

Halter av 60 spårelement i klosettvatten för fastställande av klosettvattenkvalitet – förstudie

*Christina Johansson
Sven-Erik Svensson*



Svenskt Vatten Utveckling

Svenskt Vatten Utveckling (SVU) är kommunernas eget FoU-program om kommunal VA-teknik. Programmet finansieras i sin helhet av kommunerna. Programmet lägger tonvikten på tillämpad forskning och utveckling inom det kommunala VA-området. Projekt bedrivs inom hela det VA-tekniska fältet under huvudrubrikerna:

Dricksvatten
Ledningsnät
Avloppsvatten
Management

SVU styrs av en kommitté, som utses av styrelsen för Svenskt Vatten AB. För närvarande har kommittén följande sammansättning:

Agneta Granberg, ordförande
Daniel Hellström, sekreterare
Stefan Johansson
Charlotte Lindstedt
Lena Ludvigsson-Olafsen
Kenneth M. Persson
Lars-Gunnar Reinius
Mats Rostö
Bo Rutberg
Lena Söderberg
Ulf Thysell

Göteborgs Stad
Svenskt Vatten
Skellefteå kommun
Göteborg Vatten
Smedjebackens kommun
Sydvatten AB
Stockholm Vatten AB
Gästrik Vatten AB
Sveriges Kommuner och Landsting
Svenskt Vatten
NSVA

Författarna är ensamma ansvariga för rapportens innehåll, varför detta ej kan åberopas såsom representerande Svenskt Vattens ståndpunkt.

Svenskt Vatten Utveckling
Svenskt Vatten AB
Box 47 607
117 94 Stockholm
Tfn 08 506 002 00
Fax 08 506 002 10
svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se
Svenskt Vatten AB är servicebolag till föreningen Svenskt Vatten.

Rapportens titel:	Halter av 60 spårelement i klosettavatten för fastställande av klosettavattenkvalitet – förstudie
Title of the report:	Concentrations of 60 trace elements in blackwater for determining blackwater quality – preliminary study
Rapportnummer:	2012-05
Författare:	Christina Johansson, Christina Johansson Utredningar & Dokumentation Sven-Erik Svensson, Område Agrosystem, SLU Alnarp
Projektnummer:	10-132
Projektets namn:	Halter av 60 spårelement i klosettavatten för fastställande av klosettavattenkvalitet – förstudie
Projektets finansiering:	Svenskt Vatten Utveckling (f.d. VA-Forsk) samt REVAQ
Rapportens omfattning Sidantal: Format:	32 A4
Sökord:	Spårelement, spårämnen, klosettavatten, klosettavattenkvalitet, avloppsslam, spårämnesanalyser, uppslutningsmetoder, provbearbetning, tungmetall
Keywords:	Trace elements, blackwater, blackwater quality, sewage sludge, trace element analysis, sample digestion, sample preparation, sample processing, heavy metal
Sammandrag:	Föreliggande projekt presenterar tekniskt och ekonomiskt möjliga metoder för provbearbetning och analysförfarande vid mätning av spårelement i klosettavatten. Kunskaperna kan ligga till grund för avloppsslammets framtida kvalitetsmål. Den provtagningsmetod som använts har även beskrivits, samt klosettavattenkvaliteten bestämts preliminärt.
Abstract:	This project presents technically and economically feasible methods for sample processing and measurement of trace elements in blackwater. The knowledge can be the basis for future quality targets for sewage sludge. The sampling method used has also been described, and blackwater quality determined preliminarily.
Målgrupper:	Styrgrupp för certifiering av avloppsslam inom Svenskt Vatten, forskare och myndigheter inom miljöområdet, samt praktiker inom området.
Omslagsbild:	Varje delprov fördelades i 3 stycken 2-liters burkar genom att varje burk fylldes på i början av, mitt i och i slutet av tömningen av slambilen. Foto: Rikard Johansson, Christina Johansson Utredningar & Dokumentation.
Rapport:	Finns att hämta hem som PDF-fil från Svenskt Vattens hemsida www.svensktvatten.se
Utgivningsår:	2012
Utgivare:	Svenskt Vatten AB © Svenskt Vatten AB

Förord

Detta projekt ”Halter av 60 spårelement i klosettvatten för fastställande av klosettvattenkvalitet – förstudie” beskriver olika metoder för uppslutning och analysförfarande vid mätning av spårelement i klosettvatten, så att klosettvattenkvalitet baserat på 60 spårelement kan fastställas. Kunskap om klosettvattnets kvalitet är grundläggande för att kunna ställa långsiktiga mål och krav på avloppsslammets kvalitet i framtiden.

Klosettvattenkvalitet är ett vedertaget begrepp inom certifieringssystemet REVAQ för avloppsslam vid Svenskt Vatten. Med klosettvattenkvalitet avses kvaliteten på det vatten som samlas upp i en sluten avloppstank till vilken enbart toaletter är anslutna. Det långsiktiga målet för kvalitet på avloppsslam är att det skall motsvara kvaliteten hos klosettvatten.

I dagsläget saknas dock en fullödig kunskap om vad som är klosettvattenkvalitet hos praktiker och forskare, eftersom dagens kvalitetsbegrepp endast baseras på ett fåtal av de 60 spårelement som är aktuella för en mer fullständig beskrivning. SLU Alnarp har tidigare undersökt kvaliteten på klosettvatten, i praktisk skala, främst med inriktning på de 7 ”vanliga” reglerade metallerna i avloppsslam. Klosettvattnet har även undersökts med avseende på fler parametrar, bland annat innehållet av växtnäring och organiska miljöstörande ämnen.

SLU:s tidigare analyser visar att klosettvatten har en bra kvalitet ur växtnäring- och föroreningssynpunkt, och kan jämföras med nötflytgödsel ur kvalitetssynpunkt. Dock saknas analysresultat över alla de 60 spårelement som pekats ut för att kunna fastställa vad som är klosettvattenkvalitet i ett vidare perspektiv.

Projektet har finansierats av Svenskt Vatten Utveckling (SVU) (projekt nr 10-132) samt REVAQ och genomförts vid SLU Alnarp, Område Agrosystem (tidigare Område Jordbruk). Projektet har genomförts av Christina Johansson, Christina Johansson Utredningar & Dokumentation, samt Sven-Erik Svensson, Område Agrosystem, SLU Alnarp. Vår förhoppning är att kunskapsbristen om klosettvattenkvalitet kan åtgärdas via denna förstudie samt genom en efterföljande fördjupad huvudstudie som preciserar klosettvattenkvalitet ytterligare samt att resultaten från dessa studier tillsammans med andra undersökningar kan ligga till grund för avloppsslammets framtida kvalitetsmål.

Alnarp i maj 2012

Sven-Erik Svensson
Projektledare
Område Agrosystem
SLU Alnarp

Erik Steen Jensen
Områdeschef
Område Agrosystem
SLU Alnarp

Innehåll

Förord.....	3
Sammanfattning.....	6
Summary.....	7
1 Inledning.....	8
1.1 Bakgrund.....	8
1.2 Syfte och mål.....	9
2 Projektets genomförande	11
2.1 Provtagning	11
2.2 Provbearbetning, analysmetoder och laboratorier.....	14
2.3 Klosettvtattenkvalitet.....	14
3 Resultat.....	16
3.1 Provtagning	16
3.2 Vad kan laboratorier erbjuda i dagsläget?	16
3.3 Provbearbetning och analysmetoder.....	18
3.4 Konsekvenser av vald metod	19
3.5 Klosettvtattenkvalitet.....	20
4 Diskussion.....	21
4.1 Provtagning	21
4.2 Provbearbetning och analysmetoder.....	21
4.3 Klosettvtattenkvalitet.....	23
5 Slutsatser.....	24
6 Rekommendationer för fortsatt arbete	25
Referenser.....	26
Bilagor	
Bilaga 1. Analyskostnader	28
Bilaga 2. Analysresultat klosettvtattenprov nr 4, 2011.....	29
Bilaga 3. Jämförelse med tidigare analyser med avseende på metaller och växtnäring	31
Bilaga 4. Preliminär kvalitetsbeskrivning av klosettvtatten med avseende på spårelement (prov 4).....	32

Sammanfattning

Föroreningar i avloppsprodukter kan vara en risk för miljö och hälsa och kan därför vara ett hinder för att dessa produkter ska kunna användas som växtnäring på produktiv åkermark. Klosettatten från slutna avloppstankar förorenas vanligen inte från externa källor, men är ändå något mer förorenat än de direkta utsöndringsprodukterna från kroppen. Det långsiktiga målet för kvalitet på slam från avloppsreningsverk som diskuteras för närvarande är att det bör motsvara kvaliteten hos klosettatten. Inom certifieringssystemet REVAQ, för avloppsslam, är "klosettattenkvalitet" ett begrepp som avser kvaliteten på vatten från endast toaletter.

