

Miljø- og energieffektiv rensning af miljøfremmede stoffer i særligt belastet spildevand

Kragelund, Caroline; Litty, Klaus; Lindholst, Sabine ; Langerhuus, Alice Thoft; Møller, Thomas ; Rasmussen, Hans Ulrik; Sundmark, Kim ; Sund, Christina ; Escolar, Monica; Bester, Kai; Kaarsholm, Kamilla Marie Speht; Chhetri, Ravi Kumar; Andersen, Henrik Rasmus

Publication date:
2015

Document Version
Også kaldet Forlagets PDF

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Kragelund, C., Litty, K., Lindholst, S., Langerhuus, A. T., Møller, T., Rasmussen, H. U., ... Andersen, H. R. (2015). Miljø- og energieffektiv rensning af miljøfremmede stoffer i særligt belastet spildevand. København Ø: Miljøministeriet, Naturstyrelsen.

DTU Library

Technical Information Center of Denmark

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



Miljøministeriet
Naturstyrelsen

Miljø- og energieffektiv rensning af miljøfremmede stoffer i særligt belastet spildevand

2015

Titel: Miljø- og energieffektiv rensning af miljøfremmede stoffer i særligt belastet spildevand

Projektgruppe:

- Teknologisk Institut ved Caroline Kragelund Rickers, Klaus Litty, Sabine Lindholst og Alice Thoft Langerhuus.
- Det Nye Universitetshospital, Skejby, Aarhus ved Thomas Møller og Hans Ulrik Rasmussen.
- Krüger A/S ved Kim Sundmark og Christina Sund.
- Aarhus Universitet ved Monica Escolar og Kai Bester.
- Danmarks Tekniske Universitet ved, Kamilla Maria Speht Hansen, Ravi Kumar Chhetri og Henrik Rasmus Andersen.

Udgiver:

Naturstyrelsen
Haraldsgade 53
2100 København Ø

www.nst.dk

ISBN nr.

978-87-7091-987-6

År:

2015

Ansvarsfraskrivelse:

Naturstyrelsen offentliggør rapporter inden for vandteknologi, medfinansieret af Miljøministeriet. Offentliggørelsen betyder, at Naturstyrelsen finder indholdet af væsentlig betydning for en bredere kreds. Naturstyrelsen deler dog ikke nødvendigvis de synspunkter, der kommer til udtryk i rapporterne.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Forord	5
Sammenfatning	6
Summary	7
1. Indledning	8
2. Formål	9
3. Placering af det biologiske rensetrin på DNU	10
3.1 Kortlægning af medicinforbrug.....	10
3.2 Identifikation af de mest problematiske afdelinger	12
3.3 Identifikation af egnet placering af MBBR-opstillingen	13
3.4 Konklusion på placering af forsøgscontainer	14
4. Udvikling og drift af det biologiske rensetrin	15
4.1 Udvikling af skalerbar MBBR-opstilling.....	15
4.2 Etablering af eksperimentel infrastruktur	16
4.3 Udvikling og drift af MBBR-teknologien i forsøgscontaineren	21
4.3.1 Analysemetoder.....	21
4.3.2 Driftsresultater	22
4.4 Konklusion på udvikling af biologisk rensetrin	25
5. Biologisk omsætning	26
5.1 Nedbrydning af lægemidler i MBBR-systemet.....	26
5.1.1 Nedbrydning af tilsatte modelstoffer i batchforsøg.....	26
5.1.2 Kontinuert flowforsøg.....	31
5.1.3 Sammenligning af beregnet og målt fjernelse over MBBR-systemet	34
5.2 Økotoxikologisk karakterisering	35
5.3 Mineralisering af udvalgte lægemidler for MBBR-carriers.....	37
5.4 Konklusion på biologisk nedbrydning, økotoxikologi og mineralisering	42
6. Udvikling af kemiske poleringsteknikker	43
6.1 Fjernelse af lægemidler ved behandling med ozon	43
6.2 Oxidation med ozon i labforsøg	44
6.2.1 Påvirkningen af opløst organisk materiale	44
6.2.2 Påvirkningen af pH i udløbsvandet	45
6.3 Ozonkinetik i spildevand	47
6.4 Katalytisk aktivering af ozon	48
6.5 Kontinuert ozonbehandling i pilotskala	48
6.6 Konklusion på kemiske poleringsteknikker.....	49
7. Skitseprojekt	50
7.1 Identifikation af designparametre	50
7.2 Etablering af spildevandsdata	50
7.3 Udarbejdelse af anlægsdesign	51
7.3.1 Baggrund og begrundelser for design	51
7.3.2 Anlægsopbygning.....	51

7.3.3	Layout af renseanlæg	53
7.4	Estimering af etablerings- og driftsomkostninger baseret på danske forhold	54
7.5	Konklusion på skitseprojekt	55
8.	Disseminering	56
9.	Konklusion.....	57
	Litteratur	58
	Bilag.....	60

Forord

Denne rapport er udarbejdet på baggrund af projektet ”Miljø og energieffektiv rensning af miljøfremmede stoffer i særligt belastet spildevand”, der er gennemført med tilskud fra Miljøministeriet, 2012.

Projektgruppen har bestået af:

- Det Nye Universitetshospital, Skejby, Aarhus (herefter benævnt DNU) ved Thomas Møller og Hans Ulrik Rasmussen
- Krüger A/S ved Kim Sundmark og Christina Sund
- Det Tekniske Universitet ved, Kamilla Maria Speht Hansen, Ravi Kumar Chhetri og Henrik Rasmus Andersen
- Teknologisk Institut ved Klaus Litty, Sabine Lindholst, Alice Thoft Langerhuus og Caroline Kragelund Rickers (projektleder)

I følgegruppen har, udover projektgruppen, også deltaget:

- Naturstyrelsen v/Lis Morthorst Munk
- Jeppe Lund Nielsen, Aalborg Universitet
- Lene Brink, Aarhus Kommune

Formålet med projektet ”Miljø- og energieffektiv rensning af miljøfremmede stoffer i særligt belastet spildevand har været at udvikle, teste og dokumentere en delstrømsrensning af hospitalsspildevand med et højt indhold af lægemidler. Delstrømsrensning består af en biologisk del, som er biofilmbaseret MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor) efterfulgt af en kemisk oxidation til fjernelse af svært nedbrydelige lægemidler.

Sammenfatning

Landets hospitaler nyder i øjeblikket stor bevågenhed. De er identificeret som kilde til udledning af lægemidler til de lokale rensesanlæg. Det forventes derfor, at hospitalerne bliver pålagt at implementere en rensning af spildevandet for at mindske udledningen af visse lægemiddelstoffer. Det skaber et behov for at udvikle og optimere en miljø-, energi- og omkostningseffektiv løsning på rensning af hospitalernes spildevand.

I dette projekt er der sammen med DNU, Krüger, DTU og Teknologisk Institut udviklet og dokumenteret et koncept omhandlende delstrømsrensning i laboratorieskala. Konceptet kombinerer biologisk (MBBR) og kemisk (ozon og hydrogenperoxid) rensning af problematiske lægemidler i en koncentreret delstrøm fra kræftafdelingen.

Rensning ved den biologiske MBBR-opstilling har været i drift i knap seks måneder. Der blev opnået en effektiv omsætning af råspildevandets indhold af organisk stof og tillige en komplet nitrifikation efter 2. MBBR-reaktor. Mål for den biologiske teknologis evne til at omsætte syv udvalgte modelstoffer blev bestemt under spiking-forsøg, hvor både let omsættelige, middelsvært omsættelige og svært omsættelige lægemidler var repræsenteret. En fuldstændig fjernelse af de let omsættelige stoffer (ibuoprofen og naproxen) blev observeret i alle gennemførte kampagner. Gennem forsøgene blev der opnået en reduktion af de middelsvært omsættelige stoffer (gemfibrozil og ketoprofen) på mellem 60-88 %. For de svært omsættelige lægemidler blev der opnået en mindre reduktion (diclofenac 4-49 %, mefanaminsyre 21-48 % og clofibrinsyre 12-30 %), men dog en væsentligt større reduktion end forventet. Ud over modelstofferne blev der tillige analyseret for yderligere 27 stoffer, som også blev reduceret i det biologiske MBBR-anlæg. Listen omfatter blandt andet røntgenkontrastmidler, antibiotika, og betablokkere.

Til at fjerne eventuelle lægemiddelrester fra spildevandet efter den biologiske rensning, blev der anvendt kemisk oxidation. Her blev ozonbehandling valgt, da tidligere studier har vist, at ozonering er særdeles anvendeligt til fjernelse af lægemidler i spildevand. Laboratorieforsøg undersøgte flere faktorer, der direkte påvirker den mængde af ozon, der kræves for en komplet fjernelse af tilstedeværende lægemiddelrester. Bl.a. koncentration af opløst organisk stof, pH-værdi i spildevandet, som påvirker mængde og levetid af ozon, samt hydrogenperoxids katalytiske effekt på ozons levetid. Samlet set blev den forventede ozondosis estimeret til at skulle ligge mellem 10-20 mgO₃/l på basis af ozondosis til fjernelse af det dimensionskrævende stof venlafaxin. Dvs. at det skitserede spildevandsanlæg udover at overholde gængse grænseværdier ved direkte udledning, også overholder maksimale koncentrationer til lægemiddelstoffer ved tilslutning til kloak jf. Nielsen et al., 2013).

Summary

Danish hospitals are currently facing a great challenge, as they have to comply with requests for reduced pharmaceutical discharge. However, robust technologies still have to be developed in order to remove the problematic pharmaceuticals from the wastewater.

In this project, a concept was developed and documented for treating wastewater from a problematic side stream in laboratory scale, in collaboration with The New University Hospital (DNU), Krüger, DTU, and Danish Technological Institute. The concept combines the biological Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR) technology followed by chemical oxidation treating a highly polluted wastewater stream from the oncology department.

Removal of pharmaceuticals in the biological MBBR configuration has been in operation for almost 6 months. An effective conversion of the organic material in the wastewater was achieved, as well as a complete nitrification after the 2nd MBBR reactor. Spiking experiments were completed and a measure for the ability of the biological technology to remove seven chosen pharmaceuticals was determined. A complete removal of the easily degradable pharmaceutical (ibuprofen) was observed in all campaigns. Throughout the experiments, a removal of the medium degradable pharmaceuticals (gemfibrozil, naproxen and ketoprofen) of 60-100% was observed. For the hardly degradable pharmaceuticals, a minor reduction was achieved (dichlofenac 4-49%, mefenamic acid 21-48% and chlofibric acid 12-30%). Furthermore, analyses of additional 27 pharmaceuticals were carried out, which also showed that these medicals were reduced in the biological MBBR system.

For the removal of potential remains of pharmaceuticals from the wastewater after the biological removal, a chemical oxidation was necessary. Treatment with ozone was chosen since previous studies have shown that ozonation is effective in the removal of pharmaceuticals from wastewater. Laboratory scale experiments examined several factors (concentration of organic material, pH-value in the wastewater) which directly influence the amount of ozone needed for a complete removal of pharmaceutical remains. Overall, the expected dose of ozone was estimated to be in the range of 10-20 mgO₃/l, based on the ozone dose required to remove the recalcitrant compound venlafaxine. The plant design presented here will, besides existing limit values for direct discharge, also meet the proposed maximum permissible values for pharmaceuticals suggested (Nielsen et al., 2013).

1. Indledning

I de seneste mange år har der været stor bevågenhed i Danmark omkring udledning af lægemidler til vandmiljøet. Under den nationale overvågning af vandmiljøet førte dette i 2006 til en screeningsundersøgelse om lægemiddelstoffer (Mogensen et al., 2007), og en fornyet screeningsundersøgelse er publiceret i 2015 (Mose Pedersen & Nielsen, 2015). Lægemiddelstoffer indgår desuden i NOVANA-programmet, Det Nationale Program for Overvågning af Vandmiljøet og Natur. Hospitaler udgør en væsentlig kilde til udledningen af miljøfremmede stoffer. Afdelingerne onkologisk, inflammatorisk og patologisk afsnit står for størstedelen af udledningen af lægemidler og andre problematiske stoffer, heriblandt eksperimentelle og nye lægemidler, hvis miljømæssige skadevirkning er ringe belyst. På denne baggrund har en fuldstændig rensning af alt hospitalsspildevand inden udledning til det kommunale spildevandsnet været forslået. Dette er imidlertid en meget dyr og energikrævende fremgangsmåde, ikke mindst med de teknikker, som p.t. planlægges afprøvet i Danmark, og som omfatter fysisk membranfiltrering efterfulgt af kemisk ozonering og aktiv kul-filtrering (MBR).

Det voksende omfang af ambulante behandlinger på hospitalerne betyder, at patienter i stigende grad indtager medicin i eget hjem og ikke på hospitalet. Konsekvensen er, at spildevandet fra størstedelen af hospitalsafsnittene ikke nødvendigvis er hårdere belastet med miljøfremmede stoffer end almindeligt, sanitært spildevand. Totalrensning af hospitalsspildevand har derfor en meget lav miljøeffektivitet. Når hospitalets relative belastning er bragt ned på niveau med gennemsnitligt, sanitært, kommunalt spildevand, skal yderligere løsninger rettes mod de centrale, kommunale anlæg for at opnå størst mulig miljøeffektivitet.

Ved etableringen af nye, store sygehuse bestræber man sig på at samle de behandlingsformer, som potentielt giver anledning til 'kritiske' spildevandsstrømme, i specielle afdelinger på sygehusområdet. Samtidig planlægges nogle af byggerierne, herunder DNU, med separate spildevandsstrenge, som giver mulighed for målrettet delrensning. Herved separeres de spildevandsstrømme, som er problematiske på grund af indholdet af miljøfremmede stoffer og lægemidler, og som forventes at udgøre omkring $\frac{1}{4}$ af den samlede spildevandsstrøm (estimat fra DNU). Dette skaber et behov for at udvikle en mere miljø-, energi- og omkostningseffektiv løsning, som er målrettet disse problematiske delstrømme fra særligt belastede sygehusafdelinger. Løsningen skal således ikke målrettes den samlede mængde spildevand fra hospitalet, hvor de koncentrerede delstrømme er fortyndet med almindeligt, sanitært spildevand fra mindre belastede afdelinger.

Nærværende projekt udvikler og afprøver en løsning, som kombinerer biologisk (MBBR) og kemisk (ozon og hydrogenperoxid) rensning af de problematiske stoffer i delstrømme, fordi disse teknologier har demonstreret det største potentiale for høj miljøeffektivitet og samtidig er meget omkostnings- og energieffektive.

2. Formål

Formålet med projektet var at udvikle et renskoncept bestående af et biologisk rensetrin efterfulgt af en kemisk rensetrin til fjernelse af lægemidler fra en hospitalsspildevands delstrøm. Renseprocessen foregår i en forsøgscontainer opstillet til formålet. I det biologiske rensetrin benyttes det biofilmbaserede princip MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor), hvor fastsiddende mikroorganismer skaber betingelser for forekomst og tilbageholdelse af meget langsomt voksende bakterier på plastlegemer. Mikroorganismene er en forudsætning for effektivt at kunne nedbryde komplekse forbindelser, der forekommer i små koncentrationer, som det er tilfældet for mange af de problematiske stoffer i de mest belastede dele af hospitalsspildevandet. I den efterfølgende kemiske oxidation benyttes ozon, som fjerner de sidste mulige rester af ikke biologisk omsat miljøfremmede stoffer.

Renskonceptet indbygges i en forsøgscontainer som opstilles på en delstrøm indeholdende relativt store mængder af lægemidler, hvoraf nogle er let omsættelige, middelsvært omsættelige og svært omsættelige. Der oppumpes råspildevand, som tillige indeholder organisk stof fra fækalier samt relativt høje ammoniums koncentrationer fra urin.

Projektet er gennemført på 18 måneder og omfatter:

- Placering af det biologiske rensetrin på DNU
- Udvikling og drift af MBBR-teknologien i forsøgscontaineren
- Udvikling af kemiske poleringsteknikker, herunder kombinationen af ozon og hydrogenperoxid
- Analyser til dokumentation af MBBR-teknologiens evne til at fjerne lægemidler
- Udvikling af et skitseprojekt inklusive design og estimering af etablerings- og driftsomkostninger
- Afrapportering og formidling.

3. Placering af det biologiske rensesrin på DNU

Succesfuld implementering af delrensning på et sygehus kræver indgående kendskab til forbruget og karakteren af kritiske stoffer på de enkelte afdelinger kombineret med kendskab til spildevandsinfrastrukturen. Formålet med denne arbejdsopgave var at kortlægge medicinforbruget og de sanitære strømme på sygehusene i Aarhus. Det var desuden formålet at identificere de afdelinger, som er mest problematiske, og hvor en rensning for kritiske lægemidler kunne være relevant – og derved identificere en placering for MBBR-forsøgsopstillingen. Samtidig skulle relevante delstrømme i den planlagte struktur af DNU kortlægges til senere installation af et rensningsanlæg.

3.1 Kortlægning af medicinforbrug

DUN bliver opbygget i fem blokke: Akut-, Hoved-Neuro-, Inflammations-, Abdominalblokken samt Hjertecenteret, som indeholder afdelinger, der på nuværende tidspunkt findes på de eksisterende sygehuse i Aarhus (Marselisborg, Tage-Hansens gade (THG – Amtssygehuset), Nørrebrogade (NBG – Aarhus Kommunehospital) samt Skejby). Der er udarbejdet en række spildevandsrapporter i forbindelse med byggeriet af DNU, som alle er struktureret efter den fremtidige organisation af afdelingerne (Tabel 1). I rapporterne blev det aktuelle medicinforbrug identificeret. Medicinforbruget på relevante afdelinger blev sammenholdt med de foreslåede grænseværdier i rapporten fra arbejdsgruppen under Kommunernes Landsforening (Nielsen et al., 2013).

Tabel 1 Overblik over fremtidig struktur på DNU, hvilke afdelinger er inkluderet og den respektive spildevandsrapport med oplysninger for de pågældende afdelinger.

Fremtidige blokke på DNU	Afdelinger indbefattet	Navn på spildevandsrapport
Akut	Ortopædkirurgisk Afdeling E (Tage-Hansens Gade)	F2-99-04, spildevandsforhold akutblokken
	Ortopædkirurgisk Afdeling E (Nørrebrogade)	
	Medicinsk Endokrinologisk Afdeling MEA (Nørrebrogade tidl. afd. M)	F2-99-13, spildevandsforhold Hoved-Neuro-Centret
	Medicinsk Endokrinologisk Afdeling MEA (Tage-Hansens Gade tidl. afd. C)	
Hoved- Neuro	Tand-, Mund- og Kæbekirurgisk afd. O	F2-99-13, spildevandsforhold Hoved-Neuro-Centret
	Øre-, Næse- og Halsafdeling H	
	Øjenafdeling J	
	Neurokirurgisk afd. NK	
	Neurologisk afd. F	
	Neurofysiologisk afd.	
	Forskningsklinikken for Funktionelle Lidelser og Psykosomatik	

Fremtidige blokke på DNU	Afdelinger indbefattet	Navn på spildevandsrapport
	Neuroradiologisk afd.	
Inflammation	Infektionsmedicinsk afd. Q	F2-99-13, spildevandsforhold inflammationsblokken
	Medicinsk Hepato-Gastroenterologisk afd. V	
	Reumatologisk afd. U	
	Hæmatologisk afd. R	
	Dermatologisk afd. S	
Fremtidige afdelinger der skal inkluderes	Klinisk Biokemisk afd. (Nørrebrogade og Tage Hansens Gade)	
	Patologisk Institut (Nørrebrogade og Tage Hansens Gade)	
	Onkologisk afd. D (Nørrebrogade)	
Abdominalcentret	Urinvejskirurgisk afd. K	F2-99-13, spildevandsforhold abdominalcentret (resterende afdelinger)
	Nyremedicinsk afd. C	
	Plastikkirurgisk afd. Z	
	Kirurgisk Gastroenterologisk afd. L	
	Kirurgisk afd. P	
Hjertecentret	Hjerte-Lunge-Karkirurgisk afd. T	F2-99-13, spildevandsforhold hjertecentret (resterende afdelinger)
	Hjertemedicinsk afd. B	
	Akut Hjerteafsnit (AHA)	
	Hjertemedicinsk Akut Klinik (HAK)	
	Ekkoklinikken	
	Hjertemedicinsk ambulatorium	
	Hjerte- og blodtryksklinikken	
	Iskæmiklinikken	
	Medicinsk visitationsafsnit (MVA)	
	Tromboseklinikken	
	Sengeafsnit B1-B4	
	Ambulatorium B	
	Forskningsafdeling B	
	EKG-Laboratorium	
	Laboratorium B (Kardiologisk laboratorium)	
	Hjertemedicinsk Billedcenter	
	Hjertemedicinsk ambulatorium	
	Lungemedicinsk afd. LUB	

Desuden blev kloakeringsstrukturen for de ovennævnte afdelinger undersøgt med henblik på at kunne udtage en egnet delstrøm til forsøgscontaineren. Dette kræver en egnet kloakeringsstruktur, så særligt belastede delstrømme kan separeres til rensning ved brug af biologisk og kemisk oxidation.

3.2 Identifikation af de mest problematiske afdelinger

Kriterierne for udvælgelse af den bedst egnede placering af forsøgscontaineren ved en delstrøm fra hospitalet har i nærværende projekt været et vist forbrug af antibiotika, smertestillende medicin samt evt. cytostatika, som anvendes i kræftbehandling. Disse fokusstoffer er udvalgt på baggrund af en række rapporter, der omhandler hospitalers udledning af medicin, der indeholder stoffer, som er potentielt problematiske (bl.a. Mose Pedersen et al., 2007; Stuer-Lauridsen et al., 2011; Stuer-Lauridsen et al., 2002; Kjølholt et al., 2003). Baggrundsmaterialet omfatter også den liste, der er udarbejdet af KL-arbejdsgruppen, og som omhandler anbefalede maksimale koncentrationer ved tilslutning til kloak for hospitaler (Nielsen et al., 2013). Denne liste indeholder de lægemidler, som efter arbejdsgruppens skøn kræver grænseværdier for hospitaler, kategoriseret efter lægemiddeltypen (33+3 listen; Nielsen et al., 2013). En simplificeret liste indeholdende de 33+3 lægemidler, fremgår af Tabel 2. Her er angivet lægemiddeltypen, ABC-score, som angiver, hvor problematisk lægemidlet vurderes (A- og B-score har særligt fokus og ønskes begrænset). I listen opgives tillige forholdet mellem PEC (Predicted Environmental Concentration) og PNEC (Predicted No-Effect Concentration), der, hvis det overstiger 0,1, udgør en miljörisiko som defineret i rapporten (Nielsen et al., 2013). Slutteligt er i % angivet fjernelsesgraden af lægemidlerne i kommunale renselanlæg angivet, baseret på modellering.

Tabel 2 Modificeret udgave af 33+3 listen over lægemidler, som arbejdsgruppen under KL skønner, der skal opstilles grænseværdier for (Nielsen et al. 2013).

Lægemiddel	ATC-kode	ABC-score	PNEC _{fer} [ug/l]	Fjernelse [%]
Amlodipin	Co8CA01	A	1,00	0
Azithromycin	J01FA10	A	0,09	22
Bicalutamid	Lo2BB03	B	0,10	2
Buprenorphin	No7BC01 No7BC51	A	13,70	16
Candesartan	Co9CA06	A	0,12	90
Capecitabin	Lo1BC06	A	0,20	41
Carbamazepin	No3AF01	B	0,50	0
Ceftazidim	Jo1DD02	A	0,13	41
Citalopram	No6AB04	B	8,0	19
Clarithromycin	Jo1FA09	A	0,06	37
Cyproteron	Go3HA01	A	0,30	27
Deferasirox	Vo3AC03	A	0,53	46
Diclofenac	Mo1AB05 Mo1AB55 So1BC03	A	0,10	20
Disulfiram	No7BB01	A	0,46	50
Dronedaron	Co1BD07	A	0,40	92
Duloxetin	No6AX21	A	0,43	0
Efavirenz	Jo5AG03	A	1,20	44
Erythromycin	Jo1FA01	A	0,04	77
Fluoxetin	No6AB03	A	0,11	0
Fulvestrant	Lo2BA03	B	0,00057	92
Furosemid	Co3CA01	A	31,30	37
Ibuprofen	Co1EB16 Mo1AE01 Mo2AA13	B	4,0	76
Lanthanum	Vo3AE03	B	10,00	41
Mycophenol-syre	Lo4AA06	A	0,10	2
Naproxen	Mo1AE02	B	6,40	73
Nilotinib	Lo1XE08	A	0,26	38

Lægemiddel	ATC-kode	ABC-score	PNEC _{fer} [ug/l]	Fjernelse [%]
Ofloxacin	J01MA01	A	0,10	1
Olanzapin	N05AH03	B	1,10	1
Paracetamol	N02BE01	B	9,20	78
Propofol	N01AX10	A	2,30	13
Propranolol	C07AA05	A	0,10	0
Quetiapin	N05AH04	B	10,0	3
Sulfamethoxa-zol	J01EE01	A	0,12	62

Lægemiddel	ATC-kode	ABC-score	Andel [%]	Forbrug [g/år]	PNEC _{fer} [ug/l]
Ciprofloxacin	J01MA02 S01AX13 S02AA15	A	27	51038	0,005
Prednisolon	H02AB06 C05AA04 A07EA01 S01BA04	A	30	404,75	2,00
Tramadol	N02AX02	B	3	5254	2,25

Disse lægemidler anvendes primært til behandling af lidelser i hjerte-kredsløb, muskler, hormonsystem, nervesystem og sanseorganer samt til behandling af infektionssygdomme og cancer. Som det også ses, er alle ovennævnte lægemidler vurderet at have en betydelig indvirkning på det omgivende vandmiljø (PEC/PNEC > 0,1), og ønskes derfor substitueret eller begrænset (A- og B-lægemidler). Samtidig er hovedparten af lægemidlerne vurderet til at være svært nedbrydelige i kommunale renseanlæg. Blot to lægemidler skønnes at nedbrydes med over 90 % i kommunale renseanlæg; resten omsættes kun i væsentlig ringere grad eller slet ikke.

