

Utveckling av alternativ till Hg-COD för mätning av syreförbrukande ämnen i kommunalt avloppsvatten

*Mercedes Benito
Greg Morrison*



VA-Forsk

VA-Forsk är kommunernas eget FoU-program om kommunal VA-teknik. Programmet finansieras i sin helhet av kommunerna, vilket är unikt på så sätt att statliga medel tidigare alltid använts för denna typ av verksamhet. FoU-avgiften är för närvarande 1,05 kronor per kommuninnevånare och år. Avgiften är frivillig. Nästan alla kommuner är med i programmet, vilket innebär att budgeten årligen omfattar drygt åtta miljoner kronor.

VA-Forsk initierades gemensamt av Kommunförbundet och Svenskt Vatten. Verksamheten påbörjades år 1990. 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
Avloppsvattenrening
Ekonomi och organisation
Utbildning och information

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

Ola Burström, ordförande
Roger Bergström
Bengt Göran Hellström
Staffan Holmberg
Pär Jönsson
Peeter Maripuu
Stefan Marklund
Peter Stahre
Jan Söderström

Skellefteå
Svenskt Vatten AB
Stockholm Vatten AB
Haninge
Östersund
Vaxholm
Luleå
VA-verket Malmö
Sv kommunförbundet

Asle Aasen, adjungerad
Thomas Hellström, sekreterare

NORVAR, Norge
Svenskt Vatten AB

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

VA-Forsk
Svenskt Vatten AB
Box 47607
117 94 Stockholm
Tfn 08-506 002 00
Fax 08-506 002 10
E-post svensktvatten@svensktvatten.se
www.svensktvatten.se

Svenskt Vatten AB är servicebolag till föreningen Svenskt Vatten.

Rapportens titel:	Utveckling av alternativ till Hg-COD för mätning av syreförbrukande ämnen i kommunalt avloppsvatten
Title of the report:	Development of an alternative to Hg-COD for the assessment of oxygen-demand in municipal wastewater
Rapportens beteckning Nr i VA-Forsk-serien:	2003-18
ISSN-nummer:	1102-5638
ISBN-nummer:	91-89182-82-0
Författare:	Mercedes Benito och Greg Morrison, Vatten miljö transport, Chalmers tekniska högskola
VA-Forsk projekt nr:	98-117
Projektets namn:	Utveckling av alternativ till Hg-COD för mätning av syreförbrukande ämnen i kommunalt avloppsvatten
Projektets finansiering:	VA-Forsk
Rapportens omfattning Sidantal:	20
Format:	A4
Sökord:	Kviksilver, COD, syreförbrukande ämnen, avloppsvatten
Keywords:	Mercury-free COD, oxygen demand, municipal wastewater
Sammandrag:	Ett Ag-COD test för kommunalt avloppsvatten har utvecklats. Testet kan användas istället för dagens Hg-metod och med samma provrörsteknik. Det nya testet har prövats på fem svenska avloppsreningsverk.
Abstract:	An Ag-COD test has been developed to replace the currently used Hg method. The replacement test is suitable for the range of concentrations found under Swedish conditions and can be adapted to the closed tube test equipment found in wastewater laboratories.
Målgrupper:	Analysföretag, avloppsvattenlaboratorier
Omslagsbild:	Foto Krister Carlsson, Svenskt Vatten AB
Rapporten beställs från:	Finns att hämta hem som PDF-fil från Svenskt Vattens hemsida www.svensktvatten.se
Utgivningsår:	2003
Utgivare:	Svenskt Vatten AB © Svenskt Vatten AB

Sammanfattning

Den nuvarande metoden för bestämning av kemisk syreförbrukning (COD) kräver reagens som innehåller Hg och analyser av denna nyckelmiljöparameter representerar en signifikant del av Hg-användningen i samhället.

Två alternativa strategier för analys av kommunalt avloppsvatten har här undersökts och utvecklats. Ett Ag-COD test utvecklades som ett utbytestest med ett lågt och ett högt mätområde. Den utvecklade Ag-COD-metoden visade sig ge samma resultat som Hg-COD för kommunalt avloppsvatten. Vidare utvecklades en totalt organiskt kol-metod (TOC) med ultraljudsdesintegration för utgående avloppsvatten.

COD/TOC beskriver syreförbrukningen per organiskt kol. Detta är en ny kombinationsparameter som karakteriserar avloppsbehandling. Median COD/TOC för fem avloppsreningsverk av olika storlek var $2,45 \text{ mg O}_2 (\text{mg TOC})^{-1}$. COD/TOC är lämplig för utgående avloppsvatten, men inte processvatten.

Den utvecklade Ag-COD-metoden rekommenderas som en utbytesmetod för den nuvarande Hg-COD-metoden för alla typer av avloppsvattenprov (ingående, process och utgående). Ag-COD-reagens finns för lågt och högt mätområde. Dessa reagenser fungerar väl i de COD-rör som används idag ute i analyslab. Därför medför en övergång till Ag-COD-metoden relativt små investeringskostnader och/eller utbildning.

