



UPPSALA
UNIVERSITET

Institutionen för medicinsk biokemi och mikrobiologi

Biomedicinska analytikerprogrammet

Examensarbete 15 hp

Vårterminen 2011

Total organic carbon (TOC) and chemical oxygen demand (COD) -

Monitoring of organic pollutants in wastewater

Elvisa Hodzic

Handledare: Marie Lewèn-Carlsson

Reningsverket Enköping

ABSTRACT

Total organic carbon (TOC) and chemical oxygen demand (COD) are two methods used for measuring organic pollutants in wastewater. Both methods are widely used but the COD method results in production of hazardous wastes, including mercury. The purpose of this study was to validate the method TOC that will replace COD and find a factor to convert TOC to COD. In this study 26 samples were analyzed from four sewage treatment plant in the municipality of Enköping. The results show that the COD method could be replaced by the TOC method. The factor for COD/TOC was between 3.1 - 3.3. Both methods will be used in parallel until 2013 when it will be forbidden to use the COD analysis.

Keywords: organic carbon, oxygen, treatment plant, carbon dioxide, waste water

INTRODUKTION

Organiska föroreningar kan vara av olika slag, naturliga som till exempel humus eller olika onaturliga avfallsprodukter från samhället. Snabbt växande industri och jordbruk, kommunal utveckling och användning av kemikalier orsakar allvarliga miljö- och hälso problem i hela världen. Ett av de största problemen orsakas av så kallade långlivade organiska föroreningar (POP). Riskerna i samband med dessa föroreningar är deras uthållighet i miljö samt deras förmåga att lagras i fettvävnader hos djur och människor. Många av dessa föroreningar används som organiska bekämpningsmedel och har använts i stor skala i jordbruk och vid insektbekämpning [1]. För att skydda människor och miljö från POP vidtogs globala åtgärder för eliminering eller begränsad produktion av POP som en del av FN:s miljöprogram. Avtalet undertecknades i Stockholm år 2001 och fick namn Stockholmskonventionen. Den tar upp 12 olika långlivade organiska föroreningar [2].

För jordförbättring används avloppsslam som är en rest från rening av avloppsvatten. Avloppsslam innehåller näringsämnen och organiskt material men också föroreningar som metaller, patogener och organiska föroreningar [3]. För att förhindra att förorenat slam hamnar på åkrarna behandlas och analyseras slam innan det sprids där. Rengöring av slammet sker i reningsverk som finns i alla kommuner i Sverige.

I Enköpings reningsverk renas avloppsvattnet med mekanisk-, kemisk och biologisk rening. Mekanisk och kemisk rening sker efter att avloppsvatten via ledningsnät kommit till reningsverket. I det inkommande vattnet tillsätts en fällningskemikalie, som är järnklorid.

Två parallella maskinrensande galler tar bort de grövsta fasta partiklarna. De större föremålen som samlas här tvättas, avvattnas och transporteras till förbränning (ca 15 ton/år). Efter rens gallret passerar vattnet genom två parallella luftade sandfångarna. I sandfångarna sedimenterar sand och grus men inte slammet som bland annat innehåller organiska ämnen från avföringen (ca 10 ton/år).

Efter sedimenteringen leds vattnet vidare till en luftningsbassäng, det biologiska behandlingssteget. Här finns ett biologiskt aktivt slam som fångar upp och bryter ner organiska ämnen i avloppsvatten med hjälp av levande bakterier och andra mikroorganismer som finns i slammet¹.

På reningsverkets laboratorium analyseras olika vattenprover t ex avloppsvatten, dagvatten, dricksvatten, vatten från recipient med mera. Ett av de mått som används idag på reningsverket för kontroll av vattenkvalitet är COD (chemical oxygen demand), kemisk syreförbrukning. Syreförbrukning är en viktig parameter för bedömning av mängden organiska föroreningar eftersom det krävs syre för deras oxidativa nedbrytning. COD defineras som den mängd syre som förbrukas vid oxidation av organiska föreningar med starkt oxidationsmedel, det vill säga hur mycket syre som behövs för total kemisk oxidation av oorganiska och organiska ämnen i avloppsvatten. Bestämning av COD är mycket viktig eftersom COD-värde anger hur mycket syre som förbrukas av föroreningar i vattnet. Ett högt COD-värde innebär att den normala syrehalten i vattnet som provet kommer ifrån sjunker [4,² 5].