Afdelinger, som således var egnede for placering af containeren, var derfor: hjertemedicinsk afdeling (Skejby), infektionsmedicin (Skejby) og onkologisk afdeling (både Tage-Hansens Gade og Nørrebrogade).

3.3 Identifikation af egnet placering af MBBR-opstillingen

For at finde den mest optimale placering for MBBR-containeren blev fordele og ulemper ved de potentielt mulige placeringer på Aarhus Universitetshospital vurderet.

Nedenstående placeringer blev foreslået, og delstrømme fra afdelinger blev angivet:

1. Skejby:
 - a. S6 brønd: børne- og kvindeonkologisk afdeling
 - b. S19: hjertemedicinsk samt billeddiagnostisk afdeling
2. Tage-Hansens Gade (THG): onkologisk afdeling NY1
3. Nørrebrogade (NBG): onkologisk afdeling D

De tre mulige lokaliteter blev sammenholdt med tilgængelighed af spildevandsdelstrøm, mulighed for containerplacering samt tilgængelige spildevandsrapporter med lister over, hvilke lægemidler der anvendes på de pågældende lokaliteter.

Medicinforbruget på afdeling D blev analyseret som grundlag for udvælgelse af de relevante teststoffer. Der bliver anvendt en række forskellige lægemidler til kræftbehandling. I spildevandsrapporten for inflammationsblokken findes en redegørelse for disse stoffer. I alt anvendes 351 forskellige lægemidler i inflammationsblokken, hvoraf størstedelen anvendes på afdeling D. Det drejer sig hovedsagligt om speciallægemidler, der kun bruges på hospitaler, heriblandt eksperimentel medicin til kræftbehandling. Afdeling D har et stort forbrug af både antibiotika (ceftazidin, clarithromycin, erythromycin, ofloxacin og ciprofloxacin), cytostatika (capecitabin, og fulvestrant), antiinflammatorisk (prednisolon) og smertestillende (ibuprofen, paracetamol, tramadol) medicin. Overlæge Anders Bondo fra afd. D har hjulpet med identifikation af de specifikke lægemidler fra 33+3-listen, der indgår i behandlingen på afd. D. Alle

lægemidlerne listet i parentes, er til stede på 33+3 listen, og derfor er spildevandet fra afd. D særdeles velegnet til rensning.

Derudover anvendes der fem kontrastmidler på afd. D (Iohexol, Iomeprol, Iopamidol, Iopromid og diatrizoin syre), hvoraf tre er udpeget som potentielt problematiske: Iopromid, Iodixanol samt Iomeprol. Yderligere er en ukendt andel af patienterne, der er i behandling for kræft på afd. D samtidig i en anden form for medicinsk behandling med fx hjertemedicin. Det betyder, at disse lægemiddelstoffer (bl.a. amlodipin, furosemid, propranolol etc.) også udskilles fra de pågældende patienter og derfor også kan findes i spildevandsstrømmen fra afd. D.

3.4 Konklusion på placering af forsøgscontainer

Baseret på ovenstående analyser af containerplacering på forskellige afdelinger på sygehuset vurderedes onkologisk afdeling D på Nørrebrogade (NGB), 8000 Aarhus C som den bedst mulige placering. Der findes en detaljeret spildevandsredegørelse udarbejdet til Rådgivergruppen for DNU, for netop onkologisk afdeling. Derudover forefindes flere af de lægemidler i spildevandet, som figurerer på 33+3-listen, og som det forslås at lovgive imod. Slutteligt er der en tilfredsstillende tilgængelighed af spildevandsledninger på Aarhus sygehus samt en mulig fysisk placering af containeren ved afd. D.

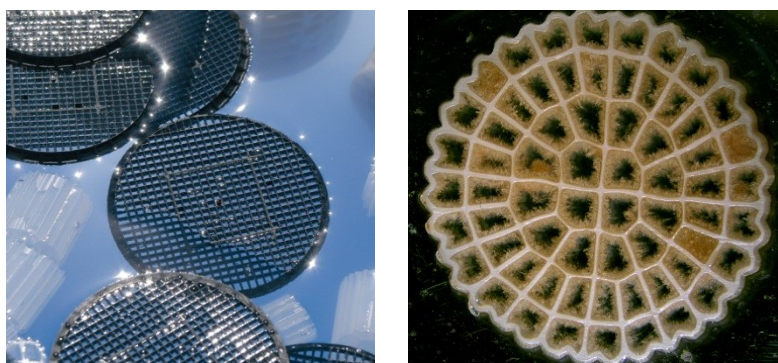
4. Udvikling og drift af det biologiske rensetrin

I arbejdsplanen 2, skal det biologiske rensetrin udvikles og implementeres på den udvalgte lokalitet identificeret som onkologisk afdeling på NBG. Der benyttes en biofilmbaseret renseteknologi kendt som MBBR-teknologien (Moving Bed Bio Reaktor), hvor fastsiddende mikroorganismer skaber betingelser for forekomst og tilbageholdelse af meget langsomt voksende bakterier på plastlegemer. Disse mikroorganismer er en forudsætning for effektivt at kunne nedbryde komplekse forbindelser, der forekommer i små koncentrationer, som det er tilfældet for mange af de problematiske stoffer i de mest belastede dele af hospitalsspildevandet.

4.1 Udvikling af skalerbar MBBR-opstilling

Hospitalsspildevand kan til et vist punkt sammenlignes med spildevand fra kemisk eller farmaceutisk industri, da det indeholder let nedbrydelige, organiske stoffer og komplekse men også vanskeligt nedbrydelige, organiske forbindelser. Sammensætningen af spildevandet er meget varierende og ændres ofte fra time til time og fra dag til dag.

En biofilmproces som MBBR har i forhold til skiftende spildevandsbelastninger mange fordele sammenlignet med andre procesløsninger, såsom aktiv slam-processer, da anlægget kan opbygges som to- eller flertrins-MBBR-proces. Dette er fordelagtigt, da muligheden for udvikling af unikke mikroorganismer i de forskellige procestrin er til stede, idet biomassen i hvert procestrin i princippet er isoleret (fastsiddende på bærer materialet, se Figur 1). Ved at opdele processen i to eller flere procestrin kan systemet således optimeres til fjernelse af både meget let nedbrydelige forbindelser og mere komplekse organiske forbindelser.



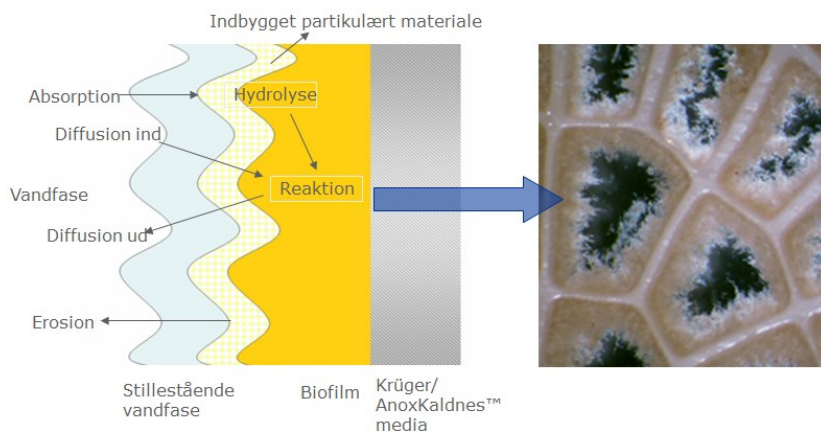
Figur 1 Fixed-film-chips fra Anoxkaldnes. Typen af chip vælges ud fra forventet bakteriekultur og ud fra vækstrater.

Gode eksempler på optimerede og skræddersyede løsninger til den kemiske og farmaceutiske industri findes blandt andet på AstraZenecas respektive Cambrex' fabrikker i Sverige; begge procesløsninger er udviklet på Krügers søsterselskab AnoxKaldnes, som er specialist på biofilmsystemer baseret på MBBR-princippet.

Rensningsanlægget ved AstraZeneca består af en ganske unik biologisk multi-trinsløsning baseret på MBBR-processen. De tre første procestrin er optimeret til vækst af mikrosvampe, mens de sidste to trin

indeholder bakterier og mikrodyr. Udviklingen af konceptet for AstraZeneca foregik grundlæggende i en forsøgsopstilling, hvis principielle opbygning lignede den forsøgsopstilling, som er valgt i nærværende projekt.

Størrelsen på forsøgsreaktorerne er valgt på baggrund af erfaringer fra utallige tests med forskellige typer spildevand på AnoxKaldnes forsøgslaboratorium. Her har laboratorieresultater kunnet sammenlignes med driftsresultater fra fuldskalaanlæg, der behandler samme type spildevand.



Figur 2 Grafisk afbildning af bakteriefilm på fixed-film-medie samt billede af chip med bevoksninger af bakterier.

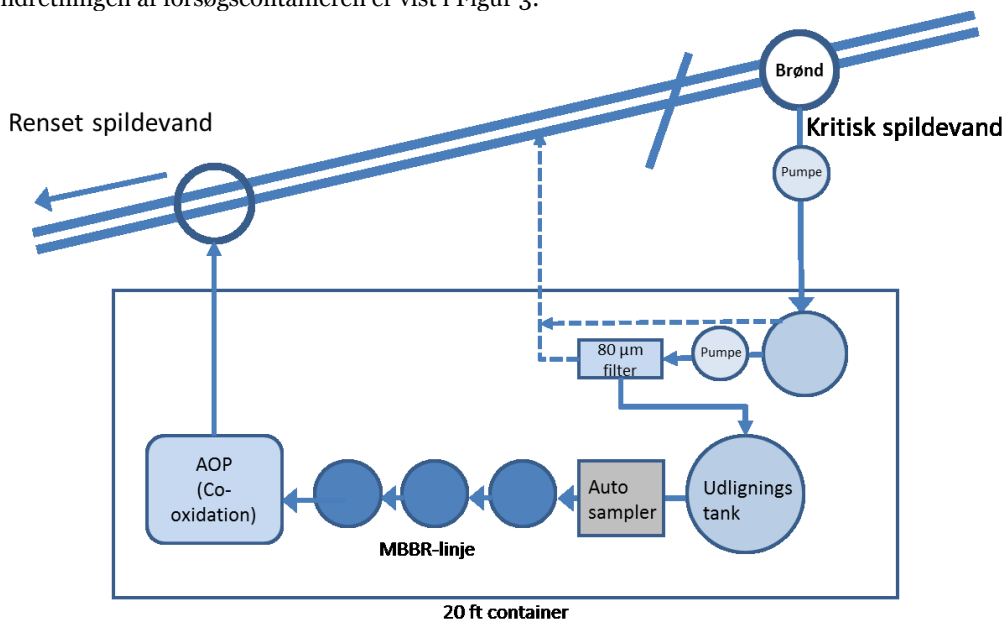
Med de valgte opholdstider i forsøgsanlægget kan de fremkomne resultater direkte bruges til opskalering og design af fuldskalaanlæg. Der skal dog tages højde for de større variationer, som vil forekomme i et fuldskalaanlæg, og sædvanlige sikkerhedsfaktorer skal derfor indregnes.

4.2 Etablering af eksperimentel infrastruktur

Forsøgsanlægget blev opbygget i en 20-fodscontainer på Krügers værksted i Aarhus og flyttet til lokaliteten ved Aarhus Kommunehospital, onkologisk afdeling D (kræftafdeling), NBG, hvor den blev monteret med forsøgsudstyr leveret fra AnoxKaldnes.

Spildevandet blev pumpet op fra kloakken, som får tilledt spildevand alene fra onkologisk afd. på Nørrebrogade. Kloakken tilføres samtidig en del regnvand, hvilket var årsag til en tydelig fortynding af tilløbsspildevandet i perioder med regn.

Indretningen af forsøgscontaineren er vist i Figur 3:



Figur 3 Indretning af testcontainer ved Aarhus kommunehospital, Nørrebrogade, 8000 Aarhus C.

Billeder fra Forsøgsanlægget

<p>Placering af forsøgscontainer på onkologisk Afdeling 5, Nørrebrogade, 8000 Aarhus C</p>	
<p>Kloakbrønd for udtag af spildevand til forsøgsanlægget</p>	

Brønd for udtag af tilløbsprøver (lys, armeret slange) og afledning af rensset spildevand. Opstuvningen i brønden lå under 5 cm, hvilket har gjort det vanskeligt at udtage prøver af tilløbsspildevand.

Afløb fra forsøgsanlæg i mørk, armeret slange.

Afløbet var videreført i kloakken for at undgå opugning af afløbsvand i tilløbsvandet.



Prøvetager med vakuumpumpe for udtag af tilløbsprøver.

Ca. 200 ml prøve blev udtaget pr. 2 minutter.

Fabrikat MAXX.







100 l beholder for opsamling af rå spildevand. Ved fuld tank pumpedes råspildevandet gennem et 80 µm filter til en tank for filtreret spildevand. Niveauelektroder styrede start/stop af monopumpen.


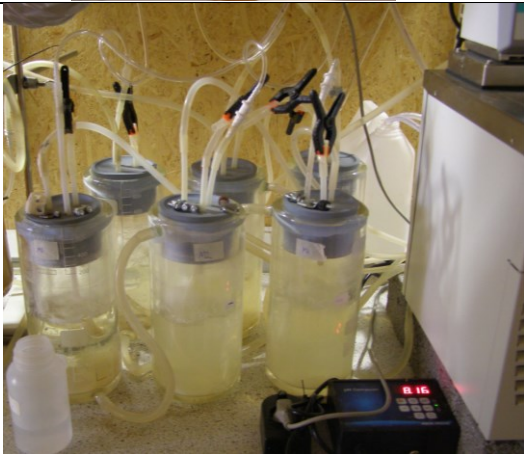




Monopumpe for pumpning gennem 80 µm filter.

Fabrikat Zeepex.



<p>80 µm filter. Fabrikat Amiad.</p>	
<p>100 l beholder for opsamling af filtreret spildevand. Herfra pumpedes til MBBR-linjen ved hjælp af en slangepumpe.</p>	
<p>Slangepumpe for tilløb til proceslinjen. Fabrikat Watson – Marlow.</p>	
<p>Forsøgslinje med fixed-film – MBBR. Forsøgsbeholdere har et volumen på ca. 3 l pr. stk. Forsøgsbeholdere var dobbeltvæggede. Kappen blev gennemløbet kontinuert af tempereret vand og blev holdt på en konstant procestemperatur på 20 °C.</p>	

<p>Termostatbade til fastholdelse af konstant temperatur i proceslinje (20 °C) samt i "tank for råspildevand" og i "tank for filtreret vand" (10 °C). Fabrikat Julabo.</p>	
<p>Al procesluft blev boblet igennem demineraliseret vand for mætning med vand samt køling af luften til 20 °C.</p>	
<p>Belufter for procesluft til proceslinjen. Fabrikat Pond Team.</p>	
<p>pH-computer for fastholdelse af pH over 7 i alle testbeholdere. Ved pH under 7 blev en dosering af en natrium-bicarbonatopløsning foretaget ved hjælp af en membranpumpe.</p>	

Figur 4 Billeder fra forsøgsanlægget.

4.3 Udvikling og drift af MBBR-teknologien i forsøgscontaineren

4.3.1 Analysemetoder

Nedenstående måle- og analysemetoder blev anvendt til overvågning og styring af MBBR-anlægget.

Flow

Flowmåling af tilløbsvandet blev målt som volumen over 6 min.

pH

pH-målinger blev foretaget med pH-måleren Lutron, type pH-223 i henhold til manualen.

Opløst ilt og temperatur

Ilt- og temperaturmålingen blev foretaget med Lutron PDO-520 ilt-/temperaturmåler i henhold til manualen.

Tørstof-/askebestemmelse af slammet

Prøven blev filtreret gennem et tørret og afvejet glasfiberfilter Advantec GC-50, der efterfølgende blev tørret ved 108 °C i 24 timer. Efter tørring blev filteret vejet til bestemmelse af tørstof, brændt ved 550 °C i 24 timer og vejet på ny til bestemmelse af askeindholdet.

Min.-/maks.-temperatur i brønden

Et termometer med langt sensor-kabel (se Figur 5) blev anvendt til bestemmelse af temperaturvariansen af spildevandet. Min.-/maks.-temperaturen og den aktuelle temperatur blev aflæst en gang om ugen.



Figur 5 Temperaturmåling i brønden.

Kemiske analyser

Følgende parametre blev analyseret på en Hach Lange-robot Rohasys, AP 3800 Multi under anvendelse af Hach Lange-kits:

COD: LCK 414

Total-N: APC 138/238

NH₄-N: LCK 303/304

NO₃-N: LCK 339

NO₂-N: LCK 341

Ikke-flygtigt organisk kulstof (NVOC)

Analysen blev gennemført efter gængse forskrifter (Standard methods book, 22nd edition, 2012), og på en Shimadzu ASI-V UVC/Persulphate analyzer.

Tilsyn med forsøgscontaineren i driftsperioden blev gennemført i en fast turnus mandag, onsdag og fredag. Ved besøg blev en tjekliste gennemgået for at sikre, at alle væsentlige funktioner er i optimal drift, ligesom der måltes pH i alle testbeholdere for at kontrollere procesforholdene (Tabel 3).

Tabel 3 Driftsovervågning og kemiske analyser – oversigt.

Parameter	Sted	Hypighed
Driftsparametre		
Flow	Tilløb (M0)	2 / uge
pH	Alle reaktorer	Min. 2 / uge
Ilt	Alle reaktorer	2 / uge
Vandtemperatur	Alle reaktorer	2 / uge
Tørstof-/askebestemmelse	Tilløb (M0) og afløb (M3)	1 / uge
Min.-/maks.-temperatur af spildevandet i brønden	I brønden	1 / uge
Kemiske analyser		
NVOC _{filtreret}	Tilløb (M0) og afløb (M3)	2 / uge Fra marts 2014 1 / uge
COD _{ufiltreret}	Tilløb (M0)	1 / uge
COD _{filtreret}	Tilløb (M0) og afløb (M3)	1 / uge
Total kvælstof (T-N) _{ufiltreret}	Tilløb (M0)	1 / uge
Ammonium-N (NH ₄ -N) _{filtreret} Nitrit (NO ₂ -N) _{filtreret} Nitrat (NO ₃ -N) _{filtreret}	Tilløb (M0) og afløb (M3)	1 / uge

Derudover blev der på månedlig basis udtaget prøver til samtlige kemiske analyser og til tørstof-/askebestemmelse fra alle reaktorer.

Flowet af spildevand gennem anlægget blev indstillet til fuldstændig nitrifikation i M2.

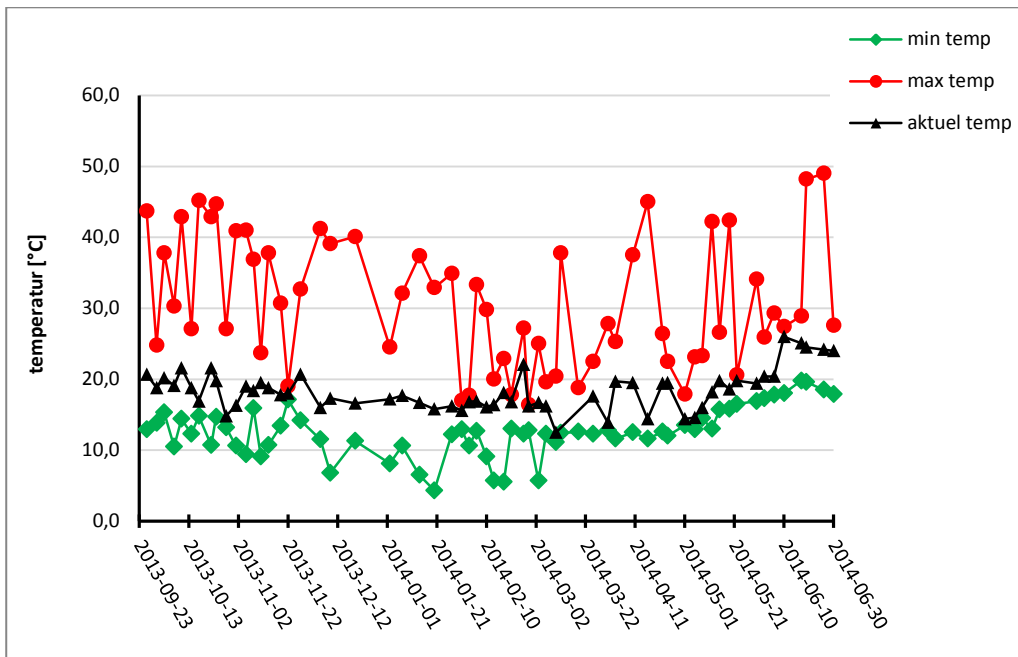
Fra februar 2014 blev en permanent pH-overvågning installeret i tank M2 med automatisk dosering af NaHCO₃ i reaktor M1 ved pH < 7 i M2 for at undgå situationer med uhensigtsmæssigt lave pH-forhold.

4.3.2 Driftsresultater

Data i dette afsnit bliver vist fra januar 2014, hvor indkøringsfasen af anlægget var afsluttet.

Hovedudfordringerne ved drift af anlægget bestod i tilførsel af spildevand til anlægget uden afbrydelser, da vandspejlet i brønden kun var få centimeter højt, og tilstopning med toiletpapir af opsugningsslangen til tider forhindrede tilførsel af vandet. Forbedringer af anlægget blev foretaget løbende, men problemet kunne ikke løses fuldstændig, med korte perioder uden spildevandstilførsel til følge. Systemet var designet med relativt små volumener i reaktorerne (3 L) og derfor også små slangediameter til at pumpe spildevandet rundt. Det forårsagede udskiftning af slanger som følge af tilstopning, og flere dele af anlægget skulle repareres eller krævede udskiftning på grund af slid med kortvarige driftsforstyrrelser til følge.

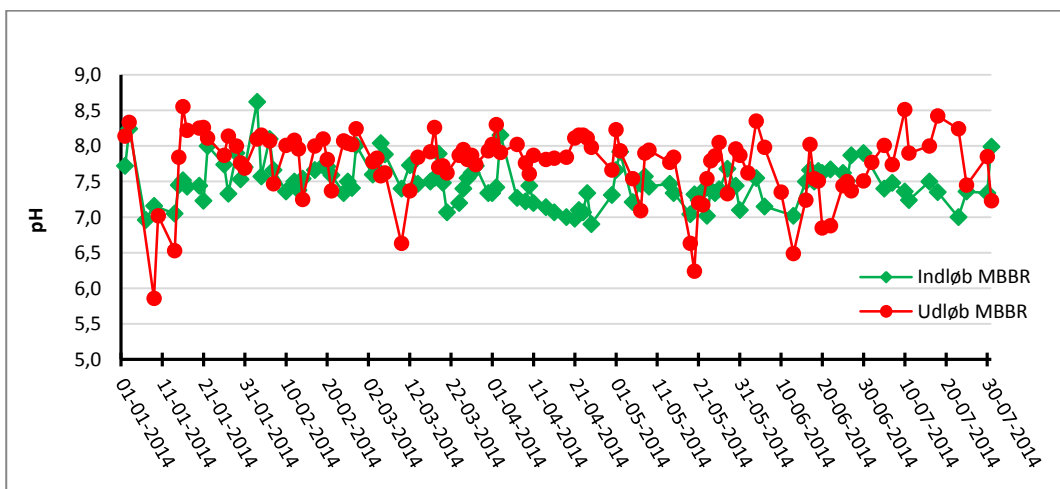
Driftstemperaturen af anlægget blev sat til 20 °C i de dobbeltkølede glasreaktorer. I projektperioden blev spildevandstemperaturen i opsamlingsbrønden målt over en periode på ni måneder, som er vist i Figur 6.



