

Läkemedel och hormoner i avloppsslam under lagring, kompostering och ammoniakbehandling

Håkan Jönsson, Sahar Dalahmeh & Gunnar Thorsén



Foto: Foto från inläggningen av slamförsöket (H. Jönsson)

Läkemedel och hormoner i avloppsslam under lagring, kompostering och ammoniakbehandling.

Håkan Jönsson hakan.jonsson@slu.se, Sveriges lantbruksuniversitet,
Institutionen för energi och teknik
Sahar Dalahmeh sahar.dalahmeh@slu.se, Sveriges
lantbruksuniversitet, Institutionen för energi och teknik
Gunnar Thorsén gunnar.thorsen@ivl.se, IVL Svenska Miljöinstitutet

Utgivningsort: Uppsala
Utgivningsår: 2020
Serietitel: Energi och teknik
Delnummer i serien: 111

Bibliografisk referens: Håkan Jönsson, Sahar Dalahmeh, Gunnar Thorsén (2020).
*Läkemedel och hormoner i avloppsslam under lagring, kompostering
och ammoniakbehandling.*

Elektronisk publicering: <https://pub.epsilon.slu.se>

Abstract

The aim of this project was to increase knowledge about how the design of the handling chain for the use of sludge on soil, either directly via use of sewage sludge as a fertiliser, or indirectly through use of sewage sludge compost for production of soil, influences the amount of pharmaceuticals and hormones spread to the soil environment.

The main hypothesis of the project was that the better the oxidation conditions in the sludge are, the better will the reduction of antibiotics, other pharmaceuticals and hormones be. The project studied the reduction of 12 antibiotics, 30 other drugs and 3 hormones in 6 sludge treatments, with initially different proportions of air-filled pores and thus different oxidation conditions. The six sludge treatments were, in order from large initial proportion of air-filled pores to small:

MesPKom, sludge compost consisting of mesophilically digested porous sludge and crushed garden waste;

MesPÖpp, mesophilically digested porous sludge stored in an open windrow;

TermÖpp, thermophilically digested sludge stored in an open windrow;

MesKTäck, mesophilically digested compact sludge, stored in a windrow covered by silage plastic;

MesKÖpp, mesophilically digested compact sludge stored in open windrow; and

MesKTäckAm, mesophilically digested sludge treated with ammonia by addition of urea, stored in windrow covered by silage plastic.

In addition, the reduction was also studied in five layers at various depth below the surface of MesPÖpp.

The air-filled pores initially found in the studied sludges disappeared within six months, except in the sludge compost MesPKom and in the upper 40 centimeters off the sludge windrows. The rest of the sludge in the different treatments was anaerobic.

The main project hypothesis was supported. The reductions of antibiotics, other drugs and hormones were by far the best in the sludge with the best oxidation conditions, the compost treatment, and good in the upper, aerobic, layers of the studied sludge windrow. The differences in the reduction of antibiotics, other drugs and hormones between other sludge treatments, all mainly anaerobic, could not be explained in this project, except for the reduction of the natural hormone estradiol, the reduction of which was inhibited if the sludge was thermophilically digested or ammonia treated by the addition of urea.

During the one year long experiment, the reduction of the antibiotics analysed was large (> 90%), as well as of hormones (> 75%) regardless of whether the treatment was aerobic or anaerobic, although both antibiotics and hormones were best reduced in the aerobic treatments. The other pharmaceuticals were only significantly reduced in the aerobic treatments. The reduction was moderate (> 50%) in the upper aerobic layer of sludge and very large (95%) in the aerobic, thermophilic, large-scale sludge compost. In the anaerobic treatments, the reduction of other pharmaceuticals was on average low or non-existent. It varied between -33%, i.e. an increase of one-third, and a decrease of 34% during the experimental year.

In a connected project, the reduction of PFAS, phthalates and organophosphate esters was compared between sludge stored in an open windrow for one year (MesPÖpp) and sludge composted with crushed garden waste (MesPKom) for half a year. The results showed significantly lower concentrations of PFAS, phthalates and organophosphate esters after half a year of composting than after one year of storage.

Sammanfattning

Syftet med detta projekt var att öka kunskapen om hur utformningen av hanteringskedjan för återföring av slam till mark påverkar hur mycket läkemedel och hormoner som förs till marken vid spridning, antingen direkt via slamgödsling på åkermark, eller indirekt via tillverkning av anläggningsjord innehållande slamkompost.

Projektets huvudhypotes var att ju bättre oxidationsförhållandena i slammet är ju bättre blir reduktionen av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner. I projektet studerades reduktionen av 12 antibiotika, 30 övriga läkemedel och 3 hormoner i 6 försöksled med initialt olika andel luftfyllda porer, och därmed olika förutsättningar för oxidation. De sex försöksleden, i ordning från stor initial andel luftfyllda porer till liten, var:

MesPKom, slamkompost med mesofilt rötat poröst slam och krossat trädgårdsavfall;

MesPÖpp, mesofilt rötat poröst slam som lagrades i öppen sträng;

TermÖpp, termofilt rötat slam som lagrades i öppen sträng;

MesKTäck, mesofilt rötat kompakt slam som lagrades i sträng täckt med ensilageplast;

MesKÖpp, mesofilt rötat kompakt slam som lagrades i öppen sträng; och

MesKTäckAm, mesofilt rötat via ureatillsats ammoniakbehandlat slam som lagrades i sträng täckt med ensilageplast.

Dessutom studerades reduktionen i fem skikt olika djupt under ytan i MesPÖpp.

De luftfyllda porer som fanns i de studerade slammen vid start av försöket försvann inom ett halvt år utom i slamkomposten MesPKom och de övre 40 centimetrarna på slamsträngarna. Resten av slammet i de olika försöksleden var anaerobt.

Huvudhypotesen visade sig stämma. Reduktionen av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner var överlägset bäst i ledet med bäst oxidationsförhållanden, kompostledet, och bra till mycket bra i de övre, aeroba, skikten i djupstudien. Skillnaderna i reduktion av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner mellan övriga försöksled, alla huvudsakligen anaeroba, kunde ej förklaras i detta projekt, förutom reduktionen av det naturliga hormonet östradiol vars reduktion hämmades om slammet rötats termofilt eller ammoniakbehandlats genom tillsats av urea.

Under försöksåret blev reduktionen av antibiotika stor (>90 %), liksom av hormoner (>75%) oavsett om behandlingen var aerob eller anaerob. Reduktionen av såväl antibiotika som hormoner var bäst i de aeroba behandlingarna. Reduktionen av övriga läkemedel var måttligt (>50 %) i de övre aeroba skiktet på slamsträngen och mycket stor (95 %) i den aeroba, varma, storskaliga slamkomposten. I de anaeroba behandlingarna var reduktionen av övriga läkemedel i genomsnitt låg eller obefintlig. Den varierade mellan -33 %, alltså en ökning med en tredjedel, och en minskning med 34 % under försöksåret.

I ett kopplat projekt jämfördes reduktionen av PFAS, ftalater och organofosfatestrar mellan slam som lagrades i öppen sträng i ett år (MesPÖpp) och slam som komposterades med krossat trädgårdsavfall (MesPKom) i ett halvt år. Resultaten visade på betydligt lägre halter av PFAS, ftalater och organofosfatestrar efter ett halvt års kompostering än efter ett års lagring i sträng.

Innehållsförteckning

Abstract	2
Sammanfattning	3
Innehållsförteckning	4
Förord	6
Bakgrund	7
Syfte och specifika mål	8
Material och metoder	9
Försöksdesign	9
Försöksstart	10
MesPKom – mesofilt rötat komposterat slam	11
MesKTäckAm – ammoniakbehandlat slam genom tillsats av urea	11
Mätning av slamtemperatur och väder	12
Provtagning	13
Analys av fysikaliska och oorganiska kemiska parametrar	14
Försöksledens densitet och porositet	14
Nedbrytning av organiskt material i kompost och rötning	16
Analys av läkemedel, konjugat, antibiotika och hormoner	16
Provberedning	16
Extraktion av antibiotika	17
Extraktion av övriga läkemedel	17
Extraktion av hormoner	17
Analys av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner	18
Återvinningsexperiment	18
Dekonjugering av glukoronidkonjugat	18
Resultat	19
Jämförelse av torr vikt från frystorkning med TS bestämd i ugn	19
Effekt av dekonjugering på läkemedel och hormoner	19
Slammet - fysikaliska och oorganiska parametrar vid start	19
Slammet – halter av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner vid start	21
Väder - temperatur och nederbörd	22
Temperaturen i försöksled MesPKom	23
Temperaturen i försöksleden utom MesPKom	25
MesPKom – utveckling av fysikaliska och oorganiska parametrar	26
Utveckling av fysikaliska och oorganiska parametrar alla led	29
Utveckling av fysikaliska och oorganiska parametrar i djupstudien	33
Utveckling av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner i MesPKom	35
Utveckling av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner i samtliga försöksled	38
Diskussion	40
Kompostering av slam jämfört med öppen lagring av slam	40
Betydelsen av andelen luftfyllda porer	42
Betydelsen av djup - ventilationen av de luftfyllda porerna	45
Betydelsen av att täcka slammet med en plastfolie	47
Inverkan av att ammoniakbehandla slammet	49
Betydelsen av om rötningen har varit mesofil eller termofil	51

Reduktion av PFAS, ftalater och fosforföreningar	53
Övergripande tolkning och diskussion	55
Kompostering – MesPKom	55
Djupstudien	55
Reduktion under aeroba förhållanden	55
Porositet	55
Antibiotika	56
Övriga läkemedel	56
Hormoner	57
Vidare forskning och resultatens betydelse för vad som händer i marken efter spridning	57
Slutsatser	58
Referenser	59
Bilaga 1. Utveckling av halter av läkemedel och hormoner vid dekonjugering	60
Bilaga 2. Utveckling av halter av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner i MesPKom	61
Bilaga 3. Halter av antibiotika och övriga läkemedel i behandlingarna utom MesPKom	62
Utvecklingen av halten antibiotika i alla försöksled utom MesPKom	62
Utveckling av halter av övriga läkemedel i alla försöksled utom MesPKom	63
Bilaga 4. Massbalansen för antibiotika, övriga läkemedel och hormoner	65

Förord

Detta projekt initierades av ämnesgruppen Uppströmsarbete och hållbara kretslopp inom VA-kluster Mälardalen. Projektet formulerades av Håkan Jönsson och Sahar Dalahmeh vid SLU tillsammans med Katarina Hansson, Ann-Sofie Allard och Gunnar Thorsén vid IVL och med konstruktiva förbättringsförslag från projektets referensgrupp bestående av:

Maria Adefjord, Eric Cato & Jesper Olsson, Uppsala Vatten och Avfall; Cecilia Bertholds, Käppalaförbundet; Anna Bogren, Eskilstuna Strängnäs Energi och Miljö; Louise Boiesen & Malin Cidh, Enköpings kommun; Ivelina Dimitrova, VA SYD; Håkan Forsberg, Mälarenergi; Helena Hasselquist, Örebro kommun; Ann Mattsson & Susanne Tumlin, Gryaab; Cajsa Wahlberg & Katja Närhi, Stockholm Vatten och Avfall; samt Birgitta Arnesdotter, Kalmar Vatten AB, som kom in efter projektstart, i samband med att själva slamförsöket skulle starta.

Det stora lagrings- och efterbehandlingsförsöket med slam utfördes på Uppsala Vatten och Avfalls avfallsanläggning Hovgården. Uppsala Vatten och Avfall bidrog med praktiskt stöd under försöket, erfarenhet och praktiskt arbete med upplägg av slammet, täckning av vissa försöksled, vändningar av kompostledet och bortskaffande av slammet efter försöket. De bidrog också med infrastruktur i form av försöksplats med elförsörjning och näraliggande väderstation, lastmaskin med skicklig förare, ensilagefolie för täckning av vissa försöksled och krossat trädgårdsavfall för ledet med slamkompostering, m.m..

Håkan Jönsson har, tillsammans med projektgruppen med representanter från SLU, IVL och Uppsala Vatten och Avfall, planerat och lett projektet. Sahar Dalahmeh har designat och ansvarat för provtagningen samt utfört den tillsammans med Sven Smårs, SLU, och med hjälp från Uppsala Vatten och Avfall. Sahar har berett proverna (blandat, separerat flis etc.) och utfört analyserna av densitet, torrs substans, aska, VS och porositet. Gunnar Thorsén har ansvarat för provberedning, extraktion och analys av läkemedel och hormoner samt för dekonjugering av glukuronidkonjugat i IVL:s laboratorium. Analyserna av fosfor och olika kvävefraktioner har utförts av ALS Scandinavia AB.

Rapporten har skrivits av Håkan Jönsson utifrån underlag från Sahar Dalahmeh och Gunnar Thorsén i form av text, tabeller och figurer. De har båda bidragit med revideringar av rapporten. Gunnar Thorsén har levererat halter av läkemedel i relation till TS både i figur och tabellform. Sahar Dalahmeh har statistiskt bearbetat all data (läkemedel, hormoner, fysiska och kemiska parametrar samt temperatur), gjort massbalanser och beräknat nedbrytning samt presenterat resultaten i tabeller och diagram.

Projektet har finansierats av Svenskt Vatten Utveckling SLU:s del av bidraget till VA-kluster Mälardalen, av finansiella bidrag från organisationerna i referensgruppen (Uppsala Vatten och Avfall, Käppalaförbundet, Eskilstuna Strängnäs Energi och Miljö, VA SYD, Mälarenergi, Gryaab, Stockholm Vatten och Avfall, samt Enköpings och Örebro kommuner), Stiftelsen IVL samt in-kind bidrag från de utförande organisationerna SLU, IVL och Uppsala Vatten och Avfall. Dessutom bidrog Mälarenergi, Stockholm Vatten och Avfall och Kalmar Vatten AB med stora mängder slam inklusive transport till försöksplatsen, samt information om hur slammet producerats.

Författarna tackar härmed alla varmt för deras bidrag till projektets genomförande.

Håkan Jönsson, Sahar Dalahmeh, Gunnar Thorsén

Bakgrund

Andelen läkemedel som hamnar i avloppsslammet av den totala mängden inkommande med avloppsvattnet är liten. I studier av massbalanserna av läkemedel över två reningsverk, Henriksdalsverket i Stockholm och Kungsängsverket i Västerås, återfanns i det rötade och avvattnade slammets mindre än en procent av totala mängden inkommande läkemedel, medan 46 respektive 54 % lämnade reningsverket med utgående vatten (Wahlberg m.fl., 2010; Olsson m.fl., 2016). För vissa läkemedel är det dock en betydande andel som hamnar i det avvattnade slammets. I studien av flödena i Henriksdals reningsverk återfanns 50 % eller mer av den inkommande mängden läkemedel i slammets för 12 av de 70 läkemedel för vilka massbalansen kunde beräknas (Wahlberg m.fl., 2010). I studien av Kungsängsverket i Västerås återfanns mer än 10 % av inkommande läkemedelsmängd i slammets för tre av de 23 studerade läkemedlen.

Totalflödet av de mätta läkemedlen i det mesofilt rötade och avvattnade slammets var endast 40-50 % av flödet i våtslammets in till reaktorn (Olsson m.fl., 2016). Detta stämmer väl med att 12 av totalt 23 läkemedelsämnen reducerades i mesofil våtrötning i en studie av olika slambehandlingstekniker av Malmberg m.fl. (2014). Malmberg m.fl. (2014) undersökte även avancerad oxidationsprocess (AOP) och denna reducerade lika många läkemedelsämnen, 12 st, som mesofil rötning. De ämnen som reducerades i oxidationsprocessen AOP, den enda slambehandlingssprocess med syretillgång som undersöktes, var i stor utsträckning komplementär med reduktionen i mesofil rötning, varför en kombination av mesofil rötning med en oxidationsprocess borde vara intressant för att få god nedbrytning av de allra flest läkemedlen.

Att en oxidativ process kan reducera en stor del av läkemedlen i rötat och avvattnat slam har också visats i mätningar av reduktionen av läkemedel vid kompostering av avloppsslam med trädgårdsavfall och halm i fullskala (Ottosen & Pettersen, 2016). För tre redovisade antiinflammatoriska och antibakteriella substanser varierade reduktion från liten till stor (ibuprofen 35 %, diklofenak 52 %, tetracyclin 86 %), medan förändringen för östrogen och progesteron var försumbar (+1,6 % respektive +2,2 %). Den uppmätta reduktionen av substanser för personlig hygien (personal care products, PCP) och för mjukgörare var god för många ämnen, men låg för vissa (triklosan 72 %, metyliserad triklosan 44 %, galaxolide 75 %, DEHP 52 % och tonalide 19 %). Butkovskiy m.fl. (2016) uppmätte genomgående högre reduktioner vid kompostering i 5-liters reaktorer under 92 dagar av slam från en UASB-reaktor som behandlat klosettvattnet. De redovisade reduktionerna var från 88 % för karbamazepin till 99,8 % för östrogen. Eventuella metaboliter analyserades inte.

Att kompostering är en effektiv process för att reducera läkemedel i avloppsslam bekräftas även av Vasskog m.fl. (2009), som mätte reduktionen av fem SSRI (Selective Serotonin Reuptake Inhibitors) under 19 dagars kompostering av en slam-bark-trädgårdsavfallskompost i 2 liters Dewar-kärl. Totalmängden av SSRI-substanserna minskade med ca 40 %, och nästan hela denna minskning skedde under de första 10 dagarna. De analyserade även ett antal metaboliter, och även om flera av dessa ökade statistiskt signifikant koncentration under komposteringen så var deras koncentrationer ungefär en tiopotens lägre än den för modersubstanserna (Vasskog m.fl., 2009).

Cidh (2014) uppmätte efter 61 dagars fullskalekompostering av slam och djupströgödsel reduktioner mellan 4 och 96 % för 28 läkemedels-substanser, medan 7 läkemedels-substanser ökade med mellan 3 och 193 % på massbasis. I ett jämförelseled där bara slam lagrades reducerades 18 substanser med mellan 5 och 85 % medan 21 substanser ökade med mellan 4 och 283 % (Cidh, 2014).

För att uppfylla REVAQ:s hygieniseringskrav ska slammet lagras i minst 6 månader eller uppfylla någon av de metoder, t.ex. termofil rötning, som anges i Naturvårdsverkets rapport 6580 "Hållbar återföring av fosfor" (NV, 2013). Eftersom spridningsperioden för slam är begränsad till 4-5 månader i Mälardalen, medan slammet produceras under hela året, blir lagringstiden ofta 6-15 månader. Under lagringen torkar och oxiderar slammet utifrån och inåt, vilket visas bl.a. av att ammoniumkvävet oxideras till nitrat och slammet får en ljusare färgton, troligen för att mycket av metallsulfiderna oxideras. Hur mycket oxidationen under lagringen påverkar läkemedelssubstanserna har, vad vi vet, tidigare inte studerats. Däremot mätte Österås m.fl. (2015) halterna i ett (1) avloppsslam före och efter ett års täckt (plastduk) lagring i fält. De uppskattade ändringarna i koncentrationerna för 27 organiska föroreningar. Av dessa sjönk koncentrationerna av 20 ämnen med i genomsnitt 50 % (värdet mellan 3 och 95 %), medan koncentrationerna av 7 ämnen ökade med mellan 10 och 193 %. De ämnen som det uppmättes över 100 % ökning för var samtliga BDE-ämnen (bromerade flamskyddsmedel). Möjliga orsaker som gavs till koncentrationsökningen för dessa ämnen var variationer på grund av provtagning och analys, koncentration på grund av organisk nedbrytning och nybildning under lagringen.

Många föroreningar som identifieras i svenskt avloppsslam finns med på olika bevakningslistor inklusive Water Framework Directive, WFD. Även Kemikalieinspektionens databas PRIO innehåller ämnen som ett Revaq certifierat reningsverk behöver bevaka. Dessa ämnens relevans och prioritet har undersökts inom SVU projektet "Identifiering av fokusämnen för slam - organiska mikroföroreningar". Hörsing m.fl. (2014) identifierade totalt 542 relevanta mikroföroreningar uppdelat på 32 grupper. Törneman m.fl (2014) tog fram en lista med 404 mikroföroreningar som påträffats i svenskt slam. Dessa mikroföroreningar prioriterades genom en riskbedömning och de presenterade en lista med 44 ämnen, där de 28 första ansågs vara av intresse. Den största gruppen bland de identifierade föroreningarna var läkemedel och antibiotika.

Utifrån ovanstående genomgång konstateras att koncentrationer och mängder av läkemedel och organiska miljögifter förefaller minska såväl vid kompostering som vid slamlagring. De uppmätta reduktioner som publicerats är störst för kompostering av slam i laboratorieskala, medan reduktionen i fullskalig kompostering förefaller vara lägre, liksom den verkar vara vid slamlagring, utifrån de ytterst fåtaliga mätningar som påträffats. För att kunna följa och bättre förstå nedbrytning av läkemedel föreföll det viktigt att analysera inte bara modersubstanserna, utan även konjugatformer, om möjligt.

Syfte och specifika mål

Projektets övergripande syfte var att öka kunskapen om hur utformningen av hantlingskedjan för återföring till mark, antingen direkt via slamgödsling på åkermark, eller indirekt via tillverkning av anläggningsjord innehållande slamkompost, påverkar hur mycket läkemedel och hormoner som tillförs marken.

Huvudhypotes var att ju bättre de oxiderande förhållandena i slammet var, ju större skulle reduktionen av läkemedlen vara.

Specifika mål för projektet var att:

1. **undersöka reduktionen** av utvalda läkemedelssubstanser vid lagring, kompostering och ureabehandling av mesofilt rötat och avvattnat slam, och även vid lagring av termofilt rötat och avvattnat slam,
2. **upprätta massbalanser** för utvalda läkemedel (i form av modersubstanser och eventuella konjugatformer) över efterbehandlingen.

3. **undersöka hur oxiderande förhållanden** i hanteringskedjan påverkade reduktionen av utvalda läkemedelssubstanser i mesofilt rötat och avvattnat avloppsslam,
4. **möjliggöra för ytterligare undersökningar** av påverkan på ämnen vars analys inte rymdes inom detta projekt, genom att ta extra prover, och i mån av resurstillgång göra några få välriktade analyser som underlag för kommande ansökningar.

Begränsningar: I projektet prioriteras reduktionen av nedbrytbara miljöstörande organiska substanser, och i första hand läkemedel, som initialt kan antas finnas i analyserbara halter. Valet av analyserade läkemedel och hormoner har styrts av vilka ämnen som IVL kunnat analysera, vilket innebär att läkemedel och hormoner analyserats, men inte deras metaboliter, förutom betydelsen av glukoronidkonjugat har undersökts i en delstudie.

Material och metoder

Försöksdesign

För att uppfylla syftet och testa hypotesen om inverkan av de oxiderande förhållandena analyserades 1) reduktionen av läkemedel, inklusive antibiotika, och hormonämnen under lagringen av mesofilt rötat slam i fem försöksled vars oxiderande förhållanden gick från mycket goda till mycket dåliga. Dessutom studerades 2) hur reduktionen av substanserna och porositet påverkades av hur långt under ytan som slammet låg i en speciell djupstudie, liksom 3) hur täckning av slammet med plastfolie påverkade reduktionen. 4) Hur reduktionen av läkemedlen eventuellt berodde på temperaturen vid rötningen undersöktes genom att ett led termofilt rötat slam som jämfördes med de mesofila leden. 5) Inverkan av ammoniakbehandling på reduktion av läkemedel och porositet undersöktes i ett led med tillsats av urea som jämfördes med ett led med samma slam och samma täckning men utan ureatillsats.

De studerade försöksleden, varav de första fem ges i ordning från de med störst porositet (tabell 1) och bäst oxidationsförhållanden till de med sämst, var:

MesPKom: Mesofilt rötat poröst (mycket luftfyllda porer) avloppsslam som komposterades med flisat trädgårdsavfall och som lagrades öppet, utan någon täckning.

MesPÖpp: Mesofilt rötat avloppsslam med mycket luftfyllda porer som lagrades öppet.

MesKÖpp: Mesofilt rötat kompakt (lite luftfyllda porer) avloppsslam som lagrades öppet.

MesKTäck: Mesofilt rötat kompakt avloppsslam som lagrades täckt under en plastfolie.

MesKTäckAm: Mesofilt rötat kompakt avloppsslam som vid inlagringen fick en 1,5 % tillsats av urea och som lagrades täckt.

TermÖpp: Termofilt rötat avloppsslam som lagrades öppet och vars initiala porositet var nära den för MesKTäck.

Dessutom ingick i försöket:

Specialstudie djup: Djupet och dess inverkan på oxidationen av läkemedel undersöktes i en specialstudie i försöksledet MesPÖpp. Hypotesen var att oxidationsförhållandena och reduktionen av läkemedel skulle var bättre nära ytan än djupare ner i slammet.

Försöksstart

De olika försöksleden placerades i strängar på en asfalterad yta. Strängarna var mellan 1,3 och 3,2 m höga, 4,0 och 5,2 m breda och mellan 13,3 och 16,2 m långa (tabell 1; figur 1). Strängarnas höjd och bredd berodde på hur staplingsbart slammet var och hur det flöt ut efter stapling. Strängarna avgränsades från varandra på bredden med stora (2,4*1,2*0,9 m) halmbalar (figur 1). Strängarna med halmbalar var, förutom bottensidan, omslutna med plastfolie, utom de yttersta balarna på de längsta strängarna. Dessa yttersta balar behövde kompletteras med vid försökstart, eftersom slamsträngarna blev längre än planerat.

Det tog 4 dagar, 18-05-28 — 18-05-31, att starta försöken, alltså att lägga upp och provta samtliga försöksled, att blanda slammet i försöksled MesKTäckAm med urea och slammet i försöksled MesPKom med krossat trädgårdsavfall. Sista dagen, 180531 startades försöksledet MesPKom genom att slammet blandades med krossat trädgårdsavfall och lades upp i en sträng, och leden MesKTäck och MesKTäckAm täcktes med ensilageplast (0,150 mm tjock LDPE plastfilm med UV-stabilisator, RaniSilo, Rani Plast OY, Finland). Med detta var samtliga försöksled upplagda och färdiga. Försökets dygnsräkning utgår från detta datum, 18-05-31, som satts till försöksdygn nr 0.

Tabell 1. Försöksledens egenskaper i början av lagring, medelvärde och standardavvikelse

Slamled	Reningsverk	Andel luftfyllda porer ¹ %	Skrymdensitet kg/L	Kompakt-densitet kg/L	Slammängd ton	Strängstorlek Höjd x Bred x Längd m
MesPKom	Henriksdal, Stockholm	64,3 ± 4,0	0,38 ± 0,04	1,22 ± 0,06	61,84 + 20,70 ton flis	3,2 x 6,1 x 16,3
MesPÖpp	Henriksdal, Stockholm	34,4 ± 2,0	0,69 ± 0,02	1,25 ± 0,01	86,32	1,6 x 4,8 x 15,5
MesKTäck	Västerås	23,4 ± 2,9	0,81 ± 0,03	1,34 ± 0	76,10	1,6 x 4,7 x 14,2
MesKÖpp	Västerås	19,9 ± 0,2	0,85 ± 0,05	1,36 ± 0,01	75,78	1,6 x 5,1 x 13,3
MesKTäckAm	Västerås	8,7 ± 6,0	0,99 ± 0,04	1,48 ± 0,29	76,22+ 1,12 ton urea	1,3 x 5,2 x 16,2
TermÖpp	Kalmar	23,5 ± 7,9	0,81 ± 0,03	1,29 ± 0,01	85,10	1,7 x 4,0 x 14,6

1. Andelen luftfyllda porerna (FAS) beräknades enligt ekvation i Haug (1993).



Figur 1. Bild från inlagringen av försöksleden på Hovgårdens avfallsanläggning (Foto: Sahar Dalahmeh).

MesPKom – mesofilt rötat komposterat slam

Försöksledet MesPKom bestod av en blandning av 61,8 ton av mesofilt slam från Henriksdal reningsverk ($TS = 27,6 \pm 1,3\%$ vid leverans) och 20,7 ton av krossat trädgårdsavfall, huvudsakligen flis (figur 2). Slammet och trädgårdsavfallet blandades med en lastmaskin med blandarskopa och lades upp i en sträng 6,2 m bred, ca 3,2 meter hög och 16,1 meter bred. Materialet vändes en gång per vecka under de första fyra veckorna och en gång var tredje vecka från och med vecka 4 till och med vecka 13. Därefter vändes det inte förrän 6 månader efter försöksstart. Komposteringen startade försöksdygn 0, alltså 2018-05-31.



Figur 2. Försöksled MesPKom med blandningen av slam och krossat trädgårdsavfall (Foto: Sahar Dahmeh).

MesKTäckAm – ammoniakbehandlat slam genom tillsats av urea

Det ammoniakbehandlade slammet i försöksled MesKTäckAm bestod av slammet MesK från Västerås med en tillsats av 1,47 % urea baserat på våtvikt. Totalt användes ca 76 ton slam i försöksledet. Inblandningen av urean skedde i satser om 18 ton slam som spreds i ett 0,5 meter tjockt lager som toppades med urea, sammanlagt 1120 kg, i ett tunt lager. Detta lager täcktes av ytterligare ett 0,5 meter tjockt lager med slam. Denna blandning kördes genom blandarskopan på en lastmaskin två till tre gånger innan den lades upp i strängen. Urean såg väl inblandad ut (figur 3). Försöksledet med MesKTäckAm täcktes sedan med ensilageplast (0,150 mm tjock LDPE plastfilm med UV-stabilisator, RaniSilo, Rani Plast OY, Finland) (figur 3).



Figur 3. MesKTäckAm – inblandningen av urea och efter täckningen med ensilageplast (Foton: Sahar Dalahmeh)

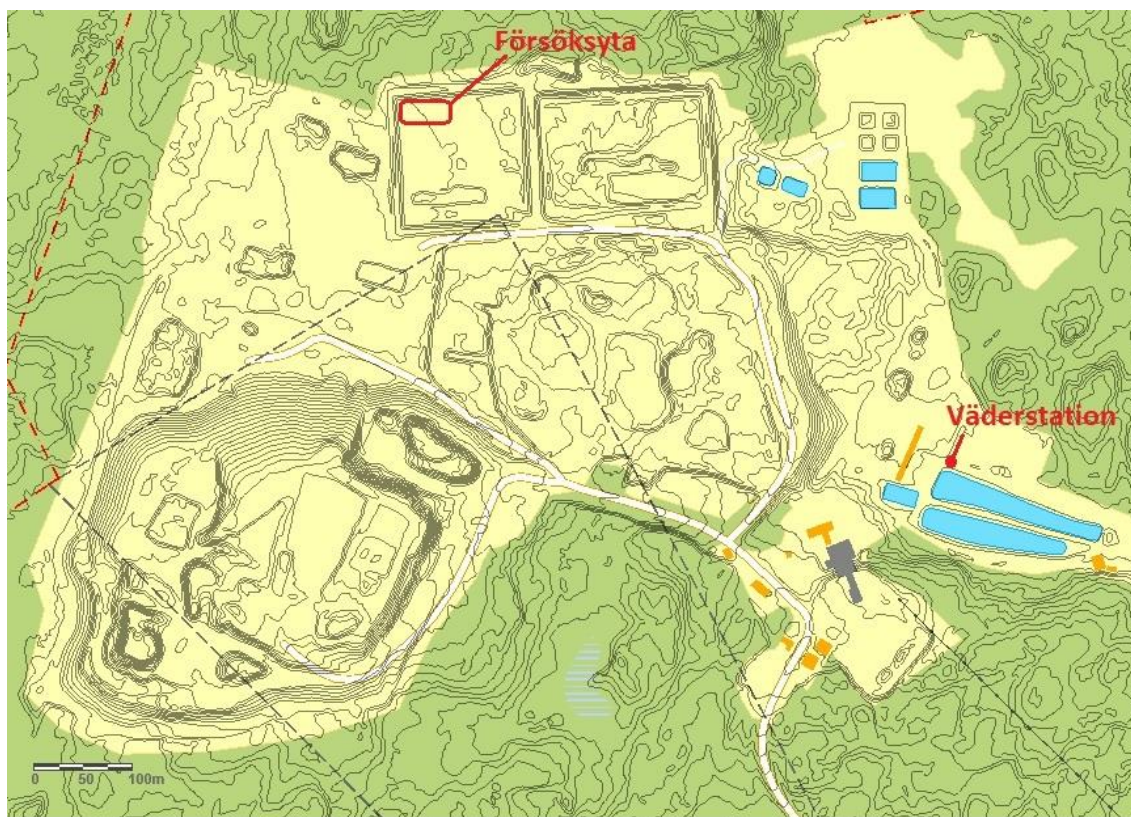
Mätning av slamtemperatur och väder

Temperaturen i de olika slamleden mättes kontinuerligt med ett system med åtta trådlösa spjuttermometrar. Spjuttermometrarnas översta del bestod av sändarenheten på en Tellus 433 MHz trådlös kyl- och frystermometer som byggts in i ett ventilerat väderskydd. Termometerns givarelement var inbäddad i silikon ca 3 cm bakom aluminiumspetsen på ett ca 90 cm långt glasfiberrör som i andra änden hade väderskyddet fastsatt. Temperaturerna skickades från termometrarna trådlöst till en centralt placerad Tellus Tellstick Znet Lite v2 sändare och mottagare, varifrån de via ett trådlöst bredbandsmodem skickades vidare till en loggande databas hos Tellus Technologies AB (Sverige). Temperaturerna loggades och hämtades in till databasen ungefär en gång var 5:e minut. Temperaturerna laddades sedan regelbundet ned från databasen. Mät-systemet var inte färdigt vid försöksstart, utan kom igång försöksdygn 12, 2018-06-12 kl 14:43. Vid försöksstart jämfördes givarnas värden med varandra och de skiljde då maximalt ca 0,5 ° mellan högsta och lägsta registrerade temperatur. Detta ansågs acceptabelt och på grund av tidspress kalibrerades de inte vid försöksstart. Vid försökets slut kalibrerades de genom att de placerades i isblandat (0 °C) vatten ute på Hovgården och ca 5 timmar senare i varmvatten (41,7 °C i laboratoriet). För samtliga givare antogs att de visade rätt vid försöksstart och att felvisning vid kalibreringen i slutet uppstått succesivt under försöket, vilket samtliga registrerade temperaturer kompenseras för.

