



EXAMENSARBETE

Hösten 2012

Sektionen för Lärande och Miljö
Biomedicinsk laboratorievetenskap

Bestämning av organisk halt i avloppsvatten med Total Organic Carbon (TOC)-analys

Författare

Ahmad Shebel

Handledare

Britt-Marie Svensson och Peter Dahlblom

Examinator

Ann-Sofi Rehnstam-Holm

Populärvetenskaplig sammanfattning

Kommunalt avloppsvatten innehåller stora mängder föroreningar bland annat organiskt material som påverkar organismerna i naturen. Reningsverken runtom i Sverige arbetar ständigt för att minimera utsläppen av föroreningar som kan orsaka global miljöpåverkan. Det är viktigt att kontinuerligt analysera vattnets kvalitet för att kontrollera reningsverkets funktion. Enligt Statens naturvårdsverks författningssamling finns gränsvärden för utsläpp av organiskt material. Avloppsvatten från hushåll i Kristianstads kommun och ett flertal mindre samhällen inom kommunen behandlas i Centrala reningsverket (CRV) i Kristianstad. Det ackrediterade laboratoriet vid CRV i Kristianstad analyserar ett stort antal vattenprover både från det centrala reningsverket och från de mindre reningsverken. Identifieringen av organiska föroreningar i avloppsvatten är viktig för kontroll av reningsverkens drift och utvärdering av dess prestanda. CRV använder sig idag parameter Chemical Oxygen Demand (COD) för identifieringen av organiskt material. Från COD-analysen uppkommer farligt avfall som innehåller kvicksilver varför analysmetoden enligt EU-direktiv ska fasas ut. TOC-analysen är en annan analysmetod vilket föreslås som ersättningsmetod.

Syftet med projektet är att presentera omräkningsfaktorer mellan de två metoderna för omvandlingar mellan COD- och TOC- analyser. I en andra del av projektet ska användarrutiner för kalibrering av TOC-instrumenten vid CRV skapas. Som en tredje del i projektet ska nuvarande kontrollkort för TOC-analyser utvärderas och redigeras för att säkerställa den använda metodiken.

Ett stort antal mätdata, erhållna från tidigare utförda analyser vid CRV, utgör grunden för beräkningarna. Resultaten visar en spridning av omräkningsfaktorerna för olika inkommande avloppsvatten medan variationen är mindre för utgående avloppsvatten. För inkommande vatten gjordes tre grupperingar av reningsverk och omräkningsfaktorn mellan COD/TOC bestämdes till 3,3, 3,8 respektive 4,2. För utgående vatten gjordes två grupperingar och omräkningsfaktorn bestämdes till 3,0 respektive 3,6. För att understryka reningsverkets resultat vid rapporteringen till olika myndigheter har ett nytt kontrollkort för TOC-analysen tagits fram. Det är viktigt att fånga upp alla variationer inom hela mätområdet för att upptäcka eventuellt avvikande avläsning från mätinstrumentet.

Sammanfattning

Kommunalt avloppsvatten innehåller stora mängder föroreningar bland annat organiskt material som påverkar organismerna i naturen. Reningsverken runtom i Sverige arbetar ständigt för att minimera utsläppen av föroreningar. Det är viktigt att kontinuerligt analysera vattnets kvalitet för att kontrollera reningsverkets funktion. Total Organic Carbon (TOC) och Chemical Oxygen Demand (COD) är två analysmetoder som används för att mäta organisk halt i avloppsvatten. Från COD-analysen uppkommer farligt avfall som innehåller kvicksilver varför analysmetoden enligt EU-direktiv ska fasas ut. TOC-analysen föreslås som ersättningsmetod. Syftet med rapporten är att presentera omräkningsfaktorer mellan de två metoderna. Ett stort antal mätdata, erhållna från tidigare utförda analyser vid Centrala reningsverket i Kristianstad, utgör grunden för beräkningarna. Resultaten visar en spridning av omräkningsfaktorerna för olika inkommande avloppsvatten medan variationen är mindre för utgående avloppsvatten. För inkommande vatten gjordes tre grupperingar av reningsverk och omräkningsfaktorn mellan COD/TOC bestämdes till 3,3, 3,8 respektive 4,2. För utgående vatten gjordes två grupperingar och omräkningsfaktorn bestämdes till 3,0 respektive 3,6. För att understryka reningsverkets resultat vid rapporteringen till olika myndigheter har ett nytt kontrollkort för TOC-analysen tagits fram.

Abstract

Municipal wastewater contains large amounts of contaminants including organic matter that affects organisms in nature. The wastewater treatment plants in Sweden are constantly working to minimize the emission of pollutants. It is therefore necessary to perform continuous analysis of the water quality to control the plant's operation. Total Organic Carbon (TOC) and Chemical Oxygen Demand (COD) are two methods used to determine the organic content in wastewater. However the COD-method produces dangerous mercury-containing waste products, and for that reason, the EU has decided to phase it out. TOC-analysis is suggested as replacement method. This report aims to present the conversion factors between the two methods. A large number of data obtained from previous analyzes performed at the Central Wastewater Treatment plant in Kristianstad, provides the basis for the calculations. The results indicated a spreading of the conversion factors for the different incoming wastewater samples, while for outgoing water the variation is smaller. For incoming water were three groupings of plants and the conversion factor between COD/TOC was determined to be 3.3, 3.8 and 4.2, respectively. For outgoing water, two groups were constructed, and the conversion factor was determined to be 3.0 and 3.6, respectively. To emphasize the plant's performance in reporting to different authorities, further efforts have led to the establishment of a new control card for the TOC-method.