Kunskaperna om avloppsvattens sammansättning är begränsad för flera ämnen och därmed vilka nivåer av oönskade ämnen som förekommer i avloppsvatten och i förlängningen i avloppsslam. Vidare saknas rutiner hos de kommersiella laboratorierna, för analys av ett flertal nya parametrar, till exempel spårelement, i klosett- och avloppsvatten.

Projektet ger förslag på metoder för provberedning, uppslutning och analys av grundämnen i klosettatten för att möjliggöra bestämning av klosettattenkvalitet baserat på 60 spårelement. Totalt har 8 klosettattenprov tagits ut från flera olika avloppstankar. Ett samlingsprov från 12 enskilda avlopp har analyserats och klosettattenkvalitet har preliminärt bestämts.

För att kunna fastställa mycket låga halter av vissa spårelement i klosettatten har en kombination av två metoder behövt tillämpas, vilket utvecklats under projektets gång:

- A. Syrauppslutning i HNO_3 + HF och analys med ICP SMS.
- B. Matrisseparering + syrauppslutning i HNO_3 + HF och analys med ICP SMS.

Genom kombinationen av de två metoderna kunde mätresultat erhållas utifrån samlingsprovet för 48 av de 60 spårelement som utpekats som intressanta att fastställa i klosettatten. För närvarande finns det enligt vår bedömning endast ett kommersiellt laboratorium i Sverige, ALS Scandinavia, som kan erbjuda en tillräckligt noggrann analys av dessa spårelement i klosettatten.

Det återstår att fastställa vilka spårelement som är avgörande för bestämning av klosettattnets kvalitet, acceptabla nivåer för dessa spårelement, vilken noggrannhet som är nödvändig i analyserna och möjliga rapporteringsgränser.

Efter denna förstudie genomförande finns 7 klosettattenprov à cirka 6 liter infrysade på SLU i Alnarp. Dessa prov föreslås bli analyserade i en huvudstudie med avseende på 48 spårelement, växtnäring, miljöstörande organiska föroreningar, pH och TS för fastställande av klosettattenkvalitet, eftersom den preliminära klosettattenkvalitet som tagits fram i denna förstudie endast bygger på ett samlingsprov från 12 fastigheters avlopp med slutna avloppstankar.

Efter att ha genomfört denna förstudie kan vi notera ett behov av att ta fram riktlinjer för provtagning, provberedning och analys av spårelement i flytande avloppsprodukter, med låg TS-halt, för att på ett tillförlitligare sätt kunna fastställa klosettattenkvalitet.

Summary

Contaminant substances present in waste products can pose a risk to the environment and health and can therefore hinder the use of these products as plant fertilisers on arable land. Blackwater from private holding tanks has not been contaminated with pollutants from external sources, but is normally somewhat more contaminated than the waste products excreted directly from the body. The long-term objective for the quality of sewage sludge is that it should correspond to the quality of blackwater. REVAQ, the certification system for sewage sludge in Sweden, limits the definition “blackwater” to water from toilets only.

There is limited knowledge about the composition of wastewater and therefore about the levels of undesirable substances present in wastewater and ultimately in sewage sludge. In addition, there are no procedures at commercial laboratories for analysing a number of new parameters, e.g. trace elements, in blackwater and municipal wastewater.

This project suggests methods for sample preparation, digestion and analysis of trace elements in blackwater in order to enable determination of blackwater quality, based on 60 trace elements. A total of eight blackwater samples were taken from private holding tanks. One of the samples was analysed and a preliminary determination was made of its quality.

In order to determine the concentrations of trace elements in blackwater, we recommend the use of a combination of two methods developed during the course of the project:

- A. Acid digestion in HNO_3 + HF and analysis by ICP SMS.
- B. Matrix separation + acid digestion in HNO_3 + HF and analysis by ICP SMS.

Through a combination of these two methods, in the sample analysed, we were able to produce empirical data for 48 of the 60 trace elements identified as being of interest to quantify in blackwater. In our opinion, there is currently only one commercial laboratory in Sweden, ALS Scandinavia, that can offer a sufficiently accurate analysis of these trace elements in blackwater.

It remains to be determined which trace elements are critical for deciding blackwater quality, acceptable levels of these trace elements and the degree of accuracy required in the analyses. On completion of this preliminary study, we still have seven blackwater samples of approximately 6 litres each in frozen storage at SLU Alnarp. These samples can be analysed in future studies for trace elements, plant nutrients, organic environmental pollutants, pH and DM content in order to determine blackwater quality more precisely, not just on one sample as in this preliminary study.

1 Inledning

1.1 Bakgrund

Oönskade ämnen i avloppsprodukter kan vara en risk för miljö och hälsa och är ett hinder för att till exempel avloppsslam, avloppsvatten eller andra avloppsfraktioner ska kunna användas som växtnäringskälla. Samtidigt innehåller dessa produkter värdefulla växtnäringsämnen som är viktiga att kunna återföra till produktiv åkermark. Spårelement och då särskilt metaller, ackumuleras i marken. Av den anledningen har Sverige restriktioner för tillförsel av ett antal metaller vid spridning av avloppsslam till åkermark, metaller som bly, kadmium, koppar, krom, kvicksilver, nickel och zink (SNFS 1994). Under senare år har behovet av reglering av fler metaller i avloppsslam, bland annat silver och tenn, diskuterats (Naturvårdsverket 2010).

Livsmedelsbranschen ställer krav på att riskerna minimeras vid återföring av avloppsprodukter till åkermark. Exempel på åtgärder är reglering av hanteringen och begränsningar i användningen av avloppsprodukterna genom till exempel certifiering och användning inom den egna gården (Giers 2007).

Avloppsvatten som går in till reningsverk kommer från olika källor bland annat hushållens avloppsvatten, industriellt spillvatten, dagvatten från kombinerade system med mera. Avloppsvattnets sammansättning är resultatet av den användning av kemiska ämnen som förekommer i samhället. Kunskaperna om avloppsvattnets sammansättning är begränsade och därmed vilka nivåer av oönskade ämnen som förekommer i avloppsvatten och i förlängningen avloppsslam. Almqvist m.fl. (2007) har gjort en sammanfattning av forskningen inom områdena BDT-vatten, urin och fekalier tillbaka till mitten av 60-talet. I samma studie har spårelementhalter i BDT-vatten, urin och fekalier analyserats.

Klosettwater från slutna tankar har inte förorenats från externa källor, ej heller från bad, disk och tvätt i hushållen. Flödet ökar av de flesta metaller om toalettavfall blandas med BDT-vatten, vilket är vanligt i konventionella avloppssystem. Exempelvis kan blyhalten, beräknat per kg fosfor, öka med cirka 300 % när toalettavfall blandas med BDT-vatten (Almqvist m.fl. 2007). Klosettwater är normalt något mer förorenat än de direkta utsöndringsprodukterna från kroppen, eftersom det kan kontamineras av vattenledningsrör, avloppsledningar, tankar etc. samt av ovidkommande material som hålls i toalettstolen, till exempel skurvatten. Klosettwater som levereras enbart från hushållens toaletter och inte blandats med industriellt spillvatten, dagvatten med mera har en bättre kvalitet än avloppsslam med avseende på metaller och organiska föroreningar (Blom 2001). Det långsiktiga målet för kvalitet på avloppsslam är att det skall motsvara kvaliteten hos klosettwater.

SLU Alnarp har, i tidigare projekt, undersökt kvaliteten på klosettwater, främst med inriktning på de 7 ”vanliga” reglerade metallerna i avloppsslam. Klosettwater har då även analyserats med avseende på innehållet av växtnäring och organiska miljöstörande ämnen. Analyserna visar att klosettwater har en bra kvalitet ur växtnärings- och föroreningssynpunkt och kan jämföras med nötflytgödsel ur kvalitetssynpunkt (Svensson 2006).

I litteraturen anges en stor spännvid på vilka mängder klosettatten som genereras per person och dygn; från cirka 6 liter per dygn för snålspolande toaletter (Malmén 1999) till cirka 35 liter per dygn för toaletter i svenska hushåll (Lidström 2012). Dessa mängder per dygn motsvarar cirka 2,2 respektive 13 m³ per person och år. Avvattnat avloppsslam är ett fast material och det produceras, i Sverige, cirka 20 kg TS per person och år.

När kvaliteterna för de båda avloppsprodukterna skall jämföras behöver de antingen relateras till något konservativt ämne som överförs i det närmaste kvantitativt till slammet vid avloppsvattenreningen eller uttryckas som massa per person och tidsenhet. Den mängd fosfor, kalium och kväve som en genomsnittsperson utsöndrar är tämligen väl känd, vilket betyder att kvaliteten även kan anges som massa relativt massan av fosfor, kalium eller kväve.