Tre trådlösa spjuttermometrar var placerade i försöksledet MesPKom. I vart och ett av de övriga försöksleden fanns det en trådlös spjuttermometer som var nedstucken ungefär 60 cm. De trådlösa spjuttermometrarna kunde maximalt registrera upp till 59,9 °C, och då MesPKom blev varmare än så, kompletterades kompostledet under en vecka med fyra spjuttermometrar (10 mm diameter, 1900 mm längd och nära spetsen

en givare av typen DS18B20) med mätområde -55°C - $+125^{\circ}\text{C}$. Temperaturerna från dessa loggades via ett "one-wire" nät till en bärbar dator på försöksplatsen var 10:e minut. Dessa spjuttermometrar mätte temperaturen i försöksledet MesPKom från 2018-06-26 till 2018-07-03.

Väderdata loggades var 15:e minut av en Adcon RTU 753 väderstation placerad ca 650 m från försöksplatsen (figur 4). Väderstationen bestod av Adcon Combisensor TR1 för mätning av lufttemperatur och luftfuktighet med en noggrannhet av $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ respektive $\pm 2\%$, Adcon Professional 0,2 mm uppvärmd regnmätare med en noggrannhet av $\pm 2\%$, Adcon SP Lite2 Pyranometer för mätning av solljus, samt Adcon Wind Sensor Set Pro 10/2 för mätning av vindhastighet ($\pm 0,3$ m/s) och vindriktning. Avläsning av väderdata gjordes i Adcon Livedata där min-, max- och medeltemperatur, summerad nederbörd, min-, max- och medelluftfuktighet, max- och medelvindhastighet per dygn redovisas. I försöket har data för temperatur och nederbörd använts.



Figur 4. Karta över Hogvårdens avfallsanläggning med placeringen av väderstation och försöksområde (Källa: Uppsala vatten och avfall AB).

Provtagning

Samtliga försöksled provtogs vid tre tillfällen, vid start, efter 6 månader och efter 12 månader (tabell 2). Försöksledet MesPKom provtogs dessutom vid ytterligare två tillfällen (efter 4 veckor och efter 13 veckor). I djupstudien i MesPÖpp togs prover ut från 5 olika djup efter 6 och 12 månader.

Förutom vid den initiala provtagningen dygn 0 och provtagningarna i djupstudien, togs genomgående prover i tre replikat (tabell 2). Varje replikat förbereddes genom att blanda (homogenisera) 7 slumpmässiga delprover som togs från olika platser i slamsträngen. Från varje homogeniserat replikat, togs ett 250 mL prov som frystes (-18°C) för läkemedelsanalys, ett 600 mL prov som kylförvarades ($2-8^{\circ}\text{C}$) för analys av pH,

VS, kvävefraktioner och fosfor, och 600 mL prov som frystes (-18 °C) för eventuella extra analys. Från provet från försöksledet MesPKom plockades kvistar och grenar längre än ca 1 cm bort i samband med att provet homogeniserades.

Tabell 2. Antal replikat vid de olika provtagningstillfällena

Slamled	MesPKom	MesPÖpp	MesKTäck	MesKÖpp	TermÖpp	MesKTäckAm	Djupstudie
Dag 0	3(1) ^a	3	3(2) ^a	3(2) ^a	3	3	-
4 veckor	3						
13 veckor	3						
6 månader	3	3	3	3	3	3	1(5) ^b
12 månader	3	3	3	3	3	3	1(5) ^b

a. Tre replikat analyserades för antibiotika, läkemedel och hormoner, men då det var samma slam i MesPKom och MesPÖpp gjordes analyserna för Kjeldahlkväve, nitritkväve, nitratkväve, ammoniumkväve och totalfosfor endast för 1 replikat för MesPKom. Likaså gjordes dessa analyser på 2 replikat för försöksleden MesKTäck och MesKÖpp.

b. Singelprover togs på 5 olika djup.

Analys av fysikaliska och oorganiska kemiska parametrar

På varje prov gjordes en analys av fysikaliska (torrsubstans - TS, organisk substans - VS, aska) och några oorganiska kemiska parametrar (pH, Kjeldahlkväve - Kj-N, ammoniumkväve - NH₄-N, nitratkväve - NO₃-N, nitritkväve - NO₂-N, och totalfosfor - Tot-P).

TS och aska analyserades i laboratorie på SLU. Halten TS bestämdes genom vägning av ca 5 gram av provet före och efter torkning i 105 °C i 24 timmar. Askhalten bestämdes genom att det torkade provet upphettades till 550 °C under 4 timmar varefter det återigen vägdes efter att de svalnat. VS beräknades som skillnaden mellan TS och aska.

Analyserna av övriga oorganiska kemiska parametrarna genomfördes av ALS Scandinavia AB i laboratorium i Prag, Tjeckien. Kväveanalyserna utfördes med spektrofotometri enligt metoder baserade på; CSN ISO 11732 och CSN ISO 13395 för nitrit/nitratkväve, CSN EN 25663, CSN EN 13342 och CSN ISO 7150-1 för Kjeldahl-kväve. Analysen av ammonium gjordes enligt CSN ISO 7150-1 och analysen av pH enligt CSN ISO 10390, CSN EN 12176:1999, CSN EN 13037, CSN EN 15933, CSN 46 5735, ÖNORM L 1086-1, US EPA 9045D; US EPA 9040C. Totalfosfor analyserades enligt CSN EN 14671 och CSN EN ISO 6878.

Försöksledens densitet och porositet

Försöksledens skrymdensitet mättes vid varje provtagningstillfälle. I alla försöksled utom MesPKom mättes densiteten med en cylinder (20 cm diameter x 15 cm höjd) utan gavlar (figur 5). Cylindern skruvades försiktigt ned i slammet tills hela cylindern fyllts med slam. Därefter togs den fyllda cylindern upp och slammet på gavelytorna skars av plant. Cylindern med slammet vägdes och skrymdensitet beräknades utifrån slammets vikt och cylinderns volym.



Figur 5. Mätning av slamdensitet (Foto: Sahar Dalahmeh och Sven Smårs).

Cylindern kunde inte skruvas ned i materialet i försöksled MesPKom på grund av dess stora innehåll av stora träflisor. Därför mättes densiteten i kompostledet genom att fylla en 10-liters hink av rostfritt stål med kompostblandning till viss råge. För att materialet skulle få kontrollerad och repeterbar komprimering släpptes hinken från ca 10 cm höjd på hårt underlag tre gånger, därefter efterfylldes den med viss råge och släpptes ytterligare två gånger på hårt underlag innan rågen skars av plant längs med hinkens ovankant. Hinken med slammet vägdes och skrymdensiteten beräknades utifrån slammets vikt och hinkens volym.

Slammets kompaktdensitet, G_s , beräknades med ekvationen

$$\frac{1}{G_s} = \frac{VS}{1} + \frac{(1-VS)}{2,5} \quad \text{Ekvation 1}$$

Där VS är andelen organiskt material, alltså 1-askhalt, av TS. Volymsandelen luftfyllda porer, FAS (Free Air Space) beräknades med följande ekvation (Haug, 1993):

$$FAS (\%) = 1 - \frac{TS * \rho_s}{G_s} - \frac{(1-TS) * \rho_s}{1} \quad \text{Ekvation 2}$$

Där ρ_s är skrymdensiteten (kg/L).

Nedbrytning av organiskt material i kompost och rötning

Nedbrytningen av det organiska materialet under kompostering och lagring beräknades med ekvationen:

$$\alpha = \left(1 - \frac{GR_i \times GF_u}{GR_u \times GF_i}\right)$$

Ekvation 3

GR_i = råslammaets glödrest, % av TS

GF_u = rötslammets glödförlust, % av TS

GR_u = rötslammets glödrest, % av TS

GF_i = råslammets glödförlust, % av TS

α = nedbrytningsgrad i %

Analyser av läkemedel, konjugat, antibiotika och hormoner

De antibiotika, övriga läkemedel och hormoner som valdes ut för att studeras i detta projekt var de som IVL kunde analysera inom ramen för sina antibiotika-, läkemedels- och hormonpaket. Analyser gjordes av 12 antibiotika, 30 övriga läkemedel och två naturliga kvinnliga könshormoner, östron (E1) och östradiol (E2) och ett syntetiskt, 17α -etinylöstradiol (EE2) (tabell 3a, 3b och 3c). Samtliga analyser av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner har gjorts vid IVL:s laboratorier i Stockholm.

Tabell 3. Analyserade antibiotika, övriga läkemedel och hormoner

Substans	Substans	Substans
	<u>Antibiotika, 12 st</u>	
Benzylpenicillin	Klindamycin	Ofloxacin
Ciprofloxacin	Linezolid	Rifampicin
Erytromycin	Metronidazol	Sulfametoxazol
Klaritromycin	Moxifloxacin	Trimetoprim
	<u>Övriga läkemedel, 30 st</u>	
Amlodipin	Ketoprofen	Propranolol
Atenolol	Karbamazepin	Ramipril
Bisoprolol	Koffein	Ranitidin
Citalopram	Metformin	Risperidon
Diklofenak	Metoprolol	Sertralin
Fluoxetin	Naproxen	Terbutalin
Furosemid	Norephedrin	Tramadol
Fusidinsyra	Omeprazol	Venlafaxin
Hydroklortiazid	Oxazepam	Warfarin
Ibuprofen	Paracetamol	Zolpidem
	<u>Hormoner, 3 st</u>	
17α -etinylöstradiol (EE2)	Östradiol (E2)	Östron (E1)

Provberedning

Före extraktionen av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner från slammet torkades det i frystork (Edwards Modulyo). Slammet torkades i 50 ml Falcon-rör och upp till 25 ml slam kunde torkas per rör. Frystorkningen skedde vid -40°C och ett tryck på ca 40 mbar. Den ungefärliga frystorkningstiden var 48 timmar för slamproverna. Koncentrationerna av antibiotika, läkemedel och hormoner relaterades till den vid frystorkningen erhållna torrvikten. Denna torrsvikt har också för en provomgång jämförts med den genom ugnstorkning erhållna torrsubstansen (TS) för proverna.

Slamproverna har ej krävt mekanisk finfördelning men för de slamprover som kom från kompostledet, MesPKom, har bitar av trä längre än ca 5 mm avlägsnats så att jämförbara prover har erhållits.

Extraktion av antibiotika

Två omgångar av ca 0,5 g frystorkat slam vägdes in i 14 ml falconrör. Till dessa tillsattes 100 ng surrogatstandardblandning innehållande diklofenak-¹³C₆, hydroklorotiazid-¹³C₆, karbamazepin-¹³C¹⁵N och ibuprofen-d₃. Efter detta överfördes 0,5 ml av en 2,0 M Mg(NO₃) lösning (aq) till varje prov. För att erhålla en god extraktion av så många antibiotika som möjligt gjordes två olika extraktioner av varje prov. Till det ena delprovet tillsattes 5 ml acetonitril och 5 ml 0,20 M citronsyra. Till det andra delprovet tillsattes 10 ml DMSO:vatten (1:1). Delproverna extraherades sedan 5 minuter i ultraljudsbad följt av 30 minuter på skakbord. De olika delproverna centrifugerades varefter supernatanten dekanterades över till 50 ml falconrör innehållande 0,20 g Na₂EDTA och späddes upp till 50 ml med avjoniserat vatten.

Proverna renades och koncentrerades därefter via extraktion med fastfasextraktionskolonner (SPE kolonner från Waters, Oasis HLB, 200 mg) enligt följande protokoll: Kolonnerna tvättades med 5 ml metanol och förkonditionerades med 5 ml avjoniserat vatten. Efter detta tillsattes provet till SPE-kolonnerna som sedan tvättades med 2 ml MQ-vatten innan eluering med 5 ml metanol följt av 5 ml aceton. Proverna dunstades sedan in till torrhet under kvävgasflöde innan de återlöstes i metanol:vatten (1:1) innehållande 0,1% Na₂EDTA och centrifugerades innan de slutligen överfördes till 1,5 ml glasvialer avsedda för HPLC-MS/MS-analys.

Extraktion av övriga läkemedel

0,25 - 0,5 g frystorkat slam vägdes noggrant in i 14 ml falconrör. Till detta sattes 100 ng surrogatstandardblandning innehållande diklofenak-¹³C₆, hydroklorotiazid-¹³C₆, karbamazepin-¹³C¹⁵N och ibuprofen-d₃. Proverna extraherades under 5 minuter i ultraljudsbad med 10 ml lösningsmedel, acetonitril:diklormetan (1:1), följt av 30 minuter på skakbord. Proverna centrifugerades, varefter supernatanten dekanterades över till nya falconrör och dunstades in till torrhet under kvävgasflöde. Proverna återlöstes sedan i 1,0 ml av metanol:vatten (1:1) innehållande 0,1% Na₂EDTA. Vid behov överfördes proverna till eppendorfrör och centrifugerades vid 10000 rpm eller filtrerades genom ett 0,45 µm porstorleks sprutfilter. Proverna fördes slutligen över i 1,5 ml glasvialer för HPLC-MS/MS-analys.

Extraktion av hormoner

Extraktionen av hormonämnen från slam skedde med mikrovågsextraktion. En noggrant invägd provmängd på ca 0,25 g frystorkat slam användes vid analysen. Isotopinmärkta standarder användes för kvantifiering (10 ng D5-β-östradiol resp. D4-ethinylöstradiol). Vid extraktionen användes en volym av 14 ml metanol för varje prov. Proverna extraherades under 25 min vid 110°C i mikrovågsextraktorn och extraktet indunstades sedan till ca 2 ml lösning och späddes därefter med 3 ml buffrat MQ-vatten (pH<2) inför reningen med fastfasextraktion.

Rening och koncentrerings (upprening) skedde via fastfasextraktion (SPE, Solid Phase Extraction) som skedde på en mixed mode reversed phase-kolonn (Isolute ENV+, 500 mg, 6 cc, Biotage AB, Uppsala, Sweden) som konditionerats med metyl-tert-butyleter

(MTBE), metanol och avjoniserat vatten innan applicering av provet. Kolonnen tvättades med 40 %-ig metanollösning innan analyterna eluerades med en blandning av metanol och MTBE (1:9)

Proverna indunstades sedan till torrhet och återlöses i en metanol:vatten-blandning (1:1). Provet filtrerades slutligen genom ett sprutfilter med porstorleken 0,45 µm.

Analys av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner

Analysen av antibiotika och övriga läkemedel skedde med LC-MS/MS och hormonerna har analyserats med LC kopplat till en högupplöst masspektrometer (LC-HRMS). Instrumenteringen som användes vid läkemedelsanalysen var ett binärt Shimadzu AD20 UFLC HPLC-system med automatisk provväxlare och kolonnugn kopplad till en ABSciex API-4000 masspektrometer. Två analyser gjordes per prov, ett med positiv och ett med negativ elektroprayjonisering (ESI). Kolonnen som användes var en 100 mm lång Waters XBridge BEH C18 kolonn med en innerdiameter på 2,1 mm och med 3 µm partikelstorlek. Elueringsmedlen som användes var A: 10 mM ättiksyra i avjoniserat vatten och B: metanol. Gradienten som användes var en linjär gradient från 0-90% metanol under 17 minuter med en avslutande plåtå vid 90% metanol i 4 minuter innan en snabb återgång till 100% A och en avslutande återställnings- och utjämningsperiod på 2 minuter.

Instrumenteringen som användes vid hormonanalysen var en binär Ultimate 3000 ultra high performance vätskekromatograf (UHPLC) med automatisk provväxlare och kolonnugn kopplad till en Q-Exactive Orbitrap HRMS-instrument.

Återvinningsexperiment

Återvinningen av läkemedel från slammatrisen har uppskattats genom analys av läkemedel tillsatt till komposterad ekologisk blomjord där bakgrundshalter av läkemedel ej har konstaterats. En mängd motsvarande 100 ng av vart och ett av de läkemedel som skulle mätas tillsattes till frystorkad blomjord. Lösningens medlet för spiklösningen, metanol, dunstades bort och proverna extraherades och analyserades på samma sätt som de övriga proverna. Vid kvantifieringen av läkemedel i de prover som sedan analyserades kompenserades för den återvinningsgrad som erhöles från de spikade jordproverna.

För hormonbestämningarna analyserades tre prover som spikats med en tillsats av 40 ng av respektive hormon för att kontrollera återvinningen av substanserna genom analysproceduren. Differensen mellan halterna i de ursprungliga proverna och de spikade proverna beräknades, vilket motsvarar återvinningen av hormonämnena med den valda extraktionsmetoden. Återvinningen låg inom 80-120 % utom ett värde för östron som var 191% och för etinylöstradiol var ett värde precis under gränsen, 78 %, och ett över, 161 %. Vid kvantifieringen har återvinningen kompenserats för.

Dekonjugering av glukuronidkonjugat

Dekonjugering av glukuronidkonjugat har skett på extrakt från slam genom behandling med enzymet β -glukorunidase (Pomantia G0762-100KU). Den enzymatiska reaktionen gjordes genom att blanda 0,400 ml extrakt innehållande läkemedel eller hormonämnen med antingen 0,100 ml natriumacetatbuffert eller 0,100 ml enzymlösning (utspädd 1 till 15 i natriumacetatbuffert). Inkubering av extraktet skedde under ett dygn i kylskåp för läkemedlen och under 3 timmar i 60°C för hormonerna.

Positiva kontroller för den enzymatiska reaktionen gjordes genom inkubering av en glukoriniderad östradiol och analys av den frisläppta östradiolen. Negativa kontroller gjordes genom inkubering av enzymet i reaktionsbufferten utan tillhörande substrat.

Resultat

Jämförelse av torrsvikt från frystorkning med TS bestämd i ugn

Provberedningen före analys av läkemedel och hormoner inkluderade frystorkning av provet. De analyserade halterna av läkemedlen rapporterades per viktenhet för denna frystorkade torrsvikt. Övriga kemiska parametrar för proverna har relaterats till provernas torrsubstans (TS) mätt via torkning i ugn (105 °C i 24 timmar). Frågan uppstod därför hur torrsvikten bestämd av IVL genom frystorkning relaterade till halten TS bestämd genom ugnstorkning. För proverna från den sista provtagningen, försöksdygn 363, jämfördes därför procenten torrsvikt med procenten TS bestämd via ugnstorkning. Resultaten av denna jämförelse framgår av tabell 4.

Då kvoten mellan torrsvikten och TS för samtliga försöksled låg inom en standardavvikelse var inte någon av kvoterna signifikant skiljd från 1. Den genomsnittliga kvoten, 1,02, var också mycket nära 1. Utifrån detta har torrsvikten bestämd genom frystorkning likställts med TS bestämd genom ugnstorkning i hela denna rapport. Kvoten mellan torrsvikten och TS har alltså i beräkningarna satts till 1,0.

Tabell 4. Halten TS (%) bestämd genom ugnstorkning (105 °C i 24 timmar) för proverna från den sista provtagningen, dygn 363, för de olika försöksleden jämförd med torrsvikten bestämd genom frystorkning inför analyserna av läkemedel och hormoner (n=3)

Försöksled	TS via ugnstorkning		Torrsvikt via frystorkning		Kvoten Torrsvikt/TS	
	Medelvärde	Std.	Medelvärde	Std.	Medelvärde	Std.
MesPKom	45%	7%	49%	1%	1,13	0,20
MesPÖpp	21%	10%	24%	2%	1,12	0,75
TermÖpp	26%	3%	22%	2%	0,86	0,15
MesKÖpp	23%	0%	25%	3%	1,02	0,11
MesKTäck	22%	1%	22%	1%	0,99	0,07
MesKAmTäck	25%	2%	24%	2%	1,01	0,15
Genomsnitt					1,02	

Effekt av dekonjugering på läkemedel och hormoner

För läkemedlen analyserade i denna rapport är genomsnittet av den procentuella förändringen för alla prover till följd av dekonjugering liten i förhållande till den procentuella spridningen mellan de individuella proverna där i samtliga fall såväl minskning av koncentrationen och ökning av koncentrationen har uppmätts (bilaga 1, tabell B1). Även för hormonerna gav dekonjugeringen ibland en minskning och ibland en ökning, alltså inget entydigt resultat (bilaga 1, tabell B2). Förekomsten av glukorunidkonjugat kan således antas vara liten i förhållande till koncentrationen av hormoner och övriga läkemedel, åtminstone som genomsnitt för samtliga analyserade prov.

Slammet - fysikaliska och oorganiska parametrar vid start

Det mesofilt rötade porösa avloppsslammet (slammet i försöksleden MesPÖpp och MesPKom) levererades från Henriksdals reningsverk i Stockholm, som producerar ca

1200 m³ avvattnat slam i veckan. Slammet producerades genom rötning av 90 % primärslam och 10 % bioslam vid ca 37 °C under 14 dagar. Bioslammet som tillfördes till rötningen hade en total slamålder på 15-17 dygn varav 6-8 dygn luftad slamålder. Kemsam blandades i bioslammet. Järnsulfat, (ca 190 ton/vecka; heptahydrat motsvarar ca 38 ton Fe/vecka) användes för fällningen. Utrötningen var 58 %. Slammet avvattnades med centrifug efter tillsats av Sedifloc 683CHH från Kemira. Vid leverans, hade detta slam en TS-halt på 27,6 ± 1,3 % och VS-halt 67,2 ± 0,7 % (tabell 5).

Det mesofilt rötade kompakta avloppsslammet (slammet i försöksleden MesKÖpp, MesKTäck och MesKTäckAm) levererades från Kungsängens reningsverk i Västerås, som producerar ca 248 m³ avvattnat slam i veckan. Detta slam producerades genom rötning i två rötkammare. Primärslam rötades vid ca 36 °C i rötkammare 1 och sedan i rötkammare 2. I rötkammare 2 tillsattes överskottsslammet. Uppehållstiden i var ca. 17 dygn i rötkammare 1 och ca. 10 dygn i rötkammare 2. Bioslammet som tillfördes rötningen hade en slamålder på 7-8 dygn. Kemsam blandades i bioslammet. Järnsulfat (ca 3525 ton/år; järnhalt motsvarar ca 5-6 % av dosen) användes för fällning. Utrötningen av slammet var 54,8 %. Slammet avvattnades, efter tillsats av Zetag 8127 från BASF AB, med två skruvar från AlfaLaval. Vid leverans hade detta slam en TS-halt på 22,7 ± 0,8 % TS och VS-halt 56,2 ± 0,6 % VS (tabell 5).

Det termofilt rötade slammet levererades av Kalmar reningsverk, som producerar ca 100 m³ avvattnat slam per vecka. Detta slam producerades genom rötning av primärslam och bioslam (50:50) vid ca 52 °C under 9,8 dygn. Bioslammet som tillfördes till rötningen hade slamåldern 5,2 dygn. Kemsam blandades in i primärslammet. Utrötningen av slammet var 46,7%. Järnklorid (360 ton/år) och polyaluminiumklorid (316 ton per år) användes för fällning av fosfor. Slammet avvattnades med centrifug. Vid leverans, hade detta slam en TS-halt på 23,5 ± 0,4% och VS-halt 63,0±0,6% (tabell 5).

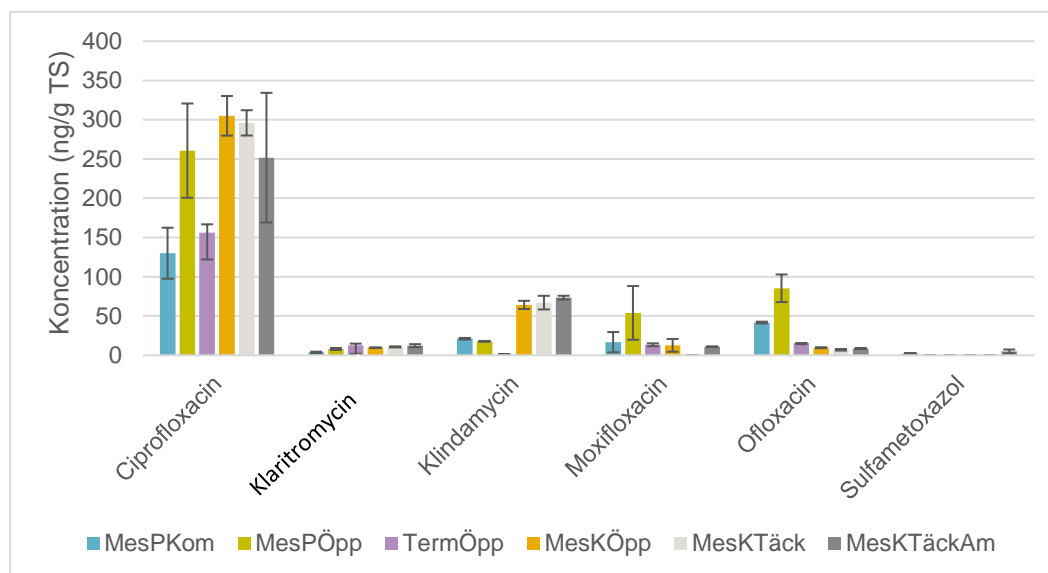
Tabell 5. Medelvärde ± standardavvikelse för torrsubstans (TS), glödförlust (VS), aska, pH, kvävefraktioner och fosfor i början av försöket (28-31 maj 2018). Den 31 maj sattes till försöksdygn 0

Parameter	MesPKom	MesPÖpp	TermÖpp	MesKÖpp	MesKTäck	MesKTäckAm
Leveransdatum	2018-05-31	2018-05-29	2018-05-29	2018-05-28	2018-05-31	2018-05-31
Antal replikat	3(1) ^a	3	3	3(2) ^b	3(2) ^b	3
TS (%)	34,1 ± 6,6 ^a	27,6 ± 1,3	23,5 ± 0,4	22,7 ± 0,8	22,8 ± 0,2	23,7 ± 0,6
VS (%)	69,7 ± 7,2 ^a	67,2±0,7	63,0±0,6	56,2±0,6	57,4±0,1	46,0±19,3
Aska (%)	30,3 ± 7,2 ^a	32,8 ± 0,7	37,0 ± 0,6	43,8 ± 0,6	42,6 ± 0,1	54,0 ± 19,3
pH (SU)	8,0	8,1 ± 0,0	8,0 ± 0,1	8,1 ± 0,1	8,2 ± 0	8,8 ± 0,1
NO ₃ -N (mg/kg TS)	<4	<8 ± 0	<11 ± 0	<10 ± 0	<15 ± 0	<15 ± 0
NO ₂ -N (mg/kg TS)	<1	<1 ± 0	<1 ± 0	<1 ± 0	<1,0 ± 0	<1 ± 0
NH ₄ -N (mg/kg TS)	4010 ^a	8606 ± 475	7808 ± 397	7315 ± 629	7295 ± 262	31333 ± 3953
Kj-N (mg/kg TS)	29900 ^a	53667 ± 1607	41033 ± 5128	46500 ± 141	44700 ± 00	73767 ± 4310
Tot-P (mg/kg TS)	2 ^a	18833 ± 1607	29066 ± 1815	20400 ± 2404	24000 ± 4950	19667 ± 3100

- a. Tre replikat för TS, VS, aska, antibiotika, övriga läkemedel och hormoner och 1 replikat för de organiska kemiska analyserna. Notera också att slammet i MesPKom är samma som i MesPÖpp. Inblandningen av trädgårdsavfallet visar en tendens att ha påverkat analyserna av TS, VS, aska och NH₄-N och Kj-N, trots att alla pinnar över ca 1 cm plockades bort från provet samma dag som blandningen skedde och provet togs. Skillnaderna var inte statistiskt signifikanta även om det ser så ut för NH₄-N och Kj-N. För detta prov påbörjades nämligen de organiska analyserna först 2018-09-15, medan analyserna av proven från de övriga leden påbörjades 2018-05-31. Detta prov förvarades fram till inskick till laboratoriet fryst vid -18 °C, medan övriga prover skickas in kylförvarade inom 2 dagar från provtagningen. För Tot-P bedöms analysresultatet som helt felaktigt.
- b. Tre replikat för TS, VS, aska, antibiotika, övriga läkemedel och hormoner och 2 replikat för de organiska kemiska analyser.

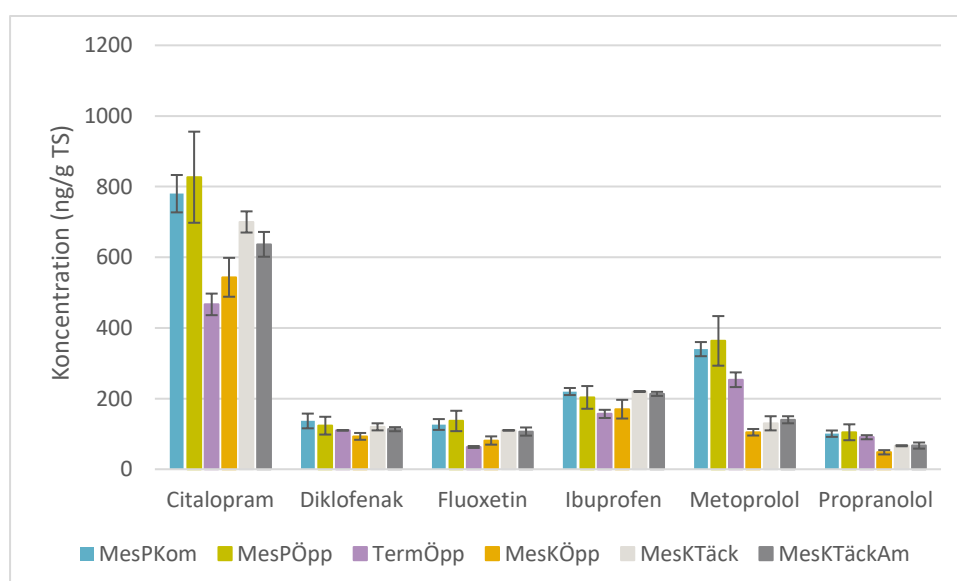
Slammet – halter av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner vid start

Halterna av de flesta läkemedlen var vid försökets start relativt lika för många substanser i de olika försöksleden, även om halterna av vissa läkemedel också skiljde mellan dem. För antibiotika var koncentrationen av ofloxacin högre i slammet från Stockholm (MesP) än i slammet från Västerås (MesK), medan det var tvärt om för klindamycin (figur 6).



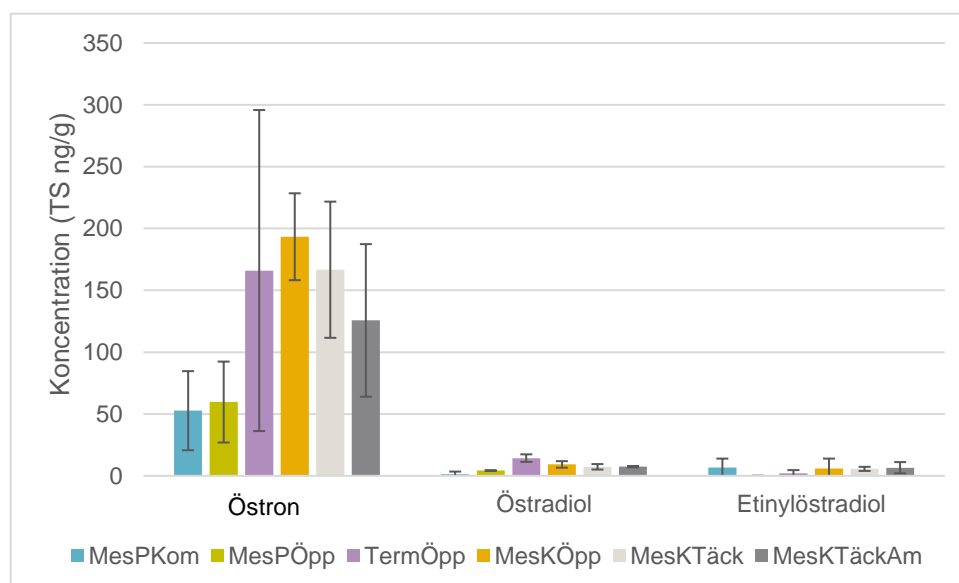
Figur 6. Koncentration av några antibiotika i de olika försöksleden vid start (dygn 0). Felstaplarna representerar +/- en standardavvikelse. Provtagningarna och analyserna har gjorts i triplikat.