Summary

The present day COD (chemical oxygen demand) test contains mercury, which is undesirable and indeed, a significant use for Hg in society. This report considers the development of a mercury free COD test.

Two alternative strategies have been investigated and developed here for municipal wastewater. First, an Ag-COD test was developed to replace the present test, with the possibility to measure in both the high and low ranges. The developed Ag-COD gave the same result as for Hg-COD for municipal wastewater. Then, total organic carbon (TOC) was developed for wastewater effluent.

COD/TOC describes the oxygen demand per organic carbon, which is a new combination parameter characterizing sewage treatment. The median COD/TOC for five Swedish treatment plants of different size was $2,45 \text{ mg O}_2 (\text{mg TOC})^{-1}$. COD/TOC is suitable for effluent wastewater, but not process water.

The developed Ag-COD method is recommended to replace the present Hg-COD method for all types of wastewater (influent, process, effluent) sample. Reagents for the low and high range are available and can be used in the closed tube systems currently used in Swedish laboratories.

Förord

Kvikksilver (Hg) är en olämplig kemikalie för miljöanalys. Detta kan tyckas vara självklart, men reagensen i den mest mätta miljöparametern, kemisk syreförbrukning (COD) innehåller 50 mg Hg. Hg tillsätts för att eliminera kloridinterferens och är nödvändigt för att ge ett värde som motsvarar den teoretiska syreförbrukningen (ThOD), åtminstone för analys av prover från kommunalt avloppsvatten. En COD-metod kan bara accepteras om det ger ThOD, som dagens Hg-COD gör för kommunalt avloppsvatten.

Ett förbud mot användning av Hg i COD-analys, eller snarare ett förbud mot försäljning av Hg i COD-reagens, har diskuterats sedan början av 90-talet, men har fördröjts pga. anpassning till EU:s regler. Man kan dock konstatera att förr eller senare så kommer försäljning av Hg-COD-reagens inte längre att tillåtas och det är önskvärt att vara beredd på detta förbud.

VA-Forsk har tidigt finansierat forskning runt en alternativ COD-metod med mikrovågssuppslutning. Denna metod har publicerats vetenskapligt i två publikationer: *Axén, E and Morrison, G.M. (1995) A mercury free microwave method for the chemical oxygen demand analysis of sewage, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 59, 69–78.*

samt

Morrison, G.M. (1998) Chemical oxygen demand (dichromate value) and the Swedish ban on mercury, opportunities and pitfalls, Vatten, 54, 265–267.

De har förstås också publicerats som en VA-Forsk-rapport.

Men det har visat sig att mikrovågs-COD-metoden kräver en nyinvestering i utrustning och en kommersialisering av metoden. Det senare kanske kommer att ske, men just idag behövs en metod som kan ersätta de kemikalier som används i de s.k. ”closed tube”-testerna.

Debatten runt COD and Hg har färgats av en del oenighet. Vissa försäljare av TOC-instrument hävdar att moderna TOC-instrument (de första kom under 60-talet) kan ersätta den omoderna COD-metoden (som kom 1963). Det är inte förvånande att man kommer med detta argument om man ser en stor marknad för sin produkt. Vissa har hävdat att en enkel övergångsfaktor mellan COD och TOC bör vara möjlig. Något empiriskt förhållande är inte bevisat och det teoretiska resonemanget runt biologisk och kemisk syreförbrukning utelämnas. Syreförbrukning har varit, och är, ett viktigt koncept i skydd av vattenrecipient och inom processteknik. Kopplingen mellan syreförbrukning och TOC är att båda orsakas av organiska ämnen, det finns dock inget som talar för en samvariation mellan dessa två parametrar.

Som Chalmersforskare vill vi bedriva forskningsarbete från en vetenskaplig ståndpunkt, samtidigt som vi vill följa och ta hänsyn till andras åsikter. I detta arbete har vi försökt, och lyckats, hitta ett bra alternativ till dagens Hg-COD-metod som kan användas med de instrument som redan finns ute vid avloppsreningsverken. Vi har också undersökt TOC som en parameter och kan nu lyfta upp COD/TOC som en viktig ny karakteriseringsparameter. Alltså bör alla parter kunna vara nöjda med denna rapport.

Denna rapport visar tydliga resultat.

1. Ag-COD, som vi har utvecklat (den tidigare rapporterade silvermetoden ger ca 85–90 % uppslutning för kommunalt avloppsvatten) är ett mycket bra alternativ till Hg-COD med 100 % ThOD.
2. TOC kan bara analyseras för utvatten för kommunalt avloppsvatten efter ultraljudsdesintegration.
3. Ett ersättande av COD med TOC rekommenderas ej.
4. COD/TOC är en ny parameter som kan användas för att karakterisera avloppsvatten och har en särskild mening av relevans för reningsprocessen.

Greg Morrison

Innehållsförteckning

Sammanfattning	III
Summary	IV
Förord.....	V
Bakgrund.....	1
Metoder	3
Utveckling av metoderna	5
Analys av avloppsvatten prover.....	8
Tabell 1	10
Referenser	11

Bakgrund

Allmänna vattenkvalitetsparametrar har utvecklats för analys och övervakning av vatten och spillvatten; en av dessa är syreförbrukning. Det mest använda testet för syreförbrukande ämnen är fem dagars (7 dagar i Sverige) biokemisk syreförbrukning (BOD_5) och kemisk syreförbrukning (COD), med totalt organiskt kol (TOC) nyligen föreslaget som en alternativ parameter.

