

# Orgaanisen aineen määrittäminen jätevedestä

Sakari Tabell

OPINNÄYTETYÖ  
Toukokuu 2023

Laboratoriotekniikka

## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Laboratoriotekniikka

TABELL, SAKARI:

Orgaanisen aineen määrittäminen jätevedestä

Opinnäytetyö 50 sivua, joista liitteitä 0 sivua  
Toukokuu 2023

---

Orgaanisen aineen mittaamiseen jätevedestä on kolme pääasiallista parametria, jotka ovat biologinen hapenkulutus (BOD), kemiallinen hapenkulutus (COD) sekä orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC). TOC on erityisesti BOD:a paljon nopeampi määrittää, eikä sen mittaaminen vaadi myrkyllisiä kemikaaleja, joita tarvitaan COD-määrittämisessä. Kemiallinen ja biologinen hapenkulutus voidaan joissakin tapauksissa korvata orgaanisen hiilen kokonaismäärällä. Korvaamisen edellytyksenä on yleensä, että parametrien pitkäaikainen korrelaatio saadaan selvitettyksi. Tämän opinnäytetyön tavoite oli optimoida orgaanisen aineen määrittäminen jätevedestä Tampereen Vedellä. Tarkoitus oli selvittää BOD-, COD- ja TOC-tulosten korrelaatio.

Työssä syvennyttiin orgaanista ainetta kuvaaviin parametreihin keskittyen erityisesti niiden eroavaisuuksiin sekä tutustuttiin jäteveden online-mittauksen teoriaan. Kokeellinen osuus eli BOD-, COD- ja TOC-tulosten korrelaatioanalyysi tehtiin Excelissä. Teorian ja korrelaatioanalyysin tulosten perusteella arvioitiin biologisen ja kemiallisen hapenkulutuksen korvaamisen mahdollisuutta sekä sitä, missä kohtaa prosessia online-mittauksesta olisi eniten hyötyä.

Tuloksissa oli paljon vaihtelua eri puhdistamojen ja näytteiden välillä. Suurin osa COD/TOC-korrelaatioista oli hyviä niin puhdistamoille tulevissa kuin puhdistetuissa vesissä. BOD/TOC-korrelaatiot olivat lupaavia pienempien puhdistamoiden tulevissa vesissä, Viinikanlahden puhdistamon rejektissä sekä esiselkeytyissä vesissä. Osan korrelaatioista selvittäminen varmemmin vaatisi vielä tulosten tarkastelua pidemmältä ajalta. TOC-laite oli ollut käytössä vasta alle vuoden, ja puhdistettujen vesien BOD- ja COD-tuloksista suuri osa oli alle määrittämissä rajojen, jolloin niitä ei voitu ottaa huomioon korrelaatioiden selvittämisessä. Puhdistetuista vesistä hapenkulutusparametrien selvittäminen suoraan on todennäköisesti joka tapauksessa kannattavaa, sillä jäteveden vaikutus vastaanottavan vesistön happitilanteeseen on tärkeä tietää. Esimerkiksi esiselkeytettyjen vesien osalta taas biologisen hapenkulutuksen korvaaminen orgaanisen hiilen kokonaismäärällä voisi olla mahdollista. Online-mittaus jätevedenpuhdistamoilla olisi teorian perusteella hyödyllisintä optisella sensorilla ennen biologista puhdistusta.

---

Asiasanat: jätevesi, biologinen hapenkulutus, kemiallinen hapenkulutus, orgaanisen hiilen kokonaismäärä

## ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Tampere University of Applied Sciences  
Degree Programme in Laboratory Engineering

TABELL, SAKARI:  
The Measurement of Organic Material in Wastewater

Bachelor's thesis 50 pages, appendices 0 pages  
May 2023

---

Biological oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) are the three main parameters used for measuring organic material in wastewater. TOC can be determined significantly faster than BOD and the measurement does not require harmful chemicals like COD measurement does. Chemical and biological oxygen demand can in some cases be replaced by total organic carbon with the requirement that the long-term correlation of the parameters is determined.

The objective of this thesis was to optimize the measurement of organic material in wastewater at Tampereen Vesi. The purpose of the thesis was to determine BOD/TOC and COD/TOC correlations in wastewater samples from different parts of the purification process. The possibility of substituting biological and chemical oxygen demand was assessed based on the theory and correlation analysis. The part of the process in which online measurement would be the most useful was also evaluated.

The results had a lot of variances between the treatment centers and the samples. Most COD/TOC correlations were promising in both influent and effluent waters. Good correlations between BOD and TOC results were found in the influents of the smaller treatment centers, reject of Viinikanlahti and primary treated waters. Confirming some of the correlations would require a longer period of examination. The TOC instrument had been in use for under a year, and many BOD and COD results of effluents were below the limit of detection and could not be used for the correlation analysis. Measuring the oxygen demand parameters of effluent waters is important regardless, because knowing the effects of wastewater on the water ecosystem is paramount. However, replacing BOD with TOC for primary treated waters would be possible. Based on the theory, online measurement at the treatment plants would be most useful with an optical sensor before the biological treatment.

---

Key words: wastewater, biological oxygen demand, chemical oxygen demand, total organic carbon

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO .....	5
2	JÄTEVEDENPUHDISTUS .....	6
2.1	Puhdistusprosessi yleisesti .....	6
2.2	Jätevedenpuhdistusprosessit Tampereen Vedellä.....	8
3	JÄTEVESI.....	11
3.1	Orgaaninen aine jätevesissä .....	11
3.2	Lainsäädäntö .....	14
4	ORGAANISEN AINEEN MITTAAMINEN JÄTEVESISTÄ .....	17
4.1	Biologinen hapenkulutus (BOD).....	17
4.2	Kemiallinen hapenkulutus (COD).....	19
4.3	Orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC).....	20
4.4	BOD-, COD- ja TOC-analysien suhteet.....	22
4.5	Online-mittaus jätevesistä .....	24
5	KORRELAATIOANALYYSIN SUORITUS.....	27
6	KORRELAATIOANALYYSIN TULOKSET .....	29
6.1	Viinikanlahden näytteiden tulokset.....	29
6.2	Raholan näytteiden tulokset.....	32
6.3	Polson näytteiden tulokset .....	36
6.4	Kämmenniemen näytteiden tulokset .....	39
6.5	Koonti tuloksista .....	41
7	POHDINTA .....	44
	LÄHTEET.....	47

## 1 JOHDANTO

Opinnäytetyön toimeksiantaja Tampereen Vesi vastaa yli 250 000 ihmisen vesihuollosta Tampereen sekä osittain sen naapurikuntien alueella. Tampereen Vedden toimintaan kuuluu vesijohtoveden tuotto ja jätevedenpuhdistus sekä vesien laadun seuraaminen. Tampereen Vedellä on jätevedenpuhdistamot Viinikanlahdessa, Raholassa, Kämmenniemessä ja Palsossa.

Jätevedenpuhdistus on oleellista vastaanottavan vesistön ja kaikkien siitä riippuvaisten eliöiden suojelemiseksi. Tehokkaalla puhdistuksella turvataan tulevaisuuden vesiresurssit ja vettä käyttävien ihmisten terveys. Jäteveden laatua seurataan lakien, asetusten ja ympäristölupien mukaan. Yksi merkittävin vesistöjen tilaan vaikuttava tekijä on orgaaninen aine. Vaihtoehtoja sen määrän arvioimiseksi jätevedestä ovat biologinen hapenkulutus eli BOD (Biological Oxygen Demand), kemiallinen hapenkulutus eli COD (Chemical Oxygen Demand) ja orgaanisen hiilen kokonaismäärä eli TOC (Total Organic Carbon).

Nykyään maailmalla on trendi suosia enenevässä määrin orgaanisen hiilen kokonaismäärän mittaamista hapenkulutukseen perustuvien määritysten sijaan. Biologisessa hapenkulutuksessa suurin haittapuoli on analyysin pitkä kesto, kemiallisessa hapenkulutuksessa myrkylliset kemikaalit. TOC nopeampana analyysinä voi mahdollistaa tehokkaamman prosessikontrollon, se ei aiheuta sekundaarista jätettä, ja vaihtoehtona on myös parametrin online-mittaus. Joissakin maissa lainsäädännöstä löytyy maininta korvaamisen mahdollisuudesta ehtona se, että analyysien pitkäaikainen korrelaatio saadaan selvitettyksi.

Opinnäytetyön tavoitteena on optimoida orgaanisen aineen määrittäminen jätevedestä. Tarkoituksena on tehdä tilastollinen analyysi jätevedenpuhdistamoiden tuloksille ja selvittää TOC-, BOD- ja COD-tulosten korrelaatio. Lisäksi tarkoituksena on perehtyä jäteveden online-mittaamisen teoriaan, ja arvioida missä kohtaa puhdistusprosessia online-sensori olisi hyödyllisin.