För övriga läkemedel var det vid start god överensstämmelse mellan de olika analyserade halterna för försöksleden MesPKom och MesPÖpp, likaså för leden med MesK-slam, MesKÖpp än för MesKTäck och MesKTäckAm (figur 7). Koncentrationerna av blodtrycksreglerarna metoprolol och propranolol var högre i slammen från Stockholm (MesP) och Kalmar (Term) än i slammet från Västerås (MesK).



Figur 7. Koncentration av några läkemedel i de olika försöksleden vid start (dygn 0). Felstaplarna representerar +/- en standardavvikelse. Provtagningarna och analyserna har gjorts i triplikat.

Halten av det naturliga hormonet östron var klart högre än halterna av övriga hormoner i slammen (figur 8). Det fanns en tendens till att hormonhalterna var lägre i slammet från Stockholm än i de övriga slammen.

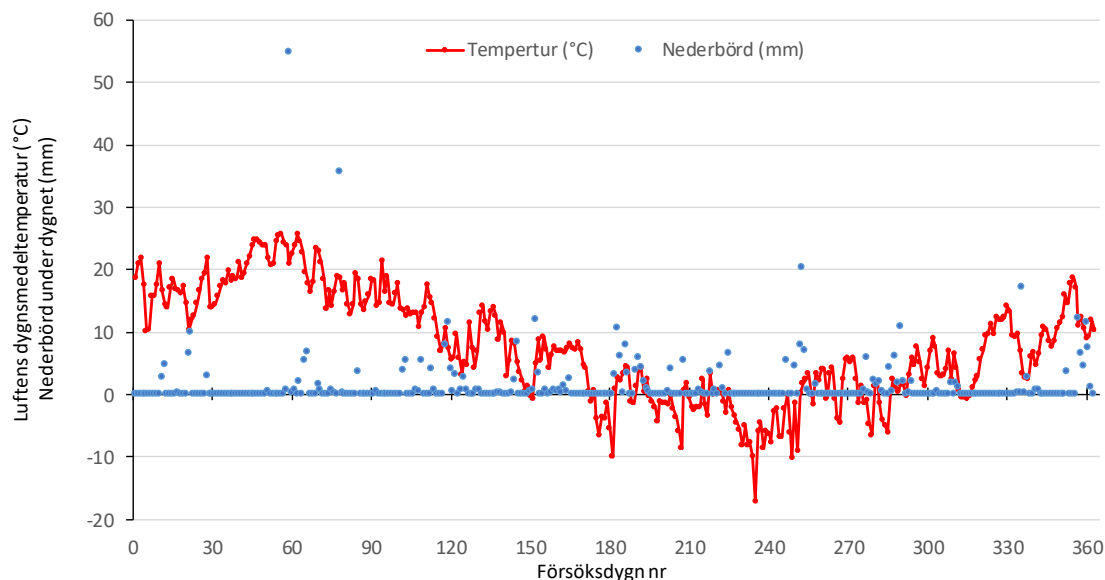


Figur 8. Koncentration av de analyserade hormonerna i de olika försöksleden vid start (dygn 0). Felstaplarna representerar +/- en standardavvikelse. Provtagningarna och analyserna har gjorts i triplikat.

Väder - temperatur och nederbörd

Vädret vid försöksstart var varmt och var inledningen på en lång, torr och mycket varm sommar med nederbörd vid endast få tillfällen (figur 9). I slutet av juli, 2018-07-29 (dygn 59), föll dock 54,8 mm regn vid Hovgården, och ännu mer på vissa platser inne i Uppsala med översvämningar som följde. Större dygnsnederbörd än 20,0 mm föll också 2018-08-17 (dygn 78; 35,6 mm) och 2019-02-08 (dygn 253; 20,4 mm). Den högsta dygnsmedeltemperaturen registrerades 2018-08-01 (dygn 62) med 25,7 °C och den lägsta dygnsmedeltemperaturen registrerades 2019-01-27 (dygn 235) med -17,0 °C.

Genomsnittet för försöksplatsens månadsmedeltemperaturer under hela försöksperioden var 2,1 °C högre än motsvarande genomsnitt för månadsmedelvärdena för Uppsala under 30-årsperioden 1961 till 1990 (tabell 6). Det var framförallt sommaren och den tidiga hösten 2018 som var varmare än genomsnittligt, men samtliga månader, utom maj 2019, var lika varma som eller varmare än genomsnittet 1961-1990. Försöksåret var också väsentligt torrare än genomsnittsåret, med 60 mm (11 %) mindre nederbörd än genomsnittet för åren 1961-1990 i Uppsala.



Figur 9. Luftens dygnsmedeltemperatur (°C) och nederbörden totalt under varje dygn (mm) vid Hogvårdens avfallsanläggning. Dygnen 180831 och 180903 var Hogvårdens mätstation ur funktion och för dessa dygn har data från SMHI:s mätstation Uppsala aut (nr 97510; SMHI,www1) använts.

Tabell 6. Månadsmedeltemperaturer och månadsnederbörder på försöksplatsen Hogvården jämfört med motsvarande genomsnitt för Uppsala (SMHI station nr 9751) 1961-1990 (SMHI, www2)

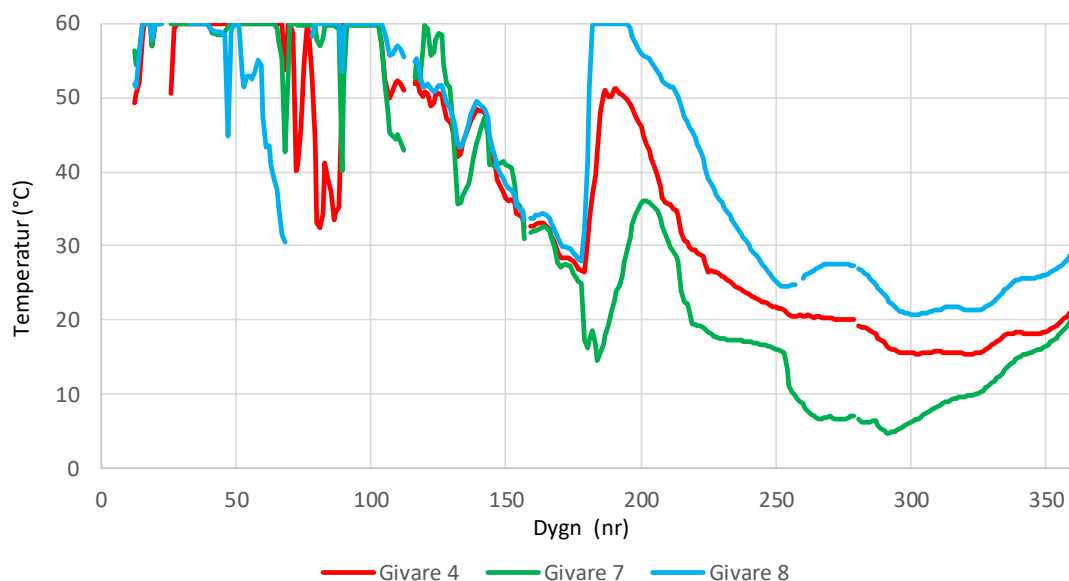
Månad	Medeltemperatur		Månadsnederbörd	
	Hogvården °C	Uppsala °C	Hogvården mm	Uppsala mm
2018				
juni	16,2	15,0	27,4	45
juli	21,4	16,4	56,8	76
augusti	17,9	15,2	57,3	66
september	13,0	10,9	47,4	59
oktober	7,1	6,4	33,4	48
november	3,1	1,2	20,8	49
december	-0,5	-2,6	45,4	39
2019				
januari	-4,2	-4,2	16,6	34
februari	0,6	-4,3	47,6	24
mars	1,4	-0,7	41,0	26
april	6,4	4,1	5,0	29
maj	10,0	10,4	69,0	33
Helår	7,7	5,6	468	528

Temperaturen i försöksled MesPKom

Temperaturen i kompostledet MesPKom steg successivt och nådde efter ca 14 dagar 60 °C (Figur 7), den maximala temperaturen som de trådlösa spjuttermometrarna kunde kvantifiera. I försöksled MesPKom installerades därför 2018-06-26 (försöksdygn 26) fyra trådbundna spjuttermometrar som kunde kvantifiera temperaturer upp till 125 °C. En av dessa registrerade redan första dygnet som högsta temperatur 68,7 °C. Den högsta registrerade temperaturen från dessa fyra termometrar var 73,1 °C och den registrerade temperaturen var över 72,5 °C under 20 timmar, från 2018-06-29 kl 14:40 till 2018-06-30 kl 10:30. Maximalt registrerade temperaturer hos de andra tre termometrarna under tiden de var installerade var: 64,5; 68,2; och 49,9 °C. Den sista termometern var bara stucken in hälften så långt som de andra. Loggern till dessa termometrar slutade dock att fungera 2018-07-03 (försöksdygn 33) då dessa fyra givares temperaturer sjunkit till 68,0; 68,4; 55,6 och 49,9 °C.

När komposten skulle vändas (försöksdygn 19, 26, 47, 68, 89 och 180) togs temperaturspjuten ut och de svalnade. Efter vändningen var färdig sattes de åter in i komposten. Det tog ibland något dygn innan den registrerade temperaturen åter stigit till över 60 °C (Figur 10). Efter dygn 104 började temperaturen i kompostledet sjunka under 60 °C. Temperaturen sjönk sedan kontinuerligt fram till kompostvändningen efter ett halvt år, 2018-11-27 (försöksdygn 180). Efter vändningen steg temperaturen åter och en av de tre givarna registrerade 60 °C, medan andra två maximalt registrerade 51,1 respektive 36,2 °C. Efter detta sjönk temperaturen igen fram till ungefär försöksdygn 300, 2019-03-27. Efter detta steg temperaturen i MesPKom åter, troligen på grund av det allt varmare vädret (figur 9, 10).

Det faktum att temperaturen i komposten var över 60 °C under ca 100 dygn (ungefär från försöksdygn 14 till försöksdygn 110) för att sedan sjunka mer eller mindre kontinuerligt till vändningen efter ett halvt år visar att komposteringsprocessen fungerade bra. Eftersom temperaturen var över 60 °C under ca 100 dygn och det skedde 6 vändningar under denna tid, är det troligt att slammet skulle ha klarat de hygieniseringskrav som föreslogs i rapporten "Hållbar återföring av fosfor..." (NV, 2013), även om detta inte kan verifieras då kompoststrängens temperaturprofil inte bestämdes. Att temperaturen steg relativt mycket efter vändningen försöksdygn 180 är relativt vanligt. Det visar att det fortfarande fanns lättillgängligt organiskt material kvar som kompostorganismerna kom åt efter blandningen. Det var dock inte så stora mängder, vilket visas av att temperaturen började sjunka relativt snart igen (figur 10).



Figur 10. Dygnsmedeltemperaturer från de tre givarna (nr 4, 7 och 8) i slamkomposten (MesoPKom). Saknade data beror på att termometrarna installerades dygn 12 och på att den trådlösa överföringen ibland föll bort. Givarnas maximalt mätbara temperatur var 60 °C. Komposten vändes dag 5, 12, 19, 26, 47, 68, 89 och 180 och prover togs dag 26, 89, 180, 363.

Genomsnittstemperaturen i slamkomposten var under första halvåret 49,8 °C och under andra halvåret 24,0 °C (tabell 7) . Genomsnittet under hela den tid av försöket som temperaturen registrerades var 36,0 °C.

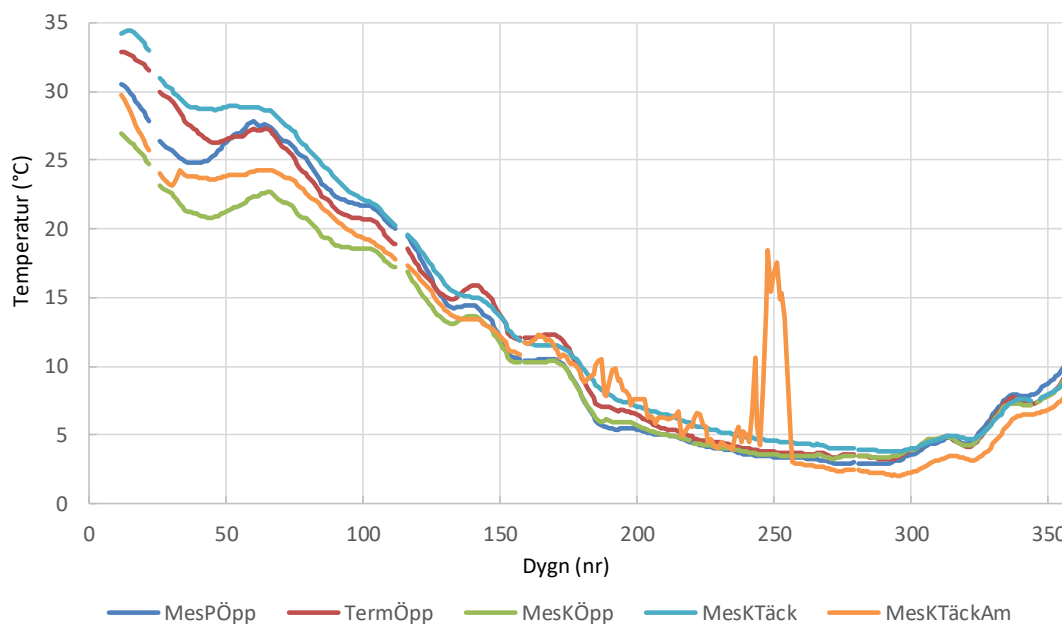
Tabell 7. Uppmätta dygnsmedeltemperaturer i °C under försökets första och andra halvår, samt under hela försöket. En givare per försöksled, utom för MesPKom som hade 3 givare

Försökstid	Försöksdygn	MesPKom	MesPÖpp	TermÖpp	MesKÖpp	MesKTäck	MesKTäckAm
Halvår 1	12-180	49,8	20,3	21,0	17,6	22,1	19,0
Halvår 2	180-361	24,0	4,9	5,2	5,0	5,7	5,5
Hela året	12-361	36,0	12,2	12,7	11,0	13,5	11,9

Temperaturen i försöksleden utom MesPKom

Samtliga slam höll hög temperatur vid ankomst, 30-35 °C i de upplagda försökssträngarna och efter 12 dygn var temperaturerna 27-34 °C (figur 11). Efter försöksstart sjönk temperaturen successivt i alla försöksled, utom MesPKom, fram till början av mars ungefär försöksdygn 280-290.

I försöksleden fanns en temperaturgivare per led installerad, förutom i MesPKom där det fanns 3 givare. Initialt (efter 12 dygn) skiljde temperaturen ca 7 °C mellan de olika leden. Det tog nästan hela året innan fyra av de fem leden fått i stort sett samma temperatur, vilket visar hur stor termisk tröghet som stora strängar med lagrat slam har. Samtliga försöksled, utom kompostledet, följde med stor fördröjning utomhustemperaturen och deras tempertur steg således sent på våren. Utvecklingen av temperaturen i försöksled MesKTäckAm avvek något från de övriga på så sätt att temperaturen i detta led relativt de övriga långsamt minskade, så att detta led i slutet av försöket hade en något (1-2 °C) lägre temperatur än övriga slamlagringsled (figur 8), vilket skulle kunna bero på att ammoniaken reducerar den relativt låga organiska omsättning som skedde i de övriga försöksleden. Dessutom varierade den registrerade temperaturen i detta led mycket under perioden dygn 153 till dygn 260. En möjlig förklaring till dessa fladdriga temperaturregistreringar kan vara den tuffa miljön med höga halter av ammonium och ammoniak runt spjuttermometern. Trots att givarelementet var skyddat av ett glasfiber-rör och inbäddat i silikon bakom en aluminiumspets är det tänkbart att ammonikgas diffunderat igenom och påverkat givarelementet.



Figur 11. Dygnsmedeltemperaturer i de olika försöksleden, förutom kompostledet MesPKom, under lagringen. Saknade data beror på att termometrarna installerades dygn 12 och på att den trådlösa överföringen ibland föll bort. Prover togs dygn 180 och 363.

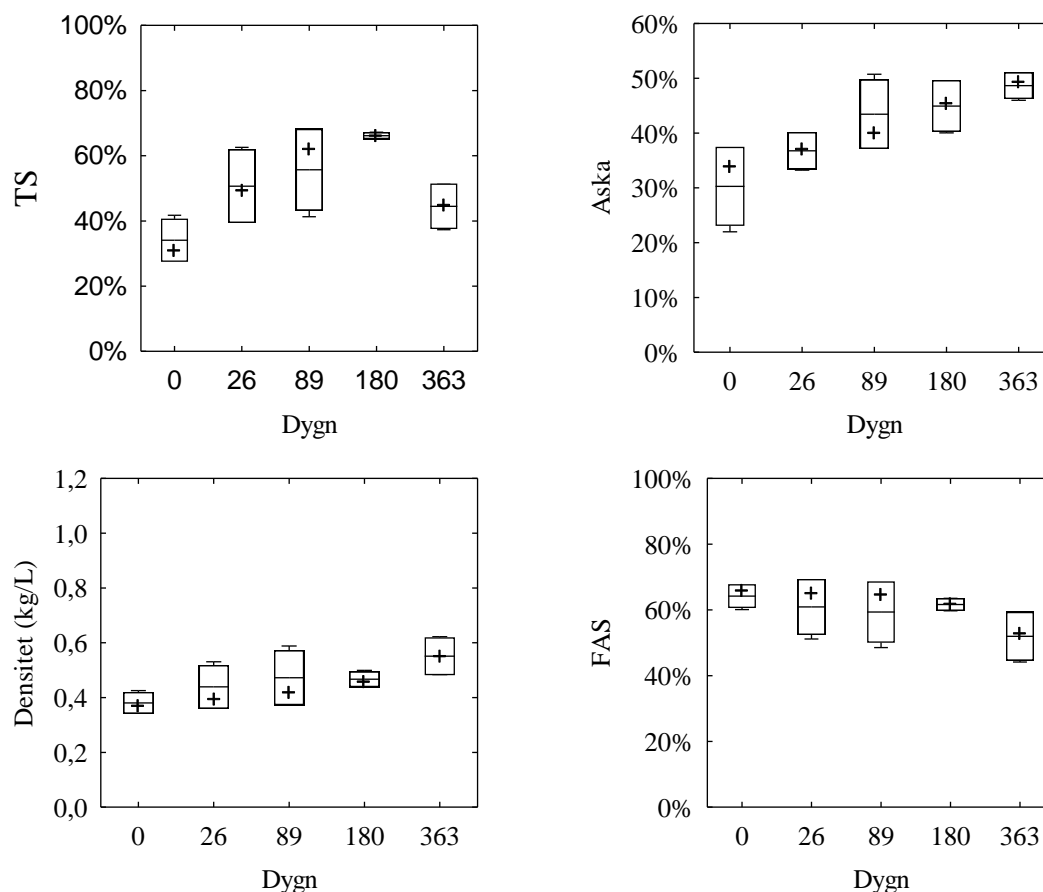
MesPKom – utveckling av fysikaliska och oorganiska parametrar

I MesPKom ökade TS under försökets första halvår, då såväl den biologiska aktiviteten som temperaturen var som högst (tabell 8). Detta beror kompostens höga temperatur och dess stora andel luftfyllda porer som tillsammans gav en skorstenseffekt och god ventilation av komposten. En stor mängd luft passerade alltså genom komposten och värmdes då upp. Genom luftens uppvärmning ökade dess vattenhållande förmåga mycket, vilket resulterade i en kraftig uttorkning av komposten. Efter 180 dygn var kompostens TS-halt så hög, 66 %, att den troligen något började begränsa kompostorganismernas biologiska aktivitet. Under det andra halvåret, när mycket av det mest lättnedbrytbara materialet redan var nedbrutet, var den biologiska aktiviteten lägre, vilket framgår av den sjunkande temperaturen (figur 10). Detta ledde till att avdunstingen från komposten var lägre än vattentillskottet från nederbörd, varför TS-halten sjönk (tabell 8). Den biologiska aktiviteten fortsatte dock under hela försöket, vilket visar sig genom att askhalten och andelen nedbrutet ökade och VS sjönk kontinuerligt. Såväl kompaktdensitet som skrymdensitet ökade också kontinuerligt i försöket, medan andelen luftfyllda porer var relativt konstant under det första halvåret, för att sedan sjunka under det sista halvåret. Detta kan vara kopplat till att TS-halten sjönk (tabell 8, figur 12) och vattenhalten ökade, vilket kan ha lett till att de minsta porerna vattenfylldes.

Tabell 8. Fysikaliska parametrar för försöksledet MesPKom ($n=3$). TS ges som medelvärden (Med.) och standardavvikelse (Std.) för TS, organiskt material (VS), askhalt, kompaktdensitet, skrymdensitet (Densitet), luftfyllda porer (FAS) procent VS som brutits ned. TS ges som % av våtvikt, VS och aska som % av TS, kompaktdensitet och bulkdensitet som kg/L, FAS som % av volymen och nedbrutet som andel av ursprunglig VS som brutits ned

Dygn	TS		VS		Aska		Kompaktd.		Densitet		FAS		Nedbrutet	
	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.
0	34	7	70	7	30	7	1,22	0,06	0,38	0,04	64	4	0	0
26	51	11	63	3	37	3	1,28	0,03	0,44	0,08	61	8	21	38
89	56	13	57	6	43	6	1,36	0,07	0,47	0,10	59	9	38	30
180	66	1	55	5	45	5	1,37	0,05	0,47	0,03	62	2	43	25
363	55	7	51	2	49	2	1,41	0,03	0,55	0,07	49	7	54	11

Skattningar av mittvärdet på en fördelning, dess medelvärde, från bara tre prov blir alltid osäker. Därför ges i figur 12 och många av de följande figurerna två olika skattningar av de bakomliggande fördelningarnas mittvärde, dels provernas medelvärde och dels deras median. Enligt Wonnecott & Wonnecott (1972) är medianen en något mera robust skattning av en fördelningens mittvärde än medelvärdet, då den inte är lika beroende av att fördelningen är symmetrisk. I figur 12 kan noteras att för askhalt, densitet och FAS visar medianerna på jämnare och kanske trovärdigare utveckling över tid än medelvärdena.



Figur 12. Torrsubstans (TS), askhalt, skrymdensitet och luftfylld porvolym (FAS) i försöksledet MesPKom. Centerlinjen visar medelvärdet, rutan visar medelvärdet \pm standardavvikelser, stolparna representerar medelvärde \pm none outlier range och korset visar medianen.

Under komposteringen sjönk pH, från ca 8 till 5,7 (tabell 9, figur 13). Framförallt sjönk pH under andra halvåret. Det minskande pH:t beror troligen på nitrifieringen av kväve, då nitrifiering är en starkt försurande process och tidsmässigt finns det god överensstämmelse mellan ökande halt av nitrit och nitrat och sjunkande pH. Förlusterna av kväve under komposteringen bör ha varit av ungefär samma storleksordning som förlusten av TS, eftersom ingen tendens till ökande halt Kjeldahlkväve i förhållande till TS kunde ses från analyserna (tabell 9), snarare kanske en svag tendens till sjunkande halt Kj-N kan skönjas. Kanske hade en tydligare tendens kunnat utläsas om standardavvikelsen hos analyserna av Kj-N varit mindre. Kväveförlusten under komposteringen kan beräknas till 40-70 %, beroende på man utgår från att substratblandningen vid start innehöll ca 54 eller ca 30 g Kj-N per kg TS (tabell 9).

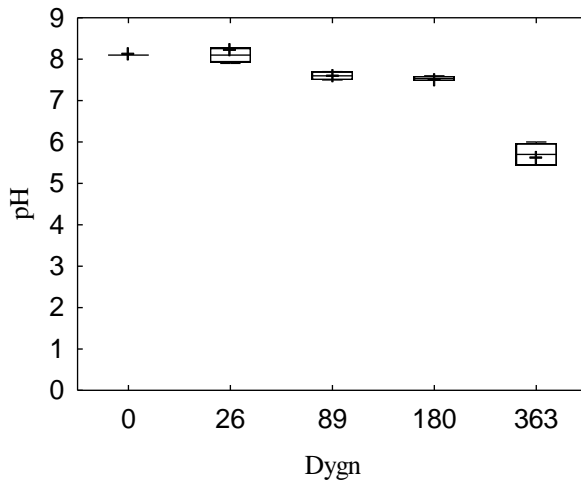
Tabell 9. Kemiska parametrar för försöksledet MesPKom. Värdena är medelvärde (Med.) ± standardavvikelse (Std.; n=3 när inget annat framgår av fotnot)

Dygn	pH		Kj-N		NH ₄ -N		NO ₃ -N		NO ₂ -N		Tot-P	
			mg/kg TS		mg/kg TS		mg/kg TS		mg/kg TS		mg/kg TS	
	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.
0 ^a	8,1	0,0	53667	1607	8607	475	<8	0	<1	0	18833	2515
0 ^b	8,0	-	29900	-	4010	-	<4	0	<1	-	2 ^c	-
26	8,1	0,2	32633	2715	6320	100	<15	0	<1	0	12833	1801
89	7,6	0,1	28567	2902	4863	745	44	70	33	58	2 ^c	0 ^c
180	7,5	0,1	34067	1858	2013	338	290	226	23	29	16500	1044
363	5,7	0,3	25133	5762	2703	2453	2183	595	1	1	19667	3881

a. Värden för ledet MesPÖpp (3 replikat), som innehöll samma slam som MesPKom.

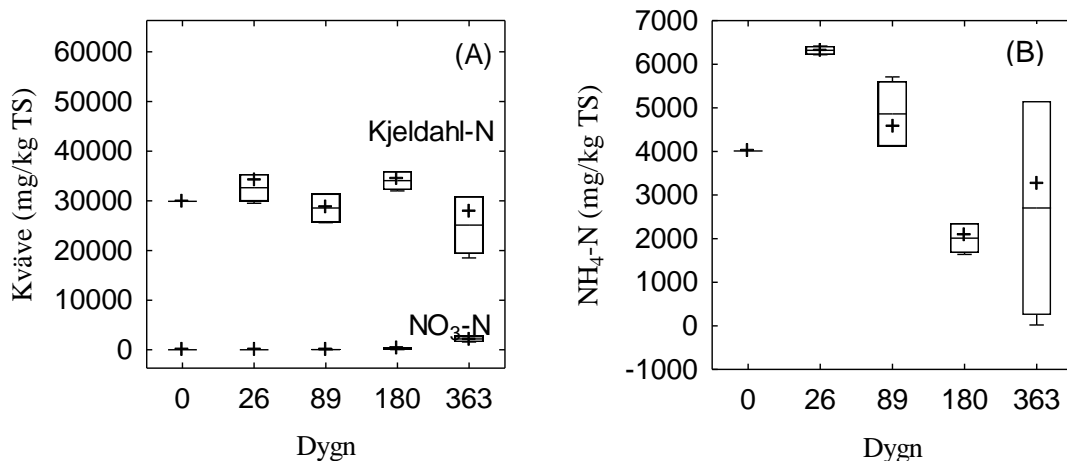
b. Värden för ledet MesPKom efter att slammet blandats med det krossade trädgårdsavfallet (1 replikat).

c. Samtliga dessa analyser av Tot-P gav mycket märkliga resultat.



Figur 13. Värdet på pH (n=3, utom för dygn 0 där n=1) i komposterat försöksled (MesPKom) under komposteringsperioden. Centerlinjen visar medelvärdet, rutan visar medelvärdet ± standardavvikelsen, stolparna representerar medelvärdet ± none outlier range och korset visar medianen.

Ammoniumhalten (NH₄-N) sjönk från dygn 26, troligen på grund av både nitrifikation och gasformiga förluster i form av kvävgas (från denitrifierat nitrat), ammoniak och lustgas. Nitritkväve (NO₂-N) och nitratkväve (NO₃-N) påvisades i ett enda prov från MesPKom efter 89 dygn och efter detta i samtliga prover (tabell 9, figur 14). Avgången av gaser som kvävgas (N₂), ammoniak (NH₃) och lustgas (N₂O) mättes inte.



Figur 14. (A) Halter av Kjeldahlkväve (Kj-N; +) och nitratkväve NO₃-N; +), (B) ammoniakkväve (NH₄-N) i komposterat slamled (MesPKom) under försöket. Halten nitritkväve NO₂-N var genomgående mycket låg, som mest 33 mg/kg TS efter 89 dygn. Centerlinjen visar medelvärdet, rutan visar medelvärdet ± standardavvikelsen, stolparna representerar medelvärdet ± none outlier range och korset visar medianen.

Utveckling av fysikaliska och oorganiska parametrer alla led

TS hos försöksledet MesPKom ökade starkt under det första halvåret och minskade sedan under andra halvåret (figur 12), som tidigare diskuterats. För de övriga försöksleden ligger TS-halt som askhalt relativt konstant, vilket tydligare framgår av medierna i figur 15 än av medelvärdena (tabell 10). För försöksled MesPKom ökar askhalten kontinuerligt under försöket (figur 15), medan den för övriga led ligger relativt konstant, möjligen med en liten tendens till ökande askhalt under året.

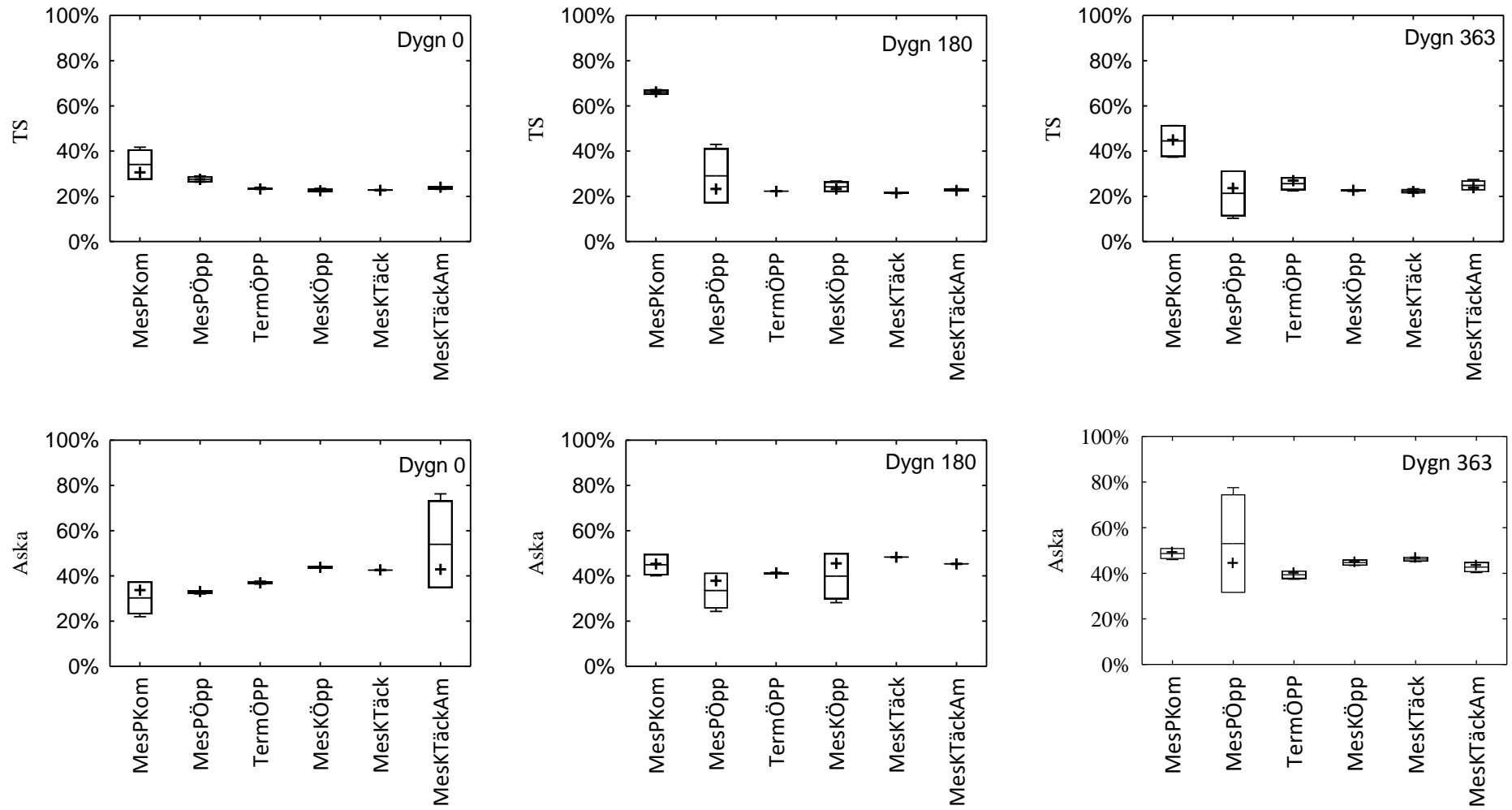
MesPKom hade, precis som planerat, genomgående lägre densitet och mer luftfyllda porer (FAS) än övriga led (figur 16). Skillnaden i densitet och luftfyllda porer i förhållande till övriga försöksled, och speciellt MesPÖpp, ökade väsentligt under det första halvåret, eftersom de övriga försöksleden sjönk ihop och kom att likna MesKTäckAm av gäller såväl densitet som FAS.