Innehållsförteckning

1	INTRODUKTION	1
1.1	CENTRALA RENINGSVERKET (CRV) I KRISTIANSTAD	1
1.2	ANALYSMETODER FÖR ORGANISKA FÖRORENINGAR	2
1.3	KALIBRERING AV TOC INSTRUMENT	3
1.4	KONTROLLKORT	4
1.5	SYFTE	4
2	METOD OCH MATERIAL	4
2.2.	KALIBRERING	4
2.2.	FAKTOR COD/TOC	5
2.3.	KONTROLLKORT	5
3.	RESULTAT	5
3.1.	KALIBRERING AV INSTRUMENT FÖR TOC-ANALYS	5
3.2.	FAKTOR COD/TOC	6
3.3.	KONTROLLKORT	9
4.	DISKUSSION	9
5.	REFERENSLISTA	11
	BILAGA 1. RUTINER FÖR KALIBRERING AV MÄTINSTRUMENT FÖR TOC-ANALYSER	13
	BILAGA 2. KONTROLLKORT	19

1 Introduktion

Kommunalt avloppsvatten innehåller ämnen som uppkommer i samhället från hushåll, industrier och andra offentliga inrättningar. Det innehåller bland annat näringsämnen och organiskt material. Dessa kan orsaka övergödning och syrebrist i sjöar och vattendrag men också sjukdomar hos levande organismer. Dessa ämnen kan orsaka allvarliga föroreningar, smitta och global miljöpåverkan när de förekommer i stora mängder (Ouyang Y 2002). Exempel på sådant är förekomst av organiska ämnen som har förmågan att spridas i naturen och lagras i levande organismers vävnad. Dessa ämnen kan vara lipofila vilket gör att de med lätthet kan inkorporeras i växt- och djurvävnad. Detta gör att en del organiska föroreningar klassas som långlivade (Naturvårdsverket 2012). Utsläpp från svenska avloppsreningsverk kontrolleras kontinuerligt genom att analysera vattnets innehåll av ett stort antal parametrar. Enligt Statens naturvårdsverks författningssamling finns gränsvärden för utsläpp av organiskt material (Bettina 2013). Det finns olika metoder för att mäta vattnets innehåll av organiska material, bland annat Chemical Oxygen Demand (COD) och Total Organic Carbon (TOC). Från COD-analysen krävs vid analys av avloppsvatten, en tillsats av kvicksilver. I Sverige och inom EU har man infört förbud att använda kvicksilver från och med 31 december 2012. Dispenser har dock givits för COD-analysen på ytterligare ett år och gäller under 2013 Enligt Djokovic¹.

1.1 Centrala reningsverket (CRV) i Kristianstad

Avloppsvatten från hushåll i centralorten och ett flertal mindre samhällen inom kommunen behandlas i Centrala reningsverket (CRV) i Kristianstad. Småorter som Arkelstorp, Bjärlöv, Degeberga, Gärds Köpinge, Linderöd, Maglehem, Rickarum, Tollarp, Villands Vånga och Vittskövle har egna reningsverk. Reningsverken är olika i både storlek och i utformning men de arbetar under ledningen från Centrala reningsverket i Kristianstad. Även stora livsmedelsindustrier i Kristianstad kommun skickar sitt spillvatten till centrala reningsverket medan andra livsmedelsindustriers spillvatten hamnar i närliggande reningsverk. Dessa industrier är Absolut Company i Nöbbelöv och Åhus, Culinar i Fjälkinge, Ingman Glass i Åhus, Procordia Tollarp, Scan och Skånemejerier i Kristianstad.

Reningsprocessen vid centrala reningsverket i Kristianstad. Avloppsvattnet renas mekaniskt, kemiskt och biologiskt. När avloppsvattnet kommer in till reningsverket passerar det två parallella fingaller där grövre föroreningar avskiljs. Därefter förs avloppsvattnet vidare till två

¹ Alma Djokovic, Laboratorium civilingenjör CRV, personlig kontakt december 2012

parallella luftade sandfång där de tyngre partiklarna separeras. Från sandfången leds vattnet till sex parallella försedimenteringsbassänger där slammet avskiljs och pumpas vidare till slamförtjockare för vidare behandling. I bassängerna sker även det biologiska behandlingssteget med hjälp av levande mikroorganismer som fångar upp och bryter ner organiska ämnen. Sedan förs vattnet vidare till eftersedimenteringsbassänger där det tillförs järnklorid som fällningskemikalie. Här bildas geléartade flockar som består av fosfat- och hydroxidfällningar. Dessa flockar sedimenterar och avskiljs genom skrapning. Sista steget innan utsläpp är ett sandfilter. Recipienten för centrala reningsverket i Kristianstad är Hammarsjön, som via Helgeå, har ett utlopp i Östersjön.

1.2 Analysetoder för organiska föroreningar

Det ackrediterade laboratoriet vid CRV i Kristianstad analyserar ett stort antal vattenprover både från det centrala reningsverket och från de mindre reningsverken. Identifieringen av organiska föroreningar i avloppsvatten är viktig för kontroll av reningsverkens drift och utvärdering av dess prestanda. Idag används parametrarna Biological Oxygen Demand (BOD)₇ och Chemical Oxygen Demand (COD) för identifieringen av organiskt material. Dessa analyser är baserade på syreförbrukning.

BOD₇ avser biologisk syreförbrukning och vid bestämningen av BOD₇ sker tillsättning av bakterier och värdet kan erhållas från skillnaden i syrehalten efter 7 dagars inkubering. BOD-analysen är även känslig för joner som förekommer i avloppsvattnet vilket leder till behov av att komplettera med analys av COD (Dubber & Gray, 2010).

COD avser kemisk syreförbrukning och resultatet från analysen erhålls samma dag. Metoden anger vattnets föroreningsinnehåll som kan oxideras med ett kemiskt oxidationsmedel. Mängden förbrukat oxidationsmedel ger ett mått på innehåll av organiska substanser. Syreförbrukande material oxideras med hjälp av kaliumdikromat (K₂Cr₂O₇). Metoden är känslig för störningar från bland annat kloridjoner som förekommer rikligt i avloppsvatten. Störningarna kan minskas, men inte elimineras genom tillsättning av kvicksilversulfat (HgSO₄) som faller ut kloridjoner. Silversulfat (Ag₂SO₄) används som katalysator (Pisarevsky A. M. et al., 2005, Vyrides I et. al., 2009). Kviksilver är en förorening på grund av att kvicksilver inte kan brytas ned utan anrikas i naturen och är ett hot mot människans hälsa och miljön. Utsläpp från industrier är största orsaken till att kvicksilver hamnar i naturen (Kemikalieinspektionen 2011). I Sverige och inom EU har man infört förbud att använda kvicksilver från och med 31 december 2012. Den åtgärden kräver att reningsverken runt om i

landet ska ha en ersättningsmetod för COD-analysen. Reningsverk som ännu inte har hunnit presentera ett alternativ till COD-analysen, är om de har särskilda skäl, berättigade att begära dispens för att behålla den nuvarande COD-analys metoden. Dock är dispensererna tidsbegränsade undantag och inte permanenta lösningar (Kemikalieinspektionen 2004).