COD-testet bygger på en oxidation av organisk substans i en stark syralösning och med en oxidant och indikator, vanligtvis kaliumdikromat. Detta COD-test med dikromat utvecklades först för avloppsvatten i slutet av 40-talet (referens 1)*.

Kloridinterferens är ett allvarligt problem för COD-analys. Klorid oxideras inte i dikromatlösning, men oxideras till klorin i dikromat-/svavelsyralösning. Effekten av detta har beskrivits tidigare (2–4). Det kan dock understrykas här att klorid är alltid ett problem för avloppsvatten – klorid finns i höga halter i urin och en COD-analys utan interferensmaskering ger för höga värden. Vi har funnit att en korrektionsfaktor för uppmätt kloridhalt inte fungerar tillfredsställande.

Endast oorganiska tillsatser som inte bidrar till COD-resultatet är lämpliga för maskering av kloridinterferens och under det tidiga 60-talet introducerades det nuvarande Hg-COD-testet med användning av Hg(II)sulfat (5).

Den nuvarande standardmetoden (6) ger en exakt mätning av COD mellan 30 och 700 $\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1}$, dock enbart om kloridkoncentration är under 1000 $\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1}$. Samtidigt innebär den en fortsatt användning av Hg, en mycket toxisk metall (särskilt när den är metylerad), vilket är problematiskt från miljösynpunkt. Därför har ett antal förslag förts fram för att undvika användning av Hg. Dessa inkluderar indirekt mätning av organiska ämnen genom UV absorption (7, 8), vår egna Hg-fria mikrovågsmetod (9, 10), elektrokemisk reaktivitet (11) och nyligen en bismutmetod för att absorbera klorgas (12).

Det finns dock en utvecklad alternativ metod som borde kunna ge det exakta COD-värdet. Här används Ag som kloridutfällningskemikalie (2–4). Ett exakt COD-test måste kunna ge det teoretiska syreförbrukningsvärdet (ThOD) för en rad organiska substanser och det provvatten som är av intresse. För kommunalt avloppsvatten inkluderas både lösta och partikulära ämnen i syreförbrukning. I våra första tester, som inte presenteras här, fann vi att ett tidigare utvecklat Ag-COD-test bara gav 85–90 % av det kommersiellt tillgängliga Hg-COD-rörtest.

I Ag-COD-test kan associerade anjoner också ge en interferens i metoden och därför har två Ag-reagenser testats tidigare; silversulfat och silvernitrat (3, 13, 14). Thompson et al (4) har också tillsatt krom(III)lösning; vi har funnit i preliminära försök att denna tillsats har relativt liten effekt.

* Hänvisning till referens 1 på sid. 11. Hänvisningar till olika numrerade referenser på sidan 11 skrivs hädanefter endast med siffra inom parentes.

TOC har föreslagits som ett surrogat för COD i Sverige, bl.a. av Naturvårdsverket. Det bör direkt påpekas att TOC mäter organiskt kol och inte syreförbrukande ämnen. En COD/TOC beräkningskvot (som är föreslagen under en övergångsperiod) skulle vara bra för industrier med höga kolvätehalter i utgående vatten men ge hårdare utsläppskriterier för relativt syrerika kommunala avloppsvatten. Man skulle kunna sätta olika beräkningskvoter för olika vatten. Här antar man förstås att kvoten inte ändras med tiden. Resonemanget baseras alltså på en helt empirisk, icke vetenskaplig grund. I vilket fall som helst kommer inte TOC att ge ett exakt mått på ThOD i kommunala avloppsvatten. TOC är en snabb, automatiserad instrumentmetod för analys av prov utan partiklar, helst filtrerade. Det är svårt att se vilken relevans TOC av filtrerat avloppsvatten (dvs. DOC) har för syreförbrukningen hos avloppsvatten och därmed vilken effekt den kommer att ha på recipienten. Däremot är TOC en ny och intressant parameter som har en särskild relevans för karakterisering av avloppsvatten. I denna rapport undersöks detta och särskild vikt placeras på betydelsen av COD/TOC ($\text{mg O}_2 (\text{mg TOC})^{-1}$) som en ny parameter.

Metoder

Hg-COD

Hg-COD mäts genom kommersiella procedurer, främst HACH och Dr Lange.

HACH-metoden är en s.k. COD-rörmetod med kolorimetrisk detektion. Provet introduceras i ett rör med de förberedda reagenserna och värms sedan upp till 150°C i två timmar i en reaktor. Oxidationsmedlet är kaliumdikromat i koncentrerad svavelsyra. Oxiderbara organiska ämnen reduceras med dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) till den gröna Cr^{3+} . För låga COD-halter (0–150 $\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1}$) används en särskild blandning av reagenser och den orange $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ mäts. Vid högre COD-halter (0–1500 $\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1}$) mäts bildad Cr^{3+} . Både lägre och högre koncentrationer mäts i en HACH DR/2010 fotometer; 620 nm för högre halter och 420 nm för lägre halter. HACH Hg-COD-rörmetoden har ett visst innehåll av Ag (som oxidationskatalysator) och 50 mg av Hg av kvicksilversulfat.