Densiteten hos MesPKom var jämfört med de övriga försöksleden mycket låg under hela försöksåret men ökade långsamt (figur 12 och 16). Densiteten hos övriga led ökade relativt kraftigt under första halvåret, de sjönk ihop. Under andra halvåret sjönk emellertid densiteten hos dessa led något.

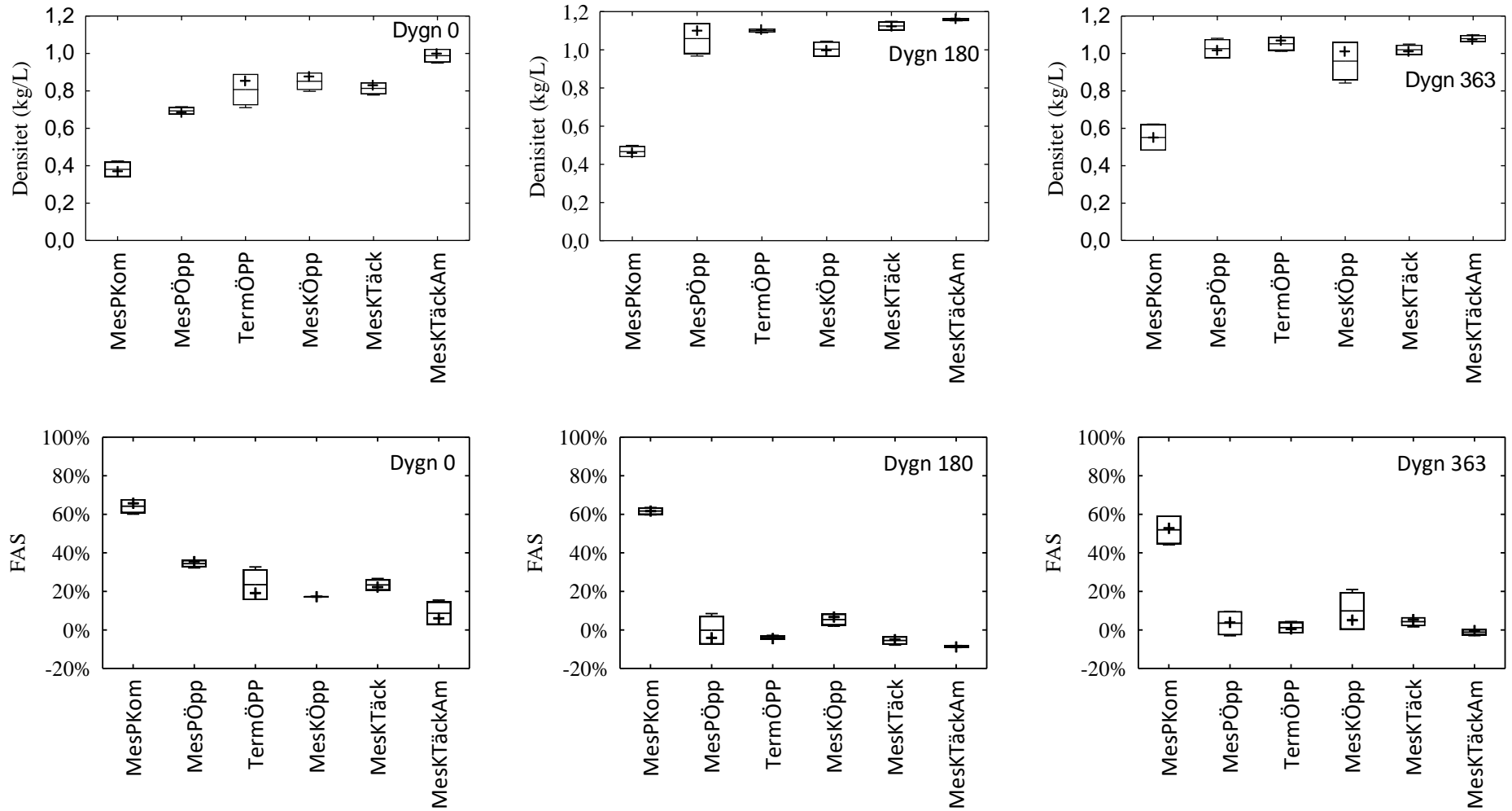
I enlighet med försöksplanen var andelen luftfyllda porer (FAS) vid försökstart klart störst i MesPKom, näst störst i MesPÖpp och klart minst i MesKTäckAm (figur 16). Emellan dessa låg MesKTäck, som vid start hade något större andel luftfyllda porer än MesKÖpp och TermÖpp. Efter ett halvt år var det bara MesPKom som i någon väsentligt utsträckning hade kvar några luftfyllda porer och så förblev det under resten av försöket (figur 16). Försöksled MesKTäckAm hade, i enlighet med försöksplanen, lägst andel luftfyllda porer under hela försöket.

Tabell 10. Medelvärden (Med.) och Standardavvikelse (Std.) för fysikaliska parametrar för samtliga försöksled. TS ges som % av våtvikt, VS och aska som % av TS, bulkdensitet som kg/L och FAS som % av volymen

Dygn	TS		VS		Aska		Densitet		FAS	
	% av vv		% av TS		% av TS		kg/L		% av volym	
	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.
<u>MesPKom</u>										
0	34,10	6,60	69,70	7,20	30,30	7,20	0,38	0,04	64,20	3,60
180	66,20	1,00	55,10	4,70	44,90	4,70	0,47	0,03	61,60	1,90
363	44,50	7,00	51,30	2,40	48,70	2,40	0,55	0,07	52,00	7,40
<u>MesPÖpp</u>										
0	27,60	1,30	67,20	0,70	32,80	0,70	0,69	0,02	34,40	1,90
180	29,10	12,10	66,50	8,00	33,50	8,00	1,06	0,08	-0,10	7,40
363	21,40	10,10	47,00	21,60	53,00	21,60	1,02	0,05	3,50	6,30
<u>TermÖpp</u>										
0	23,50	0,40	63,00	0,60	37,00	0,60	0,81	0,08	23,50	8,00
180	22,30	0,10	58,80	0,30	41,20	0,30	1,10	0,01	-4,00	1,00
363	25,60	2,80	60,60	1,80	39,40	1,80	1,05	0,03	1,20	2,90
<u>MesKÖpp</u>										
0	22,70	0,80	56,20	0,60	43,80	0,60	0,85	0,05	17,30	0,20
180	24,20	2,30	60,10	10,20	39,90	10,20	1,00	0,04	5,40	3,00
363	22,60	0,40	55,30	1,30	44,70	1,30	0,96	0,10	9,90	9,70
<u>MesKTäck</u>										
0	22,80	0,20	57,40	0,10	42,60	0,10	0,81	0,03	23,40	2,90
180	21,60	0,20	51,70	0,00	48,30	0,00	1,12	0,02	-5,50	2,20
363	22,30	1,00	53,80	1,00	46,20	1,00	1,02	0,03	4,30	2,40
<u>MesKTäckAm</u>										
0	23,70	0,60	46,00	19,30	54,00	19,30	0,99	0,04	8,70	6,00
180	22,80	0,40	54,70	0,00	45,30	0,00	1,16	0,01	-8,70	0,50
363	24,80	2,30	57,30	2,20	42,70	2,20	1,08	0,02	-1,10	1,60



Figur 15. Torrsubstans (TS), och aska för de olika försöksleden dygn 0, 180 och 363. Centerlinjen visar medelvärdet, rutan visar medelvärdet \pm standardavvikelser, stolparna representerar medelvärdet \pm none outlier range och korset visar medianen.



Figur 16. Skrymdensitet (densitet) och andel luftfyllda porer (FAS) för de olika försöksleden dygn 0, 180 och 363. Centerlinjen visar medelvärdet, rutan visar medelvärdet ± standardavvikelser, stolparna representerar medelvärde ± noneoutlier range och korset visar medianen.

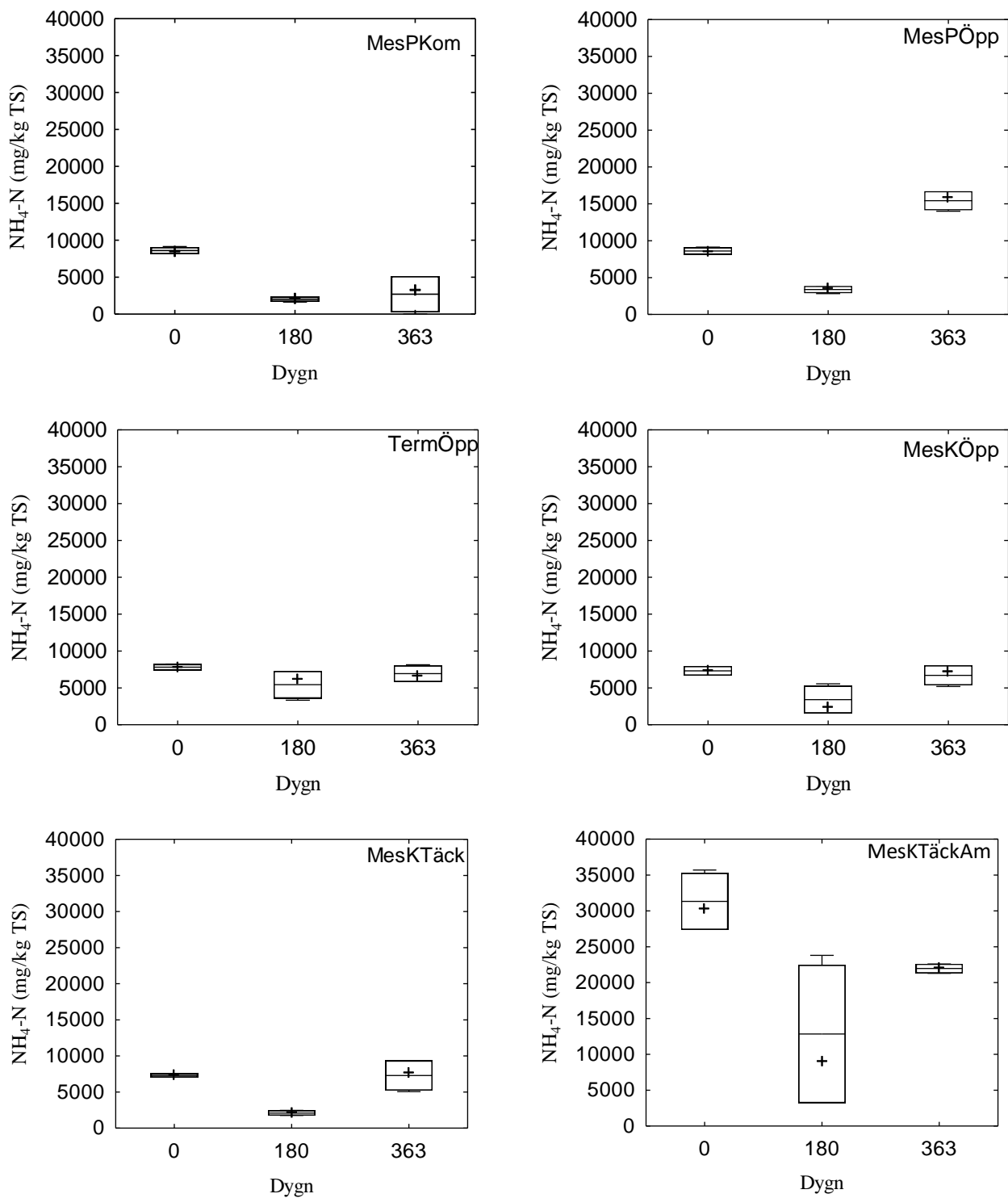
Kompostledet MesPKom var det enda ledet vars pH minskade, och också det enda försöksled i vilket det uppmättes nitrat- och nitrikväve över kvantifieringsgränsen (tabell 11, figur 14). I flera led, MesPÖpp, MesKTäck och eventuellt i TermÖpp, fanns en klar tendens till ökande pH under försöksåret.

Osäkerheten i analysresultaten för såväl fosfor (Tot-P) som Kjeldahlkväve (Kj-N) och ammoniumkväve (NH₄-N) gör det mycket svårt att såväl urskilja säkra trender som skulle kunna stärka eller försvaga olika förklaringshypoteser för t.ex. ändringarna i pH, utom för kompostledet MesPKom, vilket tidigare diskuterats. Av tabell 11 och figur 17 förefaller det som att halten av NH₄-N i proven från dygn 180 var lägre än halterna dygn 0 och dygn 363. Detta kan dock bero på att medan proven från dygn 0, förutom det för MesPKom, och dygn 363 analyserades inom 7 till 12 dygn med kylförvaring dröjde det 7 månader och 10 dygn med frysförvaring innan proven från dygn 180 analyserades.

Tabell 11. Utvecklingen av pH, kvävefraktionerna och fosfor för samtliga försöksled under försöket (n=3 utom för de led och provtillfällen där annan information ges i fotnot)

Behandling/ dygn	pH		Kj-N mg/kg TS		NH ₄ -N mg/kg TS		NO ₃ -N mg/kg TS		NO ₂ -N mg/kg TS		Tot-P mg/kg TS	
	Med	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.
<u>MesPKom</u>												
0 ^a	8,0	-	29900	-	4010	-	<4	-	<1	-	2	-
180 ^b	7,5	0,1	34067	1858	2013	338	290	226	23	29	16500	1044
363	5,7	0,3	25133	5762	2143	227	2183	595	1,5	1	19667	3881
<u>MesPÖpp</u>												
0	8,1	0,0	53667	1607	8606	475	<8	0	<1	0	18833	2515
180 ^b	8,4	0,1	59067	7487	3377	497	<1	0	<1	0	23167	2888
363	8,6	0,2	64733	11300	15433	1290	<4	0	<1	0	20700	4709
<u>MesKÖpp</u>												
0 ^b	8,1	0,1	46500	141	7315	629	<10	0	<1	0	20400	2404
180 ^b	8,2	0,1	47000	3110	3417	1857	<4	0	<1	0	17067	513
363	8,0	0,5	37667	3496	6703	1346	<4	0	<1	0	17567	3177
<u>MesKTäck</u>												
0 ^c	8,2	0,0	44700	0	7295	262	<15	0	<1	0	24000	4950
180 ^b	8,2	0,1	51567	2695	2097	351	<1	0	<1	0	14567	3281
363	8,7	0,1	47267	8016	7290	2059	<1	0	<1	0	17200	5745
<u>MesKTäckAm</u>												
0	8,8	0,1	73767	4310	31333	3953	<15	0	<1	0	19667	3101
180 ^b	8,5	0,1	78033	2272	12847	9618	<8	0	<1	0	18300	10714
363	8,7	0,1	66533	5412	21967	651	<1	0	<8	0	17767	4102
<u>TermÖpp</u>												
0	8,0	0,1	41033	5128	7808	397	<11	0	<1	0	29067	1815
180 ^b	8,1	0,0	48600	6350	5430	1845	<1	0	<8	0	31667	2155
363	8,3	0,1	42200	1732	6927	1090	<1	0	<8	0	24900	1277

- Värden för ledet MesPKom efter att slammet blandats med det krossade trädgårdsavfallet (1 replikat). Provet analyserades efter 3 månader och 20 dygn. Provet förvarades vid -18 °C. Resultatet för fosforanalysen bedöms vara helt fel.
- Proverna från dygn 0 och 363 förvarades kylda och analyserades inom 7 till 12 dygn efter provtagning. Proverna från dygn 180 förvarades frysta 7 månader och 10 dygn innan kvävet analyserades.
- 2 replikat.



Figur 17. Halter av ammoniakkväve ($\text{NH}_4\text{-N}$) för alla försöksled. Halterna av nitratkväve ($\text{NO}_3\text{-N}$) och nitritkväve ($\text{NO}_2\text{-N}$) var i samtliga analyser för alla led, utom MesPKom, under kvantifieringsgränsen. Centerlinjen visar medelvärdet, rutan visar medelvärdet \pm standardavvikelse, stolparna representerar medelvärdet \pm noneoutlier range och korset visar medianen.

Utveckling av fysikaliska och oorganiska parametrar i djupstudien

Den porösa karaktären hos MesPÖpp försvann under det första halvåret, vilket tydligt framgår av såväl figur 13 som av värdena på skrymdensitet och luftfyllda porer, FAS, i tabell 12. Vid provtagningen efter 180 dygn har slammets sjunkit ihop så mycket att dess skrymdensitet i blandprovet

ökat från 0,69 kg/L dygn 0 till 1,059 kg/L förblev sedan relativt konstant resten av året. Högst densitet och lägst FAS efter 180 dygn hade de översta två skikten på 5-15 och 25-35 centimeters djup, vilket förvånade. En trolig förklaring kan vara att TS i dessa två skikt då var något lägre än i blandprovet, vilket tyder på att regn under det första halvåret ackumulerats i de båda övre skikten. Detta har skett trots att den sammanlagda nederbörden under det första halvårets lagring var betydligt under genomsnittet för Uppsala denna period och temperaturen högre. Under det andra halvåret indikerar TS-halterna (tabell 12) att de båda övre skikten torkade ut ordentligt, vilket också resulterade i större andel luftfyllda porer i dessa två skikt, 38 respektive 13 %, medan de djupare skikten inte förändrades nämnvärd under det andra halvåret.

Tabell 12. Utvecklingen av densitet, luftfyllda porer (FAS), torrsubstans (TS), aska och organiskt material (VS) i MesPÖpp, dels i blandprov (n=3) och dels i prov från olika djupskikt (n=1)

Parameter	Dygn 0	Dygn 180						Dygn 363					
	Bland	5 – 15	25 – 35	45 – 55	65 – 75	145 – 155	Bland	5 – 15	25 – 35	45 – 55	65 – 75	145 – 155	Bland
Densitet, kg/L	0,69	1,11	1,10	0,97	1,01	1,10	1,06	0,69	0,94	1,06	0,98	1,05	1,03
FAS, %	34	-4	-4	9	5	-3	-0,1	38	13	-1	9	1	3,5
TS, %	28	25	22	24	24	27	29	39	44	23	31	26	21
Aska, %	33	42	40	40	39	38	34	38	30	36	40	35	54 ^a
VS, %	67	58	60	60	61	62	67	62	70	64	60	65	47

- a. För led MesPÖpp var standardavvikelsen stor för den mätta askhalten dygn 363 (figur 12), varför det är mycket osäkert om medelvärdet verkligen förändrats mellan provtagningarna dygn 0, 180 och 363. Askhaltsvärdena för enkelproven från de olika djupskikten, liksom medianvärdet i figur 15, tyder på att en eventuell förändring av askhalten var liten.

Nitrifikation (mera specifikt ammoniumoxidation till nitrit) är en försurande process. Styrkan av dess försurande verkan framgår av att pH i det övre skiktet (5-15 cm djup) efter ett halvt år, som då fått en nitratkvävehalt på 337 mg/kg TS, hade sjunkit från 8,0 till 6,6 och efter ett helt år hade pH sjunkit till 6,4. Att pH sjunkit relativt mycket i även skiktet på 25-35 cm djup, trots att nitrathalten inte nådde detektionsnivån förklaras troligen av att det nitrat som bildats också har denitrifierats. Detta kan ske eftersom det säkerligen finns gott om såväl aeroba som anaeroba zoner i skiktet, vilket indikeras av det beräknade negativa värdet på FAS efter ett halvt år och låga positiva värdet efter ett helt år. Ammoniakoxidationens försurande verkan balanseras inte av någon basisk motverkan från denitrifikationen, varför nettopåverkan av nitrifikation plus denitrifikation är att pH sjunker trots att det inte finns kvar något nitrat över detektionsgränsen. Nitrifikationens starka försurande verkan framgår också av kompostledet MesPKom, vars pH hade sjunkit till 7,6 dygn 89 när nitratkvävehalten nått 44 mg/kg TS. Dygn 363 uppmättes 2183 mg nitratkväve per kg TS i kompostledet och då hade pH sjunkit till 5,7 (tabell 11).

Nitrathalten i det översta skiktet bekräftar att detta verkligen var aerobt och temperaturen tillräcklig för att få god nitrifikation i skiktet på 5-15 cm:s djup och för att få ammoniumoxidation, men inte detekterbara nitrathalter i skiktet på 25-35 cm:s djup. Detta kan tyckas förvånande med tanke på att inget av dessa skikt hade någon FAS enligt tabell 12. Förklaringen kan vara att såväl pH som nitratkvävehalt visar de ackumulerade förutsättningarna för ammoniumoxidation under lagringstiden fram till provtagningen medan värdet på FAS dygn 180 var en punktobservation.

Nitrifikationen minskade snabbt med ökande djup, vilket framgår av att i skikten under 40 cm ökade inte värdena på nitritkväve och nitratkväve och pH-värdet minskade inte under året. Dessa observationer stämmer också väl med Flodman (2002) som efter fyra månaders (maj till september 2001) lagring av slam fick ett ca 20 cm tjockt övre skikt med lägre pH (4,9) och högre nitratkvävehalt (1300 mg/kg TS) än det underliggande slammet hade ett pH på 7,5 och försumbar nitrathalt (4 mg/kg TS). Både i vårt och Flodmans (2002) försök observerades en tydlig färgskillnad mellan det övre ljusare aeroba skiktet och det undre mörkare anaeroba skiktet (figur 18).



Figur 18. Skillnaden i färg mellan det övre ljusare aeroba skiktet och det djupare mörkare anaeroba skiktet framgår tydligt. (Foto: Sahar Dalahmeh).

Redan efter 180 dygn hade den tydliga pH-skillnaden mellan de översta två skikten och de djupare tre skikten bildats och skillnaden förefaller sedan ha förblivit på ungefär samma djup året ut (tabell 13). En möjlig förklaring till att nitrifikationen inte flyttades nedåt under det andra halvåret är att slammets porösa karaktär med dess luftfyllda porer försvann under det första halvåret vilket ledde till att syre effektivt förhindrades att tränga djupare in i slammets.

Tabell 13. Utvecklingen av pH, olika kvävefraktioner och fosfor i MesPÖpp, dels i blandprov (n=3) och dels i prov från olika djupskikt (n=1)

Parameter/ djup (cm)	Dygn 0	Dygn 180						Dygn 363					
	Bland	5 – 15	25 – 35	45 – 55	65 – 75	145 – 155	Bland	5 – 15	25 – 35	45 – 55	65 – 75	145 – 155	Bland
pH	8,1	6,6	7,4	8,4	8,5	8,4	8,4	6,4	7,8	8,7	8,7	8,7	8,6
Nitritkväve (mg/kg TS)	<1,00	0,44	1,46	<0,02	<2,00	<0,02	<1	2,41	1,57	<1,00	<1,00	<1,00	<1
Nitratkväve (mg/kg TS)	<8,00	337	<4,0	<4,0	<30,0	<4,0	<1	320	<13,5	<15,0	<15,0	<15,0	<4
Kjeldahl kväve (mg/kg TS)	53667	39500	51700	67900	53200	65000	59067	43300	43000	54700	69100	59200	64733
Ammoni- umkväve (mg/kg TS)	8606	3770	6520 ^a	1720 ^a	6800 ^a	2470 ^a	3377 ^a	16,8	5360	17200	17700	18100	15433
Fosfor (mg/kg TS)	18833	26500	22800	25000	26200	21700	23167	–	–	–	–	–	20700

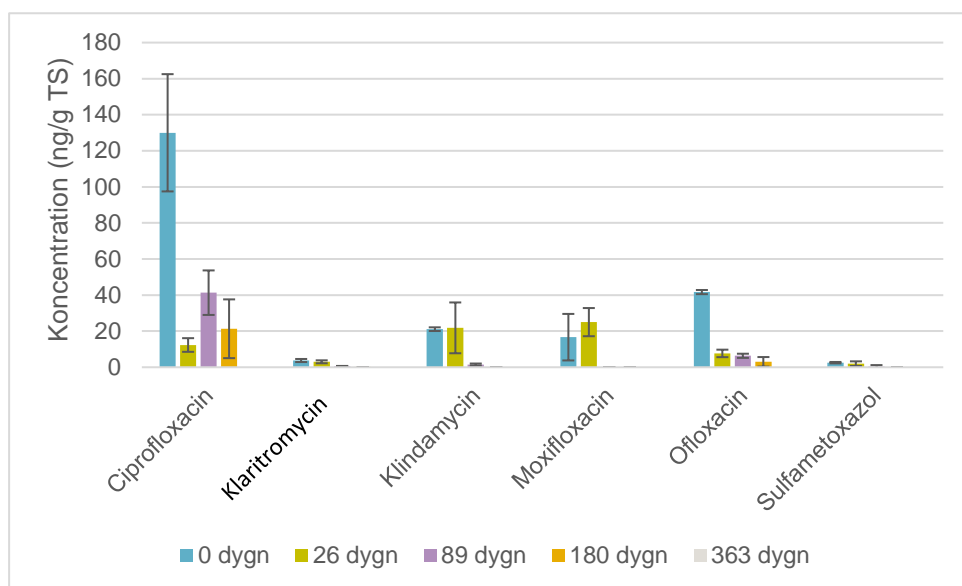
a. Proverna har förvarts frysta före analys, vilket kan ha minskat den analyserade halten ammoniumkväve.

MesPÖpp förefaller ha fortsatt att brytas ned anaerobt under lagringen, vilket i slammets djupare än ca 45 cm indikeras av att pH ökade och av att ammoniumkvävehalten vid försökets slut var ungefär dubbelt så hög som vid försökets start (tabell 13).

Utveckling av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner i MesPKom

Reduktionen av koncentrationerna av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner i det komposterade slammets var mycket god. Efter ett halvt års (180 dygns) kompostering kunde endast fyra antibiotika kvantifieras, jämfört med åtta antibiotika vid försökets start från början (figur 19). Halterna av de fyra antibiotika som fortfarande kunde detekteras hade reducerats mellan 84% och 99,5%,

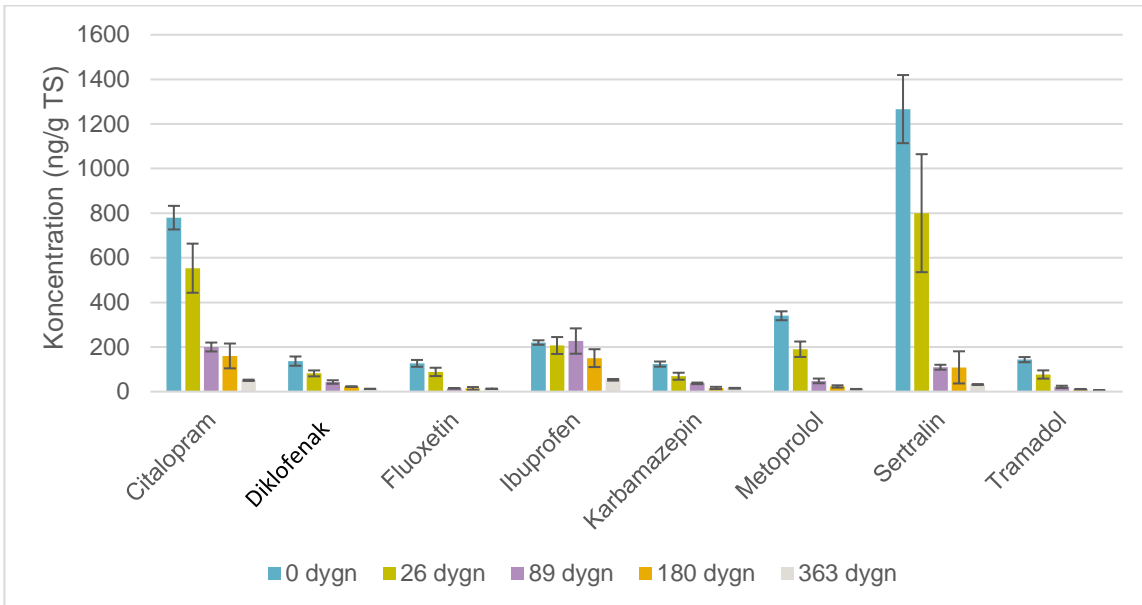
utom för rifampicin som endast kunde kvantifieras vid detta provtillfälle efter ett halvt år. Efter ett år kunde ingen antibiotika längre kvantifieras.



Figur 19. Utvecklingen av koncentrationerna av de sex olika antibiotika som hade en medelkoncentration över 2 ng/g TS vid någon tidpunkt under komposteringen i försöksled MesPKom. Halterna av benzylpenicillin och trimetoprim var <LOD vid samtliga provtillfällena, medan erytromycin, linezolid, metronidazol och rifampicin inte hade något medelvärde över 2 ng/g TS.

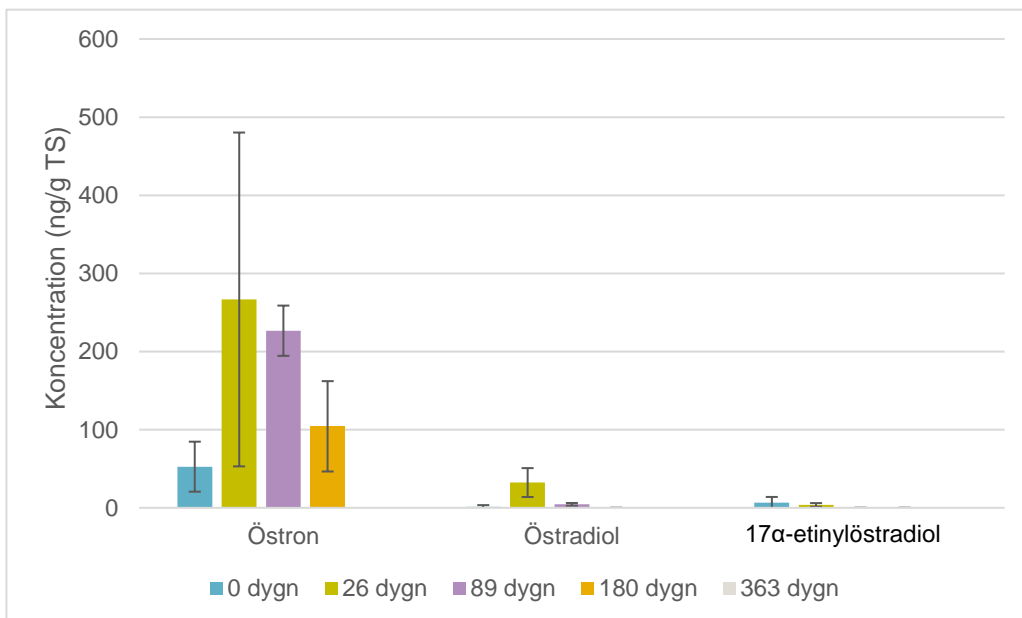
Även reduktionen av övriga läkemedels halter var stor under komposteringen (figur 20, bilaga 2 tabell B4). Efter ett halvt års (180 dygns) kompostering hade halterna av de 16 läkemedel som kunde kvantifieras både då och vid start reducerats med 81 %. Efter ett år (363 dygn) hade halterna reducerats med 87 % i genomsnitt för de 17 ämnen som kunde kvantifieras både då och vid start. Reduktionen vad gäller hur många ämnen som kunde kvantifieras var dock liten eller ingen. Vid start kunde 19 övriga läkemedelssubstanser kvantifieras, efter 180 dygn 18 stycken, varav 2 inte hade kunnat kvantifieras vid start, och efter 363 dygn 21 stycken, varav 4 inte hade kunnat kvantifieras vid start.

Att vissa ämnen ökar, kanske från <LOD som paracetamol, från ett tillfälle till nästa kan ha flera olika orsaker. En möjlig förklaring till en ökande analyserad halt är att ämnets analysignal delvis maskerats (dolts) vid den tidigare analysen. Vid extraktionen av en så komplex matris som slam löses nämligen många ämnen ut, inte bara läkemedel och hormoner. Det kan även finnas många olika ämnen som beter sig likartat som de olika läkemedlen i extraktet till vätskekromatografen. Detta innebär att i steget efter vätskekromatografen där ämnena joniserar i en spray för att sedan gå in i en masspektrometer där de olika ämnena särskiljs genom sitt förhållande mellan jonladdning och massa, så kan strömmen i sprayer mätas av mängden ämnen i extraktet. Om detta händer joniserar inte alla läkemedel lika effektivt, och därmed får man en för låg analyserad halt av dessa vid detta analystillfälle. Om halterna av de maskerande ämnena sjunkit vid ett senare mätillfälle kan därför den analyserade halten av ämnet öka även om den verkliga halten är konstant eller kanske har sjunkit något. En annan möjlig förklaring är att många läkemedel konjugeras i kroppen för att bli vattenlösliga och härigenom kunna utsöndras med urin. Konjugatformer ger inga utslag i analysen. Således, om en del av läkemedlet är konjugerat i en analys och denna konjugerade del av läkemedlet återgår till icke konjugerad form till nästa analys så kan resultatet bli att den analyserade halten av läkemedlet ökar. Resultatet från den genomförda delstudien med dekonjugering försvagade denna mekanism som förklaring till de ökade halterna av vissa analyserade läkemedel i detta slamförsök.