Eftersom kunskaperna om innehållet av önskade ämnen i klosettatten och avloppsvatten är begränsade saknas också rutiner hos de kommersiella laboratorierna, för analys av ett flertal nya parametrar i dessa avloppsfraktioner.

I Almqvist m.fl. (2007) har en del av de spårelement som ingår i denna förstudie undersökts. De uppslutningsmetoder man valt vid provberedningen i Almqvist m.fl. (2007) var:

- uppslutning av BDT-vatten och urin i HNO₃ i mikrovågsugn för spårelement som; B, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, W och Zn.
- uppslutning av BDT-vatten och urin i HCl i mikrovågsugn för spårelement som; Ag, Pd, Pt, Rh, Sb, Sn och Te.
- uppslutning av BDT-vatten i HNO₃ i mikrovågsugn för Se.
- uppslutning av urin i konc. HCl i autoklav för Se.

Dessa analyser har genomförts enligt SS 028150.

1.2 Syfte och mål

Projektets övergripande syfte var att ta fram en eller flera metoder för provbearbetning (uppslutning) och mätning av spårelement i klosettatten, så att klosettattenskvalitet baserat på 60 spårelement kunde fastställas och därmed ligga till grund för avloppsslammets framtida kvalitetsmål.

Projektets mål var att:

- totalt ta ut 8 representativa prover på klosettatten från hushåll/fastigheter och kolonier i Lund som har sluten avloppstank och som enbart har toaletter anslutna till tanken.
- beskriva, utvärdera och eventuellt modifiera samt preliminärt välja de uppslutnings- och analysmetoder som kunde tillämpas på klosettatten, så att det totala innehållet av de 60 spårelementen kunde fastställas på ett tillförlitligt sätt.

- preliminärt beskriva klosettavattenkvalitet utifrån de svar som erhålls från de laboratorier som analyserat klosettavatten med preliminärt utvalda metoder.
- fastställa lämpliga uppslutnings- och analysmetoder för klosettavatten, så klosettavattenkvalitet kan beskrivas.
- föreslå lämpliga laboratorier för analys av de insamlade klosettavattenproverna inom projektet så klosettavattenkvalitet kan fastställas.

Följande spårämnen, i klosettavatten, har undersökts: (Ag) silver, (As) arsenik, (Au) guld, (B) bor, (Ba) barium, (Be) beryllium, (Bi) vismut, (Cd) kadmium, (Ce) cerium, (Co) kobolt, (Cr) krom, (Cs) cesium, (Cu) koppar, (Dy) dysprosium, (Er) erbium, (Eu) europium, (Ga) gallium, (Gd) gadolinium, (Ge) germanium, (Hf) hafnium, (Hg) kvicksilver, (Ho) holmium, (In) indium, (Ir) iridium, (La) lantan, (Li) litium, (Lu) lutetium, (Mn) mangan, (Mo) molybden, (Nb) niob, (Nd) neodym, (Ni) nickel, (Pb) bly, (Pd) palladium, (Pr) protaktinium, (Pt) platina, (Rb) rubidium, (Re) rhenium, (Rh) rhodium, (Ru) rutenium, (Sb) antimon, (Sc) skandium, (Se) selen, (Sm) samarium, (Sn) tenn, (Sr) strontium, (Ta) tantal, (Tb) terbium, (Te) tellur, (Th) torium, (Ti) titan, (Tl) tallium, (Tm) thulium, (U) uran, (V) vanadin, (W) volfram, (Y) yttrium, (Yb) ytterbium, (Zn) zink och (Zr) zirkonium.

2 Projektets genomförande

2.1 Provtagning

I försöksomgång 1 togs prov ut på klosettvattnen från 12 hushåll, huvudsakligen åretruntboende hushåll, med enskilda avlopp och med sluten avloppstank i Lunds östra kommundelar. Allt klosettvattnen samlades i en lagringsbrunn på ett lantbruk i Nöbbelöv i Lund, se Figur 2-1. Lagringsbrunnen var tömd och rengjord före försökets början, men också mellan försöksomgångarna, se Figur 2-2.



Figur 2-1 Gödselbrunn för förvaring av klosettvattnen.



Figur 2-2 Lagringsbrunnen var tömd och rengjord både före och mellan försöksomgångarna.



Figur 2-3 Tömning av klosettavatten i lagringsbrunnen.

Tidigare mätningar av metaller i klosettavatten har visat betydande skillnader i resultat mellan olika provtagningstillfällen. För att kunna få en uppfattning om variationen inom klosettavattnet har prov tagits ut från varje slambil i samband med tömning av klosettavatten i lagringsbrunnen, se Figur 2-3.

Slambilen tömdes i lagringsbrunnen via ett specialtillverkat rör "svanhalsen" som tillverkats av Lunds Renhållningsverk, se Figur 2-4. Prover togs ut via en kran som monterats på avtappningskopplingen, se Figur 2-5.

Efter 3 leveranser av klosettavatten har ett samlingsprov tagits ut från lagringsbrunnen. Klosettavattnet i lagringsbrunnen rördes om genom att klosettavattnet sögs tillbaka in i slambilen tills den var fylld, se Figur 2-6. Därefter pumpades klosettavattnet tillbaka ner i lagringsbrunnen samtidigt som ett samlingsprov togs ut.

Varje delprov (prov 1-3) togs ut i samband med tömning av slambilen genom att klosettavatten tappades av i en hink och fördelades i 3 stycken 2-liters burkar. Varje burk fylldes till cirka 40 % i början av tömningen, ytterligare cirka 40 % mitt i tömningen och resterande 20 % i slutet av tömningen.



Figur 2-4

Ett specialtillverkat rör "svanhalsen" för tömning av klosettavatten i lagringsbrunnen.



Figur 2-5 Provtagningskran som monterats på avtappningskopplingen.



Figur 2-6 Blandning av samlingsprovet via rundpumpning med slambilen.



Figur 2-7 Avtappning av prov i en hink vid 3 tillfällen under tömningen av slambilen, i början, mitten och slutet.



Figur 2-8
Varje prov fördelades i 3 stycken 2-litersburkar.

Bedömningen var att inte ta mer än 20 % från slutet av tömningen då klosettvattnet hade betydligt högre TS-halt. På detta sätt erhöles ett prov om cirka 6 liter som bör vara representativt för innehållet i hela slambilen, se Figur 2-7 och Figur 2-8.

Efter tömning av sista slambilen i lagringsbrunnen pumpades klosettvattnet runt och ett samlingsprov (prov 4) togs ut på samma sätt som de enskilda delproven (prov 1-3).

Efter tömning och rengöring av lagringsbrunnen upprepades proceduren med klosettvattnet från slutna avloppstankar från koloniområden i Lund, försöksomgång 2. Även här togs 3 delprov och ett samlingsprov ut (prov 5-8).

Totalt antal prov som togs ut, i båda försöksomgångarna, för infrysning och för utvärdering av lämpligt analysförfarande för klosettvattnet var 8 stycken på vardera cirka 6 liter.

2.2 Provbearbetning, analysmetoder och laboratorier

Analysmetoder finns idag, och tillämpas av kommersiella laboratorier, för ett begränsat antal metaller både för avloppsslam och för avloppsvatten. Inom detta projekt undersöktes möjligheter, ackrediteringar och kostnader för probbearbetning (uppslutning) och analys av 60 spårelement i klosettatten. Eftersom syftet med analyserna är att begränsa miljöpåverkan från avloppsprodukter under en lång tid framöver, har målsättningen inom projektet varit att söka efter metoder för totalanalys av spårelement i klosettatten.

Vi har skickat ut förfrågan, angående möjligheterna att analysera de 60 spårelementen, till fyra svenska laboratorier. Vidare har vi inhämtat kunskaper och erfarenheter för att undersöka vilka uppslutnings- och analysmetoder som är tillämpbara för klosettatten. I en första ansats för val av metoder för spårelementhalter i klosettatten hämtades kunskaper och erfarenheter från Eriksson (2001) och Eriksson (2009) som undersökt metoder för analys av spårelementhalter i bland annat avloppsslam.

Genom dialog med laboratorierna har vi sedan preciserat vilka möjliga alternativ till uppslutning och analys som finns och därefter har ett par förslag till analysmetoder för de 60 spårelementen fastställts. Ett av klosettattenproven (prov 4) har sedan analyserats med hjälp av de metoder som de olika laboratorierna har kunnat erbjuda.

2.3 Klosettattenkvalitet

Inom projektet har klosettatten provtagits och analyserats med avseende på 60 stycken spårelement, TS-halt, pH samt växtnäring (N-tot, $\text{NH}_4\text{-N}$, P-tot och K). Vi har gett tre stycken laboratorier i uppdrag att analysera ett och samma prov (prov 4). Laboratorium 1 har analyserat spårelement i provet med en modifierad metod för avloppsslam. Laboratorium 2 och 3 har använt de rutinanalyser för metallbestämning i vatten, som erbjuds vid laboratorierna. Utifrån resultaten har vi preliminärt bestämt kvaliteten och angett möjliga rapporteringsgränser för flertalet av spårelementen.