Ett tänkbart alternativ till COD_{Cr}-analysen, är att använda sig av Total Organic Carbon (TOC) för bestämningen av organiska föroreningar i avloppsvatten. TOC ger ett mått på mängden kol, i löst och olöst organisk substans, som finns i vattnet (SIS 1997). Metoden ger dock ingen upplysning om vilka organiska föreningar som förekommer. Den anger heller ingen information om det uppmätta kolets oxiderbarhet eller mängd syre som krävs för att bryta ned kolföreningarna. Utöver organiskt kol kan provet innehålla oorganiskt kol som koldioxid och kolsyrans joner. Därför är det viktigt att avlägsna dessa oorganiska föreningar före avläsningen (Visco et al., 2005). Djokovic² förklarar att reningsverken har skyldighet att redovisa resultaten från TOC som COD-värde till Naturvårdsverket. Därför behövs det en omräkningsfaktor för COD/TOC-förhållandet för att kunna redovisa det organiska innehållet som COD-värde. Varje vatten har sina unika egenskaper, men målet med det fortsatta arbetet är att komma fram till en gemensam omräkningsfaktor för respektive reningsverks COD/TOC faktorer. Det skulle effektivisera analyserna och kräva mindre resurser.

1.3 Kalibrering av TOC instrument

HACH LANGE AB har utarbetat en TOC-metod som bygger på tre analyskit för tre olika koncentrationsområden av TOC i avloppsvatten. För att TOC-metoden skall användas som standardanalys vid ackrediterade laboratorier måste mätinstrumentet kalibreras inför varje ny batch av respektive analyskit. Detta för att analysen skall vara godkänd av den statliga myndigheten för kvalitet och säkerhet, SWEDAC. Analysen sker med mätning av absorptionsen i en spektrofotometer från HACH LANGE, t.ex. Dr Lange XION 500. Till varje prov används det specifika kommersiella kit-ampuller som tillhör en kit-samling med ett gemensamt batchnummer. I de fall proven analyseras med ett kit från en ny batch, ska UV-spektrofotometern kalibreras om för den nya batchen (HACH LANGE 2004, Naturvårdsverket 1994).

² Alma Djokovic, Laboratorium civilingenjör CRV , personlig kontakt december 2012.

1.4 Kontrollkort

Kristianstads reningsverk rapporterar sina resultat från TOC-analysen till Naturvårdsverket. Det gör att Kristianstads reningsverk måste ha en kontrollerad referens för metoden som bekräftar resultaten. För varje analysserie av prover ska varje ackrediterad laboratorium analysera ett kontrollprov med redan känd koncentration. Kontrollkortet är ett kraftfullt och enkelt verktyg för den dagliga kvalitetskontrollen av analysrutinerna. Kontrollkorten har utformats för två olika koncentrationer av TOC, 19,8 mg/l samt 200 mg/l eftersom halten av analys från miljöprover kan variera kraftigt. Dessa två koncentrationer utgör en nedre och övre gräns för vad mätningarna bör ligga mellan (Naturvårdsverket 1994).

1.5 Syfte

Syftet med detta projekt är att användarrutiner för kalibrering av TOC-instrumenten ska tas fram till laboratoriepersonalen vid Centrala reningsverket (CRV) i Kristianstad, för att underlätta och kvalitetssäkra framtida TOC-analyser. Omräkningsfaktor för omvandlingar mellan COD- och TOC- analyser ska fastställas, så att resultaten ska kunna jämföras över tid och presenteras för myndigheter. Som en tredje del i projektet ska nuvarande kontrollkort för TOC-analyser utvärderas och redigeras för att säkerställa den använda metodiken.

2 Metod och material

2.2. Kalibrering

Kalibrering av instrumentet för TOC-analys gjordes med hjälp av HACH LANGE kyvettmetod med tre olika kommersiella kit inom tre olika koncentrationsområden. De kit som användes var LCK 385 (3-30 mg/l), LCK 386 (30-300 mg/l) och LCK 387 (300-3000 mg/l). Kit LCK 385 och LCK 386 består av uppslutningskyvett, membrankoppling och indikatorkyvett. Kit LCK 387 består av spädningsrör, uppslutningskyvett, membrankoppling och indikatorkyvett. För att kalibrera mätinstrumentet med de olika kiten används kemikalier av erkänd analyskvalitet. Dessutom skall sådana kemikalier användas som tillverkaren anger lämpligast för sitt instrument. I Europastandard för TOC-analys skall kaliumväteftalat användas som stamlösning vid kalibreringen (HACH LANGE 2009). Kalibreringen utfördes med dubbelprov.

Provet pipetterades till uppslutningskyvetten, som innehåller reagens, och placerades sedan öppet i skaken, HACH LANGE TOC-X5, med fläkten på i 5 minuter. Med hjälp av skaken och fläkten drivs innehållet av det oorganiska kolet av från provet. Därefter skruvades en koppling med ett gasgenomsläppligt membran på uppslutningskyvetten, och på den andra

sidan av membrankopplingen skruvades en indaktorkyvet. Kyvetten hölls lodrätt med indikatorskyvetten uppåt och placerades i ett uppvärmt värmeblock i 100° C i 2 timmar. Beroende på mängd inströmmande CO₂ vid oxidationsreaktionen färgas indikatorkyvettens lösning med en mer eller mindre mörkgrön färg. Efter 2 timmar ställs kyvettkombinationen ut för att svalna i 30 minuter och sedan avläses indikatorkyvettens absorbans vid våglängden 435 nm, i HACH LANGE spektrofotometer Dr Lange XION 500 (HACH LANGE 2009).

2.2.Faktor COD/TOC

För att kunna övergå från analyser med COD_{Cr}-metoden till TOC-metoden måste varje ackrediterat laboratorium räkna fram en omräkningsfaktor mellan COD och TOC. Det gjordes med hjälp av de analysresultat av COD och TOC som Centrala avloppsreningsverket (CRV) i Kristianstad utfört parallellt på sina prover under 2012. Prover från de andra reningsverken i Kristianstads kommun och från industrier som ligger inom kommunens gränser, har också COD och TOC analyserats parallellt under 2012. Antalet analyser från de olika provplatserna varierar mellan 9 och 48 st.

