



Nr U 5744
December 2016

Karakterisering av utgående avloppsvatten från Ryaverket

På uppdrag av Gryaab AB

Katarina Hansson, Ann-Sofie Allard, Eva-Lena Härnwall, Tomas Viktor

Författare: Katarina Hansson, Ann-Sofie Allard, Eva-Lena Härnwall, Tomas Viktor

På uppdrag av: Gryaab AB

Rapportnummer U 5744

© IVL Svenska Miljöinstitutet 2016

IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Box 210 60, 100 31 Stockholm

Tel 010-788 65 00 // Fax 010-788 65 90 // www.ivl.se

Rapporten har granskats och godkänts i enlighet med IVL:s ledningssystem

Innehållsförteckning

Sammanfattning.....	5
1 Inledning och bakgrund	6
1.1 Anläggningen.....	6
2 Inledande studie – sammanställning av befintliga data.....	6
2.1 Övervakning av utgående vatten	7
2.1.1 Perfluorerade ämnen.....	7
2.1.2 Organofosfater.....	8
2.1.3 Myskämmen	9
2.1.4 Läkemedelssubstanser	10
2.1.5 Bisfenol A	11
2.1.6 Metaller	12
3 Variationsstudie.....	13
4 KIU-undersökning	14
4.1 Metodik	14
4.1.1 Provtagning.....	14
4.1.2 Analyslaboratorier och analysmetoder.....	15
4.2 Resultat	16
4.2.1 Bioackumulerbarhet	16
4.2.2 Nedbrytbarhet	16
4.2.3 Nitrifikationshämmning	16
4.2.4 Biologiska tester.....	17
4.2.5 Kemiska analyser	17
5 Diskussion	19
6 Referenser.....	21
Bilaga 1 Utökad metodik.....	22
Bilaga 2 Försöksprotokoll.....	26
Bilaga 3 Analysprotokoll.....	29

Sammanfattning

IVL Svenska Miljöinstitutet har på uppdrag av Gryaab AB genomfört en kemisk och biologisk karakterisering av utgående vatten från avloppsreningeverket Ryaverket i Göteborg. Undersökningen pågick under 2016, med provtagning vecka 14 (4-11/4), i enlighet med det undersökningsprogram som tagits fram av IVL i samråd med Gryaab och Länsstyrelsen.

I undersökningen ingick parametrar som bioackumulerbarhet, nedbrytbarhet, nitrifikationshämning, biologiska tester (alger, kräftdjur, fisk) samt kemiska analyser (närsalter, metaller, AOX, oljeindex samt pH, konduktivitet, suspenderade ämnen och TOC).

Resultaten från undersökningen visade att inga av de parametrar som ingick överskred av Naturvårdsverket satta gränsvärden för industriellt avloppsvatten eller låg över den normala variationen för Ryaverket jämfört med tidigare mätningar.

Biologiska tester visade inga negativa effekter av utgående vattnet från Ryaverket på varken alger, kräftdjur eller fisk.

Sammanställningen av resultat från den nationella miljöövervakningen av utgående vatten inom ramen för Naturvårdsverkets miljöövervakningsprogram (2010-2014) visade att de uppmätta halterna generellt var låga. Hälften av substanserna kunde inte detekteras alls. Under den femårsperioden som mätningarna har pågått har koncentrationen av vissa ämnesgrupper, t.ex. organofosfater minskat i utgående vatten, medan andra, t.ex. PFAS och antiinflammatoriska ämnen istället ökat med tiden.

1 Inledning och bakgrund

IVL Svenska Miljöinstitutet har på uppdrag av Gryaab AB genomfört en kemisk och biologisk karakterisering av utgående vatten från avloppsreningeverket Ryaverket i Göteborg. Utredningen ingår som en del av Gryaabs underlag till omprövningen av miljötilståndet för Ryaverket.

Utredningen genomfördes enligt riktlinjer i Naturvårdsverkets handbok "Kemisk och biologisk karaktärisering av punktutsläpp till vatten" (Naturvårdsverket, 2011). Mätprogrammet anpassades för att fungera för ett kommunalt reningsverk.

Undersökningen pågick under 2016, med provtagning vecka 14 (4-11/4), i enlighet med det undersökningsprogram som tagits fram av IVL i samråd med Gryaab och Länsstyrelsen.

Utgående avloppsvatten från reningsverket kontrolleras kontinuerligt inom det ordinarie kontrollprogrammet. Dessutom har Gryaab utfört ett antal studier med kemiska analyser vid tidigare tillfällen. I viss utsträckning ingår även resultat från dessa i underlaget.

1.1 Anläggningen

Gryaab AB är ett kommunalt aktiebolag som ägs av Ale, Göteborg, Härryda, Kungälv, Lerum, Mölndal och Partille kommuner. Sista december 2015 var 737 162 personer anslutna till Ryaverket. Övrig anslutning, industrier och andra anslutna verksamheter, uppgick till 69 413 personekvivalenter (pe), vilket innebär att den totala anslutningen 2015 motsvarade 806 575 pe (Gryaab, 2016).

Vattnet renas mekaniskt, fysikaliskt, kemiskt och biologiskt. Det renade avloppsvatten leds ut vid Rya Nabbe, cirka 850 meter väster om Älvsborgsbron. Utloppsledningarna ligger på botten av Göta älv och mynnar på älvens norra sida (Gryaab, 2016).

2 Inledande studie – sammanställning av befintliga data

Resultat från tidigare undersökningar, genomförda inom ramen för Gryaabs kontrollprogram, Naturvårdsverkets miljöövervakningsprogram av utgående vatten från reningsverk samt screening av nya kemikalier i miljön, utgör underlag för sammanställning av befintliga data.

Inom ramen för Gryaabs kontrollprogram ingår bl.a. mätningar av metaller, närsalter samt andra fysikaliska och kemiska parametrar. Sammanställning av dessa parametrar visas som jämförelse i tabellerna under kapitel 3 Variationsstudie och kapitel 4.2 Resultat.

Ryaverket är ett av nio reningsverk som ingår i den nationella övervakningen av utgående vatten från kommunala reningsverk. Mätningarna startade 2010 som ett komplement till övervakning av

miljögifter i slam och omfattar analyser av metaller och organiska ämnen, totalt ca 90 kemiska ämnen. Data finns tillgängliga via Screeningdatabasen (ivl.se) för åren 2010 till 2014.

Analyser av utgående vatten från Ryaverket har även ingått i ca 15 andra studier inom ramen för nationell eller nordisk screening av nya kemikalier i miljön. Till skillnad från ovan nämnda miljöövervakningsdata utgör screening inte några längre mätserier utan syftar till att kartlägga spridning och förekomst av nya kemikalier i miljön genom att ett fåtal prover analyseras från många olika matriser (Screeningdatabasen, ivl.se). Exempel på ämnesgrupper som har screenats i utgående vatten från Ryaverket är sötningsmedel, flamskyddsmedel, tennorganiska föreningar, bisfenoler, biocider, UV-filter och antibakteriella ämnen. Dessa data är tillgängliga för nedladdning via datavårdskapets hemsida (ivl.se eller naturvardsverket.se).

I sammanställningen nedan kommer fokus att läggas på presentation av data från den återkommande miljöövervakningen, i syfte att visa variationen mellan åren. Genom att endast sammanställa data från den återkommande övervakningen undviks jämförelser av analyser utförda av flera olika laboratorier med olika analysmetoder.

2.1 Övervakning av utgående vatten

Av de totalt 91 ämnen som ingår i programmet detekteras ca hälften i utgående vatten från Ryaverket i halter över kvantifieringsgränsen för analysen. De mest frekvent förekommande substansgrupperna, eller substanserna, är fluorerade ämnen, organofosfater, bisfenol A, metaller, antiinflammatoriska substanser och myskämnen. Av de ämnesgrupper som ingår i övervakningen detekteras aldrig eller sällan substanser som antibiotika, klorfenoler, oktylfenol, triklosan och organotennföreningar (undantag monobytyltenn). Det är stor variation mellan åren och de reningsverk som ingår i programmet. Analyserna görs på ett flödesproportionerligt veckoprov (7 dygn).

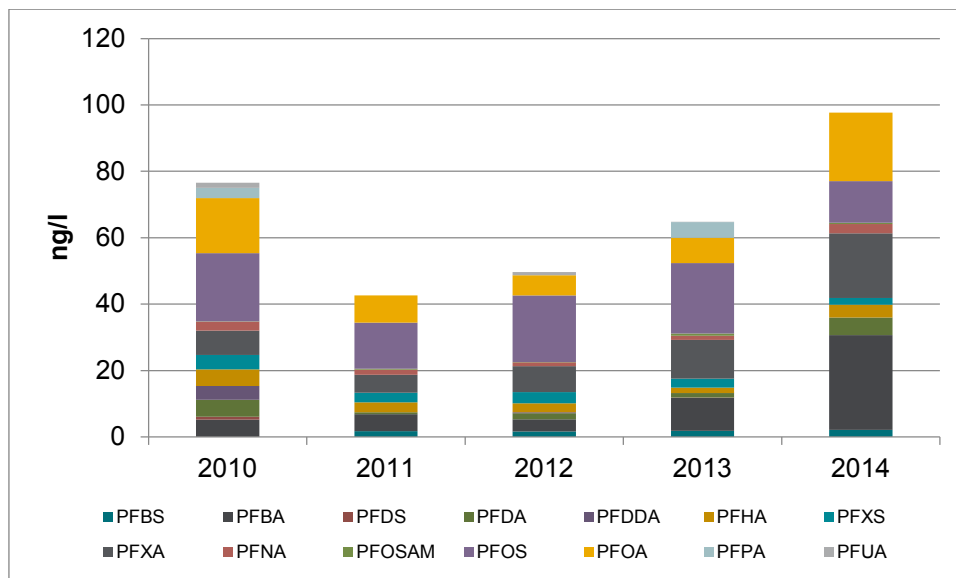
2.1.1 Perfluorerade ämnen

14 olika fluorerade ämnen ingår i övervakningen (Tabell 1). Perfluorerade ämnen (PFAS) används i många olika varor och kemiska produkter på grund av sina fett-, smuts- och vattenavvisande egenskaper. PFAS är också temperaturtåliga och filmbildande och kan finnas i t.ex. polish, impregneringsmedel och i brandskum (KemI, 2015).