## 2 JÄTEVEDENPUHDISTUS

### 2.1 Puhdistusprosessi yleisesti

Jätevedenpuhdistuksessa vedestä poistetaan kiintoainetta, orgaanista materiaalia ja ravinteita fysikaalisin, kemiallisin ja biologisin prosessein. Fysikaaliset menetelmät perustuvat fysikaalisiin voimiin, ja esimerkkejä menetelmistä ovat välppäys, sekoitus, sedimentaatio ja suodatus. Kemiallinen puhdistus perustuu kemikaalien lisäämiseen ja kemiallisiin reaktioihin. Esimerkki kemiallisesta puhdistuksesta on koagulaatio. Biologinen puhdistus taas perustuu mikrobien biologisiin prosesseihin. (Schroeder & Tchobanoglous 1987, 444; Ghate & Sonune 2004, 3.) Jätevedenpuhdistus voidaan vaiheiden mukaan jakaa esikäsittelyyn, esiselkeytykseen eli primääriseen käsittelyyn, sekundääriseen käsittelyyn ja tertiääriin käsittelyyn (Shon, Snyder & Vigneswaran 2007, 4).

Esikäsittelyssä jätevedestä poistetaan materiaalia, joka on kooltaan suurempaa, painavaa tai kelluvaa. Vedestä poistetaan tässä vaiheessa esimerkiksi puunkappaleita, kangasta, paperia, hiekkaa, lasia ja metallia. Painava materiaali laskeutuu vesialtaan pohjalle. (Ghate & Sonune 2004, 3; Shon ym. 2007, 4.) Suurempaa kiinteää ainetta poistetaan välppäyksellä. Välppäys tehdään usein kahdessa vaiheessa, ensin karkeavälppällä ja sen jälkeen hienovälppällä. (Schroeder & Tchobanoglous 1987, 466.)

Esiselkeytyksessä fysikaaliset prosessit sedimentaatio ja flotaatio poistavat kiintoainetta (Ghate & Sonune 2004, 3). Sedimentaatiossa kokoluokaltaan 35–100 µm olevat epäorgaaniset ja orgaaniset partikkelit laskeutuvat pohjalle. Laskeutuminen riippuu partikkelien koon lisäksi niiden muodosta, tiheydestä ja veden viskositeetista. (Schroeder & Tchobanoglous 1987, 492–493; Shon ym. 2007, 4.) Flotaatiossa muodostetaan pieniä kuplia vapauttamalla paineistettua vettä flotaatioyksikköön. Jäteveden sisältämät partikkelit kiinnittyvät kupliin ja nousevat pinnalle, mistä kelluva materiaali saadaan kaavittua pois. (Schroeder & Tchobanoglous 1987, 504, 506.) Esiselkeytystä voidaan tehostaa käyttämällä kemikaaleja. Koagulaatiossa käytetään tyypillisesti rauta- tai alumiinisuoloja kolloidien

destabiloimiseen, mikä mahdollistaa kolloidiyhdisteiden sakkautumisen. Koagulaatiota seuraavassa flokkulaatiossa sakkautunut materiaali muodostaa flokin. Flokin muodostumisessa apuna käytetään polymeerejä ja virtausta. (Dagnew & Shewa 2020, 1 & 6.) Esiselkeytys poistaa 50–70 % suspendoituneesta kiintoaineesta, 25–50 % biologisesta hapenkulutuksesta ja 65 % rasvasta. Kiintoaineen mukana poistuu myös fosforia, typpeä ja raskasmetalleja. (Ghate & Sonune 2004, 3.)

Sekundäärisessä käsittelyssä orgaanisen aineen poistamista jatketaan biologisella puhdistuksella, jossa heterotrofiset mikrobit stabiloivat orgaanista ainetta kontrolloiduissa olosuhteissa (Ghate & Sonune 2004, 4; Sperling 2007, 16). Mikroobeista oleellisimpia puhdistuksen kannalta ovat bakteerit ja niiden jälkeen alkueläimet. Lisäksi sienillä ja rataseläimillä on pienempi rooli. (Sperling 2007, 10.) Sekundäärikäsittely poistaa erityisesti liuenneessa muodossa olevaa orgaanista ainetta, joka kuluttaa happea (Shon ym. 2007, 4). Aktiivilietemenetelmässä mikrobien hajotustyön lisäksi oleellista puhdistuksen kannalta on mikrobien kyky muodostaa flokki. Biologisen puhdistuksen aikana muodostuva flokki koostuu adsorboituneesta orgaanisesta aineesta, inertistä jäteveden materiaalista, mikrobien muodostamista tuotteista sekä elävistä ja kuolleista soluista. Flokki on helposti erotettavissa vedestä fysikaalisin menetelmin. (Sperling 2007, 15–16.) Orgaanisen aineen hajottamisen lisäksi biologisella puhdistuksella voidaan hapettaa ammoniakkia, pelkistää hapettunutta typpeä kaasumaiseksi, poistaa fosforia tai stabiloida orgaanista lietettä (Schroeder & Tchobanoglous 1987, 595).

Primääri- ja sekundäärikäsittelyn aikana suurin osa jäteveden biologisesta hapenkulutuksesta ja suspendoituneesta kiintoaineesta saadaan poistettua. Etenkin nykyään esiselkeytyksen ja biologisen puhdistuksen ei kuitenkaan usein katsota olevan vielä riittäviä puhdistusteholtaan vesistöjen suojelemiseksi. (Ghate & Sonune 2004, 4.) Nykyinen trendi on kiristää päästörajoja ja pyrkiä jätevedenpuhdistuksen ekologisen kestävyuden parantamiseen, ja joissakin tapauksissa tavoitteena on myös jäteveden kierrätys esimerkiksi kastelu-, teollisuus- tai kotitalouskäyttöön (Ghate & Sonune 2004, 4; Mueller, Tooker & Zhang 2020, 1). Jätevesilaitoksissa lisäpuhdistustehoa voidaan saada yhdistelmäprosesseista,

joissa biologisia, fysikaalisia ja kemiallisia menetelmiä käytetään samassa prosessin vaiheessa. Yhdistelmäprosessien lisäksi vaihtoehtona on tertiäärinen käsittely. (Ghate & Sonune 2004, 5.) Tertiääri- eli jälkikäsittelyn voidaan määritellä olevan sellainen puhdistusprosessin osa, joka seuraa biologisen käsittelyn jälkeen. Jälkikäsittely voi esimerkiksi olla orgaanisen ja epäorgaanisen aineen jäämiä sekä patogeenisiä mikrobeja poistava suodatus, toisaalta se voi olla monta lisäprosessia puhdistustehon parantamiseksi. (Ghate & Sonune 2004, 5; Shon ym. 2007, 4.)

## 2.2 Jätevedenpuhdistusprosessit Tampereen Vedellä

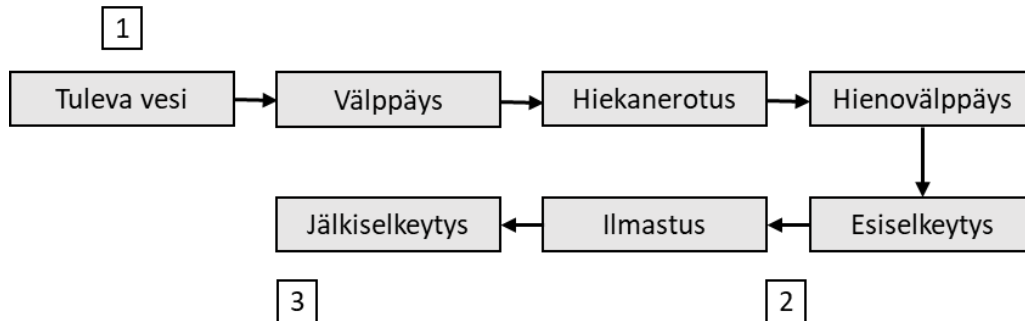
Viinikanlahden jätevesilaitoksella puhdistusprosessiin kuuluu mekaaninen vaihe eli välppäys, hiekanerotus ja esiselkeytys sekä biologiskemiallinen puhdistus. Saostus ferrisulfaatilla poistaa fosforia ja osittain orgaanista ainetta, ja aktiivilieteprosessissa poistetaan orgaanista ainetta ja nitrifoidaan ammoniumtyppi. Prosessiin lisätään kalkkia alkaliteetin ylläpitämiseksi ja jotta nitrifikaatio olisi mahdollista. (Mäki 2023.)

Jätevedet saapuvat Viinikanlahden puhdistamolle vietto- ja paineviemäreitä pitkin. Tulevan jäteveden näyte otetaan altaasta ennen sisäisten kiertovesien vaikutusta. Tulopumppujen jälkeen vedestä mitataan virtaama. Esikäsittely alkaa välppäyksellä levynauhavälpillä. Ensimmäisen välppäyksen lisäksi esikäsittelyyn kuuluu PIX-saostuskemikaalin (pääainesosa ferrisulfaatti) syöttö, esi-ilmastus, hiekanerotus ja hienovälppäys. Seuraavaksi vesi siirtyy esiselkeytysaltaisiin, joista on sekalietteen poisto. Tämän jälkeen otetaan esiselkeytetyn veden näyte. (Mäki 2023.)

Esiselkeytyksen jälkeen on PIX-kemikaalin toinen syöttöpiste sekä alkalointikemikaalin syöttö. Biologinen puhdistus tapahtuu aktiivilietemenetelmällä ilmastusaltaissa, joista ylijäämäliete poistetaan ja palautetaan esiselkeytykseen. Ilmastusaltaiden jälkeen vesi johdetaan jälkiselkeytyslinjoihin, joista taas liete palautetaan ilmastukseen. Jälkiselkeytyksen jälkeen on lähtevän veden näytteenotto. Jätevedet puretaan Pyhäjärveen. Liette sakeutetaan, mädätetään ja linkokuivataan.



