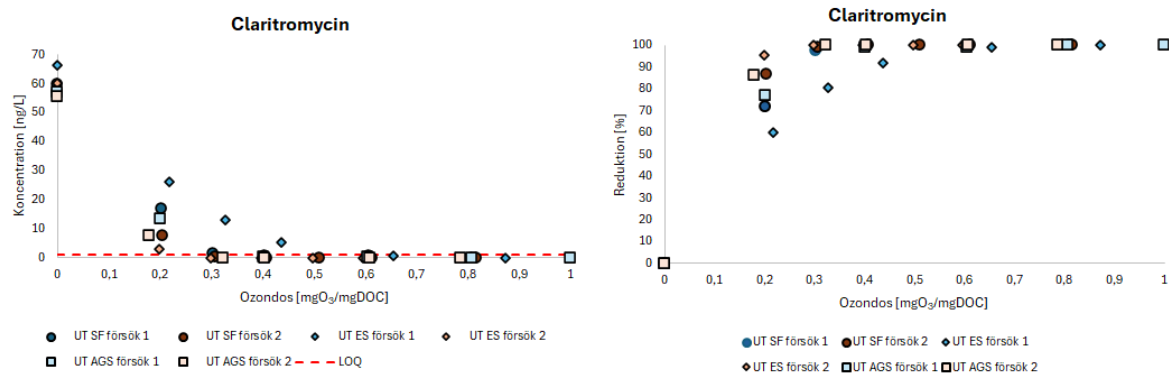
Figur 24: Bisphenol A.



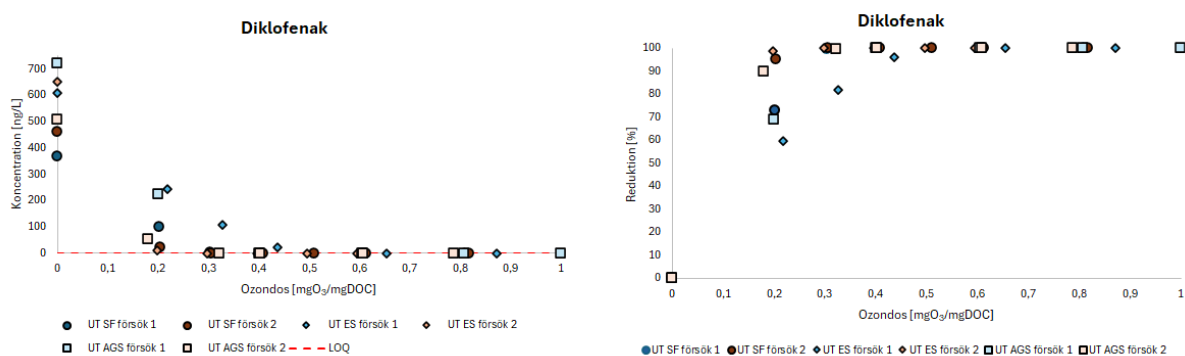
Figur 25: Ciproflaxn.



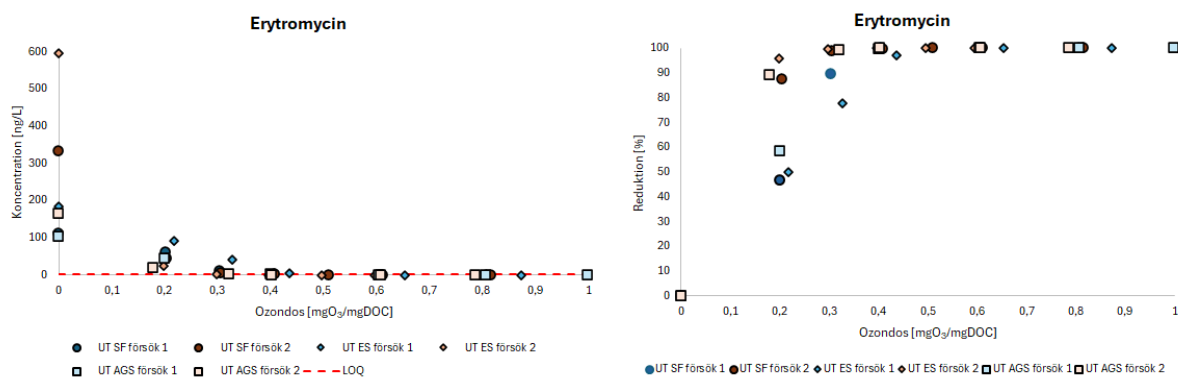
Figur 26: Citalopram.