Mätningarna visar på att koncentrationen av PFAS i utgående vatten ökar sedan starten av mätningarna (Figur 1) något som också visats för de övriga verken i mätprogrammet (Hansson et al., 2015). Förutom perfluorooktansulfonat (PFOS), är det framför allt perfluoroktansyra (PFOA) och perfluorohexansyra (PFHA) som bidrar. 2014 ökade även andelen perfluorobutansyra (PFBA) medan halten PFOS gick ner något.

Tabell 1. Nomenklatur perfluorerade ämnen samt haltintervall (2010-2014).

	Substans	Haltintervall, ng/l
PFBS	Perfluorbutansulfonat	1,6-2,2
PFBA	Perfluorobutansyra	3,7-29
PFDS	Perfluordekansulfonat	<0,1-0,85
PFDA	Perfluordekansyra	0,57-5,3
PFDDA	Perfluordodekansyra	<0,2-4,2
PFHA	Perfluoroheptansyra	1,6-5,0
PFXS	Perfluorohexansulfonat	2,1-4,3
PFXA	Perfluorohexansyra	5,4-19
PFNA	Perfluornonansyra	1,1-2,8
PFOSAM	Perfluoroktansulfonamid	0,14-0,60
PFOS	Perfluorooktansulfonat	13-21
PFOA	Perfluoroktansyra	6,1-21
PFPA	Perfluoropentansyra	<2-4,8
PFUA	Perfluorundekansyra	0,092-1,5

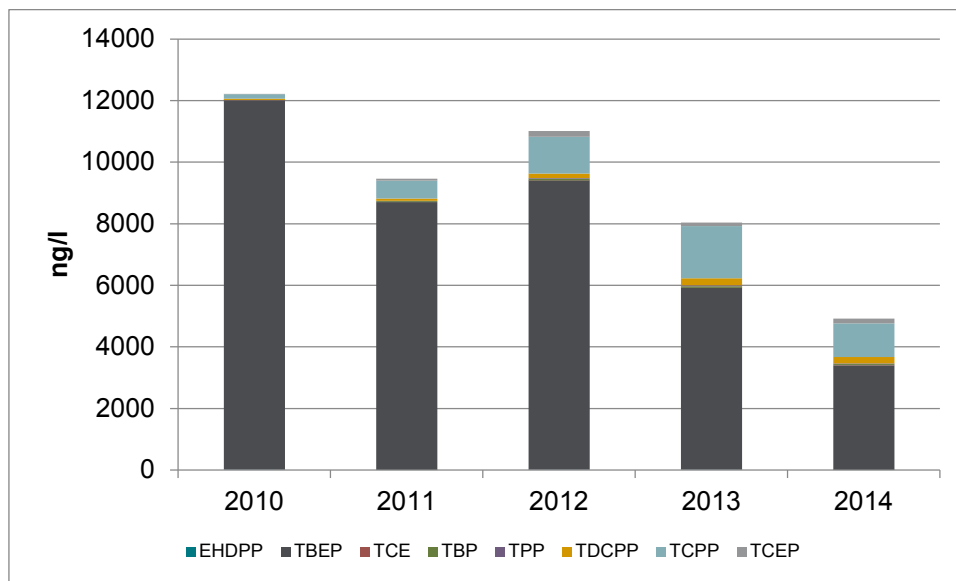

Figur 1. Koncentration av perfluorerade ämnen i utgående vatten från Ryaverket för åren 2010 till 2014 (Screeningdatabasen, ivl.se).

2.1.2 Organofosfater

Organofosfater (OP) har ett brett användningsområde som additiv i olika produkter bl.a. i oljeprodukter och som flamskyddsmedel och mjukgörare i plaster (Haglund, 2015). Nio organofosfater bestäms i utgående vatten (Tabell 2). Två av dessa förekommer i högre halter än övriga OPs, nämligen Tris(2-butoxyetyl)fosfat (TBEP) och tris(2-kloroisopropyl)fosfat (TCPP), se Figur 2. Sett till hela provserien, ser man minskande halter i utgående vatten från Ryaverket.

Tabell 2. Nomenklatur organofosfater samt haltintervall (2010-2014).

	Substans	Haltintervall, ng/l
EHDPP	2-Etylhexyldifenylfosfat	2,2-11
TBEP	Tris(2-butoxyetyl)fosfat	3400-12000
TCP	Tricresylfosfat	<0,5-5,5
TBP	Tributylfosfat	8,5-57
TPP	Trifenylfosfat	6,1-33
TDCPP	Tris(1,3-dikloropropyl)fosfat	35-220
TCPP	Tris(2-kloroisopropyl)fosfat	150-1700
TCEP	Tris(2-kloroetyl)fosfat	11-190


Figur 2. Halten organofosfater i utgående vatten från Ryaverket för åren 2010 till 2014 (Screeningdatabasen, ivl.se).

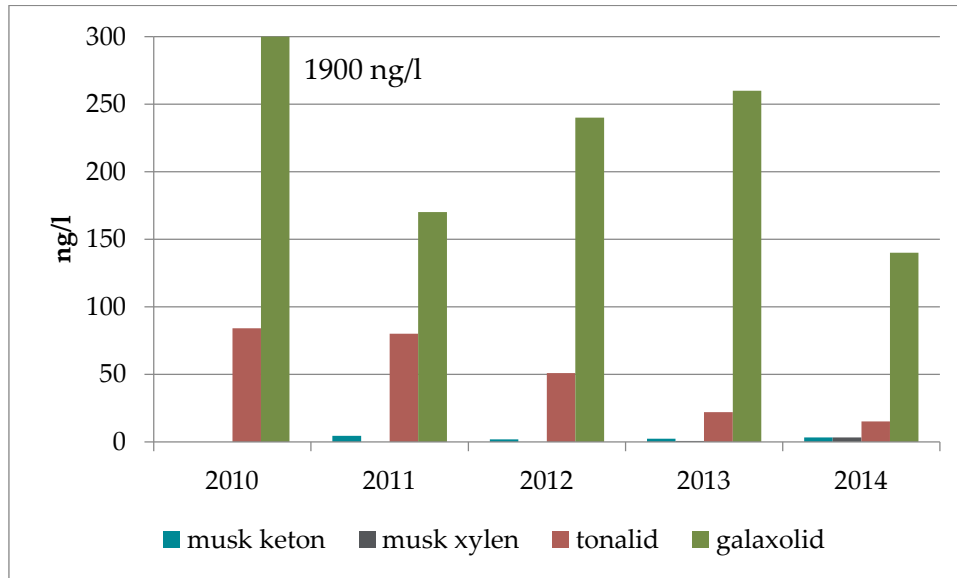
2.1.3 Myskämnen

Myskämnen är benämningen på en rad artificiellt framställda ämnen med likartade doftegenskaper. De används i många konsumentprodukter som t.ex. tvättmedel, rengöringsmedel och schampo.

Fyra myskämnen ingår i miljöövervakningsprogrammet. Av dessa räknas musk keton och musk xylene till nitro myskämnen och galaxolid och tonalid till polycykliska myskämnen. I Tabell 3 och Figur 3 kan utläsas att de polycykliska myskämnena förekommer i högre halter. Enligt Haglund (2015) har dessa på senare tid ersatt nitro myskämnen, vilket förmodligen avspeglas i dessa resultat. Koncentrationen av tonalid verkar minska, medan variationen mellan åren är större för galaxolid (170-1900 ng/l).

Tabell 3. Haltintervall (2010-2014) för myskämnen.

Substans	Haltintervall, ng/l
Musk keton	<1-4,4
Musk xylen	<0,5-3,2
Tonalid	15-84
Galaxolid	140-1900


Figur 3. Halter av myskämnen i utgående vatten från Rya, 2010-2014 (Screeningdatabasen, ivl.se).

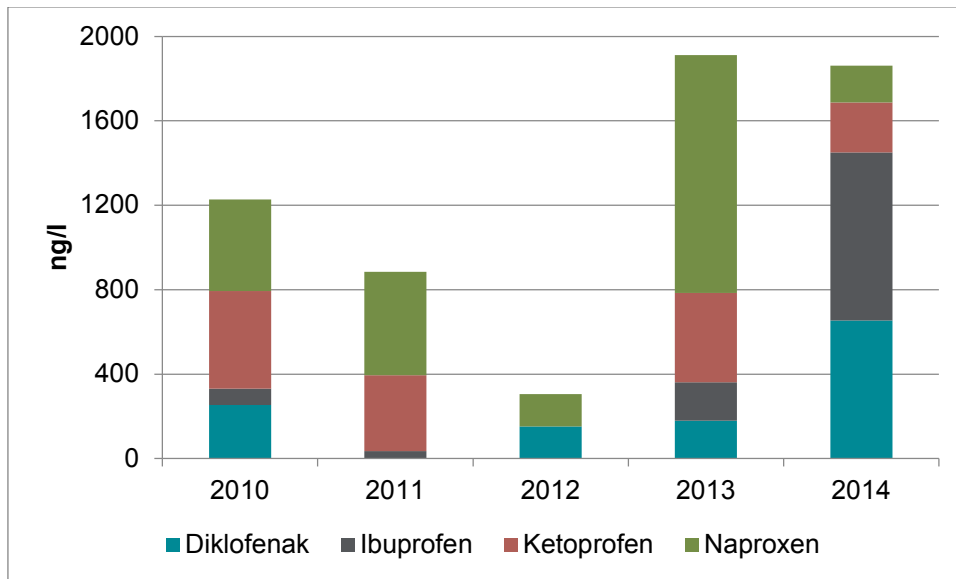
2.1.4 Läkemedelssubstanser

Halter av non-steroidal anti-inflammatory drugs, NSAID's (ibuprofen, ketoprofen, naproxen och diklofenak) och antibiotika (ciprofloxacin, norfloxacin och ofloxacin) i utgående vatten från Ryaverket redovisas i Tabell 4 och Figur 4. De olika NSAID-ämnena varierade stort mellan åren och något tydligt mönster går inte att utläsa utifrån tillgängliga data. Summan av dessa fyra läkemedelssubstanser är dock högre under de senaste två åren. Enligt Haglund (2015) är variationen också stor mellan de olika reningsverken i programmet.