Dr Lange-metoden, även den en rörmetod, användes här bara för lägre halter (15–150 $\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1}$). Provet (2 ml) tillsätts till reagenser i kyvetten och värms till 148°C under två timmar i en LASA Aqua LTK 031 termostad. Kyvetten innehåller 3 ml 92-procentig svavelsyra med 40 mg kvicksilversulfat. Denna metod också har en viss innehåll av silversulfat.

Ag-COD

Ag-COD-metoden utvecklades dels som ett lågkoncentrations-COD-test (0–200 $\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1}$) och dels som ett högkoncentrations-COD-test (200–1500 $\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1}$). Uppvärmning och fotometrisk analys var densamma som för HACH och Dr Lange metoderna.

För låga COD-halter tillsattes 160 μl 20-procentigt silvernitrat till 1,6 ml avloppsprov. Lösningen skakades i 2 minuter och tilläts sedimentera i 15 minuter. 2,4 ml koncentrerad svavelsyra tillsattes och sedan 810 μl av 0,0125 M kaliumdikromat. Proverna värmdes i slutna provrör i två timmar vid 150°C i en HACH-COD-reaktor. Proverna mättes efter avsvälning till rumstemperatur. För höga COD-halter tillsattes istället 160 μl av 50-procentigt Ag NO_3 och 810 μl av 0,08 M kaliumdikromat.

TOC

TOC analyserades efter fysisk behandling av avloppsproverna med ultraljuds-desintegration. Detta visade sig vara möjligt endast för utgående avloppsprover. Preliminära tester med utspädda ingående avloppsvattenprover visade sig vara lönlösa eftersom spridningen i resultaten var för stor.

Utgående avloppsvattenprov (50 ml) placerades i en glasbägare som sedan placerades i ett vattenbad vid 4°C. Provet ställdes under en sonic probe (Soniprep-150 MSE). En frekvens av 14 MHz applicerades under 3 minuter, men också kortare eller längre tider beroende på experimenten. Provet späddes sedan 4 gånger och analyserades i ett TOC-instrument (Shimadzu TOC-5000).

Prov

Avloppsprover togs av personalen vid reningsverken och skickades sedan till Chalmers via Kmail (numera AlControl). Detta system konserverar proverna upp till 24 timmar. Analys gjordes på samma prover av reningsverken själva och i vissa fall skickades prover för extern analys av ett ackrediterat laboratorium. Resultaten av dessa framgår i tabell 1 som finns i slutet av rapporten.

Proverna togs vid fem kommunala reningsverk i Sverige (Tabell 2). Alla prover analyserades minst fem gånger i replikat. Detta gäller genom hela denna rapport för prover analyserade på Chalmers.

Två (Stockholm och Göteborg) är regionala reningsverk med en blandning av kombinerade och separerade system. En del industriellt avloppsvatten släpps ut till dessa avloppssystem. Två (Halmstad och Umeå) är medelstora avloppssystem med separata system och mycket begränsat industriellt utsläpp. En är ett mindre verk (Grums) med bara hushållsvatten. Tabell 2 visar mediandata från dessa fem avloppsreningsverk och det kan konstateras att de representerar de flesta svenska avloppsreningsverken i landet på ett eller annat sätt.

Tabell 2. Detaljer om de avloppsreningsverk där COD-undersökningen gjordes.

Avloppsrenings- Verk	Kopplad befolkning ($\times 10^3$)	Ingående vatten $\text{m}^3 \text{d}^{-1} (\times 10^3)$	Median COD, $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$	
			Ingående	Utgående
Käppala, Lidingö	381	137	440	35
Ryaverket, Göteborg	584	386	304	<40
Västra Stranden, Halmstad	109	34	220 som BOD ₇	36
Ön, Umeå	107	30	482	40
Grums	6,5	3,9	244,2	52,5