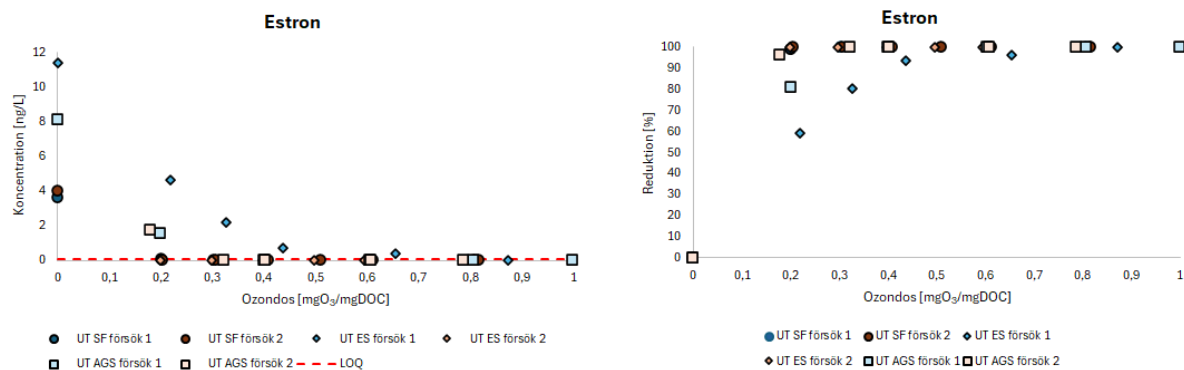
Figur 27: Claritromycin.



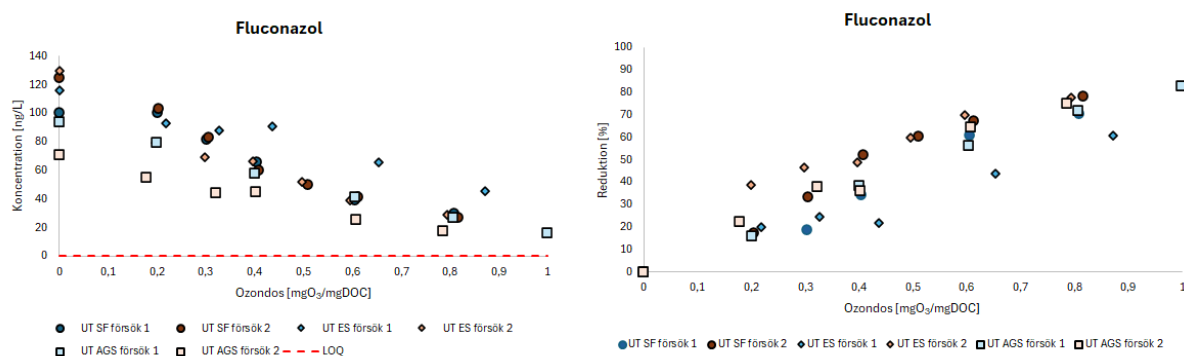
Figur 28: Diklofenak.



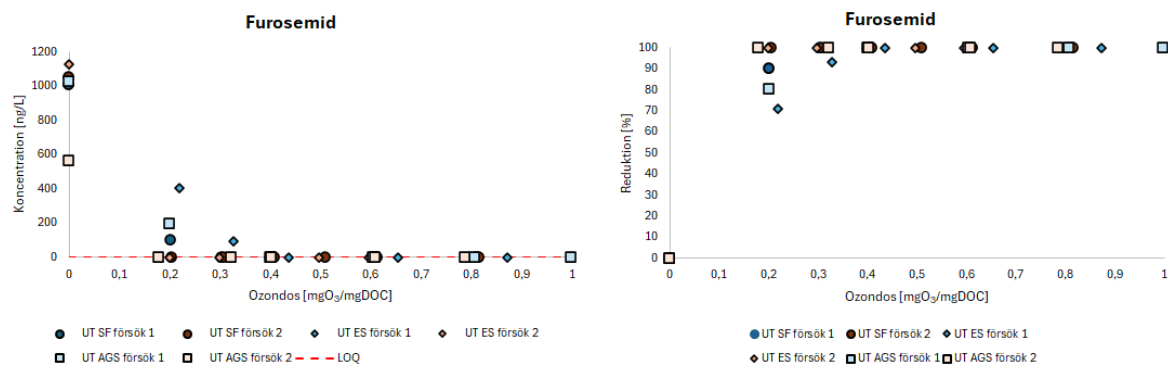
Figur 29: Erytromycin.