Av de antibiotikasubstanser som analyseras har endast ciprofloxacin detekterats i halter mycket nära kvantifieringsgränsen för analysen (2010-2012).

Tabell 4. Läkemedelssubstanser och dess haltintervall, ng/l (2010-2014).

Substans	Grupp	Haltintervall, ng/l
Diklofenac	NSAID	<10-650
Ibuprofen	NSAID	<100-800
Ketoprofen	NSAID	<100-460
Naproxen	NSAID	150-1100
Ciprofloxacin	Antibiotika	<10-18
Norfloxacin	Antibiotika	<10
Ofloxacin	Antibiotika	<10

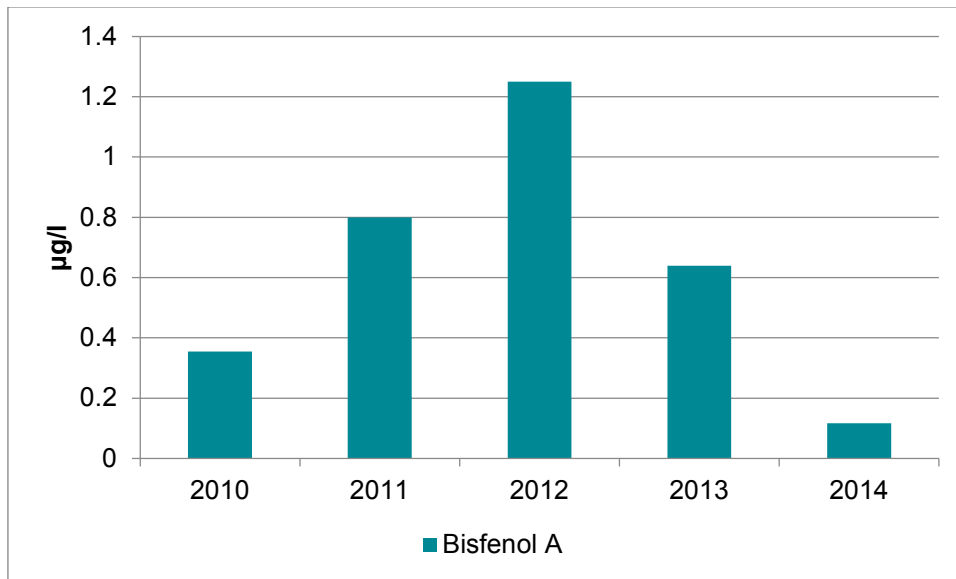


Figur 4. Halten NSAID's (ibuprofen, ketoprofen, naproxen och diklofenak) i utgående vatten från Ryaverket, 2010-2014 (Screeningdatabasen, ivl.se).

2.1.5 Bisfenol A

Bisfenol A är ett hormonstörande ämne vars huvudsakliga användningsområde är vid tillverkning av polykarbonat- och epoxiplaster (KemI, 2016a). Ämnet är reglerat för användning i vissa produktgrupper som t.ex. leksaker. Epoxi, ett material som kan innehålla och avge bisfenol A, användes tidigare vid relining av tappvattenrör (kall- och varmvattenrör i byggnader), vilket också kan bidra till ökade halter av detta ämne i inkommande vatten till reningsverk. Sedan 1 september 2016 är denna användning förbjuden (SFS 2016:829) (KemI, 2016b).

Resultaten från miljöövervakningen visar att under perioden 2010-2014 har koncentrationen av bisfenol A varierat mellan 0,12 till 1,3 µg/l i utgående vatten från Ryaverket. Halterna ökade fram till 2012 för att därefter minska succesivt, se Figur 5. Detta mönster skulle bl.a. kunna vara en effekt av de åtgärder som har satts in i samhället för att minska användning av varor och produkter innehållande bisfenol A. I en av Gryaabs egna undersökningar (Press, 2016) var halten bisfenol A 0,37 µg/l i utgående vatten.



Figur 5. Halten bisfenol A i utgående vatten från Ryaverket (Screeningdatabasen, ivl.se).

2.1.6 Metaller

19 metaller ingår i miljöövervakningen av utgående vatten från svenska reningsverk. Halten av dessa varierar mycket och metallerna kalcium, järn, kalium, natrium och magnesium förekommer i betydligt högre koncentrationen ($\times 10^3$) än de övriga. Resultat från miljöövervakningen för 2010 till 2014 presenteras i Tabell 3. Halterna är jämförbara med de resultat som tas fram inom Gryaabs ordinarie kontrollprogram.

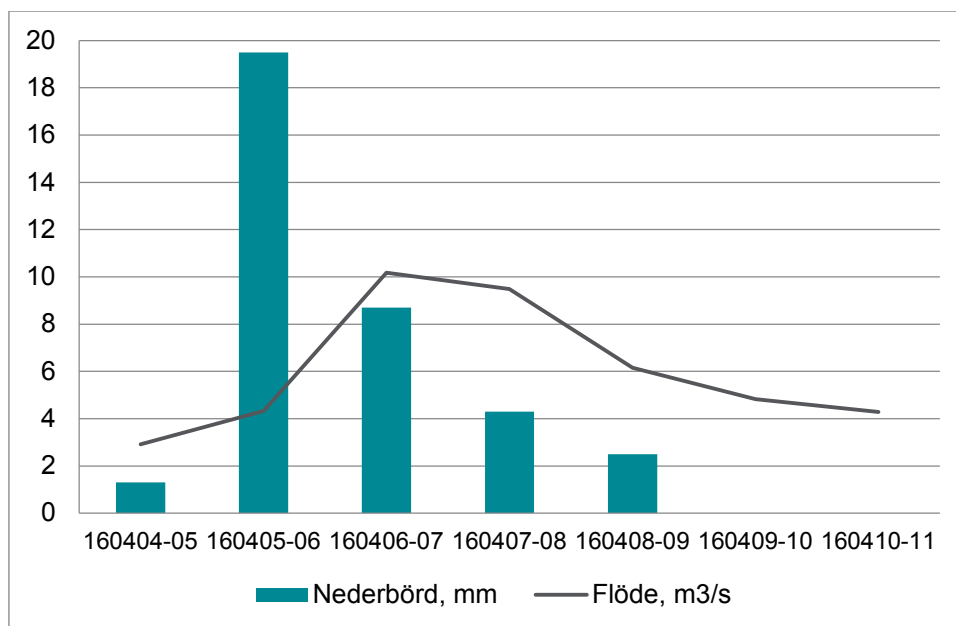
Tabell 5. Metallerkoncentrationen (µg/l) i utgående vatten från Ryaverket (Screeningdatabasen, ivl.se).

µg/l	2010	2011	2012	2013	2014
Ca	28800	27900	25900	26000	27900
Fe	287	141	227	661	387
Mg	5880	7310	7120	6580	7770
Al	99	63	90	36	26
K	16000	14800	13500	17600	17300
Na	93300	92700	59100	121000	122000
Mn	43	28	49	45	43
Cu	8,7	11	10	14	18
As	<1	0,90	<1	0,51	1,5
B	4,9	5,9	5,6	2,6	4,0
Cd	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Cr	1,1	<0,9	<0,9	3,8	<0,9
Co	0,79	0,61	0,57	1,2	0,87
Pb	<0,6	<0,5	<0,5	<0,5	0,57
Hg	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Mo			1,3	0,90	0,85
Ni	3,8	3,8	3,1	5,2	4,0
V			0,43	0,39	<0,2
Zn	15	12	16	5	10

3 Variationsstudie

Under provtagningsveckan mättes ett antal kemiska och fysikaliska parametrar i syfte att avgöra om provtagningsveckan (4-11/4) var representativ för anläggningen samt för att visa hur dessa parametrar varierade under veckan.

I mitten av veckan inträffade en flödestopp till följd av stora nederbörds mängder 5-6/4, se Figur 6. Under de fyra föregående veckorna var den totala nederbörds mängden i Göteborg i princip lika stor som de två första provtagningsdyggen v. 14 (24 mm; SMHI, 2016). Trots den relativt torra perioden före mätningarna och flödestoppen under själva mätperioden var alla parametrar som mättes på dygnsbasis inom den normala variationen för anläggningen, jämfört med uppmätta värden 2015, se Tabell 6. Detta indikerar att provtagningsveckan kan anses vara representativ för anläggningen.



Figur 6. Variation i flöde och nederbörds mängd under provtagningsveckan.

Tabell 6. Variation i flöde, pH, konduktivitet samt suspenderade ämnen under provtagningsveckan. Som jämförelse presenteras också resultaten från 2015 samt nederbördsdata från SMHIs mätstation Göteborg C.

Parameter	Enhet	Dygn							Jämförelse med 2015		
		1	2	3	4	5	6	7	Medel	Max	Min
Nederbörd	mm	1,3	20	8,7	4,3	2,5	0	0		28	0
Flöde	m ³ /s	2,9	4,3	10	9,5	6,2	4,8	4,3	4,7	14	2,2
pH		7,4	7,6	7,2	7,2	-	-	7,6	7,2	7,4	6,8
Konduktivitet	mS/m	79	76	46	46	-	-	61	86	154	43
Suspenderade ämnen	mg/l	2,6	4,2	8,8	6,4	-	-	-	4,4	20	1,4

4 KIU-undersökning

Information om vilka parametrar, provtyp (vecko- alternativt dygnsprov) samt analyslaboratorium som ingick i undersökningen sammanfattas i Tabell 7.

Tabell 7. Parametrar, provtyp samt analyslaboratorium för analyser och tester genomförda under provtagningsveckan.

	Parametrar	Provtyp	Analyslab.
Bioackumulerbarhet	Ext. gaskrom. organiskt mtrl (EGOM)	Dygn*	Alcontrol
Nedbrytbarhet	BOD ₇ , COD _{Cr}	Dygn*, vecka	Lackarebäcks vattenverk
Nitrifikationshämmning	upp till 40 % provinblandning	Vecka	Alcontrol
Biologiska tester	Alger: <i>Phaeodactylum tricornutum</i> tillväxthämning	Vecka	IVL
	Kräftdjur: <i>Nitocra spinipes</i> larvutveckling	Vecka	IVL
	Fisk: <i>Danio rerio</i> embryo/ungel kläckning och överlevnad	Vecka	IVL
Kemiska analyser	pH, konduktivitet, Susp, TOC, kväve- /fosforföreningar	Dygn Vecka	Gryaabs driftlab./ Lackarebäcks vattenverk
	Metaller	Vecka	Lackarebäcks vattenverk, ALS, Alcontrol
	AOX	Dygn*	Alcontrol
	Oljeindex	Dygn*	Alcontrol

* Prov taget sista provtagningsdagen, 11/4-2016.