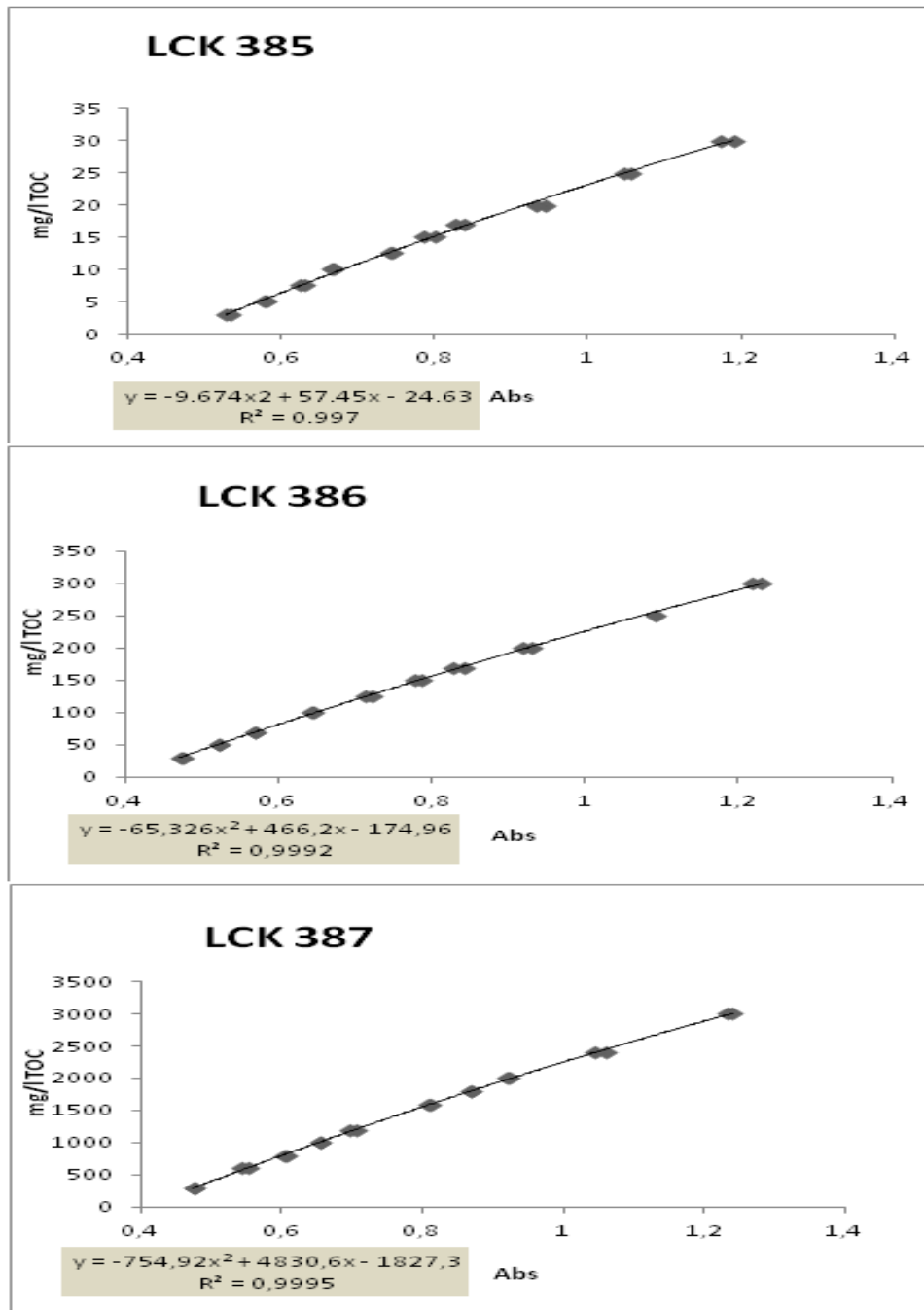
2.3.Kontrollkort

Reningsverkets kontrollkort för TOC-analyser skall utvärderas och redigeras. Till det användes analysresultat från TOC-analyser som utfördes av laboratoriets personal under 2012. Certifierande lösningar som har kända TOC koncentrationerna 19,8 mg/l för ett låg koncentrationsområde och 200 mg/l för ett högt koncentrationsområde används som kontroller. Analysresultatens mätvärden förs in och beräknas i Excel® (Microsoft, CA, USA). Utvärderingen omfattade beräkningen av medelvärde, standardavvikelse, relativt fel, systematisk fel, kontrollgräns och aktionsgräns. Beräkningarnas resultat fördes in i kontrollkortet.

3. Resultat

3.1.Kalibrering av instrument för TOC-analys

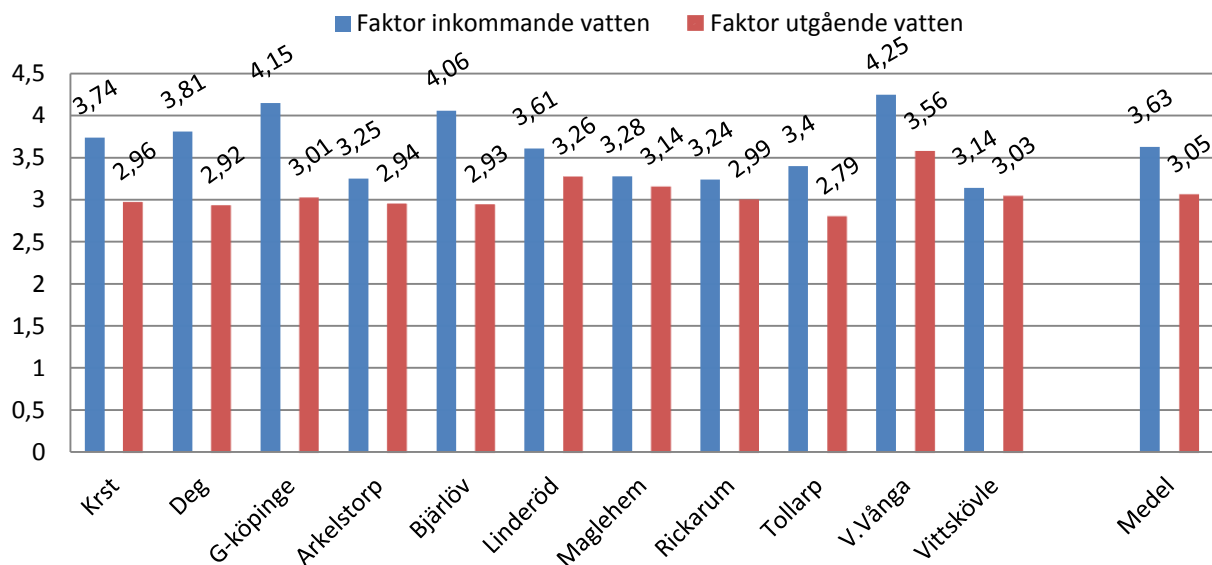
Tre olika kalibreringskurvor upprättades från de tre olika TOC-kitten (LCK 385, LCK 386 och LCK 387), se figur 1. Ekvationen för linjen anges i rutan tillsammans med determinationskoefficienten (R²). Determinationskoefficienterna för respektive analyskit beräknades till 0,997, 0,9992 och 0,9995. De erhållna ekvationerna fördes in i spektrofotometern Dr Lange XION 500, för respektive analyskit.