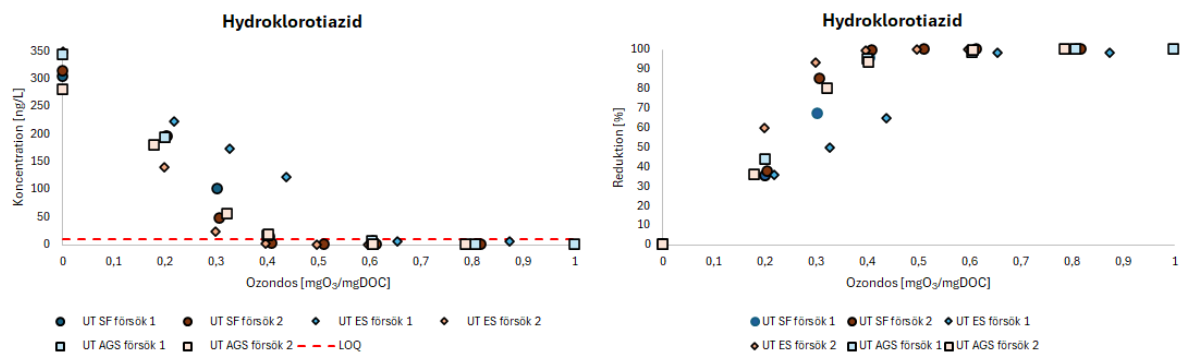
Figur 30: Estron.



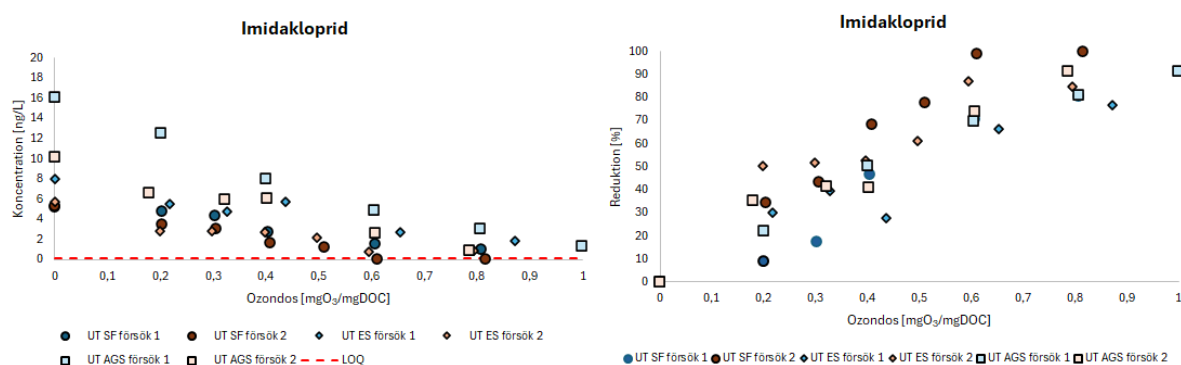
Figur 31: Fluconazol.