Lietteenkäsittelyssä syntyvät rejektit syötetään prosessin alkuun. (Mäki 2023.) Kuviossa 1 on vielä esitetty yksinkertaistettu kaavio jätevedenkäsittelystä Viinikanlahdessa.

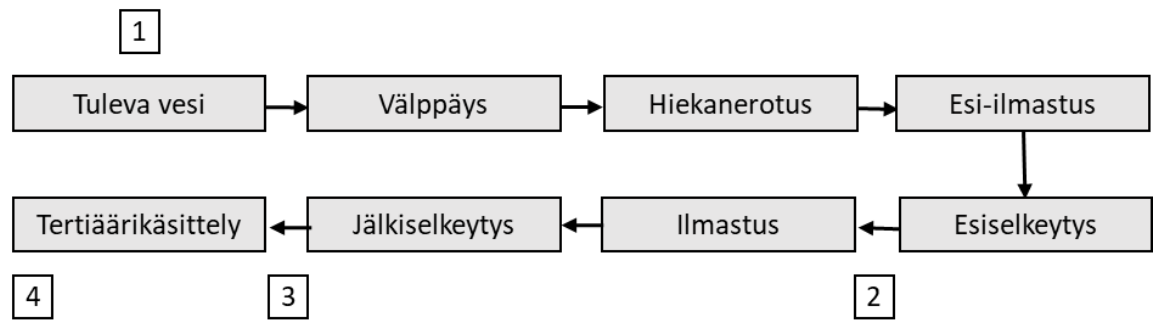


KUVIO 1. Viinikanlahden prosessikaavio, näytteenottokohdat on numeroitu seuraavasti: 1) tulevan veden näytteenotto, 2) esiselkeytetyn veden näytteenotto ja 3) lähtevän veden näytteenotto (Mäki 2023.)

Myös Raholan puhdistamo on biologiskemiallinen aktiivilietelaitos. Fosforin saostus tapahtuu ferrisulfaatilla ja ammoniumtyppi hapetetaan aktiivilieteprosessissa. Raholan puhdistusprosessiin kuuluu myös jäteveden jälkikäsittely tertiäärisuodattimessa. (Tampereen Vesi n.d.)

Esikäsitteily alkaa porrasvälppäyksellä. Tulevan jäteveden näyte otetaan kanavasta. Vesi ohjataan ilmastettuihin hiekanerotusaltaisiin ja sen jälkeen esi-ilmastusaltaisiin. Esi-ilmastuksen lopussa on PIX-saostuskemikaalin ensimmäinen syöttöpiste, sen jälkeen on esiselkeytyks. Esiselkeytykslinjoista on sekalietteen poisto. Sen jälkeen on esiselkeytetyn veden näytteenotto. (Mäki 2023.)

Seuraavana Raholan puhdistusprosessissa on biologinen vaihe. Alkalointikemikaalin syöttöpisteen jälkeen on ilmastuslinjat, sitten PIX-saostuskemikaalin ja polymeerin syöttöpisteet. Jälkiselkeytykslinjoista liete palautetaan ilmastukseen. Jälkiselkeytetyn veden näytteenoton jälkeen seuraa tertiäärikäsitteily. Tarvittaessa syötetään lisää saostuskemikaalia tai polymeeriä. Vesi käsitellään tertiäärisuodattimella, minkä jälkeen otetaan lähtevän veden näyte. Prosessissa syntyvä liete sakeutetaan, mädätetään ja linkokuivataan. Linkojen rejektit syötetään prosessiin ennen hiekanerotusta. (Mäki 2023.) Kuviossa 2 sivulla 10 on esitetty kaavio Raholan jätevedenpuhdistuksesta.



KUVIO 2. Raholan prosessikaavio, näytteenottokohtat on numeroitu seuraavasti: 1) tulevan veden näytteenotto, 2) esiselkeytetyn veden näytteenotto, 3) jälkiselkeytetyn veden näytteenotto ja 4) lähtevän veden näytteenotto (Mäki 2023.)

Kämmenniemi ja Polso ovat Viinikanlahtea ja Raholaa pienempiä puhdistamoja. Molemmat ovat biologiskemiallisia katettuja Metoxy-rinnakkaissaostuslaitoksia. (Tampereen Vesi n.d.)

### 3 JÄTEVESI

#### 3.1 Orgaaninen aine jätevesissä

Jäteveden suspendoituneesta kiintoaineesta noin 75 % ja suodatettavasta kiintoaineesta 40 % on orgaanista materiaalia. Jos jäteveden mukana pääsee vesistöön suspendoitunutta kiinteää orgaanista materiaalia, se voi johtaa liete-esiintymiin, ja orgaanisen aineen biologinen stabilisaatio voi aiheuttaa happikatoa sekä septisten olosuhteiden lisääntymistä. (Shon ym. 2007, 8–9.) Jäteveden vaikutus vastaanottavan vesistön happiresursseihin on tärkeä tietää (Schroeder & Tchobanoglous 1987, 106). Pääasialliset jäteveden orgaaniset yhdisteet ovat proteiinit, hiilihydraatit ja lipidit. Niistä proteiineja on noin 50 %, hiilihydraatteja 40 % ja lipidejä 10 %. Lisäksi on pieniä määriä synteettisiä orgaanisia yhdisteitä. (Shon ym. 2007, 5, 9.)

Proteiinit ovat hyvin oleellisia solun rakenteessa ja toiminnassa. Ne muun muassa muodostavat erityyppisiä rakenteita, kuljettavat aineita soluihin sekä toimivat entsyymeinä, hormoneina ja toksineina. Rakenteeltaan proteiinit ovat peptidisidoksin toisiinsa liittyneistä aminohapoista muodostuvia makromolekyylejä. (Simek & Wade 2016, 1258.) Proteiinit ovat epästabiileja, rakenteeltaan monimutkaisia ja hajotettavissa usealla eri tavalla. Osa niistä on veteen liukenevia, osa ei. Proteiinit sisältävät hiilen, vedyn ja hapen lisäksi noin 16 % typpeä. Proteiinit ovat urean kanssa tyypillisimmät typenlähteet käsitellyssä jätevedessä. (Shon ym. 2007, 11.)

Hiilihydraatit ovat lukuisimpia luonnossa esiintyviä orgaanisia yhdisteitä. Eliöt käyttävät niitä energian varastointiin sekä sen kuljettamiseen soluihin. Kemialliselta rakenteeltaan hiilihydraatit ovat hydroksiryhmiä sisältäviä aldehydejä tai ketoneja. Yksinkertaisimpia hiilihydraatteja ovat monosakkaridit, joihin lukeutuu esimerkiksi glukoosi. Oligosakkaridit, kuten sakkaroosi ja laktoosi, puolestaan muodostuvat 2–10 monosakkaridista. Useammasta monosakkaridista muodostuvia hiilihydraatteja kutsutaan polysakkarideiksi. (Simek & Wade 2016,

1208–1210.) Hiilihydraatit ovat suurelta osin biohajoavia. Poikkeuksen muodostavat suuret polysakkaridit, kuten selluloosa ja puukuitu. Erityisesti pienimolekyyliset hiilihydraatit ovat liukoisia ja hyvin helposti mikrobien käytettävissä. Tärkkelykset ovat pysyvämpiä, mutta mikrobit pystyvät entsyymeillään pilkkomaan niitä monomeereikseen. Helpon biohajoavuutensa vuoksi jäteveden hiilihydraatit voivat vesistöön joutuessaan nopeasti kuluttaa happivaroja. (Schroeder & Tchobanoglous 1987, 95; Shon ym. 2007, 11.)

Lipidit on yleisnimitys soluissa ja kudoksissa esiintyville yhdisteille, jotka liukenevat polaarittomiin orgaanisiin liuottimiin. Ryhmään kuuluu monia erityyppisiä yhdisteitä, joista esimerkkeinä glyseridit ja vahat ovat pitkäketjuisten karboksyylihappojen eli rasvahappojen estereitä. (Simek & Wade 2016, 1301.) Lipidit eivät rakenteensa ja alhaisen vesiliukoisuutensa vuoksi ole nopeasti biohajotettavissa (Schroeder & Tchobanoglous 1987, 95). Vesistöön joutuessaan ne häiritsevät eliöstöä aiheuttaen lisäksi esteettistä haittaa. Lähes tulkoon kaikki eli noin 98–100 % rasvahapoista saadaan poistettua jätevedenkäsittelyn aikana. (Shon ym. 2007, 12.)

Synteettisiä orgaanisia yhdisteitä on jätevedessä jääminä. Niiden pitoisuudet ovat luokaltaan mikrogrammoja litrassa tai vähemmän. (Shon ym. 2007, 5.) Niihin kuuluu teollisuus- ja maatalouskemikaaleja, lääketeollisuuden tuotteita ja kotitalouksissa käytettäviä yhdisteitä, joita päätyy jäteveteen niiden tuottamisen, käytön ja hävittämisen aikana (Dalrymple, Trotz & Yeh 2007, 1). Osa synteettisistä orgaanisista yhdisteistä aiheuttaa vaaraa ympäristölle ja terveydelle. Vaarallisimmat niistä ovat muta- tai karsinogeenisiä jo pienillä pitoisuuksilla. (Shon ym. 2007, 5.) Hitaan hajoamisen vuoksi ne säilyvät pitkään ja kertyvät luontoon (Bida ym. 2022, 2).