Figur 1. Kalibreringskurva för TOC-kit LCK 385, LCK 386 och LCK 387. Scatterdiagram över 10 punkter över en koncentrationsserie med inlagd regressionslinje och determinationskoefficient.

3.2.Faktor COD/TOC

Omräkningsfaktorn mellan COD och TOC erhöles från resultat av analyser som Centrala reningsverket i Kristianstad CRV gjort under 2012, se figur 2.



Figur 2. COD/TOC faktor. Faktor för inkommande och utgående vatten för reningsverk i Kristianstads kommun. Ett medelvärde på COD/TOC faktor för respektive reningsverks presenteras för inkommande och utgående vatten.

Resultaten visar att omräkningsfaktorn för inkommande vatten varierar mellan 3,1 och 4,2 och för utgående vatten mellan 2,7 och 3,6. Det beräknade medelvärdet för inkommande och utgående vatten för respektive reningsverk visas i tabell 1 och 2. Detta ger en uppfattning om spridningen mellan de olika reningsverken.

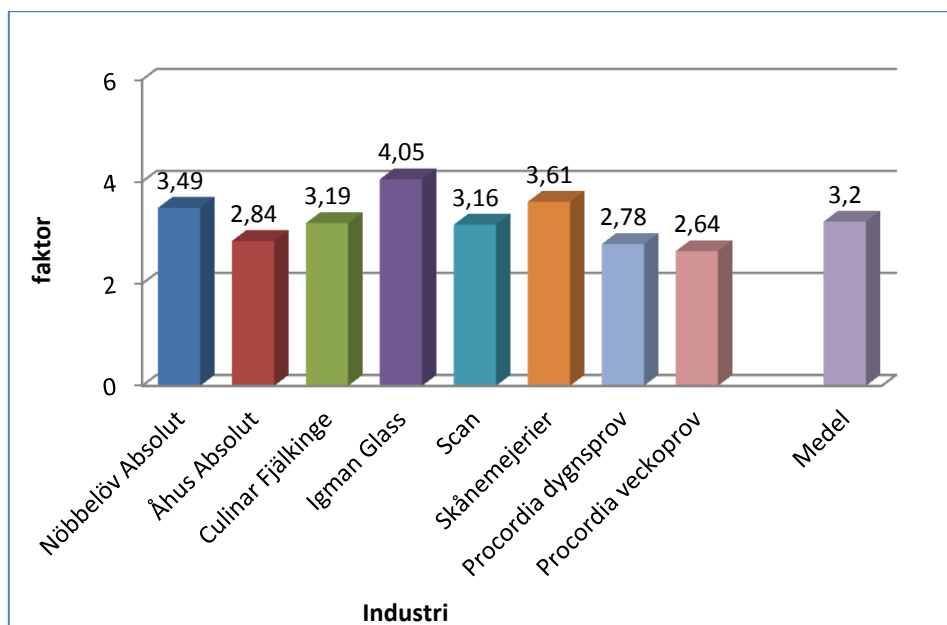
Tabell 1. Beräkningar för en gemensam omräkningsfaktor. Tabell över de olika reningsverkens gemensamma faktor för inkommande vatten beroende på grad av korrelation.

Reningsverk	Inkommande medelfaktor	Gemensam omräkningsfaktor
Krst Deg	3,74 3,81	3,8
Arkelstorp Linderöd Maglehem Rickarum Tollarp Vittskövle	3,25 3,61 3,28 3,24 3,4 3,14	3,3
G-köpinge Bjällöv V.Vånga	4,15 4,06 4,25	4,2

Tabell 2. Beräkningar för en gemensam faktor. Tabell för de olika reningsverkens gemensamma omräkningsfaktor för utgående vatten beroende på grad av korrelation.

Reningsverk	Utgående medelfaktor	Gemensam omräkningsfaktor
Krst	2,96	3,0
Deg	2,92	
G-köpinge	3,01	
Arkelstorp	2,94	
Bjärlöv	2,93	
Linderöd	3,26	
Maglehem	3,14	
Rickarum	2,99	
Tollarp	2,79	
Vittskövle	3,03	
V.Vånga	3,56	3,6

Omräkningsfaktorn COD/TOC för industriellt avloppsvatten anges som medelvärde för respektive industri, se figur 3. Dessa faktorer ligger mellan 2,6 och 4,0 vilket ger ett medelvärde på 3,2.



Figur 3. Faktor för COD/TOC för spillvattenprover från olika industrier. Spillvatten hamnar på närliggande reningsverk.

3.3.Kontrollkort

Mätvärden från TOC analyser som utförts av laboratoriets personal bearbetades för att kunna utvärdera och redigera reningsverkets kontrollkort för TOC-koncentrationerna 19,8 mg/l och 200 mg/l. Utvärderingen omfattar beräkningen av medelvärde, standardavvikelse, relativt fel, systematisk fel, kontrollgräns och aktionsgräns, och presenteras i tabell 3. Det reviderade kontrollkortet är bilagt, se bilaga 2.