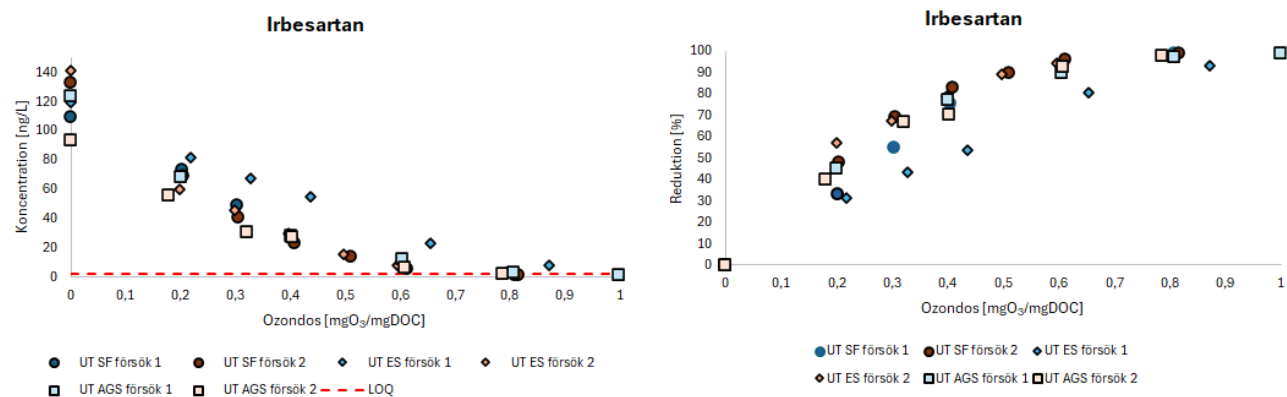
Figur 32: Furosemid.



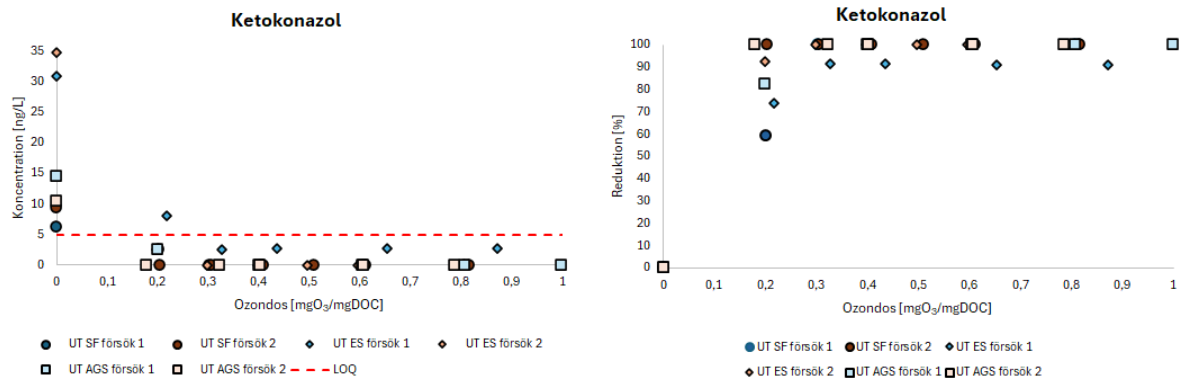
Figur 33: Hydroklorotiazid.



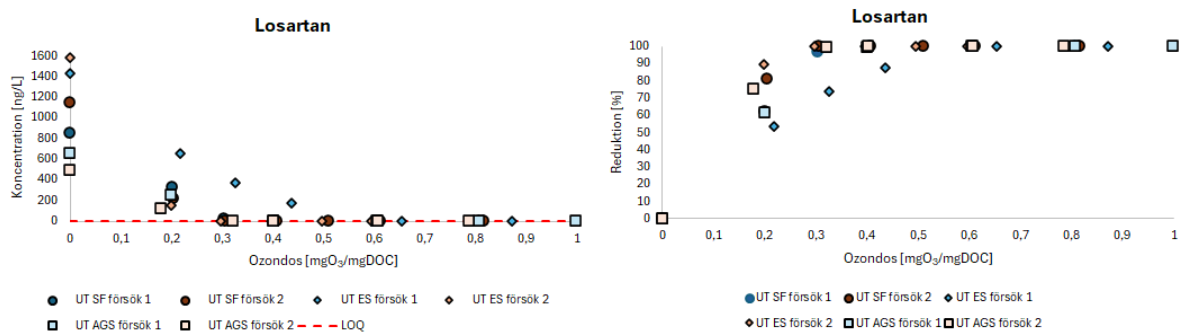
Figur 34: Imidaklopid.