Denna förlust kan ha negativa effekter på balansen i naturliga ekosystem om syrehalten sjunker under den nivå som krävs för att stödja vattenlevande organismer [6].

¹<http://www.enkoping.se/files/pdf/bygga%20o%20bo/va/Enk%20ARV%20091125.pdf>

² [http://www.livsmiljobarometern.sundsvall.se/sub.asp?dm=4&mo=7&mp=MM\(2011-04-13\)](http://www.livsmiljobarometern.sundsvall.se/sub.asp?dm=4&mo=7&mp=MM(2011-04-13))

Den metod för mätning av COD som används idag på organiska material baseras på att det syreförbrukande materialet i provet oxideras med hjälp av kaliumdikromat. I COD-metoden fäller Hg^{2+} ut kloridjoner, som annars ger för högt mätvärde³. Kvicksilver är en global förorening på grund av sina egenskaper som låg smältpunkt och kokpunkt. Reningsverket i Enköping använder idag ampullmetoden från företaget HACH som är en metod för att beräkna hur mycket syre som går åt för att bryta ner det organiska materialet i vattnet. Kvicksilver kan omvandlas till metylkviksilver och ackumuleras i näringskedjan och blir därför ett potentiellt hot mot människors hälsa och miljö eftersom det stör viktiga enzymatiska processer. Det är annars mest via industriutsläpp och gruvbrytning som kvicksilverföroreningar hamnar i naturen och människor får oftast i sig kvicksilver genom konsumtion av fisk [9].

Istället för att använda giftiga kvicksilversalter för att ta bort kloridjoner kan man använda andra kemikalier t ex vismut tillsammans med mindre ändringar i den nuvarande COD-metoden [6]. Det finns en kvicksilverfri COD-metod där silvernitratt ingår istället för kvicksilversulfat, men det är en relativt ny metod och det är svårt att bedöma om den utgör ett verkligt alternativ till COD med kvicksilversulfat². Det är också möjligt att mäta COD utan tillsats av kvicksilversulfat om provet inte innehåller för mycket kloridjoner. Andra alternativa metoder till COD med kvicksilversulfat är BOD (biological oxygen demand) och TOC.

Det biokemiska syreförbrukningstestet (BOD) har traditionellt använts för avloppsvattenanalys, men på grund av problem med repeterbarhet och känslighet för vanligt förekommande avloppsvattenjoner och föreningar, behöver den kompletteras med ke-

³ http://www.kemi.se/upload/Trycksaker/Pdf/Rapporter/Rapport2_04.pdf (2011-04-13)

miska syreförbrukningstest (COD) för avloppsvatten. BOD-testet kräver också en 7-dagars inkubationstid medan COD ger resultat redan samma dag [7].

TOC (total organic carbon) används också för att mäta den organiska belastningen i vatten. TOC-analysinstrument mäter CO₂ som produceras vid oxidation av organiskt material. Den har brett användningsområde men man måste tänka på att TOC-värdet är beroende av vilken typ av vatten man analyserar, temperatur, pH, salthalt, mikrobiellt innehåll och omgivande vegetation [8]. Den metod som man vill använda på laboratoriet i Enköping är Lange-kyvettmetoden. Det är en två-stegsmetod. Första steget i analysen är att driva bort allt oorganisk kol i form av CO₂ genom en kombination av surgöring, skak (TOC-X5) och fläkt som sitter på skakaren. Andra steget är TOC-uppslutningen i termostaten (DR 3800). Uppslutning sker med persulfat i fosfatbuffert, varvid CO₂ bildas från organiska föreningar och passerar genom ett membran in i en pH-indikatorlösning och färgförändringen bestäms sedan fotometrisk.

Man har infört ett generellt kvicksilverförbud i Sverige från och med 2012-12-31.

Eftersom chemical oxygen demand (COD) -analys för mätning av organiska föroreningar i vattenprov idag används vid Enköpings reningsverk där ampuller som innehåller kvicksilver ingår måste metoden ersättas och projektet gick därför ut på att validera ett nytt tänkbart alternativ till COD, total organic carbon (TOC) för mätning av organiska föroreningar i vattenprov på reningsverket i kommunen. I arbetet ingick att undersöka om TOC-resultatet påverkas om vattenprovet surgörs innan analys. Surgöring av prover görs för att förbättra hållbarheten eftersom analysen inte utförs mer än en gång per vecka. Dessutom vill man försöka komma fram till en faktor som skulle kunna användas vid omräkningen av COD till TOC under övergångstiden.