Pinta-aktiivisten aineiden molekyylit koostuvat polaarista ja polaarittomasta päästä. Polaarinen pää liukenee veteen ja polaariton pää rasvamaiseen likaa sitovaan materiaaliin. Pinta-aktiivisten aineiden käyttö yhdistettynä mekaaniseen liikkeeseen saa likaa sitovan filmin hajoamaan helposti huuhdottavissa oleviin osiin. (Schroeder & Tchobanoglous 1987, 95, 99.) Pinta-aktiivisten aineiden joutuminen vesistöön aiheuttaa rehevöitymistä, vaahtoutumista sekä muutoksia

suolaisuudessa, sameudessa ja pH:ssa. Ne voivat vaikuttaa tuhoisasti luonnollisiin mikrobipopulaatioihin ja häiritä ekosysteemejä. (Bida ym. 2022, 2.)

Erilaiset torjunta-aineet ja maatalouskemikaalit, joiden tarkoitus on tuhota, ehkäistä tai kontrolloida ei-haluttuja eliöitä, ovat viime vuosikymmeninä olleet laajalti käytössä, jotta ruokaa saadaan tuotettua lisääntyvällä väestölle. Torjunta-aineet voivat olla akuutisti tai kroonisesti myrkyllisiä ja vaikuttavat niin ekosysteemeihin kuin ihmisten terveyteen. Niiden pitoisuudet vesistöissä ovat nanogrammoja litrassa. Torjunta-aineet ovat hankalasti biohajoavia eivätkä kovin tehokkaasti poistu tavanomaisilla jätevedenpuhdistusmenetelmillä. (Brillas 2021, 1–2.)

Orgaanisiin liuottimiin kuuluu satoja erilaisia kemikaaleja, muun muassa aromaattisia yhdisteitä, alkoholeja ja estereitä, ja niistä monet ovat tunnettuja tai epäiltyjä karsinogeeneja. Yleisiä orgaanisia liuottimia ovat esimerkiksi aseton, bentseeni, tetrakloorimetaani sekä etyyli- ja metyylialkoholi. (Schroeder & Tchobanoglous 1987, 99.)

Trihalometaanit syntyvät halogeenien kloorin, bromin ja jodin reagoidessa synteettisten tai luonnollisten orgaanisten yhdisteiden kanssa. Niitä muodostuu erityisesti desinfioitaessa juoma- tai jätevettä kloorilla. Trihalometaanisiin kuuluvat kloroformi, bromidikloorimetaani, klooridibromimetaani ja bromoformi. Monet yhdisteistä ovat karsinogeenisiä. (Schroeder & Tchobanoglous 1987, 99–101.)

Jäteveden sisältämiin synteettisiin orgaanisiin yhdisteisiin lukeutuvat myös hormonitoimintaa häiritsevät aineet sekä farmasia- ja hygienia tuotteet. Hormonitoimintaa häiritsevät aineet ovat sellaisia kemikaaleja, jotka haittaavat luonnollisten hormonien synteesiä, erityistä, kuljetusta, sitoutumista tai toimintaa. (Kanjo, Liu & Mizutani 2008, 3.) Joko ne muistuttavat luonnollisia hormoneja ja toimivat niiden kaltaisesti, tai muulla tavoin häiritsevät umpieritysjärjestelmää. Pääasialliset hormonitoimintaa häiritsevät aineet toimivat estrogeenien tai androgeenien kaltaisesti tai estävät niiden toimintaa, tai vaikuttavat suorasti tai epäsuorasti kilpirauhaseen. (Shon ym. 2007, 13.) Esimerkkejä näistä aineista ovat synteettiset estrogeenit ja androgeenit sekä teollisuuskemikaalit bisfenoli A ja nonyylifenolit

(Kanjo ym. 2008, 3). Hormonitoiminta vaikuttaa merkittävästi eläinten aineenvaihduntaan, kasvuun, kehitykseen, lisääntymiseen ja käyttökseen, joten luontoon päästessään näillä aineilla on paljon haitallisia vaikutuksia. Esimerkiksi niiden on havaittu häiritsevän kalojen lisääntymiskäyttäytymistä. (Shon ym. 2007, 13.) Myös hygienia- ja farmasiatuotteilla on haitallisia vaikutuksia. Ne voivat vaikuttaa mikrobiyhteisöihin niin puhdistuslaitoksessa kuin pintavedessä ja johtaa antibioottiresistenttien mikrobien kehittymiseen sekä nitriitin hapettumisen ja metanogeneenin hidastumiseen. (Dalrymple ym. 2007, 1–2.) Hormonitoimintaa häiritsevät aineet sekä hygienia- ja farmasiatuotteet ovat usein polaarisempia kuin perinteiset jätevedestä poistettavat yhdisteet ja sisältävät happamia tai emäksisiä funktionaalisia ryhmiä. Ominaisuuksiensa vuoksi ne usein pääsevät perinteisten jätevedenpuhdistusjärjestelmien läpi ja akkumuloituvat ympäristöön. (Dalrymple ym. 2007, 1; Shon ym. 2007, 14.)

### 3.2 Lainsäädäntö

Suomessa jäteveden puhdistamisvelvollisuus asetetaan ympäristönsuojelulaissa. Lain mukaan talousjäteveden orgaanisen aineen on jätevedenpuhdistuksen aikana vähennyttävä 80 % verrattuna haja-asutuksen kuormitusluvun perusteella määritettyyn puhdistamattoman jäteveden kuormitukseen. (Ympäristönsuojelulaki 527/2014.) Yhdyskuntajätevesiasetuksessa määritellään tarkemmin muun muassa menetelmät arvojen seuraamiseen sekä asetetaan tarkempia säännöksiä menetelmistä. Biologinen hapenkulutus saa asetuksen mukaan olla puhdistetussa jätevedessä enintään 30 mg/l tai poistotehon on oltava vähintään 70 %. Kemiallinen hapenkulutus saa puolestaan olla enintään 125 mg/l tai poistotehon on oltava 75 %. Asetuksessa mainitaan yleisesti, että määrittäminen voidaan korvata toisella, jos niiden suhde pystytään määrittämään. Erikseen mainitaan myös, että mikäli suhde voidaan määrittää, biologisen hapenkulutuksen sijaan voidaan mitata orgaanisen hiilen kokonaismäärä tai hapentarpeen kokonaismäärä. (Valtioneuvoston asetus yhdyskuntajätevesistä 888/2006.) Lakien ja asetusten lisäksi kunta voi asettaa omia määräyksiä paikallisten olosuhteiden perusteella, ja aina käsiteltäessä asukasvastineluvultaan yli 100 ihmisen yhdyskuntajätevesiä toimintaan vaaditaan ympäristöluva. Ympäristöluva voi

vielä kiristää lakien, asetusten ja kunnallisten määräysten puhdistusvaatimuksia. (Ympäristöministeriö 2017, 11 & 44.)

Yleisesti Euroopassa rajoitukset orgaanisen aineen parametreille asetetaan yhdyskuntajätevesien käsittelyä koskevassa direktiivissä. Sen mukaan biologinen hapenkulutus voidaan korvata orgaanisen hiilen kokonaismäärällä tai hapentarpeen kokonaismäärällä, jos suhde voidaan määrittää. (Direktiivi 1991/271/EEC, 9.) Joissakin EU:n jäsenvaltioissa käytetään kemiallisen hapenkulutuksen tilalla orgaanisen hiilen kokonaismäärää taloudellisista ja ympäristösyistä. BAT-yhteenvetoissa, joissa määritellään parhaat käytettävissä olevat tekniikat, suositetaan usein orgaanisen hiilen kokonaismäärää kemiallisen hapenkulutuksen sijaan tai ne määritellään vaihtoehtoisiksi. Joissakin tapauksissa dataa ei ole tarpeeksi ja on vain maininta korvaamisen mahdollisuudesta. (Both ym. 2018, 117.)

Aasian maista Kiinassa jätevesiä koskevissa säännöksissä on orgaanisen aineen mittaamiseen vaihtoehtoina sekä BOD, COD että TOC niin, että parametri määräytyy teollisuudenalan mukaan. Esimerkiksi TOC on käytössä synteettisten rasvahappojen teollisuudessa syntyvän jäteveden analysoinnissa. (Standardi 1996/8978, 8.) Intiassa käytetään pääosin BOD-analyysiä, mutta säännöksistä löytyy maininta, että orgaanisen hiilen kokonaismäärää voidaan käyttää biologisen tai kemiallisen hapenkulutuksen arvioimiseen, jos toistettava empiirinen suhde määritetään (AZO Sensors 2021).