Figur 6 Spildevandstemperatur i brønden.

Minimum- og maksimumtemperaturværdierne svarer til den minimale eller maksimale værdi siden sidste aflæsning, mens aktuel temperatur er måleværdien ved aflæsningstidspunktet. Ved maksimumtemperaturen ses store udsving med temperaturer op til 49 °C, som hænger sammen med sygehusets varierende arbejds gange. Minimumtemperaturen stiger hen mod sommeren, og det samme gælder for de aktuelle aflæsninger, som dog er øjebliksbilleder og afhængige af de momentane arbejds gange på sygehuset. Tendensen af en temperaturstigning hen mod sommeren er dog tydelig.

For at sikre gode vækstbetingelser for de tilstedeværende mikroorganismer skal pH-værdien ligge mellem pH 7 og 9. Ved pH-værdier under pH 7 falder den mikrobielle aktivitet markant, herunder også nitrifikationsaktiviteten (Henze, M. et al., 2006). pH-værdierne i den første driftsperiode svingede periodevis meget, typisk med pH-værdier under pH 7, hvorfor en automatisk dosering af NaHCO_3 blev monteret fra februar 2014 for at sikre optimale pH-betingelser i anlægget. De målte pH-værdier gennem forsøgsperioden er vist i Figur 7.

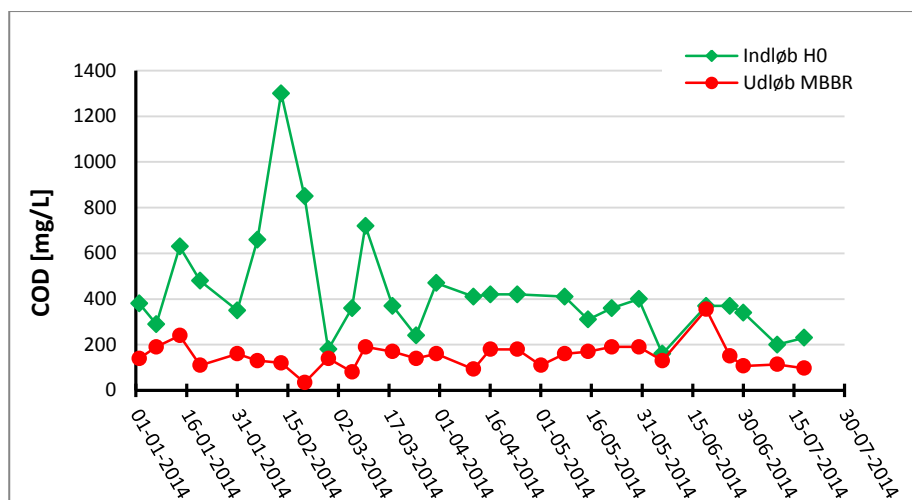


FIGUR 7 PH-VÆRDIERNE I MBBR-ANLÆGGET I FORSØGSPERIODEN.

pH-værdierne i MBBR-anlægget lå generelt mellem 7 og 8,5 i forsøgsperioden med enkelte udfald betinget af udfordringer med udstyret, som dog hurtigt blev rettet op.

Gældende for alle analyser blev spildevandsbelastningen øget omkring midt juni, hvilket bevirkede udsving i udløbskoncentrationer af forskellige målte parametre. Den øgede spildevandsbelastning skete som følge af igangsættelse af nærværende projekts efterfølger, MERMISS, hvor forskellige belastningsscenerier skal undersøges.

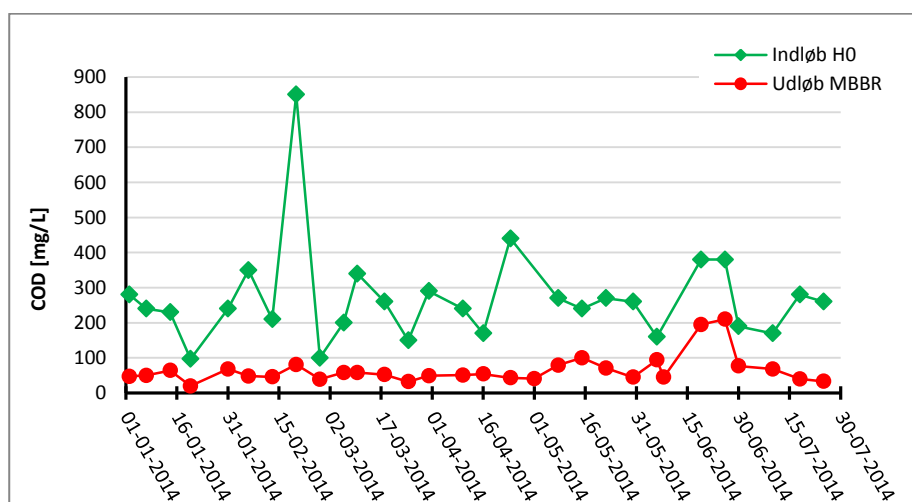
Koncentrationen af kemisk iltforbrug (chemical oxygen demand, COD) i forsøgsperioden er vist i Figur 8 og Figur 9.



Figur 8 Kemisk iltforbrug (COD) i ufiltreret ind- og udløbsspildevand (total-COD).

Den tilførte, ufiltrerede COD lå i gennemsnit på 400 mg/l (se Figur 8), dog med store variationer dels på grund af regnvand, dels på grund af variationen i arbejdsgangene på sygehuset.

Den opløste fraktion af COD i spildevandet blev også monitoreret, og de værdier var typisk 2/3 lavere end ufiltrerede COD (se Figur 9).

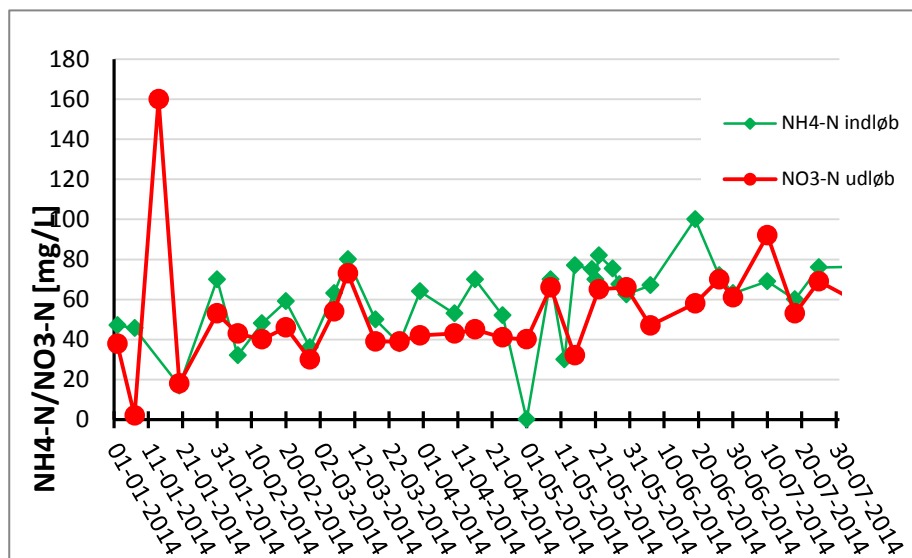


Figur 9 Kemisk iltforbrug (COD) i opløst ind- og udløbsspildevand.

Koncentrationen af COD i indløbet var, som forventet, markant højere end udløbskoncentrationerne for hhv. total og opløst COD. Rensningseffektiviteten af MBBR-linjen for COD var generelt meget stabil i størstedelen af forsøgsperioden. Der blev af konsortiet opstillet en arbitrær grænse for, hvor effektivt

MBBR-linjen forventedes at skulle rense. Denne grænseværdi blev sat til 50 mg/l opløst COD, idet der i råspildevandet forefindes høje koncentrationer af bl.a. kontrastmidler og andre lægemidler, som er biologisk svært omsættelige/uomsættelige. MBBR-systemet har kunne rense råspildevandet ned til den arbitrære grænseværdi opstillet for udløbskvalitet under projektperioden (Figur 9). Efter den 10. juni ses en kraftig stigning af COD-værdien i udløbsvandet, hvilket ikke var tilfældet før ved COD-stigninger i indløbet. Årsagen var en afbrydelse af spildevandstilførsel til systemet i syv dage grundet en defekt pumpe. Bakterierne blev påvirket og regenererede i løbet af cirka 18 dage, så grænseværdien igen blev overholdt.

Ammonium-N, nitrit-N og nitrat-N blev også løbende monitoreret under forsøgsperioden og blev brugt til at justere driften af MBBR-anlægget. Målte koncentrationer er vist i Figur 10 fra forsøgsperioden.



Figur 10 Koncentration af $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ og $\text{NO}_3\text{-N}$ i MBBR-anlægget.

Koncentrationen af $\text{NH}_4^+\text{-N}$ var generelt relativ høj; mellem ca. 20-80 mg/l, hvilket skyldes, at råspildevandet oppumpes meget tæt ved kilden. Som det fremgår af grafen, varierer indløbskoncentrationen for ammonium. Andelen af nitrat i MBBR-anlægget stiger, hvilket indikerer en effektiv nitrifikation, hvor ammonium omdannes til nitrat. Flowet er justeret, således at nitrifikationen sker i M2 under forsøgsperioden. Belastningen øges i juni, således at nitrifikationen fremadrettet forløber i M3.

Koncentrationen af nitrit lå omkring 0 mg/l både i indløb og udløb. Dette viser, at nitrifikationen forløb fuldstændig fra ammonium til nitrat, da nitrit som mellemprodukt i processen ikke ophobes i systemet. Under forsøgsperioden oplevedes et par hændelser, hvor nitritkoncentrationen steg. Årsagen hertil var en forøgelse af spildevandsbelastningen som omtalt tidligere.

4.4 Konklusion på udvikling af biologisk rensetrin

En MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor)-linje i laboratoriemålestok blev udviklet, etableret og drevet i en periode på knap et år ved onkologisk Afdeling, Nørrebrogade, Aarhus. Alle spildevandsrelevante data blev målt periodisk. Efter indkøringsperioden kørte anlægget stabilt med enkelte kortvarige udfald på grund af den lille anlægsskala og spildevandets belastning med toilettejpapir, som gjorde spildevandstilførslen til anlægget vanskelig. Belastningen af anlægget blev indstillet til at opnå fuldstændig nitrifikation i reaktor M2. Hen mod slutningen af forsøgsperioden blev belastningen øget, så nitrifikationen først var afsluttet i reaktor M3. Anlæggets normale rensningseffektivitet blev målt på evnen til at rense den organiske belastning til en fastsat arbitrær grænse. Denne grænse blev fastsat af konsortiet til 50 mg/l COD i opløst, organisk stof i udløbet, hvilket blev opnået i hele forsøgsperioden ved normal drift af anlægget.

5. Biologisk omsætning

Formålet med denne arbejdsopgave var at dokumentere en biologisk omsætning af udvalgte modelstoffer i MBBR anlægget. I alt blev der benyttet mellem seks-syv lægemidler, som repræsenterede forskellige grader af biologisk omsættelighed: let-omsættelige stoffer (ibuprofen og naproxen), middelsvære omsættelige (gemfibrozil, mefanaminsyre og ketoprofen) og svært-omsættelige stoffer (dichlofenac og clofibrinsyre). Forsøgene blev udført som spiking-forsøg, hvor en kendt koncentration af lægemidlerne tilsættes og prøver udtages over en 24 timers periode, hvorefter restkoncentrationen af lægemidlerne bestemmes. Der blev implementeret yderligere analysemetoder til detektion af lægemidler, og ved slutningen af projektet kunne koncentrationen af i alt 27 lægemidler bestemmes. De biologiske fjernelsesgrader blev sammenlignet med aktivt slam, for at sammenligne MBBR-teknologien med aktiv slamprocessen som er den mest udbredte teknologi i danske renselanlæg.

Lægemidler fra indløbet til MBBR-anlægget blev endvidere karakteriseret som nedbrydningsprofiler over de enkelte MBBR-trin. Udvikling af et mineraliseringsassay, hvor carriers fra enkelte MBBR linjer blev karakteriseret mht. deres evne til at omsætte radioaktivt-mærket ibuprofen og naproxen blev implementeret. Enkelte forsøg omhandlende MBBR-linjen evne til at reducere toksiciteten blev tillige udført.

Der blev gennemført kampagner med tilsatte lægemidler fra september 2013 og frem til juni 2014. Anlægget kørte dog mest stabilt i perioden fra januar og frem.

5.1 Nedbrydning af lægemidler i MBBR-systemet

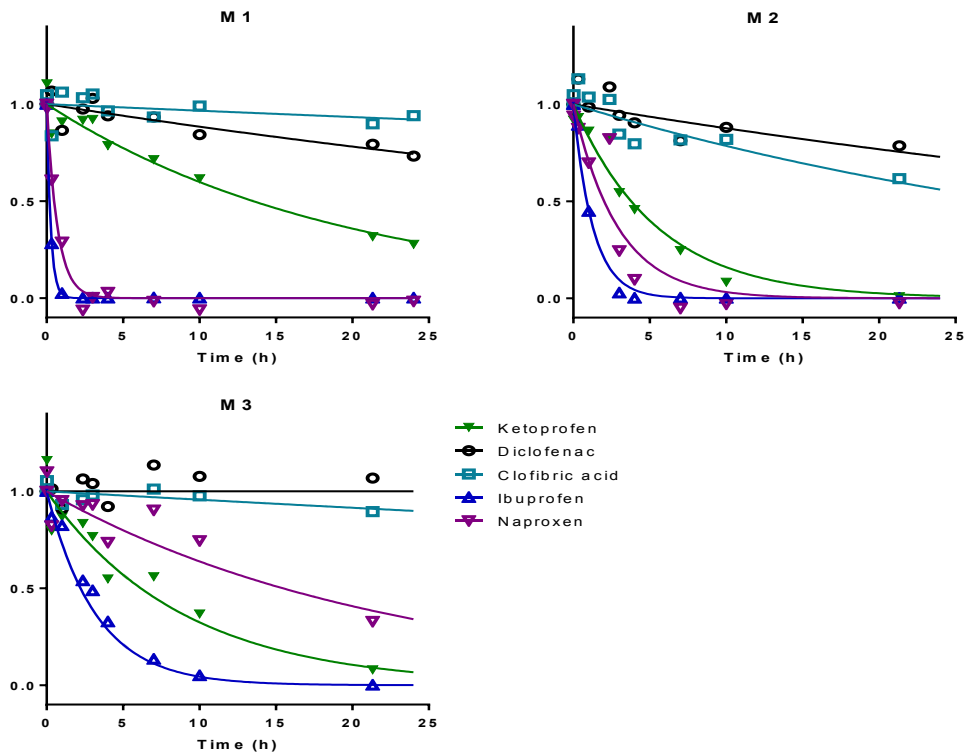
I forhold til aktivt slam har biofilm en lang levetid i systemet. Langsomt voksende mikroorganismene med evne til at omsætte specifikke stoffer kan således fastholdes i systemet i højere grad end i traditionelle slam baserede rensprocesser. Desuden har biofilm en stabil redoxstratificering, hvilket gør at mikroorganismer som er betinget af lave redoxniveauer kan eksistere i diffusiv kontakt med spildevandet.

Endelig kan MBBR, modsat aktivt slam, sættes op som trinvis behandling. Her bearbejder hver MBBR-reaktor i behandlingsserien vand med tiltagende sværere nedbrydelige forureningskomponenter. Dermed kan der i de sidste trin i behandlingsserien etableres biofilm med meget lave vækstrater som er specialiseret til omsætning af meget svært nedbrydelige stoffer. Biofilmen i disse trin beskyttes til gengæld mod konkurrence fra hurtigvoksende mikroorganismer som nedbryder lettilgængeligt materiale. Effekten af MBBR i serie forventes dermed at være 1) en øget specialisering og dermed evne til at nedbryde flere svært nedbrydelige kemikalier, og 2) større fjernelse af opløst organisk materiale fra spildevandet.

5.1.1 Nedbrydning af tilsatte modelstoffer i batchforsøg

For at undersøge MBBR-systemets evne til at nedbryde lægemidler, blev nedbrydningen af 6-7 modelstoffer undersøgt i batchforsøg 5 gange i perioden september 2013 til juni 2014. Batchforsøgene blev udført ved at stoppe op-pumpningen samt flowet i mellem hver reaktor og tilsætte en blanding af de 6 modelstoffer. Derefter blev der udtaget 10 prøver i løbet af de næste 24 timer som blev analyseret på GC-MS, beskrevet i Hey et al. (2012). I juni 2014 blev der lavet et forsøg med konventionelt aktivt slam system (KAS), hvor er ikke var nogen bærer i de tre reaktorer, men i stedet slam. Efter de tre reaktorer, fik slammet lov til at bundfælde i en tragt og returneret til reaktor 1.

I Figur 11 ses et eksempel på nedbrydningskurverne for oktober 2013 for de 6 model stoffer i de 3 MBBR-reaktorer. De resterende nedbrydningskurver kan ses i bilag 10. Hastighedskonstanterne blev bestemt ved tilpasning af kurven for en første ordens reaktion til punkterne og er givet i Tabel 4.



Figur 11. Nedbrydningskapacitet af lægemidler fra februar som eksempel

I figur 11 ses det at stofferne bliver fjernet i forskellige grader. Ibuprofen er meget let nedbrydelige og er stort set væk inden for 1 time. Hvorimod clofibrinsyre er sværere for mikroorganismene og kun en lille del bliver nedbrudt, hvilket stemmer overens med litteraturen. Desuden blev der fundet, forskellige fjernelsesgrader for det samme stof i de forskellige MBBR-reaktorer.

For at vurdere MBBR-systemets evne til at fjerne lægemidlerne blev fjernelsen over systemet beregnet på basis af de bestemte hastighedskonstanter (k) som angivet i ligning 1.

Ligning 1:

$$(\%) \text{ Fjernelse}_{MBBR} = \left(1 - \frac{1}{(1+k_{M1} \cdot HRT) \cdot (1+k_{M2} \cdot HRT) \cdot (1+k_{M3} \cdot HRT)} \right) \cdot 100$$

Hvor HRT er den hydrauliske retentionstid i hver reaktor og k_{M1} , k_{M2} samt k_{M3} er hastighedskonstant i henholdsvis MBBR-reaktor 1, 2 og 3.

På grund af tilbageføring af slam i det konventionelt aktivt slam system, skal systemet evne til at fjerne lægemidler beregnes ifølge ligning 2.

$$(\%) \text{ Fjernelse}_{slam} = \left(1 - \frac{v_i}{(1+k_{M1} \cdot HRT) \cdot (1+k_{M2} \cdot HRT) \cdot (1+k_{M3} \cdot HRT) \cdot (v_i + v_r) - v_r} \right) \cdot 100(\%)$$

Ligning 2:

Hvor v_i og v_r er flowet i indløb og tilbageføringen af slam, HRT er den hydrauliske retentionstid i hver reaktor (reaktor volumen / ($v_i + v_r$)) og k_{M1} , k_{M2} samt k_{M3} er hastighedskonstant i henholdsvis reaktor 1, 2 og 3.

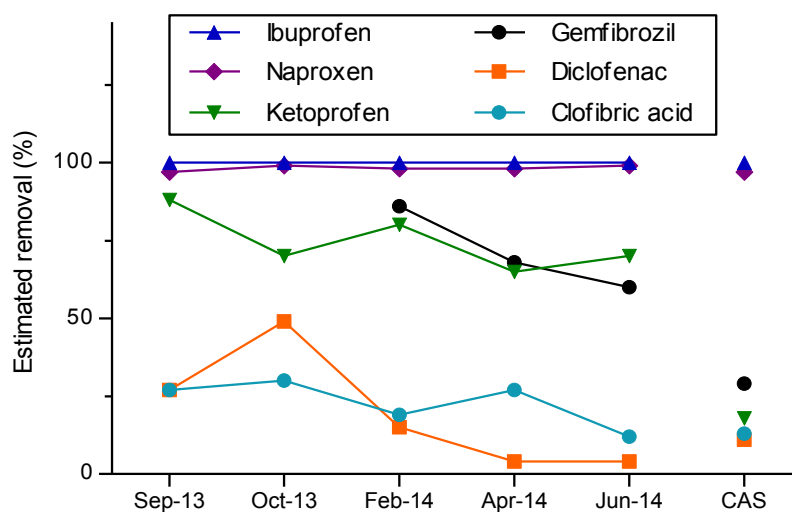
De beregnede fjernelsesgrader kan ses både i Tabel 4 og Figur 12.

Tabel 4. Nedbrydningshastighedskonstanter for de enkelte reaktorer i MBBR-systemet og den beregnede fjernelse af hele systemet.

	$k_{M1} (h^{-1})$	$k_{M2} (h^{-1})$	$k_{M3} (h^{-1})$	Beregnet fjernelse %
Carbamazepine				
sep-13	$4.5 (\pm 2.5) \cdot 10^{-2}$	$1.5 (\pm 3.2) \cdot 10^{-2}$	$1.7 (\pm 1.3) \cdot 10^{-1}$	66
Clofibrinsyre				
sep-13	$1.0 (\pm 1.1) \cdot 10^{-2}$	$5.4 (\pm 3.6) \cdot 10^{-2}$	*	30
okt-13	$7.5 (\pm 6.0) \cdot 10^{-3}$	$3.6 (\pm 1.0) \cdot 10^{-2}$	$1.9 (\pm 1.4) \cdot 10^{-2}$	30
feb-14	$3.4 (\pm 4.5) \cdot 10^{-3}$	$2.7 (\pm 1.3) \cdot 10^{-2}$	$4.4 (\pm 5.4) \cdot 10^{-3}$	19
apr-14	$3.4 (\pm 0.6) \cdot 10^{-2}$	$1.0 (\pm 0.6) \cdot 10^{-2}$	$1.0 (\pm 0.3) \cdot 10^{-2}$	27
jun-14	$1.6 (\pm 0.5) \cdot 10^{-2}$	$5.9 (\pm 3.5) \cdot 10^{-3}$	*	12
slam	$9.2 (\pm 8.0) \cdot 10^{-3}$	$7.4 (\pm 4.0) \cdot 10^{-3}$	$5.8 (\pm 6.3) \cdot 10^{-3}$	13
Diclofenac				
sep-13	$3.5 (\pm 2.6) \cdot 10^{-2}$	$5.4 (\pm 3.6) \cdot 10^{-2}$	*	38
okt-13	$5.6 (\pm 4.1) \cdot 10^{-3}$	$4.9 (\pm 1.9) \cdot 10^{-2}$	$1.8 (\pm 1.2) \cdot 10^{-2}$	49
feb-14	$1.2 (\pm 0.5) \cdot 10^{-2}$	$1.6 (\pm 1.2) \cdot 10^{-2}$	*	15
apr-14	$5.1 (\pm 0.5) \cdot 10^{-3}$	*	$9.1 (\pm 43.2) \cdot 10^{-4}$	4
jun-14	$2.4 (\pm 3.4) \cdot 10^{-3}$	$4.5 (\pm 4.0) \cdot 10^{-3}$	*	4
slam	$1.3 (\pm 0.5) \cdot 10^{-2}$	$4.3 (\pm 10.1) \cdot 10^{-3}$	$8.8 (\pm 29.9) \cdot 10^{-4}$	11
Gemfibrozil				
feb-14	$1.4 (\pm 0.4) \cdot 10^{-3}$	$2.6 (\pm 0.5) \cdot 10^{-1}$	$6.8 (\pm 1.0) \cdot 10^{-2}$	86
apr-14	$4.7 (\pm 1.3) \cdot 10^{-2}$	$8.0 (\pm 0.4) \cdot 10^{-2}$	$9.5 (\pm 1.3) \cdot 10^{-2}$	68
jun-14	$8.5 (\pm 1.4) \cdot 10^{-2}$	$4.0 (\pm 0.3) \cdot 10^{-2}$	$5.1 (\pm 0.3) \cdot 10^{-2}$	60
slam	$2.1 (\pm 0.6) \cdot 10^{-2}$	$1.8 (\pm 0.4) \cdot 10^{-2}$	$1.9 (\pm 0.3) \cdot 10^{-2}$	29
Ibuprofen				
sep-13	$4.1 (\pm 0.5)$	$1.5 (\pm 1.0)$	$4.4 (\pm 2.4) \cdot 10^{-1}$	100
okt-13	$2.2 (\pm 0.6)$	$7.8 (\pm 3.4) \cdot 10^{-1}$	$1.7 (\pm 0.6)$	100
feb-14	$3.8 (\pm 0.0)$	$8.4 (\pm 2.5) \cdot 10^{-1}$	$3.2 (\pm 0.2) \cdot 10^{-1}$	100
apr-14	$1.2 (\pm 0.1)$	$9.1 (\pm 0.1) \cdot 10^{-1}$	$8.9 (\pm 0.4) \cdot 10^{-1}$	100
jun-14	$4.9 (\pm 0.7)$	$1.0 (\pm 0.2)$	$4.0 (\pm 1.3) \cdot 10^{-1}$	100
slam	$8.8 (\pm 1.1) \cdot 10^{-1}$	$1.3 (\pm 0.0)$	$1.0 (\pm 0.1)$	100
Ketoprofen				
sep-13	$1.1 (\pm 0.5) \cdot 10^{-1}$	$2.5 (\pm 1.1) \cdot 10^{-1}$	$1.6 (\pm 0.6) \cdot 10^{-1}$	88
okt-13	$2.7 (\pm 1.3) \cdot 10^{-2}$	$6.8 (\pm 1.6) \cdot 10^{-2}$	$1.6 (\pm 0.4) \cdot 10^{-1}$	70
feb-14	$5.1 (\pm 1.0) \cdot 10^{-2}$	$1.8 (\pm 0.5) \cdot 10^{-1}$	$1.2 (\pm 0.2) \cdot 10^{-1}$	80
apr-14	$3.2 (\pm 0.4) \cdot 10^{-2}$	$2.6 (\pm 0.4) \cdot 10^{-2}$	$1.7 (\pm 0.1) \cdot 10^{-1}$	65
jun-14	$8.0 (\pm 1.2) \cdot 10^{-2}$	$2.0 (\pm 0.3) \cdot 10^{-2}$	$1.6 (\pm 0.1) \cdot 10^{-1}$	70
slam	$1.2 (\pm 0.6) \cdot 10^{-2}$	$9.5 (\pm 5.1) \cdot 10^{-3}$	$1.0 (\pm 0.4) \cdot 10^{-2}$	18
Mefenaminyre				
apr-14	$9.2 (\pm 2.5) \cdot 10^{-2}$	$1.7 (\pm 0.5) \cdot 10^{-2}$	$1.6 (\pm 0.5) \cdot 10^{-2}$	48
jun-14	$3.5 (\pm 0.6) \cdot 10^{-2}$	$5.6 (\pm 4.4) \cdot 10^{-3}$	*	21

slam	$5.2 (\pm 1.4) \cdot 10^{-2}$	$3.7 (\pm 0.7) \cdot 10^{-2}$	$7.1 (\pm 1.6) \cdot 10^{-2}$	58
Naproxen				
sep-13	$4.2 (\pm 2.2) \cdot 10^{-2}$	$7.1 (\pm 4.2) \cdot 10^{-1}$	$8.1 (\pm 4.6) \cdot 10^{-2}$	97
okt-13	$2.5 (\pm 1.9) \cdot 10^{-1}$	$4.0 (\pm 0.7) \cdot 10^{-1}$	$1.1 (\pm 0.2)$	99
feb-14	$1.4 (\pm 0.3)$	$3.4 (\pm 2.0) \cdot 10^{-1}$	$4.7 (\pm 1.6) \cdot 10^{-2}$	98
apr-14	$1.3 (\pm 0.3) \cdot 10^{-1}$	$9.0 (\pm 0.4) \cdot 10^{-1}$	$4.5 (\pm 0.5) \cdot 10^{-1}$	98
jun-14	$7.9 (\pm 0.6) \cdot 10^{-1}$	$7.0 (\pm 1.5) \cdot 10^{-1}$	$3.7 (\pm 0.7) \cdot 10^{-1}$	99
slam	$5.8 (\pm 1.0) \cdot 10^{-1}$	$1.0 (\pm 0.4) \cdot 10^{-1}$	$6.3 (\pm 2.5) \cdot 10^{-1}$	97