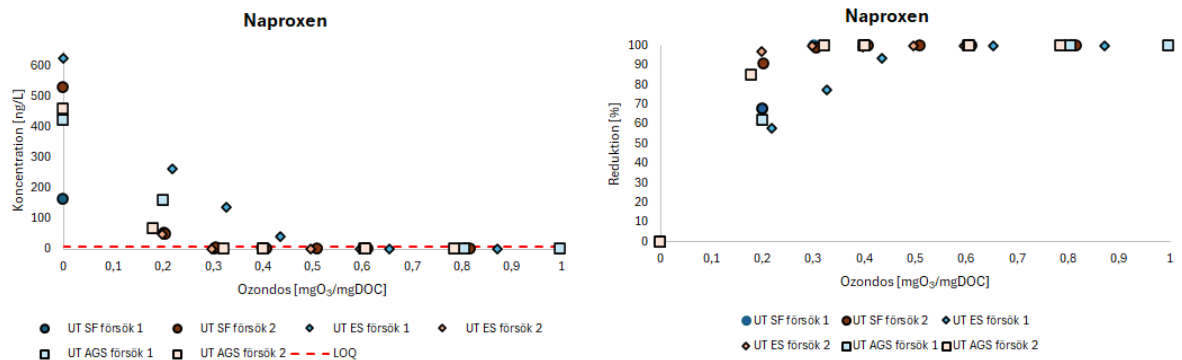
Figur 35: Irbesartan.



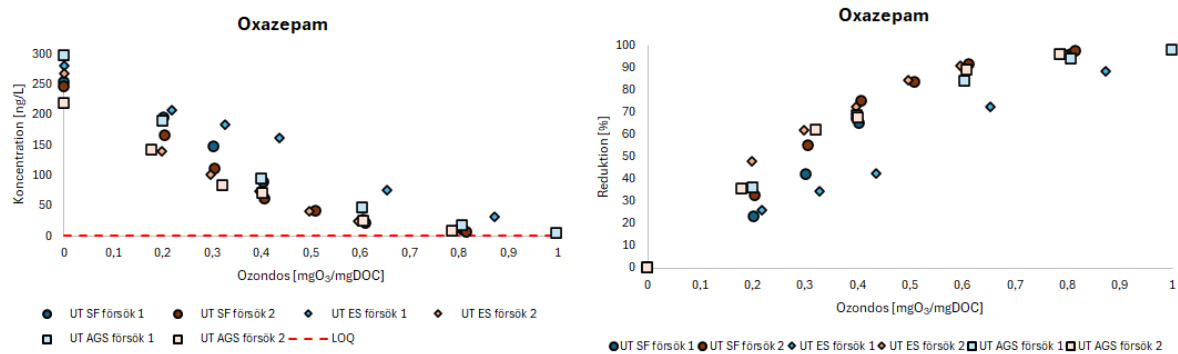
Figur 36: Ketokonazol.



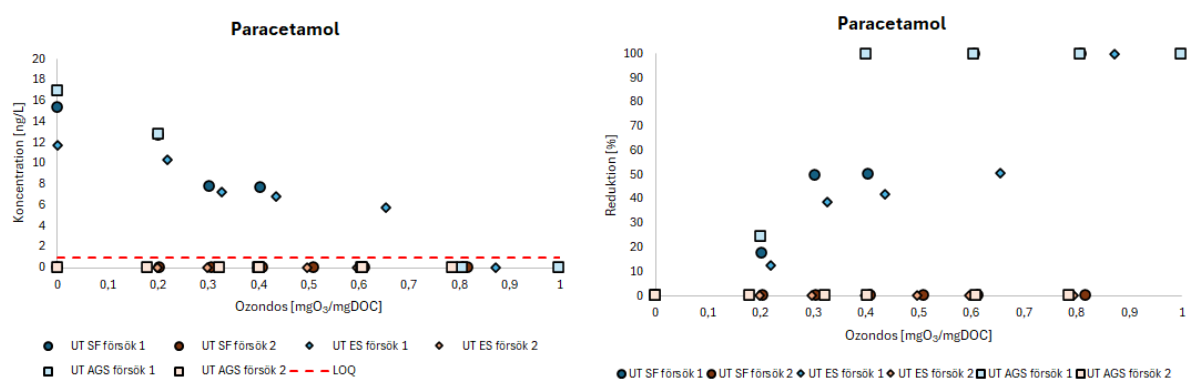
Figur 37: Losartan.