METOD OCH MATERIAL

Provmaterial

Till analysen användes inkommande vattenprover (innan rening) och utgående vattenprover (efter rening). De olika vattenproverna var avloppsvatten, recipientvatten och några vattenfraktioner från slamhantering. Avloppsvattenprover kom från 4 olika reningsverk runt om i Enköpings kommun. Recipientvattenprover kom från Vattenparken, Korsängen och Enköpingsån. Vattenfraktioner från slamhantering kom från slamhanteringen på reningsverket i Enköping.

Eftersom COD inte analyseras varje dag surgjordes proverna och förvarades i 4 °C under en vecka. För att kunna göra så med prover som ska användas för TOC-analys utfördes kontroll av resultat genom att 100 ml av provet frystes ned till -20 °C och 100 ml av provet sparades i 4 °C efter konservering med 4M H₂SO₄. Detta gjordes både på utgående prov (mätområde 3-30 mg/l TOC) och inkommande prov (mätområde 30-300 mg/l TOC).

Chemical oxygen demand - COD

Metoden utfördes enligt Arbetsinstruktioner i HACH ”Analyshandboken för vatten och avloppsvatten (www.hach-lange.se s42-44).

Prover och kontroller ställdes i vattenbad (20°C) för att nå rumstemperatur. COD-rör märktes med provnummer och kontroll. Efter det placerades rör i ett provställ och spolades med varmt vatten och torkades med hushållspapper. 2ml av 50mg/l kontroll-lösningen användes vid analys av utgående prover och båda kontroll-lösningarna (50mg/l och 500mg/l) vid analys av inkommande prov. Rören vändes upp och ned 3

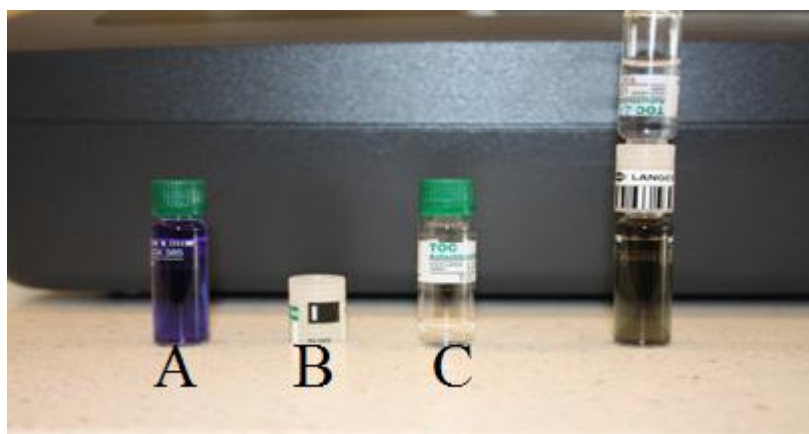
gångar och proverna pipetterades till de rör som var märkta med motsvarande provnummer. Efter pipetteringen sattes locken på rören som skakades tre gånger. Innan rören ställdes in i värmeblocket (150°C) torkades de och vändes upp och ned tre gånger.

Efter två timmar togs rören ut ur värmeblocket och vändes upp och ned tre gånger och ställdes i provstället för att svalna i 30 min innan avläsningen.

Avläsning gjordes på HACH DR 2010. Programmet som användes var 435 COD HR vid våglängd -620 nm. Varje rör mättes tre gånger och rören roterades 1/3 mellan mätningarna. Medelvärdet av de tre mätningarna noterades.

Total organic carbon - TOC

Analys för bestämning av totalt organiskt kol skedde med HACH Lange kyvettmetod med kit LCK 385 (3-30mg/l) / 386 (30-300mg/l), se figur 1.



Figur 1. Kit för TOC analys innehållande indikatorkyvett (A), membrankoppling (B) och uppslutningskyvett (C).