Figur 20 . Koncentration av de övriga läkemedel med en initial koncentration över 120 ng/g TS i komposterat försöksled MesPKom vid de olika provtagningstillfällena. Felstaplarna motsvarar +/- en standardavvikelse. Provtagningar och analyser är gjorda i triplikat

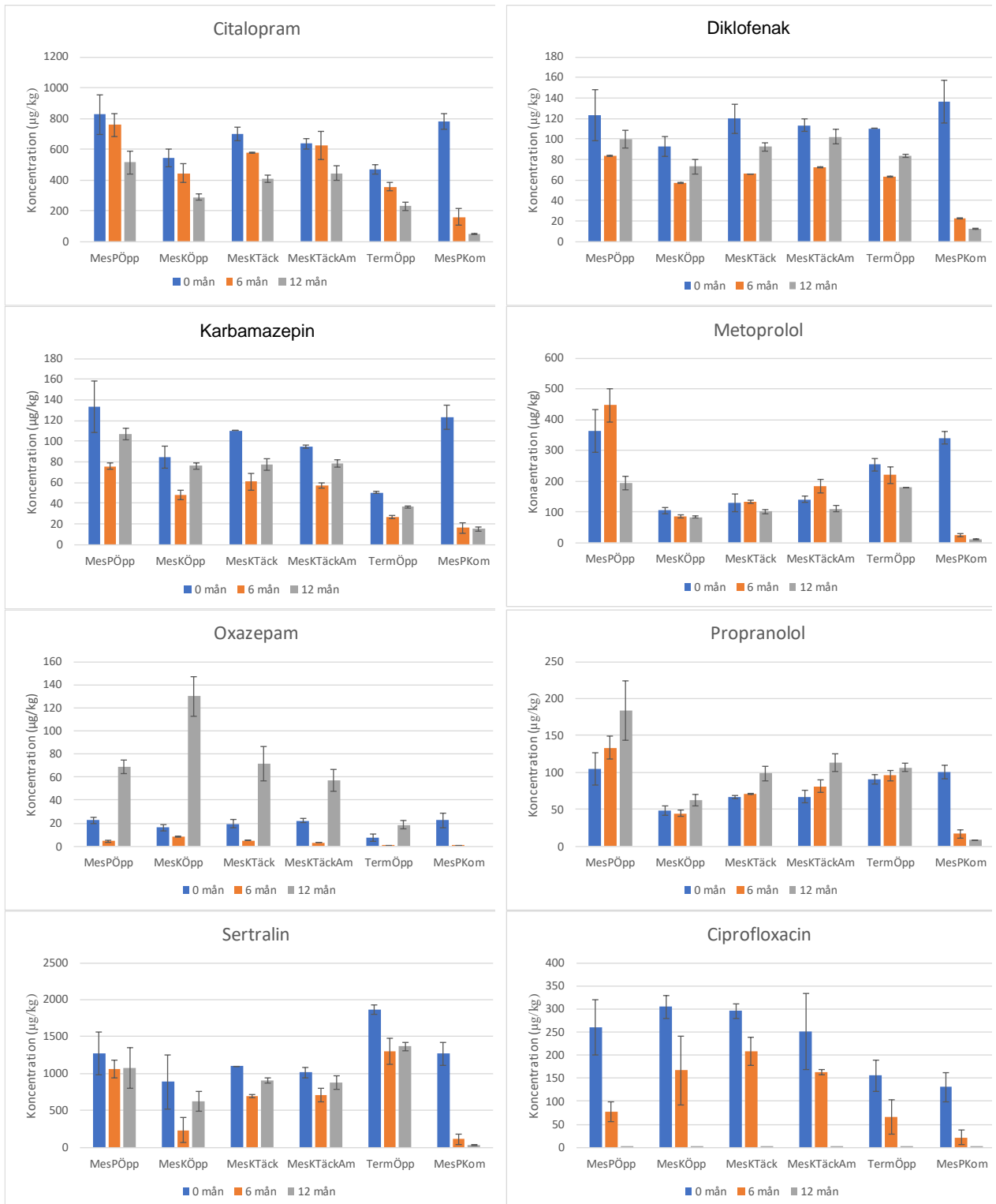
I slammet dominerade de naturliga hormonerna östron (E1) och östradiol (E2) över det syntetiska 17α -etinylöstradiol (EE2). Det syntetiska 17α -etinylöstradiol (EE2) reducerades till under detektionsgränsen snabbast, inom 89 dygn (figur 21, bilaga 2 tabell B5). De analyserade halterna av östron(E1) och östradiol (E2) ökade kraftigt i början och de analyserade halterna efter 26 dygn var 5 respektive 13 gånger högre än vid start. Efter detta sjönk halterna av alla tre hormonerna och i provet efter 180 dygn var halterna av östradiol (E2) och 17α -etinylöstradiol (EE2) ej detekterbara, medan det dröjde till mätningen av provet efter 363 dygn innan östron också var under detektionsgränsen.



Figur 21. Koncentration av analyserade Östron (E1), Östradiol (E2), 17α -etinylöstradiol (EE2) i komposterat försöksled MesPKom vid de olika provtagningstillfällena. Felstaplarna motsvarar +/- en standardavvikelse. Provtagningar och analyser är gjorda i triplikat.

Utveckling av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner i samtliga försöksled

Utvecklingen av halterna av vissa av de övriga läkemedlen och ett antibiotika i samtliga försöksled framgår av figur 22. Utvecklingen för samtliga övriga läkemedel och antibiotika i samtliga försöksled utom MesPKom framgår av tabellerna B6a-B7c i bilaga 3.



Figur 22. Koncentration av åtta utvalda läkemedel, varav en antibiotika, vid start, efter 180 och efter 363 dygn i de sex olika försöksleden.

Utvecklingen av halterna av hormoner i samtliga försöksled framgår av tabell 14. Det dominerande hormonämnet var östron, med väsentligt lägre halter av östradiol och etinylöstradiol. Stor

variation i halter även inom samma slamled och provtagningsomgång kunde uppmätas till följd av den svåra matrisen som slam utgör.

Tabell 14. Utvecklingen av halter (ng/g TS) av hormoner i försöksleden. Gula celler indikerar värden mindre än detektionsgräns, medan blå celler indikerar värden mindre än kvantifieringsgräns

Aktiv substans	Dygn 0		Dygn 180		Dygn 363	
	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.
<u>MesPKom</u>						
17 α -ethynylöstradiol (EE2)	6,8	7,1	<1,5	-	<3,0	-
Östron (E1)	52,7	32,0	104,3	57,8	<2,0	-
Östradiol (E2)	2,5	1,2	<1,5	-	<2,0	-
<u>MesPÖpp</u>						
17 α -ethynylöstradiol (EE2)	<0,6	-	<1,5	-	<3,0	-
Östron (E1)	59,7	32,7	49,3	3,8	13,0	1,0
Östradiol (E2)	4,3	0,1	<1,5	-	<2,0	-
<u>TermÖpp</u>						
17 α -ethynylöstradiol (EE2)	<0,6	-	<1,5	-	<3,0	-
Östron (E1)	166,0	129,8	58,3	6,0	15,7	1,5
Östradiol (E2)	14,3	3,1	4,6	0,1	<7,0	-
<u>MesKÖpp</u>						
17 α -ethynylöstradiol (EE2)	6,2	7,7	<1,5	-	<3,0	-
Östron (E1)	193,3	35,1	82,7	6,0	23,3	2,3
Östradiol (E2)	9,2	2,7	<1,5	-	<2,0	-
<u>MesKTäck</u>						
17 α -ethynylöstradiol (EE2)	13,2	3,9	<1,5	-	<3,0	-
Östron (E1)	391,8	130,5	191,1	12,5	67,2	7,9
Östradiol (E2)	17,2	5,2	<1,5	-	<2,0	-
<u>MesKTäckAm</u>						
17 α -ethynylöstradiol (EE2)	6,6	4,6	<1,5	-	<3,0	-
Östron (E1)	125,7	61,7	41,7	4,9	15,7	3,8
Östradiol (E2)	7,4	0,6	32,7	3,8	17,7	3,8

Diskussion

Huvudhypotes för projektet var att ju bättre de oxiderande förhållandena i slammet var, ju större skulle reduktionen av läkemedlen vara.

Projektets specifika mål var att: 1) undersöka reduktionen av utvalda läkemedel vid lagring, kompostering och ureabehandling av mesofilt rötat slam och vid lagring av termofilt rötat slam, 2) upprätta massbalanser för utvalda läkemedel över efterbehandlingen, 3) undersöka hur oxiderande förhållanden i hanteringskedjan påverkade reduktionen och 4) möjliggöra för ytterligare undersökningar.

Reduktionen i det specifika målet 1 av läkemedlen kan tolkas både som reduktion av halten läkemedel i de olika behandlingsleden vid de olika provtagningstillfällena, och som reduktion av den ingående massan läkemedel i behandlingarna, massbalansen, vilket är det som det specifika målet 2 handlar om och som denna diskussion huvudsakligen kommer att behandla.

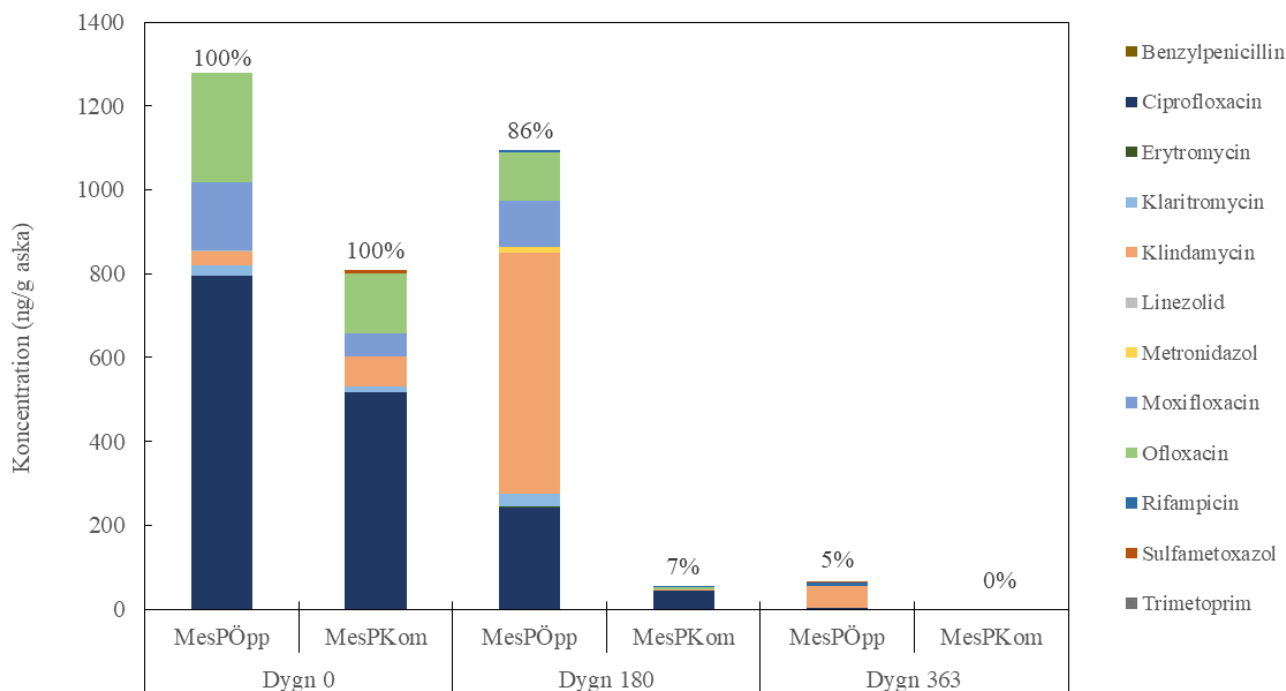
Projektet motiveras av intresse för hur mängden läkemedel som tillförs jorden förändras, förhoppningsvis reduceras, vid olika utformning av lagringen och eventuell efterbehandling innan slammet tillförs jorden. Detta innebär att det är läkemedlens massbalans som är av intresse. För att belysa förändringen av läkemedlens massa har massan av läkemedlen i varje prov relaterats till mängden aska i just det provet. Mängden aska anses som konstant över olika behandlingar (Haug, 1993) och är den förutsättning som ekvation 3, som utnyttjas vid såväl röttnings- som komposteringsprocesser, utgår från. Det är det organiska materialet som under lagring och/eller kompostering bryts ned aerobt eller anaerobt, medan mängden aska inte anses förändras. Detta innebär att förändringar i mängden läkemedel per gram aska visar hur mängden läkemedel förändras över tid i en från början given mängd slam, alltså läkemedlens massbalans.

Valet av försöksled gör det möjligt att jämföra effekten av följande behandlingar med varandra:

1. Betydelsen av att kompostera slam, genom att jämföra reduktionen i försöksleden MesPÖpp och MesPKom med varandra.
2. Betydelsen av andelen luftfyllda porer, genom att jämföra försöksleden MesKÖpp och MesPÖpp med varandra.
3. Betydelsen av ventilation i slammets luftfyllda porer genom att jämföra de olika djupen i djupstudien i MesPÖpp med varandra.
4. Betydelsen av att täcka slammet med en plastfolie, genom att jämföra försöksleden MesKÖpp och MesKTäck med varandra.
5. Betydelsen av att via tillsats av urea ammoniakbehandla slammet genom att jämföra försöksleden MesKTäckAm och MesKTäck med varandra.
6. Betydelsen av om rötningen har varit mesofil eller termofil genom att jämföra försöksleden MesKÖpp och TermÖpp med varandra.

Kompostering av slam jämfört med öppen lagring av slam

Reduktionen av antibiotika var mycket stor i såväl slam som lagrades öppet (MesPÖpp) som i slam som komposterades (MesPKom) (figur 23). Reduktionen var dock större i det komposterade försöksledet, och reduktionen skedde också betydligt snabbare. I MesPKom reducerades större delen av antibiotikamassan under det första halvåret, medan detta skedde under det andra halvårets lagring i MesPÖpp.

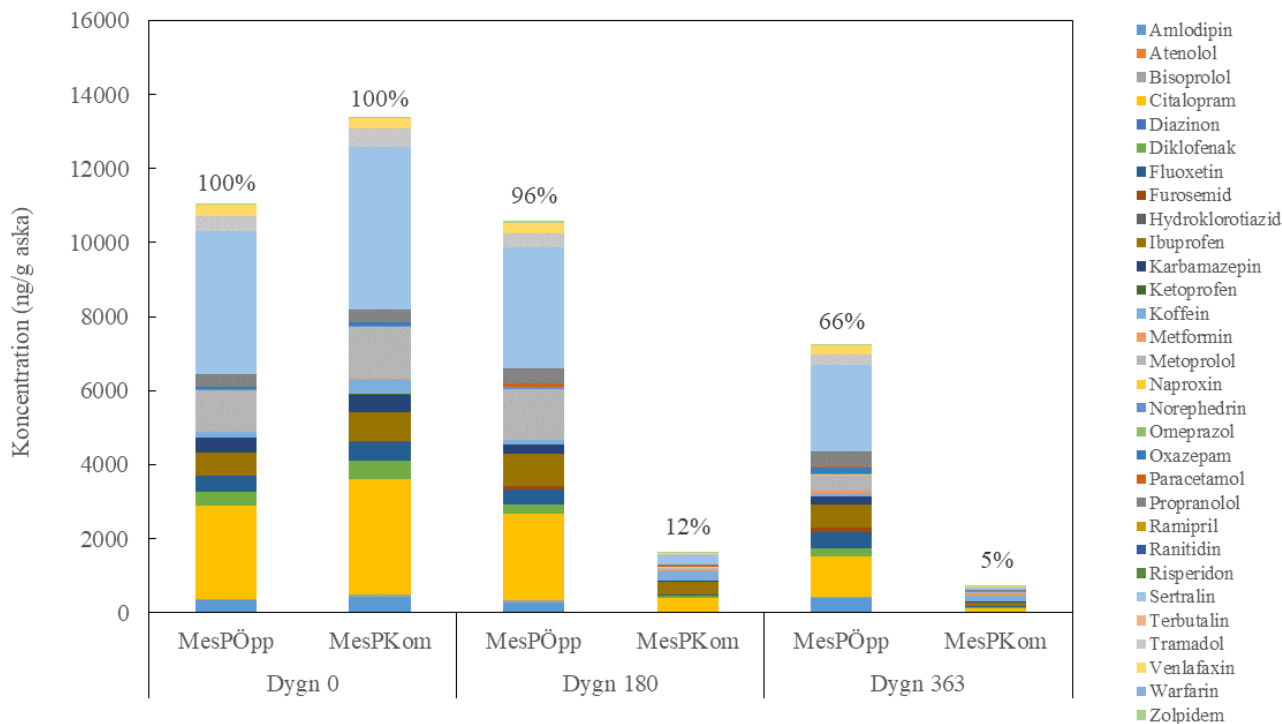


Figur 23. Utveckling av totala massan antibiotika i relation till mängden aska (ng/g aska) i försöksleden MesPÖpp och MesPKom. Ämnen under detektionsgränsen har satts till noll. Procentsiffran ovanför staplarna anger stapelns storlek i förhållande till stapelns storlek för samma försöksled vid dygn 0.

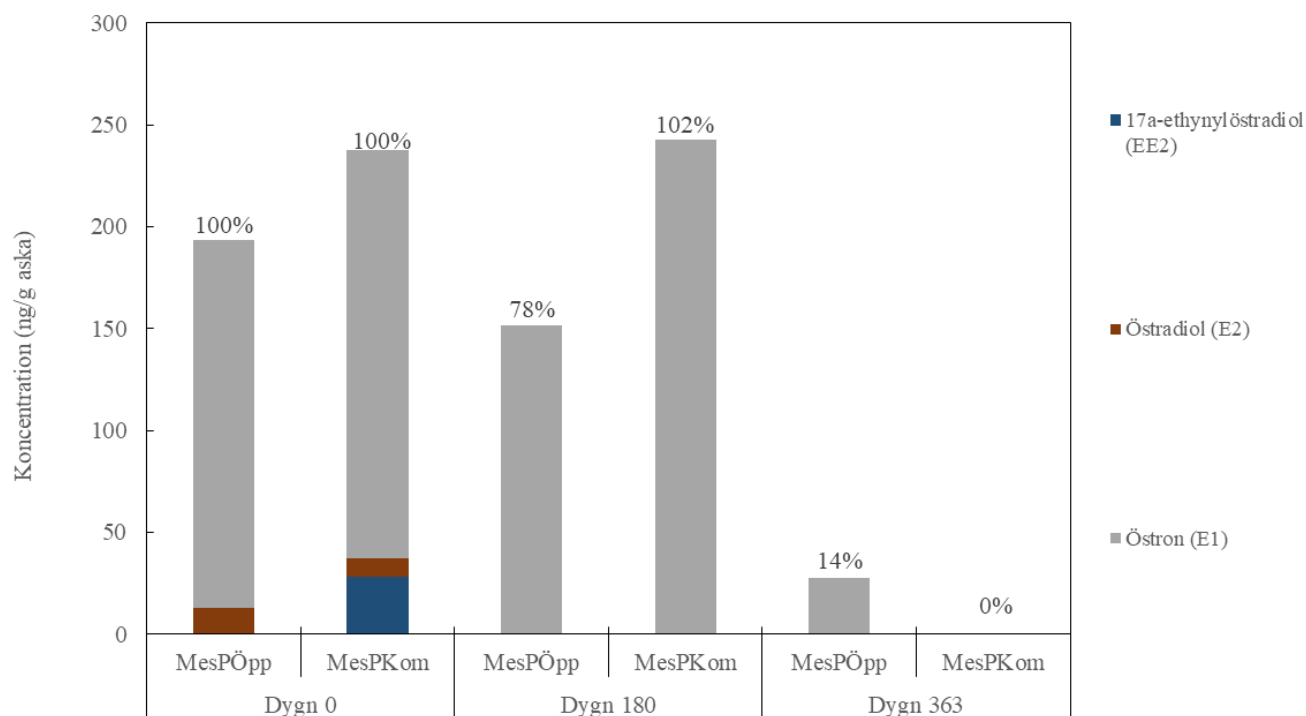
Även övriga läkemedel reducerades betydligt snabbare i MesPKom än i MesPÖpp och skillnaderna mellan behandlingarna var större än för antibiotika, framförallt efter ett år (figur 24). Medan större delen av massan av övriga läkemedel försvunnit efter ett halvt år i det komposterade slammet, fanns efter ett år fortfarande mer än hälften kvar i det öppet lagrade slammet.

Den totala koncentrationen av antibiotika i relation till askan är dygn 0 lägre i MesPKom än i MesPÖpp, vilket är förväntat, eftersom MesPKom består av samma slam som MesPÖpp men blandat med krossat trädgårdsavfall. Däremot är den uppmätta totala koncentrationen av övriga läkemedel i relation till mängden aska dygn 0 större i kompostledet MesPKom än i ledet MesPÖpp. Någon förklaring till detta har vi inte, även om vi noterat de stora standardavvikelserna för askhalt och TS-halt hos MesPKom vid försökstart.

Utvecklingen av de analyserade hormonerna under försöket skiljer sig från utvecklingen av både antibiotika och övriga läkemedel då totala mängden analyserade hormoner ökade i kompostledet (MesPKom) under det första halvåret beroende på ökad halt analyserad östron (E1) (figur 25). Den största ökningen var betydligt större än den som visas i figur 25. Av figur 21 framgår halten östron att den var som störst efter ca 4 veckors kompostering. De övriga analyserade hormonerna, östradiol och 17α -ethinylöstradiol var under detektionsgränsen i båda försöksleden efter ett halvt år. Efter ett år fanns lite östron (E1) kvar i det lagrade försöksledet (MesPÖpp), medan det, trots den initiala ökningen, var under detektionsgränsen i MesPKom.



Figur 24. Utveckling av totala massan övriga läkemedel i relation till mängden aska (ng/g aska) i försöksleden MesPÖpp och MesPKom. Ämnen under detektionsgränsen har satts till noll. Procentsiffran ovanför staplarna anger stapelns storlek i förhållande till stapelns storlek för samma försöksled vid dygn 0.

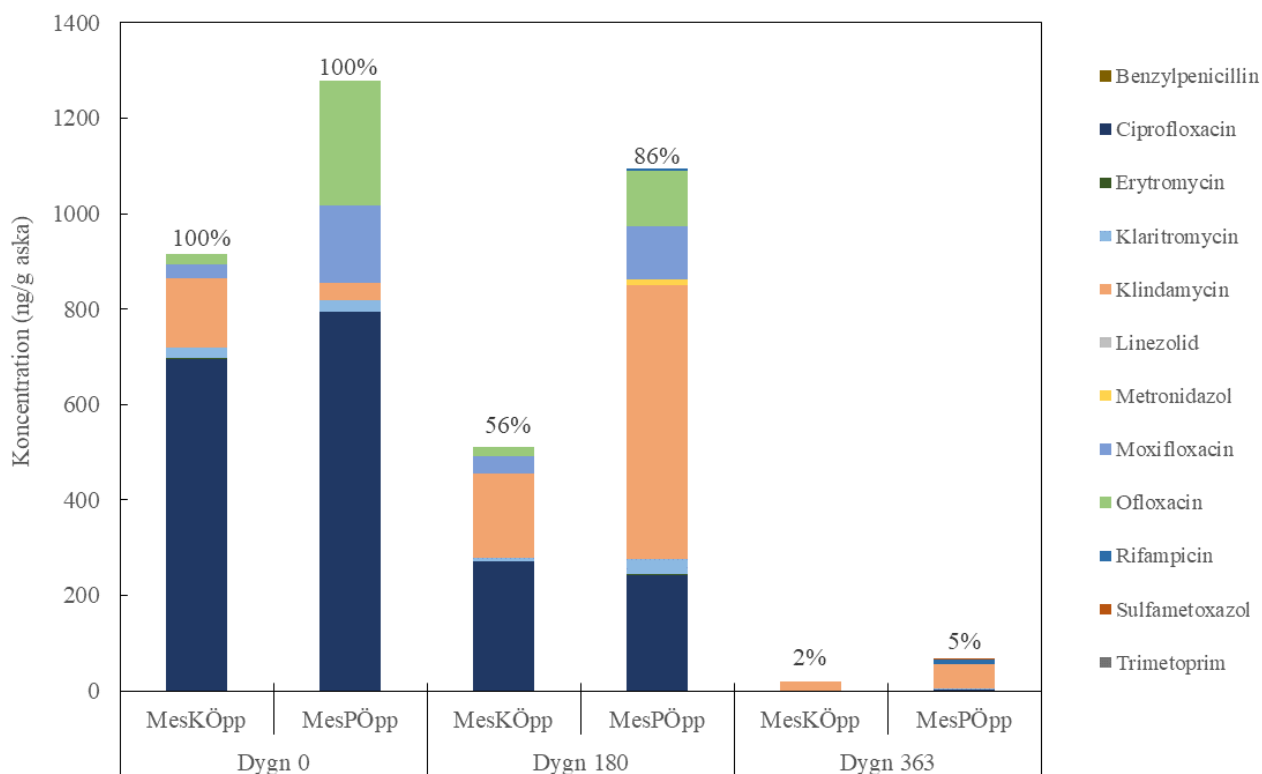


Figur 25. Utveckling av totala massan av de tre analyserade hormonämnena i relation till mängden aska (ng/g aska) i försöksleden MesPÖpp och MesPKom. Ämnen under detektionsgränsen har satts till noll. Procentsiffran ovanför staplarna anger stapelns storlek i förhållande till stapelns storlek för samma försöksled vid dygn 0.

Betydelsen av andelen luftfyllda porer

Massan analyserade antibiotika i relation till mängden aska minskade snabbare och totalt sett något mera i slammet med initialt mindre luftfyllda porer (MesKÖpp) än i slammet med initialt mera luftfyllda porer (MesPÖpp) (figur 26). Skillnaden beror till stor del på att den analyserade

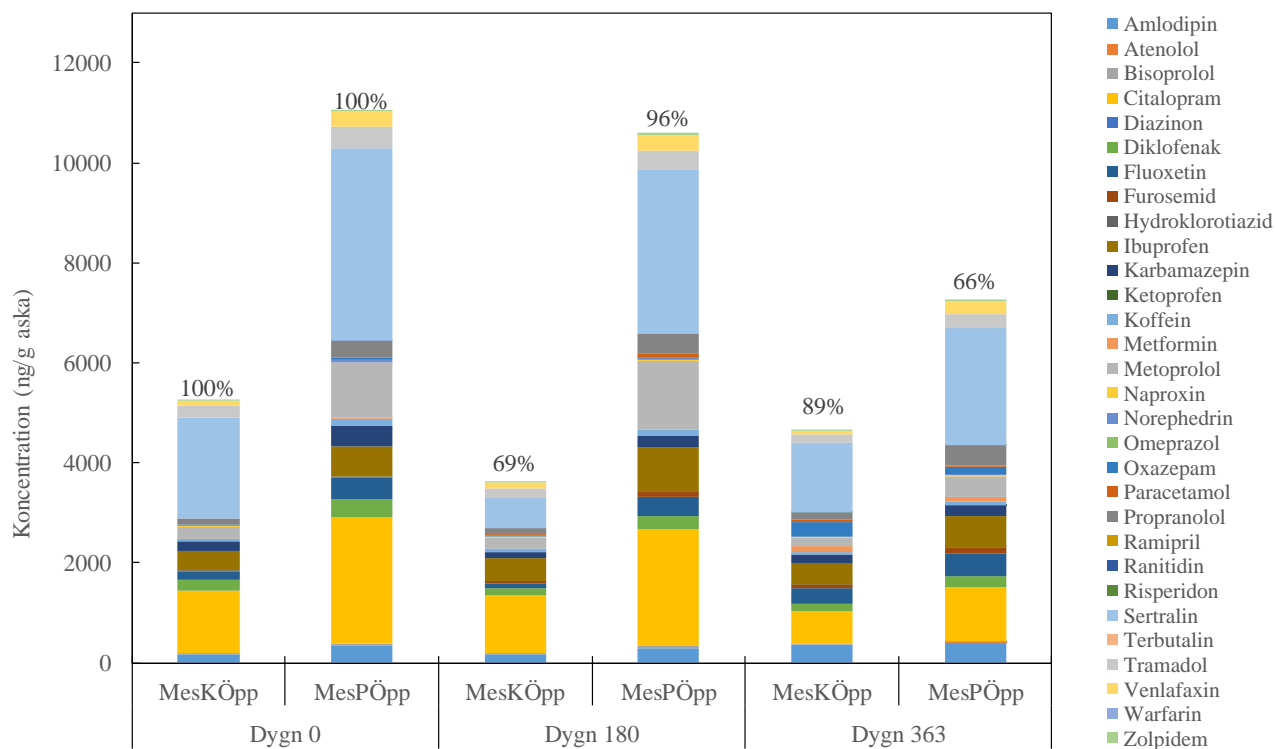
halten av antibiotikan klindamycin ökade i MesPÖpp. Vad en sådan ökad analyserad halt kan bero på har diskuterats i kapitlet "Utveckling av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner i MesP-Kom".



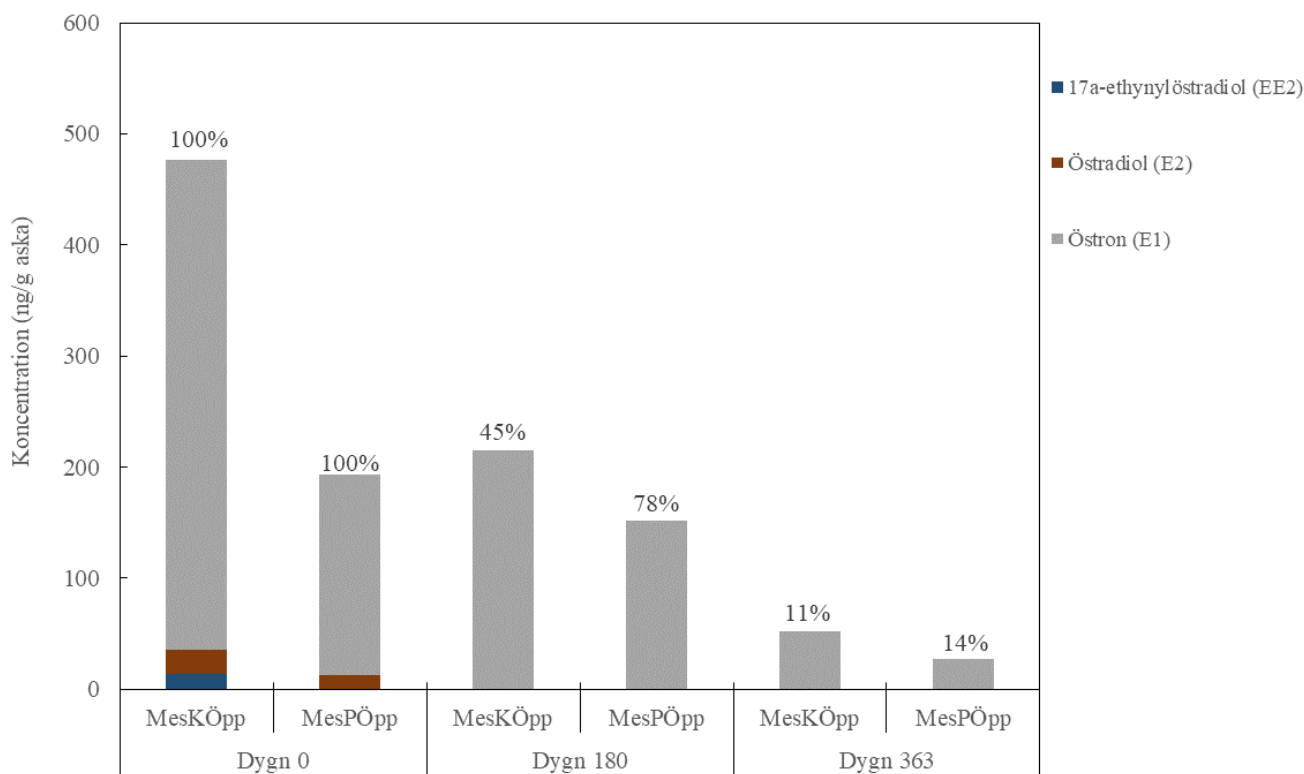
Figur 26. Utveckling av totala massan antibiotika i relation till mängden aska (ng/g aska) i försöksleden MesPÖpp och MesPKom. Ämnen under detektionsgränsen har satts till noll. Procentsiffran ovanför staplarna anger stapelns storlek i förhållande till stapelns storlek för samma försöksled vid dygn 0.

Under första halvåret liknade utvecklingen för övriga läkemedel den för antibiotika, med relativt sett större reduktion i försöksled MesKÖpp än i MesPÖpp (figur 27). En del av de sjunkande halterna av läkemedlen i relation till askan hos MesPÖpp under andra halvåret kan kanske förklaras av den snabba och osäkra ökningen av askhalten för MesPÖpp, från 33,5 % dygn 180 till 53,0 %, med stor standardavvikelse, dygn 363 (figur 15, tabell 10), då den höga askhalten innebär att läkemedlen fördelas på en större, troligen något för stor, mängd aska.

Även de analyserade hormonerna reducerades snabbare i MesKÖpp än i MesPÖpp (figur 28). Totalt under hela året var dock reduktionen relativt sett ungefär lika stor i de båda leden. Det var det naturliga hormonet östron (E1) som dröjde kvar längst.