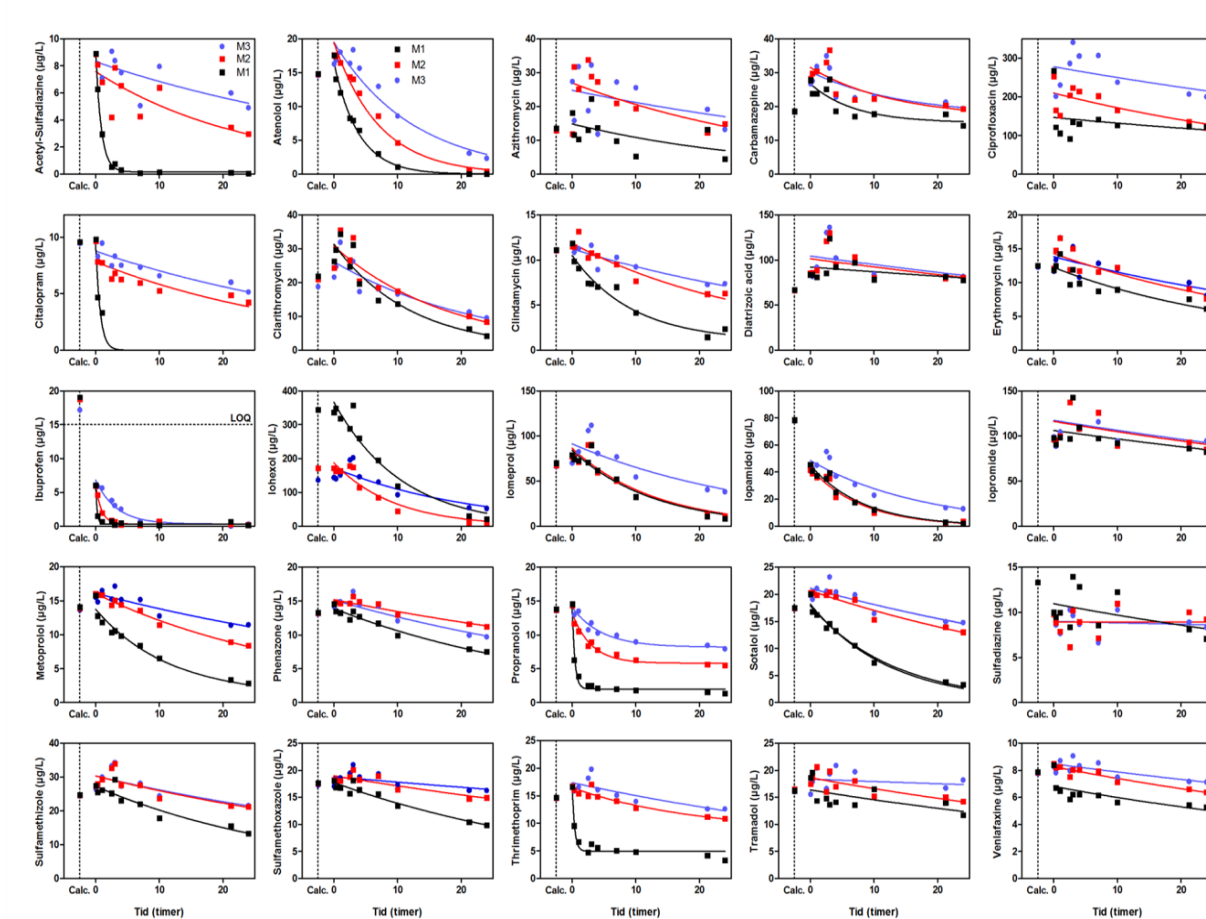
* Ingen fjernelse



Figur 12. Beregnede fjernelsesgrader baseret på de bestemte hastighedskonstanter i perioden september 2013 – juni 2014. Fjernelsesgraden i MBBR-systemet sammenlignet med konventionelt aktivt slam system.

Et af formålene med de gentagne bestemmelser af nedbrydningen af modelstofferne er at karakterisere udviklingen af nedbrydningskompetensen i biofilmen. Der observeres en tendens til reduceret nedbrydningsevne over de ti måneder de 5 karakteriseringer er spredt over. For de meget let-nedbrydelige ibuprofen og naproxen ses der ikke nogen ændring over tiden og i KAS opnås der den samme høje fjernelse af disse to stoffer. Hvorimod for de fire andre modelstoffer reduceres nedbrydningsevnen i løbet af test perioden. For ketoprofen og gemfibrozil ses en væsentlig bedre fjernelse end i KAS også til sidst i testperioden. For diclofenac og clofibrynsyre var nedbrydningsevnen i MBBR lidt bedre end KAS i begyndelsen men ved slutningen af forsøgsperioden er de to systemers evne ens. Det kan forklares med at MBBR blev startet med bærere fra et etableret nitrificerende filter. Desuden var der en lang indkøringsperiode fra opstarten af systemet i maj 2013 til den første undersøgelse i september 2013. Endelig blev systemet gentagne gange forstyrret af biofilmen af ekstreme pH værdier som i flere tilfælde i forsøgsperioden beskadigede biofilmen hvilket kunne observeres som et tab af nitrifikations-effektivitet. Det kan skyldes, at det eksperimentelle system er for lille til at fastholde en bredspektret population af lægemiddelnedbrydende bakterier, at pH-kontrol er nødvendig, når der ikke denitrificeres i systemet eller at toksiciteten fra vandet begrænser biofilmens evner til at fastholde lægemiddelnedbrydende bakterier. Det kan ikke, inden for de eksperimenter der er udført, afgøres hvilken årsag, der er vigtigst. Et større og bedre kontrolleret eksperimentelt system vil formodentligt løse problemet.

For at opnå yderligere viden om MBBR-systemets evne til at fjerne lægemidler, blev der implementeret assays til detektion af i alt 27 lægemidler. Generelt var fjernelsen hurtigst i MBBR-reaktor 1, efterfulgt af reaktor 2, mens reaktor 3 havde den langsomste fjernelse. Batch forsøget med de ekstra lægemidler blev udført ligesom batchforsøget med modellægemidlerne. Forsøget blev udført i april 2014. Alle stofferne blev plottet med koncentrationen som funktion af tiden, se Figur 13. Koncentrationen af de udvalgte lægemidler over tid i batchforsøgene for M1, M2 og M3. Ligesom for modelstofferne, blev MBBR-systemets evne til at fjerne lægemidler vurderet ved at beregne fjernelsen på basis af de bestemte hastighedskonstanter som angivet i ligning 1. De beregnede fjernelser kan ses i tabel 5.



Figur 13. Koncentrationen af de udvalgte lægemidler over tid i batchforsøget for m1, m2 og m3. Ligesom for modelstofferne, blev MBBR-systemets evne til at fjerne lægemidler vurderet ved at beregne fjernelsen på basis af de bestemte hastighedskonstanter som angivet i ligning 1. De beregnede fjernelser kan ses i tabel 5.

Tabel 5. Nedbrydningshastighedskonstanter for de enkelte reaktorer i MBBR-systemet samt den beregnede fjernelse over hele systemet.

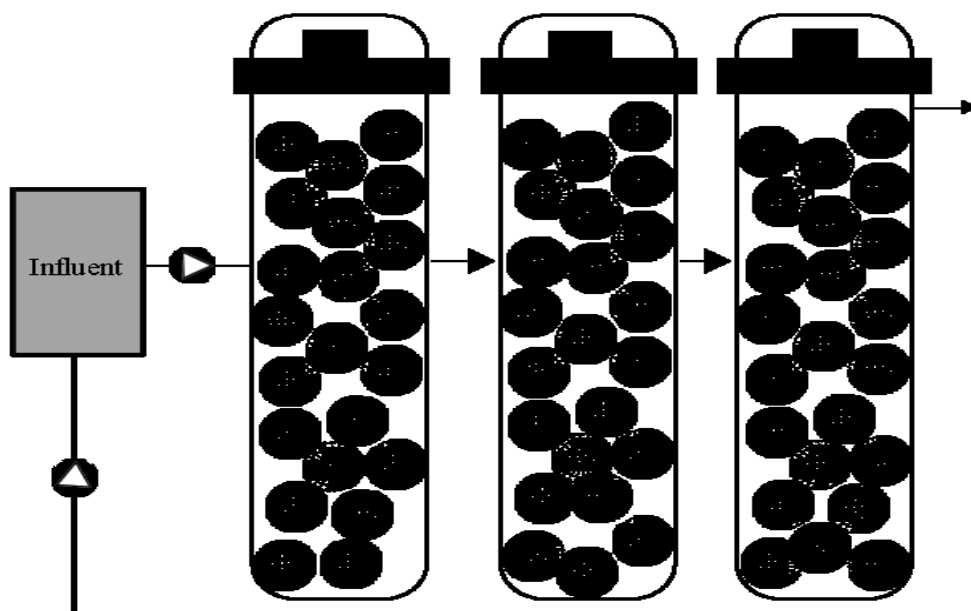
	$k_{M1} (h^{-1})$	$k_{M2} (h^{-1})$	$k_{M3} (h^{-1})$	Samlet estimeret fjernelse (%)
Acetyl-sulfadiazin	1.1	$4.1 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	91
Atenolol	0.25	0.12	$6.8 \cdot 10^{-2}$	84
Azitromycin	$3.2 \cdot 10^{-2}$	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	35
Carbamazepin	0.14	$7.7 \cdot 10^{-2}$	$6.9 \cdot 10^{-2}$	75
Ciprofloxacin	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	22
Citalopram	3.3	0.26	0.11	99
Clarithromycin	$8.4 \cdot 10^{-2}$	$5.6 \cdot 10^{-2}$	$4.4 \cdot 10^{-2}$	62
Clindamycin	0.10	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$	56
Diatrizoic acid	$5.8 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-3}$	$9.6 \cdot 10^{-3}$	14
Erythromycin	$3.3 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-2}$	36
Ibuprofen	4.8	1.1	0.27	100
Iohexol	$9.4 \cdot 10^{-2}$	0.11	$4.6 \cdot 10^{-2}$	70
Iomeprol	$7.8 \cdot 10^{-2}$	$7.6 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$	62
Iopamidol	0.12	0.12	$5.6 \cdot 10^{-2}$	76
Iopromid	$9.3 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$9.8 \cdot 10^{-3}$	16
Metoprolol	$8.6 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	50
Phenazon	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	28
Propranolol	3.0	0.37	0.22	99
Sotalol	$9.2 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	49
Sulfadiazin	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-16}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	8
Sulfamethizol	$3.1 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	30
Sulfamethoxazol	$2.4 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$5.4 \cdot 10^{-3}$	21
Thrimethoprim	2.6	$5.3 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	96
Tramadol	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	15
Venlafaxin	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$8.3 \cdot 10^{-3}$	19

Af de beregnede fjernelser kan det ses at MBBR-systemet har en god evne til at nedbryde lægemidler og generelt er nedbrydningen højere end de værdier fundet i litteraturen (litteratur gennemgået bl.a. i Escola Casas et al, 2015). Røntgenkontrastmidler (Iohexol, Iomeprol, Iopamidol, Iopromid og diatrizoinsyre) siges at være svært bionedbrydelige men MBBR-systemet har evnen til at nedbryde 3 (Iohexol, Iomeprol og Iopamidol) af de 5 testede kontrastmidler. Ifølge tabel 5, kan MBBR-systemet forventes at fjerne mellem 62 % og 76 % af hver af de 3 kontrastmidler.

5.1.2 Kontinuert flowforsøg

Fjernelsen blev både undersøgt i batchforsøg tilsvarende modelstofferne men også i kontinuert flowforsøg.

Det kontinuerte flowforsøg blev udført ved at stoppe op-pumpningen af spildevand til udligningsbassinet, mens der stadigvæk var flow igennem systemet. Dvs. at udligningsbassinet langsomt blev tømt i løbet af forsøget. Først blev der taget tre prøver fra udligningsbassinet og reaktor 1 med en times interval, Figur 14. Dernæst blev der igen udtaget tre prøver igen med 1 times mellemrum fra reaktor 2 (M2) og til sidst blev der taget tre prøver med 1 times mellemrum i den sidste reaktor (M3). Den tidsforskudte prøvetagning var gjort for at følge vandet igennem MBBR-systemet. De udvalgte stoffer blev analyseret på LCMS hos Kai Bester, Århus Universitet.



Figur 14. overblik over forsøgsopstilling med udligningsbassin samt de 3 MBBR-linjer.

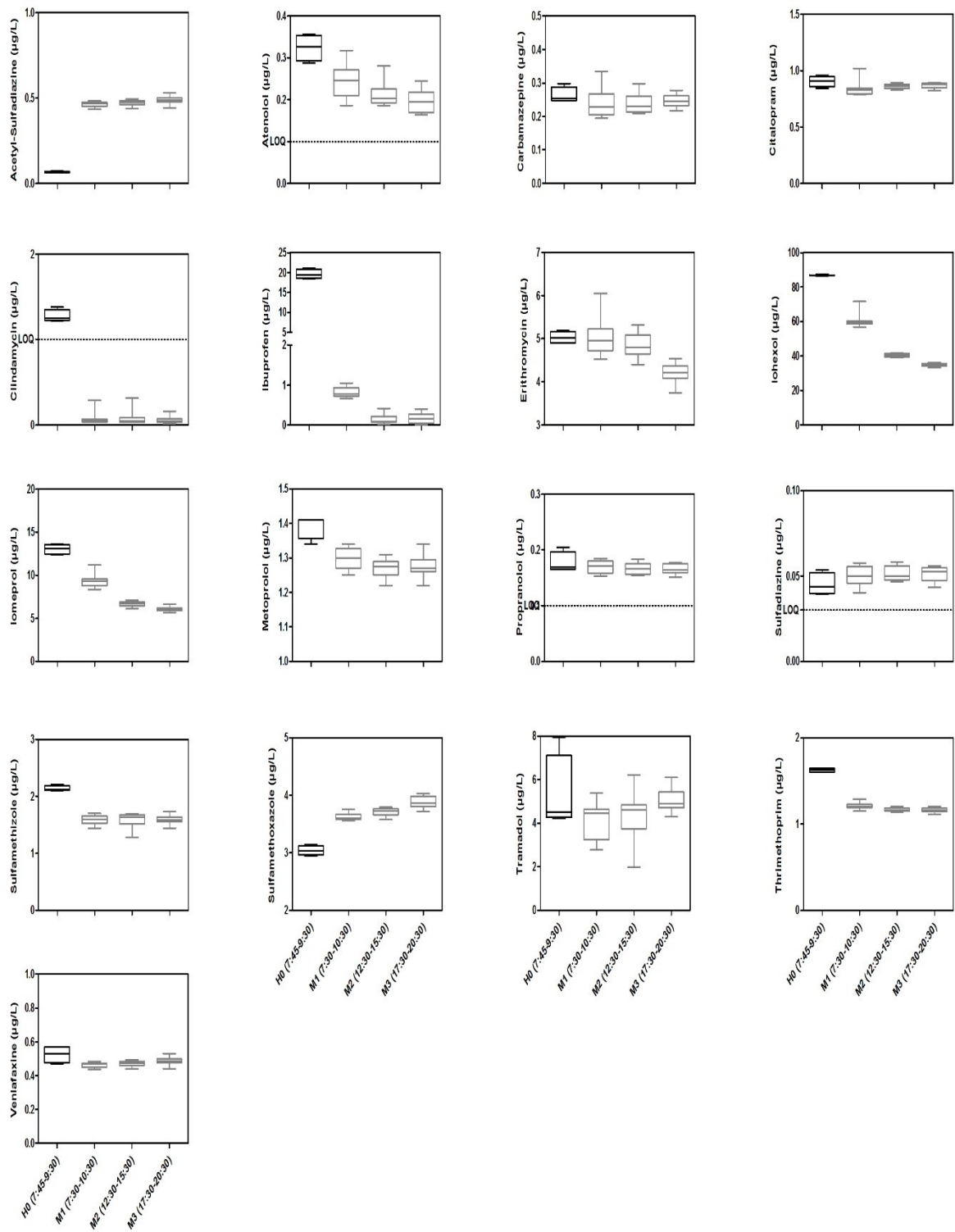
Det kontinuerte flowforsøg blev udført i april 2014. Da spildevandet ikke blev tilsat (spiket) lægemidler, var det kun de 17 af de 25 udvalgte lægemidler der blev detekteret. Koncentrationen i indløbsvandet samt de tre MBBR-reaktorer er plottet som boksplot i Figur 15.

På baggrund af profilerne i figur 15 kan de udvalgte lægemidler deles i de tre grupper: konjugat, god fjernelse og ringe eller ingen fjernelse. Acetyl-sulfadiazin, sulfadiazin og sulfamethoxazol omdannes til konjugater i kroppen for at kunne blive udskilt. Ved disse tre lægemidler kan det ses at indløbet (udligningstanken, H0) har lavere koncentration end reaktorerne M1-3 pga. nedbrydning af konjugatet i M1 til aktivt stof som der kan måles. For 5 af lægemidlerne (Atenolol, Clindamycin, Ibuprofen, Iohexol og Iomeprol) ses en tydelig fjernelse af fra indløb til reaktor M1 samt videre ned igennem systemet. Ved de resterende er der ringe eller ingen fjernelse i MBBR-systemet.

Gennemsnitskoncentrationen i indløbet (udligningstanken, H0) og i udløbet (reaktor 3, M3) blev beregnet (tabel 6) og brugt til at beregne fjernelsen i MBBR-system som angivet i ligning 3.

Ligning 3:

$$(\%) \text{ Fjernelse af lægemiddel} = \left(1 - \frac{\text{Koncentration i udløbet (M3)}}{\text{Koncentration i indløbet (H0)}} \right) \times 100$$



Figur 15. Overblik over koncentrationsændring fra indløb og gennem de enkelte reaktorer: H0, M1, M2 og M3.

Table 6. Gennemsnitskoncentrationen med standard afvigelse af de udvalgte lægemidler i indløb (udfligningstank, H0) og udløb (M3) samt beregnet fjernelse.

	Indløb H0 (µg/L)	Udløb M3 (µg/L)	Fjernelse (%)
Acetyl-sulfadiazin	6.7 (± 0.5)·10 ⁻²	0.49 (± 0.02)	-632*
Atenolol	0.32 (± 0.03)	0.20 (± 0.03)	39
Azitromycin	ND	ND	
Carbamazepin	0.26 (± 0.02)	0.25 (± 0.02)	6
Chlarinthromycin	ND	ND	
Ciprofloxacin	ND	ND	
Citalopram	0.91 (± 0.05)	0.87 (± 0.02)	4
Clindamycin	1.3 (± 0.1)	5.9 (± 3.7)·10 ⁻²	95
Diatrizoic acid	ND	ND	
Erythromycin	5.0 (± 0.1)	4.2 (± 0.2)	16
Ibuprofen	20 (± 1)	0.17 (± 0.13)	99
Iohexol	87 (± 3)	35 (± 1)	60
Iomeprol	13 (± 1)	6.1 (± 0.3)	54
Iopamidol	ND	ND	
Iopromid	ND	ND	
Metoprolol	1.4 (± 0.0)	1.3 (± 0.0)	9
Phenazon	ND	ND	
Propranolol	0.18 (± 0.02)	0.17 (± 0.01)	6
Sotalol	ND	ND	
Sulfadiazin	4.5 (± 0.6)·10 ⁻²	5.1 (± 0.4)·10 ⁻²	-13*
Sulfamethizol	2.1 (± 0.0)	1.6 (± 0.1)	26
Sulfamethoxazol	3.0 (± 0.1)	3.9 (± 0.1)	-28*
Thrimethoprim	1.6 (± 0.0)	1.2 (± 0.0)	29
Tramadol	5.3 (± 1.8)	5.1 (± 0.5)	4
Venlafaxin	0.53 (± 0.05)	0.49 (± 0.02)	7

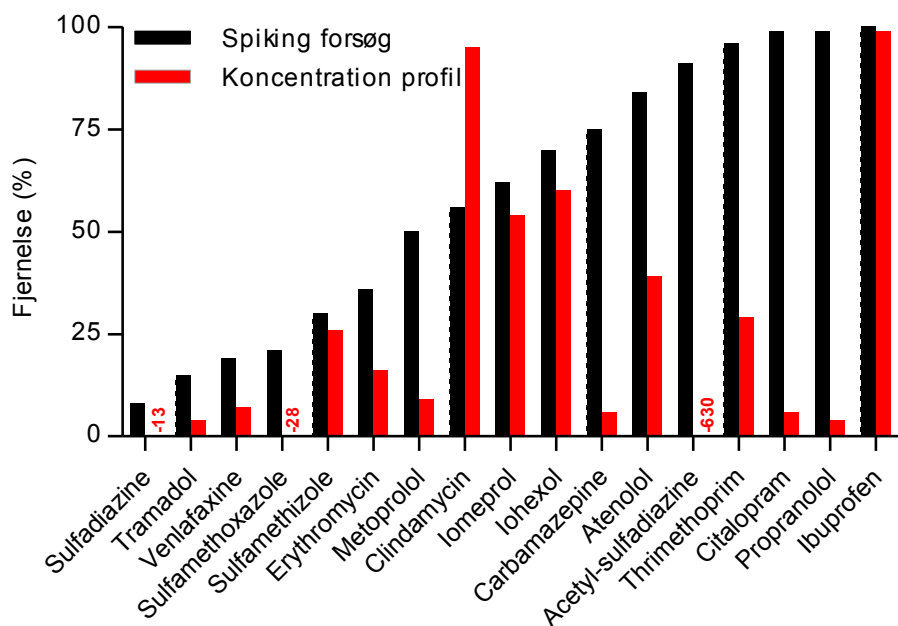
ND. Ikke detekteret, * gendannet fra konjugat

Af den beregnede fjernelse kan det ses at der er nogle få lægemidler der bliver fjernet i meget højt grad (fx ibuprofen) mens andre i mindre grad. Nogle lægemidler har negativ fjernelse på grund af at de findes som konjugater i indløbsvandet og efterfølgende nedbrydes i MBBR-systemet og konverteres til det aktive stof igen.