Pohjois-Amerikasta Kanadassa orgaanisen kontaminaation raja-arvot määritellään biologisena hapenkulutuksena niin, että keskimääräinen BOD ei saa ylittää 25 mg/l. Menetelmän on oltava hiilipitoisen orgaanisen aineen hapenkulutus viiden päivän ajalta. (SOR/2012-139.) Yhdysvalloissa taas NPDES (National Pollutant Discharge Elimination System) sallii auktorisoidut vaihtoehdot hapenkulutukselle (NPDES 2015, 1). The Clean Water Act 304(a)(4) määrittelee viiden päivän biologisen hapenkulutuksen tavalliseksi seurattavaksi parametriksi (EPA 2022). Liittovaltion säännöstössä sanotaan, että biologisen hapenkulutuksen tilalla voidaan käyttää orgaanisen hiilen kokonaismäärää tai kemiallista hapenkulutusta, jos pitkäaikainen korrelaatio on osoitettu (Code of Federal Regulations

40 § 133.104 2023). Maininta korvaamisen mahdollisuudesta sisältyy myös standardimetodeihin (Assmann, Biller & Scott 2017, 4).



## 4 ORGAANISEN AINEEN MITTAAMINEN JÄTEVESISTÄ

### 4.1 Biologinen hapenkulutus (BOD)

Biologinen hapenkulutus eli BOD kertoo sen määrän liuennutta happea, jonka aerobiset mikrobit kuluttavat hajottaessaan näytteen orgaanista materiaalia. Se on siis epäsuora tapa mitata orgaanisen aineen määrää; mitä enemmän orgaanista kontaminaatioita, sitä suurempi hapenkulutus. (Assmann ym. 2017, 2.) Ellei toisin ilmoiteta, biologisella hapenkulutuksella tarkoitetaan sitä määrää happea, jonka nimenomaan hiilipitoinen orgaaninen materiaali kuluttaa. Selvyyden vuoksi saatetaan joskus käyttää lyhennettä CBOD. Analyysin aikana ammoniumtyypen biologinen hapettuminen nitraatiksi estetään nitrifikaatioita inhiboivalla aineella. Ilman nitrifikaatioinhibiitorin lisäystä analyysistä käytetään lyhennettä NBOD. (Schroeder & Tchobanoglous 1987, 107; Assmann ym. 2017, 2.)

Hapen saturaatioarvo 20 asteessa on noin  $9,2 \text{ g/m}^3$ . Jäteveden sisältämän biohajoavan orgaanisen aineen hapenkulutus on usein tätä korkeampi, joten näytteiden laimentaminen on yleensä tarpeen. Vedessä valmiiksi oleva mikrobipopulaatio ei välttämättä ole riittävä kaiken käytettävissä olevan orgaanisen aineen hajottamiseen, joten näytteisiin lisätään mikrobisierrosta. Näin mikrobien määrä ei muodostu reaktiota rajoittavaksi tekijäksi. Samoin on varmistettava, ettei ravinteiden määrä rajoita mikrobien hajotustyötä. Tämä tehdään lisäämällä veteen oleellisia ravinteita, kuten typpeä, fosforia, kaliumia ja rautaa niin, että niitä on vähintään stoikiometrisesti riittävä määrä. (Schroeder & Tchobanoglous 1987, 108–109.) Kansainvälisesti yleisin kesto biologisen hapenkulutuksen määrittämiseen on viisi päivää, mutta etenkin Pohjoismaissa hapenkulutus mitataan usein seitsemän päivän ajalta (Both ym. 2018, 116).

SFS-standardin mukaisessa laimennusmenetelmässä tutkittava näyte laimennetaan hapetetulla vedellä. Laimennusveteen lisätään ravinteita ja laimennettuun näytteeseen mikrobisierrosta. Nitrifikaatioinhibiittorina käytetään allyyliotioureaa. Näytteitä inkuboidaan pimeässä 20 asteen lämpötilassa pulloissa, jotka ovat kokonaan täynnä. Liuenneen hapen pitoisuus määritetään alussa sekä seitsemän

päivän jälkeen. Tulos lasketaan happipitoisuuksien eron perusteella niin, että otetaan huomioon laimennus, siirros ja laimennusveden hapenkulutus. (SFS 5508, 1.)

Vaihtoehto perinteiselle mittaustavalle on biologisen hapenkulutuksen määrittäminen paineeseen perustuen. OxiTop-menetelmässä hapenkulutus mitataan paineen laskuna suljetussa astiassa lämpötilan pysyessä vakiona. (Bugajski ym. 2018, 2.) Etuina ovat muuan muassa lyhyempi näytteenkäsittelyaika sekä helposti ja nopeasti luettavissa oleva data. BOD-arvo on luettavissa testin aikana jatkuvasti. OxiTop-systeemissä on automaattinen tarkka paineen mittaus näytepullossa. Lämpötilan on mittauksen aikana oltava  $20 \pm 0,2$  °C. Määrittämisessä muodostuva hiilidioksidikaasu absorboidaan natriumhydroksidilla, jotta paineen lasku pullossa kertoo nimenomaan happikaasun kulutuksen. Biologinen hapenkulutus lasketaan ideaalikaasulakiin perustuen kaavan 1 mukaan.

$$BOD = \frac{M(O_2)}{RT_m} \cdot \left[ \frac{(V_{tot} - V_l)}{V_l} + \frac{aT_m}{T_0} \right] \cdot \Delta p(O_2) \quad (1)$$

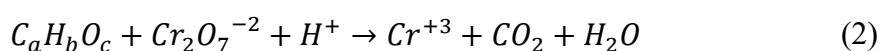
Kaavassa  $M(O_2)$  on hapen moolimassa,  $R$  kaasuvakio,  $T_m$  mittauslämpötila,  $T_0$  273,15 K,  $V_{tot}$  pullon tilavuus,  $V_l$  nestefaasin tilavuus,  $a$  Bunsen absorptiokerroin ja  $\Delta p$  muutos hapen osapaineessa. Ennen mittausta on oleellista tietää arvio analysoitavan näytteen mittausalueesta, koska sen perusteella päätetään käytettävä näytilavuus. (Kuokkanen ym. 2006, 1–2.)

Biologinen hapenkulutus on hyvä mallinnus aerobisesta jätteenkäsittelystä ja antaa informaatiota siitä, miten jätevesi käyttäytyy vesiekosysteemissä (Boyles 1997, 3). Kaikki orgaaniset yhdisteet eivät ole biologisesti hajotettavissa tai hajoavat hyvin hitaasti, joten BOD ei kerro kaikesta orgaanisesta kontaminaatiosta, vaan nimenomaan biohajoavasta osuudesta (Schroeder & Tchobanoglous 1987, 107). Data kertoo analyysin pitkän keston vuoksi aina menneisyydestä, ei nykytilanteesta. Nopea veden analysointi ei menetelmällä ole mahdollista, ja se ei ole tästä syystä optimaalisin prosessikontrollon tarpeisiin. Tulos myös riippuu paikallisista olosuhteista, ja mittausepävarmuus on suurempi verrattuna muihin orgaanisen aineen määrää mittaaviin analyysiin. (Both ym. 2018, 116.) Epävar-

muus tuloksissa on noin 15–20 % (Bourgeois, Burgess & Stuetz 2001, 3). Analyysi on lisäksi riippuvainen siitä, että mikrobit voivat elää näytteessä. Jäteveden sisältäessä niille haitallisia aineita, kuten raskasmetalleja tai syanideja, mikrobin kyky hapettaa jätettä laskee. BOD ei tässä tapauksessa anna oikeaa kuvaa orgaanisen aineen määrästä. Erityisesti tämä koskee teollisuusjätevesiä, joissa myrkyllistä jätettä esiintyy enemmän. (Boyles 1997, 3.)

## 4.2 Kemiallinen hapenkulutus (COD)

Kemiallisessa hapenkulutuksessa (COD) mitataan kulutetun hapen määrä, kun kemiallisesti hapetetaan näytteen hapettuvat aineet. Tulos ilmoitetaan hapenkulutuksena milligrammoina litrassa vettä, ja se kuvaa orgaanisen kontaminaation määrää. (Bian ym. 2019, 1.) Käytännössä orgaanisen aineen määrää kuvaava happiekvivalentti selvitetään käyttämällä voimakasta hapetinta happamaksi tehdyssä näytteessä. Jätevesianalyyseissä hapettimena käytetään kromaattia. Näytettä kuumennetaan ja reaktiossa käytetään katalyyttia, yleensä hopeasulfaattia, jotta saataisiin hapetetuksi vaikeamminkin hapettuvat orgaaniset yhdisteet. Tapahtuvaa reaktiota voidaan kuvata kaavassa 2 esitetyllä reaktioyhtälöllä.