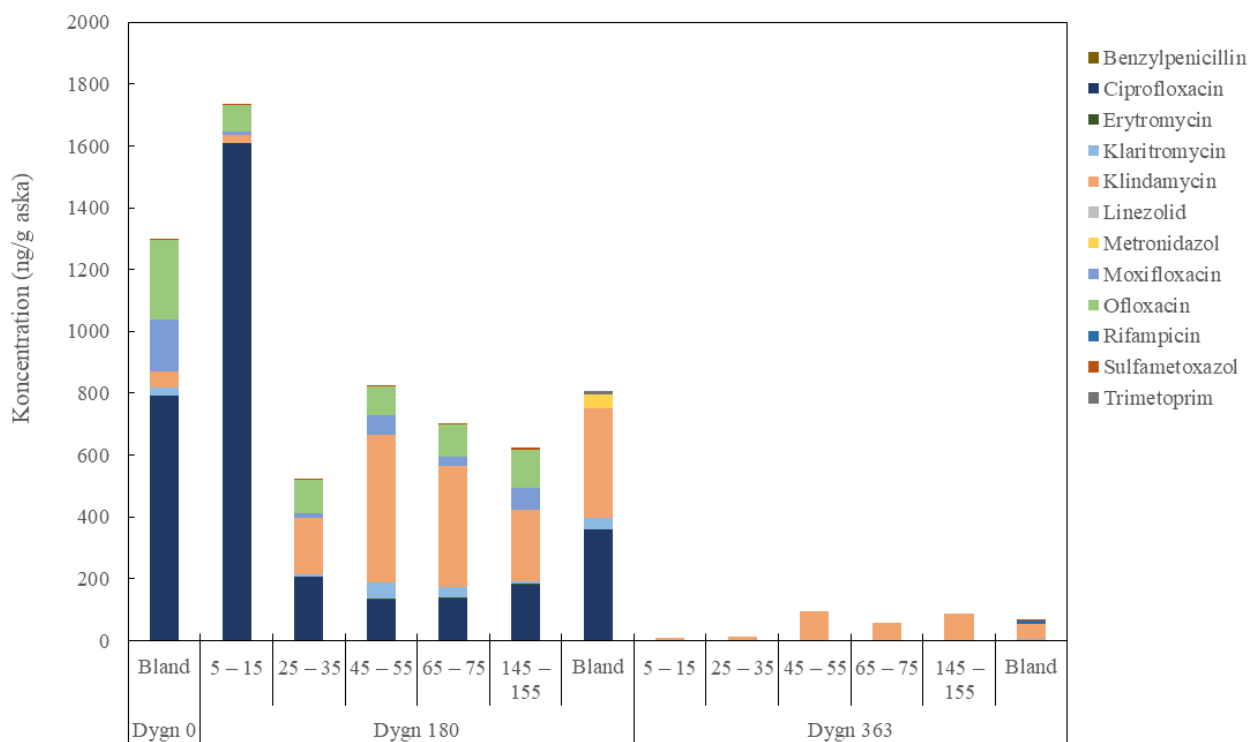
Figur 27. Utveckling av totala massan övriga läkemedel i relation till mängden aska (ng/g aska) i försöksleden MesKÖpp och MesPÖpp. Ämnen under detektionsgränsen har satts till noll. Procentsiffran ovanför staplarna anger stapelns storlek i förhållande till stapelns storlek för samma försöksled vid dygn 0.



Figur 28. Utveckling av totala massan analyserade hormoner i relation till mängden aska (ng/g aska) i försöksleden MesPÖpp och MesPKom. Ämnen under detektionsgränsen har satts till noll. Procentsiffran ovanför staplarna anger stapelns storlek i förhållande till stapelns storlek för samma försöksled vid dygn 0.

Betydelsen av djup - ventilationen av de luftfyllda porerna

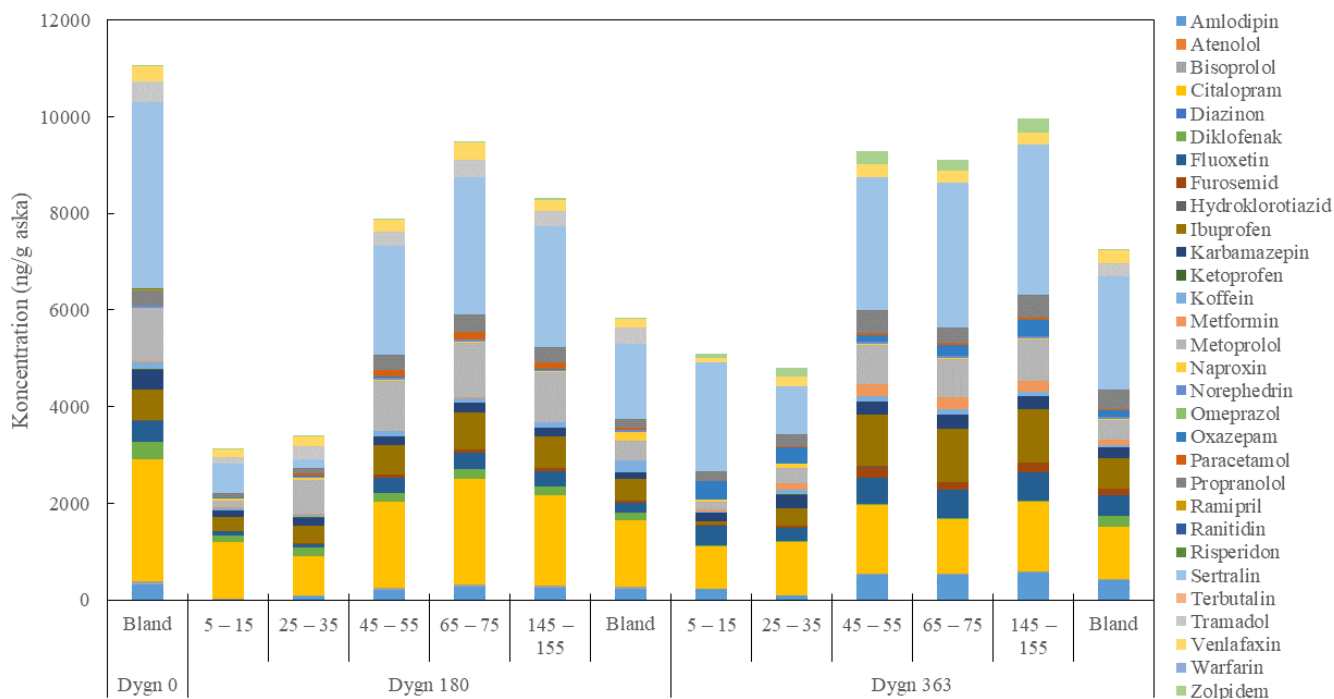
I det översta, mest aeroba skiktet, visar det analyserade provet på större total mängd antibiotika (ng/g aska) efter 180 dygn jämfört med starten, medan totalmängden antibiotika i proverna djupare ned minskat med 30-60 % i förhållande till mängden vid start (figur 29). Genomsnittet av dessa prover stämmer relativt väl med blandprovet, speciellt när man beaktar att det är enkelprover från de olika djupskikten och att de djupare skikten är glesare utspridda, vilket innebär att varje prov där representerar mera slam. Efter 363 dygn fanns i stort sett ingen antibiotika kvar i de två övre aeroba skikten, medan det fanns en mindre andel kvar i de djupare anaeroba skikten.



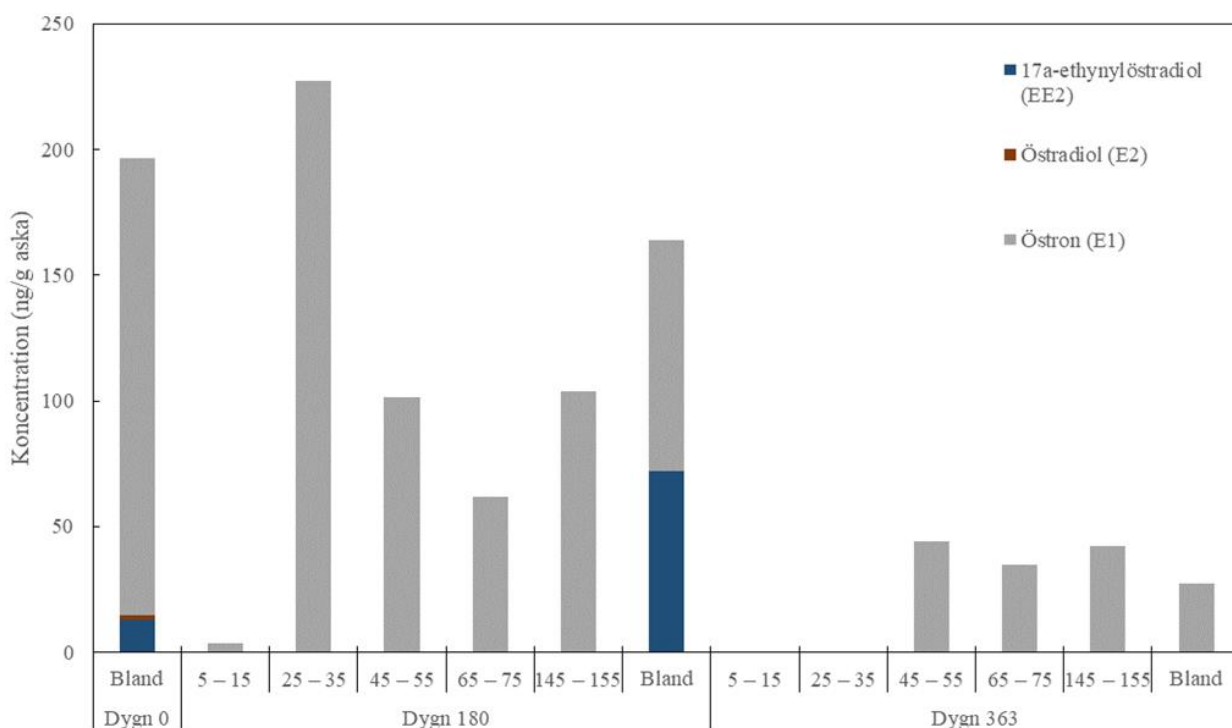
Figur 29. Utveckling av totala massan analyserade antibiotika i relation till mängden aska (ng/g aska) i försöksledet MesPÖpp i dels blandade prover (triplikat) och dels i olika djupskikt (enkeltprover, djupet anges i cm). Ämnen under detektionsgränsen har satts till noll.

Jämfört med såväl blandproverna som djupare anaeroba skikt reducerades övriga läkemedel till såväl provtagningen vid dygn 180 som dygn 363 mera i de båda övre aeroba skikten (figur 30). Utvecklingen av mängden övriga läkemedel i de djupare anaeroba skikten liknar mycket utvecklingen blandproven, vilket är förväntat eftersom större delen av slamsträngen var anaerob under hela försöksperioden till och med i försöksledet MesPÖpp med det initialt porösa slammet. Den goda reduktionen av övriga läkemedel i de båda övre skikten är i enlighet med hypotesen att goda oxidativa förhållanden ökar nedbrytningen av bland annat läkemedel.

Liksom för antibiotika och övriga läkemedel var reduktionen av hormoner efter ett år större i de övre två aeroba skikten än i de tre djupare anaeroba skikten (figur 31). En annan likhet mellan den analyserade massan av antibiotika och hormoner var att den var större i ett av de två yttligare skikten (enkeltprov) efter 180 dygn än den var i startprovet.



Figur 30. Utveckling av totala massan övriga analyserade läkemedel i relation till mängden aska (ng/g aska) i försöksledet MesPÖpp, dels blandade prover (triplikat) och dels i olika djupskikt (enkelprover, djupet anges i cm). Ämnen under detektionsgränsen har satts till noll.

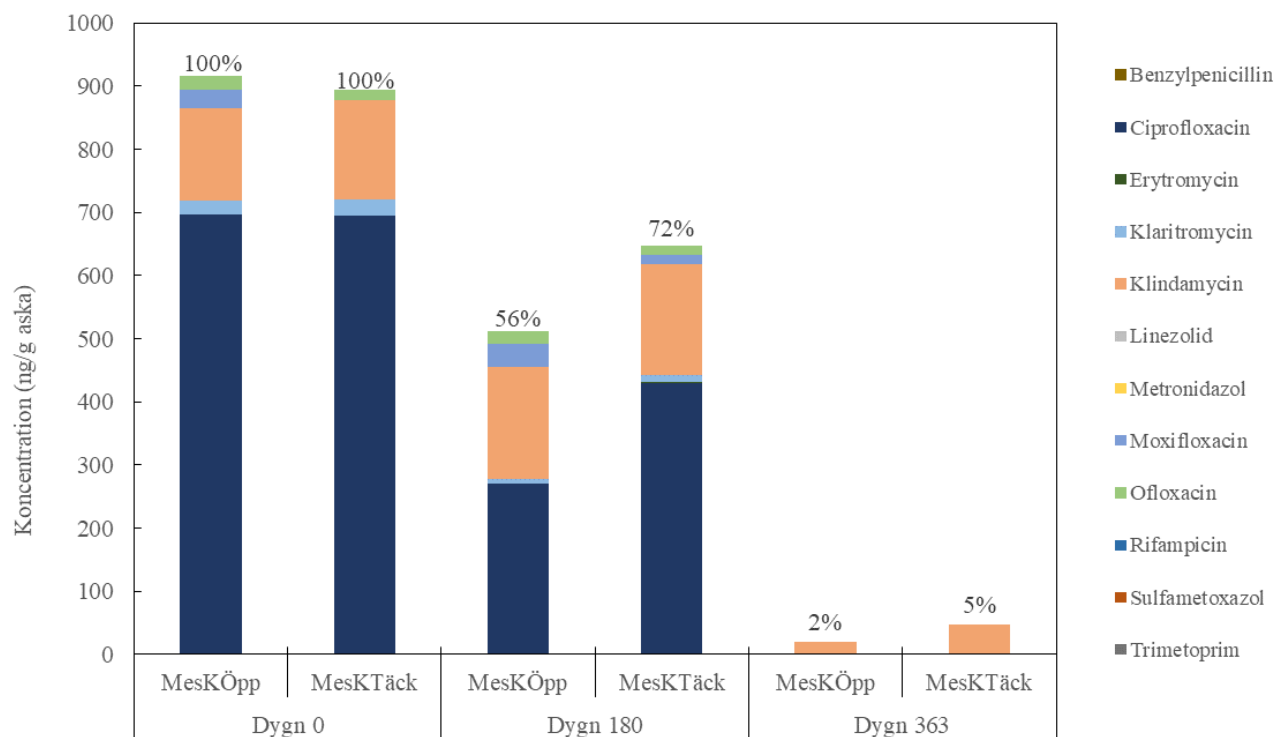


Figur 31. Utveckling av totala massan analyserade hormoner i relation till mängden aska (ng/g aska) i försöksledet MesPÖpp, dels blandade prover (triplikat) och dels i olika djupskikt (enkelprover, djupet anges i cm). Ämnen under detektionsgränsen har satts till noll.

Sammantaget stärktes hypotesen att reduktionen är större under goda oxidativa förhållanden av resultaten för antibiotika, övriga läkemedel och hormoner i djupstudien.

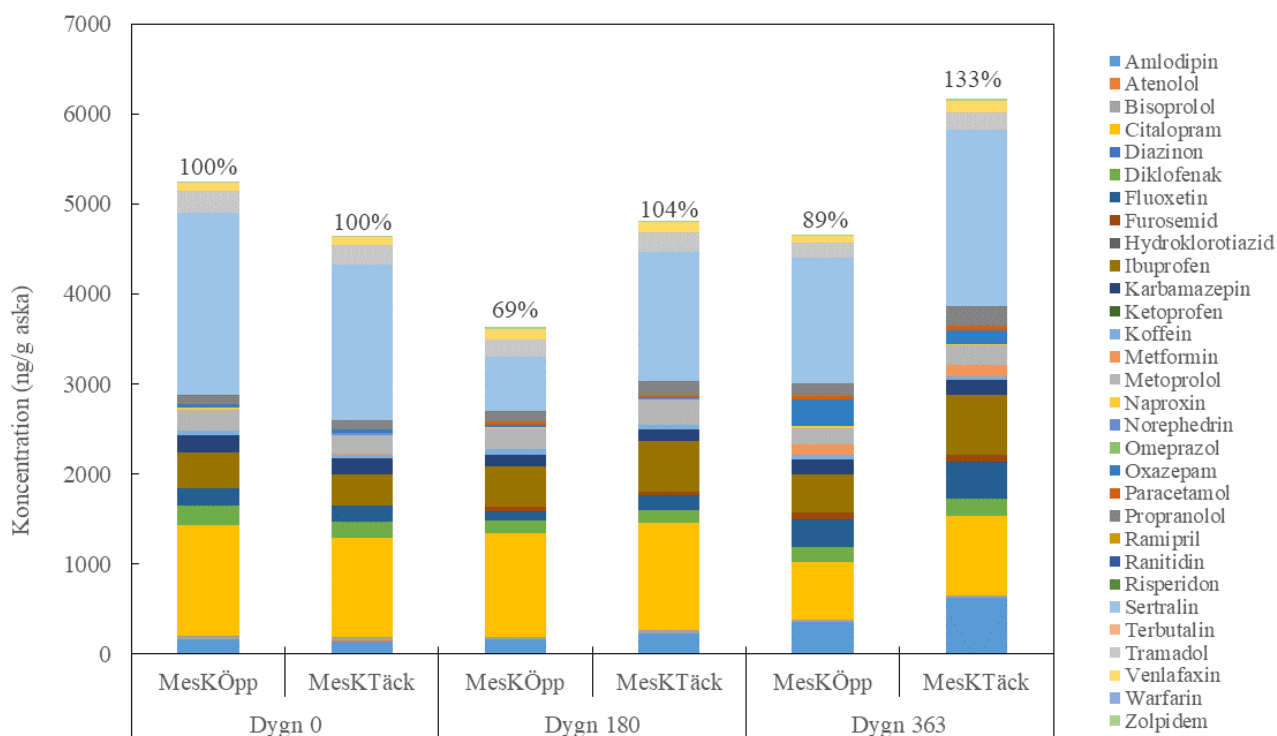
Betydelsen av att täcka slammet med en plastfolie

Betydelsen av att täcka slammet med en plastfolie undersöktes genom att jämföra reduktionen av antibiotika, övriga läkemedelsämnen och hormoner i försöksleden MesKÖpp och MesKTäck med varandra. Under det första halvåret var reduktionen av total mängd antibiotika större för MesKÖpp än för MesKTäck, men efter ett år var den kvarvarande mängden antibiotika liten i förhållande till den initiala mängden för båda försöksleden, även om en viss skillnad mellan leden förefaller funnits kvar (figur 32).



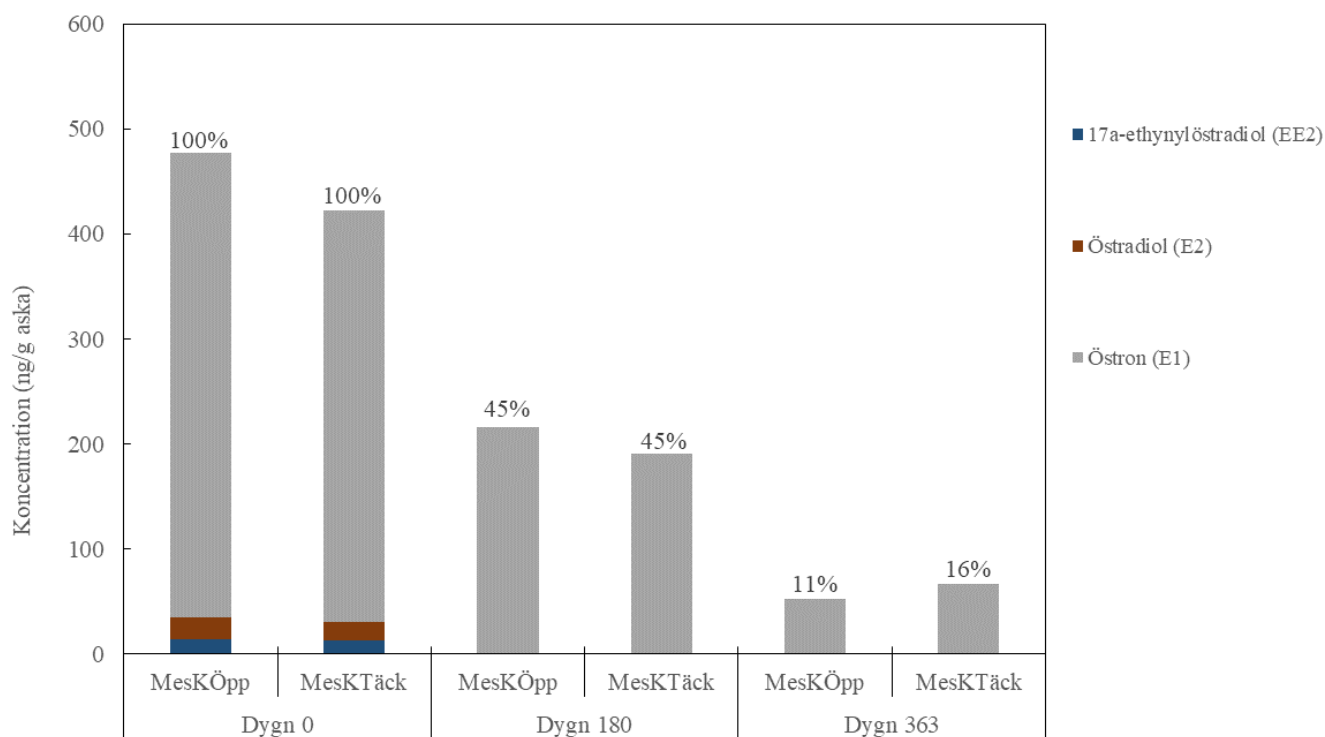
Figur 32. Utveckling av totala massan analyserade antibiotika i relation till mängden aska (ng/g aska) i försöksleden MesKÖpp och MesKTäck. Ämnen under detektionsgränsen har satts till noll. Procentsiffran ovanför staplarna anger stapelns storlek i förhållande till stapelns storlek för samma försöksled vid dygn 0.

För övriga läkemedel var den totala mängden (totala halterna i relation till mängden aska) relativt konstanta under försöksåret för båda försöksleden (figur 33), möjligen med undantag för den lägre totala mängden övriga läkemedel för MesKÖpp efter ett halvt år, vilken till stor del beror på lägre analyserad halt av sertralin. Den totala mängden övriga läkemedel i relation till mängden aska under försöksåret har sjunkit något för försöksled MesKÖpp, medan den ökat för MesKTäck.



Figur 33. Utveckling av totala massan analyserade övriga läkemedel i relation till mängden aska (ng/g aska) i försöksleden MesKÖpp och MesKTäck. Ämnen under detektionsgränsen har satts till noll. Procentsiffran ovanför staplarna anger stapelns storlek i förhållande till stapelns storlek för samma försöksled vid dygn 0.

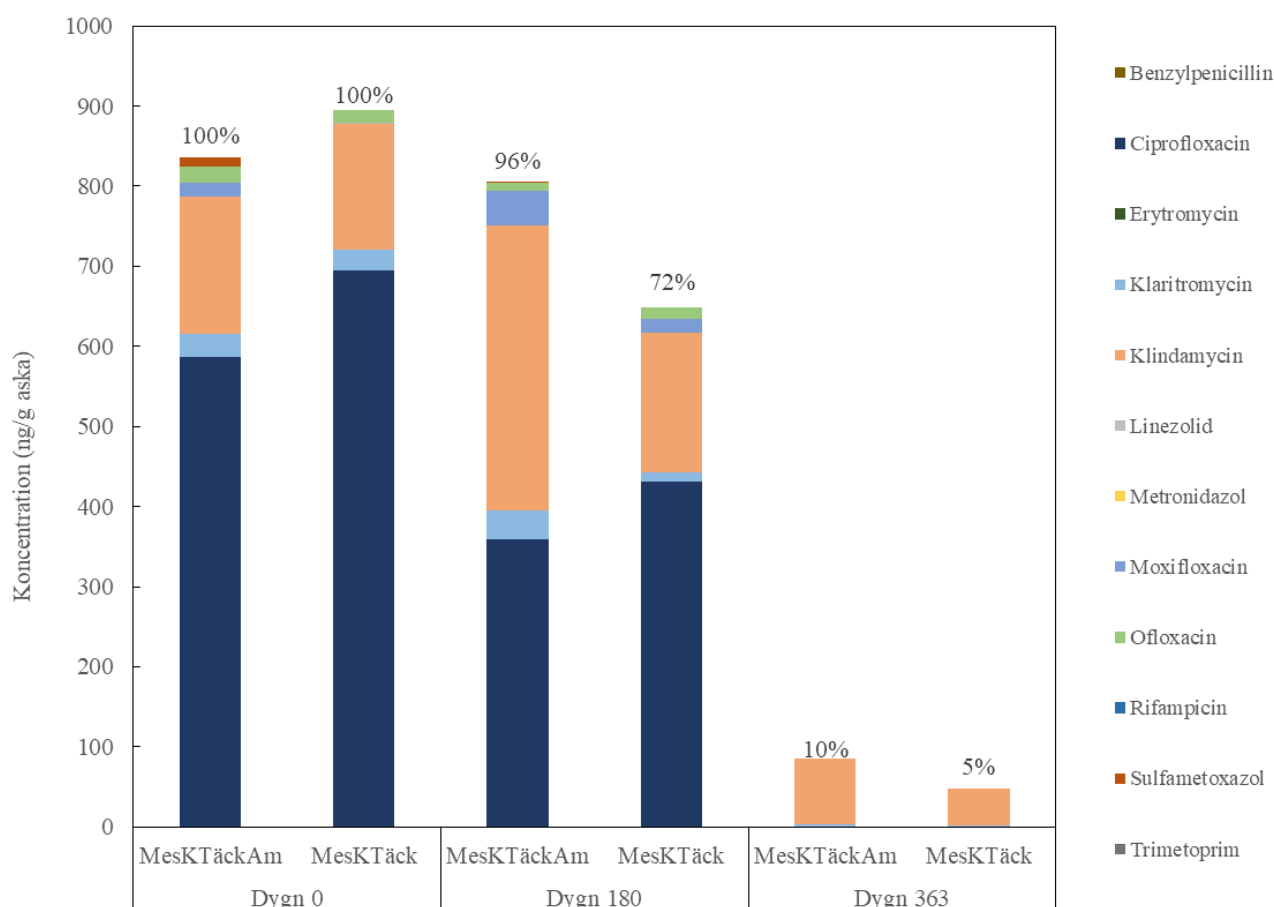
För hormoner var reduktionen relativt lika under såväl det första halvåret som hela året för de båda försöksleden MesKÖpp och MesKTäck (figur 34). Totala mängden hormoner i relation till mängden aska reducerades med mer än hälften och såväl östradiol (E2) som 17 α -ethinylöstradiol (EE2) sjönk till under detektionsnivån.



Figur 34. Utveckling av totala massan analyserade hormoner i relation till mängden aska (ng/g aska) i försöksleden MesKÖpp och MesKTäck. Ämnen under detektionsgränsen har satts till noll. Procentsiffran ovanför staplarna anger stapelns storlek i förhållande till stapelns storlek för samma försöksled vid dygn 0.

Inverkan av att ammoniakbehandla slammet

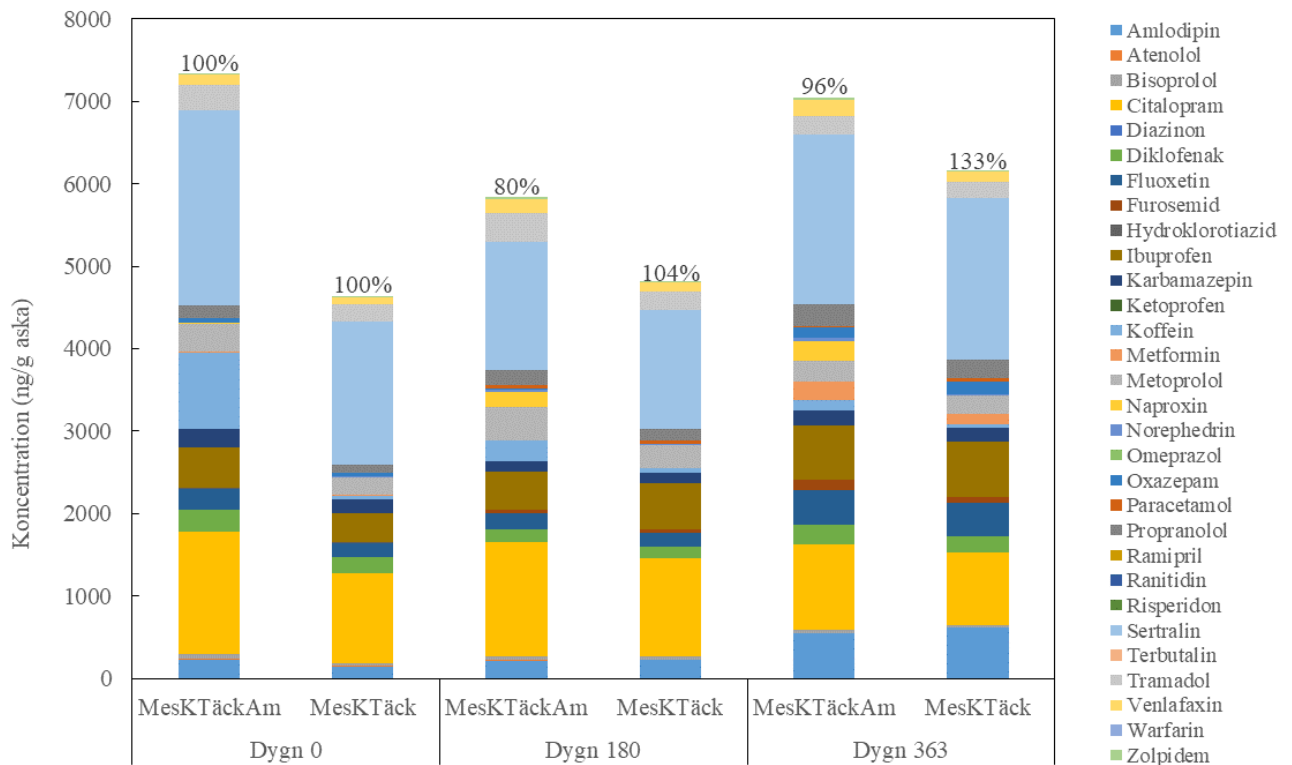
Ammoniakbehandlingen av MesKslammet förefaller under det första halvåret ha medfört att den analyserade halten av antibiotikan klindamycin ökade (figur 35). Efter hela försöksåret återfanns båda försöksleden endast en liten del av den initiala massan av antibiotika i relation till askan i de båda försöksleden, kanske lite mera i MesKTäckAm än i MesKTäck.



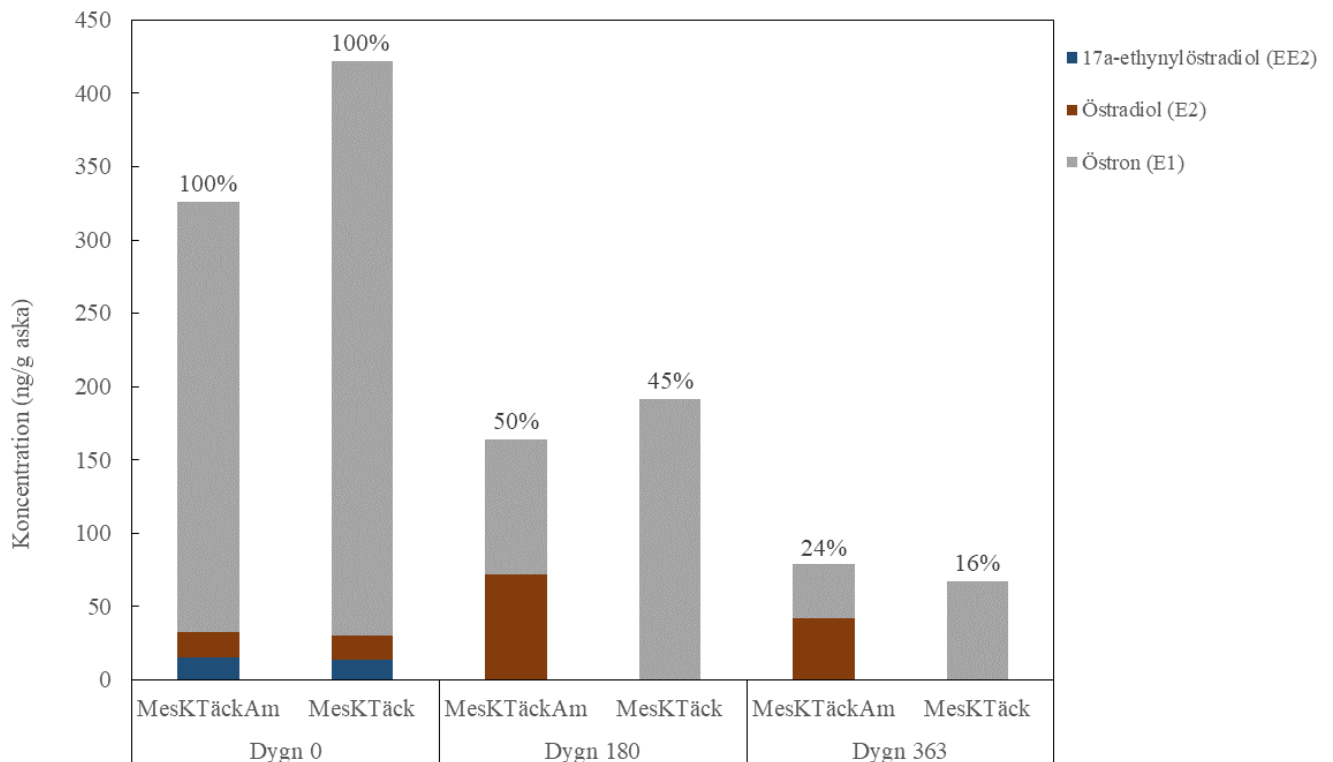
Figur 35. Utveckling av totala massan analyserade antibiotika i relation till mängden aska (ng/g aska) i försöksleden MesKTäckAm och MesKTäck. Ämnen under detektionsgränsen har satts till noll. Procentsiffran ovanför staplarna anger stapelns storlek i förhållande till stapelns storlek för samma försöksled vid dygn 0.