Tabell 3. Beräkningar av medelvärde, standardavvikelse (STDV), relativt fel, systematisk fel, kontrollgräns och aktionsgräns för TOC- koncentrationerna 19,8 mg/l (n=132) och 200 mg/l (n=130).

	19,8mg/l	200mg/l
Medel	19,5	199
Antal	132	130
STDV	1,6	3
Relativt fel	8,2	1,4
Systematiska fel	5,1	2,4
Kontrollgräns 2*STDV	3,2	6
Aktionsgräns 3*STDV	4,8	8

4. Diskussion

Målet med arbetet var att med analysresultat från parallella COD- och TOC- analyser som reningsverkets ackrediterade laboratorium har utfört under 2012, presentera omräkningsfaktorer som kan användas vid rapportering till myndigheter. För att TOC-analyser ska vara godkända måste mätinstrumentet kalibreras för varje ny batch av analyskit som ska användas. Tillvägagångssättet för kalibreringen av varje kit kräver en manual för laboratoriets rutinarbete. Manualen bygger på att använda sig av så få antal pipetteringsteg som möjligt för att undvika felkällor. Dessutom skall manualen vara lätt att tolka och de olika kalibreringsmomenten ska kunna utföras av tillgänglig personal på laboratoriet. Eftersom det finns tre olika kit för olika koncentrationsområden, så har separata manualer tagits fram. Manualerna liknar till stor del varandra, men för att undvika misstag på laboratoriet upprättades tre olika manualer, en för varje kit (LCK 385, LCK 386 och LCK 387), se bilaga 1. För kalibreringen av spektrofotometern ger resultaten en andragradsekvation som matas in i spektrofotometern. Ekvationen och utseendet på kurvan överensstämde bra med exempel på resultat enligt HACH LANGE exempelbilaga. Determinationskoefficienterna för respektive analyskit beräknades till 0,997, 0,9992 och 0,9995 och visar på en trovärdig kalibrering

Varje vatten har sina specifika egenskaper vad gäller innehållet och hur mycket tunga föroreningar som följer med. Därför räknades det, för samtliga reningsverk, fram ett medelvärde för både inkommande avloppsvatten respektive utgående vatten, samt för spillvatten från de närliggande industrier vars avloppsvatten leds till närmaste reningsverk. Målet var att komma fram till en gemensam omräkningsfaktor som skulle kunna användas för fler, eller för alla, reningsverk. De olika reningsverkens faktormedelvärde skiljer sig för både inkommande och utgående vatten (figur 1). Det räknades fram även ett medelvärde för omräkningsfaktorn för inkommande vatten och ett medelvärde för omräkningsfaktorn för utgående vatten. Strävan efter att få en så gemensam faktor för så många reningsverk som möjligt är viktigt för reningsverkets laboratorium, då det förenklar och effektiviserar det fortsatta arbetet. Orsaken bakom den stora variationen på medelvärdet på omräkningsfaktor för inkommande vatten för de olika reningsverken beror sannolikt på ortens karaktär och den typ av smutsvatten som hamnar i reningsverken. De reningsverk som erhöll faktorer som låg nära varandra grupperades ihop. Vad gäller inkommande vatten grupperades reningsverken i tre grupper och för utgående vatten bildades två grupperingar, se tabellerna 1 och 2.

Centrala reningsverket i Kristianstad och Degeberga reningsverk uppvisade en näraliggande faktor på inkommande vatten, därför valde man att ha en gemensam faktor på 3,8 för de båda reningsverken. Båda reningsverken är stora och är belastade med stora mängder inkommande vatten från samhället där hushållens avloppsvatten blandas i ledningsrören med industriellt spillvatten från bl.a. Scan och Skånemejerier. Dessa industriers spillvatten innehåller svårnedbrytbart organiskt material. Det medför att reningsprocessen blir svårare och mer resurskrävande. Reningsverken i Arketsorp, Linderöd, Maglehem, Rickarum, Tollarp och Vittskövle uppvisade en ganska likvärdig faktor och därför valde man att utgå från en gemensam faktor på 3,3 för de reningsverken. Tollarps reningsverk är belastade med Procadia spillvatten vars utsläpp till stor del består av glukos som är ett lättnedbrytbart material. Reningsverken i Gärds-Köpinge, Bjärlöv och VillandsVånga hade högre faktorvärde på 4,2 i jämförelse med de andra reningsverken. Detta beror antagligen på lågt vattenflöde i avloppsrören till reningsverken, vilket kan medföra att vattnet står stilla under långa perioder. Resultatet blir att vid varma årstider tillväxer mikroorganismer i ledningarna som kan ge ett falskt högre värde på organiska ämnen i proverna från dessa reningsverk.

För utgående vatten till recipienten är skillnaden så liten att en gemensam omräkningsfaktorfaktor (3,0) är möjlig för många reningsverk och endast VillandsVånga på 3,6 avviker, se tabell 2. Det innebär att reningsverken håller samma kvalitet för utgående

vatten oavsett hur stora föroreningar som finns i inkommande vatten. I en annan studie från ett svenskt kommunalt reningsverk, rekommenderas att använda faktor 3,2 för inkommande och 3,0 för utgående vatten (Hodzic, 2011). Detta kan jämföras med Kristianstads CRV resultat där det rekommenderades en faktor på 3,8 för inkommande och 3,0 för utgående vatten.

Centrala reningsverkets kontrollkort utvärderades och redigerades då det gamla kontrollkortet inte stämde överrens med värden som erhålls under 2012. Därför måste kontrollgränsen och aktionsgränsen revideras, se bilaga 2. För varje analysserie av prover ska varje ackrediterat laboratorium analysera ett kontrollprov med redan känd koncentration. Kontrollkortet är ett kraftfullt och enkelt verktyg för den dagliga kvalitetskontrollen av analysrutinerna. Det är viktigt att fånga upp alla variationer inom hela mätområdet. Detta för att upptäcka eventuellt avvikande avläsning från mätinstrumentet. I de fall avvikande värde erhålls undersöker man spektrofotometerns senaste kalibrering samt att rätt kit använts. För att proverna skall vara godkända för att rapporteras till Naturvårdsverket, ska kontrollprovernas resultat stämma så att resultaten hamnar inom gränsen mellan aktionsgränsen och kontrollgränsen. Varje provserie jämförs, beroende på den erhållna koncentrationen efter avläsningen i spektrofotometern, med certifierande lösningar. Dessa har TOC koncentrationerna 19,8 mg/l för ett låg koncentrationsområde och 200 mg/l för ett högt koncentrationsområde används som kontroller.