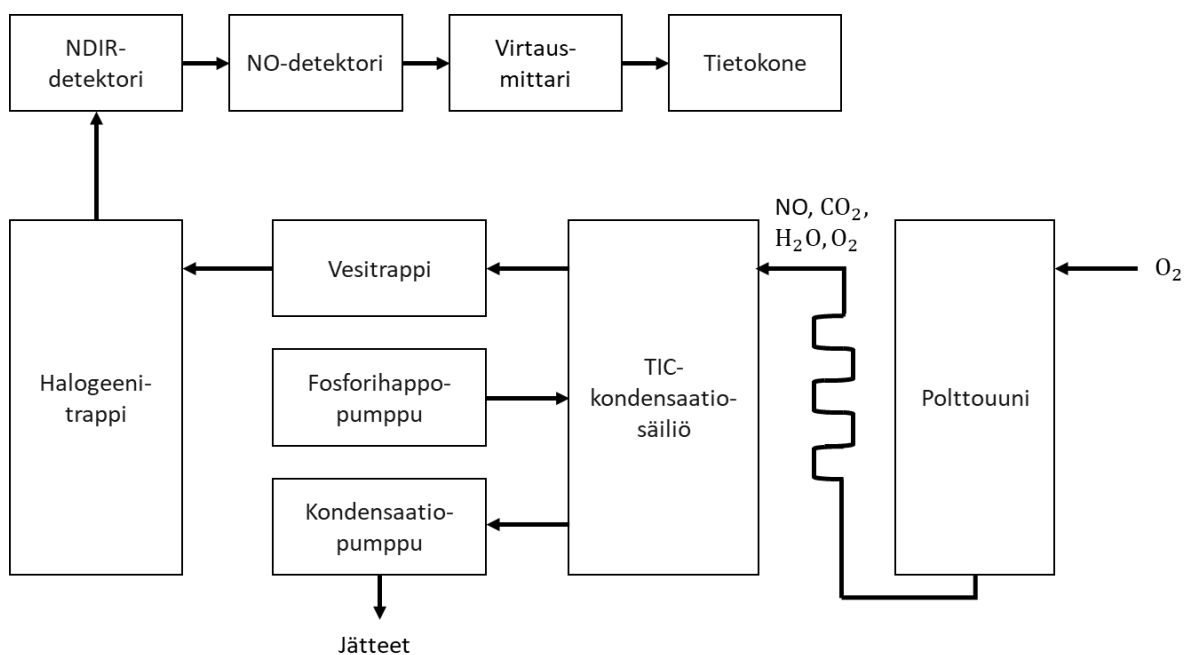
(Schroeder & Tchobanoglous 1987, 102.)

Yleensä reaktiossa myös käytetään elohopeasuoloja epäorgaanisen kloridin häiritsevän vaikutuksen poissulkemiseksi (Both ym. 2018, 116). Hapetinta käytetään ylimäärin ja lopussa ylijääneen hapettimen määrä mitataan. Kulutetun hapettimen määrän perusteella saadaan selville ekvivalenttinen määrä happea, joka orgaanisen aineen hapettamiseen kului. (Schroeder & Tchobanoglous 1987, 102.) Jäljelle jääneen kromaatin mittaamiseen on useita erilaisia titrimetriä tai spektrometriä menetelmiä (Boyles 1997, 3). Analyysille on olemassa ISO- ja kansallisia standardeja (Both ym. 2018, 116). Yleisiä Suomessa käytettäviä standardeja ovat SFS 5504 ja ISO 15705.

Kemiallista hapenkulutusta voidaan käyttää vaihtoehtoisena tai komplementaarisena analyysinä biologisen hapenkulutuksen kanssa. Ilmeisin etu biologiseen hapenkulutukseen verrattuna on se, että analyysin suoritus kestää vain muutamia tunteja, mikä mahdollistaa veden laadun nopeamman arvioinnin ja prosessikontrollon. (Boyles 1997, 3; Assmann ym. 2017, 2.) Etuna on myös, että myrkylliset yhdisteet eivät häiritse analyysia ja tarkkuus on parempi kuin biologisessa hapenkulutuksessa (Boyles 1997, 3; Dubber & Gray 2010, 1). Analyysin aikana saadaan hapettumaan myös sellaiset orgaaniset yhdisteet, jotka eivät biologisesti hapetu BOD-analyysin aikana, joten COD kuvaa paremmin kaiken orgaanisen aineen määrää. Toisaalta kemiallinen hapenkulutus ei siis tee eroa biologisesti hapettuvan ja inertin materiaalin välillä eikä anna tietoa siitä, kuinka nopeasti orgaaninen materiaali hajoaa biologisesti. (Schroeder & Tchobanoglous 1987, 102.) Ilmeisimpänä haittapuolena COD-analyysissä ovat myrkylliset kemikaalit kromaatti ja elohopea. Analyysissä syntyy ongelmajätettä, joka on kerätävä ja käsiteltävä. (Assmann ym. 2017, 2.)

### **4.3 Orgaanisen hiilen kokonaismäärä (TOC)**

Orgaanisen hiilen kokonaismäärä eli TOC on instrumentaalinen menetelmä orgaanisen aineen määrittämiseen. Erona BOD- ja COD-menetelmiin orgaanista kontaminaatiota ei arvioida hapenkulutuksen kautta, vaan mitataan orgaanisesti sitoutuneen hiilen määrä. (Both ym. 2018, 116.) Tulos ilmaistaan milligrammoina hiiltä litrassa vettä (Bian ym. 2019, 1). Peruseriaate on, että TOC-laite hapettaa näytteen hiilen hiilidioksidiksi ja mittaa sen jollakin detektorilla. Hapetus voi tapahtua poltolla, UV-persulfaattimenetelmällä tai superkriittisellä vedellä. Hiilidioksidi havaitaan esimerkiksi NDIR- tai sähkönjohtavuusdetektorilla. (Assmann ym. 2017, 2.) Kuviossa 3 sivulla 21 on esitetty laitekaavio.



KUVIO 3. TOC-laitekaavio (Analytik Jena 2020, 31, muokattu)

Polttomenetelmässä hiilyhdisteiden hapetus hiilidioksidiksi tapahtuu kuumassa uunissa. Näyte syötetään suoraan polttouuniin, jossa näyte hapetetaan katalyytin avustuksella kantokaasuvirrassa. Uunista näyte kulkee jäähdytyskierukan kautta TIC-kondensaatio-säiliöön, jossa kondensoitunut vesi poistetaan. Näytettä kuivataan sen jälkeen vielä lisää vesitrapissa, ja syövyttävät kaasut poistetaan halogeenitrapissa. Sen jälkeen näyte kuljetetaan detektorille. NDIR-detektorin (Non Dispersive Infrared absorption Detector) toiminta perustuu siihen, että erilaiset kaasumolekyylit absorboivat infrapunäteilyä niille ominaisella tavalla. IR-säde ohjataan kulkemaan kaasuseoksen läpi ja kaasun hiukkaset absorboivat tietyt aallonpituudet. Kaasun konsentraatio kaasuseoksessa vastaa absorboitun säteilyn määrää. TOC-laitteissa käytetään hiilidioksidille selektiivistä detektoria. (Analytik Jena 2020, 26, 31.)

Orgaanisen hiilen määrän mittaamiseen on kaksi eri tapaa, jotka ovat suora ja differentiaalinen metodi. Suorassa metodissa näytteisiin lisätään happoa ennen analyysiä. epäorgaaninen hiili saadaan pois kuplittamalla syntynyt hiilidioksidi, ja näin laitteella jää mitattavaksi orgaaninen osuus. Tulos, joka suoralla menetelmällä saadaan, on NPOC (Non-Purgeable Organic Carbon) eli kuplittumaton orgaaninen hiili. Haittapuolena on, että helposti haihtuvat orgaaniset yhdisteet saat-

tavat osittain poistua ennen analyysiä. Differentiaalisessa metodissa taas kokonaishiili (TC) ja epäorgaaninen hiili (IC) mitataan erikseen. Orgaanisen hiilen kokonaismäärä saadaan vähentämällä kokonaishiilestä epäorgaaninen hiili. Differentiaalisessa metodissa TOC:n määrän on oltava IC:n määrää suurempi tai sitä on oltava vähintään yhtä paljon. Muuten mittausepävarmuus tulisi turhan suureksi. (Both ym. 2018, 116; Analytik Jena 2020, 33.)

TOC-laitteella yhden näytteen ajo kestää vain 5–15 minuuttia (Assmann ym. 2017, 2). Nopeuden lisäksi analyysin hyviä puolia ovat sen herkkyys, tarkkuus, mahdollisuus automatisointiin ja se, ettei sekundääristä jätettä synny (Bian ym. 2019, 1). TOC myös ottaa huomioon kaikki orgaaniset yhdisteet (Assmann ym. 2017, 1). Toisin kuin hapenkulutusta mittaavat analyysit, TOC ei tee eroa eri asteisesti hapettuneiden yhdisteiden välillä, joissa on yhtä monta hiiliatomia. Esimerkkinä oksaalihapossa ja etanolissa on yhtä monta hiiliatomia, joten niiden TOC-tulokset ovat samat, mutta etanolin hapenkulutus on kuusi kertaa suurempi, ja näin sillä on paljon merkittävämpi vaikutus vesistön tilaan. (Boyles 1997, 3.)

#### 4.4 BOD-, COD- ja TOC-analyysien suhteet

BOD-, COD- ja TOC-analyysien välillä on eroja siinä, miten ne tarkalleen ottaen mittaavat orgaanisen kontaminaation määrää. Tulokset kuitenkin korreloivat josakin määrin. (Assmann ym. 2017, 2.) Orgaanisen hiilen kokonaismäärä on tietyissä tapauksissa potentiaalinen vaihtoehto sekä biologiselle että kemialliselle hapenkulutukselle (Dubber & Gray 2010, 1).