Utvecklingen av massan av övriga läkemedel i MesKTäckAm och MesKTäck skiljde sig något genom att det fanns en viss reduktion i MesKTäckAm under det första halvåret, men inte i MesKTäck (figur 36). Under det andra halvåret ökade den analyserade mängden övriga läkemedel i relation till askan i båda försöksleden. Detta medförde att totala mängden övriga läkemedel vid försökets slut endast var något mindre än initialt i försöksled MesKTäckAm medan den var större än initialt i MesKTäck.

Ammoniakbehandlingen förefaller negativt ha påverkat reduktionen av östradiol (E2), vars analyserade mängd till och med ökade under det första halvåret i MesKTäckAm och återfanns också efter ett helt år (figur 37). Totala mängden hormoner reducerades relativt sett aningen mer i MesKTäck än i MesKTäckAm.



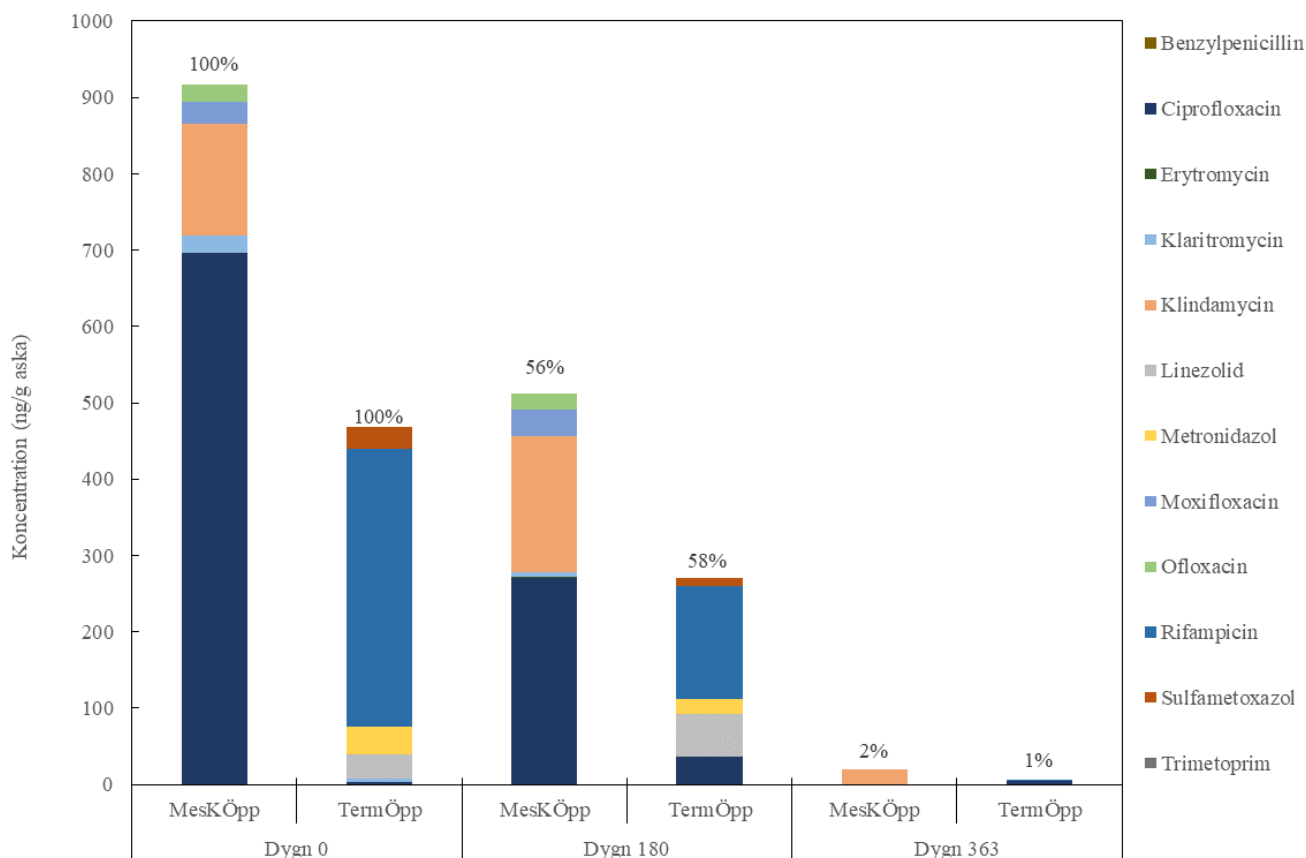
Figur 36. Utveckling av totala massan analyserade övriga läkemedel i relation till mängden aska (ng/g aska) i försöksleden MesKTäckAm och MesKTäck. Ämnen under detektionsgränsen har satts till noll. Procentsiffran ovanför staplarna anger stapelns storlek i förhållande till stapelns storlek för samma försöksled vid dygn 0.



Figur 37. Utveckling av totala massan analyserade hormoner i relation till mängden aska (ng/g aska) i försöksleden MesKTäckAm och MesKTäck. Ämnen under detektionsgränsen har satts till noll. Procentsiffran ovanför staplarna anger stapelns storlek i förhållande till stapelns storlek för samma försöksled vid dygn 0.

Betydelsen av om rötningen har varit mesofil eller termofil

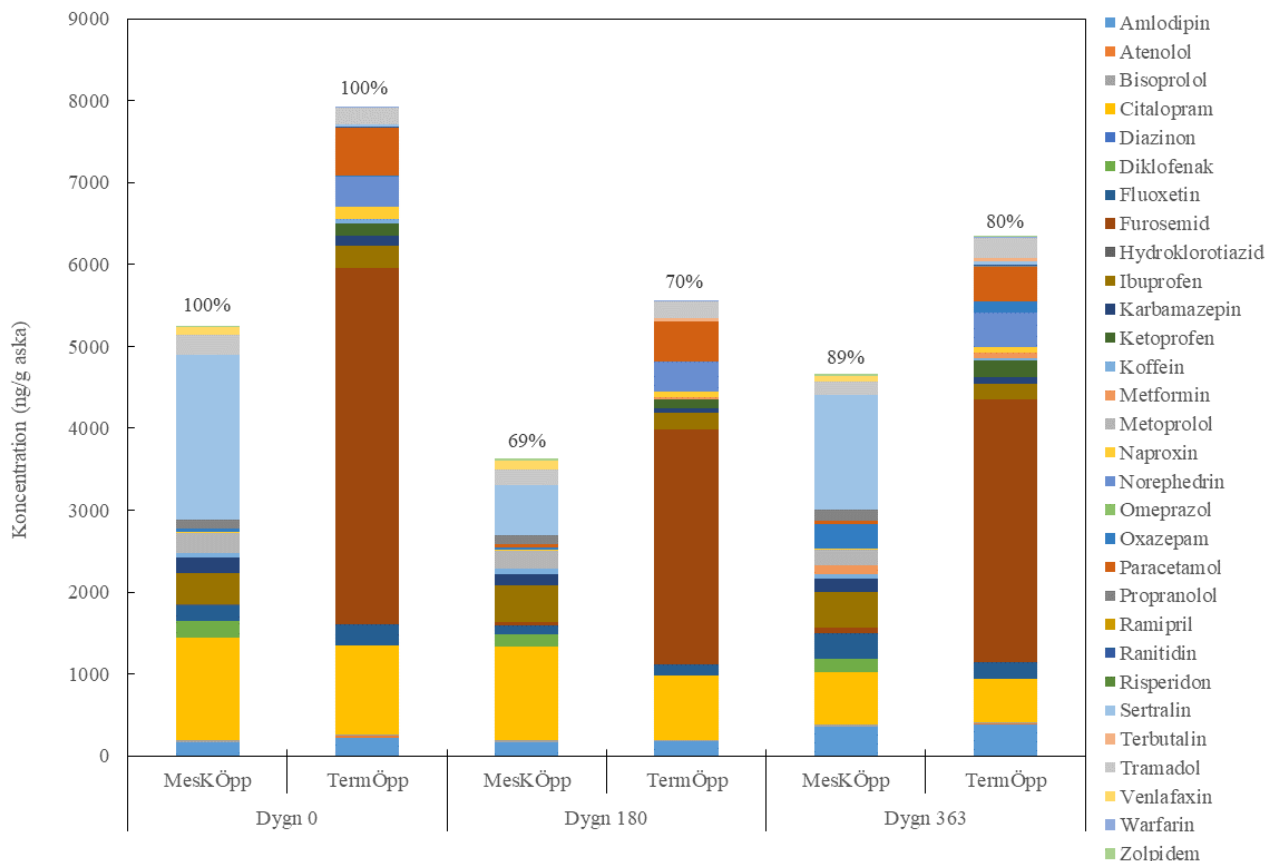
Den initiala massan antibiotika per gram aska var endast runt hälften så stor i slammet TermÖpp från Kalmar som i slammet MesKÖpp från Västerås (figur 38). Den relativa reduktionen av totala mängden analyserade antibiotika var dock ungefär lika stor för de båda försöksleden MesKÖpp och TermÖpp under såväl det första som det andra halvåret av försöket. Temperaturen vid rötningen förefaller alltså inte påverka reduktionen av antibiotika under lagringen.



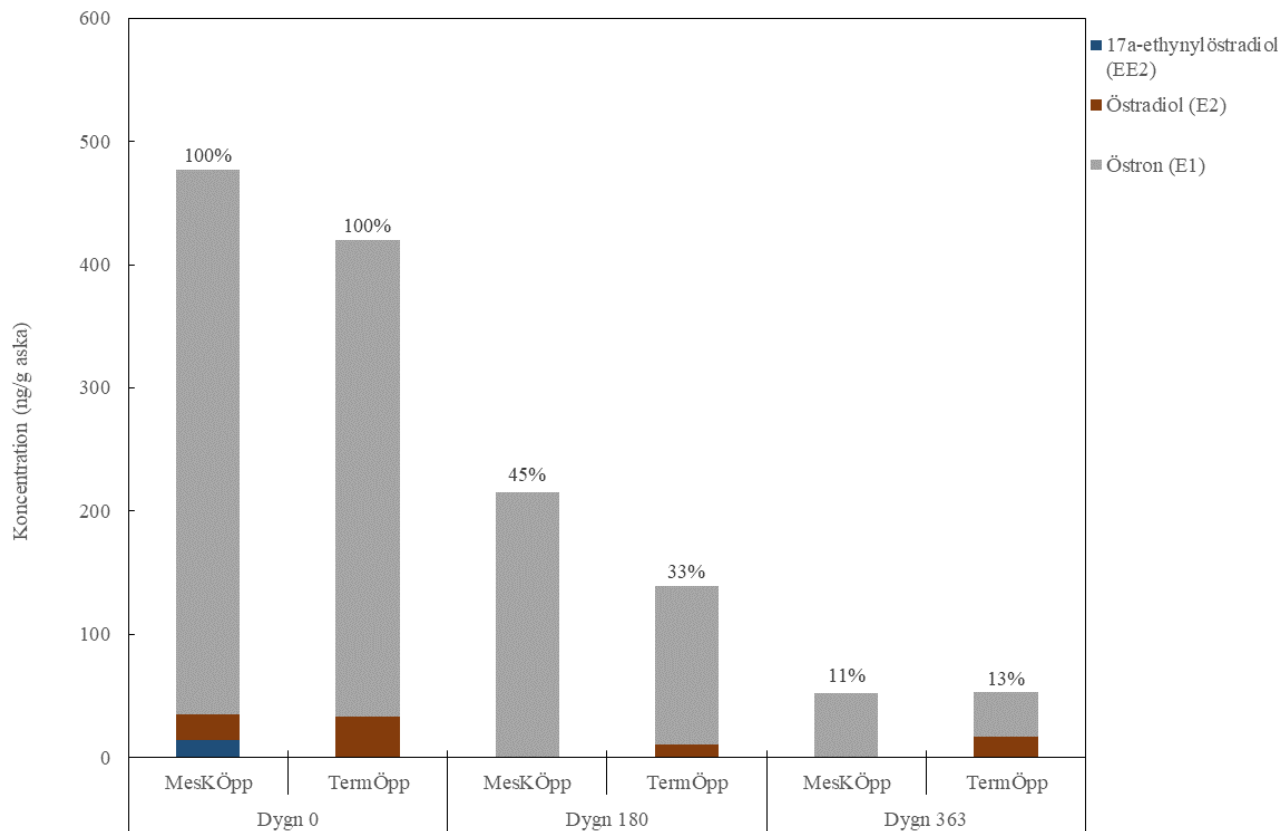
Figur 38. Utveckling av totala massan analyserade antibiotika i relation till mängden aska (ng/g aska) i försöksleden MesKTäck och TermÖpp. Ämnen under detektionsgränsen har satts till noll. Procentsiffran ovanför staplarna anger stapelns storlek i förhållande till stapelns storlek för samma försöksled vid dygn 0.

Den initiala totala massan övriga läkemedel var ca 50 % större i slammet TermÖpp än i slammet MesKÖpp (figur 39). Den relativa reduktionen av övriga läkemedel var ungefär lika stor för de båda behandlingarna under det första halvåret. Under det andra halvåret ökade de analyserade halterna av övriga läkemedel för båda försöksleden och relativt sett lite mera i MesKÖpp än i TermÖpp. Under året som helhet hade dock massan övriga läkemedel i relation till askan reducerats något och relativt lika MesKÖpp och TermÖpp, varför rötningstemperaturen troligen inte påverkar nedbrytningen under lagringen.

Liksom ammoniakbehandling förefaller termofil rötning hämma reduktionen av östradiol (E2) (figur 40). Reduktionen av totala massan av analyserade hormoner var dock stor under såväl det första som det andra halvåret för båda försöksleden.



Figur 39. Utveckling av totala massan övriga läkemedel i relation till mängden aska (ng/g aska) i försöksleden MesKTäck och TermÖpp. Ämnen under detektionsgränsen har satts till noll. Procentsiffran ovanför staplarna anger stapelns storlek i förhållande till stapelns storlek för samma försöksled vid dygn 0.



Figur 40. Utveckling av totala massan analyserade hormoner i relation till mängden aska (ng/g aska) i försöksleden MesKTäck och TermÖpp. Ämnen under detektionsgränsen har satts till noll. Procentsiffran ovanför staplarna anger stapelns storlek i förhållande till stapelns storlek för samma försöksled vid dygn 0.

Reduktion av PFAS, ftalater och fosforföreningar

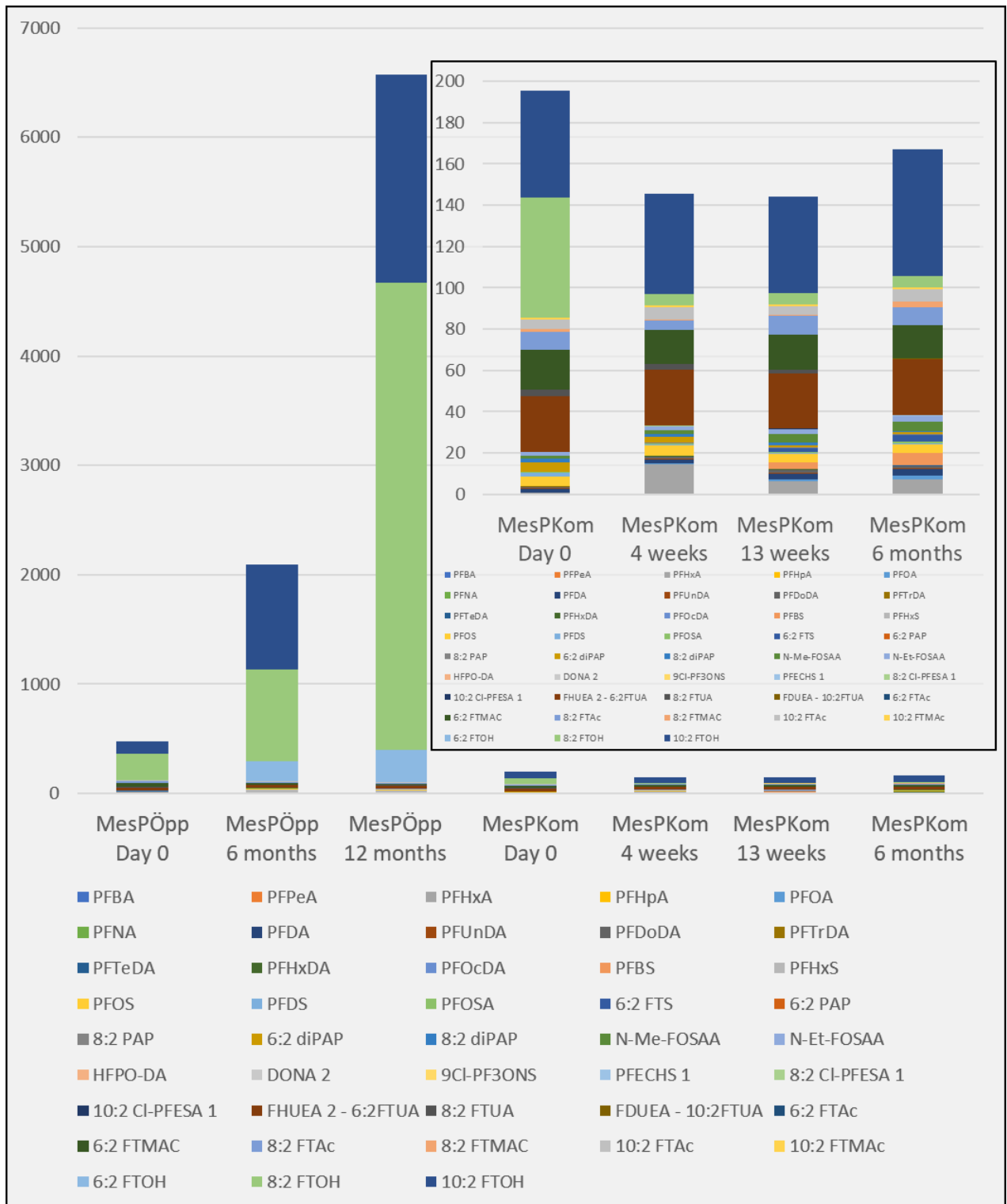
Kopplat till detta projekt har Naturvårdsverket finansierat ett projekt där utvecklingen av bland annat PFAS, ftalater och organiska fosforföreningar har analyserats av IVL. Resultaten finns publicerade i rapporten Giovanoulis et al. (2020). Nedan är större delen av rapportens svenska sammanfattning inkopierad och under denna en figur från rapporten med som visar ett av dess mest intressanta resultat. De försöksled som ingick i tilläggsprojektet var ledet med kompostering av slam MesPKom och ledet där samma slam lagrades öppet.

”Denna studie utgör ett tillägg till ett storskaligt experiment som fokuserar på minskning av läkemedel, antibiotika och hormoner i avloppsslam som lagrats ett år. Kompakt eller poröst slam som rötats antingen termofilt eller mesofilt har i ovan nämnda experimentet lagrats under flera olika betingelser: täckt eller öppet, med och utan tillsats av urea, samt med och utan kompostering. I denna studie har endast poröst mesofilt rötat slam, som antingen har lagrats öppet [MesPÖpp] eller med kompostering [MesPKom], studerats.

Syftet med den här studien var att studera om per- och polyfluoralkylsubstanser (PFAS), organofosfatestrar samt ftalater och alternativa mjukgörare bryts ned under lagring. Extrakt av slamprover har analyserats med tre instrumentella metoder: vätskekromatografi kopplad till både tandemsmasspektrometri (LC-MS / MS) och högupplösta masspektrometri (LC-HRMS) samt gaskromatografi kopplad till tandemsmasspektrometri (GC-MS / MS). Förutom riktad kvantitativ analys av flera föreningar har analys av totala oxiderbara prekursorer av PFAS-ämnen och en sk suspect screening av mer än 1000 PFAS genomförts. Andelen extraherbart organiskt bunden fluor (EOF), dvs den totala fluormängden bundet till organiska ämnen, har också bestämts av Stockholms Universitet med förbränningsjonkromatografi för att kvantifiera andelen av potentiellt okända PFAS.

Minskande trender för koncentrationer av organofosfatestrar, ftalater och alternativa mjukgörare samt PFAS kunde observeras i slam med kompostbehandlingen medan slammet som lagrats öppet inte visade någon tydlig trend för de ämnen som mättes i denna studie. För PFAS ökade summan av analyserade ämnen med nästan en tiopotens under 12 månaders lagring i det icke-komposterade slammet. Resultaten från TOP och EOF visade även på en betydande andel (91-97%) av hittills oidentifierade PFAS i slam från båda försöken.”

Halterna av PFAS minskade i kompostledet MesPKom alltså inte alls lika mycket som de gjorde för ftalater och organiska fosfatestrar. Trots detta är resultaten för PFAS, genom ökningen i MesPÖpp kanske de allra intressantaste och en figur av dessa från Giovanoulis et al. (2020) tillsammans med den ursprungliga figurbeskrivningen ges som figur 41.



Figur 41. "Median levels of PFAS (ng/g dry weight) from triplicate samples of sludge treated through mesophilic anaerobic digestion with or without composting, MesPKom and MesPöpp, respectively." Giovanoulis et al. (2020)

Övergripande tolkning och diskussion

Kompostering – MesPKom

Av figurerna 23 och 24 framgår tydligt att 6 månaders kompostering av slammet ger mycket god reduktion av den totala massan av analyserade antibiotika och övriga läkemedel. Däremot ökade halten östron (E1) och östradiol (E2) initialt mycket (figur 21), vilket gjorde att totala mängden hormoner efter ett halvt år var ungefär samma som vid start i MesPKom (figur 25). Vid försöksårets slut var halterna och mängderna kvarvarande antibiotika och hormoner under detektionsgräns i kompostledet MesPKom, och mängden övriga analyserade läkemedel hade reducerats mycket, 95 %, i förhållande till mängden vid start (figur 24).

Djupstudien

I djupstudien var mängderna (halterna i förhållande till askan) av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner (figur 29, 30, 31) klart mindre i de översta två aeroba skikten än i de djupare anaeroba skikten efter ett år, när de båda övre skikten hunnit torka ut och få mer än 10 % luftfyllda porer (FAS). Tendensen till mindre mängder fanns även efter ett halvt år, men var då inte alls lika entydlig. Vid provtagningstillfället efter ett halvt år fanns det inte heller några luftfyllda porer i de båda övre skikten.

Reduktion under aeroba förhållanden

Tillsammans stöder resultaten från kompostledet MesPKom och från djupstudien, liksom resultaten för ftalater och organiska fosfatestrar i det kopplade projektet, starkt projektets huvudhypotes att ju bättre de oxiderande förhållandena i slammet är, ju större blir reduktionen av läkemedel och andra ämnen. I det kopplade projektet uppmättes även mycket lägre halter av PFAS i komposterat slam efter ett halvt år än i slam som lagrats i ett år. Dock är mekanismerna bakom denna skillnad för PFAS-ämnen oklara då den nästan helt beror på att halterna av PFAS i det lagrade slammet ökat kraftigt, medan halterna i det komposterade slammet bara minskat en aning (figur 41).

Porositet

Projektet designades med försöksled med olika initial andel luftfyllda porer. Tanken var att försöket härigenom skulle innehålla ett antal försöksled med en gradient av olika goda oxidationsförhållanden. Vid start hade försöksledet MesPKom störst andel luftfyllda porer, sedan kom i tur och ordning MesPÖpp, TermÖpp, MesKTäck, MesKÖpp och MesKTäckAm (tabell 10).

Förhoppningen var att denna gradient av olika andel luftfyllda porer skulle ge upphov till gradienter i reduktionen av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner. Detta blev emellertid inte resultatet. Visserligen fanns det i vissa fall skillnader mellan de olika försöksleden, som mellan MesKÖpp och MesPÖpp för antibiotika, övriga läkemedel och hormoner efter ett halvt år (figur 26,27, 28). Dessa skillnader gick dock dels direkt emot huvudhypotesen, då reduktionen var större för MesKÖpp än för MesPÖpp, och dels hade skillnaden i stort sett helt försvunnit eller kastats om vid provtagningen efter ett år.

I jämförelsen mellan MesKÖpp och MesKTäck var däremot skillnaderna mellan försöksleden i enlighet med huvudhypotesen, med något större reduktion av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner i MesKÖpp än i MesKTäck (figur 32, 33, 34). Efter ett år var emellertid skillnaderna mellan

försöksleden små för antibiotika och hormoner, men relativt stor för övriga läkemedel. Denna skillnad för övriga läkemedel berodde huvudsakligen på att mängden övriga läkemedel i relation till askan hade ökat under det andra halvåret i MesKTäck vilket gör skillnaden svår att förklara utifrån parametrar som studerats i detta projekt.

Jämförelsen mellan MesKTäck och MesKTäckAm indikerade, i enlighet med huvudhypotesen, större reduktion av antibiotika och hormoner i MesKTäck (figur 38, 40). För övriga läkemedel var emellertid det omvända fallet, kvarvarande mängder var mindre i MesKTäckAm, men skillnaden berodde till stor del på att mängden övriga läkemedel ökade i MesKTäck (figur 39).

Sammantaget gav jämförelserna mellan försöksled med olika initial porositet inte några entydiga resultat vad gäller reduktion av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner. En viktig orsak till detta är troligen det faktum att de luftfyllda porerna i stort sett helt försvann under det första halvåret från samtliga försöksled, utom MesPKom. Hur snabbt de luftfyllda porerna försvann är okänt. Det som är känt är att de var borta efter ett halvt år. Detta innebär att skillnaden mellan olika led vad gäller förutsättningarna för oxidation blev liten eller försumbar. De skillnader som ändå fanns mellan leden vad gäller reduktionen av olika ämnen beror därför troligen huvudsakligen på faktorer som olika kemiska och mikrobiella förutsättningar i slammen.

Om rötningen skett termfilt eller mesofilt föreföll inte påverka nedbrytningen av antibiotika, övriga läkemedel eller hormoner, förutom av hormonet östradiol (E2) (figur 38, 39, 40).

Antibiotika

Vad gäller lagringsbehandlingarna (MesPÖpp, MesKÖpp, MesKTäck, MesKTäckAm, TermÖpp) erhöles mycket varierande (14 – 93 %) reduktion av totala massan antibiotika under det första halvårets lagring, då mängderna i förhållande till askan av några av de analyserade antibiotika, framför allt av klindamycin, ökade (figur 23, 26, 32, 35, 38). Reduktionen under det andra halvårets lagring var dock god, så att mängderna av de analyserade antibiotika efter ett års lagring var låga (≥ 10 %) i förhållande till de initiala för samtliga behandlingar. Detta innebär att riskerna förknippade med antibiotika i slam reduceras mycket om slammet lagras i ett år och alldeles speciellt om det komposteras. Däremot finns givetvis risk att antibiotikaresistenta organismer bildas under lagringen och komposteringen. Troligen är risken för utveckling av bestående antibiotikaresistens mindre under komposteringens termofila förhållanden, då det huvudsakligen är termofila bakterier som förökar sig och kan utveckla antibiotikaresistens i kompostledet och dessa är mindre konkurrenskraftiga vid omgivningstemperatur, och många av dem kommer därför att försvinna när komposteringen är färdig.

Övriga läkemedel

Reduktionen av övriga läkemedel var efter ett år genomgående betydligt sämre än reduktionen av såväl antibiotika som hormoner. Det var bara i aeroba behandlingar som reduktionen blev större än 50 % under försöksåret. Störst var reduktionen i MesPKom, där den var 88 % efter ett halvt år och 95 % efter ett år (figur 24). Näst störst var reduktionen i de två aeroba skikten i djupstudien där den efter ett år var 50-60 % (figur 30). I de övriga försöksleden, som till allra största delen var anaeroba, var reduktionen efter ett år mellan -33 % och +34 % (figur 24, 27, 33, 36, 39). Sammantaget visar detta hur viktiga aeroba förhållanden är för reduktionen av de övriga läkemedlen och allra snabbast går reduktionen under termofila aeroba förhållanden.

Hormoner

Även totala reduktionen av hormoner efter ett år var hög ($\geq 76\%$), men mycket varierande ($-2 - 67\%$) efter ett halvt år (figur 25, 28, 34, 37, 40). Det naturliga hormonet östron dominerade i slammet både vad gäller initial halt och hur länge det finns kvar. Ett intressant resultat att den analyserade halten östron i kompostledet MesPKom ökade kraftigt i början och efter fyra veckor var fem gånger den ursprungliga halten (figur 21). Ett annat intressant resultat var att i försöksledet MesPKom ökade halten östron och östradiol mycket initalt, medan komposten var ordentligt varm, men reducerades sedan så att den analyserade mängden hormoner efter ett halvt år var ungefär som vid start. Detta är i tydlig kontrast till att såväl antibiotika som övriga läkemedel under det första halvåret reducerades med ca 90% i MesPKom, vilket är mer än de övriga läkemedlen reducerades i någon annan behandling under hela försöksåret. Under det andra halvåret reducerades däremot östron i MesPKom till under detektionsgränsen, vilket det inte gjorde i något annat försöksled. En möjlig förklaring till resultaten i figur 21 och för de två övre skikten i figur 31 är att östron är svårnedbrytbart vid termofila temperaturer, över ca 40 °C, men är lätt aerobt nedbrytbart vid lägre temperaturer, vilket kan tyda på att det är mesofila bakterier som bryter ned östron.

Även östradiol, det andra analyserade naturliga hormonet, påverkades starkt av processförhållandena. Tidigt under komposteringen ökade halten kraftigt, till 13 gånger den ursprungliga halten i förhållande till TS efter fyra veckor, men efter detta skedde nedbrytningen relativt snabbt och halten var under detektionsgräns i provet efter ett halvt år (figur 21). Liksom östron, reducerades östradiol till under detektionsgräns i de två övre skikten i djupstudien under försöksåret, och i det översta skiktet redan under det första halvåret (figur 31), vilket tyder på god nedbrytbarhet under aeroba förhållanden. Dock verkar de mikrober som bryter ned östradiolen avdödas effektivt under termofila förhållanden, eftersom en relativt stor andel av den ursprungliga östradiolen fanns kvar efter ett år i TermÖpp (figur 40). Mikroberna verkar också känsliga för ammoniak, eftersom en större mängd än den ursprungligt detekterade fanns kvar i MesKTäckAm efter ett år (figur 37).

Vidare forskning och resultatens betydelse för vad som händer i marken efter spridning

Resultaten från detta projekt visar tydligt att aeroba förhållanden påskyndar reduktionen av antibiotika, hormoner och övriga läkemedel i slam under lagring och efterbehandling. När slammet har spridits och brukats ned i matjorden så hamnar det i en miljö som under den allra största delen av året är aerob. Detta innebär att det är rimligt att förvänta sig att antibiotika, övriga läkemedel och hormoner i slam efter spridning reduceras minst lika bra som de två övre skikten i djupstudien (figur 29, 30 och 31). Det är mycket möjligt att reduktionen kan bli något bättre än i dessa skikt, eftersom marken innehåller ett betydligt bredare och mera varierat mikrosamhälle än det rötade och avvattnade slammet.

Innan man satsar på aerob behandling för att reducera mängden antibiotika, övriga läkemedel och hormoner i slammet bör man i försök studera vilka utsläpp av metan och lustgas man får från sådan behandling, då vissa studier har visat att utsläppen av lustgas kan bli stora, eller mycket stora, från avloppsslam som lagras vid goda oxidationsförhållanden (Willén et al, 2016; Yang, 2013).

Slutsatser

De luftfyllda porer som fanns i de studerade slammen vid start av försöket, och som försöksdesignen delvis byggde på, försvann inom ett halvt år utom hos slamkomposten MesPKom och de övre 40 centimetrarna på slamsträngarna som var aeroba under större delen av försöksåret. Resten av försöksleden var anaeroba.