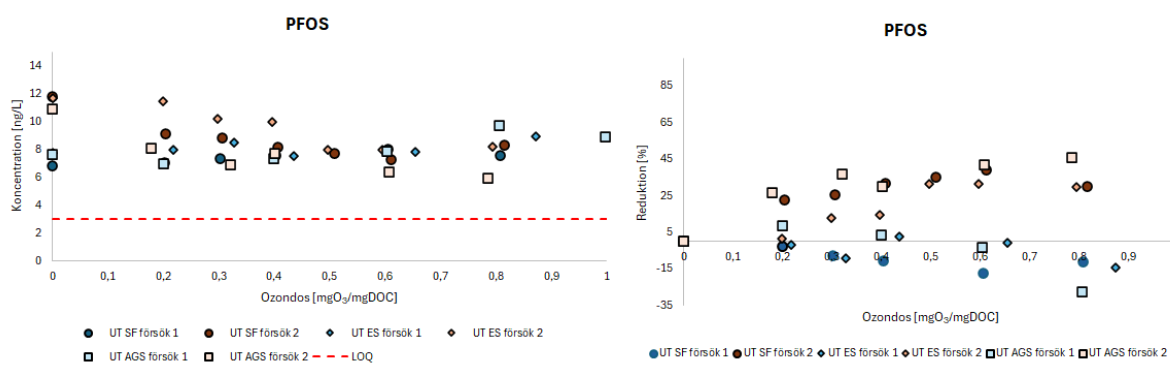
Figur 38: Naproxen.



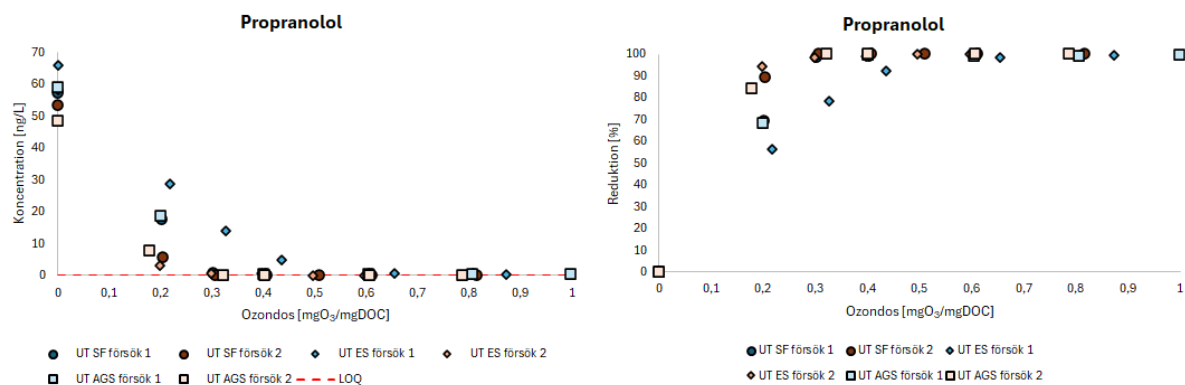
Figur 39: Oxazepam.



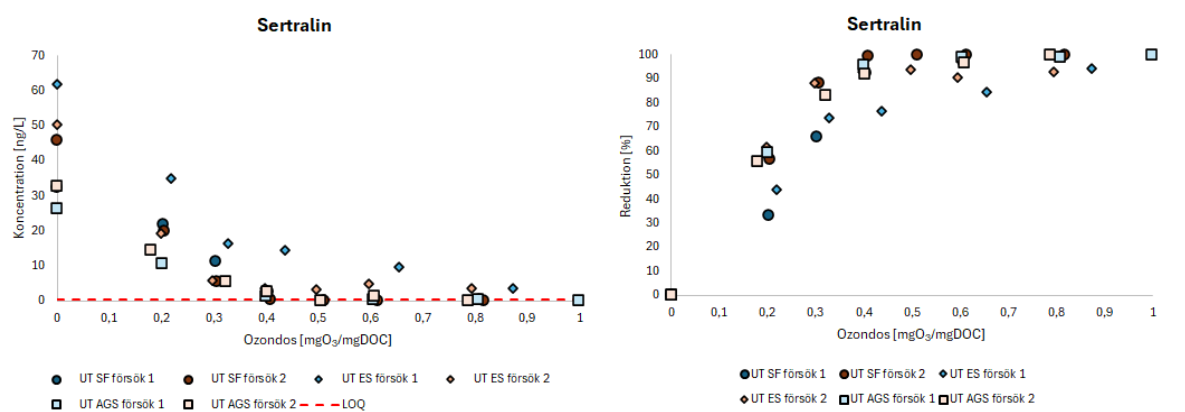
Figur 40: Paracetamol.