5.1.3 Sammenligning af beregnet og målt fjernelse over MBBR-systemet

Fjernelsesgraden opnået i det kontinuerte flowforsøg er sammenlignet med nedbrydningsevnen bestemt i batchforsøget i Figur 16. For fire af lægemidlerne ses det god overensstemmelse mellem de to fjernelsesgrader. For eksempel blev to af de tre røntgenkontrastmidler som MBBR-systemet ifølge batchforsøget har evne til at nedbryde, detekteret i det kontinuerte flowforsøg og den opnåede fjernelse var stort set den samme i de to forsøg.

For clindamycin blev der, som det eneste lægemiddel, fundet højere fjernelse i det kontinuerte flowforsøg end i batchforsøget. For resten af de 17 lægemidler der blev detekteret i det kontinuerte flowforsøg var der stor forskel på de opnåede/beregne nedbrydninger i de to forsøg.



Figur 16. Sammenligning af procent fjernelse for spiking-forsøg og koncentrationsforsøg

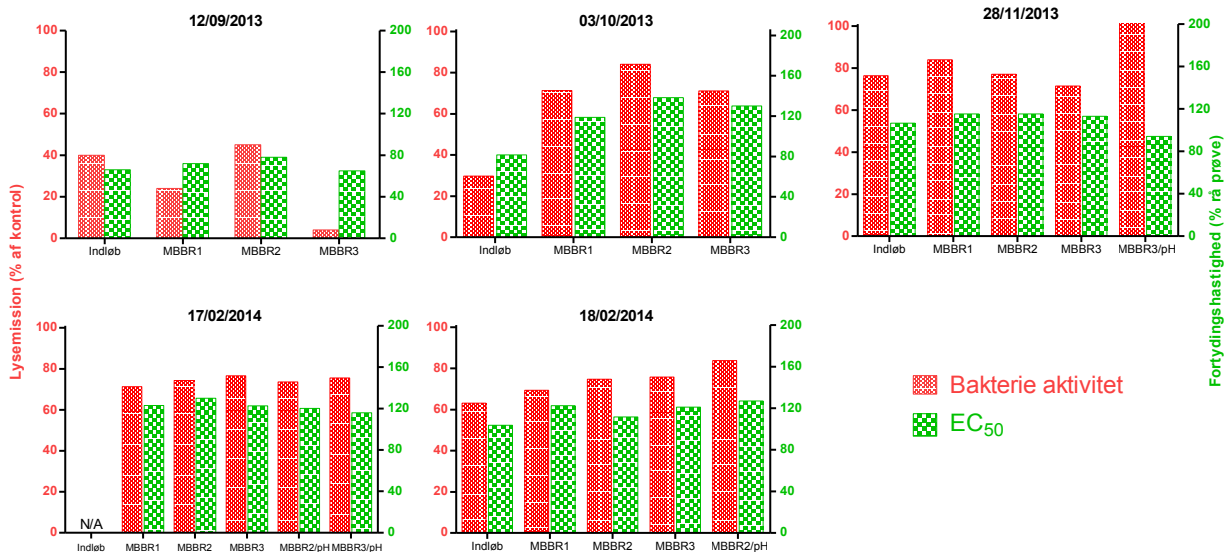
To af de tre røntgenkontrastmidler som MBBR-systemet ifølge batch forsøget har evne til at nedbryde, blev detekteret i det kontinuerte flowforsøg.

Forskellen mellem de to metoder til karakterisering af systemet ligger i detektion af dekonjugeringen. Dekonjugering af lægemidler er meget betydelig fordi vandet behandles umiddelbart ved kilden i stedet for at have en lang opholdstid i kloakken. Effekten af de dekonjugerede lægemidler detekteres i koncentrationsprofil-eksperimenterne. Dette detekteres ikke ved at benytte den traditionsbaserede undersøgelsesmetode, hvor ind- og udløbskoncentrationer sammenlignes (spiking-forsøg). Den videnskabelige måde at undersøge fjernelsen af lægemidler viser, at alle lægemidler fjernes i nogen grad.

5.2 Økotoxikologisk karakterisering

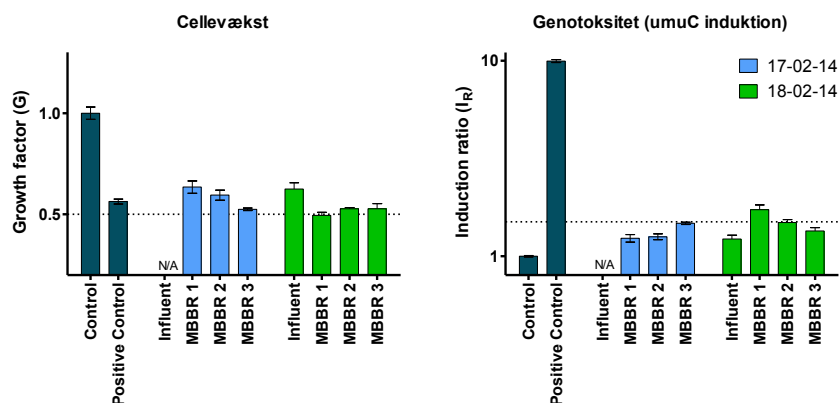
Microtox[®] er en standardiseret toksicitetstest, som anvendes til bestemmelse af indholdet af toksiske stoffer i vand. Testen er baseret på bioluminescens udsendt af *Vibrio fischeri* og reduktion af lysintensiteten, måles i spildevandet. Både råspildevand og vand fra de forskellige reaktorer undersøges. Ændring i lysintensitet resulterer i en dosis-respons kurve, hvor resultaterne normaliseres og EC₅₀ beregnes (koncentrationen hvor 50 % af lysemissionen observeres).

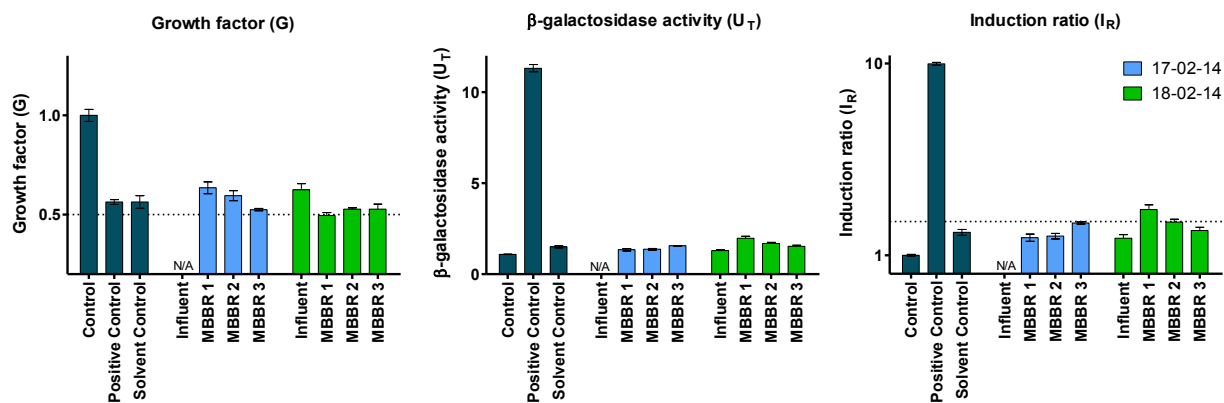
Luminiscensaktiviteten fra *Vibrio fischeri* er inhiberet i alle prøver, og det er bemærkelsesværdigt at giftigheden for bakterierne i de første to analyserunder er størst i prøver fra det sidste behandlingstrin (H₄, M₃), se Figur 17. Det var forventet, at giftigheden ville aftage med behandlingsgraden. Den høje toksicitet indikerer, at der kan være nitrifikationshæmning. Da dette forekommer sporadisk indikerer det, at giftigheden varierer over tid og i nogen tilfælde ikke bionedbrydes. Dette kan fx forklares med en desinfektionsprocedure, der udføres nogle gange om ugen. Det er forventeligt at der findes bakterie-hæmmende stoffer i hospitalsspildevand, og det har overordnet set ikke nogen indflydelse på, hvordan spildevandsbehandlingssystemet designes.



Figur 17. Mikrotoks hæmning og toksicitetsparametre

Desuden er der foretaget et enkelt eksperiment med måling af genotoksicitet i spildevand i hver sektion af MBBR-anlægget på to følgende dage. En eventuel genotoksicitets effekt i spildevandet, blev målt via umuC testen, hvor reparationssystemet SOS undersøges i en bakterie. Til selve testen bruges *Salmonella typhimurium*. Et potentielt genotoksisk substrat, i dette tilfælde forskelligt spildevand fra forsøgscontaineren, inducerer umuC genet som en del af SOS reparationssystemet for at modvirke DNA skader forårsaget af det toksiske spildevand. Et reporter-gen til at detektere en eventuel effekt kobles til umuC genet, som muliggør en farverektion. Enzymet, som i dette tilfælde er beta-galactosidase, inducerer en farverektion ved aktivering, som igen indikerer tilstedeværelsen af eventuelle genotoksiske stoffer.





Figur 18. Geno-toksicitet profiler fra februar 2014

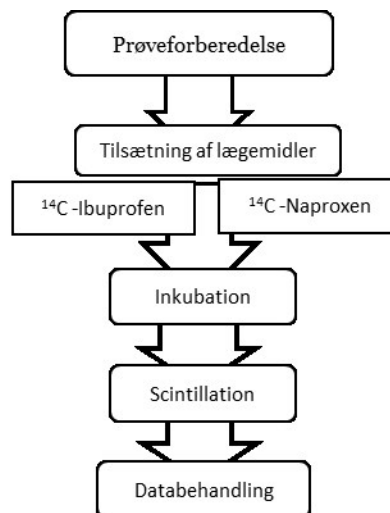
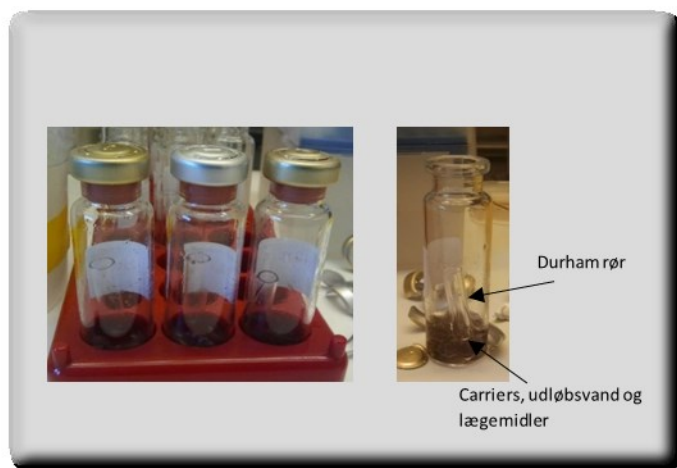
Der blev observeret en moderat hæmning af cellevæksten af bakteriekulturen (~50%; Figur 18), som er sammenlignelig med en genotoksisk kemikalie der bruges som kontrol. Induktionen af genotoksicitets reparationen er signifikant i prøver fra alle MBBR-linjer på begge dage, men betydeligt mindre end genotoksiciteten i referencekemikaliets. Tilsyneladende aftager væksthæmningen ved MBBR-behandlingen. Den moderate hæmning i cellevækst stemmer overens med den bakteriehæmning der er målt ved mikrotox i de samme prøver (Figur 17).

5.3 Mineralisering af udvalgte lægemidler for MBBR-carriers

Der blev implementeret et assay hvor det er muligt at undersøge biofilmens evne til at mineralisere radioaktivt-mærkede lægemidler direkte på carriers fra de 3 forskellige MBBR-reaktorer. Ved en komplet mineralisering af det tilsatte radioaktive lægemiddel, dannes der ^{14}C -mærket CO_2 som "fanges" i en basisk opløsning i et durhamrør. Assayet er mest velegnet til relativ korte inkubationstider (op til 5 timer), da der ellers kan ske en krydsfødning af substraterne. Der blev indkøbt i alt 3 tracere: ^{14}C -ibuprofen, ^{14}C -naproxen samt ^{14}C -diclofenac. De to første lægemidler blev undersøgt med mineraliseringsmetoden hvorimod omsætningen af diclofenac er så lav, at vi ikke ville forvente en videre omsætning på blot 5 timer. For at kunne vurdere hvilket step af MBBR-reaktorerne der kunne omsætte mest lægemiddel på 5 timer, er det nødvendigt at kende mængden af bakterier tilstede på carrierne. På den måde kan der tages højde for at der er større biofilm vækst på carriers i den første reaktor end i de sidste reaktorer.

Mineraliseringsmetoden

Opsætning af mineraliseringsforsøgene med durhamrør samt fremgangsmåden for mineraliseringsforsøgene er vist i Figur 19.



Figur 19 Vials med carriermateriale og durhamrør samt flowdiagrammet af mineraliseringsmetoden

Carriers blev udtaget fra MBBR-anlægget i forsøgscontaineren, og mineraliseringsforsøg med 1 carrier fra hver reaktor pr lægemiddel blev bestemt i vials. Alle forsøg blev udført i triplikater og negative kontroller blev inkluderet.

^{14}C -markeret ibuprofen eller naproxen blev iblandet umærket substrat, og tilsat til vials carriers, 2 ml udløbsvand og inkuberet i vial. $^{14}\text{CO}_2$ blev opfanget i 20 mM NaOH opløsning i et durhamrør. 2/3 af den basiske opløsning, blev efterfølgende målt i en Scintillationstæller (Packard 1600TR Tri-Carb Liquid Scintillation Analyzer, PerkinElmer, USA).

Tørstofbestemmelse af biofilm:

For at kunne bestemme biofilmens evne til at omsætte lægemidlerne, er det en forudsætning at kende mængden af biofilm på carriers fra de enkelte reaktorer. Til tørstofbestemmelse af biofilmen blev biofilmen fra 3 carriers børstet af i en afvejet alubakke ved hjælp af en lille børste, se Figur 20. Carriers og børsten blev skyllet efter med sterilfiltreret vand. Alubakken blev tørret ved 105 °C i 24 timer, vejet igen hvorefter tørstof blev beregnet. Det blev kun udført tørstofanalyser og ikke en decideret askebestemmelse. Det bevirker at tørstofdata repræsenterer biomassen i de forsøg og da ca. 20-30% af tørstofindholdet typisk er uorganisk, overestimeres andelen af biomasse en smule.



Figur 20 Afbørstning af biofilm fra carriers

Tørstofbestemmelsen af biofilmen blev gennemført som duplikater. Tabel 7 viser tørstofmassen pr. carrier.

Tabel 7 Tørstofbestemmelse af biofilmen fra carriers

	M1	M2	M3
Tørstof [g/carrier]	0,0140	0,0020	0,0020

Biomasse mængden pr. carrier i trin M1 er med 0,014 g/carrier ca. en faktor syv højere end i trin M2 og M3 (0,002 g/carrier i begge tilfælde). Årsagen til denne forskydning kan forklares med den langt højere tilførte COD til første reaktor trin (M1) end til M2 og M3. En stor mængde letomsætteligt stof i M1 giver de hurtigt voksende mikroorganismer gode vækstbetingelser og dermed mulighed for at danne mere biofilm på kortere tid end i tank M2 og M3, hvor de let omsættelige stoffer er omsat. Dette resulterer i meget langsommere vækstrater i M2 og M3. Det målte stemmer overens med det visuelle indtryk, som er vist i Figur 21.

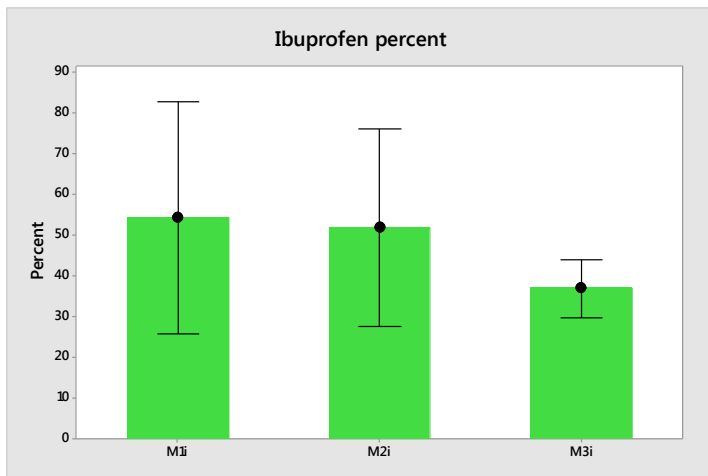


Figur 21 Billeder fra carriers fra venstre til højre: M1, M2, M3

Mineralisering af ibuprofen og naproxen

I mineraliseringsmetoden måles der blot på en komplet mineralisering af det radioaktivt mærkede lægemiddel og der tages ikke højde for evt. nedbrydningsprodukter. Det gør metoden særdeles robust og giver en konservativt estimat på den biologiske omsætning af lægemidlerne. Der skal derfor ikke tages højde for evt. adsorption af lægemidlerne i slammatricen, men for de undersøgte lægemidler vurderes adsorption ikke at have nogen væsentlig betydning (Virikutyte 2010, Varma et al. 2010, Falåset al 2012, Baillon-Dhumez et al. 2012, Guerra et al 2014, Kim et al. 2014, Josset al 2005, Keller et al. 2005). For at verificere en udelukkende mikrobielle nedbrydning i dette forsøg, blev en negativ kontrol med pasteuriseret biofilm lavet. I denne prøve kunne der ikke påvises omdannelse af lægemidlerne, da der ikke blev identificeret ¹⁴C-mærket CO₂ fra durhamrøret.

Den procentvise omdannelse af ibuprofen i reaktor M1-M3 er vist i Figur 22 og i Figur 23 er der taget højde for mængden af biomasse Figur 24. For begge figurer, er der vist en tabel med Tukey pairwise comparison med 95 % konfidensinterval, som tester om M1-M3 er forskellige fra hinanden.



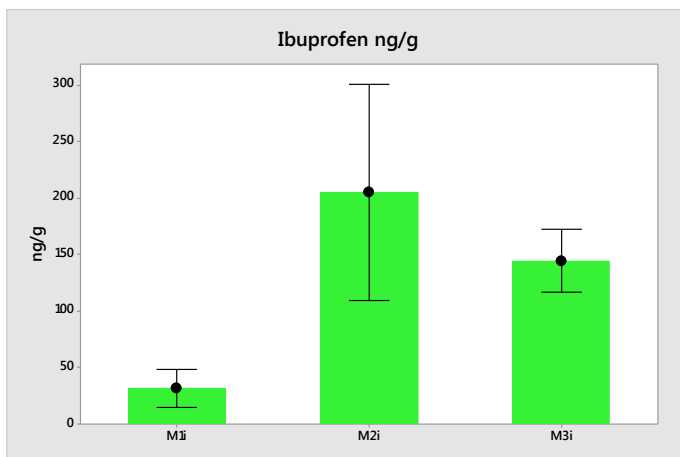
Tukey Pairwise Comparisons

MBBR

Factor	N	Mean	Grouping
M1i	3	54,26	A
M2i	3	51,94	A
M3i	3	36,92	A

Figur 22 Procentvis omdannelse af ibuprofen beregnet ud fra startkoncentration og skintillationstal

Figur 22 og den tilhørende Tukey pairwise comparison viser, at omdannelsen af ibuprofen i de tre reaktorer ikke var statistisk forskelligt på grund af høje standardafvigelser. Der er, for de fleste af prøverne, en relativ stor standardafvigelse, som her bevirker at der ikke kan skelnes mellem de forskellige reaktorer. Når der tages højde for forskellen i biomasse på de undersøgte carriers, fremgår det af figur 5, at M1 er signifikant forskellige fra M2 og M3, men at standardafvigelserne for M2 og M3 overlapper. Når der tages højde for forskellen i biomasse, hvor andelen af omsat ibuprofen opgøres pr gram biomasse (målt som tørstof), tegner der sig et andet billede. Der ses den største omsætning af ibuprofen i M2, efterfulgt af M3 og M1. Igen understøttes at de 3 reaktorer er signifikant forskellige fra M1.



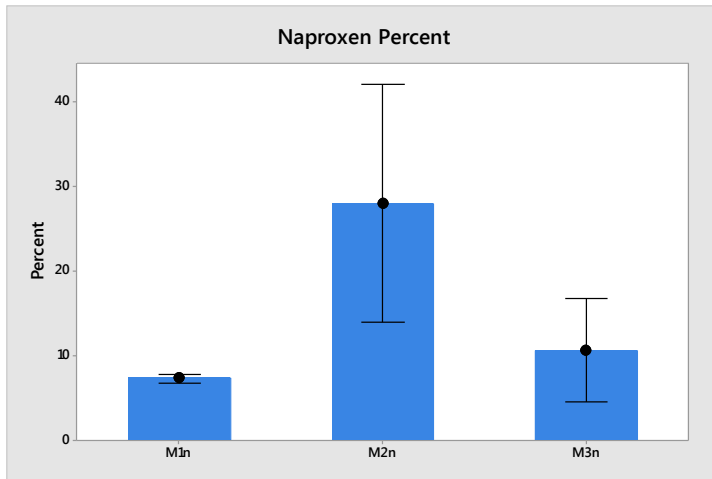
Tukey Pairwise Comparisons

MBBR

Factor	N	Mean	Grouping
M2i	3	205,0	A
M3i	3	144,5	B
M1i	3	31,4	C

Figur 23 Omdannelse af ibuprofen relateret til tørstofmængden i reaktorerne samt tukey pairwise comparison

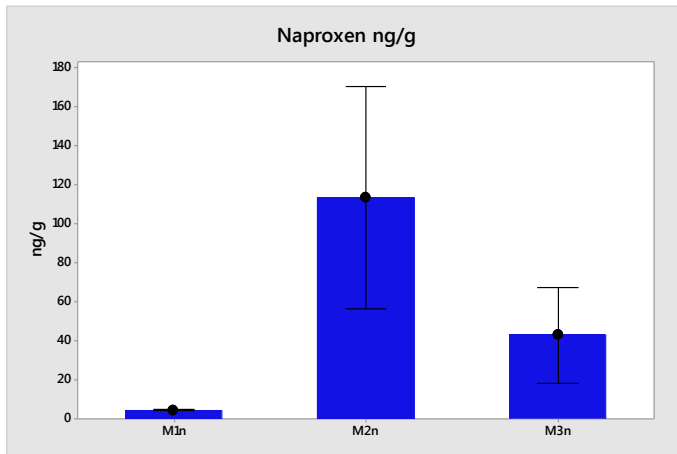
For naproxen, blev den største procentvise omsætning observeret i M2, mens en mindre omsætning blev observeret i hhv. M1 og M3, som derved blev grupperet sammen, se Figur 24 og Figur 25.



MBBR			
Factor	N	Mean	Grouping
M2n	3	27,98	A
M3n	3	10,64	B
M1n	3	7,29	B

Figur 24 Procentvis omdannelse af naproxen beregnet ud fra startkoncentration og skintillationstal

Når der tages højde for forskellen i biomasse, hvor andelen af omsat naproxen opgøres pr gram biomasse (målt som tørstof), observeres samme fordeling. Igen er der størst omsætning i M2 efterfulgt af M3 og til sidst M1. Der er en signifikant større omsætning i M2 end i de to andre reaktorer.