4.1 Metodik

4.1.1 Provtagning

En flödesproportionerlig dygnsprovtagning genomfördes mellan 2016-04-04 och 2016-04-11. Fem liter vatten samlades in varje dygn i plastdunkar och frystes in direkt efter provtagning.

Dygnsproverna transporterades till IVLs laboratorium där veckosamlingsprov skapades för vidare tester och analyser.

Parametrar som skulle tas som stickprov (BOD₇, EGOM, AOX och oljeindex) skickades till externa laboratorier direkt från anläggningen. Provet togs sista dagen under provtagningsveckan och utskicket ombesörjdes av Gryaabs laboratoriepersonal. Provkärlens material valdes i enlighet med provtagningsinstruktionerna. Prov som skickades till Alcontrol togs i flaskor tillhandahållna och rekommenderade av laboratoriet.

4.1.2 Analyslaboratorier och analysmetoder

Gryaabs egna driftlaboratorium analyserade vattnets fysikalisk-kemiska egenskaper samt mätte vattenflöden. Detta gjordes med samma metoder som används inom det ordinarie kontrollprogrammet. Dessa fysikalisk-kemiska egenskaper är viktiga bland annat vid utvärdering av resultaten från de biologiska testerna.

Lackarebäcks vattenverk laboratorium analyserade biokemisk syreförbrukning 7 dygn (BOD₇, SS-EN 1899-1) och kemisk syreförbrukning (COD_{Cr}, Dr Lang LCK 114), som ingår i undersökningsprogrammet för att ge en indikation på vattnets innehåll av svårnedbrytbara organiska föreningar. BOD₇ bestämdes både i veckoprovet samt i stickprovet från sista provtagningsdagen. Samma laboratorium utförde också analyser av metaller (ICP-MS uppslutning – M/EPA 3015A & 200.8 rev5.4), ammoniumkväve (M/SS-EN ISO 11732), totalkväve (SS-EN ISO 11905-1:1997) samt totalfosfor (SS-EN ISO 6878:2005). Alla dessa analyser ingår i Gryaabs ordinarie kontrollprogram. Analys av silver gjordes på filtrerat vatten av ALS och Alcontrol utförde analys av litium (ISO 17294) då man ville utesluta förhöjda halter litium i utgående vatten till följd av en flödesmätning med litiumklorid som genomfördes på reningsverket under provtagningsveckan.

Alcontrol genomförde analys av nitrifikationshämmning enligt standardmetoden EN ISO 9509:2006. Testen används vanligtvis på inkommande avloppsvatten för att undvika att ämnen som kan störa nitrifikationsprocessen kommer in i reningsprocessen. Här användes testen för att få ett mått på att inga sådana substanser passerar reningsverket och kommer ut i recipienten. Alcontrol ansvarade också för analys av absorberbar organisk halogen, AOX, (NEN EN ISO 9562 mod.) som är ett mått på den samlade förekomsten av alla organiskt bundna halogener, oljeindex (SS-EN ISO 9377-2 mod.) samt GC analys av extraherbart gaskromatograferbart organiskt material (EGOM). EGOM används som ett grovt mått på vattnets innehåll av bioackumulerbara ämnen.

IVL Svenska Miljöinstitutet genomförde biologiska tester. Effekterna testades på tre olika trofnivåer, alger, kräftdjur och fisk och genomfördes på arter anpassade för brackvatten (undantag fisk).

- Alger – 72 timmar tillväxtinhiberingstest med kiselalgen *Phaeodactylum tricorutum*. Testet utfördes med Marine Algaltokit (MicroBioTests Inc) enligt tillverkarens manual. Testet följer SS EN ISO 10253:2006. För närmare detaljer se bilaga 1.
- Kräftdjur – LDR (larval development test) med kräftdjuret *Nitocra spinipes*. Preliminär test för akut toxicitet mot vuxna djur utfördes enligt SS 02 81 06. Resultatet från denna test utnyttjades för val av testkoncentrationer i LDR-testet. LDR testet utfördes efter ISO/TS 28220:2016 samt Breitholtz och Bengtsson 2001. För närmare detaljer se bilaga 1.
- Fisk – överlevnad ägg-yngel, testorganism: sebrafisk, *Danio rerio*. Testerna genomförda i enlighet med SS28193 samt ISO 12890 och OECD TG 210. För närmare detaljer se bilaga 1.

Valet av tester och testorganismer bygger på Naturvårdsverkets handbok "Kemisk och biologisk karaktärisering av punktutsläpp till vatten" (Naturvårdsverket, 2011). Dessa standardiserade tester har länge använts för liknande studier på IVLs laboratorium. IVL har alla tillstånd som krävs för att bedriva dessa tester. Testmetoder redovisas i Bilaga 1. Valet av testarter hänger ihop med standardmetoder samt lång erfarenhet av tester på likartade vatten som innebär liten variation mellan testerna och laboratorium.

4.2 Resultat

Försöksprotokoll från biologiska tester redovisas i Bilaga 2 och analysprotokoll från de kemiska analyserna redovisas i Bilaga 3.

4.2.1 Bioackumulerbarhet

För att få ett mått på halten bioackumulerbara ämnen mättes halten extraherbart gaskromatograferbart organiskt material, EGOM. Halten EGOM var under kvantifieringsgränsen för analysen, <0,1 mg/l (Tabell 8). Detta värde är klart under den halt som användes som tröskelvärde i t.ex. den svenska STORK undersökningen (0,5 mg/l; Naturvårdsverket, 2011).

Koncentrationer ovan detta tröskelvärde indikerar behov av ytterligare undersökningar som t.ex. en fullständig PBS-bestämning (potentiellt bioackumulerbar substans), vilket dessa resultat alltså inte föranleder.

Tabell 8. Halten EGOM i utgående vatten från Ryaverket samt jämförelse med gränsvärdet för bioackumulerbarhet enligt KIU handboken (Naturvårdsverket, 2011).

	Enhet	160410-11	Gränsvärdet NV 2010:3
EGOM	mg/l	<0,1	0,5

4.2.2 Nedbrytbarhet

Mängden syre som förbrukas vid biokemisk oxidation av organisk substans (BOD₇) och den kemiska syreförbrukningen (COD_{Cr}) har mätts i utgående vatten. Både BOD och COD ligger inom den normala variationen jämfört med 2015 årsvärden. BOD ligger också långt under gränsvärdet för utgående avloppsvatten som avges i NVs handbok för KIU, se Tabell 9 (Naturvårdsverket, 2011).

Tabell 9. Halten BOD₇ och COD_{Cr} i utgående vatten från Ryaverket samt jämförelse med halterna för 2015 samt gränsvärdet för BOD angivet i KIU handboken (Naturvårdsverket, 2011).

	Enhet	Dygn	Vecka	Gränsvärdet NV 2010:3	Jämförelse med 2015		
		160410-11	160404-11		Medel	Max	Min
BOD ₇	mg/l	7,0	9,0	80	7,7	11	4,0
COD:Cr	mg/l		38		41	55	30

4.2.3 Nitrifikationshämning

Resultaten från nitrifikationshämninganalysen kunde inte påvisa någon hämning vid någon av de testade koncentrationerna (upp till 40 % provinblandning) av utgående vatten från Ryaverket (Tabell 10).

Tabell 10. Nitrifikationshämning vid 2, 10, 20 och 40 % provinblandning.

	Enhet	160404-11
Nitrifikationshämning, 20 ml/l	%	<10
Nitrifikationshämning, 100 ml/l	%	<10
Nitrifikationshämning, 200 ml/l	%	<10
Nitrifikationshämning, 400 ml/l	%	<10

4.2.4 Biologiska tester

4.2.4.1 Alg, tillväxthämning *Phaeodactylum tricornutum*

Ingen negativ effekt på tillväxten av kiselalgen kunde påvisas ens vid 100 % (v/v) provinblandning av avloppsvattnet. Testen utfördes efter SS EN ISO 10253:2006. Fullständigt försöksprotokoll visas i bilaga 2.

4.2.4.2 Kräftdjur, LDR *Nitocra spinipes*

Ingen negativ effekt kunde påvisas på dödlighet eller larvutveckling ens i högsta koncentrationen (100 % avloppsvatten v/v). Testen utfördes efter ISO/TS 28220:2016 samt Breitholtz och Bengtsson 2001. Fullständigt försöksprotokoll visas i bilaga 2.

4.2.4.3 Embryo/ungeltester med fisk *Danio rerio*

Resultaten från embryo/ungeltest med sebrafisk utförd i enlighet med SS028193 likalydande med ISO 12890 och OECD TG 212, visade att ingen variabel kopplade till kläckningsförmåga, överlevnad, beteende eller morfologiska förändringar påverkades i någon undersökt koncentration. Fullständigt försöksprotokoll visas i bilaga 2.

4.2.5 Kemiska analyser

Veckosamlingsprovet karakteriserades med avseende på innehåll av näringsämnen (fosfor- och kväveföreningar) samt totalt organiskt kol (TOC). De uppmätta halterna presenteras i Tabell 11, tillsammans med gränsvärden för utgående processvatten (Naturvårdsverket, 2011) samt max-, min- och medelhalter uppmätta i utgående vatten inom ramen för Gryaabs ordinarie kontrollprogram 2015.

Resultaten visar att värden ligger inom den normala variationen för verket samt mycket under de angivna gränsvärdena för industriellt processvatten i KIU handboken.

Tabell 11. Uppmätta halter av TOC, kväve- och fosforföreningar i utgående vatten från Ryaverket samt jämförelse med medelhalter under 2015 samt gränsvärden från KIU handboken (Naturvårdsverket, 2011).