De standardmetoder som tillämpats av Laboratorium 1, i samband med modifierad slamanalys för klosettatten med uppslutning i $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ och ICP SMS, var:

- pH, enligt SS 028122-2.
- TS, enligt SS 028113-1.
- N-tot, enligt DIN EN ISO 11905-1 (H36).
- $\text{NH}_4\text{-N}$, enligt DIN EN ISO 11732-E23.

De standardmetoder som tillämpats av Laboratorium 3, i samband med rutinanalys för vatten med uppslutning i HNO_3 och ICP MS, var:

- Metaller, enligt SS 028150-2.
- Kvicksilver Hg, enligt SS-EN 1483.
- pH, enligt SS 028122-2. Titro.
- TS, enligt SS 028113.

- N-tot, enligt SS-EN ISO11905-1/Kone.
- $\text{NH}_4\text{-N}$, enligt SS-EN 11732:2005/Kone.
- P-tot, enligt SS EN ISO6878:2005/TRAACS.

Kvaliteten hos klosettvattnet kan inte beskrivas som koncentrationer i massa per volymenhet, eftersom koncentrationen helt beror på hur mycket vatten som fekalier, urin och papper är utspädd med. Den mängd fosfor, kväve och kalium som en genomsnittsperson utsöndrar är tämligen väl känd (Jönsson m.fl. 2005), vilket betyder att kvaliteten med fördel kan anges som massa relativt massan av något av dessa ämnen. Även andra ämnen, som normalt inte tillförs avloppssystemet förutom via klosettvattnet, och som kemiskt inte påverkas av reningsprocesserna i reningsverken, skulle kunna användas när man skall undersöka kvaliteten hos klosettvattnet jämfört med avloppsslam. Vi har dock i denna studie valt att presentera analysresultaten i kg per kg fosfor för växtnäring (makroelement) och i mg per kg fosfor för spår-elementen, analogt med maximalt tillåtna halter i avloppsfraktioner enligt ”Förslag till *ny förordning om användning av avloppsfraktioner*” (Naturvårdsverket uå; Naturvårdsverket 2010).

3 Resultat

3.1 Provtagning

Totalt har åtta prov tagits ut på klosettvatten från fastigheter och koloniområden i Lunds kommun. Varje prov omfattar cirka 6 liter och finns förvarade i frys vid SLU Alnarp i väntan på vidare analys. I enlighet med denna förstudies plan, så har ett av proven (prov 4) använts av olika laboratorier för utvärdering av olika analysmetoder, så att en preliminär kvalitetsbestämning på klosettvatten kan tas fram. Cirka 1 liter av provet finns sparad (nerfryst) för andra analyser framöver.

Från hushåll med enskilda avlopp och med sluten avloppstank togs följande prover:

1. Klosettvatten från 3 stycken fastigheter i Vomb, cirka 12 m³. Prov togs ut 2011-04-20.
2. Klosettvatten från 5 stycken fastigheter i Vomb cirka 12 m³. Prov togs ut 2011-04-20.
3. Klosettvatten från 4 stycken fastigheter, 2 stycken i Vomb och 2 stycken i Östra Tvet, cirka 12 m³. Prov togs ut 2011-04-27.
4. Samlingsprov av (prov 1-3) taget från lagringsbrunnen. Prov togs ut 2011-04-27.

Från Lunds koloniområden med sluten avloppstank togs följande prover:

5. Klosettvatten från 2 stycken koloniområden, Gläntan respektive S:t Hans. Total volym levererat klosettvatten var cirka 10 m³. Prov togs ut 2011-05-19.
6. Klosettvatten från 2 stycken koloniområden, Tappan respektive Solhällan. Total volym levererat klosettvatten var cirka 9 m³. Prov togs ut 2011-05-19.
7. Klosettvatten från 2 koloniområden, Öster 2 respektive Tappan. Total volym levererat klosettvatten var cirka 9 m³. Prov togs ut 2011-06-09.
8. Samlingsprov av (prov 5-7) taget från lagringsbrunnen. Prov togs ut 2011-06-09.

3.2 Vad kan laboratorier erbjuda i dagsläget?

Efter första kontakten med laboratorierna angående analysförfarande fick vi svar från alla 4. Laboratorium 1 (ALS Scandinavia) har sedan tidigare erfarenhet av att analysera de aktuella spårelementen i bland annat avloppsslam och kunde erbjuda analys av de flesta spårelementen, samt även utveckla metoden för klosettvatten. Laboratorium 2 (LMI) erbjöd sig att analysera ett begränsat antal parametrar enligt konventionell metod för avloppsvatten. Laboratorium 3 erbjöd sig att analysera alla spårelementen med konventionell metod för avloppsvatten.

3.2.1 Förslag från Laboratorium 1

Laboratorium 1 har tagit fram ett speciellt analyspaket, Stora slampaketet, för avloppsslam. Detta paket inkluderar ett stort antal ämnen och innebär att man använder tre olika uppslutningsmetoder före analys av totala koncentrationen spårelement. Ett första förslag från Laboratorium 1 var att anpassa dessa analyser till klosettavatten, förslag 1. Ett annat alternativ var att analysera spårelementen efter en uppslutning som Laboratorium 1 använder för sin ackrediterade metod för avloppsvatten, förslag 2.

Förslag 1: Bestämning av totalhalter görs efter tre olika uppslutningsmetoder.

- a) Uppslutning med HNO_3 .
- b) Uppslutning med HNO_3/HF (trace).
- c) Uppslutning med Aqua Regia (kungsvatten).

Förslag 2: Analyspaket V-3b, Grundämnena i förorenat vatten (efter uppslutning) som kompletteras med analys av ytterligare grundämnena. Analys görs efter uppslutning med HNO_3 . Metoden är en mindre "tuff" metod och löser inte ut lika mycket som uppslutning med HF eller kungsvatten.

I båda förslagen sker uppslutningen i slutna teflonkärn i mikrovågsugn, vilket ger en snabb upplösning med mindre risk för förluster av flyktiga ämnen eller förorening av provet. I båda förslagen analyseras proven med ICP SMS¹.

3.2.2 Förslag från Laboratorium 2

Laboratorium 2 kunde inte erbjuda samtliga analyser i vår förfrågan, utan har svarat att de har möjlighet att analysera följande parametrar:

1. K, P, S, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Na, Al, Cr, Ni, As, Cd, Hg, Pb, C-tot, N-tot, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, Cl och TS-halt.
2. Ag, Au, B, Ba, Be, Bi, Ce, Co, Cs, In, Ir, Li, Mo, Pd, Pt, Rb, Ru, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, V och W.

Detektionsgränsen ligger i de flesta fall mellan 0,05 och 1 $\mu\text{g/L}$ beroende på hur mycket provet behöver spädas. Proven uppsluts i HNO_3 och analyseras med ICP-MS². Undantag är B, Ti och V som analyseras på ICP-OES³ med en detektionsgräns mellan 20 och 50 $\mu\text{g/l}$.

3.2.3 Förslag från Laboratorium 3

Enligt Laboratorium 3 skulle det räcka med att göra en uppslutning och då enbart i HNO_3 enligt SS 028150-2. Förslaget var att klosettavatten behandlas som ett avloppsvatten och att använda de metoder som laboratoriet tillämpar för avloppsvatten.

¹ ICP SMS = sector field inductively coupled plasma mass spectroscopy.

² ICP MS = inductively coupled plasma mass spectrometry.

³ ICP OES = inductively coupled plasma optical emission spectrometry.

3.2.4 Ackrediteringar

Ackrediteringar finns för grundämnen i förorenat vatten och för följande analyser som erbjuds av Laboratorium 1 enligt paket V3b: Ag, As, B, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Sn, Sr, Th, Tl, U, V och Zn. Ackreditering finns även för parametrar som pH, TS, N-tot och $\text{NH}_4\text{-N}$.

Ackrediteringar saknas för avloppsvatten och för de analyser som erbjuds av Laboratorium 2.

Ackrediteringar finns för avloppsvatten och för följande analyser som erbjuds av Laboratorium 3: pH, TS, N-tot, $\text{NH}_4\text{-N}$, Ag, As, Au, Be, B, Cd, Co, Cr, Cu, Hf, Hg, Ir, K, Li, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Re, Sb, Se, Sn, Tl, U, V och Zn.