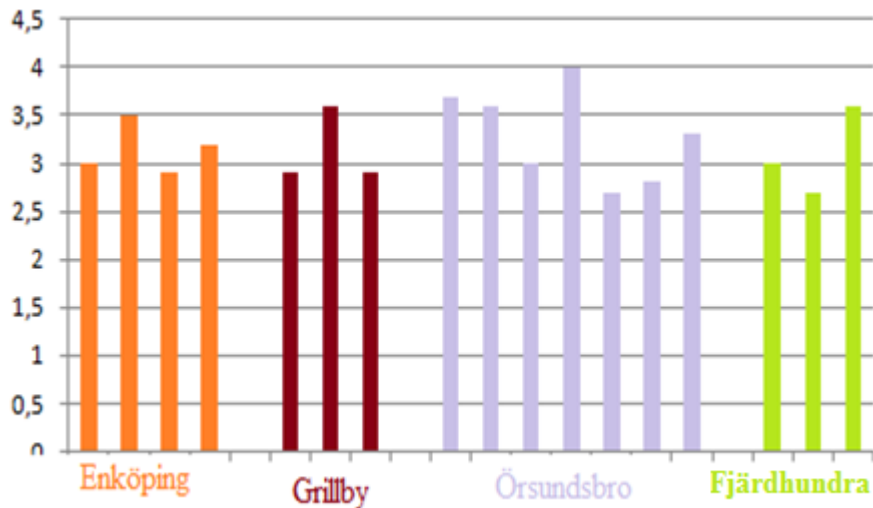
Kit LCK 385 (inkommande prov) eller 386 (utgående prov) togs ur kylan i god tid för att nå rumstemperatur innan analys. Kontroller ställdes i vattenbad. Inkommande prover mixades för att få dem homogena. Vattenprov pipetterades till uppslutningskyvett och placerades i TOC-X5 (skaken från HACH Lange) med fläkten på i 5 min för att driva bort oorganiskt kol. Efter 5 min skruvades indikatorkyvetten med membran-kopplingen omedelbart på uppslutningskyvetten. Kyvettkombinationen hölls lodrätt med den färgade indikatorkyvetten överst och flyttades till det förvärmda värmeblocket. Efter två timmar togs kyvettkombinationen upp och ställdes på bänken för att svalna innan avläsningen. Avläsning gjordes i spektrofotometer (DR3800 från HACH Lange) vid våglängd 435nm.

RESULTAT

I undersökningen ingick vattenprover från 4 reningsverk i Enköpings kommun. Proverna konserverades och förvarades i kylan och analyserades en gång i veckan. I båda metoderna oxideras organiska föroreningar i vatten. Vid COD mäts den mängd syre som förbrukas vid oxidation av organiska föreningar.

Faktor - COD/TOC

De COD/TOC-faktorer som erhöles för utgående vattenprover från de 4 reningsverken i Enköpings kommun illustreras i figur 2. För att se spridningen i faktor mellan COD och TOC beräknades CV. Dessa blev för Enköping 7,1%, Grillby 10%, Örsundsbro 13,3% och Fjärdhundra 12%



Figur 2. Resultat för faktor mellan COD/TOC för utgående vattenprover från 4 reningsverk i Enköpings kommun. På x-axeln visas från vilka reningsverk vatten kom och y-axeln vissas faktor mellan COD/TOC.

Medelvärde av faktor

För att se om man kunde använda samma faktor vid omräkning av TOC till COD på alla prover som analyseras på laboratoriet, oavsett från vilket reningsverk de kom från, räknades ett medelvärde ut för utgående vattenprov. Som man kan se i Tabell 1 är skillnaden liten eller det finns inte någon skillnad alls mellan de fyra reningsverken.