5. Referenslista

Bettina, G. (2013). White papers. <http://www.chemeurope.com/en/whitepapers/45544/sum-parameters-on-trail.html> [2013-01-07]

Dubber, D. & Gray, NF. (2010) Replacement of chemical oxygen demand (COD) with total organic carbon (TOC) for monitoring wastewater treatment performance to minimize disposal of toxic analytical waste. *Journal of Environmental Science and Health*, 45(12) ss 1595-1600.

HACH LANGE AB (2004) Produktinformation Laboratorieanalys Kyvett-Test TOC .
DOC 062.59.00405 [2013-05-20]

HACH LANGE AB (2009) Rapporter Laboratorieanalys Summaparameter TOC
DOC 042.59.20033 [2013-05-20]

Kemikalieinspektionen (2011). Kvicksilver. <http://www.kemi.se/Content/In-focus/Mercury/>
[2012-12-19]

- Kemikalieinspektionen (2004), Kvicksilver – utredning om ett generellt nationellt förbud
http://www.kemi.se/Documents/Publikationer/Trycksaker/Rapporter/Rapport2_04.pdf
Best.nr. 360 783. Stockholm. [2012-12-23]
- Naturvårdsverket (2012). Organiska miljögifter
<http://www.naturvardsverket.se/Start/Tillstandet-i-miljon/Miljogifter/Organiska-miljogifter/> [2013-01-09]
- Naturvårdsverket (1994). SNFS 1994:7
http://www.naturvardsverket.se/Documents/foreskrifter/nfs1994/SNFS1994_07k.pdf
[2013-01-09]
- Ouyang, Y. (2002) Simulating dynamic load of naturally occurring TOC from watershed into a river. *Department of Water Resources* 833-832
- Pisarevsky. A. M., I. P. Polozova, and P. M. Hockridge (2005), Chemical Oxygen Demand. Research Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia Virginia Commonwealth University, Richmond, the United States. *Pleiades Publishing, Inc*
- SIS, Swedish Standards Institute (1997), SS-EN 14 84 Vattenundersökning - Riklinjer för bestämning av totalt organiskt kol (TOC) och löst organiskt kol (DOC). SIS Förlag AB, Stockholm
- Visco. G., L. Campanella. and V. Nobili (2005), Organic carbons and TOC in waters: an over-view of the international norm for its measurements. *Microchemical Journal* 185-191
- Vyrides, I. and D.C. Stuckey, (2009), A modified method for the determination of chemical oxygen demand (COD) for samples with high salinity and low organics. *Bioresource Technology* 979–982

Bilaga 1. Rutiner för kalibrering av mätinstrument för TOC-analyser

Rutin för Kalibrering med TOC- LCK 385 (3-30 mg/l)

- Kaliumväteftalat ställs i ugnen i 105 °C under 1 timme för att torkas.
- Lös 2,125 g Kaliumväteftalat med 1000ml dest. vatten för att skapa en stamlösning på 1000 mg/ml. Viktigt att kemikalien löser sig helt.
- Volymer enligt tabellen nedan pipetteras från 1000mg/ml stamlösning till mätkolven och fylls upp till strecket med dest. H_2O

E-kolv	Från stamlösning 1000mg/ml	Till 100 ml:s E-kolv	Koncentration mg/ml
1	0,3 ml	Fylls upp till märket	3 mg/ml
2	0,5 ml	Fylls upp till märket	5 mg/ml
3	0,75 ml	Fylls upp till märket	7,5 mg/ml
4	1 ml	Fylls upp till märket	10 mg/ml
5	1,25 ml	Fylls upp till märket	12,5 mg/ml
6	1,5 ml	Fylls upp till märket	15 mg/ml
7	1,7 ml	Fylls upp till märket	17 mg/ml
8	2,0 ml	Fylls upp till märket	20 mg/ml
9	2,5 ml	Fylls upp till märket	25 mg/ml
10	3,0 ml	Fylls upp till märket	30 mg/ml

- Kit LCK 385 tas ur kylan i god tid för att nå rumstemperatur.
- 20 st uppslutningskyvetter tas fram och öppna locket.
- 2 st uppslutningskyvett placeras till varje mät-kolv. Från mät-kolven pipetteras 2,0 ml till vardera kyvetten.
- Kyvetten placeras sedan utan lock på TOX-X5 skaken med fläkt i 5 minuter för att driva bort oorganiskt kol
- Förbered värmeblocket. 100 °C i 120 minuter
- Plocka fram membrankopplingar till kyvetten.
- Plocka fram indikatorskyvetten (blåfärgkyvetten). Viktigt att blåa kyvetten inte är öppen länge mot luften, eftersom CO_2 från luften kan ge upphov till förhöjda resultat.
- Skruva på membrankopplingar till de blåa kyvetten (Streckkods etiketten måste vändas mot den blåa kyvetten)
- Skruva omedelbart ihop uppslutningskyvetten med indikatorskyvetten.
- Håll kyvett-kombinationen lodrätt med blåa kyvetten överst.
- Flytta över det till värmeblocket med uppslutningskyvetten neråt och blåa kyvetten överst
- Tryck på start.
- I värmeblocket drivs bort organiskt kol genom oxidation till CO_2 som passerar membranerna in till indikatorkyvetten och färgen på den indikatorkyvetten förändras.
- Förbered spektrofotometer och ställ våglängden på 435 nm.
- Efter 120 minuter plockas kyvett-kombinationen ur värmeblocket och ställs ut i 30 minuter i rumstemperatur för att svalna.
- Avläsning sker genom att stoppa kyvett-kombination i spektrofotometern med den indikatorkyvetten neråt. Viktigt att torka av streckkoden och den blåa kyvetten samt skruva åt kyvett-kombinationen ännu en gång innan man stoppar i spektrofotometern.