MBBR			
Factor	N	Mean	Grouping
M2n	3	113,6	A
M3n	3	42,9	B
M1n	3	4,3	C

Figur 25 Omdannelse af naproxen relateret til tørstofmængden i reaktorerne samt tukey pairwise comparison

Mineraliseringsmetoden har vist sig særdeles effektiv til at vurdere den mikrobielle omsætning af radioaktivt mærkede lægemidler. Som det fremgår af ovenstående grafer, har derfor nogle af forsøgene været store standardafvigelser i detektion af $^{14}\text{CO}_2$. Årsagen til afvigelserne har været forårsaget af for små inkubationsvials, således at durhamr ørerne i visse tilfælde har haft kontakt til gummiproppen og derfor har CO_2 fælden ikke virket optimalt. Det er dog blevet løst ved at benytte større inkubationsvials. Som vist i de ovenstående forsøg, er der tydelig forskel på hvor meget ibuprofen og naproxen omsættes af biofilmen på carriers fra de forskellige reaktorer. I begge tilfælde omsættes der mest i M2, men næsten dobbelt så meget ibuprofen omsættes end naproxen. Hvis den procentuelle fordeling af omsætningen opgøres, fremgår det at ibuprofen omsættes på samme niveau i M1 og M2, men opgjort på biomasseniveau, observeres der signifikant omsætning pr gram biomasse i M2 end i M1. Ibuprofen er let-omsætteligt lægemiddel, der også fjernes i almindelig aktiv slam anlæg. Da der omsættes ca. 50% af det tilsatte ibuprofen i både reaktor 1 og 2, men omsætningsraten i ng/g biomasse i M2 er væsentlig større end i M1, da mængden af biomasse er 7 gange højere i M1. Samtidig omsættes naproxen ikke lige så nemt som ibuprofen hvilket også er observeret i andre studier (Joss, Keller et al. 2005, Falås, Andersen et al. 2012).

For naproxen, observeres den største procentvise omsætning i M2 og det er også her at den største raten pr biomasse findes. M2 er altså det reaktor trin der omsætter både ibuprofen og naproxen bedst pr gram biomasse.

For at sammenholde omsætningen af de radioaktive lægemidler, med det spildevand der kommer ind i anlægget, er det en væsentlig større andel af let-omsætteligt lægemiddelstoffer samt organiske forbindelser der findes i alm. spildvand i M1, mindre i M2 og formodentlig ikke ret meget i M3. Det bevirker at der er høje omsætningsrater i hhv. M1 og M2, mens raterne er lavere i M3, da de lægemidler der er tilbage, formodes at være middelsvære- til svært-omsættelige. Det stemmer fint overens med de data vi observerer både i spiking-forsøgene samt i mineraliseringsforsøgene.

5.4 Konklusion på biologisk nedbrydning, økotoxikologi og mineralisering

MBBR-systemets evne til at nedbryde lægemidler blev dokumenteret ved både forsøg hvor der tilsættes lægemidler (spiking) og hvor den aktuelle koncentration tilstede i spildevandet bestemmes.

Nedbrydningshastighedskonstanter for de enkelte reaktorer i MBBR-systemet, blev bestemt og en beregnet fjernelse blev estimeret. En komplet fjernelse af de let omsættelige stoffer (som bl.a. ibuoprofen) blev observeret. En reduktion af de middelsvært omsættelige stoffer (gemfibrozil, naproxen og ketoprofen) på mellem 60-100 % blev dokumenteret. For de svært omsættelige lægemidler blev der opnået en mindre reduktion (diclofenac 4-49 %, mefanaminsyre 21-48 % og clofibrinsyre 12-30 %), men dog en væsentligt større reduktion end forventet.

Assays til detektion af toksiske stoffer/lægemidler i indløbsspildevandet, viste tilstedeværelsen af toksiske stoffer/lægemidler som reduceres gennem systemet.

Mineraliseringsforsøgene har dokumenteret en effektiv omsætning af radioaktivt mærket ibuprofen og naproxen i MBBR-reaktorerne. M2 blev identificeret som mest effektivt opgjort i omsætning i ng/g biomasse.

6. Udvikling af kemiske poleringsteknikker

For at fjerne eventuelle lægemiddelrester efter den biologiske rensning skulle der udvikles og implementeres et kemisk efterpoleringstrin i forsøgscontaineren. Det var dog nødvendigt at undersøge en række faktorer til bunds i laboratoriet, inden en forsøgsopstilling kunne bygges og installeres i containeren. Ozon blev valgt som den teknologi, der skulle anvendes, da ozonering og andre oxidationsprocesser anvendes til fjernelse af specifikke kemikalier i spildevand. Den vigtigste faktor for den nødvendige dosering af oxidationsmiddel er ikke koncentrationen af kemikallet, der skal fjernes, men den totale mængde opløst organisk stof (DOC) i vandet. Der er en direkte lineær sammenhæng mellem DOC (opløst organisk stof) og forbrug af ozon, og derfor anvendes DOC her, i stedet for COD (kemisk iltforbrug). Årsagen er, at organisk stof forbruger behandlingskapaciteten fra ozon uspecifikt, således at alt organisk stof skal bortoxideres for også at fjerne forureningskomponenterne (lægemidler). For de mest oplagte poleringsteknologier, som ozon, avanceret oxidation og aktivt kul-filtrering, er sammenhængen direkte lineær, så en halvering af koncentrationen af organisk stof (målt som DOC) medfører en halvering i den nødvendige dosis ozon eller aktivt kul for at fjerne et kemikalie fra vandet. Af denne grund bør disse teknikker altid anvendes efter biologisk rensning, og deres drift og omkostning er afhængig af kvaliteten af den biologiske rensning.

En anden vigtig faktor, der afgør behandlingsdosis ved avancerede behandlingsmetoder, er metodens effektivitet over for det sværest nedbrydelige stof. Det er projektets designhypotese for behandlingssystemet, at MBBR-teknologien generelt er mere effektiv til at nedbryde kemikalier end aktivt slam, MBR og rislefiltre. Man kan derfor ved at lægge et MBBR-rensningstrin forud for ozonering opnå, at de med ozon sværest nedbrydelige stoffer er biologisk nedbrudt fuldstændigt inden ozonering. Det er projektets designhypotese for behandlingssystemet at ozonbehandlingen kan udføres med en lav dosis, da de resterende kemikalier let reagerer med ozon.

Hvis meget svært nedbrydelige lægemidler, som røntgenkontrastmidler, ønskes nedbrudt med ozon, er det nødvendigt at tilsætte større mængder af ozon, end spildevandets matrix kan reagere med. Den overskydende ozon vil i dette tilfælde reagere meget langsomt, så reaktionstiden kan stige fra få minutter til omkring en time, hvilket vil kræve en meget stor reaktionstank. Tilsætning af hydrogenperoxid, som kan styre omsætningshastigheden, kan dog afhjælpe dette. DTU har netop afsluttet en forstudie, som viser et stort økonomisk potentiale i denne metode. Derfor blev tilsætning af katalytiske doser af hydrogenperoxid sammenlignet med traditionel ozonering i karakteriseringseksperimenterne.

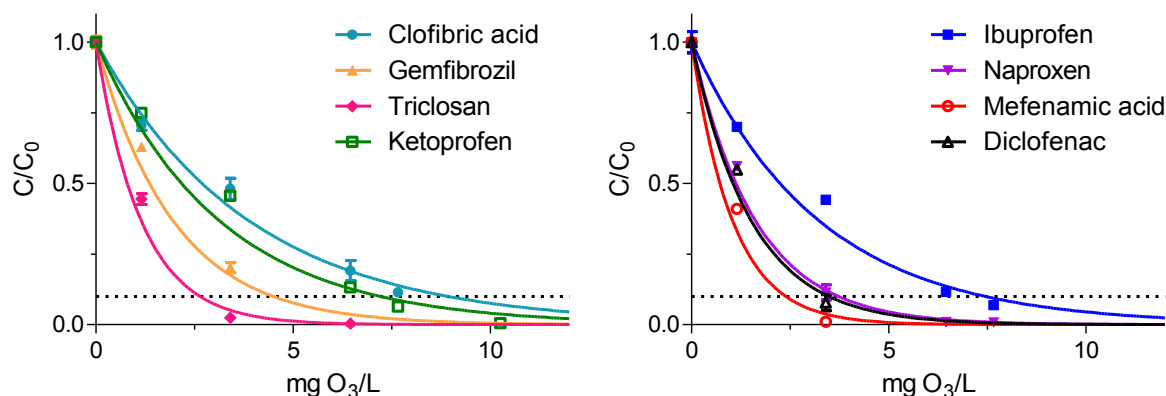
6.1 Fjernelse af lægemidler ved behandling med ozon

Dekadisk dosis af ozon (decadic dose of ozone; DDO₃) er defineret som den ozonmængde, der skal tilsættes for at opnå 90 % fjernelse af et lægemiddel i spildevand (Antoniou et al., 2013). DDO₃ er lægemiddel-specifikt, hvilket betyder, at den nødvendige ozonmængde vil variere fra lægemiddel til lægemiddel. Ozon vil først og fremmest reagere med de stoffer, der er meget reaktive over for ozon, fx østrogen. Dernæst bliver stoffer, som er mindre reaktive, oxideret (fx diclofenac og ibuprofen), og til sidst bliver de meget lidt reaktive stoffer oxideret (fx ketoprofen). DDO₃ er desuden afhængig af forskellige parametre af vandmatrixen, såsom indhold af opløst organisk kulstof og pH (Antoniou et al., 2013).

6.2 Oxidation med ozon i labforsøg

6.2.1 Påvirkningen af opløst organisk materiale

Ud over de seks modelstoffer med forskellig nedbrydelighed (ibuprofen, naproxen, gemfibrozil, mefenaminsyre, clofibrinsyre og diclofenac) blev triclosan også testet. Triclosan bruges bl.a. som antibakterielt middel, også i produkter inden for hospitalsvæsenet. Forsøg med udløbsvand fra seks forskellige tidspunkter i løbet af projektperioden blev gennemført. De udvalgte vandprøver havde forskelligt DOC-indhold. Udløbsvandet blev behandlet med fem forskellige ozondoser, og vandet blev analyseret for lægemidler. Ozonbehandlingerne resulterede i fjernelse af de undersøgte lægemidler, hvilket er vist i Figur 26.



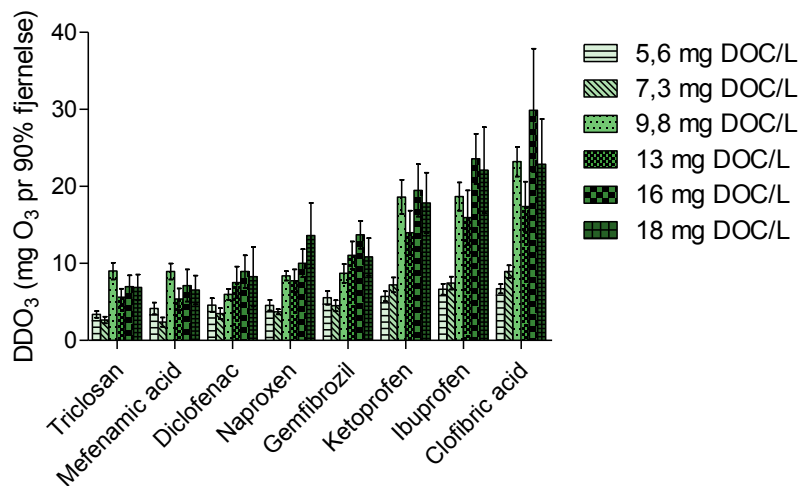
Figur 26 Koncentrationen af de undersøgte lægemidler i forhold til startkoncentrationen (C/C_0) ved forskellige ozondoser. (PH = 7,0, temperatur = 15 °C, DOC = 7,3 mg/L).

Ved højere anvendt ozondosis blev en større lægemiddelfjernelse opnået. Nogle lægemidler var lettere at fjerne end andre. Ved de undersøgte lægemidler var mefenaminsyre (mefenamic acid) forholdsvis let at fjerne, mens ibuprofen og clofibrinsyre (clofibric acid) krævede højere ozondoser for at blive fjernet. Det betyder, at hvis udløbsvand med 7,3 mg DOC/l ved pH 7,00 blev behandlet med en dosis på 5 mg- O_3 /l, ville 99 % af triclosan og mefenaminsyre og mellem 92 – 96 % af gemfibrozil, Naproxen og diclofenac blive fjernet, hvorimod kun 80 % af ibuprofen og ketoprofen ville blive fjernet. Clofibrinsyre er det af de udvalgte stoffer, som er sværest at oxidere med ozon, så blot 72 % ville være fjernet.

DDO_3 blev for alle lægemidlerne i vand fra de seks udvalgte udløb bestemt ved fitting af følgende ligning:

$$\log\left(\frac{C}{C_0}\right) = \frac{-DO_3}{DDO_3}$$

hvor C_0 og C er henholdsvis lægemiddelkoncentrationen før og efter behandling, DO_3 er den tilsatte ozondosis og DDO_3 er den dekadiske dosis af ozon.

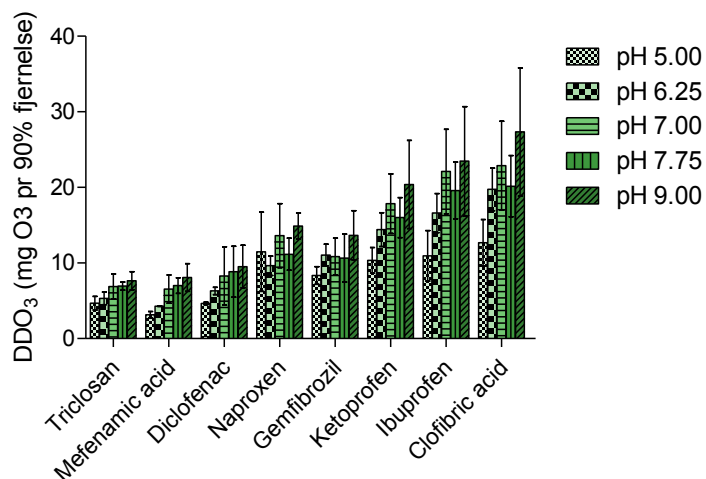


Figur 27 Nødvendig ozondosis for opnåelse af 90 % fjernelse (DDO₃) af modellægemedlerne i udløbsvand med forskellige niveauer af organisk materiale (PH = 7,0, Temperatur = 15 °C).

Figur 27 viser, at jo højere DOC-niveau i udløbsvandet, jo højere ozondosis var nødvendig til fjernelse af de enkelte lægemidler. DOC-niveauet i udløbsvandet havde dog ingen indflydelse på de enkelte stoffers behov for ozon for at blive fjernet. Etablering af en effektiv biologisk rensning af spildevandet, som kan reducere DOC-niveauet mest muligt, er derfor meget vigtigt inden ozonbehandlingen.

6.2.2 Påvirkningen af pH i udløbsvandet

pH-værdien i MBBR-systemet har varieret i løbet af projektet. Effekten af pH på værdien af DDO₃ blev undersøgt ved at justerer pH i en udløbsvandsprøve fra pH 5,00 til pH 9,00. For hver pH-værdi blev vandet behandlet med 5 forskellige ozondoser, og DDO₃ blev bestemt (Figur 28).



Figur 28 Den nødvendige ozondosis for at opnå 90 % fjernelse af modellægemedlerne (DDO₃) i udløbsvand ved forskellige PH-værdier (DOC = 18 mg/L, Temperatur = 15 °C).

DDO₃ var afhængig af pH-værdien, idet udløbsvand med højere pH-værdier krævede større mængder ozon til fjernelse af lægemidlerne. Kendskab og stabilisering af pH-niveauet er derved vigtig, hvis ozon benyttes som efterbehandling af biologisk behandlet spildevand.

For at bestemme den ozondosis, der kræves for at opnå 90 % fjernelse af hvert lægemiddel, fites data til ligningen angivet ovenfor. Den opnåede DDO₃ øges ved øgede DOC-niveauer for alle lægemidler, og der

identificeres en lineær korrelation mellem DDO₃ og DOC (Hansen et al. 2015, submittet). Derfor normaliseres DDO₃ med DOC som det fremgår af Tabel 8.

Tabel 8. Ozondosis for 90 % fjernelse, normaliseret til DOC i udløb ved forskellige DOC-niveauer (mg O₃/mg DOC). Angivne intervaller er standardafgivelser.

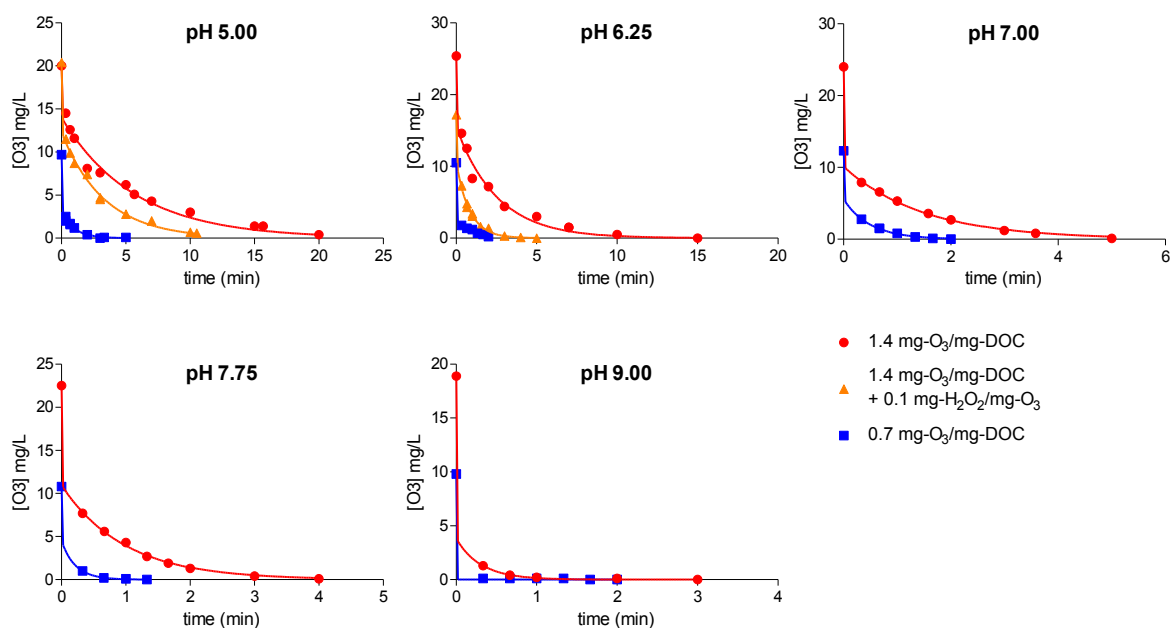
DOC (mg/L)	5.6	7.3	13	16	18	Gennemsnit
Modelstoffer						
Triclosan	0.60 ± 0.04	0.36 ± 0.03	0.43 ± 0.04	0.44 ± 0.04	0.38 ± 0.04	0.52 ± 0.10
Mefenaminsyre	0.74 ± 0.06	0.33 ± 0.03	0.41 ± 0.04	0.45 ± 0.05	0.36 ± 0.04	0.53 ± 0.16
Diclofenac	0.82 ± 0.07	0.48 ± 0.04	0.58 ± 0.06	0.56 ± 0.05	0.46 ± 0.08	0.58 ± 0.14
Naproxen	0.81 ± 0.06	0.51 ± 0.02	0.60 ± 0.04	0.63 ± 0.04	0.76 ± 0.09	0.69 ± 0.12
Gemfibrozil	1.0 ± 0.1	0.62 ± 0.04	0.85 ± 0.05	0.86 ± 0.04	0.60 ± 0.05	0.80 ± 0.17
Ketoprofen	1.0 ± 0.1	1.0 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.0 ± 0.1	1.2 ± 0.1
Ibuprofen	1.2 ± 0.1	1.0 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.5 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.3 ± 0.2
Clofibrinsyre	1.2 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.9 ± 0.2	1.3 ± 0.1	1.5 ± 0.3
Behandlingsmål						
Sulfadiazine		0.45 ± 0.04	0.54 ± 0.06	0.51 ± 0.06		0.50 ± 0.04
Sulfamethoxazol		0.51 ± 0.05	0.54 ± 0.07	0.52 ± 0.07		0.52 ± 0.02
Sulfamethizol		0.55 ± 0.06	0.54 ± 0.05	0.49 ± 0.05		0.52 ± 0.03
Diclofenac		0.51 ± 0.05	0.57 ± 0.05	0.54 ± 0.05		0.54 ± 0.03
Trimethoprim		0.55 ± 0.06	0.57 ± 0.06	0.54 ± 0.06		0.55 ± 0.01
Carbamazepin		0.57 ± 0.06	0.60 ± 0.06	0.57 ± 0.06		0.58 ± 0.02
Propranolol		0.57 ± 0.06	0.63 ± 0.05	0.59 ± 0.05		0.60 ± 0.03
Sotalol		0.63 ± 0.04	0.68 ± 0.05	0.65 ± 0.05		0.65 ± 0.03
Roxithromycin		0.69 ± 0.06	0.78 ± 0.07	0.74 ± 0.07		0.74 ± 0.04
Clarithromycin		0.70 ± 0.08	0.79 ± 0.10	0.75 ± 0.09		0.75 ± 0.04
Phenazone		0.72 ± 0.07	0.82 ± 0.09	0.77 ± 0.09		0.77 ± 0.05
Ciprofloxacin		0.66 ± 0.05	0.91 ± 0.16	0.86 ± 0.15		0.81 ± 0.13
Clindamycin		0.72 ± 0.05	0.90 ± 0.07	0.85 ± 0.06		0.82 ± 0.09
Metoprolol		0.77 ± 0.08	1.0 ± 0.1	0.90 ± 0.16		0.89 ± 0.12
Tramadol		0.85 ± 0.10	1.1 ± 0.1	1.0 ± 0.1		0.97 ± 0.10
Ac-Sulfadiazine		0.93 ± 0.06	1.1 ± 0.1	0.94 ± 0.12		0.98 ± 0.08

Citalopram	0.96 ± 0.11	1.0 ± 0.1	0.9 ± 0.08 9	1.0 ± 0.0
Atenolol	0.94 ± 0.07	1.2 ± 0.2	1.1 ± 0.2	1.1 ± 0.1
Ibuprofen	0.94 ± 0.08	1.5 ± 0.2	1.4 ± 0.2	1.3 ± 0.3
Venlafaxin	1.1 ± 0.1	1.6 ± 0.2	1.5 ± 0.2	1.4 ± 0.2
Iopromid	1.8 ± 0.1	1.8 ± 0.1	1.5 ± 0.1	1.7 ± 0.1
Iohexol	1.9 ± 0.1	1.9 ± 0.1	1.6 ± 0.1	1.8 ± 0.1
Iomeprol	2.1 ± 0.1	1.9 ± 0.1	1.6 ± 0.1	1.9 ± 0.2
Iopamidol	2.6 ± 0.2	2.7 ± 0.1	2.3 ± 0.1	2.6 ± 0.2
Diatrizon syre	5.2 ± 0.5	4.7 ± 0.4	4.1 ± 0.3	4.7 ± 0.6

Som det fremgår af Tabel 8, varierer DDO_3 mellem 0,5-4,7 mg ozon/mg DOC for de undersøgte lægemidler. Lave DDO_3 -niveauer, betyder at lægemidlet er let at fjerne og en relativ lav ozondosis kræves for at fjerne 90% af det givne lægemiddel, hvorimod høje DDO_3 værdier betyder at lægemidlet er svært omsætteligt, og høje ozondoser er påkrævet for at fjerne 90 % af lægemidlerne. I ovenstående tabel, vil det dimensionsgivende lægemiddel, som man påtænker at regulere på basis af, være venlafaxin der definerer den krævede ozondosis. Der er nemlig ikke krav om at kontrastmidler skal fjernes i 33+3 listen (Nielsen et al., 2013).

6.3 Ozonkinetik i spildevand

For at undersøge kinetikken for ozon i spildevand, blev udløbsvandet med forskellig pH-værdi tilsat ozon, og ozonkoncentrationen blev målt over tid. Resultaterne er vist i Figur 29.



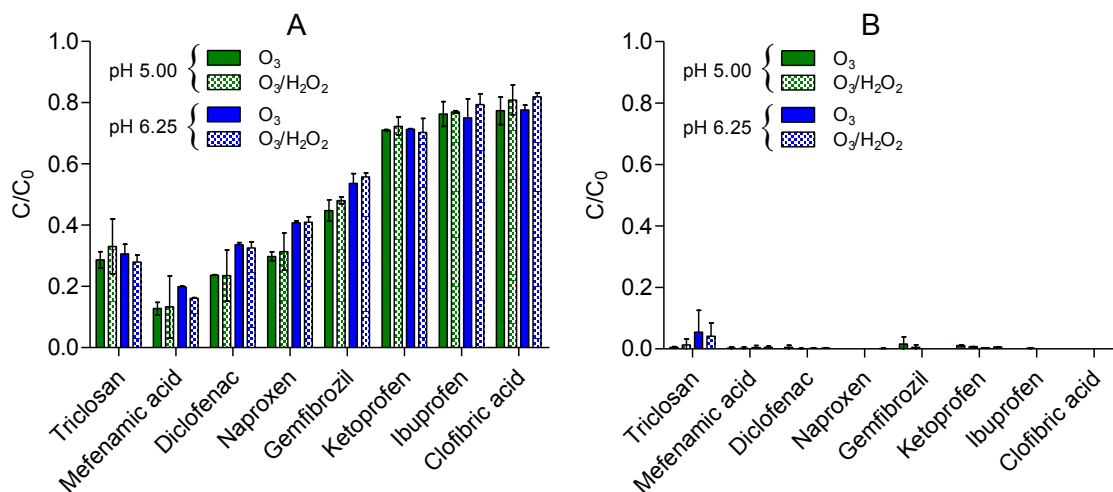
Figur 29 Ozonkoncentrationen over tid for udløbsvand ved forskellige pH-værdier (DOC = 18 mg/L, Temperatur = 15 °C).