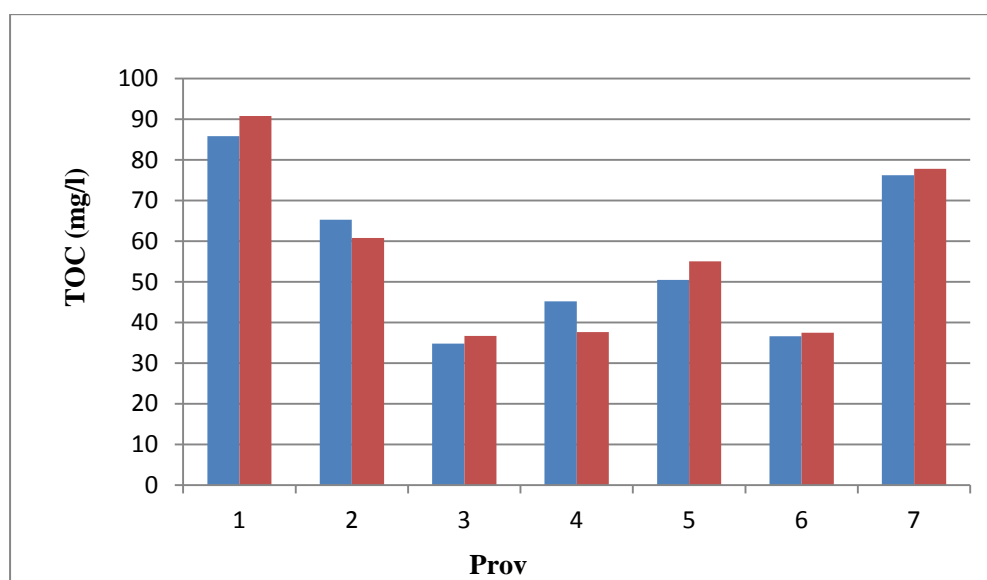
Tabell 1. Medelvärde av faktor mellan COD/TOC för utgående prover för i 4 reningsverk i Enköpings kommun.

<i>Kommun</i>	<i>Medelvärde COD/TOC</i>
<i>Enköping</i>	<i>3,2</i>
<i>Grillby</i>	<i>3,2</i>
<i>Örsundsbro</i>	<i>3,3</i>
<i>Fjärdhundra</i>	<i>3,1</i>

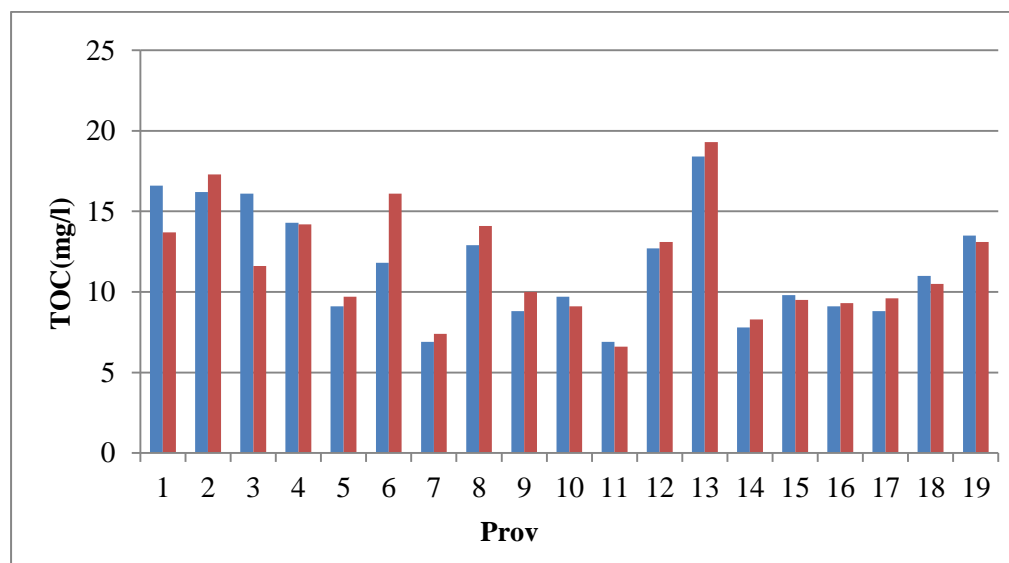
Eftersom det inte fanns tillräckligt med inkommande prov från varje reningsverk så räknades inte något medelvärde av faktor ut för de fyra reningsverken var för sig, i stället räknades ett gemensamt medelvärde för faktorn för alla fyra reningsverken och den blev 3,3.

Jämförelse mellan TOC på inkommande och utgående surgjorda och ej surgjorda prov.

Eftersom proverna inte analyseras varje dag ville man undersöka om man kunde konservera prover och förvara dem i kylan utan att detta påverkar resultat för TOC-analysen. I figur 3 och 4 ses resultatet. I figur 3 kan man se att i 42% av de ingående analyserade vattenproverna var skillnaden i TOC-värde mindre än en enhet och i 58% av de analyserade proverna var skillnaden mindre än 6 enheter. I figur 4 kan man se i att 85% av de analyserade utgående vattenproverna var skillnaden i TOC-värde mindre än en enhet och i 15% var skillnaden mindre än fyra enheter.