Biologisen ja kemiallisen hapenkulutuksen suhde kertoo orgaanisen aineen biohajoavuudesta, ja suhteen avulla voidaan laskea stabiiliusindeksi. BOD/COD suhde onkin prosessin mallinnuksessa tärkeä. Kun suhde on kaavassa 3 esitettyä tyyppiä

$$BOD = a \cdot COD, \quad (3)$$

jätevesi sisältää biokemiallisesti hapettuvia aineita, jotka voidaan myös kemiallisesti hapettaa kvantitatiivisesti. Tällöin BOD/COD-suhde on välillä 0,5–0,7. Suhteen ollessa kaavassa 4 esitettyä tyyppiä

$$BOD = a \cdot COD - b \quad (4)$$

jätevesi sisältää ei-haluttuja aineita, eli sellaisia, jotka hajoavat hitaasti. Kolmas mahdollisuus on kuvattu kaavassa 5.

$$BOD = a \cdot COD + b \quad (5)$$

Suhteen ollessa tätä tyyppiä vedessä on biologisesti hajoavia aineita, joita ei voida kemiallisesti hapettaa kromaattilla. (Bugajski ym. 2018, 1–2.) Yleisesti COD-tulos on BOD-tulosta suurempi. Jäteveden biologisen käsittelyn edetessä kemiallinen hapenkulutus muuttuu vielä suhteessa suuremmaksi biohajoavan osuuden hajotessa. (Dubber & Gray 2010, 3.)

Kemiallisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän suhde yleensä vaihtelee jonkin verran puhdistuslaitoksen ja paikan mukaan. Yleisesti TOC-arvot ovat pienempiä. (Both ym. 2018, 116.) Suhdeluku kuvaa sitä, kuinka paljon happea kuluu, kun hapetetaan gramma orgaanista hiiltä (Bujakski ym. 2018, 5). Teoreettisesti orgaanisten yhdisteiden COD/TOC suhteet ovat oksaali-hapon arvon 0,67 ja metaanin arvon 5,3 välillä. Jäteveden sisältäessä epäorgaanisia hapettuvia yhdisteitä, kuten sulfiittia tai rauta(II):a, COD voi olla suhteessa korkeampi. Käytännössä suhdeluku osuu yleensä kahden ja neljän välille. (Both ym. 2018, 116.) Yli neljän suhdeluku viittaa tyydyttyneisiin hiilivetyihin, neljä tyydyttymättömiin rasvahappoihin, 3,75 rasvahappoihin ja alemmat suhdeluvut humushappoihin, hiilihydraatteihin ja selluloosaan (Bujakski ym. 2018, 5). Periaatteessa jäteveden COD/TOC-suhteen ei pitäisi kovin merkittävästi vaihdella esimerkiksi puhdistusprosessin vaiheiden mukaan. Jonkin verran variaatioita on kuitenkin odotettavissa, kun toinen analyysistä mittaa nimenomaan hapenkulutusta ja toinen hiiliatomien määrää. (Dubber & Gray 2010, 6.)

Biologisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän suhteessa on yleensä hieman enemmän variaatiota, kuin COD:n ja TOC:n. BOD ottaa huomioon vain biohajoavan osuuden, TOC kaikki orgaaniset yhdisteet. Suhde siis muuttuu biologisen puhdistuksen mukana. Variaatioita niin COD/TOC- kuin BOD/TOC-suhteissa vähentää suhteiden selvittäminen erityyppisille jätevesille ja eri puhdistamoille erikseen. Silloin, kun pääasiallinen tavoite on arvioida vastaanottavan vesistön happitilannetta, on biologinen ja kemiallinen hapenkulutus usein hyvä mitata suoraan. Etenkin rutiinianalyysissä orgaanisen hiilen kokonaismäärä voi kuitenkin toimia molemmille hyvänä vaihtoehtona tarkempaa ja nopeampaa määrittämistä sekä ilman myrkyllistä jätettä. (Dubber & Gray 2010, 6.)

#### **4.5 Online-mittaus jätevesistä**

Perinteisten orgaanista ainetta mittaavien laboratorioanalyysien haittapuolien, kuten vaadittujen ihmisresurssien, myrkyllisten kemikaalien ja pitkien määrittämissaikojen vuoksi nykyään on kiinnostusta myös orgaanista ainetta mittaaviin sensoreihin. Sensorit antavat reaaliaikaista tietoa muutoksista jäteveden laadussa ja mahdollistavat tehostetun prosessikontrollon. Sensoreiden käyttö jätevedenpuhdistuslaitoksissa keskittyy enimmäkseen biologiseen puhdistusvaiheeseen, sillä siinä kohtaa on tarve vakaan mikrobipopulaation ylläpitämiseen, ja ilmaston aiheuttama merkittävä osa prosessin kuluista. Lupaavat tämänhetkiset vaihtoehdot orgaanisen materiaalin mittaamiseen ovat optiset sensorit ja biosensorit. (Mueller, Tooker & Zhang 2020, 3 & 6.)

Biologista hapenkulutusta mittaavat biosensorit muodostuvat perusrakenteeltaan happianturista ja kiinnitetyistä mikrobeista (Bourgeois, Burgess & Stuetz 2001, 4). Biosensoreissa voidaan elävien organismien lisäksi käyttää biologisia molekyylejä. Hyötypuolia biosensoreissa ovat herkkyys, spesifisyys, suhteellisen alhainen hankintahinta sekä nopeus. Entsyymeihin perustuvien sensoreiden vasteaika voi esimerkiksi olla 3–30 sekuntia. Biosensoreita on vielä kuitenkin niukasti saatavilla kaupallisesti, ja niihin liittyy useita haittapuolia, joista merkittävimmät ovat lyhyt käyttöikä ja huono stabiilius pitkällä aikavälillä. Haasteena on erityisesti korroosiokestävyys vaativassa jätevesiympäristössä. (Mueller ym. 2020, 7–8.)

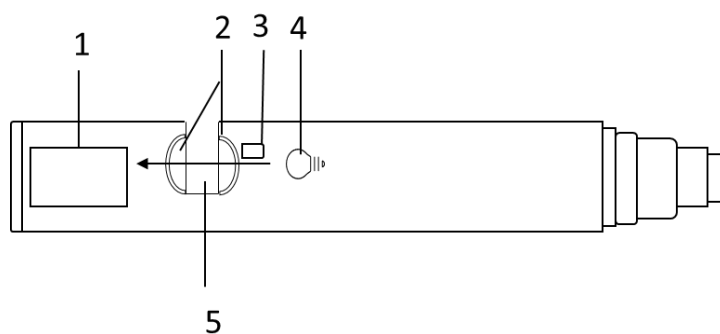


Muita ongelmia ovat hitaammin hapettuvien aineiden poisjääminen mittauksesta sekä lämpötilan ja pH:n vaikutukset (Bourgeois ym. 2001, 5).

Eryyisesti optiset sensorit ovat nousseet lupaavaksi keinoksi liuennon orgaanisen aineen online-mittaamiseen (Mueller ym. 2020, 7). Ne perustuvat valon ja näytteen vuorovaikutukseen. Optisissa sensoreissa absorptio, transmissio, fluoresenssispektri tai värähtelyominaisuudet mitataan konsentraation selvittämiseksi tai aineen tunnistamiseksi. (Bourgeois ym. 2001, 7.) Konsentraatio voidaan selvittää absorboidun säteilyn perusteella kaavassa 6 esitetyn Lambert-Beerin lain mukaan.

$$A = -\log_{10}(I/I_0) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (6)$$

$A$  on absorbanssi,  $I$  intensiteetti,  $I_0$  nollanäytteen intensiteetti,  $\varepsilon$  molaarinen absorptiokerroin,  $c$  konsentraatio ja  $d$  säteilyn näytteessä kulkema matka. (Eom, Ji, Jung & Kim 2016, 2; Endress + Hauser 2020, 3.) Orgaaninen aine absorboi aallonpituusalueella 200–350 nm ja erityisesti aallonpituudella 254 nm (Jaffrezic-Renault & Namour 2010, 5). Kuviossa 4 on jäte-, juoma- ja pintavesianalytiikkaan soveltuva optinen sensori, jolla voidaan mitata useita eri parametrejä, kuten TOCeq, CODEq, BODEq, sameus ja nitraatti.



KUVIO 4. Optisen sensorin rakenne, numeroidut osat ovat 1) spektrometrimoduuli, 2) linssit, 3) monitoriodiodi, 4) säteilylähde ja 5) mittausrako (Endress + Hauser 2020, 2, muokattu)

Säteilylähteestä lähtevä valo kulkee mittausraossa olevan näyttemateriaalin läpi linssien kautta, ja säteily muutetaan sähkösignaaliksi spektrometrimoduulissa.

Mittausspektriä verrataan aiemmin mitattuun puhtaan veden nollaspektriin. Samoja aallonpituuksia käytetään eri parametrien laskemisessa, joten tuloksissa on ristiherkkyttä; esimerkiksi mitattaessa kemiallista hapenkulutusta sameuden kasvu aiheuttaa vähentymisen havaitussa valossa. (Endress + Hauser 2020, 2–3.) Näytematriisin ominaisuuksista sameuden lisäksi tulosten tarkkuutta voivat rajoittaa orgaanisen aineen koostumus sekä nitraatin ja nitriitin absorbanssit (Jaffrezic-Renault & Namour 2010, 5). Optisten sensoreiden heikkoihin puoliin lukeutuu vielä usein myös suhteellisen korkea hankintahinta tai paikkakohtaisen kalibroinnin aiheuttamat kulut (Mueller ym. 2020, 8). Hyviä puolia ovat erityisesti nopeus, monipuolisuus ja mittausten onnistuminen ilman kemikaaleja (Bourgeois ym. 2001, 7). TOC, COD ja BOD ovat keskiössä sensortechnologian kehityksessä, ja tavoitteina on vielä alentaa hintoja ja vähentää paikkakohtaisen kalibroinnin tarvetta. Lisäksi tavoitteina ovat vielä tarkkuuden, selektiivisyyden ja käyttöiän parannukset. (Mueller ym. 2020, 6.)