Rutin för Kalibrering med TOC- LCK 386 (30-300 mg/l)

- Använd den befintliga stamlösning från LCK 385 lösning eller tillverka en ny enligt nedan
- Kaliumväteftalat ställs i ugnen i 105 °C under 1 timme för att torkas.
- Lös 2,125 g Kaliumväteftalat med 1000ml dest. vatten för att skapa en stamlösning på 1000mg/ml. Viktigt att kemikalien löser sig helt
- Volymen enligt tabellen nedan pipetteras från 1000mg/ml stamlösning till mätkolven och fyll upp med till strecket dest. H_2O
enligt tabellen nedan

E-kolv	Från stamlösning 1000mg/ml	Till 100 ml:s E-kolv	Koncentration mg/ml
1	3 ml	Fylls upp till märket	30 mg/ml
2	5 ml	Fylls upp till märket	50 mg/ml
3	7 ml	Fylls upp till märket	70 mg/ml
4	10 ml	Fylls upp till märket	100 mg/ml
5	12,5 ml	Fylls upp till märket	125 mg/ml
6	15 ml	Fylls upp till märket	150 mg/ml
7	17 ml	Fylls upp till märket	170 mg/ml
8	20 ml	Fylls upp till märket	200 mg/ml
9	25 ml	Fylls upp till märket	250 mg/ml
10	30 ml	Fylls upp till märket	300 mg/ml

- Kit LCK 386 tas ur kylan i god tid för att nå rumstemperatur.
- 20 st uppslutningskyvetter tas fram och öppna locket.
- 2 st uppslutningskyvett placeras till varje mät-kolv. Från mät-kolven pipetteras 1,0 ml till vardera kyvetten.
- Kyvetten placeras sedan utan lock på TOX-X5 skaken med fläkt i 5 minuter för att driva bort oorganiskt kol
- Förbered värmeblocket. 100 °C i 120 minuter
- Plocka fram membrankopplingar till kyvetten.
- Plocka fram indikatorskyvetten (blåfärgkyvetten). Viktigt att blåa kyvetten inte är öppen länge mot luften eftersom CO_2 från luften kan ge upphov till förhöjda resultat.
- Skruva på membrankopplingar till de blåa kyvetten (Streckodens etiketten måste vändas mot den blåa kyvetten)
- Skruva omedelbart ihop uppslutningskyvetten med indikatorskyvetten.
- Håll Kyvettkombinationen lodrätt med blåa kyvetten överst.
- Flytta över det till värmeblocket med uppslutningskyvetten neråt och blåa kyvetten överst
- Tryck på start.
- I värmeblocket drivs bort organiskt kol genom oxidation till CO_2 som passerar membranen in till indikatorkyvetten och färgen på den indikatorkyvetten förändras.
- Förbered spektrofotometer och ställ våglängden på 435 nm.
- Efter 120 minuter plockas kyvettkombinationen ur värmeblocket och ställs ut i 30 minuter i rumstemperatur för att svalna.

Avläsning sker genom att stoppa kyvettkombination i spektrofotometern med den indikatorkyvetten neråt. Viktigt att torka av streckkoden och den blåa kyvetten samt skruva åt kyvettkombinationen ännu en gång innan man stoppar i spektrofotometer.

Rutin för Kalibrering med TOC- LCK 387 (300-3000 mg/l)

- Kaliumväteftalat ställs i ugnen i 105 °C under 1 timme för att torkas.
- Lös 8,5 g Kaliumväteftalat med 1000ml dest. vatten för att skapa en stamlösning på 4000mg/ml. Viktigt att Kemikalien löser sig helt
- Volymen enligt tabellen nedan pipetteras från 4000mg/ml stamlösning till mätkolven och fyll upp till strecket med dest. H_2O

E-kolv	Från stamlösning 4000mg/ml	Till 100 ml:s E-kolv	Koncentration mg/ml
1	7,5 ml	Fylls upp till märket	300 mg/ml
2	15 ml	Fylls upp till märket	600 mg/ml
3	20 ml	Fylls upp till märket	800 mg/ml
4	25 ml	Fylls upp till märket	1000 mg/ml
5	30 ml	Fylls upp till märket	1200 mg/ml
6	40 ml	Fylls upp till märket	1600 mg/ml
7	45 ml	Fylls upp till märket	1800 mg/ml
8	50 ml	Fylls upp till märket	2000 mg/ml
9	60 ml	Fylls upp till märket	2400 mg/ml
10	75 ml	Fylls upp till märket	3000 mg/ml

- Kit LCK 387 tas ur kylan i god tid för att nå rumstemperatur.
- 10 st utspädnings kyvetter tas fram och placeras till varje mät-kolv.
- Från varje mät-kolv pipetteras 1,0 ml till respektive utspädnings kyvetten
- 20 st uppslutningskyvetten tas fram och öppna locket.
- 2 st uppslutningskyvett placeras till utspädning kyvett. Från utspädning kyvett pipetteras 1,0 ml till vardera kyvetten.
- Kyvetten placeras sedan utan lock på TOX-X5 skaken med fläkt i 5 minuter för att driva bort oorganiskt kol
- Förbered värmeblocket. 100 °C i 120 minuter
- Plocka fram membrankopplingar till kyvetten.
- Plocka fram indikatorskyvetten (blåfärgkyvetten). Viktigt att blåa kyvetten inte är öppen länge mot luften eftersom CO_2 från uften kan ge upphov till förhöjda resultat.
- Skruva på membrankopplingar till de blåa kyvetten (Strekkodens etiketten måste vändas mot den blåa kyvetten)
- Skruva omedelbart ihop uppslutningskyvetten med indikatorskyvetten.
- Håll Kyvett kombinationen lodrätt med blåa kyvttten överst.
- Flytta över det till värmeblocket med uppslutningskyvetten neråt och blåa kyvetten överst
- Tryck på start.
- I värmeblocket drivs bort organiskt kol genom oxidation till CO_2 som passerar membranen in till indikatorkyvetten och färgen på den indikatorkyvetten förändras.
- Förbered spektrofotometer och ställ våglängden på 435 nm.
- Efter 120 minuter plockas kyvettkombinationen ur värmeblocket och ställs ut i 30 minuter i rumstemperatur för att svalna.
- Avläsning sker genom att stoppa kyvettkombination i spektrofotometern med den indikatorkyvetten neråt. Viktigt att torka av strekkoden och den blåa kyvetten samt skruva åt kyvettkombinationen ännu en gång innan man stoppar i spektrofotometern.