Utveckling av metoderna

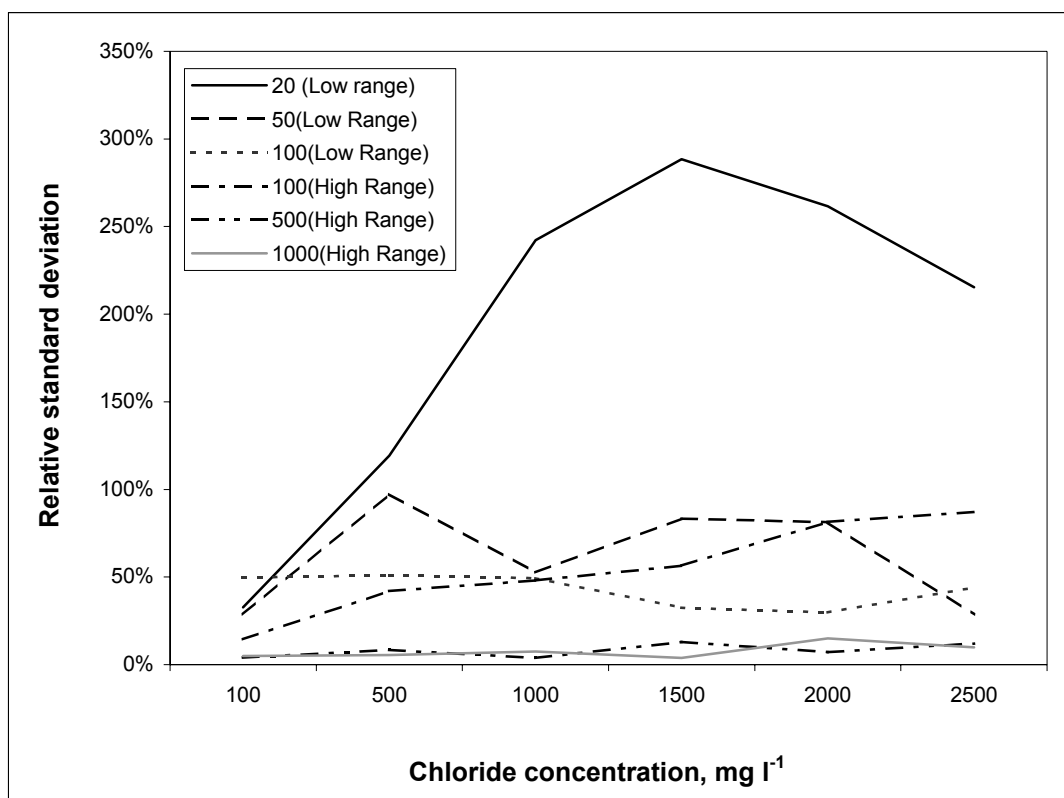
Ag-COD utveckling

En tidigare rapporterad Ag-COD-metod (4) testades och visade opålitliga resultat för låga COD-värden (mindre än 200 mg O₂ l⁻¹). Dessutom hade tidigare användning av Ag-COD vid Chalmers visat resultat som var 85–90 % av ThOD med denna tidigare metod (4). Två separata metoder utvecklades därmed för låg (0–200 mg O₂ l⁻¹) och hög (200–1500 mg O₂ l⁻¹) COD-halt. De utvecklade metoderna verifierades med kända lösningar av modellsubstanser. De optimala reagensblandningarna klarade de följande kriterierna; låg kloridinterferens, linjär kalibreringskurva (Tabell 3), obetydlig avvikelse mellan COD och ThOD. Relativ standardavvikelse för låg Ag-COD var 20 % och för hög Ag-COD 10 %. Detta kan jämföras med Hg-COD där standardavvikelsen är 10 %.

Tabell 3: Kalibreringskurvor för låg och hög Ag-COD-metoderna. y är Absorbance and x är concentration i mg O₂ L⁻¹

Nivå	Begränsningar	Ekvation	R ²
Låg	0–200 mg O ₂ L ⁻¹	$y = 0,8454x - 14,616$	0,997
Hög	200–1500 mg O ₂ L ⁻¹	$y = 0,8563x + 34,621$	0,9998

Den Ag-COD-metod som vi har utvecklat här kan vara intressant för ev. kommersialisering och därmed har vi valt att inte ge ”recept” här. Vi kan dock i COD-rör förbereda kemikalier för användning och skicka dem med instruktioner (kontakt: greg.morrison@wet.chalmers.se).



Figur 1. Skillnad i relativ standardavvikelse från ThOD beroende på kloridkoncentration. Både låg och hög Ag-COD-metod visas för olika COD-värden (i $\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1}$).

Figur 1 visar resultat för kloridinterferens vid låg och hög rörmetod. Standardavvikelsen är relativt liten för höga COD-värden, även vid höga kloridhalter. Ag-metoden är faktiskt mycket bättre än Hg-metoden (13) för kloridhalter över 1 mg l^{-1} . Vid $100 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$ har kloridhalten en stor betydelse, särskilt över 100 mg l^{-1} klorid, detta är dock samma som för Hg-metoden. Normalt är detta inte ett problem för kommunalt avloppsvatten. Vid det lägre koncentrationsområdet ska man vara observant på höga kloridhalter.