	Enhet	160404-11	Gränsvärde NV 2010:3	Jämförelse med 2015		
				Medel	Max	Min
Ammoniumkväve	mg/l	5,7		5,5	8,9	2,8
Kväve totalt	mg/l	7,8	15	7,9	11	5,6
Fosfor totalt	mg/l	0,25	1	0,19	0,32	0,09
TOC	mg/l	12	100	12	13	10

För att få ett mått på den samlade förekomsten av alla organiskt bundna halogener bestämdes innehållet av AOX i samlingsprovet från Ryaverket. Dessutom analyserades provet med avseende på innehåll av olja genom att oljeindex (kolväten med kolkedjor från C10 till C40) bestämdes. AOX koncentrationen låg under den satta gränsvärden för industriellt processvatten, se Tabell 12 (Naturvårdsverket, 2011). Halten AOX var också lägre än vid tidigare genomförd mätning 2014 (Press, 2016). Gränsvärde för oljeindex anges inte i KIU handboken.

Tabell 12. Halten AOX och oljeindex i utgående vatten från Ryaverket

		160404-11	Gränsvärde NV 2010:3	v 46 2014
AOX	mg/l	0,04	1,0	0,10
Oljeindex	mg/l	0,20		

Koncentration av 10 metaller bestämdes i veckosamlingsprovet, se Tabell 13. Halterna för de metaller som ingår i det ordinarie kontrollprogrammet låg inom min-max spannet för 2015. Halten litium var under kvantifieringsgränsen för analysen (<5 µg/l). Detta innebär att den flödesmätning med litiumklorid som gjordes på anläggningen inte ledde till förhöjda halter.

Tabell 13. Metaller i utgående vatten samt jämförelse med halter 2015.

	Enhet	160404-11	Jämförelse med 2015		
			Medel	Max	Min
Aluminium	mg/l	0,19			
Bly	µg/l	0,11	0,11	0,62	<0,06
Kadmium	µg/l	<0,1	<0,01	<0,02	<0,001
Koppar	µg/l	5,0	6,7	12	3,2
Krom	µg/l	<0,5	0,28	0,70	<0,2
Nickel	µg/l	2,0	2,7	4,3	1,8
Zink	µg/l	13	11	22	4,0
Kvicksilver	µg/l	<0,1	<0,01	<0,04	<0,001
Litium	µg/l	<5			
Silver	µg/l	<0,2			

5 Diskussion

Under provtagningsveckan inträffade en flödestopp efter en längre tid av torka – flödestoppen ledde inte till markant förhöjda halter av de parametrar (ink metaller) som normalt ingår i det ordinarie mätprogrammet.

Nedbrytbarhet (BOD₇) låg inom den normala variationen för ett reningsverk och under gränsvån för utgående avlopp (80 mg/l) enligt NV 2010:3 och bioackumulerbarhet, EGOM halten låg under kvantifieringsgränsen för analysen (<0,1 mg/l).

Biologiska tester visade inga negativa effekter av utgående vattnet från Ryaverket på varken alger, kräftdjur eller fisk.

Resultaten från de kemiska analyserna låg inom den normala variationen för anläggningen, jämfört med 2015 eller andra tidigare mätningar.

Sammanställningen av resultat från den nationella miljöövervakningen av utgående vatten inom ramen för Naturvårdsverkets miljöövervakningsprogram visade att ca hälften av de totalt 91 ämnen som ingår detekterades i utgående vatten från Ryaverket. Halterna var generellt låga. Under perioden som mätningarna har pågått (2010-2014) har koncentrationen av vissa ämnesgrupper, t.ex. organofosfater minskat i utgående vatten, medan andra, t.ex. PFAS och antiinflammatoriska ämnen istället ökat med tiden. Underlaget är dock för litet för trendanalys.

Det saknas gränsvärden för dessa ämnen i utgående vatten dock kan de erhållna resultaten för tre av ämnen (bisfenol A, diklofenak och zink) jämföras med vattendirektivets bedömningsgrunder för god status i bedömningsgrunder för särskilda förorenande ämnen i kustvatten och vatten i övergångszon (angivna som årsmedelvärden, HVMFS 2015:4). Halten bisfenol A i utgående vatten från Ryaverket 2014 låg i samma nivå (0,12 µg/l) som gränsvärdet för god status (0,11 µg/l), vilket indikerar att halterna är låga även i det utspädda vattnet. Gränsvärdet överskrids för diklofenak (0,01 µg/l), ett ämne vars koncentration i utgående vatten har varierat mycket under mätperioden (<0,01-0,65 µg/l). Även zinkhalten (9,7 µg/l år 2014, variation 5-16 µg/l 2010-2014) ligger över årsmedelvärdet för god status (3,4 µg/l för Västerhavet).

6 Referenser

Breitholtz M, Bengtsson B-E. 2001. Oestrogens have no hormonal effect on the development and reproduction of the harpacticoid copepod *Nitocra spinipes*. *Marine Pollution Bulletin* 42: 879-886

Gryaab (2016): Miljörapport 2015

Haglund P., (2015): Miljöövervakning av utgående vatten och slam från svenska avloppsreningsverk. Resultat från år 2014 och en sammanställning av slamresultat för åren 2004-2014. Umeå Universitet

Hansson K., Palm Cousins A., Norström K., Graae L., Stenmarck Å., (2015): Sammanställning av befintlig kunskap om föroreningskällor till PFAS-ämnena i svensk miljö. IVL rapport C 182.

HVMFS 2015:4. Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter om ändring i Havs- och vattenmyndighetens föreskrifter (HVMFS 2013:19) om klassificering och miljö kvalitetsnormer avseende ytvatten;

<https://www.havochvatten.se/download/18.39e6d68414ca353051f2d15d/1429085661024/HVMFS+2015-4-ev.pdf>.

KemI (2015): Förekomst och användning av högfluorerade ämnen och alternativ. Rapport 6/2015

KemI (2016a): Kort om Bisfenol A. <http://www.kemi.se/vagledning-for/konsumenter/kemiska-amnen/bisfenol-a>

KemI (2016b): Förbud mot att använda bisfenol A vid relining från 1 september

<http://www.kemi.se/nyheter-fran-kemikalieinspektionen/2016/forbud-mot-att-anvanda-bisfenol-a-vid-relining-fran-1-september/>

Naturvårdsverket (2011): Kemisk och biologisk karakterisering av punktutsläpp till vatten. En handbok med vägledning om bestämning av egenskaperna hos utsläpp av avloppsvatten. Handbok 2010:3

Press C (2016): Referensprovtagning 2014/2015, provtagningsstationer. Gryaab rapport 2015:9, version 2 (2016-03-18)

Screeningdatabasen (2016). Naturvårdsverkets databas över data från nationell och regional miljöövervakning. www.ivl.se

SMHI (2016): Öppna data, meteorologiska observationer, nederbörd. <http://opendata-download-metobs.smhi.se/explore/#>

Bilaga 1 Utökad metodik

Metoder algtest

En 72 timmars tillväxthämningstest utfördes med den marina kiselalgen *Phaeodactylum tricornutum*. Testen utfördes med Marine Algaltoxkit (MicroBioTests Inc) och följer SS-ENISO 10253:2006 Water Quality - Marine Algal Growth Inhibition Tests with *Skeletonema costatum* and *Phaeodactylum tricornutum*.

Akvariesalt (Instant Ocean Sea Salt Mix, Aquarium Systems, Frankrike) tillsattes till provvattnet för att uppnå samma salthalt som mediet och provvattnet pH-justerades till pH 8.

Medium för odling, spädning samt koncentrerad algsuspension bereddes enligt tillverkarens anvisningar.

Följande koncentrationer (inblandningar) bereddes: kontroll (endast medium), 6,25 %, 12,5 %, 25 %, 50 % och 100 % inblandning av testvattnet (v/v).

Koncentrerad algsuspension tillsattes till samtliga koncentrationer så att algdensiteten blev 1×10^4 /ml.

25 mL av de olika koncentrationerna tillsattes till 10 cm långa testkyvetter (3 replikat per koncentration).

Den optiska densiteten lästes sedan av med spektrofotometer (Jenway 6300, Bibby Scientific Ltd) vid 670 nm (tid 0).

Testkyvetterna placerades sedan i plasttråg i inkubator och inkuberades enligt anvisningar vid 20 ± 2 °C och ca 10000 lux.

Densiteten lästes av enligt ovan efter 24, 48 och 72 timmar.

Resultaten beräknades enligt standard och tillverkarens anvisningar.

Metoder kräftdjurstest

Nitocra spinipes har flera utvecklingsstadier uppdelade på flera nauplie- och copepoditstadier. Det sista nauplie- och första copepoditstadiet utgör två morfologiskt tydligt urskiljbara stadier. Efter 6-8 dagars exponering har ca 50 % av djuren i kontrollvattnet övergått till det första copepoditstadiet. Kvoten mellan antalet copepoditer och det totala antalet djur i varje replikat beräknas. Denna subkroniska endpoint kallas medellarvutvecklingshastighet (LDR Larval Development Rate). LDR presenteras alltid tillsammans med dödligheten (mr mortality rate) vid tidpunkten för avläsning. Detta görs för att se om effekterna är subletala eller inte.

Preliminär test för akut toxicitet mot vuxna djur utfördes enligt SS 02 81 06. Ingen negativ effekt kunde påvisas vid 100 % inblandning av testvattnet. Resultatet från denna test utnyttjades för val av testkoncentrationer i LDR-testerna.

LDR testet utfördes efter ISO/TS 28220:2016 samt Breitholtz och Bengtsson 2001.

Innan teststart plockades ca 300 honor med välutvecklade äggsäckar till odlings-skålar för att få tillräckligt många nykläckta nauplier till försöket. Som mat användes algen *Rhodomonas salina* med en celltäthet i odlings-skålarna på $2,5 \times 10^5$ /mL.

Som kontrollvatten och spädvatten användes ett naturligt brackvatten från en oförorenad lokal med saliniteten 6 ‰.

Provvattnet blandades med akvariesalt (Instant Ocean Sea Salt Mix, Aquarium Systems, Frankrike) till samma salthalt som spädvattnet. Både provvattnen och spädvattnet pH-justerades till 8,0 (\pm 0,2). Följande koncentrationer (inblandningar) användes: kontroll (endast spädvatten), 2,6 %, 6,4 %, 16 %, 40 %, 80 %, och 100 % inblandning av testvattnet (v/v). Vid teststart plockades nyfödda djur (kläckta inom 36 timmar) och fördelades slumpmässigt i de olika testkoncentrationerna.