Figur 3. Skillnaden i TOC-resultat vid analys av inkommande prov. De blåa staplarna presenterar prov som surgjordes med svavelsyra och de röda staplarna visar TOC-resultatet i frysta prov utan svavelsyra.



Figur 4. Skillnaden i TOC-värde vid analys av utgående prov. De blåa staplarna presenterar prov som surgjordes med svavelsyra och de röda staplarna presenterar TOC-resultatet i frysta prov utan svavelsyra.

DISKUSSION

Mätning av oorganiska och organiska ämnen i vatten är viktigt på grund av att utsläpp av organiska ämnen leder till negativ påverkan på vattenorganismer och miljö då det behövs syre för deras nedbrytning. En mängd olika mänskliga faktorer och naturliga processer har resulterat i förhöjda halter av organisk kol i marken och detta påverkar också kolinnehåll i vatten. Bland de onaturliga föroreningarna som bidrar till att öka miljöfaran är de som är ett resultat av oljeanvändning, dvs. de som kommer från industriella källor [10, 11]. Miljöpåverkan är utbredd över hela världen, men Asien är värst drabbad på grund av den snabba industriella utvecklingen där och de största utsläppen kommer från förbränning av fossila bränslen [12]. Förbränning av fossila bränslen orsakar miljöproblem bland annat genom att det ökar atmosfärens halt av

koldioxid och med det bidrar till växthuseffekten, samt för produktion av svaveloxid, kväveoxider och ammoniak som orsakar försurning i naturen⁴. Med detta påverkas vatten också så olika analyser görs för att kontrollera vattenkvalitet. En av de analyser som används idag är COD. Men då kvicksilver används vid denna analys som påverkar både miljö och människor negativt har man infört en ny lag i Sverige som förbjuder Hg-användning från och med 31 december 2012. Det har visats att i Uppsala har halten av kvicksilver minskat mer än fem gånger under en 20-års period efter lagstiftning om minskad användning av kvicksilver [10]. I Sverige har redan flera kommuner börjat använda TOC där kvicksilver inte ingår, som kontroll för vattenkvalitet t.ex. har Karlshamn, Örebro och Stockholm gjort det. På grund av denna lag måste COD-analysen som idag används vid Enköpings reningsverk bytas ut, så mitt arbete gick ut på att validera en ny metod, TOC från HACH och hitta en faktor för omräkning av TOC till COD. I studien ingick totalt 26 både inkommande och utgående vattenprov. Som ingående prover räknas de prov som man tar från avloppsvatten som kommer till reningsverk. Utgående prov är de prov som tas på vatten som släpps ut från reningsverket till recipienten. Värdena för analyser av utgående prov visar hur stor kapacitet reningsverket har genom att rena vatten från organiska och oorganiska föroreningar med mekanisk, kemisk och biologisk rening. COD-analys representerar den totala föroreningsbelastningen i avloppsvatten och fungerar som en av de viktigaste parametrarna för mätning av vattenkvalitet [11]. COD-värdet visar den syreförbrukning som motsvarar det organiska innehållet som kan oxideras av kaliumbikromat med kvicksilversulfat som katalysator under sura förhållanden [13]. På grund av

⁴ <http://www.kirab.se/hem/prod/aknowledgefors.html>

den kvicksilversulfat som COD-analysen innehåller kan inte COD-metoden användas efter 2012. Totalt organiskt kol (TOC) är ett potentiellt alternativ till COD. TOC-koncentration är en mått på kolhalt i vatten men vatten innehåller även oorganiskt kol (upplöst CO₂, karbonat och bikarbonat) så i alla TOC- metoder måste först det organiska kolet avlägsnas och i denna studie görs det genom att vattenproverna pipetteras till kyvetter som innehåller syra och som sedan skakas i skaken. Löslighet av organiska och oorganiska föreningar beror på temperaturen, pH, årstid, typ av vattenprovet [5, 14].