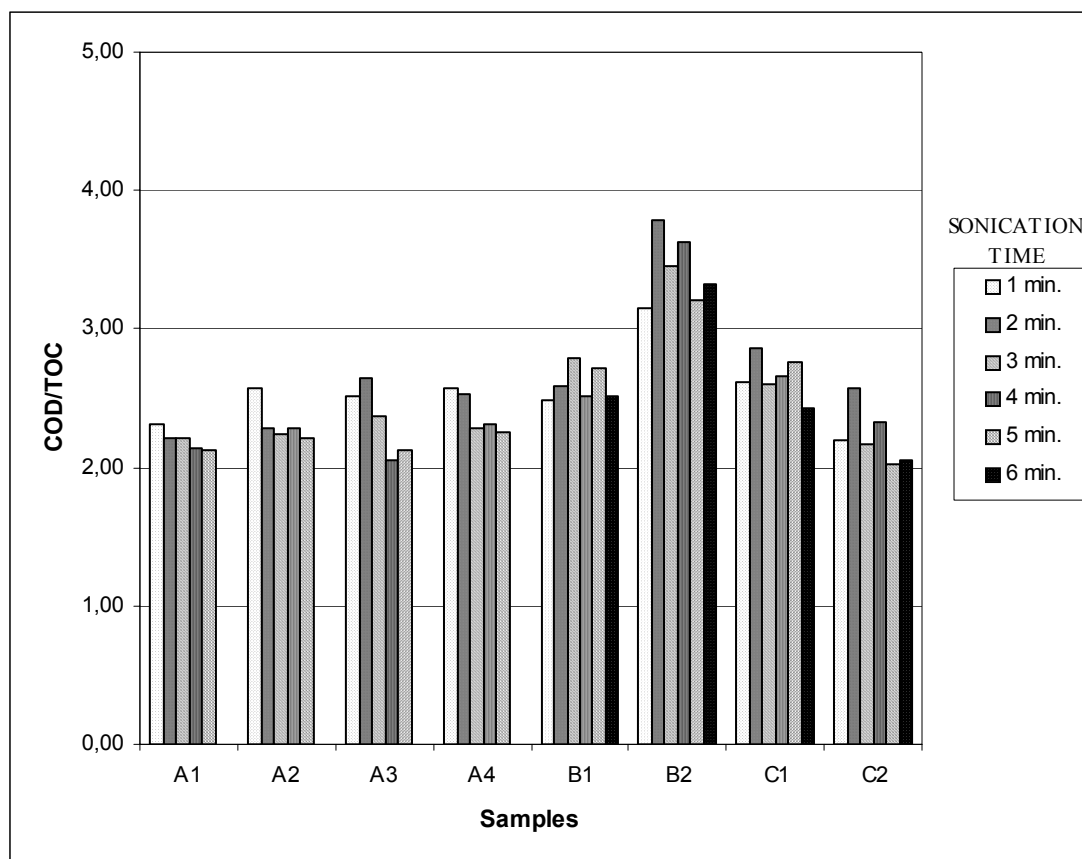
TOC-utveckling

Vi gav ganska snart upp med att analysera TOC i ingående och processavloppsvatten. Spädning gav inga pålitliga och reproducerbara resultat.

Fysisk behandling av utgående avloppsvatten gjordes med två metoder;

1. Ultrasonic probe
2. Ultrasonic bath

Båda metoderna gav en bra provberedning för TOC-analys, med ultrasonic probe kunde dock både tid och intensitet noggrant ställas in.



Figur 2. Effekt av ultraljudsbehandlingstid vid analys av TOC i utgående avloppsvatten. Resultaten anges i COD/TOC ($\text{mg O}_2 (\text{mg TOC})^{-1}$) som ger ett relativt värde. A1 till A4 är utgående avloppsvatten från Ryaverket utan temperaturkontroll. B1 till B2 är samma vatten med temperaturkontroll. C1 och C2 är utgående avloppsvatten från Grums med temperaturkontroll.

Utan ultraljudsbehandling hade vi problem med reproducerbarheten av TOC-analysen. Det är viktigt att hålla ned temperaturen under ultraljudsbehandlingen. Med isbad minskade effekten och ett lägre TOC-värde erhöles. En temperatur av 4°C gjorde det möjligt med en längre behandlingstid.

Figur 2 visar effekten av behandlingstid på COD/TOC. Utan kallvattenbad (A1–A4) ökade den relativa TOC-halten med tiden, men provet blev väldigt varmt och en förlust av organiska ämnen befarades. Användning av kallvattenbad gav en mer ojämna profil, men provet blev inte varmt förrän uppemot 5–6 minuter. Det bestämdes då att en optimal behandlingstid är 3 minuter.