Som testkärl användes Multiwellplattor (Nunc) med 12 brunnar per platta. Ca 10 djur per replikat och 8 replikat per koncentration användes (ca 80 djur sammanlagt per testkoncentration). Testvolymen var 4 mL/brunn. Antalet nauplier per brunn kontrollerades med hjälp av stereolupp. Djuren matades med algen *Rhodomonas salina* (celltäthet i brunnarna $2,5 \times 10^5$ /mL). Varannan dag byttes 70 % av provvattnet och ny mat tillsattes. All exponering skedde i mörker i klimatskåp i 21 ± 1 °C.

Från dag 6 kontrollerades förhållandet mellan antalet nauplier och copepoditer varje dag. Då cirka 50 % av djuren i kontrollbrunnarna blivit copepoditer avbröts försöket. Alla de olika koncentrationerna räknades med hjälp av stereolupp, med avseende på antal nauplier och copepoditer. LDR beräknas genom att jämföra antalet copepoditer i förhållande till det totala antalet djur i varje testkoncentration och denna kvot jämförs med kontrollen. Antalet döda/saknade djur noterades för bestämning av mr (mortality rate).

Resultaten behandlades statistiskt med one-way ANOVA följt av Dunnett's post-test (GraphPad Prism for Windows, GraphPad Software, La Jolla California USA, www.graphpad.com).

Validitetsparametrar

pH-värdena för de olika koncentrationerna låg inom för testen godkänt intervall under hela försöksperioden.

Vattens syremättnad var minst 90 % av kontrollens syremättnad under hela försöksperioden.

Temperaturen låg mellan 20 och 21°C under försöket hela försöksperioden.

Medeltalet av copepoditfraktionerna i kontrollbrunnarna låg inom godkänt intervall.

Medeltalet döda djur i kontrollbrunnarna översteg inte 20 % vid tidpunkten för avläsning av LDR.

Metodik embryo/ungeltester med sebrafisk

Embryo/ungeltester med fisk enligt standard SS028193.

Allmänt

Blivande föräldrafiskar för försöken togs ur fiskpopulation uppförd i egen regi. Alla fiskar var aklimatiserades till de förhållanden som råder på laboratoriet. Förhållandena görs så optimala för arten som möjligt avseende vatten, föda och ljus. Allt spädvatten som används vid försöken tillverkas på laboratoriet enligt standardföreskrifter redovisade i SS 028193. Spädvattnet bereds genom att kranvatten behandlas med omvänd osmos. Det behandlade vattnet innehåller endast spår av metaller, organiska ämnen och en konduktivitet < 5 μScm^{-1} . Salter tillsätts och spädvattnet luftas över natten för att pH skall stabiliseras och vattnet erhalla en O_2 -halt överstigande 95 %. Spädvattnets sammansättning framgår av tabell 1. Försöken utfördes i tempererade konstantrum med en ljusperiod på 12 timmar.

Tabell 1. Sammansättning av spädvattnet som använts vid testerna

Ca mg/l	Mg mg/l	Na mg/l	K mg/l	Cl mg/l	SO ₄ mg/l	CO ₃ mg/l	O ₂ %	pH	Kond $\mu\text{S/cm}$
29	7,5	56	3,5	60	56	100	>95	7,5 (7,3-7,6)	250 \pm 30

Lekprocedurer

Före den planerade leken separerades föräldradjuren könsvis under 4 dygn. 40 hannar och 20 honor separerades i fyra olika akvarier. På kvällen den 4:e dagen överflyttades 20 hannar och 10 honor till var sin lektratt. Lektrattarna är konstruerade av polyeten med ett nät i botten för att förhindra att de fiskar som inte leker skall äta upp rommen som läggs. Rommen som läggs faller ned genom nätet och samlas upp i E-kolvar för vidare examinering. Leken initieras genom att temperaturen höjs från 25 °C till 27 °C samt att en gryningssimulering utförs under de dygn som fiskarna befinner sig i lektrattarna.

Embryo/ungel tester

Undersökningarna av effekten på utvecklingen hos embryo/ungel stadier hos sebrafisk av Gryaab:s avloppsvattens genomfördes enligt standardmetoden OECD TG 212 likalydande med SS 028193. Slumpmässigt valdes befruktade ägg ut från den totala äggproduktionen som lagts på morgonen. Exponeringen av ägg/ungel skedde sedan i petriskålar av glas. 30 st befruktade ägg överfördes till skålarna innehållande 100 ml spädvatten alternativt olika spädningar av avloppsvatten. Sju olika koncentrationer inom intervallet 100-63 vol/vol% plus kontroll undersöktes. Två olika replikat undersöktes vid varje koncentration Efter 24 h räknades de levande embryona och 20 st överfördes för vidare examinering av kläckningsfrekvens/tid samt överlevnad. Testlösningarna förnyades dagligen i samband att avläsning av antalet döda embryo/ungel skedde. Alla levande embryon och

yngel flyttades över med flampolerad Pastuerpipett till nyberedda lösningar. Testlösningarna bereddes genom att tempererat, pH-justerat med 1M HCl till $7,0 \pm 0,1$ och svagt genomluftad avloppsvatten blandades med spädvatten. Responsparametrarna som ligger till grund för bedömningen av det undersökta avloppsvattnets effekt är: kläckningsfrekvens hos embryon, mediankläckningstid, medianöverlevnad för embryo/yngelstadier och deformationsfrekvens hos utkläckta yngel. Vidare noterades i denna test även avvikande beteende som hyperaktivitet eller orörlighet hos utkläckta yngel. Kläckningsfrekvensen skall understiga 90 % för att det skall anses som en signifikant påverkan. För parametrarna mediankläckningstid och överlevnad skall de 95 % konfidensintervallen skilja sig jämfört med rent vatten för att anges som en signifikant skillnad. Deformationsfrekvensen skall överstiga 10 % för att en säkerställd signifikant skillnad skall anses föreligga.

Bilaga 2 Försöksprotokoll

Phaeodactylum tricornutum

Algtest (marin alg *Phaeodactylum tricornutum*)

Gryaab

Utgående vatten (Ryaverket) IVL B477

Teststart 2016-04-25

Table 1. Results		OD			ALGALTOX			Slut pH
Concentration	Time	Replicate			Mean	Std. dev.	CV%	
		1	2	3				
Control	t0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	#DIV/0!	9.8
	t24	0.034	0.037	0.044	0.038	0.005	13.39%	
	t48	0.194	0.211	0.200	0.202	0.009	4.28%	
	t72	0.640	0.728	0.644	0.671	0.050	7.41%	
6.25	t0	0.003	0.002	0.000	0.002	0.002	91.65%	10.4
	t24	0.053	0.046	0.058	0.052	0.006	11.52%	
	t48	0.267	0.276	0.280	0.274	0.007	2.43%	
	t72	1.043	0.922	0.967	0.977	0.061	6.26%	
12.5	t0	0.007	0.018	0.009	0.011	0.006	51.70%	10.4
	t24	0.058	0.084	0.060	0.067	0.014	21.49%	
	t48	0.299	0.310	0.302	0.304	0.006	1.87%	
	t72	0.961	1.034	0.983	0.993	0.037	3.77%	
25.0	t0	0.017	0.018	0.024	0.020	0.004	19.25%	10.4
	t24	0.074	0.064	0.127	0.088	0.034	38.33%	
	t48	0.305	0.301	0.380	0.329	0.045	13.54%	
	t72	1.006	1.032	1.120	1.053	0.060	5.68%	
50.0	t0	0.053	0.058	0.046	0.052	0.006	11.52%	10.4
	t24	0.101	0.108	0.094	0.101	0.007	6.93%	
	t48	0.350	0.324	0.341	0.338	0.013	3.90%	
	t72	1.098	1.106	1.155	1.120	0.031	2.76%	
100	t0	0.076	0.085	0.083	0.081	0.005	5.81%	10.3
	t24	0.115	0.125	0.120	0.120	0.005	4.17%	
	t48	0.351	0.332	0.334	0.339	0.010	3.08%	
	t72	1.131	1.153	1.108	1.131	0.023	1.99%	



Nitocra spinipes

IVL B477 Utgående vatten Ryaverken Gryaab						Testvattnet uppsaltat till ca 5 promille							
Nitocra spinipes LDR Start 2016-05-11 slut 2016-05-19						Spådvatten: Östersjövatten ca 5 promille							
Kontroll						2.6%							
Copepodit	Nauplier	Totalt	Dag 0	mr	LDR	Copepodit	Nauplier	Totalt	Dag 0	mr	LDR		
A1	4	2	6	10	40	67	A1	5	5	10	12	17	50
A2	4	6	10	10	0	40	A2	5	5	10	11	9	50
A3	5	5	10	11	9	50	A3	3	6	9	11	18	33
A4	5	2	7	11	36	71	A4	2	6	8	9	11	25
C1	2	5	7	10	30	29	C1	3	6	9	11	18	33
C2	2	7	9	10	10	22	C2	2	6	8	9	11	25
C3	4	6	10	10	0	40	C3	2	6	8	10	20	25
C4	1	6	7	10	30	14	C4	0	7	7	11	36	0
Summa	27	39	66	82	155		Summa	22	47	69	84	141	
Medel					19	42	Medel					18	30
Stdev					16	20	Stdev					8.6	16
6.4%						16%							
Copepodit	Nauplier	Totalt	Dag 0	mr	LDR	Copepodit	Nauplier	Totalt	Dag 0	mr	LDR		
A1	5	2	7	10	30	71	A1	6	3	9	10	10	67
A2	0	8	8	10	20	0	A2	4	5	9	10	10	44
A3	0	8	8	10	20	0	A3	7	5	12	10	-20	58
A4	1	8	9	11	18	11	A4	6	4	10	13	23	60
C1	1	7	8	11	27	13	C1	8	2	10	10	0	80
C2	3	6	9	10	10	33	C2	6	3	9	11	18	67
C3	1	8	9	10	10	11	C3	7	4	11	11	0	64
C4	7	4	11	11	0	64	C4	3	3	6	10	40	50
Summa	18	51	69	83	135		Summa	47	29	76	85	81	
Medel					17	25	Medel					10	61
Stdev					9.9	28	Stdev					18	11
40%						80%							
Copepodit	Nauplier	Totalt	Dag 0	mr	LDR	Copepodit	Nauplier	Totalt	Dag 0	mr	LDR		
A1	6	3	9	11	18	67	A1	4	4	8	10	20	50
A2	7	2	9	9	0	78	A2	7	1	8	9	11	88
A3	10	2	12	12	0	83	A3	8	1	9	9	0	89
A4	8	1	9	10	10	89	A4	7	1	8	9	11	88
C1	7	2	9	10	10	78	C1	6	1	7	9	22	86
C2	4	4	8	9	11	50	C2	12	0	12	12	0	100
C3	5	3	8	10	20	63	C3	7	3	10	10	0	70
C4	6	1	7	10	30	86	C4	8	2	10	11	9	80
Summa	53	5	71	81	99		Summa	59	13	72	79	74	
Medel					12	74	Medel					9.2	81
Stdev					10	13	Stdev					8.8	15
100%													
Copepodit	Nauplier	Totalt	Dag 0	mr	LDR								
A1	2	8	10	10	0	20							
A2	4	3	7	9	22	57							
A3	4	4	8	10	20	50							
A4	5	4	9	10	10	56							
C1	6	5	11	12	8.3	55							
C2	9	1	10	11	9.1	90							
C3	4	3	7	8	13	57							
C4	8	1	9	10	10	89							
Summa	42	29	71	80	92								
Medel					12	59							
Stdev					7.0	22							