3.2.5 Rapporteringsgränser

Laboratorier använder ofta uttrycket rapporteringsgräns för den lägsta haltnivå man kan rapportera ut till kunden. För Laboratorium 1 likställs rapporteringsgräns med kvantifieringsgräns, det vill säga den lägsta haltnivå som kan bestämmas kvantitativt med acceptabel säkerhet. Kvantifieringsgränsen beror till exempel både på instrumentval och hur provet upparbetas före analys.

3.2.6 Kostnader

Analyskostnader för samtliga paket och laboratorier finns sammanställt i Bilaga 1.

3.3 Provbearbetning och analysmetoder

3.3.1 Metoder

Efter en första inledande förfrågan till laboratorierna fick vi sammanfattningsvis förslag på två olika möjliga metoder för analys av spårelement i klosettwater. Ett alternativ där spårelement analyseras enligt den metod som rutinmässigt används vid laboratorierna för analys av metaller i förorenat vatten, det vill säga med uppslutning i 7M HNO_3 och analys med hjälp av ICP MS alternativt ICP SMS. Det andra förslaget var att tillämpa ett uppslutningsförfarande med olika kombinationer av starka syror följt av analys med hjälp av ICP SMS. Detta för att lösa ut så mycket som möjligt av varje enskilt spårelement.

I Eriksson (2009) presenterades ett antal alternativ till metoder för uppslutning av avloppsslam inför analys av de 60 spårelementen. För att lösa upp provet och analysera totalhalter föreslogs i Eriksson (2009) två olika metoder, uppslutning i LiBO_2 -smälta eller HF + någon stark syra exempelvis HNO_3 . Dessutom presenterades ett antal metoder där de aktuella spårelementen lakades ut i olika stor omfattning. Exempel på dessa uppslutningsmetoder var kungsvatten ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) vanligtvis i förhållandet 1:3 eller extraktion med 7M HNO_3 . Av de två metoder för totalanalys som föreslogs för avloppsslam i Eriksson (2001) och Eriksson (2009) bedöms metoden med LiBO_2 -smälta inte vara möjlig att tillämpa på klosettwater eftersom vattenhalten är för hög. Däremot bör metoden med HF i kombination med någon stark syra kunna fungera.

Efter ett första inledande test hos Laboratorium 1 kunde vi konstatera, i dialog med laboratoriet, att:

1. både uppslutning med $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ och uppslutning i enbart HNO_3 var möjliga att tillämpa rent praktiskt.
2. uppslutning i kungsvatten inte gav några bra resultat.
3. efter analys med hjälp av de båda metoderna i punkt 1 ovan, fanns det fortfarande spårelement som inte var möjliga att kvantifiera eftersom halterna var för låga.

Det krävdes alltså ytterligare insatser för att kunna kvantifiera fler spårelement. Funderingar fanns kring möjligheten att uppkoncentrera provet före ICP-analysen. Laboratoriet gjorde bedömningen att vi inte skulle erhålla någon lägre kvantifieringsgräns genom att indunsta provet, tvärtom skulle den troligen öka. I stället föreslog laboratoriet att provet skulle förbehandlas med matrisseparation, med jonbyteskolonner före ICP-analysen. Vid matrisseparering är det inte säkert att halterna av de analyserade parametrarna ökar, däremot sänks normalt detektionsgränsen. Vid matrisseparering avlägsnas interfererande element, vilka ofta orsakar felaktig rapportering av för höga koncentrationer.

Matrissepareringen skulle genomföras med hjälp av två olika separationer (kolonner):

- Ädelmetallerna: Au, Pt, Pd, Rh och Ir kan tas från en separation.
- Sällsynta jordartsmetallerna: Eu, Lu och Tm kräver ytterligare en separation.

Om matrisseparering tillämpas kan kvantifieringsgränsen, LOQ, sänkas uppskattningsvis 20–50 gånger jämfört med direktanalys med ICP-SMS och uppslutning i $\text{HNO}_3 + \text{HF}$. För Ge, Ru, Ta och Te finns i dagsläget ingen separationsmetod tillgänglig. Eventuellt kan metoder utvecklas.

3.3.2 Ackrediteringar

Någon ackreditering för analys av de 60 spårelementen i klosettatten och efter uppslutning i $\text{HF} + \text{HNO}_3$, finns för närvarande inte i Sverige vad vi känner till. Även ackreditering för förfarandet med matrisseparering saknas.

3.4 Konsekvenser av vald metod

För spårelement som As, B, Ba, Cd, Ce, Cs, Cu, Ga, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sn, Sr, U, V, och Zn fick vi mätdata från båda uppslutningsmetoderna, det vill säga syrauppslutning i 7M HNO_3 respektive $\text{HNO}_3 + \text{HF}$. I flera fall, exempelvis B, Cu, Mn och Zn kan man se att den starkare uppslutningsmetoden löst ut mer av det uppmätta ämnet.

För spårelement som Bi, Co, Cr, Dy, Er, Gd, Hf, Ho, La, Li, Nb, Nd, Pr, Re, Sb, Sc, Se, Sm, Tb, Th, Ti, Tl, W, Y, Yb, och Zr krävdes $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ och ICP SMS för att erhålla mätvärden. Vid uppslutning i enbart HNO_3 låg analysresultaten under rapporteringsgränsen.

Vidare kunde spårelement som Be och In inte bestämmas med någon av metoderna.

För de spårelement som vi hade som ambition att analysera efter matris-separering (Ag, Au, Eu, Ir, Lu, Pd, Pt, Rh, och Tm) kunde vi bara få mätvärden för Ag, Lu och Tm efter de två separationerna.

Metod saknas för att erhålla mätvärde för Ge, Ru, Ta och Te. Samtliga laboratoriers analysresultat bekräftade detta.

3.5 Klosettvattenkvalitet

Metallinnehållet i det analyserade provet, ett samlingsprov från 12 enskilda avlopp med slutna avloppstank (prov 4), ligger lågt i förhållande till tidigare analyserade klosettvattenprov vid SLU och väl under förslaget till gränsvärden för metaller i avloppsslam, enligt Naturvårdsverket (2010). Mätvärdena ligger mellan 1 och 33 % av gränsvärdet med de högsta värdena för zink, tenn, kadmium och koppar. Se bilaga 3.

Innehållet av växtnäring ligger i genomsnitt för prov 4 på cirka, N-tot: 10, $\text{NH}_4\text{-N}$: 9 och K: 2,5 kg per kg P, vilket är på ungefär samma nivå som vid tidigare klosettvattenanalyser genomförda vid SLU, se bilaga 3.

Resultaten från analyserna presenteras som rådata i bilaga 2. En preliminär beskrivning av klosettvattenkvaliteten med avseende på spårelement finns presenterat i tabell i bilaga 3 och 4.

4 Diskussion

4.1 Provtagning

Vi tror att det kan finnas kvalitetsskillnader mellan klosettatten från kolonier och permanentboende. Vi har därför hållit isär prov från respektive ursprung. Mellan försöksomgångarna har både lagringsbrunn och slambil rengjorts.

Klosettatten är ett inhomogent material och det är därför viktigt att det är noggrant omrört innan prov tas ut, både vid slambilen och på laboratoriet. Fast material faller gärna ut och sjunker till botten. Vid provtagningen har vi därför försökt att ta ut ett så representativt prov som möjligt. De åtgärder vi har vidtagit har varit att:

- ta ut prov vid tre olika tillfällen när slambilen töms, i början, mitten och slutet. Provet är märkbart tjockare i slutet av tömningen vilket visar att fast material sedimenterar inne i slambilen.
- samlingsproven (prov 4 och 8) pumpas runt i lagringsbrunnen för att slammas upp före provtagning.
- proven i de tre olika hinkarna som tas ut från varje bil fördelas i de tre provtagningsburkarna.
- ta ut prov på klosettatten från flera fastigheter i samma prov för att få så representativa prov som möjligt för respektive ursprung (kolonier eller permanentboende).

I fortsatta studier kan man undersöka om provfördelningen; 40, 40 och 20 % ger samma svar som till exempel 33, 33 och 33 %, för att utreda om provtagningsförfarandet kan förenklas. Alternativt kan en automatisk provtagare konstrueras, som tar ut prov kontinuerligt under hela tömningen.

4.2 Provbearbetning och analysmetoder

Tidigare studier vid SLU visar att analysresultaten skiljer sig avsevärt åt beroende på om provet klassificeras och hanteras som ett avloppsslam eller ett avloppsvatten av laboratorerna (Johansson m.fl. 2009). Analysmetoder, uppslutningsmetoder och därmed kvantifieringsgränser skiljer sig åt mellan prov som klassificerats och hanteras på respektive sätt. Vid våra tidigare studier har vi sett att klosettatten och trekammarbrunnsslam, med låg TS-halt, bäst analyseras som avloppsvatten eller förorenat vatten. Denna studie har ytterligare bekräftat att avloppsslam och klosettatten är två helt skilda material som kräver olika metoder för probbearbetning och analys. Mot denna bakgrund föreslår vi att branschen tar fram riktlinjer för provtagning, provberedning och analys av flytande avloppsprodukter med låg TS-halt och inte enbart för avvattnat avloppsslam.