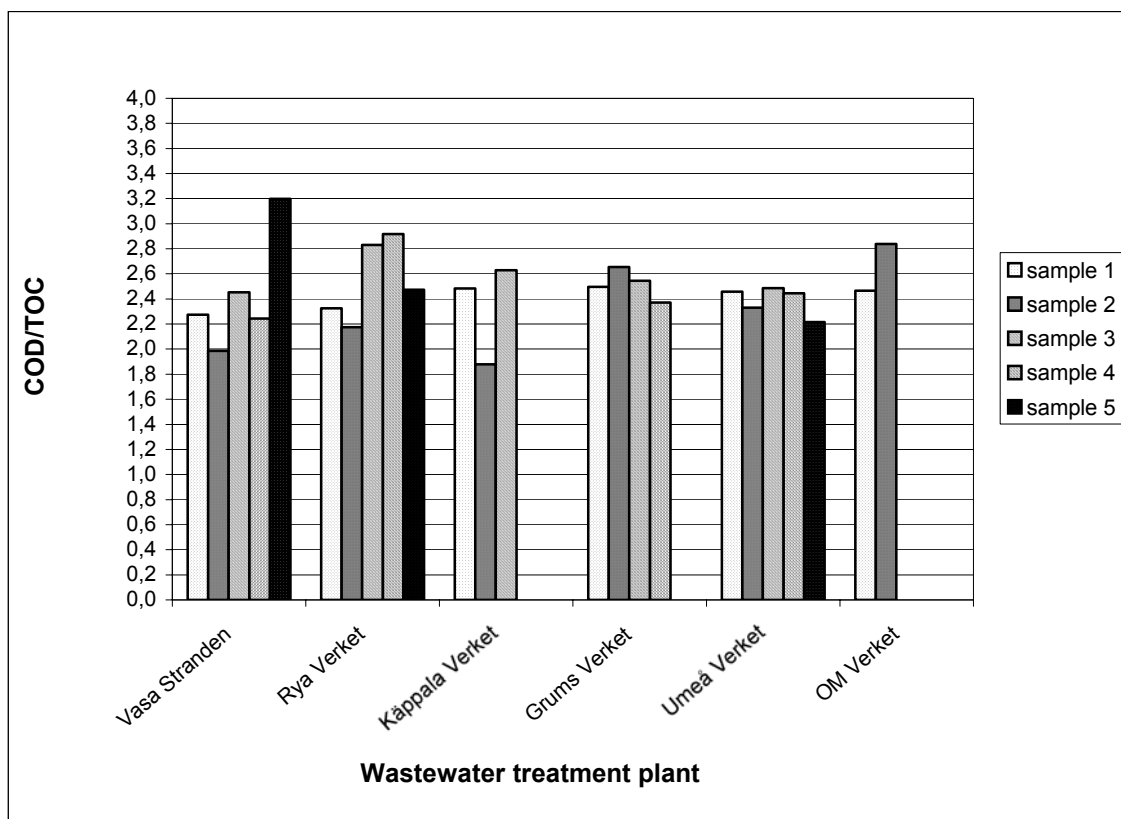
Analys av avloppsvatten prover

Alla resultat för jämförelse mellan avloppsreningsverk och metoder visas i Tabell 1 som finns i slutet av rapporten. Vid sex provtagningstillfällen i Göteborg och fem tillfällen i de andra avloppsreningsverken togs prover på ingående, process- och utgående avloppsvatten. Med tanke på att proverna för Hg-COD och Ag-COD har skickats till och analyserats vid Chalmers laboratorie är överensstämmelsen mellan resultaten god. Ag-COD ger ett gott, men något högre resultat än Hg-COD-rörmetoden. Ag-COD-metoden kanske ger en något bättre oxidation av partikulära ämnen.

Samma prover analyserades också vid reningsverk eller externt (i båda fall ackrediterat) laboratorie. Dessa Hg-COD-värden skiljer sig ibland väsentligt från Chalmers analyser. Dock kan man konstatera att Ag-COD-metoden faller ut väl i denna jämförelse. Detta gäller både vid det lägsta ($23 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$) och det högsta ($875 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$) värdet. Ag-COD ger då en bra analys för både låg och hög nivå.

De fem avloppsreningsverken gav COD/TOC för upp till fem provtagningstillfällen med ett medelvärde av $2,45 \text{ mg O}_2 (\text{mg TOC})^{-1}$. Variationen i COD/TOC ($1,9\text{--}3,2 \text{ mg O}_2 (\text{mg TOC})^{-1}$) reflekterar ändringar i avloppsvattnets sammansättning. En låg COD/TOC-kvot betyder ett utgående avloppsvatten med relativt syrerika molekyler, t.ex. fettsyror. En hög COD/TOC-kvot betyder ett avloppsvatten med mer kolväten, en trolig orsak är mer bidrag från dagvatten. Att det är mer komplext än så visar sig i att de fem reningsverken inte skiljer sig så mycket i COD/TOC. En skillnad mellan de kombinerade systemen i Göteborg och Stockholm, som har upp till 30 % dagvatten, mot de separerade systemen i Umeå och Halmstad, kunde inte påvisas. Mer troligt är att de variationer som finns har mer med ändringar i processen vid de olika reningsverken att göra. Det rekommenderas därför att avloppsreningsverk mäter COD/TOC och sedan relaterar variationer till ändringar i processen.

Ett absolut medelvärde och en ganska konstant COD/TOC-kvot fanns för det mindre Grumsverket, som bara har hushållsvatten. Detta ger mer vikt till teorin att $2,45 \text{ mg O}_2 (\text{mg TOC})^{-1}$ representerar COD/TOC för ett vanligt hushållsvatten efter reningsverken.



Figur 3. Resultat för COD/TOC för utgående vatten från olika svenska avloppsreningsverk. COD/TOC är i $\text{mg O}_2 (\text{mg TOC})^{-1}$.

Tabell 1. Jämförelse av COD resultat för avloppsvatten mellan reningsverk och metoder. Den första kolonnen visar resultaten för COD-rörtest. Den andra kolonnen är från det nyutvecklade Ag-COD-testet. Den tredje kolonnen visar resultaten för de prover som analyserades av externa ackrediterade laboratorier. Vit bakgrund är låg-COD-rör, grå bakgrund är hög-COD-rör, medan svart bakgrund är låg-Dr Lange-rör. Notera att Chalmers analyser gjordes alltid i minst fem replikat.