Danio rerio

I tabellen nedan anges kläckningsfrekvens för embryo, median kläckningstid samt median överlevnad för embryo/ungelstadiet och om kläckta yngel uppvisat deformationer.

Fullständiga resultat från embryo/yngeltest med sebrafisk med 95 % konfidensintervall inom parantes.

Provade konc.	Initial (24h) dödlighet	Kläcknings frekvens	Mediantid		Deforma- tioner
			Kläckning	Överlevnad	
Vol%	Antal av totala antalet	%	Dygn (95 % konfidensintervall)	Dygn (95 % konfidensintervall)	%
100a	5/30	100	3,6 (-)*	16,3 (16,6-15,9)	10
100b	5/30	100	3,8 (-)*	15,8 (15,6-15,7)	10
90a	4/30	100	4,0 (-)*	15,6 (15,9-15,7)	10
90b	4/30	100	4,0 (-)*	16,2 (16,6-15,8)	10
82a	2/30	100	4,2 (-)*	15,0 (15,1-14,9)	10
82b	5/30	100	4,0 (-)*	14,8 (14,9-14,6)	5
75a	1/30	100	4,2 (-)*	16,3 (16,6-15,9)	5
75b	3/30	100	4,2 (-)*	16,4 (16,5-16,3)	10
70a	4/30	100	3,8 (-)*	15,7 (15,9-15,6)	5
70b	4/30	100	4,2 (-)*	15,4 (15,7-15,2)	5
66a	4/30	100	3,7 (-)*	15,2 (15,3-15,1)	5
66b	1/30	100	3,8 (-)*	14,8 (14,9-14,6)	5
63a	2/30	100	3,4 (-)*	15,7(-)*	0
63b	5/30	100	3,4 (-)*	15,7(-)*	0
0a	6/30	100	3,8 (-)*	15,8 (16,2-15,4)	0
0b	4/30	100	3,7 (-)*	16,5 (17,3-15,9)	0

* otillräcklig partiell kläckning/överlevnad för beräkning av konfidensintervall

Tiden för kläckning påverkades ej av det undersökta avloppsvattnet d.v.s. effektnivån var > 100 vol%. Överlevnadstiden påverkades ej vid någon undersökt koncentration, vilket innebär att både LOEC (Lowest observed effect concentration) och NOEC (No observed effect concentration) är > 100 vol%.

Inga signifikant förhöjda frekvenser av deformerade yngel registrerades. Signifikansgränsen uppnås när 10 % av ynglen är visuellt deformerade och den gränsen tangeras för koncentrationerna 100, 90, 82 och 75 vol/vol%.



Bilaga 3 Analysprotokoll



ALcontrol AB

Box 1083, 581 10 Linköping · Tel: 013-25 49 00 · Fax: 013-12 17 28
ORG.NR 556152-0916 STYRELSENS SÄTE: LINKÖPING



1006
ISO/IEC 17025



RAPPORT

Sida 1 (1)

utfärdad av ackrediterat laboratorium

REPORT issued by an Accredited Laboratory

Rapport Nr 16115412

Uppdragsgivare

Gryaab AB
LaboratorietBox 8984
402 74 GÖTEBORG

Avser

Avloppsvatten

Rubrik 1 : Avloppsvatten
Rubrik 2 : Utgående
Rubrik 3 : Veckoprov

Information om provet och provtagningen

Provtagningsdatum	: 2016-04-11	Ankomstdatum	: 2016-04-11
Provtagningstidpunkt	: -	Ankomsttidpunkt	: 2200
Temperatur vid provtagning	: -	Temperatur vid ankomst	: 10 °C
Provets märkning	: Utg vatten		
Provtagare	: Anette Johansson		

Analysresultat

Metodbeteckning	Analys/Undersökning av	Resultat	Mätosäkerhet	Enhet
NEN EN ISO 9562 mod.	A O X (1)	0.04	± 0.01	mg/l
SS-EN ISO 9377-2, mod	Oljeindex i vatten	0.2	± 0.05	mg/l
GC (*)	Ext.gaskrom.organiskt mtrl (2)	< 100		µg/l

(*) :Metod ej ackrediterad av SWEDAC

(1) Resultat levererat av ALcontrol B.V.NL. RvA acknr L028

(2) Resultat levererat av ALS Scandinavia Täby acknr 2030

Angiven mätosäkerhet är beräknad med täckningsfaktor $k = 2$. Mätosäkerheten för ackrediterade mikrobiologiska analyser kan erhållas från laboratoriet efter begäran.

Linköping 2016-04-21

Rapporten har granskats och godkänts av

Frida Björklund
Granskningsansvarig

Kontrollnr 8786 3181 8165 4452

Kopia sänds till

jan.mattsson@gryaab.se



ALcontrol AB

Box 1083, 581 10 Linköping · Tel: 013-25 49 00 · Fax: 013-12 17 28
ORG.NR 556152-0916 STYRELSENS SÄTE: LINKÖPING

Rapport Nr 16132627

Uppdragsgivare

IVL SVENSKA MILJÖINSTITUTET AB

Box 21060

100 31 STOCKHOLM

Avser

Projekt**Avloppsvatten**

Projekt : Se provets märkning
Konsult/ProjNr : Ann-Sofie Allard
Provtyp : Avloppsvatten

Information om provet och provtagningen

Fakturareferens	: Ann-Sofie Allard	Ankomstdatum	: 2016-04-18
Provtagningsdatum	: 2016-ve-14	Ankomsttidpunkt	: 2150
Provtagningsstidpunkt	: -	Temperatur vid ankomst	: -1 °C
Temperatur vid provtagning	: -		
Provets märkning	: Gryaab v 14 Nit		
Provtagare	: -		

Analysresultat

Metodbeteckning	Analys/Undersökning av	Resultat	Mätosäkerhet	Enhet
EN ISO 9509:2006	Nitrifikationshämn. 20ml/l (1)	< 10	± 0.80	%
EN ISO 9509:2006	Nitrifikationshämn. 100ml/l (1)	< 10	± 0.80	%
EN ISO 9509:2006	Nitrifikationshämn. 200ml/l (1)	< 10	± 0.80	%
EN ISO 9509:2006	Nitrifikationshämn. 400ml/l (1)	< 10	± 0.80	%

(1) Resultat levererat av Höjvang Miljölaboratorium A/S

Angiven mätosäkerhet är beräknad med täckningsfaktor $k = 2$. Mätosäkerheten för ackrediterade mikrobiologiska analyser kan erhållas från laboratoriet efter begäran.

Kommentar

Provet har förvarats fryst hos kund.

Linköping 2016-05-06

Rapporten har granskats och godkänts av

Ingrid Södersten
Granskningsansvarig

Kontrollnr 7288 3282 1663 7237

**ALcontrol AB**

Box 1083, 581 10 Linköping · Tel: 013-25 49 00 · Fax: 013-12 17 28
ORG.NR 556152-0916 STYRELSENS SÄTE: LINKÖPING

Rapport Nr 16132628*Uppdragsgivare*

IVL SVENSKA MILJÖINSTITUTET AB

Box 21060

100 31 STOCKHOLM

*Avser***Projekt** *Avloppsvatten*

Projekt : Se provets märkning
Konsult/ProjNr : Ann-Sofie Allard
Provtyp : Avloppsvatten

Information om provet och provtagningen

Fakturareferens	: Ann-Sofie Allard	Ankomstdatum	: 2016-04-18
Provtagningsdatum	: 2016-ve-14	Ankomsttidpunkt	: 2150
Provtagningsstidpunkt	: -	Temperatur vid ankomst	: 7 °C
Temperatur vid provtagning	: -		
Provets märkning	: Gryaab v 14 Li		
Provtagare	: -		

Analysresultat

<i>Metodbeteckning</i>	<i>Analys/Undersökning av</i>	<i>Resultat</i>	<i>Mätosäkerhet</i>	<i>Enhet</i>
ISO 17294, syrauppslutet	Litium, Li	< 5.0		µg/l

Analys av metaller: provet är uppslutet med HNO₃ (mikrovågsugn) SS 028150-2.

Angiven mätosäkerhet är beräknad med täckningsfaktor k = 2. Mätosäkerheten för ackrediterade mikrobiologiska analyser kan erhållas från laboratoriet efter begäran.