4.2.1 Utvärdering av analysmetoder

I en inledande utvärdering av analysmetoderna kunde vi se vilken uppslutningsmetod som passade bäst till de olika spårelementen. Detta gjordes genom att undersöka vilken metod som löste ut mest av det analyserade ämnet. Vi utvärderade också hur nära detektionsgränsen som resultaten låg preliminärt. Flest ämnen kunde analyseras efter uppslutning i en mix av HNO_3 och HF.

Att använda uppslutning med enbart HNO_3 innebär i allmänhet att mindre mängder av det aktuella ämnet löses ut, än vid användning av mixen med HNO_3 och HF. Med enbart HNO_3 får vi endast mätvärde på 19 spårelement i jämförelse med 45 för mixen (hos Laboratorium 1).

Efter den inledande utvärderingen saknades mätvärden för 15 spårelement. Genom matrisseparering kunde vi få mätvärden på ytterligare 3 parametrar. Dessa 3 parametrar kräver dock 2 separationer, Ag en separation samt Lu och Tm en separation. Detta betyder att 12 spårelement; Au, Be, Eu, Ge, In, Ir, Pd, Pt, Ru, Rh, Ta och Te inte kunnat kvantifieras, se bilaga 2. Av dessa 12 spårelement har inte Be, Pd, Pt och Rh kunnat kvantifieras i Almqvist m.fl. (2007) och med de metoder som tillämpats där.

4.2.2 Val av analysmetod

De tre huvudmetoder som vi undersökt, i samarbete med Laboratorium 1, för bestämning av spårelement i klosettavatten är följande:

1. Syrauppslutning i 7M HNO_3 och analys med ICP MS. Med denna metod kan 19 stycken av de 60 spårelementen + kalium bestämmas.
2. Syrauppslutning i en mix av HNO_3 + HF och analys med ICP SMS. Med denna metod kan 45 stycken av de 60 spårelementen + fosfor och kalium bestämmas.
3. Matrisseparering + syrauppslutning i HNO_3 + HF och analys med ICP SMS. Med denna metod kan 48 stycken av de 60 spårelementen + fosfor och kalium bestämmas.

Vi föreslår att metod 2 och 3, se ovan, kombineras för analys av spårelement i klosettavatten. På så sätt erhålls mätresultat för 48 element genom uppslutning i en mix av HNO_3 och HF samt tillämpning av förbehandling med kolonnseparering. Detta förfarande sänker kvantifieringsgränsen cirka 20–50 gånger, men ökar analyskostnaden från cirka 3 800 SEK med cirka 2 000 SEK per prov. Metod 1 är inte aktuell att tillämpa eftersom endast 19 av de aktuella spårelementen kunnat kvantifieras i denna studie.

När det gäller Lu och Tm måste man avgöra om det är nödvändigt att erhålla mätvärdena eller om det räcker att konstatera att halterna ligger under rapporteringsgränserna. Frågan kan ställas om det är ekonomiskt motiverat att göra en matrisseparering, för cirka 1 000 SEK per prov, enbart för att få mätresultat på Lu och Tm samtidigt som 12 andra ämnen ändå inte kan kvantifieras med nuvarande föreslagna metoder.

Silver är ett ämne som har uppmärksamats i miljödebatten för sina miljöpåverkande egenskaper. Här bör det vara ekonomiskt motiverat göra en noggrannare haltbestämning med hjälp av matrisseparering.

Denna studie pekar på att det i nuläget finns 12 ämnen med så låga halter i klosettavatten att vi inte kan rekommendera någon mätmetod för bestämning av halterna noggrannare än att de ligger under rapporteringsgränserna.

4.3 Klosettavattenkvalitet

Kvaliteten på klosettavatten som bestämts preliminärt i denna studie är baserad på analys av endast ett samlingsprov (prov 4). Analysresultaten för de metaller och växtnäring som vi analyserat tidigare, stämmer ganska väl överens med våra tidigare erfarenheter av klosettavattenkvalitet, se bilaga 3.

En djupare analys av hur värdena varierar mellan olika klosettavattenprov kan göras i en fortsatt studie när de resterande 7 sparade proverna också analyserats.

5 Slutsatser

För att kunna fastställa halter av spårelement i klosettwater rekommenderar vi att man tillämpar en kombination av de två metoderna A och B, se nedan, som utvecklats under projektets gång i samarbete med Laboratorium 1:

A. Syrauppslutning i $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ och analys med ICP SMS.

B. Matrisseparering + syrauppslutning i $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ och analys med ICP SMS.

Genom denna kombination kan man totalt erhålla mätresultat för 48 av de 60 spårelement som utpekats som intressanta att fastställa i klosettwater. För närvarande finns det, enligt vår bedömning, endast ett laboratorium i Sverige, ALS Scandinavia (Laboratorium 1), som kan erbjuda en tillräckligt noggrann analys av dessa spårelement i klosettwater.

Tolv spårelement har, som tidigare redovisats, ej kunnat kvantifieras med kombinationen av de två valda metoderna. Vad detta innebär för fastställande av klosettwaterkvalitet ingår inte i denna studie att bedöma.

Det återstår därför att fastställa vilka spårelement som är avgörande för bestämning av klosettvattnets kvalitet och vilken noggrannhet som är nödvändig i analyserna. Under förutsättning att klosettwaterkvalitet kan fastställas med de 48 spårelement, som kan kvantifieras med ovan beskrivna analysförfarande, så rekommenderar vi det föreslagna tillvägagångssättet.

6 Rekommendationer för fortsatt arbete

Efter denna förstudies genomförande finns 7 klosettwaterprov à cirka 6 liter infrysas på SLU i Alnarp. Dessa prov kan analyseras i en fortsatt studie med avseende på 48 spårelement, växtnäring, miljöstörande organiska föreningar, pH och TS samt eventuellt läkemedelsrester för fastställande av klosettwaterkvalitet.

Parallellt med analyser på de sparade klosettwaterproverna föreslår vi även analyser på inkommande avloppsvatten samt avloppsslammet vid några representativa reningsverk i Sverige. På så sätt blir det möjligt att, i en sammanhållen studie, undersöka om det finns någon korrelation mellan kvalitet på klosettwater, inkommande avloppsvatten samt avloppsslam med avseende på nya spårelement.

Vidare ser vi efter att ha genomfört denna förstudie, och tidigare studier rörande kvalitet på klosettwater, ett behov av att ta fram riktlinjer för provtagning, provberedning och analys av flytande avloppsprodukter, med låg TS-halt, för att på ett tillförlitligare sätt kunna fastställa halter av spårelement och därmed klosettwaterkvalitet. Ett sådant arbete bör troligen ske i samarbete med svenska och utländska laboratorier, såväl forskningslaboratorier som kommersiella, för att framtagna metoder skall få ett snabbt genomslag.

Referenser

- Almqvist, H., Andersson, Å., Jensen, A. & Jönsson, H. (2007). *Sammanställning och flöden på BDT-vatten, urin, fekalier och fast organiskt avfall i Gebers*. Svenskt Vatten Utveckling. Rapport 2007-5.
- Blom, A. (2001). *Utvärdering av ekologisk hållbarhet för toalettsystem på koloniområde i Lund*. Institutionsmeddelande. 2001:01. SLU Alnarp.
- Eriksson, J. (2001). Halter av 61 spårelement i avloppsslam, stallgödsel, handelsgödsel, nederbörd samt i jord och gröda. Rapport (Statens Naturvårdsverk) SNV- rapport 5148, Stockholm. Tillgänglig; <http://www.naturvardsverket.se/Documents/publikationer/620-6244-1.pdf>.
- Eriksson, J. (2009). *Analysmetoder för 60 spårelement i slam*. Opublicerat material. Institutionen för mark och miljö. SLU Uppsala.
- Giers, H. (2007). *Kvalitetssäkring av hushållsnära avloppsfraktioner. Vad kräver livsmedelsbranschen?*. Examensarbete 2007:01. Institutionen för biometri och teknik. SLU Uppsala.
- Johansson, C., Mattsson, J. E. & Svensson, S.-E. (2009). *Växtnäring från trekammarbrunnar för hållbar produktion av energigräs: Rapportering för åren 2007 och 2008*. Landskap trädgård jordbruk: Rapportserie. 2009:15, SLU Alnarp. Tillgänglig; http://pub-epsilon.slu.se:8080/1263/01/V%C3%A4xtn%C3%A4ring_fr%C3%A5n_trekammarbrunnar_f%C3%B6r_h%C3%A5llbar_produktion_av_energigr%C3%A4s_LTJ_2009_nr15.pdf.
- Jönsson, H., Baky, A., Jeppsson, U., Hellström, D. & Kärrman, E. (2005). *Composition of urine, faeces, greywater and bio-waste – for utilisation in the URWARE model*. Report 2005:6, Urban Water, Chalmers. Sweden.
- Lidström, V. (2012). *Vårt Vatten – Grundläggande lärobok i vatten- och avloppsteknik*. Svenskt Vatten.
- Malmén L. (1999). *Kretsloppsanpassning av hushållens avlopp och organiska köksavfall på Vätö*. JTI-rapport KRETSLOPP & AVFALL Nr 20. Uppsala. Tillgänglig; <http://www.ima.kth.se/im/orware/Documents/r-20lm.pdf>.
- Naturvårdsverket (2010). Uppdatering av "Aktionsplan för återföring av fosfor ur avlopp". Redovisning av regeringsuppdrag 21. Tillgänglig; http://www.naturvardsverket.se/upload/30_global_meny/02_aktuellt/yttranden/Sa_har_vill_vi_aterfora_mer_fosfor_till_kretsloppet/Uppdatering_av_Aktionsplan_for_aterforing_av_fosfor_ur_avlopp.pdf.
- Naturvårdsverket (uå). Förslag till förordning. [Online] Tillgänglig; http://www.naturvardsverket.se/upload/30_global_meny/02_aktuellt/yttranden/Sa_har_vill_vi_aterfora_mer_fosfor_till_kretsloppet/Bilaga_1_Forslag_till_forordning.pdf.