		Provtagningsstillfälle, COD (mg O ₂ l ⁻¹)																	
		1			2			3			4			5			6		
		HACH	Ag	Hg-metod	HACH	Ag	Hg-metod	HACH	Ag	Hg-metod	HACH	Ag	Hg-metod	HACH	Ag	Hg-metod	HACH	Ag	Hg-metod
Käppala	Ingående	501	569	618	724	668	682	447	545	526	529	529	462						
	Sedimenterad	197	305	255	202	298	238				164	181	186	241	262	218			
	Utgående	31	43	36	28	39	26	35	38	31	28	28	30						
Göteborg	Ingående	417	473	504	266	363	319	127	154	166	211	331	257	343	566	376	462	537	421
	Sedimenterad	183	288	260	95	102	150	78	85	116	98	98	132	136	141	188	184	188	195
	Utgående	32	41	36	24	41	33	22	39	49	29	37	33	34	35	36	34	29	
Halmstad	Ingående	535	583	650	389	465	490	383	405	460	404	517	430	623	676	670			
	Sedimenterad	219	322	280	147	175	230	178	313	220	158	179	220	168	211	250			
	Utgående	23	28	26	16	29	24	26	30	24	22	17	26	27	36	33			
Umeå	Ingående	385	409		477	500		430	459		657	763		801	875				
	Sedimenterad	200	229		151	181		141	169		194	228		207	306				
	Utgående	35	23		34	53		32	48		47	49		40	49				
Grums	Ingående	137	165		131	131		132	156		144	143		141	154		239	336	
	Sedimenterad	32	26		30	47		33	23		36	48		30	35		34	26	
	Utgående	33	27		33	40		32	40		36	43		29	40		33	47	

Referenser

1. Moore, W.A.; Kroner, R.C.; Ruchhoft, C.C Dichromate reflux method for determination of oxygen consumed. Anal Chem, 1949, 21, p. 953
2. Ballinger,D.; Lloyd, A. and Morrish, A. Determination of chemical oxygen demand of wastewaters without the use of mercury salts. Analyst, September, 1982, 107, pp. 1047–1052
3. Lloyd, A. Simplified procedure for the determination of chemical oxygen demand using silver nitrate to suppress chloride interference. Analyst, November,1982, 107, pp. 1316–1319.
4. Thompson, K.C.; Mendham, D.; Best, D.; and De Casseres, K.E.Simple method for minimising the effect of chloride on the chemical oxygen demand test without the use of mercury salts Analyst, April, 1986, 111, pp. 483–485.
5. Richard A. Dobbs and Robert T. Williams Elimination of chloride interference in the chemical oxygen demand test, Anal Chem, 1963, 35, p. 1064
6. INTERNATIONAL STANDARDS Water quality. Determination of the Chemical Oxygen Demand. Technical Report ISO 6060: 1989(E).
7. Andrew Eaton Measuring UV-absorbing organics: A standard method Journal AWWA February 1995, pp. 86–90
8. Dobbs,R.A.Wise, R.H. and Dean, R.B The use of Ultra-Violet absorbance for monitoring the total organic carbon content of water and wastewater. Water Research 1972, vol. 6, pp. 1173–1180.
9. E. Axén and G.M. Morrison A mercury-free microwave method for the Chemical Oxygen Demand. Analysis of sewage. Intern. J. Environ. Anal. Chem., Vol. 59, pp.69–78
10. Slatter,N.P.; Alborough, H. Chemical Oxygen Demand using microwave digestion. A tentative new method. Water SA, Vol. 18, n 3, July 1992
11. Lee, K.H.; Ishikawa, T; McNiven,S;Nomura,Y; Sasaki,S; Arikawa,Y; Karube,I Chemical Oxygen Demand sensor employing a thin layer electrochemical cell Anal. Chim. Acta, 386 (1999), pp. 211–220.
12. Vaidya, B.; Watson, S.W.; Coldiron, S.J. and Porter, M.D. Reduction of chloride ion interference in chemical oxygen demand (COD) determinations using bismuth-based adsorbents. Anal. Chim. Acta, 357, (1997), pp. 167–175
13. Cripps, J. M. And Jenkins, D. A COD method suitable for the analysis of highly saline waters Journal WPCF, 1964, Vol. 36, n 10, pp. 1240–1246.
14. Ballinger, D.;Lloyd, A. and Morrish, A. Determination of chemical oxygen demand of wastewater without the use of mercury salts Analyst, September 1982, Vol. 107, pp. 1047–1053.

Ett stort tack

Till VA-Forsk för att ha, genom finansiering, visat engagemang i denna viktiga fråga.

Till Peter Balmér för visat intresse.

Till de fem avloppsreningsverk som skickade prov och gjorde analys.

Till AlControl, tidigare KM-Lab, som bidrog med KMail.



Box 47607 117 94 Stockholm

Tfn 08-506 002 00

Fax 08-506 002 10

E-post svensktvatten@svensktvatten.se

www.svensktvatten.se