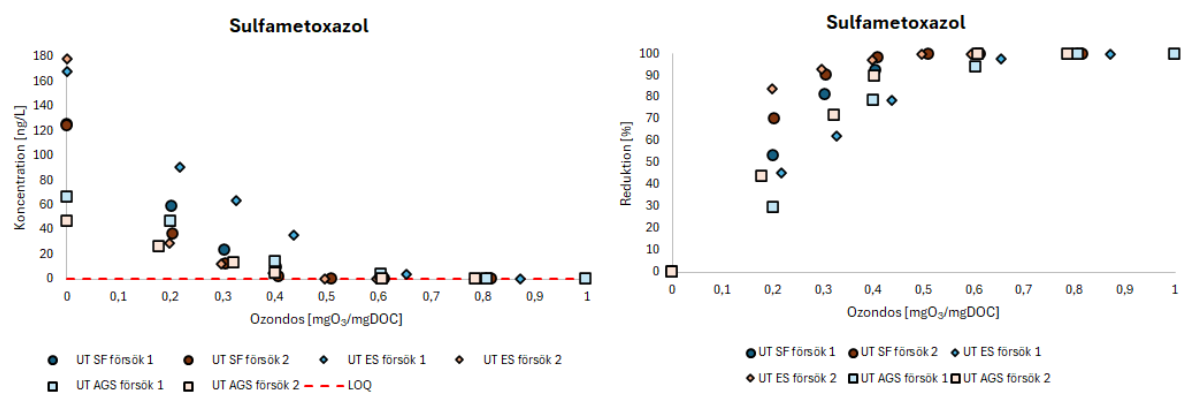
Figur 41: PFOS.



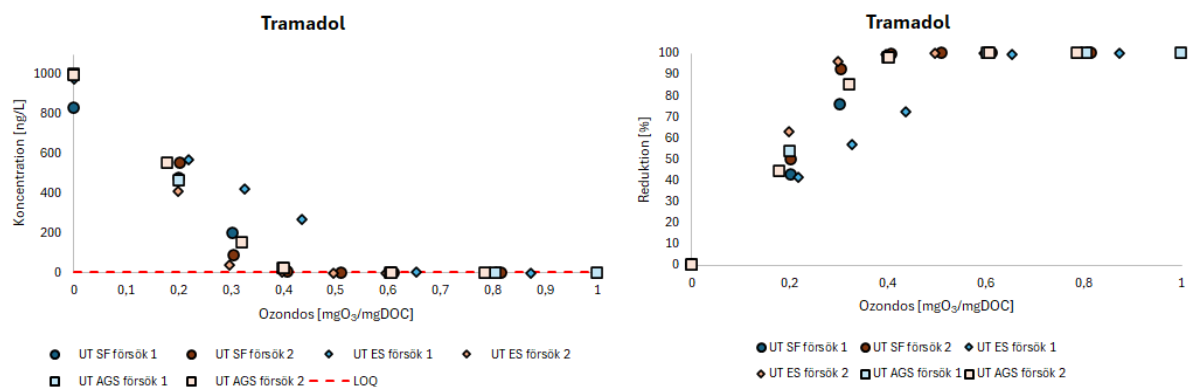
Figur 42: Propranolol.



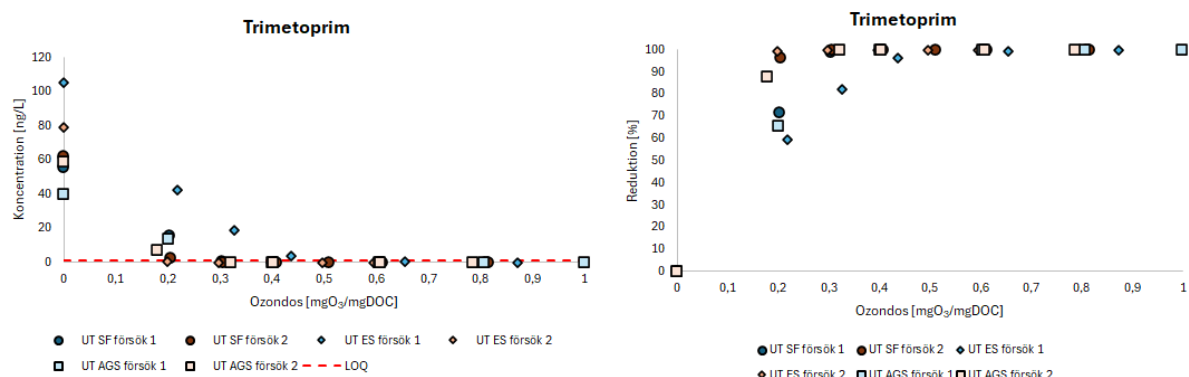
Figur 43: Sertalin.