Linköping 2016-04-22

Rapporten har granskats och godkänts av

Mats Lindgren
Laboratorieförstare

Kontrollnr 7181 3283 1663 7532



Göteborgs Stad

Kretslopp och vatten

Box 123, 424 23 Angered
Tel +46 31 3687056 Fax +46 31 3687060
lab@kretsloppochvatten.goteborg.se
Lackarebäckes vattenverk Laboratorium
Besöksadress: Bäckravinsgatan 5, Mölndal



PROVNINGSRAPPORT

utfärdad av ackrediterat provningslaboratorium
TEST REPORT issued by an Accredited Testing Laboratory

Provnummer: **S1600064-01**
Utfärdad: **2016-04-22**

Gryaab AB

Box 8984
402 74 GÖTEBORG

Spillvatten

Veckoprov
160404-11

Ryaverket utgående

Provtagningsdatum-tid: Provtagare:	20160411 MK	<u>Mätosäkerhet</u>	<u>Metod</u>
ANKOMSTNOTERINGAR	se nedan		
ANKOMSTTID kl	09.35		
* Provtagningsstemperatur °C	-----		
* Ankomsttemperatur °C	<10		
COD:Cr mg/l	38	± 21 %	Dr Lang LCK 114
BOD7 spädning (ATU) mg/l	9	± 19 %	SS-EN 1899-1 utg1
Ammoniumkväve mg/l	5.7	± 25 %	M/ SS-EN ISO 11732 utg2
Kväve totalt mg/l	7.8	± 19 %	SS-EN ISO 11905-1:1997
Fosfor totalt mg/l	0.25	± 20 %	SS-EN ISO 6878:2005 utg1
Aluminium ICP-MS uppsl mg/l	0.19	± 16 %	M/ EPA 3015A&200.8 rev5.4
Bly ICP-MS uppsl µg/l	0.11	± 22 %	M/ EPA 3015A&200.8 rev5.4
Kadmium ICP-MS uppsl µg/l	<0.10		M/ EPA 3015A&200.8 rev5.4
Koppar ICP-MS uppsl µg/l	5.0	± 22 %	M/ EPA 3015A&200.8 rev5.4
Krom ICP-MS uppsl µg/l	<0.5		M/ EPA 3015A&200.8 rev5.4
Nickel ICP-MS uppsl µg/l	2.0	± 22 %	M/ EPA 3015A&200.8 rev5.4
Zink ICP-MS uppsl µg/l	13	± 22 %	M/ EPA 3015A&200.8 rev5.4
Kvicksilver ICP-MS uppsl µg/l	<0.10		M/ EPA 3015A&200.8 rev5.4
BEDÖMNING	EJ BEDÖMD		

Prov för analys av fosfor- och kväveföreningar samt BOD/COD ankom fryst. Prov för analys av metaller ankom surgjort.

ok/
mut 160426

Kopia till:

Vivi Månsson

Vivi Månsson
+46 31 3687054

Ansvarig(a) bedömare

Den ackrediterade verksamheten vid laboratoriet uppfyller kraven i SS-EN ISO/IEC 17025 (2005). Denna rapport får endast återges i sin helhet, om inte utfärdande laboratorium i förväg skriftligen godkänt annat. Mätosäkerhet i analysresultat anges (beräknad enligt GUM, ISO, Geneva, Switzerland 1993) med täckningsfaktor=2, vilket ger en konfidensnivå på ungefär 95%. Bedömningsgrunder, om ej annat anges: Badvatten=fd SNFS 1996:6, Dricksvatten=SLVFS 2001:30 (varvid distribuerat dricksvatten bedöms mot gränsvärden för dricksvatten hos användaren). Vid bedömning av Escherichia coli mot SLVFS 2001:30 tillämpas modifiering enligt vägledning fastställd 2014-12-19. Om ej annat anges gäller dels att provet ankom laboratoriet provtagningsdagen, dels att mikrobiologiska analyser ansattes ankomstdagen. Analysresultat och bedömning avser endast analyserat prov.

Analys: * = Icke ackrediterad Resultat: < = Mindre än Metod: A = Alelyckan, E = Extern, M = Modifierad



ALcontrol AB

Box 1083, 581 10 Linköping · Tel: 013-25 49 00 · Fax: 013-12 17 28
ORG.NR 556152-0916 STYRELSENS SÄTE: LINKÖPING



1006
ISO/IEC 17025



RAPPORT

Sida 1 (1)

utfärdad av ackrediterat laboratorium

REPORT issued by an Accredited Laboratory

Rapport Nr 16084279

Uppdragsgivare

Gryaab AB
LaboratorietBox 8984
402 74 GÖTEBORG

Avser

Avloppsvatten

Rubrik 1 : Avloppsvatten
Rubrik 2 : Utgående
Rubrik 3 : Veckoprov

Information om provet och provtagningen

Provtagningsdatum	: 2016-04-11	Ankomstdatum	: 2016-04-11
Provtagningsstidpunkt	: -	Ankomsttidpunkt	: 2200
Temperatur vid provtagning	: -	Temperatur vid ankomst	: 3 °C
Provets märkning	: 160404-11		
Provtagare	: Monica Karlsson		
Fakturareferens	:		
Projektkod	: Ref AJO000		

Analysresultat

Metodbeteckning	Analys/Undersökning av	Resultat	Mätosäkerhet	Enhet
SS-EN 1484 utg 1	TOC	12	± 1.8	mg/l

Angiven mätosäkerhet är beräknad med täckningsfaktor $k = 2$. Mätosäkerheten för ackrediterade mikrobiologiska analyser kan erhållas från laboratoriet efter begäran.

Kommentar

Denna rapport ersätter tidigare utsänd med samma rapportnummer. Ändring av "Information om provet och provtagningen".

al/must 160414

Linköping 2016-04-14

Rapporten har granskats och godkänts av

Kopia sänds till

jan.mattsson@gryaab.se

Kathrin Haider
Granskningsansvarig

Kontrollnr 2081 6734 9214 5973



**Göteborgs
Stad**

Kretslopp och vatten

Box 123, 424 23 Angered
Tel +46 31 3687056 Fax +46 31 3687060
lab@kretsloppochvatten.goteborg.se
Lackarebäcks vattenverk Laboratorium
Besöksadress: Bäckravinsgatan 5, Mölndal



Akred. nr. 0045
Provning
ISO/IEC 17025

PROVNINGSRAPPORT

utfärdad av ackrediterat provningslaboratorium
TEST REPORT issued by an Accredited Testing Laboratory

Provnummer: **S1600065-00**
Utfärdad: **2016-04-22**

Gryaab AB

Box 8984
402 74 GÖTEBORG

Spillvatten

1-dygnsprov 20160410-11	Ryaverket utgående
----------------------------	--------------------

Provtagningsdatum-tid: Provtagare:	20160411 AJ		<u>Mätosäkerhet</u>	<u>Metod</u>
ANKOMSTNOTERINGAR		inga		
ANKOMSTTID	kl	09.35		
* Provtagningsstemperatur	°C	-----		
* Ankomsttemperatur	°C	<10		
BOD7 spädning (ATU)	mg/l	7	± 19 %	SS-EN 1899-1 utg1
BEDÖMNING		EJ BEDÖMD		

Kopia till:

Vivi Månsson

Vivi Månsson
+46 31 3687054

Ansvarig(a) bedömare

Den ackrediterade verksamheten vid laboratoriet uppfyller kraven i SS-EN ISO/IEC 17025 (2005). Denna rapport får endast återges i sin helhet, om inte utfärdande laboratorium i förväg skriftligen godkänt annat. Mätosäkerhet i analysresultat anges (beräknad enligt GUM, ISO, Geneva, Switzerland 1993) med täckningsfaktor=2, vilket ger en konfidensnivå på ungefär 95%. Bedömningsgrunder, om ej annat anges: Badvatten=fd SNFS 1996:6, Dricksvatten=SLVFS 2001:30 (varvid distribuerat dricksvatten bedöms mot gränsvärden för dricksvatten hos användaren). Vid bedömning av Escherichia coli mot SLVFS 2001:30 tillämpas modifiering enligt vägledning fastställd 2014-12-19. Om ej annat anges gäller dels att provet ankom laboratoriet provtagningsdagen, dels att mikrobiologiska analyser ansattes ankomstdagen. Analysresultat och bedömning avser endast analyserat prov.
Analys: * = Icke ackrediterad Resultat: < = Mindre än Metod: A = Aleflyckan, E = Extern, M = Modifierad

Rapport

L1609506

Sida 1 (2)

101R3NMASRC



Ankomstdatum 2016-04-14
Utfärdad 2016-04-18

GRYAAB
Anette Johansson

Box 8984
402 74 Göteborg
Sweden

Projekt AJO000

Analys: V3BBAS

Er beteckning	Ink vatten 3DP 160404-07				
Provtagare	Jonas Andersson				
Labnummer	U11190180				
Parameter	Resultat	Enhet	Metod	Utf	Sign
Ag*	<0.2	µg/l	1	S	SA

Er beteckning	Ink vatten 4DP 160407-11				
Provtagare	Jonas Andersson				
Labnummer	U11190181				
Parameter	Resultat	Enhet	Metod	Utf	Sign
Ag*	<0.2	µg/l	1	S	SA

Er beteckning	Utg vatten VP 160404-11				
Provtagare	Jonas Andersson				
Labnummer	U11190182				
Parameter	Resultat	Enhet	Metod	Utf	Sign
Ag*	<0.2	µg/l	1	S	SA

ae /
mux 160426

Rapport

L1609507

Sida 1 (2)

107LVLK8VKL



Ankomstdatum 2016-04-14
Utfärdad 2016-04-20

GRYAAB
Anette Johansson

Box 8984
402 74 Göteborg
Sweden

Projekt AJO000

Analys: V3ABAS

Er beteckning	Ink vatten 3DP 160404-07				
Provtagare	Jonas Andersson				
Labnummer	U11190183				
Parameter	Resultat	Enhet	Metod	Utf	Sign
Filtrerad med 0,45µm före metallanalys*	Ja		1	I	ASAP
Ag*	<0.2	µg/l	1	S	SA

Er beteckning	Ink vatten 4DP 160407-11				
Provtagare	Jonas Andersson				
Labnummer	U11190184				
Parameter	Resultat	Enhet	Metod	Utf	Sign
Filtrerad med 0,45µm före metallanalys*	Ja		1	I	ASAP
Ag*	<0.2	µg/l	1	S	SA

Er beteckning	Utg vatten VP 160404-11				
Provtagare	Jonas Andersson				
Labnummer	U11190185				
Parameter	Resultat	Enhet	Metod	Utf	Sign
Filtrerad med 0,45µm före metallanalys*	Ja		1	I	ASAP
Ag*	<0.2	µg/l	1	S	SA