Tidligere forskning har vist, at ozonforbruget er højt i de første sekunder efter ozontilsætningen (Buffle et al., 2006). Det efterfølgende forbrug sker langsommere og følger en 1.-ordens-reaktionskinetik, hvilket også kunne ses i det gennemførte forsøg. Levetiden af ozon var afhængig af pH. Ved lav pH var ozons levetid længere end ved høj pH. En dosis på 10 mg/l havde en levetid på 3 min ved pH 5,00, mens

levetiden ved pH 6,25 og 7,00 var reduceret til henholdsvis 2 min og 1 min. Ved pH 7,75 var levetiden under 1 min og ved pH 9,00 under 20 sek. Blev en højere dosis ozon tilsat, forlængedes levetiden væsentligt. En fordobling af ozondosis resulterede i en forlængelse af levetid fra 3 min til 20 min ved pH 5,00. Men allerede ved pH 6,25 var levetiden halveret til 10 min, og ved pH 7,00 var den yderligere halveret (5 min).

6.4 Katalytisk aktivering af ozon

For at fjerne de svært nedbrydelige lægemidler er en høj ozondosis nødvendig. Sommetider er pH-værdien i spildevand lav, hvilket medfører lang levetid af ozon. I sådanne tilfælde bør man have lang opholdstid efter ozontilsætning, inden det rensede spildevand kan ledes videre, da man ikke ønsker at udlede ozon. I sådanne tilfælde kan levetiden af ozon reduceres ved at tilsætte hydrogenperoxid, som katalyserer ozons nedbrydning til hydroxylradikaler. Som det fremgår af Figur 29, reduceres levetiden af ozon fra 20 min til 10 min ved pH 5,00 og fra 10 min til 3 min ved pH 6,25, ved tilsætning af 0,1 mg hydrogenperoxid per mg ozon.



Figur 30 Koncentrationen af de undersøgte lægemidler i forhold til startkoncentrationen (C/C_0) ved behandling med ozon og ozon/hydrogenperoxid ved PH 5,00 og PH 6,25.

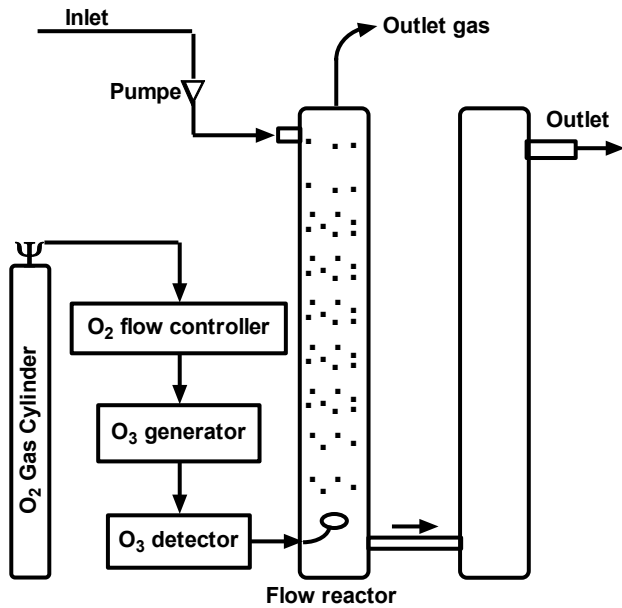
A) ozondosis = 2,9 mg/L, Hydrogenperoxiddosis = 0,28 mg/L

B) ozondosis = 18 mg/L, Hydrogenperoxiddosis = 1,8 mg/L (temperatur = 15 °C, DOC = 18 mg/L).

Da stofferne fjernes ved enten direkte reaktion med ozon eller med hydroxylradikaler, kunne tilsætningen af hydrogenperoxid muligvis ændre på fjernelsesgraden af nogle lægemidler. Som det fremgår af Figur 30, påvirkede tilsætningen af hydrogenperoxid dog ikke ozonens evne til at fjerne de udvalgte modellægemidler.

6.5 Kontinuert ozonbehandling i pilotskala

Til kontinuert ozonbehandling af udløbsvandet fra MBBR-systemet blev en gennemstrømningsopstilling installeret i forsøgscontaineren. Opstillingen bestående af to rør af klar plast med propper i begge ender til placering af ind- og udløb af vand og ozon/ilt er vist i Figur 31.



Figur 31 Gennemstrømningsopstilling til kontinuert ozonbehandling af udløbsvandet fra MBBR-systemet.
Venstre: Skematisk tegning
Højre: Foto af opstillingen placeret i containeren.

Den første kolonne var 2,0 m høj og udgjorde behandlingskammeret, hvor vandet blev ozoneret. Den anden kolonne var 1,5 m høj og benyttedes som ekstra reaktionskammer. Udløbsvandet fra MBBR-systemet blev pumpet (DME 150, Digital dosing™, GRUNDFOS Holding A/S, Danmark) ind i toppen af den første kolonne (volumen = 18 l) og ud af bunden. Derfra blev vandet ledt ind i bunden af den anden kolonne (volumen = 14 l) og ud af toppen af denne. Ren og tør ilt blev leveret fra trykflaske, og flowet blev justeret og målt med flowcontroller (red-y smart controller GSC, Vögtlin instruments AG, Schweiz). Ilten blev ledt igennem ozongeneratoren (AC20, O3 Technology AB, Sverige), hvor ozon blev genereret, og videre igennem ozonmåleren (Ozone analyser BMT 964, BMT Messtechnik GMBH, Tyskland). Fra ozonmåleren blev den ozonholdige iltgas ledt igennem en diffuser (Ø60 mm, Porøsitet 0, **ROBU® Glasfilter-Geräte GmbH**, Tyskland) i bunden af den første kolonne, og gassen bevægede sig op igennem kolonnen som små bobler. I toppen blev iltgassen igen udskilt fra vandet og ledt ud af kolonnen.

Iltflowet var 50 ml/min, hvorved en koncentration på 160 mg ozon/l kunne opnås, svarende til et ozonflow på 0,48 g/h. Flowet af udløbsvandet kunne varieres mellem 24 og 96 l/h, så den leverede ozondosis kunne varieres mellem 20 og 5 mg ozon per l udløbsvand.

6.6 Konklusion på kemiske poleringsteknikker

Ozonering er anvendeligt til fjernelse af lægemidler i spildevand. Mængden af påkrævet ozon er afhængig af flere faktorer. En af faktorerne er mængden af opløst organisk stof i vandet. Jo højere niveau af opløst organisk stof, jo mere ozon skal bruges. En anden faktor er pH-værdien, som påvirker både den nødvendige ozonmængde (jo højere pH, jo højere ozondosis), men også ozonlevetiden. Ved pH-værdier under 7 øges ozonlevetiden væsentligt, og specielt for høje ozondoser øges den nødvendige opholdstid, inden vandet kan ledes videre. I sådanne tilfælde kan levetiden reduceres ved tilsætning af hydrogenperoxid, der katalytisk nedbryder ozon. For de undersøgte lægemidler havde tilsætning af hydrogenperoxid ingen effekt på den opnåede fjernelsesgrad. Ozon dosis til fjernelse af residual lægemidler blev estimeret til 10-20 mg O₃/l, på basis af det dimensionsgivende lægemiddel venlafaxin.

7. Skitseprojekt

Projektet afsluttes med en fastlæggelse af design af demonstrations- og fuldskalaanlæg (skitseprojekt) samt estimering af etablerings- og driftsomkostninger.

7.1 Identifikation af designparametre

På basis af de opnåede resultater blev designparametre for demonstrations- og fuldskalaanlæg fastlagt som grundlag for det foreliggende skitseprojekt. Forsøgsanlægget har været i drift i cirka 1 år, og der har i perioden været en betydelig variation af belastningen på anlægget forårsaget af tilledning af regnvand. Forsøgsanlægget er således testet under meget varierende betingelser.

Der skal normalt påregnes en forholdsvis lang indkøringstid (op imod et år eller mere) af et biologisk spildevandssystem for at udvikle bakterielle kulturer, der evner at nedbryde komplekse og til dels toksiske stoffer. Den organiske belastning i forsøgsanlægget blev i løbet af forsøgsperioden langsomt øget, men en decideret optimering af belastningen har ikke været mulig at foretage inden for forsøgsperioden. Designparametre udledt af forsøgsresultaterne repræsenterer derved ikke nødvendigvis det optimale design, da tilvænnning og derved potentielt bedre resultater (biologisk omsætning) eller en større belastning stadig kan være opnåelig.

7.2 Etablering af spildevandsdata

Forsøgsanlægget har været opstillet ved Kommunehospitalet i Aarhus og har fra maj 2013 til juli 2014 modtaget spildevand fra onkologisk afdeling. På grund af eksisterende rørføringer blev der ved nedbør tilført regnvand fra tage til den ledning, hvorfra forsøgsanlægget har hentet sit råspildevand.

Ved regelmæssig prøveudtagning og analyse af indkommende spildevand blev et omfattende dataunderlag fremskaffet til vurdering af koncentrationsniveauer i spildevand, som hidrører direkte fra et hospitalsafsnit, og hvor vand fra fx administrationsafdelinger, køkken, vaskeri med videre, ikke var til stede. Da en fuldstændig separation af regnvand fra spildevand kan påregnes ved en fremtidig opbygning ved fx Aarhus Universitetshospital (AUH), er de analyser, som var påvirket af tilført regnvand, taget ud af designgrundlaget for skitseprojektet. Disse indgik således ikke i beregning af forventede forureningskoncentrationer i spildevandet.

Det i skitseprojektet beskrevne renseanlæg har en størrelse, som er sammenlignelig med et fuldskalaanlæg i den aktuelle applikation på fx DNU efter den igangværende udbygning. De forventede forhold ved DNU i Skejby er således anvendt som udgangspunkt. Der findes i dag ikke en præcis opgørelse over vandforbrug/spildevand for afdelinger, der udleder spildevand, som er belastet med særligt miljøfremmede stoffer, som fx fra afdelingerne Onkologi, Fertilitet og Hjerte-Kar. Fra sygehusets side blev det skønnet, at cirka 1/3 af den samlede spildevandsmængde kommer fra disse afdelinger, hvilket danner grundlag for skitseprojektet.

De nævnte faktorer har dannet grundlag for beregning af dimensioneringsgrundlag ved delstrømsbehandling af særligt belastet spildevand på det udbyggede Universitetshospital i Skejby:

- Vandmængde: 60.000 m³/år
- Cirka 350 sengepladser
- 260.000 ambulante behandlinger
- 3.000 ansatte omregnet til fuldtidsstillinger.

Dette er omregnet til fuldtids-personækvivalenter (pe) med følgende resultat:

- På døgnbasis belastes renseanlægget som gennemsnit med 1475 pe/d
- I dagtimerne ligger belastningen på cirka 1650 pe/d
- Vandmængde 200 m³/d (gennemsnit 8,3 m³/h, maks. 20,8 m³/h).

Den beregnede forurening er vist i Tabel 9.

Tabel 9 Overblik over estimerede værdier for udledning.

	Gennemsnit [kg/d]	Gennemsnit [mg/l]
SS	80	400
COD	154	770
N_{tot}	18,5	92
NH₃-N	14,5	72
P_{tot}	2,6	13

7.3 Udarbejdelse af anlægsdesign

7.3.1 Baggrund og begrundelser for design

Forsøgsanlægget var opbygget som et 3-trins-MBBR-system. Alle tre reaktorer var udstyret med beluftningssystemer. Målsætningen var at opnå størst mulig COD-omsætning samt fuld nitrifikation. Denitrifikation og fosforfjernelse var ikke en del af konceptet i forsøgsperioden.

Målet med skitseprojektet var at designe og prissætte et anlæg, der kan leve op til samtlige krav, der i dag stilles til rensede spildevand med direkte udledning i recipient. Årsagen til at der ønskes en fuldrensning af spildevandet – selv ved tilledning til kloak - er, at der ved den afsluttende behandling med ozon opnås laveste forbrug af ozon, såfremt øvrige parametre er minimale. Herved opnås lavest mulige samlede driftsomkostninger. Dimensionering af fx denitrifikationstrinnet er baseret på erfaringer fra andre anlæg, som drives under lignende temperatur- og driftsforhold.

Det hygiejniske aspekt ved arbejde med spildevandet, som med denne type spildevand har meget høj prioritet, er indarbejdet i anlægsdesignet. Alle tanke er overdækkede, og ventilationsluft passerer en kemisk scrubber før udledning. Håndtering af slam er ligeledes et område, som har særlig bevågenhed, og lukkede systemer er en betingelse for at sikre arbejdsmiljøet. Da anlægget er placeret så tæt på ”spildevandskilden”, bliver der stillet særlige krav til modtagesystemet.

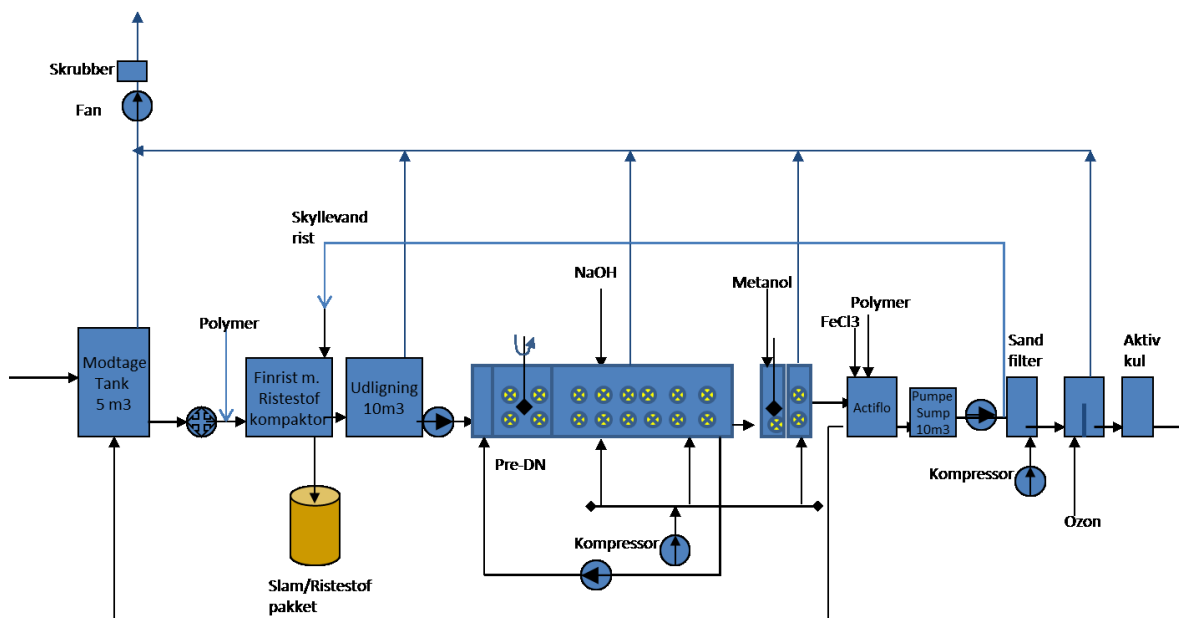
Der antages en høj automatiseringsgrad og effektiv overvågning af anlægget, da driften af anlægget sandsynligvis ikke vil blive varetaget direkte af sygehusets personale. Det overordnede drifts- og funktionsansvar forventes at hvile på eksterne samarbejdspartnere. Videre vil anlæggets begrænsede størrelse medføre, at der ikke er egentligt driftspersonale ansat på lokaliteten. Det antages således, at anlægget overordnet fjernovervåges via SCADA-anlæg og kun lejlighedsvis tilses af drifts- og vedligeholdelsespersonale.

7.3.2 Anlægsopbygning

Figur 32 viser det valgte procesdesign for renseanlægget, som skal modtage særligt belastet sygehusspildevand. Designet er baseret på erfaringerne fra forsøgsanlægget.

Spildevandet fra afdelingerne opsamles i en modtagetank/pumpesump, hvorfra vandet pumpes med en maseratorpumpe til et forbehandlingstrin med et meget fint ristesystem, hvor hovedparten af det indkommende suspenderede stof fjernes. Det tilbageholdte slam føres automatisk videre til et afvandings- og kompaktorsystem.

Spildevandet, som efter finristen har et markant reduceret indhold af suspenderet stof, opsamles i en udligningstank, hvorfra det biologiske anlæg fødes. Det tilstræbes at tilføre anlægget et forholdsvis jævnt flow over døgnet. Dog indlægges det i design, at anlægget i kortere perioder kan klare det dobbelte af den gennemsnitlige belastning.



Figur 32 Proces flowdiagram for Renseanlæg med tilførsel af særligt belastet sygehusspildevand.

Anlægget er opbygget med for-denitrifikation i et fixed-filmanlæg opbygget som MBBR (Moving Bed Biofilm Reactor) fulgt af et flertrins aerob MBBR-system, hvor COD-omsætning og nitrifikation foregår. For at opnå en ønsket restkoncentration af kvælstof ($N \leq 3 \text{ mg/l}$) etableres efter-denitrifikation ved tilsætning af metanol (etanol kan alternativt vælges) samt en efterluftning for fjernelse af eventuel rest af metanol.

Suspenderet stof, som enten er dannet i processen eller er kommet ind med spildevandet, skilles fra i en Actiflo®. Actiflo® er en sedimenteringsproces, som benytter sand sammen med en koagulant og en flokkulant for at forbedre slammets sedimenteringsegenskaber. Ved at benytte FeCl_3 som koagulant opnås også udfældning af fosfor til det ønskede niveau $P \leq 0,2 \text{ mg/l}$. Actiflo® producerer normalt et afløb med $\text{SS} \leq 5 \text{ mg/l}$.

Det sidste behandlingstrin i processen er ozonbehandlingen for at fjerne de sidste rester af de miljøfremmede stoffer. For at minimere ozonforbruget, som er et forholdsvis dyrt reagens, er der som sikkerhed for maksimal tilbageholdelse af suspenderet stof installeret et multimediasandfilter mellem Actiflo® og ozonbehandlingen. Ozon doseres til en kontakttank, hvis udformning og størrelse sikrer maksimal udnyttelse af doseret ozon og tilstrækkelig opholdstid for at nå det ønskede behandlingsresultat.

Ozon produceres på stedet ved hjælp af en ozongenerator, som benytter ren ilt som råmateriale. Ozon nedbryder de tilstedeværende komplekse, organiske forbindelser til mindre molekyler. For at sikre en fuldstændig rensning for evt. toksiske stoffer etableres et aktiv kul-filter efter ozoneringstanken. Aktiv kul-filtret fungerer dels ved absorption af organiske forbindelser, dels i dette tilfælde også ved delvis biologisk omsætning af det organiske indhold i vandet (biologisk aktiv kul-filter). Ved ozonering foretages en kemisk nedbrydning af bl.a. lægemidler til mindre molekyler. Strukturen af disse mindre molekyler er ikke kendt, og formålet med etablering af kulfiltrering er således at absorbere disse nedbrydningsprodukter.

Alle tanke er overdækkede, og ved udsugning garanteres et undertryk for at forhindre utilsigtet udslip fra tankene til omgivelserne. Ventilationsluften passerer en kemisk scrubber før udledning i ventilations-skorsten. Ozoneringstanken ventileres til det fælles ventilationssystem, hvilket er med til at sikre, at eventuelt overskud af ozon når at reagere i ventilationsluften før udledning.

Tabel 10 viser den tilsigtede afløbskvalitet fra anlægget i relation til normale spildevandsparametre.

Tabel 10 Tilsigtet afløbskvalitet fra anlægget.

	Koncentration [mg/l]
COD	≤ 50
BOD₅	≤ 5
SS	≤ 5
N	≤ 3
P	≤ 0,2

Reduktionen af svært omsættelige lægemidler antages at være: 80- 100 %.

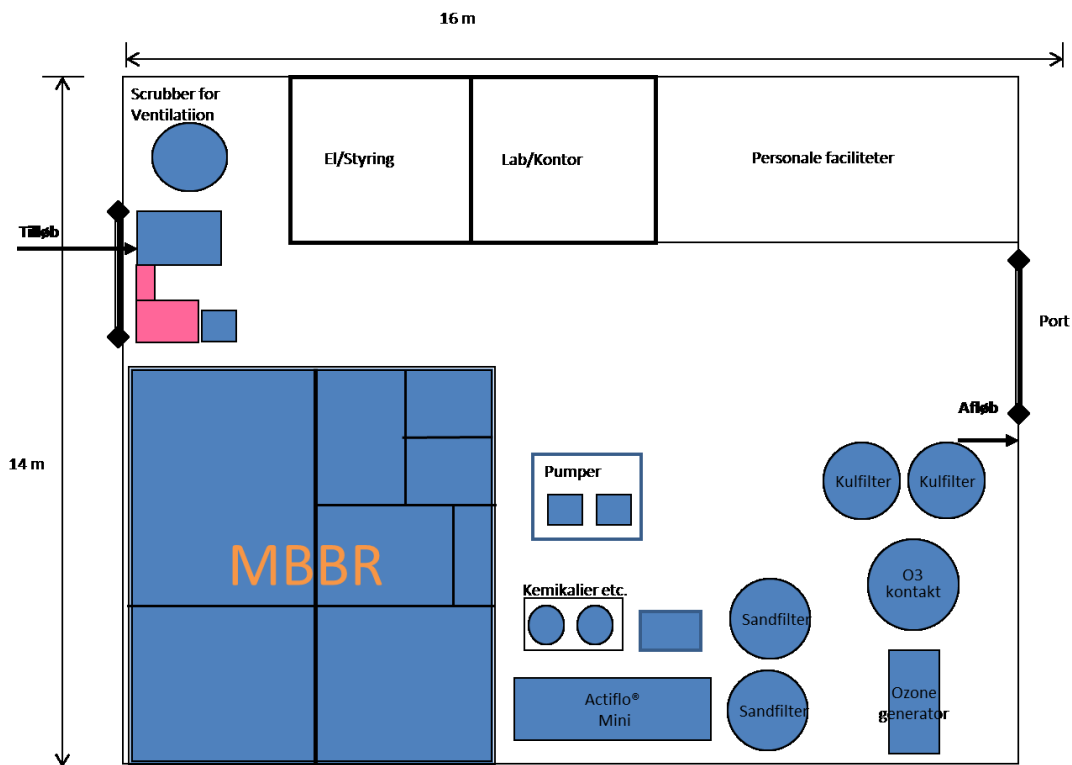
7.3.3 Layout af renselanlæg

Det er en forudsætning, at renselanlægget får sin egen bygning, der er lokaliseret på sygehusområdet, men ikke i direkte nærhed af selve sygehusbygningerne.

For ikke at risikere kontaminering af personale er bygningen forsynet med personalefaciliteter, der muliggør zoneopdeling.

Bygningen er tænkt som en 1-etagesbygning, hvor indkommende spildevand ankommer til en udendørs nedgravet pumpeump.

Bygningens estimerede mål og en mulig indretning fremgår af Figur 33.



Figur 33 Oversigtsplan Renseanlæg, Hospitalsspildevand.

7.4 Estimering af etablerings- og driftsomkostninger baseret på danske forhold

Investerings- og driftsomkostninger er estimerede for den foreslåede anlægsopbygning og -kapacitet.

Estimeret anlægsinvestering

	Mio. DKK
Maskiner, el, instrumentering, styring, engineering, montage, indkøring	10-12
Tanke i beton	2-3
Bygning 225 m ³	2-3
Samlet investering	14-18

Der forudsættes direkte fundering samt normale omkostninger til grundvandssenkning. Der er ikke afsat omkostninger til vejanlæg, arealbelysning eller evt. indhegning.