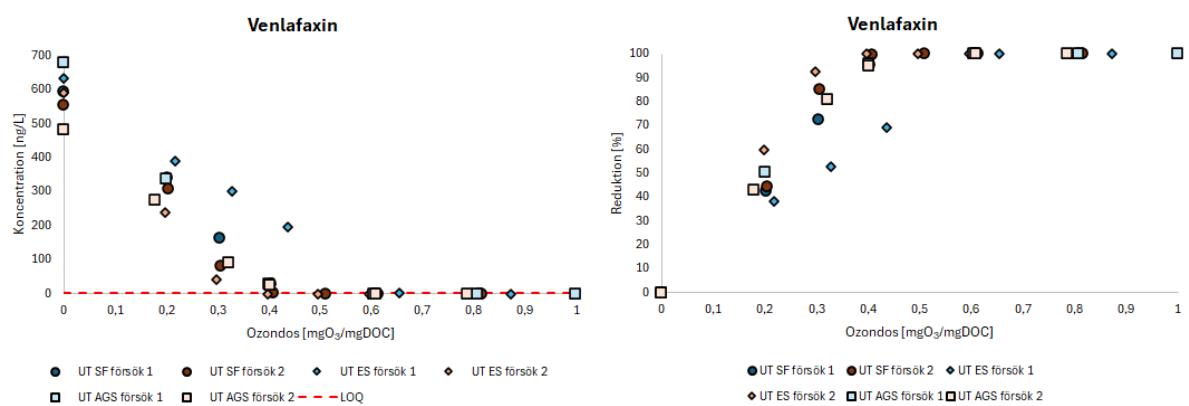
Figur 44: Sulfametoxazol



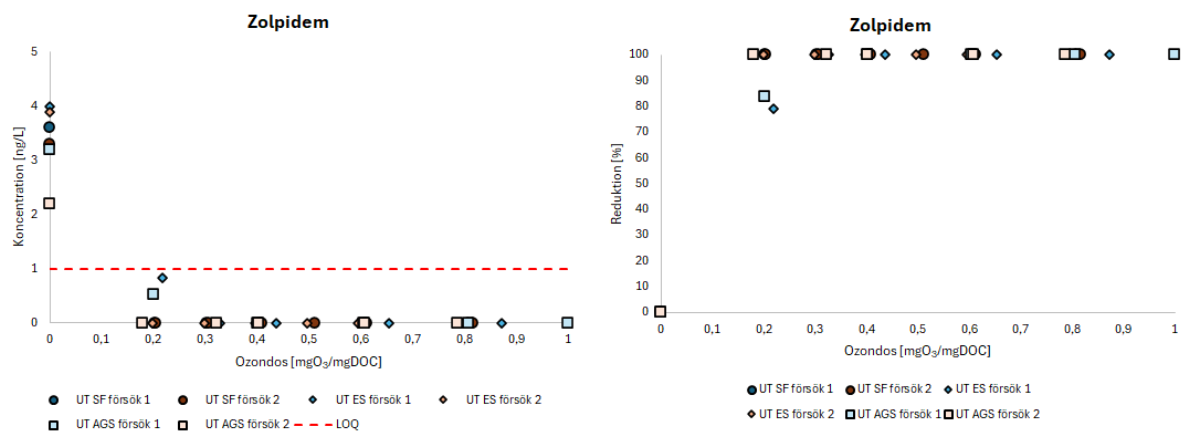
Figur 45: Tramadol.



Figur 46: Trimetoprim.



Figur 47: Venlafaxin



Figur 48: Zolpidem.