Projektets huvudhypotes var att ju bättre oxidationsförhållandena i slammet är, ju bättre blir reduktionen av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner och denna visade sig stämma. Reduktionen av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner var överlägset bäst i ledet med bäst oxidationsförhållanden, kompostledet, och också bra i de övre, aeroba, skikten i djupstudien. Skillnaderna i reduktion av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner mellan övriga försöksled, som alla huvudsakligen var anaeroba, förefaller slumpmässiga utifrån förklaringsparametrarna i detta projekt, förutom reduktionen av det naturliga hormonet östradiol som tycktes hämmas om slammet rötats termofilt eller ammoniakbehandlats genom tillsats av urea.

Under de goda oxidationsförhållandena, aerobt och varmt, i kompostledet MesPKom reducerades analyserad antibiotika med 93 % under det första halvåret, då komposten var varm (medeltemperatur 50 °C), och till under detektionsgräns under försöksåret. De övriga läkemedlen reducerades med 88 % under det första halvåret och med 95 % under hela året. Total analyserad hormonhalt reducerades inte alls under det första halvåret, men till under detektionsgräns under andra halvåret.

Reduktionen var även god i de två övre, aeroba, skikten i djupstudien. Under försöksåret reducerades antibiotika till nära detektionsgräns, övriga läkemedel med 50-60 % och hormonerna till under under detektionsgräns.

I de övriga huvudsakligen anaeroba försöksleden blev under försöksåret reduktionen av antibiotika stor (>90 %), liksom reduktionen av hormoner (76-89 %), medan reduktionen av övriga läkemedel varierade mellan negativ (alltså en ökning) till måttlig, mellan -33 % och 34 %.

Under försöksåret blev alltså reduktionen av analyserad antibiotika stor (>90 %), liksom av hormoner (>75%) oavsett om behandlingen var aerob eller anaerob. Reduktionen av såväl antibiotika som hormoner var bäst i de aeroba behandlingarna. Övriga läkemedel reducerades måttligt (>50 %) i de övre aeroba skiktet på slamsträngen och i mycket stor utsträckning (95 %) i den aeroba, varma, storskaliga slamkomposten. I de anaeroba behandlingarna kunde ingen säker reduktion av övriga läkemedel konstateras, då uppmätta värden varierade mellan -33 % och 34 %.

Eftersom matjorden, där slammet hamnar efter spridning, huvudsakligen är aerob, är det rimligt att förvänta sig mycket god reduktion, till under eller nära detektionsgräns, av såväl hormoner som antibiotika under det första året efter spridning, medan man bör kunna förvänta sig en reduktion med mer än 50 % för övriga läkemedel utifrån resultaten från de aeroba skikten i detta projekt.

Ett kopplat försök där utvecklingen av PFAS-ämnen, ftalater och organiska fosfatestrar studerades gav liknande resultat. Halterna av dessa ämnen i det komposterade försöksledet MesPKom var genomgående klart mindre än halterna i samma slam som bara lagrats, MesPÖpp.

Innan man satsar på att reducera läkemedlen i slammet med kompostering eller annan aerob behandling bör man studera hur stora utsläpp av lustgas och metan man får med den tänkta behandlingen, då utsläppet av lustgas kan bli mycket stor vid aerob lagring av avloppsslam.

Referenser

- Butkovskiy, A., Ni, G., Leal, L. H., Rijnaarts, H. H. M., Zeeman, G. 2016. Mitigation of micropollutants for black water application in agriculture via composting of anaerobic sludge. *Journal of hazardous materials*, 303: 41-47.
- Cidh, M. 2014. Slamförädling genom kompostering. Examensarbete UPTEC W 14032, Uppsala Universitet. ISSN 1401-5765.
- Giovanoulis, G., Aasa, J., Benskin, J., Plassmann, M., Nguyen, M., Awad, R., Vestergren, R. 2020. Analysis of PFAS, phthalates, alternative plasticizers and organophosphate esters in sludge. IVL report U6235, Swedish Environmental Research Institute Ltd.
- Hörsing, M., Eriksson, E., Gissén, C., Jansen, J.I.C. , Ledin, A. 2014. Organiska miljögifter i sockerbetor och blast odlade på mark gödslad med kommunalt avloppsslam. SVU-rapport 2014-12
- Malmberg, J. 2014. Reduktion av läkemedelsrester och andra organiska föroreningar vid hygienisering av avloppsslam. Rapport nr 2015-21, Svenskt Vatten Utveckling.
- NV, 2013. Hållbar återföring av fosfor. Naturvårdsverkets redovisning av ett uppdrag från regeringen. Rapport 6580, Naturvårdsverket. Stockholm.
- Olsson, J., Juszkiwicz, A., Schwede, S., Nehrenheim, E., Thorin, E. 2016. Comparative study – pharmaceutical residues in wastewater and sludge from a micoralgae plant and an activated sludge process. In 5th International Conference on Industrial & Hazardous Waste Manangement, Crete, Greece.
- Ottosen, A.R., Petersen, P.H. 2016. Fate of pharmaceuticals and personal care chemicals in composting of biosolids. Presentation at Workshop on pharmaceuticals and organic chemicals in sewage biosolids: questions for recycling. 2016-10-27. Malmö, Sweden. <http://www.phosphorusplatform.eu/links-and-resources/downloads/1362-presentations-pharmaceuticals-in-sewage-biosolids> accessed 2017-06-29.
- Törneman, N., Praagh, M.v., Bjarke, M., Johansson, M., Frenberg, L.I. and Hallgren, P. (2014) Organiska ämnen i slam – en prioritering för slamåterföringen, SVU-rapport 2014-09.
- Vasskog T., Bergersen O., Anderssen T., Jensen E., Eggen T. 2009. Depletion of selective serotonin reuptake inhibitors during sewage sludge composting. *Waste Management* 29: 2808-2815.
- Wahlberg, C., Björleinius, B., Paxéus, N. 2010. Läkemedelsrester i Stockholms vattenmiljö. Förekomst, förebyggande åtgärder och rening av avloppsvatten. Stockholm Vatten AB.
- Willén, A., Rodhe, L., Pell, M., Jönsson, H. 2016. Nitrous oxide and methane emissions during storage of dewatered digested sewage sludge. *Journal of environmental management*, 184, 560-568.
- Wonnacott, T.H., Wonnacott, R.J. 1972. *Introductory statistics for business and economics*. John Wiley & Sons Inc. USA.
- Yang, X., 2013. Greenhouse gas emission from drying and rewetting stored sewage sludge (Master thesis). Department of Energy and Technology, SLU.
- Österås, A.H., Allmyr, M., Sternbeck, J. 2015. Screening of organic pollutants in sewage sludge amended arable soils. Report 2015-11-24 for Naturvårdsverket (Assignment ref.: 10196232), WSP Sverige AB.

Bilaga 1. Utveckling av halter av läkemedel och hormoner vid dekonjugering

Tabell B1. Procentuella förändringen i uppmätt koncentration och standardavvikelsen för förändringen

Substance	Procentuell förändring efter enzymatisk behandling	Standardavvikelse för procentuell förändring
Amlodipin	9	21
Atenolol	9	10
Bisoprolol	14	61
Citalopram	0	10
Diklofenak	-2	10
Fluoxetin	-2	16
Hydroklortiazid	-0,1	8
Ibuprofen	0	7
Karbamazepin	0	21
Ketoprofen	48	73
Koffein	3	29
Metoprolol	8	19
Naproxen	5	13
Oxazepam	22	64
Paracetamol	19	41
Propranolol	1	19
Risperidon	4	3
Sertralin	0	10
Terbutalin	6	34
Warfarin	0,7	11

.För de flesta mätvärden har 23 mätvärden från olika prover använts vid medelvärdesbildningen. Undantagen är amlodipine (n=18), oxazepam (n=19), paracetamol (n=22), diklofenak (n=9), hydroklortiazid (n=17)

Tabell B2. Hormonkoncentrationer (ug/kg) av analyserade hormoner utan, respektive med dekonjugering. EE2 finns inte med eftersom EE2 bröts ned under den enzymatiska reaktionen så inga värden erhöles för den

Provnamn	E1	E1	E2	E2
	utan	dekonj	utan	dekonj
MesPÖpp/01	21	10	0,6	1,3
MesPÖpp/02	20	7	1,1	1,9
MesPÖpp/03	6	5	1,1	0,3
MesKÖpp/01	64	96	1,0	5,4
MesKÖpp/02	42	17	3,2	2,3
MesKÖpp/03	51	48	2,4	2,6
MesKTäck/01	47	16	2,4	0,6
MesKTäck/02	56	27	2,1	3,2
MesKTäck/03	30	15	1,2	0,7
MesKTäckAm/01	18	15	1,8	1,6
MesKTäckAm/02	48	18	2,0	0,8
MesKTäckAm/03	32	25	1,9	3,2
TermÖpp/01	93	11	5,0	0,3
TermÖpp/02	37	4	3,0	0,5
TermÖpp/03	16	10	4,0	0,4
MesPKom/01	17	10	0,3	0,4
MesPKom/02	6	10	0,2	0,4
MesPKom/03	22	12	0,6	0,4
MesPKom 4V/01	32	37	12,9	20,1
MesPKom 4V/02	49	33	3,1	1,5
MesPKom 4V/03	140	119	11,4	0,4
MesPKom 13V/01	62	28	0,9	0,9
MesPKom 13V/02	77	38	1,0	1,3
MesPKom 13V/03	51	25	1,7	1,1

Bilaga 2. Utveckling av halter av antibiotika, övriga läkemedel och hormoner i MesPKom

Tabell B3. Medelvärden (Med) och standardavvikelse (Std.) för koncentrationerna (ng/g TS) av analyserade antibiotika i MesPKom. Gula celler indikerar värden mindre än detektionsgräns, medan blå celler indikerar värden mindre än kvantifieringsgräns

Antibiotika	0 dygn		26 dygn		89 dygn		180 dygn		363 dygn	
	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.
Benzylpenicillin	<0,14	-	<0,14	-	<0,14	-	<0,14	-	---	-
Ciprofloxacin	130,0	32,5	12,3	3,8	41,3	12,3	21,3	16,3	<0,75	-
Erytromycin	0,3	0,2	<0,04	-	0,2	0,1	<0,04	-	---	-
Klaritromycin	3,7	0,9	3,0	0,8	0,6	0,2	<0,04	-	<0,13	-
Klindamycin	21,1	1,0	21,8	14,1	1,4	0,6	0,1	0,1	<0,33	-
Linezolid	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	<0,04	-	<1,67	-
Metronidazol	<0,09	-	<0,09	-	1,7	2,4	<0,09	-	<0,09	-
Moxifloxacin	16,7	12,9	25,0	7,8	<1,70	-	<1,70	-	<0,50	-
Ofloxacin	41,7	1,2	7,7	2,1	6,3	1,2	3,6	1,7	NM	NM
Rifampicin	<0,26	-	<0,26	-	<0,26	-	1,1	0,3	<3,00	-
Sulfametoxazol	2,5	0,4	2,0	1,3	0,9	0,4	<0,20	-	<0,17	-
Trimetoprim	<0,23	-	<0,23	-	<0,23	-	<0,23	-	<0,50	-

NM. Ej analyserat.

Tabell B4. Medelvärden (Med) och standardavvikelse (Std.) för koncentrationerna (ug/kg TS) av övriga analyserade läkemedel i MesPKom. Gula celler indikerar värden mindre än detektionsgräns

Läkemedel	0 dygn		26 dygn		89 dygn		180 dygn		363 dygn	
	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.
Amlodipin	113,3	15,3	23,3	16,7	1,6	0,2	0,8	0,2	0,3	0,3
Atenolol	<5,9	-	<5,9	-	<5,9	-	<1,94	-	<0,29	-
Bisoprolol	16,3	0,6	10,0	1,7	2,8	0,7	1,0	0,0	0,4	0,3
Citalopram	780,0	52,9	553,3	110,2	200,0	20,0	160,0	55,7	50,7	2,9
Diazinon	<1,70	-	<1,70	-	<1,70	-	<0,24	-	Fel	-
Diklofenak	136,7	20,8	81,7	13,3	43,0	7,9	22,3	0,6	12,3	0,6
Fluoxetin	126,7	15,3	88,3	18,8	14,7	1,2	14,3	6,1	12,7	0,6
Furosemide	<1,50	-	<1,50	-	<1,50	-	<0,16	-	<0,16	-
Hydroklorotiazid	8,2	2,4	1,5	0,5	1,3	0,6	<LOQ	<LOQ	0,4	0,4
Ibuprofen	220,0	10,0	206,7	37,9	226,7	56,9	150,0	40,0	53,0	3,6
Karbamazepin	123,3	11,5	69,0	15,7	37,0	3,6	16,3	5,1	15,0	1,7
Ketoprofen	8,4	0,3	<8,20	-	<8,20	-	<1,20	-	<0,07	-
Koffein	88,7	20,1	256,7	70,9	140,0	69,3	103,3	55,1	62,7	9,6
Metformin	7,2	3,0	11,9	4,5	4,8	1,2	3,8	0,0	23,0	1,7
Metoprolol	340,0	20,0	190,0	34,6	48,0	10,4	23,0	5,2	11,0	1,0
Naproxen	<3,40	-	19,1	15,3	22,3	1,5	17,0	6,6	11,1	1,8
Norephedrin	14,7	1,5	17,3	11,0	<11,00	-	<1,37	-	1,6	0,2
Omeprazol	<0,77	-	<0,77	-	<0,77	-	<0,17	-	Fel	-
Oxazepam	22,3	6,7	3,2	0,5	3,6	1,1	1,0	0,0	<1,90	-
Paracetamol	<LOD	<LOD	201,7	184,5	43,3	14,4	13,3	8,1	12,3	2,2
Propranolol	100,7	9,0	56,7	18,6	18,0	3,0	16,7	5,5	8,2	0,3
Ramipril	<5,50	-	<5,50	-	<5,50	-	<3,10	-	<0,28	-
Ranitidin	<2,30	-	2,8	0,8	<2,30	-	<0,46	-	<0,15	-
Risperidon	<2,90	-	<2,90	-	<2,90	-	<0,04	-	<0,14	-
Sertralin	1266,7	152,8	800,0	264,6	109,3	11,0	108,7	72,0	31,7	1,5
Terbutalin	<1,50	-	<1,50	-	<1,50	-	<0,39	-	0,2	0,2
Tramadol	143,3	11,5	76,7	18,6	21,3	5,0	10,3	1,5	5,4	0,3
Venlafaxin	84,7	7,6	78,3	6,7	25,7	3,2	17,0	1,0	13,3	1,5
Warfrin	<1,70	-	<1,70	-	<1,70	-	<0,40	-	0,4	0,5
Zolpidem	5,0	0,4	5,5	1,3	1,8	0,3	1,3	0,6	1,0	0,3

Fel. Analysens kvalitetsparametrar uppfylldes inte vilket innebär att inget resultat kan rapporteras.

Tabell B5. Medelvärden (Med) och standardavvikelse (Std.) för koncentrationerna (ug/kg torrsvikt) av analyserade hormoner i MesPKom. Gula celler indikerar värden mindre än detektionsgräns

Hormon	0 dygn		26 dygn		89 dygn		180 dygn		363 dygn	
	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.
17 α -ethynylöstradiol (EE2)	6,8	7,1	3,7	2,3	<0,55	-	<1,50	-	<3,00	-
Östradiol (E2)	2,5	1,2	32,3	18,5	4,5	1,7	<1,50	-	<2,00	-
Östron (E1)	52,7	32,0	266,7	213,6	226,7	32,1	104,3	57,8	<2,00	-

Bilaga 3. Halter av antibiotika och övriga läkemedel i behandlingarna utom MesPKom

Utvecklingen av halten antibiotika i alla försöksled utom MesPKom

Utvecklingen av halterna av antibiotika i samtliga försöksled utom MesPKom framgår av tabellerna B6a-c.

Tabell B6a. Utvecklingen av halter (ng/g TS) av antibiotika i försöksleden MesPÖpp och MesKÖpp. Gula celler indikerar värden mindre än detektionsgräns, medan blå celler indikerar värden mindre än kvantifieringsgräns

Aktiv substans	MesPÖpp						MesKÖpp					
	Dygn 0		Dygn 180		Dygn 363		Dygn 0		Dygn 180		Dygn 363	
	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.
Benzylpenicillin	<0,14	-	<0,14	-	Fel	-	<0,46	-	<0,14	-	---	-
Ciprofloxacin	260,7	60,0	76,0	21,7	1,4	0,6	305,0	25,2	117,3	12,2	<0,75	-
Erytromycin	<0,04	-	0,5	0,4	Fel	-	0,3	0,2	0,14	0,01	---	-
Klaritromycin	8,0	1,2	10,0	0,8	0,7	0,4	9,7	0,3	2,5	0,9	0,4	0,0
Klindamycin	17,7	0,6	181,5	23,1	24,2	3,6	64,1	5,3	64,0	16,8	9,0	2,2
Linezolid	0,2	0,1	0,1	0,0	<1,67	-	0,2	0,1	0,12	0,00	<1,67	-
Metronidazol	<0,09	-	4,1	3,8	<0,09	-	<0,30	-	<0,09	-	<0,09	-
Moxifloxacin	54,0	34,2	37,0	6,9	<0,50	-	12,7	8,1	14,7	8,0	<0,50	-
Rifampicin	<0,26	-	1,5	1,1	5,4	4,1	<0,86	-	<0,86	-	<3,00	-
Sulfametoxazol	<0,20	-	<0,20	-	0,3	0,2	<0,66	-	<0,66	-	<0,17	-
Trimetoprim	<0,23	-	<0,23	-	<0,50	-	<0,76	-	<0,23	-	<0,50	-
Ofloxacin	85,3	17,6	36,0	10,4	NM	NM	9,7	0,6	7,3	3,2	NM	NM

Fel. Analysens kvalitetsparametrar uppfylldes inte vilket innebär att inget resultat kan rapporteras.

NM. Ej analyserat.

Tabell B6b. Utvecklingen av halter (ng/g TS) av antibiotika i försöksleden MesKTäck och MesKTäckAm. Gula celler indikerar värden mindre än detektionsgräns, medan blå celler indikerar värden mindre än kvantifieringsgräns

Aktiv substans	MesKTäck						MesKTäckAm					
	Dygn 0		Dygn 180		Dygn 363		Dygn 0		Dygn 180		Dygn 363	
	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.
Benzylpenicillin	<0,14	-	<0,14	-	---	-	0,5	0,0	0,5	0,0	103,0	0,0
Ciprofloxacin	296,0	16,1	208,0	30,3	<0,75	-	251,7	82,6	162,7	5,7	<0,3	-
Erytromycin	<0,04	-	0,2	0,1	---	-	0,4	0,1	0,1	0,0	103,0	0,0
Klaritromycin	10,7	0,7	5,6	1,3	0,6	0,2	12,3	1,9	16,6	5,8	1,4	0,7
Klindamycin	67,1	8,7	84,5	3,6	21,6	3,6	73,4	2,4	161,2	5,9	35,2	7,9
Linezolid	0,3	0,1	<0,04	-	<1,67	-	0,2	0,1	0,1	0,0	<1,67	-
Metronidazol	<0,09	-	<0,09	-	<0,09	-	0,3	0,0	0,3	0,0	<0,09	-
Moxifloxacin	<1,70	-	7,9	2,8	<0,5	-	7,4	3,1	19,7	3,1	0,5	0,0
Ofloxacin	7,0	1,0	7,0	1,7	NM	-	8,7	0,6	4,3	2,5	NM	-
Rifampicin	<0,26	-	<0,26	-	<3,00	-	0,9	0,0	0,9	0,0	3,0	0,0
Sulfamethoxazol	<0,20	-	<0,20	-	<0,17	-	5,0	2,4	0,7	0,1	0,6	0,0
Trimetoprim	<0,23	-	<0,23	-	<0,50	-	0,8	0,0	0,8	0,0	0,5	0,0

NM. Ej analyserat.

Tabell B6c. Utvecklingen av halter (ng/g TS) av antibiotika i försöksled TermÖpp. Gula celler indikerar värden mindre än detektionsgräns, medan blå celler indikerar värden mindre än kvantifieringsgräns

	TermÖpp					
	Dygn 0		Dygn 180		Dygn 363	
	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.
Benzylpenicillin	<0,14	-	<0,14	-	---	-
Ciprofloxacin	156,0	34,0	66,7	37,4	<0,75	-
Erytromycin	1,6	2,2	0,2	0,1	---	-
Klaritromycin	12,6	10,8	5,0	3,1	<0,13	-
Klindamycin	1,4	0,6	16,1	3,1	2,0	0,4
Linezolid	<0,04	-	<0,04	-	<1,67	-
Metronidazole	<0,09	-	<0,09	-	<0,09	-
Moxifloxacin	13,7	2,1	25,3	2,9	<0,5	-
Ofloxacin	15,7	1,5	9,3	0,6	NM	-
Rifampicin	<0,26	-	<0,26	-	<3,00	-
Sulfamethoxazole	<0,20	-	<0,20	-	<3,00	-
Trimethoprim	<0,23	-	<0,23	-	<0,50	-

NM. Ej analyserat.

Utveckling av halter av övriga läkemedel i alla försöksled utom MesPKom

Utvecklingen av halterna av övriga läkemedel i samtliga försöksled utom MesPKom framgår av tabellerna B7a-c.

Tabell B7a. Utvecklingen av halter (ng/g TS) av övriga läkemedel i försöksleden MesPÖpp och MesKÖpp. Gula celler indikerar värden mindre än detektionsgräns

Aktiv substans	MesPÖpp						MesKÖpp					
	Dygn 0		Dygn 180		Dygn 363		Dygn 0		Dygn 180		Dygn 363	
	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.
Amlodipin	108,0	27,7	94,7	13,3	190,0	43,6	70,3	19,0	61,0	6,2	160,0	45,8
Atenolol	<5,90	-	<1,94	-	1,5	0,5	<5,9	-	<1,94	-	<0,29	-
Bisoprolol	18,3	3,5	15,7	1,2	5,6	0,8	17,3	2,1	12,0	0,0	11,3	0,6
Citalopram	826,7	129,0	756,7	73,7	513,3	75,7	543,3	55,1	443,3	61,1	286,7	20,8
Diazinon	<1,70	-	<0,24	-	Fel	-	<1,70	-	<0,24	-	Fel	-
Diklofenak	123,3	25,2	83,7	0,6	99,7	9,0	93,0	9,6	57,3	0,6	73,0	7,0
Fluoxetin	136,7	28,9	126,7	11,5	206,7	46,2	81,3	11,7	38,0	24,6	136,7	25,2
Furosemid	<1,50	-	31,7	0,6	57,0	15,1	<1,50	-	17,7	1,2	30,7	10,3
Hydroklorotiazid	7,6	0,8	<0,60	-	0,6	0,2	4,7	0,4	<0,60	-	1,2	0,1
Ibuprofen	203,3	32,1	283,3	5,8	300,0	17,3	170,0	26,5	170,0	0,0	190,0	36,1
Karbamazepin	133,3	25,2	75,7	3,1	106,7	5,8	84,7	11,0	48,0	4,4	76,0	2,6
Ketoprofen	<8,20	-	<1,20	-	<0,07	-	<8,20	-	<1,20	-	<0,07	-
Koffein	46,7	7,6	42,3	2,1	28,3	3,2	22,7	0,6	27,0	2,0	20,7	3,2
Metformin	4,1	0,5	<2,23	-	44,7	8,1	<3,80	-	<2,23	-	50,0	13,5
Metoprolol	363,3	70,2	446,7	55,1	193,3	23,1	104,7	9,2	84,7	5,1	83,0	3,0
Naproxen	<3,40	-	6,3	0,6	12,1	2,5	7,3	6,7	6,3	0,6	7,4	4,0
Norephedrin	14,7	4,7	15,7	0,6	17,3	3,1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2,1	0,9
Omeprazol	<0,77	-	<0,17	-	Fel	-	<0,77	-	<0,17	-	Fel	-
Oxazepam	22,3	3,1	4,3	0,6	68,7	5,7	16,0	2,6	8,3	0,6	130,0	17,3
Paracetamol	<35,00	-	22,0	1,0	16,3	13,7	<35,00	-	14,7	0,6	18,3	5,8
Propranolol	104,7	22,5	133,3	15,3	183,3	40,4	48,0	6,1	44,7	4,0	62,0	7,8
Ramipril	<5,50	-	<0,70	-	<0,28	-	<5,50	-	<0,70	-	<0,28	-
Ranitidin	2,5	0,3	<0,46	-	0,3	0,1	<2,30	-	<0,46	-	0,6	0,2
Risperidon	<2,90	-	<0,50	-	1,6	0,4	<2,90	-	<0,50	-	0,3	0,2
Sertralin	1266,7	288,7	1060,0	121,2	1080,0	277,1	886,7	366,8	231,7	168,5	620,0	135,3
Tramadol	136,7	15,3	123,3	15,3	126,7	5,8	104,7	9,2	73,7	4,5	76,3	6,5
Terbutalin	<1,50	-	<0,39	-	0,7	0,1	<1,50	-	<0,39	-	<0,10	-
Venlafaxin	103,7	30,0	97,0	11,5	123,3	15,3	40,3	6,4	45,7	4,6	32,0	1,0
Zolpidem	3,3	0,6	14,7	1,2	8,4	0,3	1,7	0,3	6,7	1,2	7,6	0,3
Warfrin	<1,70	-	<3,00	-	<0,15	-	<1,70	-	<3,00	-	<0,15	-

Fel. Analysens kvalitetsparametrar uppfylldes inte vilket innebär att inget resultat kan rapporteras.

Tabell B7b. Utvecklingen av halter (ng/g TS) av övriga läkemedel i försöksleden MesKTäck och MesKTäckAm. Gula celler indikerar värden mindre än detektionsgräns

Aktiv substans	MesKTäck						MesKTäckAm					
	Dygn 0		Dygn 180		Dygn 363		Dygn 0		Dygn 180		Dygn 363	
	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.
Atenolol	7,05	1,63	<1,94	-	<0,29	-	6,37	0,81	<1,94	-	3,77	0,74
Amlodipin	92,0	11,3	110,0	0,0	286,7	55,1	100,7	8,1	99,3	11,0	233,3	11,5
Bisoprolol	21,0	0,0	18,7	1,2	13,3	0,6	22,7	2,9	23,7	2,3	15,3	0,6
Citalopram	700,0	42,4	576,7	5,8	406,7	25,2	636,7	35,1	623,3	89,6	443,3	47,3
Diazinon	<1,70	-	<0,24	-	Fel	-	<1,70	-	<0,24	-	101,0	0,0
Dikofenak	120,0	14,1	66,0	0,0	92,3	3,8	113,3	5,8	72,7	0,6	102,0	7,2
Fluoxetin	136,7	25,2	83,7	1,5	186,7	5,8	106,7	11,5	88,7	9,3	180,0	10,0
Furosemid	<1,50	-	18,0	1,0	35,0	4,6	<1,5	-	21,0	0,0	53,0	2,0
Hydroklorotiazide	6,5	2,2	<0,60	-	<0,17	-	5,6	0,6	0,6	0,0	0,6	0,2
Ibuprofen	220,0	0,0	270,0	0,0	310,0	36,1	213,3	5,8	206,7	5,8	280,0	17,3
Karbamazepin	110,0	0,0	60,7	8,1	77,3	5,5	94,3	1,5	57,0	2,6	78,3	3,5
Ketoprofen	<8,20	-	<1,20	-	0,7	0,1	<8,20	-	<1,20	-	0,3	0,3
Koffein	29,5	4,9	29,4	7,5	14,0	1,0	393,3	205,5	116,7	5,8	55,0	1,7
Metformin	7,0	4,3	<2,23	-	63,3	8,1	9,9	10,5	2,2	0,0	91,3	8,3
Metoprolol	130,0	28,3	133,3	5,8	101,3	7,5	140,0	10,0	183,3	20,8	110,0	10,0
Naproxin	<3,40	-	3,3	0,6	2,1	0,4	6,6	5,5	84,3	4,0	103,3	15,3
Norephedrin	11,0	0,0	3,3	0,6	3,6	0,8	11,0	0,0	12,7	0,6	14,3	1,5
Omeprazol	<0,77	-	<0,17	-	Fel	-	0,8	0,1	<0,17	-	102,0	0,0
Oxazepam	19,5	3,5	5,0	0,0	71,3	15,0	22,0	1,7	3,0	0,0	57,0	9,8
Paracetamol	<35,00	-	15,3	0,6	21,7	3,2	<35,00	-	17,7	1,5	6,5	2,4
Propranolol	66,5	2,1	70,3	0,6	98,7	10,0	67,0	8,7	81,0	8,7	113,0	12,1
Ramipril	<5,50	-	<0,70	-	<0,28	-	<5,5	-	<0,70	-	<0,3	-
Ranitidin	2,5	0,3	<0,46	-	0,3	0,2	2,3	0,0	0,5	0,0	0,2	0,0
Risperidon	<2,90	-	<0,50	-	<0,14	-	<2,9	-	<0,5	-	<0,14	-
Sertralin	1100,0	0,0	693,3	20,8	906,7	35,1	1013,3	75,7	710,0	95,4	876,7	95,0
Terbutalin	<1,50	-	<0,39	-	0,5	0,1	<1,5	-	Fel	-	0,4	0,2
Tramadol	140,0	14,1	110,0	0,0	91,7	6,4	136,7	5,8	156,7	35,1	97,0	2,6
Venlafaxin	54,5	13,4	51,7	2,9	58,0	8,5	50,7	1,2	75,0	11,0	84,3	6,4
Zolpidem	2,3	0,1	8,7	0,6	8,9	0,1	3,0	1,0	13,3	0,6	11,3	0,6
Warfrin	<1,70	-	<3,00	-	<0,15	-	<1,7	-	<3,00	-	0,3	0,1

Fel. Analysens kvalitetsparametrar uppfylldes inte vilket innebär att inget resultat kan rapporteras.

Tabell B7c. Utvecklingen av halter (ng/g TS) av övriga läkemedel i försöksled TermÖpp. Gula celler indikerar värden mindre än detektionsgräns

	TermÖpp					
	Dygn 0		Dygn 180		Dygn 363	
	Med.	Std.	Med.	Std.	Med.	Std.
Atenolol	13,10	4,45	<1,94	-	3,07	0,85
Amlodipin	94,0	2,0	82,7	10,0	166,7	20,8
Bisoprolol	7,7	0,4	5,3	0,6	4,1	0,2
Citalopram	466,7	30,6	356,7	28,9	230,0	26,5
Diazinon	<1,70	-	<0,24	-	<*	-
Diklofenak	110,0	0,0	63,3	0,6	83,3	1,5
Fluoxetin	63,0	2,6	49,3	5,1	88,3	3,2
Furosemid	<1,50	-	13,3	0,6	29,0	4,0
Hydroklorotiazid	2,0	0,5	<0,60	-	0,3	0,2
Ibuprofen	156,7	11,5	163,3	11,5	180,0	17,3
Karbamazepin	50,0	1,0	26,3	1,5	36,3	1,2
Ketoprofen	<8,20	-	<1,20	-	<0,07	-
Koffein	23,3	2,3	<24,12	-	8,7	1,2
Metformin	4,5	0,6	<2,23	-	59,0	4,6
Metoprolol	253,3	20,8	220,0	26,5	180,0	0,0
Naproxin	<3,40	-	<0,65	-	3,1	0,5
Norephedrin	4,6	5,6	3,3	0,6	4,9	1,0
Omeprazol	<0,77	-	<0,17	-	Fel	-
Oxazepam	7,6	3,0	1,0	0,0	18,7	3,8
Paracetamol	<35,0	-	150	2,0	14,7	2,3
Propranolol	90,7	5,8	95,7	7,5	106,7	5,8
Ramipril	<5,50	-	<3,10	-	<0,28	-
Ranitidin	<2,30	-	<0,46	-	0,3	0,2
Risperidon	<2,90	-	<0,50	-	<0,14	-
Sertralin	1866,7	57,7	1300,0	173,2	1366,7	57,7
Terbutalin	<1,50	-	<0,39	-	0,4	0,3
Tramadol	116,7	5,8	88,7	8,1	80,7	3,1
Venlafaxin	65,3	10,1	33,0	4,4	31,0	8,0
Zolpidem	3,4	0,5	6,0	0,0	5,8	0,3
Warfrin	<1,70	-	<0,40	-	<0,15	-

Bilaga 4. Massbalansen för antibiotika, övriga läkemedel och hormoner

Tabell B8. Massbalansen för antibiotika, övriga läkemedel och hormoner i försöket

Substanser	MesPKom	MesPÖpp	TermÖpp	MesKÖpp	MesKTäck	MesKTäckAm
			<u>Dygn 0</u>			
ΣAntibiotika (ng/g aska)	810	1278	468	904	895	836
ΣÖvriga läkemedel (ng/g aska)	13394	11043	7924	5238	4632	7327
ΣHormoner (ng/g aska)	238	193	420	477	422	326
			<u>Dygn 180</u>			
ΣAntibiotika (ng/g aska)	56	1095	271	512	648	806
ΣÖvriga läkemedel (ng/g aska)	1626	10589	5565	3629	4817	5841
ΣHormon (ng/g aska)	243	152	139	216	191	164
			<u>Dygn 363</u>			
ΣAntibiotika (ng/g aska)	0	65	6	20	48	85
Σ Övriga läkemedel (ng/g aska)	725	7248	6337	4661	6168	7046
ΣHormon (ng/g aska)	0	28	53	52	67	79