Estimerede driftsomkostning forbrugsmaterialer pr. m³ spildevand

	DKK/m ³ spildevand
El	1,40
Kemikalier	0,45
Ozon	0,90
Slam	0,45
Totalt	3,20

Samlede driftsomkostninger pr. år

Driftsomkostninger	60.000 m ³ /år x 3,2 kr/m ³	~	200.000 DKK/år
Vedligeholdelse	Maskine, el, instrumenter, tanke	~	225.000 DKK/år
Vedligeholdelse	Bygning	~	50.000 DKK/år
Driftspersonale, overvågning, analyser etc.		~	500.000 DKK/år
Samlede driftsomkostninger		~	975.000 DKK/år

7.5 Konklusion på skitseprojekt

Der blev udarbejdet et forslag til anlægsopbygning for et fuldskalaanlæg for en delstrømsbehandling af spildevand fra det fremtidige AUH i Skejby. Udgangspunkt for forslaget var driftsresultaterne fra mere end 12 måneders drift af forsøgsanlægget, der har behandlet spildevand fra onkologisk afdeling på Kommunehospitalet i Aarhus. Det designede fuldskalaanlægs kapacitet svarer til cirka 1/3 af den samlede mængde spildevand, der forventes fra det udbyggede DNU/AUH. Denne vandmængde er cirka den forventede mængde spildevand fra afdelinger med forventet særlig belastning med miljøfremmede stoffer (fx afdelingerne for Onkologi, Fertilitet og Hjerte-karsygdomme).

Procesdesignparametrene, som blev valgt for skitseprojektet, blev derfor baseret på resultaterne fra behandling af noget af det mest toksiske spildevand fra hospitaler. Forsøgsresultaterne har levet helt op til de forventninger, som blev opstillet ved projektets start, men det skal dog bemærkes, at til trods for den forholdsvis lange forsøgsdrift kan resultaterne ikke betragtes som helt optimerede. Et vist potentiale for yderligere optimering af designet med mulighed for besparelser på både anlægs- og driftsomkostninger er derfor sandsynlig.

Der blev valgt en meget robust anlægsopbygning. Designet tager hensyn til, at anlægget kræver særlige hygiejniske hensyn, og at det også skal kunne klare visse variationer og forandringer af spildevandets sammensætning og mængde. Omfattende automatisering og onlinestyring blev inkluderet, da det forventes, at anlægget primært vil blive overvåget decentralt.

For at undgå at hospitalet både skal bekoste et renseanlæg, driftsomkostningerne samt spildevandsafgifter til forsyningerne, er skitseprojektet planlagt således, at renseanlægget udover at overholde gængse grænseværdier ved direkte udledning også overholder anbefalede maksimale koncentrationer til lægemiddelstoffer ved tilslutning til kloak i overensstemmelse med KL-arbejdsgruppens rapport om administrationsgrundlag for lægemiddelstoffer i hospitalsspildevand (Nielsen, 2013). Denne udledning skal naturligvis afstemmes med de relevante myndigheder.

8. Disseminering

Projektresultater er fremlagt på nedenstående konferencer og møder under projektet

Pressemeddelelse:

<http://www.teknologisk.dk/projekter/spildevand-fra-hospital-skal-renses-effektivt-og-oekonomisk/33100?cms.query=hospitalsspildevand>

Artikler:

Ingeniøren

<http://ing.dk/artikel/skejby-hospital-satser-paa-rationel-spildevandsrensning-157270>

Natur og Miljø, Indsendt oktober 2014

Artikel i Krüger Nyt, 2013 (1) side 12.

	Konferencer og Møder	
Hjem	Erfagruppe møde	Præsentation, november 2013
mesid	Dansk Mikrobiologisk selskab	Poster og 5 min præsentation november 2013
er:	Spildevandskonference (MST)	Præsentation 15. april 2013
Tekno	Natur og Miljø	Foredrag, maj 2014
logisk	IWA World Water Congress and Exhibition	Poster og 3 min. præsentation, september 2013
Instit	Dansk Mikrobiologisk selskab	Poster, november 2014
ut	DANVA	Foredrag, november 2014
http://www	Läkemedelsrester i vatten (Sverige)	Foredrag, april 2014

[.teknologisk.dk/projekter/projekt-miljoe-og-energieffektiv-rensning-af-miljoefremmede-stoffer-i-saerligt-belastet-spildevand/33092](http://www.teknologisk.dk/projekter/projekt-miljoe-og-energieffektiv-rensning-af-miljoefremmede-stoffer-i-saerligt-belastet-spildevand/33092)

Krüger hjemmeside

<http://www.kruger.dk/da/media/tema/2013-03-06.31200.htm>

DNU hjemmeside:

<http://www.dnu.rm.dk/nyheder/visnyhed?visNyhed=123843>

Desuden planlægges 2 artikler til international tidsskrifter (peer reviewed) omhandlende ozonbehandling samt detektion og omsætning af lægemidler under forsøgsperioden.

9. Konklusion

I projektet er der etableret en forsøgsopstilling med biofilmbaseret biologisk rensning ved MBBR-teknologi (Moving Bed Biofilm Reactor) bestående af tre i serie placerede reaktorer M1-M3 ved kræftafdelingen (onkologisk afdeling D) på Nørrebrogade, 8000 Aarhus C. Spildevand fra netop kræftafdelingen er interessant, da en del af de lægemidler, som man påtænker at regulere udledningen af fra hospitaler, er til stede i råspildevandet.

Rensning ved den biologiske MBBR-opstilling har været i drift i knap seks måneder, og relevante spildevandsdata er opsamlet løbende. Der blev opnået en effektiv omsætning af råspildevandets indhold af organisk stof og tillige en komplet nitrifikation efter 2. MBBR-reaktor. En arbitrær grænseværdi blev fastsat af konsortiet som mål for rensningseffektiviteten af anlægget (50 mg/l COD opløst), og kvaliteten af udløbsvandet lå under grænseværdien gennem forsøgsperioden ved normal drift. Grænseværdien blev defineret på baggrund af data dels om sammensætningen af råspildevandet, dels om indholdet af de problematiske lægemidler der forventes at være til stede i en delstrøm fra onkologisk afdeling. Data stammer fra spildevandsrapporter udarbejdet i forbindelse med etablering af DNU ved Skejby.

Mål for den biologiske teknologis evne til at omsætte syv udvalgte modelstoffer blev bestemt under spiking-forsøg, hvor både let omsættelige, middelsvært omsættelige og svært omsættelige lægemidler var repræsenteret. En fuldstændig fjernelse af de let omsættelige stoffer (ibuoprofen og naproxen) blev observeret i alle gennemførte kampanjer. Gennem forsøgene blev der opnået en reduktion af de middelsvært omsættelige stoffer (gemfibrozil og ketoprofen) på mellem 60-88 %. For de svært omsættelige lægemidler blev der opnået en mindre reduktion (diclofenac 4-49 %, mefanaminsyre 21-48 % og clofibrinsyre 12-30 %), men dog en væsentligt større reduktion end forventet. Ud over modelstofferne blev der tillige analyseret for yderligere 27 stoffer, som også blev reduceret i det biologiske MBBR-anlæg. Listen omfatter blandt andet røntgenkontrastmidler, antibiotika, og betablokkere.

Til at fjerne eventuelle lægemiddelrester fra spildevandet efter den biologiske rensning, blev der anvendt kemisk oxidation. Her blev ozonbehandling valgt, da tidligere studier har vist, at ozonering er særdeles anvendeligt til fjernelse af lægemidler i spildevand. Laboratorieforsøg undersøgte flere faktorer, der direkte påvirker den mængde af ozon, der kræves for en komplet fjernelse af tilstedeværende lægemiddelrester. Bl.a. koncentration af opløst organisk stof, pH-værdi i spildevandet, som påvirker mængde og levetid af ozon, samt hydrogenperoxids katalytiske effekt på ozons levetid. Samlet set, blev den forventede ozondosis estimeret til at skulle ligge mellem 10-20 mgO₃/l, på basis af ozondosis til fjernelse af det dimensionskrævende stof venlafaxin. Dvs. at fjernelse af lægemidler fra spildevandet er på basis af denne ozondosis samt de gængse krav der er gældende for spildevandsrensning bl.a. SS, COD, N og P i udløbet ud over lægemidler. Denne udledningstilladelse skal naturligvis afstemmes med de relevante myndigheder.

Litteratur

Antoniou, M.G., Hey, G., Rodríguez Vega, S., Spiliotopoulou, A., Fick, J., Tysklind, M., la Cour Jansen, J., Andersen, H.R., 2013. Required ozone doses for removing pharmaceuticals from wastewater effluents. *Sci. Total Environ.* 456-457, 42–9.

Buffle, M.-O., Schumacher, J., Meylan, S., Jekel, M., von Gunten, U., 2006. Ozonation and Advanced Oxidation of Wastewater: Effect of O₃ Dose, pH, DOM and HO• -Scavengers on Ozone Decomposition and HO• Generation. *Ozone Sci. Eng.* **28**, 247–259.

Mònica Escolà Casas, Ravi Chhetri, Gordon Ooi, Kamilla M. S. Hansen, Klaus Litty, Magnus Christenson, Caroline Kragelund, Henrik R. Andersen and Kai Bester. Biodegradation of pharmaceuticals in hospital wastewater by staged Moving Bed Biofilm Reactors (MBBR). *Water Research. In review.*

Falås, P., Andersen, H.R., Ledin, A. and La, C.J., 2012. Impact of solid retention time and nitrification capacity on the ability of activated sludge to remove pharmaceuticals. *Environmental technology*, **33**(8), pp. 865-872.

Falås, P., Baillon-Dhumez, A., Andersen, H.R., Ledine, A. and La Cour Jansen, J., 2012. Suspended biofilm carrier and activated sludge removal of acidic pharmaceuticals. *Water research*, **46**(4), pp. 1167-1175.

Guerra, P., Kim, M., Shah, A., Alaei, M., Smyth, S.A., 2014. Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes. *Science of The Total Environment*, **473–474**(0), pp. 235-243.

Hansen, K. M., Spiliotopoulou, A., Chhetri, R.K., Escolà Casas, M., Bester, K., Andersen, H. R. Ozonation for degradation of pharmaceuticals in hospital wastewater. IOA World Congress and exhibition, Barcelona, Spain (28 June -3 July, 2015)

Henze, M., Harremoës, P., la Cour Jansen, J., Arvin, E., 2006. Teoretisk spildevandsrensning – biologiske og kemiske processer, Polyteknisk Forlag, ISBN 87-502-0942-6

Joss, A., Keller, E., Alder, A.C., Göbel, A., Mcardell, C.S., Ternes, T. and Siegrist, H., 2005. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water research*, **39**(14), pp. 3139-3152

Kjølholt, J., Nielsen, P., og Stuer-Lauridsen, F. (2003). Hormonforstyrrende stoffer og lægemidler i spildevand, Miljøprojekt Nr. 799 2003

Mogensen, B., Bossi, R., Kjær, J., Juhler, R. & Boutrup, S. 2007: Lægemidler og triclosan i punktkilder og vandmiljøet NOVANA-Screeningsundersøgelse. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. 74 s. – Faglig rapport fra DMU nr. 638. <http://www.dmu.dk/Pub/FR638.pdf>

Mose Pedersen B., Nielsen, U., Halling-Sørensen, B., (2007). Begrænsning af humane lægemiddelrester og antibiotikaresistens i spildevand med fokus på reduktion ved kilden, Miljøprojekt Nr. 1189, 2007

Mose Pedersen., Nielsen., U. (2015). NOVANA-Screeningsundersøgelse for humane lægemidler i vandmiljøet. <http://naturstyrelsen.dk/media/133385/screening-for-humane-laegemidler-i-vandmiljoet.pdf>

Nielsen, U., Rasmussen, D., Hastrup, C.A., Slothuus, T. (2013). Forslag til administrationsgrundlag for lægemiddelstoffer i hospitalsspildevand, Grænseværdier for tilslutning til kloak Input til KL's Arbejdsgruppe omkring hospitalsspildevand

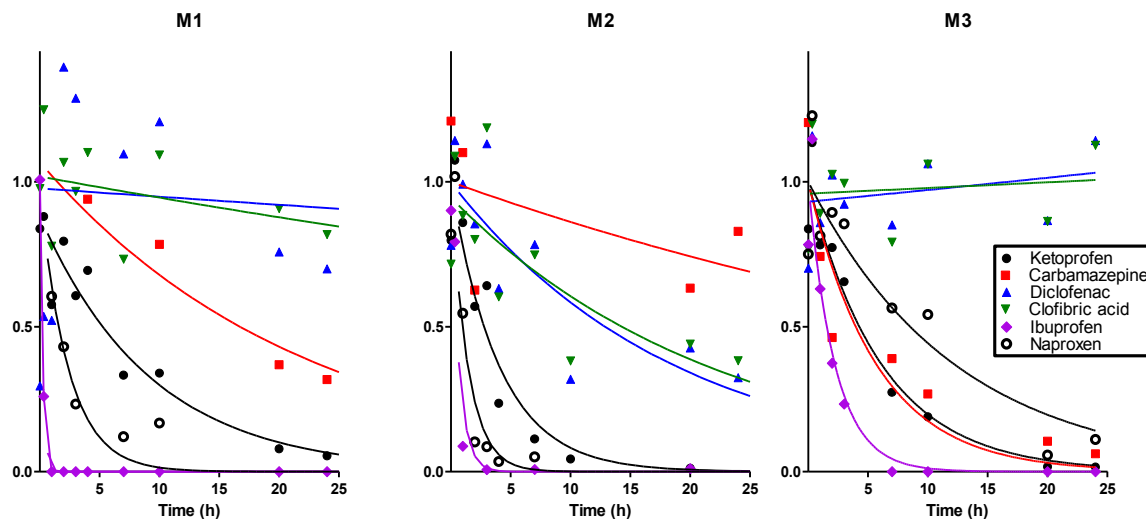
Stuer-Lauridsen, F., Hansen, L., Birkved, M., Kjølholt, J., og Mikkelsen, S. (2002). Litteraturudredning vedrørende human medicin i miljøet, Miljøprojekt Nr. 661,

Stuer-Lauridsen, F., Halling-Sørensen, B., Overgaard, S (2011). Miljøvurdering af speciallægemidler i spildevand fra sygehuse (Naturstyrelsen), [Http://www.naturstyrelsen.dk/Udgivelser/Aarstal/2011/Miljoevurdering_af_speciallaegemidler_i_spildevand_fra_sygehuse.htm](http://www.naturstyrelsen.dk/Udgivelser/Aarstal/2011/Miljoevurdering_af_speciallaegemidler_i_spildevand_fra_sygehuse.htm)

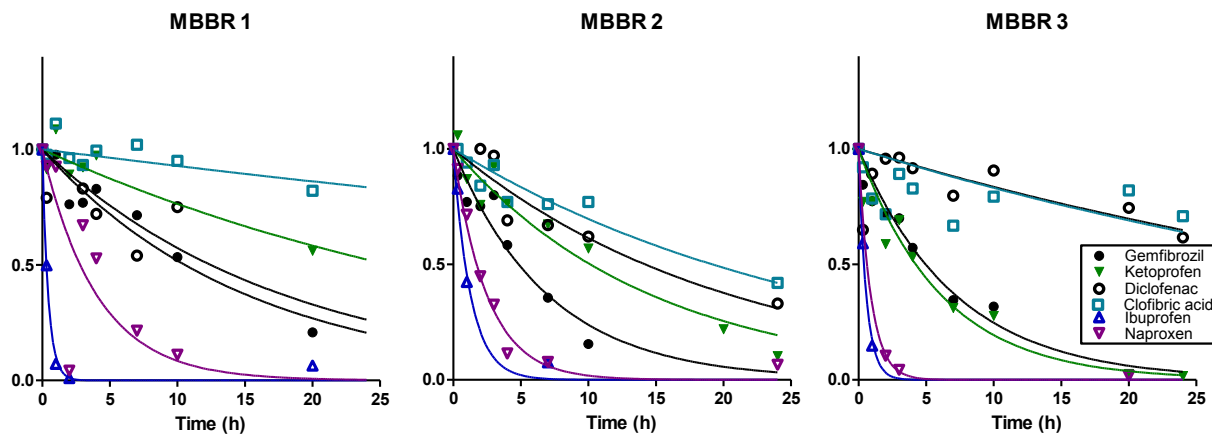
Virkutyte, J., Varma, R.S., Jegatheesan, V., eds. 2010. *Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater*. 1. edn. UK: IWA Publishing

Bilag

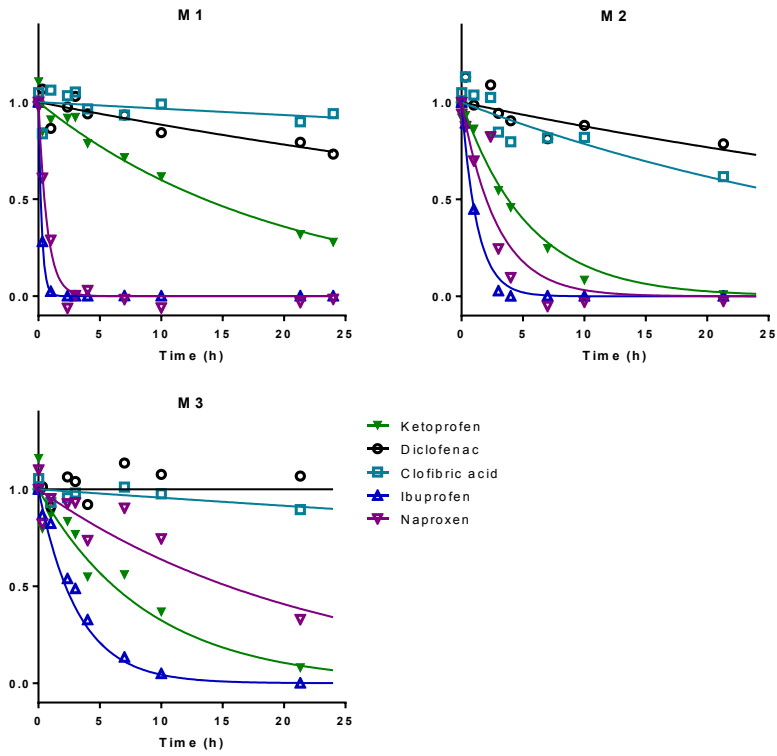
Nedbrydningskurver for modellægmidlerne ved forskellige spiking-kampagner



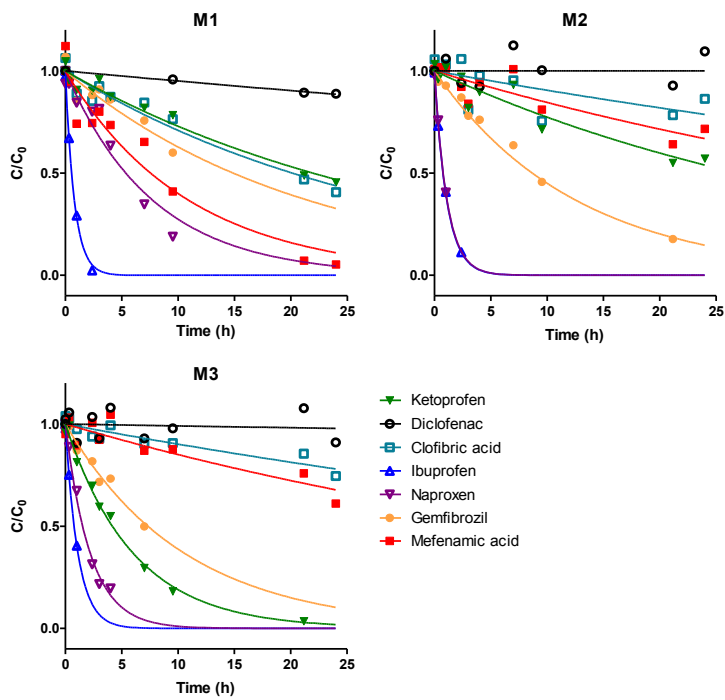
Figur 34. Nedbrydningsprofiler af API i MBBR reaktorene fra September 2013



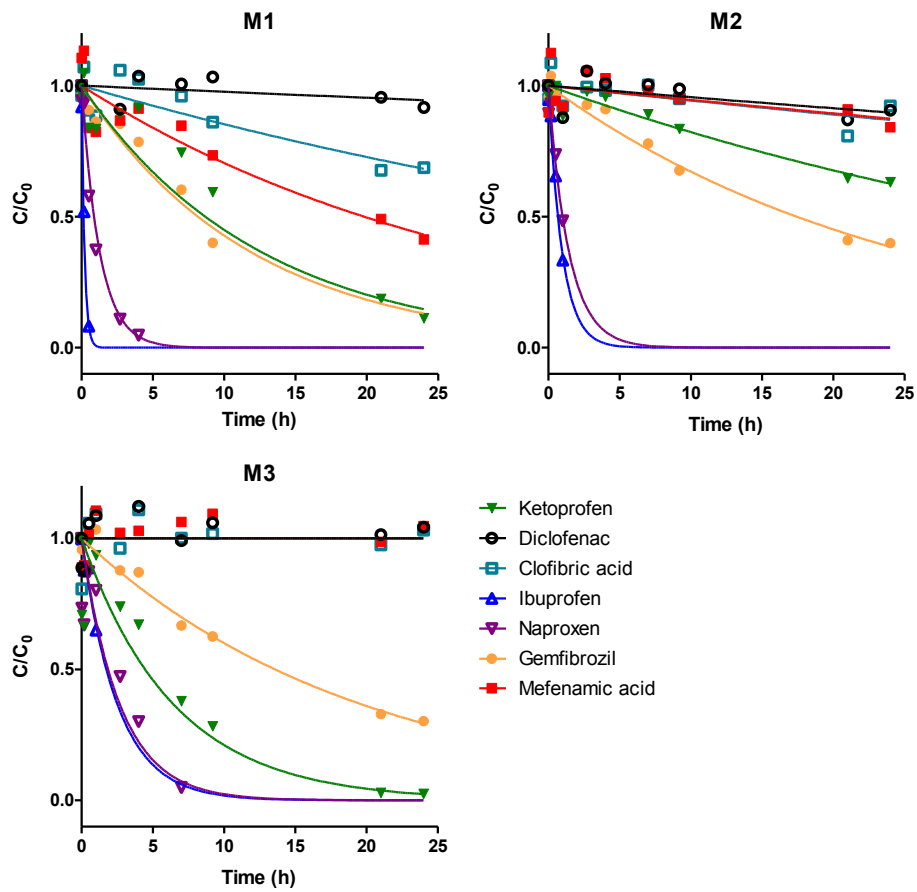
Figur 35. Nedbrydningsprofiler af API i MBBR-reaktorene fra oktober 2013



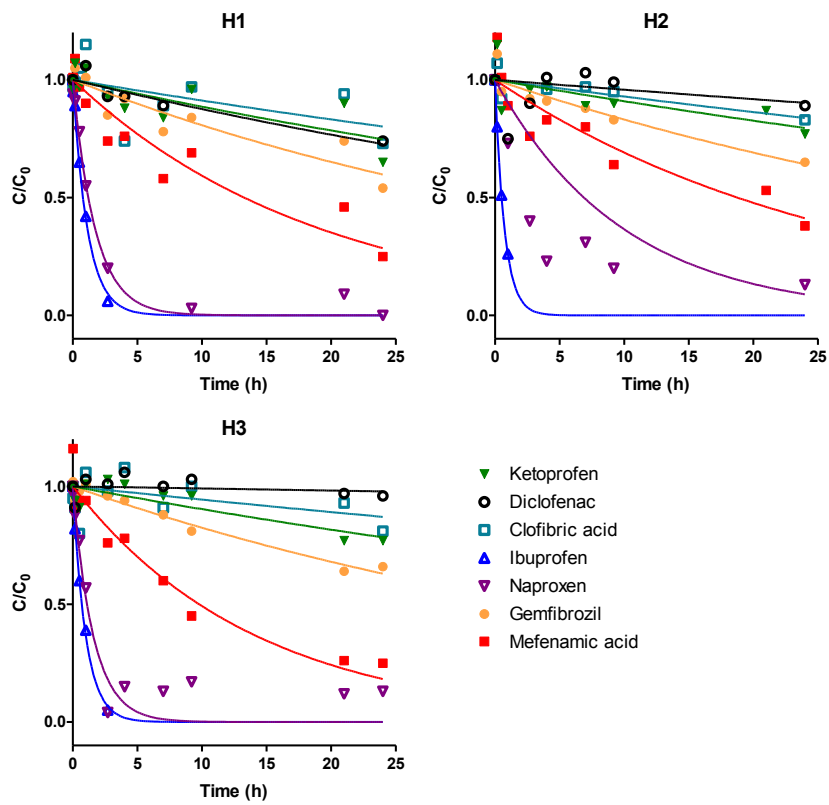
Figur 36. Nedbrydningsprofiler af API i MBBR-reaktorerne fra februar 2014



Figur 37. Nedbrydningsprofiler af API i MBBR-reaktorerne fra april 2014



Figur 38. Nedbrydningsprofiler af API i MBBR-reaktorerne fra juni 2014



Figur 39. Nedbrydningskurver for alle stofferne.

Miljø- og energieffektiv rensning af miljøfremmede stoffer i særligt belastet spildevand
Miljø- og energieffektiv rensning af miljøfremmede stoffer i særligt belastet spildevand



Miljøministeriet
Naturstyrelsen

Haraldsgade 53
DK - 2100 København Ø
Tlf.: (+45) 72 54 30 00
www.nst.dk