SNFS (1994:2). Kungörelse med föreskrifter om skydd för miljön, särskilt marken, när avloppsslam används i jordbruket. Statens naturvårdsverks författningssamling.

Svensson, Sven-Erik (2006). *Växtnäring från avlopp ger mer hållbar produktion av ettåriga energi- och fibergrödor: Projektredovisning för 2005 och 2006*. Rapport (Sveriges lantbruksuniversitet, Institutionen för landskaps- och trädgårdsteknik). 2006:12, SLU Alnarp. http://pub-epsilon.slu.se:8080/1090/01/svensson_s_091112.pdf.

Bilagor

Bilaga 1. Analyskostnader

Priser från Laboratorium 1

Offert 1

Paket 1: pH, N-tot, och $\text{NH}_4\text{-N}$, 550 + moms per prov.

Paket 2: Spårelementen inkl. P-tot och K (HNO_3), 2 500 + moms per prov.

Paket 3: Spårelementen inkl. P-tot och K (3 uppslutningar), 3 800 + moms per prov.

Offert 2

Paket 1: Element/Metaller efter uppslutning med HNO_3/HF (trace) i slutna teflonkärn i mikrovågsugn, 3 500 SEK + moms per prov.

Paket 2: Analys m.a.p. ädelmetaller Ag, Au, Pt, Pd, Rh och Ir efter matrisseparation, som tillägg till paket 1, 1 000 SEK + moms per prov.

Paket 3: Analys m.a.p. REE: Eu, Lu och Tm efter matrisseparation, som tillägg till paket 1, 1 000 SEK + moms per prov.

Paket 4: pH, TS, N-tot, och $\text{NH}_4\text{-N}$, 750 SEK + moms per prov.

Analys enligt paket 2 och 3 avser analys av element efter matrisseparation med jonbyteskolonn på upplöst prov efter indunstning av en större volym (50–100 ml). Denna upparbetning kommer att sänka möjlig LOQ med 20–50 ggr jämfört med analys enligt paket 1.

Totalt per prov = 3 050 (HNO_3) alternativt 4 350 (3 uppslutningar) 6 250 (HNO_3 + HF + matrisseparering 2 st) SEK + moms.

De analyser som har utförts i projektet är inte rutinmässiga så offererat pris avser endast de analyser som utförts i projektet. Priserna som anges ovan är maxpris för enstaka analysprover och kan rabatteras om det rör sig om flera prov och analystillfällen. Om framtida prover kan vara mycket inhomogena så kan det kanske försvåra representativa provuttag och därmed göra analyserna något dyrare.

Priser från Laboratorium 2

1. K, P, S, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Na, Al, Cr, Ni, As, Cd, Hg, Pb, C-tot, N-tot, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, Cl och TS-halt.
2. Ag, Au, B, Ba, Be, Bi, Ce, Co, Cs, In, Ir, Li, Mo, Pd, Pt, Rb, Ru, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, V och W.

Analys enligt punkt 1 kostar, 2 180 SEK per prov.

Analys enligt punkt 2 kostar, 923 SEK per prov.

Totalt per prov = 3 103 SEK + moms.

Bilaga 2. Analysresultat klosettvattenprov nr 4, 2011

Spårelement

Analyser		Lab. 1				Lab. 2				Lab. 3			
Element	Namn	Enhet	Halt	Rapp.-gräns	Kommentarer	Enhet	Halt	Rapp.-gräns	Kommentarer	Enhet	Halt	Rapp.-gräns	Kommentarer
				Utan matrisseparering	HNO ₃ + HF, ICP SMS om inget annat anges				Syrauppslutning i HNO ₃ , ICP				Metallerna är syrauppslutna enligt SS 028150-2. Kvicksilver Hg är syrauppslutet enligt SS-EN 1483, ICP
Ag	Silver	mikg/L	0,06	0,033	Matrisseparering	mg/L	0,00019		MS	mg/L	<0,0005	0,0005	MS
As	Arsenik	mikg/L	4	0,33		mg/L	0,0048		MS	mg/L	0,0043	0,0005	MS
Au	Guld	mikg/L	<0,005	0,005	Matrisseparering	mg/L	<0,0001		MS	mg/L	<0,001	0,001	MS
B	Bor	mikg/L	200	33		mg/L	0,18		ICP-OES	mg/L	0,18	0,02	AES
Ba	Barium	mikg/L	40	3,3		mg/L	0,054		MS	mg/L	0,039	0,02	AES
Be	Beryllium	mikg/L	<0,005	0,005		mg/L	<0,0002		MS	mg/L	<0,0005	0,0005	MS
Bi	Vismut	mikg/L	0,01	0,0066		mg/L	0,0006		MS	mg/L	<0,001	0,001	MS
Cd	Kadmium	mikg/L	0,4	0,0099		mg/L	0,00043		MS	mg/L	0,0025	0,0001	MS
Ce	Cerium	mikg/L	0,2	0,33		mg/L	0,00055		MS	mg/L	0,00013	0,0001	MS
Co	Kobolt	mikg/L	0,7	0,165		mg/L	0,001		MS	mg/L	<0,001	0,001	MS
Cr	Krom	mikg/L	2	0,66		mg/L	0,0041		MS	mg/L	<0,001	0,001	MS
Cs	Cesium	mikg/L	0,5	0,0066		mg/L	0,00047		MS	mg/L	0,00049	0,0001	MS
Cu	Koppar	mikg/L	130	0,99		mg/L	0,13		MS	mg/L	0,045	0,001	AES
Dy	Dysprosium	mikg/L	0,01	0,0033		mg/L			MS	mg/L	<0,0001	0,0001	MS
Er	Erbium	mikg/L	0,008	0,00066		mg/L			MS	mg/L	<0,0001	0,0001	MS
Eu	Europium	mikg/L	<0,0005	0,0005	Matrisseparering	mg/L			MS	mg/L	<0,0001	0,0001	MS
Ga	Gallium	mikg/L	0,03	0,0033		mg/L			MS	mg/L	0,001	0,0001	MS
Gd	Gadolinium	mikg/L	0,01	0,0033		mg/L			MS	mg/L	<0,0001	0,0001	MS
Ge	Germanium	mikg/L	<0,01	0,01	Metod saknas	mg/L			MS	mg/L	<0,0001	0,0001	MS
Hf	Hafnium	mikg/L	0,01	0,33		mg/L			MS	mg/L	<0,001	0,001	MS
Hg	Kvicksilver	mikg/L	0,07	0,231		mg/L	<0,0002		MS	mg/L	0,00011	0,0001	AFS
Ho	Holmium	mikg/L	0,003	0,00099		mg/L			MS	mg/L	<0,0001	0,0001	MS
In	Indium	mikg/L	<0,1	0,1		mg/L	<0,0001		MS	mg/L	<0,0001	0,0001	MS
Ir	Iridium	mikg/L	<0,0005	0,0005	Matrisseparering	mg/L	<0,0001		MS	mg/L	<0,001	0,001	MS
La	Lantan	mikg/L	0,1	0,066		mg/L			MS	mg/L	<0,0001	0,0001	MS
Li	Litium	mikg/L	2	0,33		mg/L	0,0022		MS	mg/L	<0,05	0,05	AES
Lu	Lutetium	mikg/L	0,002	0,003	Matrisseparering	mg/L			MS	mg/L	<0,0001	0,0001	MS
Mn	Mangan	mikg/L	90	0,33		mg/L	0,1		MS	mg/L	0,085	0,001	AES
Mo	Molybden	mikg/L	6	0,066		mg/L	0,0059		MS	mg/L	0,0025	0,001	MS
Nb	Niob	mikg/L	0,01	0,033		mg/L			MS	mg/L	<0,0001	0,0001	MS
Nd	Neodym	mikg/L	0,1	0,0165		mg/L			MS	mg/L	<0,0001	0,0001	MS
Ni	Nickel	mikg/L	7	0,33		mg/L	0,01		MS	mg/L	0,0047	0,001	MS
Pb	Bly	mikg/L	1,5	0,033		mg/L	0,0025		MS	mg/L	0,0011	0,0005	MS
Pd	Palladium	mikg/L	<0,001	0,001	Matrisseparering	mg/L	<0,0001		MS	mg/L	<0,001	0,001	MS
Pr	Praseodym	mikg/L	0,04	0,033		mg/L			MS	mg/L	<0,0001	0,0001	MS
Pt	Platina	mikg/L	<0,0005	0,0005	Matrisseparering	mg/L	<0,0001		MS	mg/L	<0,001	0,001	MS
Rb	Rubidium	mikg/L	140	3,3		mg/L	0,15		MS	mg/L	0,15	0,0001	MS
Re	Rhenium	mikg/L	0,007	0,0033		mg/L			MS	mg/L	<0,0001	0,0001	MS
Rh	Rhodium	mikg/L	<0,001	0,001	Matrisseparering	mg/L			MS	mg/L	<0,001	0,001	MS
Ru	Rutenium	mikg/L	<0,001	0,001	Metod saknas	mg/L	<0,0001		MS	mg/L	<0,001	0,001	MS
Sb	Antimon	mikg/L	0,16	0,033		mg/L	0,00037		MS	mg/L	<0,001	0,001	MS
Sc	Skandium	mikg/L	0,02	0,066		mg/L			MS	mg/L	<0,005	0,005	MS