Analysen gjordes på både konserverade och okonserverade prov för att se om någon skillnad i resultat erhålls (se Figur 3 och 4). Detta gjordes för att i fortsättningen kunna konservera prover med syra så att analys kan utföras när tillräckligt antal prover kommit in och inte varje dag, för att minska analyskostnaden. Att konservera prover gick bra, men detta resultat var förväntat eftersom även ampullerna som används vid analysen innehåller syra. De prover som analyserades för TOC, analyserades bara med metoden från HACH, men eftersom metoden är godkänd av SWEDAC så kunde de resultat vi fick anses acceptabla. Analysen tar inte lång tid och resultat som var lätta att tolka erhöles samma dag. Det uppstod inga stora problem vid metodvalideringen. COD kräver mindre utrusning och vid analys av COD analyserades både oorganisk och organiskt kol medan vid TOC-analys måste man först driva bort oorganisk kol. Den största fördelen med TOC är att det inte ingår några farliga kemikalier i analysen.

⁵ <http://utslappisiffror.naturvardsverket.se/Amnen/Ovriga-organiska-amnen/Totalt-organiskt-kol/>

Vid försöket att hitta en faktor som kunde användas för att räkna om COD till TOC på reningsverket i Enköping erhöles för inkommande prov faktor 3,3 och för utgående prov 3,2.

Faktorn bör ligga mellan 2,5 och 4. Detta beror på att olika analysprinciper används i de båda metoderna. Vid analys enligt COD analyseras både oorganisk och organisk kol medan vid TOC-analys måste man först driva bort oorganisk kol. Vid COD analysen oxideras även icke kolkomponenter. När mycket stabila kolföreningar finns i provet blir inte oxidationen fullständig, vilket ger ett lägre COD-värdet⁶.

Det fanns inte någon större skillnad i COD/TOC-faktor från vattenprover från de fyra reningsverken i Enköpings kommun. Men för att få säkrare resultat så måste man analysera flera prover och detta arbete kommer att fortsätta på laboratoriet tills lagen träder i kraft.

ACKNOWLEDGMENT

Jag vill tacka alla på Reningsverket i Enköping för det stöd och hjälp jag fick under mitt arbete där.

Det var trevligt att jobba med er och tack för att ni fått mig att känna mig välkommen.

REFERENSER:

[1] J Fu, B Mai, G Sheng, G Zhang, *et al.* Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: an overview. *Chemosphere* 52 (2003) 1411–1422

⁶<http://www.chemurope.com/en/whitepapers/45544/sum-parameters-on-trail.html>

- [2] A Godduhn, LK Duffy, Multi-generation health risks of persistent organic pollution in the far north: use of the precautionary approach in the Stockholm Convention. *Environmental Science & Policy* 6 (2003) 341–353
- [3] SR Oakes, M Hysell, A Hay, Organic chemicals in sewage sludges. *Science of the Total Environment* 367 (2006) 481–497
- [4] L Li, JI Hongwei, L Ying, X Huizhen, Chemical oxygen demand of seawater determined with a microwave heating method. *Journal of Ocean University of China* (2005) 152-156
- [5] J Yang, J Chen, Y Zhou, K Wu, A nano-copper electrochemical sensor for sensitive detection of chemical oxygen demand. *Sensors and Actuators B* (2011) 78-82
- [6] B Vaidya, SW Watson, SJ Coldiron, MD Porter, Reduction of chloride ion interference in chemical oxygen demand (COD) determinations using bismuth-based adsorbents. *Analytica Chimica Acta* (1997) 167-175
- [7] D Dubber, NF Gray, 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* (2010) 1595-1600
- [8] G Visco, L Campanella, V Nobili, Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements. *Microchemical Journal* (2005) 185-191
- [9] P Li, XB Feng, GL Qiu, LH Shang, *et al.* Mercury pollution in Asia: A review of the contaminated sites. *Journal of Hazardous Materials* (2009) 591–601
- [10] Y Ouyang, Simulating dynamic load of naturally occurring TOC from watershed into a river. *Department of Water Resources* (2002) 833-832
- [11] B Mrayyana, MN Battikhi, Biodegradation of total organic carbons (TOC) in Jordanian petroleum sludge. *Journal of Hazardous Materials* (2005) 127-134
- [12] LD Hylander, M Meili, 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. *The Science of the Total Environment* (2003) 13–27
- [13] I Vyrides, DC Stuckey, A modified method for the determination of chemical oxygen demand (COD) for samples with high salinity and low organics. *Bioresource Technology* (2009) 979–982
- [14] H Chen, Y Chen, H Zhan, S Fu, Chemometrics-assisted spectrophotometry method for the determination of chemical oxygen demand in pulping effluent. *Environmental Monitoring Assessment* (2010) 321-329