Analyser		Lab. 1				Lab. 2				Lab. 3			
Element	Namn	Enhet	Halt	Rapp.-gräns	Kommentarer	Enhet	Halt	Rapp.-gräns	Kommentarer	Enhet	Halt	Rapp.-gräns	Kommentarer
Se	Selen	mikg/L	1	0,99		mg/L	<0,002		MS	mg/L	<0,003	0,003	MS
Sm	Samarium	mikg/L	0,02	0,00033		mg/L			MS	mg/L	<0,0001	0,0001	MS
Sn	Tenn	mikg/L	10	0,099		mg/L	0,0086		MS	mg/L	0,0044	0,0005	MS
Sr	Strontium	mikg/L	160	3,3		mg/L	0,16		MS	mg/L	0,16	0,005	AES
Ta	Tantal	mikg/L	<0,01	0,01	Metod saknas	mg/L			MS	mg/L	<0,0001	0,0001	MS
Tb	Terbium	mikg/L	0,003	0,00132		mg/L			MS	mg/L	<0,0001	0,0001	MS
Te	Tellur	mikg/L	<0,005	0,005	Metod saknas	mg/L	<0,0005		MS	mg/L	<0,001	0,001	MS
Th	Torium	mikg/L	0,02	0,0066		mg/L			MS	mg/L	<0,0001	0,0001	MS
Ti	Titan	mikg/L	20	3,3		mg/L	<0,01		MS	mg/L	<0,05	0,05	AES
Tl	Tallium	mikg/L	0,04	0,00132		mg/L	<0,0001		ICP-OES	mg/L	<0,0001	0,0001	MS
Tm	Thulium	mikg/L	0,001	0,001	Matris-separering	mg/L			MS	mg/L	<0,0001	0,0001	MS
U	Uran	mikg/L	0,8	0,033		mg/L			MS	mg/L	0,00041	0,0001	MS
V	Vanadin	mikg/L	1	0,099		mg/L	0,0019		ICP-OES	mg/L	0,00079	0,0005	MS
W	Volfram	mikg/L	0,08	0,132		mg/L	0,00029		MS	mg/L	<0,001	0,001	MS
Y	Yttrium	mikg/L	0,1	0,066		mg/L			MS	mg/L	<0,0001	0,0001	MS
Yb	Terbium	mikg/L	0,005	0,0066		mg/L			MS	mg/L	<0,0001	0,0001	MS
Zn	Zink	mikg/L	500	6,6		mg/L	0,45		MS	mg/L	0,27	0,005	AES
Zr	Zirkonium	mikg/L	0,4	8,25		mg/L			MS	mg/L	<0,001	0,001	MS

Växtnäring, pH och TS

Analyser		Lab. 1			Lab. 2			Lab. 3		
Element	Namn	Enhet	Halt	Kommentarer	Enhet	Halt	Kommentarer	Enhet	Halt	Kommentarer
P	Fosfor	mg/L	52	ICP SMS	mg/L	50		mg/L	62	SS EN ISO6878:2005/TRAACS
K	Kalium	mg/L	150	ICP SMS	mg/L	134		mg/L	140	ICP AES
N-tot	Totalkväve	mg/L	571		mg/L	580		mg/L	560	SS-EN ISO11905-1/Kone
NH ₄ -N	Ammonium-kväve	mg/L	539		mg/L	540		mg/L	480	SS-EN 11732:2005/Kone
pH	pH		7,5			-			7,8	
TS	Torrsubstans	g/L	1,79		g/L	1,8		g/L	1,79	

Bilaga 3. Jämförelse med tidigare analyser med avseende på metaller och växtnäring

Metaller i mg per kg P

	Veberöd	Nöbbelev	Veberöd	Nöbbelev	Veberöd	Veberöd	Lab. 1	Lab. 2	Lab. 3	Slamgränsv.	Prov 4
	2006	2006	2005	2005	2004	2003	2011	2011	2011	(SNV 5214)	% av gränsv (Lab. 1)
Pb	108	57	190	519	314	309	29	50	18	3600	1
Cd	19	9,2	13	27	22	22	7,7	8,6	40	61	13
Cu	5263	2620	5600	4074	6857	4182	2500	2600	726	21000	12
Cr	76	2235	128	1259	246	273	38	82	-	3600	1
Hg	12	7,7	16	7,4	8,9	2,0	1,3	-	1,8	64	2
Ni	247	378	260	163	314	255	135	200	76	1800	7
Zn	16579	7707	18400	27778	24286	25455	9615	9000	4355	29000	33
Ag	139	-	-	-	43	-	1,2	3,8	-	540	0,2
Sn	658	-	680	556	629	218	192	172	71	1200	16

Växtnäring i kg per kg P

	Veberöd	Veberöd	Nöbbelev	Veberöd	Veberöd	Prov 4 (genomsnitt)
	2006	2005	2005	2004	2003	2011
N-tot	10	7	6	6	4	10
NH ₄ -N	8	6	2	5	3	9
Kalium K	3	2	3	3	2	2,5

Bilaga 4. Preliminär kvalitetsbeskrivning av klosettwater med avseende på spårelement (prov 4)

Spårelement i mg per kg P

	Lab. 1 HNO ₃ + HF	Lab. 2 7M HNO ₃	Lab. 3 7M HNO ₃
Ag	1,2	3,8	
As	77	96	69
B	3846	3600	2903
Ba	769	1080	629
Bi	0,2	12	
Cd	7,7	8,6	40
Ce	3,8	11	2,1
Co	13	20	
Cr	38	82	
Cs	9,6	9,4	7,9
Cu	2500	2600	726
Dy	0,2		
Er	0,2		
Ga	0,6		16
Gd	0,2		
Hf	0,2		
Hg	1,3		1,8
Ho	0,1		
La	1,9		
Li	38	44	
Lu	0,04		
Mn	1731	2000	1371
Mo	115	118	40
Nb	0,2		

	Lab. 1 HNO ₃ + HF	Lab. 2 7M HNO ₃	Lab. 3 7M HNO ₃
Nd	1,9		
Ni	135	200	76
Pb	29	50	18
Pr	0,8		
Rb	2692	3000	2419
Re	0,1		
Sb	3,1	7,4	
Sc	0,4		
Se	19		
Sm	0,4		
Sn	192	172	71
Sr	3077	3200	2581
Tb	0,1		
Th	0,4		
Ti	385		
Tl	0,8		
Tm	0,02		
U	15		6,6
V	19	38	13
W	1,5	5,8	
Y	1,9		
Yb	0,1		
Zn	9615	9000	4355
Zr	7,7		



Box 47607, 117 94 Stockholm

Tel 08 506 002 00

Fax 08 506 002 10

E-post svensktvatten@svensktvatten.se

www.svensktvatten.se