## 5 KORRELAATIOANALYYSIN SUORITUS

Korrelaatioanalyysiin käytettiin kaikkien neljän Tampereen Veden jätevedenpuhdistamon, Viinikanlahden, Raholan, Polson ja Kämmenniemen, tuloksia. Korrelaatiot selvitettiin erikseen eri puhdistamoille ja eri prosessivaiheiden näytteille. Alla taulukossa 1 on esitetty näytteet, joiden tuloksia tutkittiin. Taulukossa on myös ilmoitettu mitkä korrelaatiot näytteistä selvitettiin.

TAULUKKO 1. Näytteet ja niistä tehdyt korrelaatioanalyysit

Näyte	BOD/TOC	COD/TOC
Viinikanlahti tuleva	x	x
Viinikanlahti esiselkeytetty	x	
Viinikanlahti lähtevä	x	x
Viinikanlahti rejekti	x	
Rahola tuleva	x	x
Rahola esiselkeytetty	x	
Rahola lähtevä	x	x
Rahola rejekti	x	
Polso tuleva	x	x
Polso lähtevä	x	x
Kämmenniemi tuleva	x	x
Kämmenniemi lähtevä	x	x

Kemiallista hapenkulutusta ei Tampereen Vedellä mitata esiselkeytetyistä vesistä eikä rejekteistä, joten niistä selvitettiin vain TOC:n ja BOD:n korrelaatiot. Raholan jälkiselkeytetystä vedestä ei mitata orgaanista kokonaishiiltä, joten näyte ei ollut mukana korrelaatioanalyysissä. Tuloksia käytettiin ajalta 13.4.2022–8.1.2023.

Työn kokeelliseen osuuteen kuului vain tulosten analysointi, eli itse laboratoriomittaukset eivät olleet osa tätä opinnäytetyötä. Korrelaatioanalyysiin käytetyistä tuloksista biologinen hapenkulutus oli tehty Tampereen Veden SFS 5508-standardiin pohjatutuvan ohjeen mukaan. Näytteet oli laimennettu ja niihin oli lisätty allyyliotiureaa nitrifikaation estämiseksi ja biologinen hapenkulutus oli mitattu

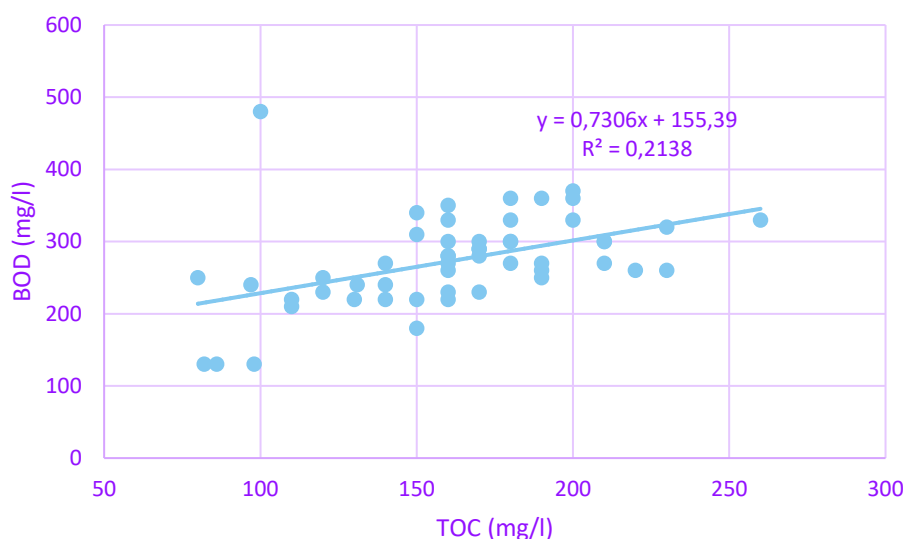
seitsemän päivän ajalta. Kemiallinen hapenkulutus oli tehty standardeihin SFS 5504 ja ISO 15705 pohjautuvan ohjeen mukaan valmisputkimenetelmällä, ja tulokset oli luettu Nova60-fotometrillä. Laite, jolla oli mitattu orgaaninen kokonaihiili, oli TOC Analytik Jena multi N/C 2100S. Menetelmänä oli suora menetelmä, jolloin tulos oli kuplittumaton orgaaninen hiili (NPOC).

Opinnäytetyön kokeellinen osus eli tulosten käsittely tehtiin Excelissä. Tuloksista muodostettiin kuvaajia korrelaatioiden arvioimiseksi ja kuvaajille määritettiin selityasteet. BOD-menetelmän määrittäysraja on 3 mg/l ja COD-menetelmän 30 mg/l. Ne tuloksista, jotka menivät määrittäysrajojen alle, jätettiin pois korrelaatioanalyysistä.

## 6 KORRELAATIOANALYYSIN TULOKSET

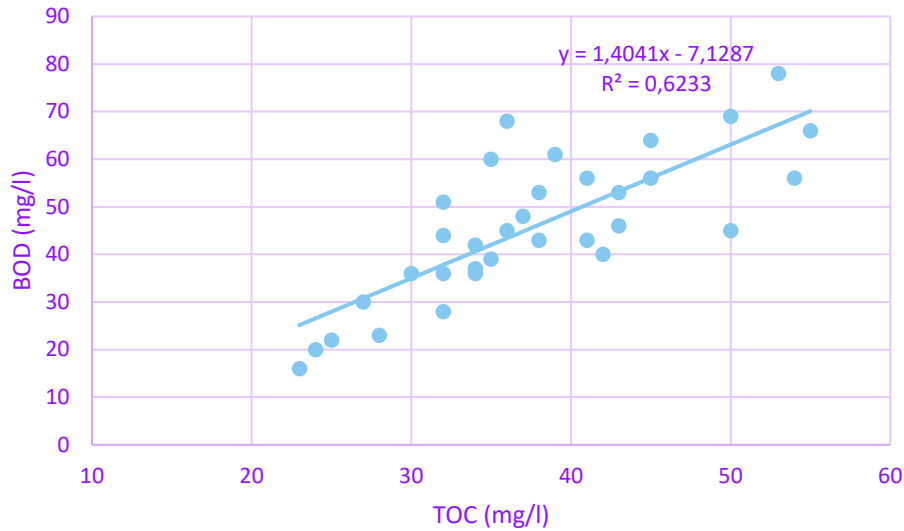
### 6.1 Viinikanlahden näytteiden tulokset

Biologisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatio Viinikanlahden tulevassa jätevedessä oli kohtalaisen alhainen. Korrelaatio-suoran selitysaste oli vain 0,2138. Yhdessä pisteessä biologinen hapenkulutus oli hyvin korkea suhteessa orgaanisen hiilen kokonaismäärään. Vaikka suoralta eniten poikkeavan pisteen jättäisi huomioimatta, selitysaste jäisi kuitenkin alle 0,5. Korrelaatiokuvaaja on esitetty kuviossa 5.



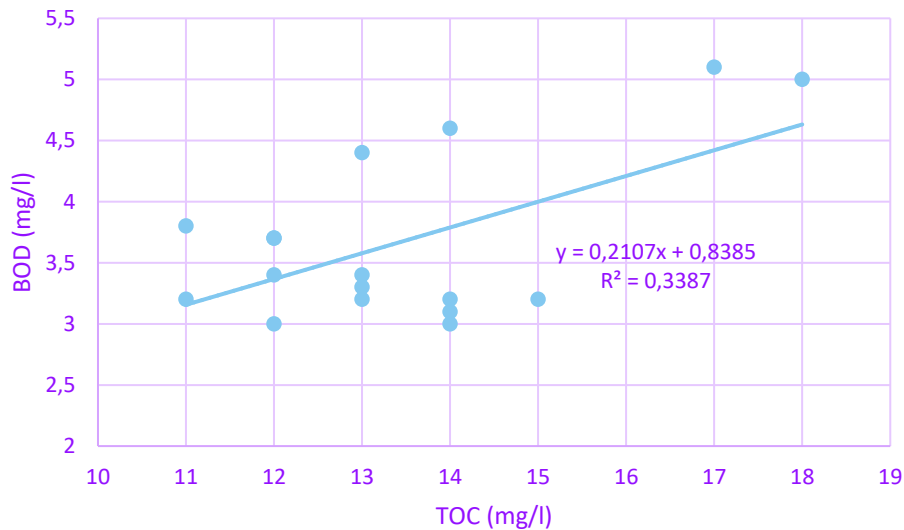
KUVIO 5. Viinikanlahden tuleva vesi, BOD/TOC-korrelaatiokuvaaja

Viinikanlahden esiselkeytetyssä vedessä biologisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatio oli selkeästi parempi, kuin tulevassa vedessä. Selitysaste 0,6233 oli kohtalaisen hyvä. Esiselkeytetyn veden korrelaatiokuvaaja on esitetty kuviossa 6 sivulla 30.



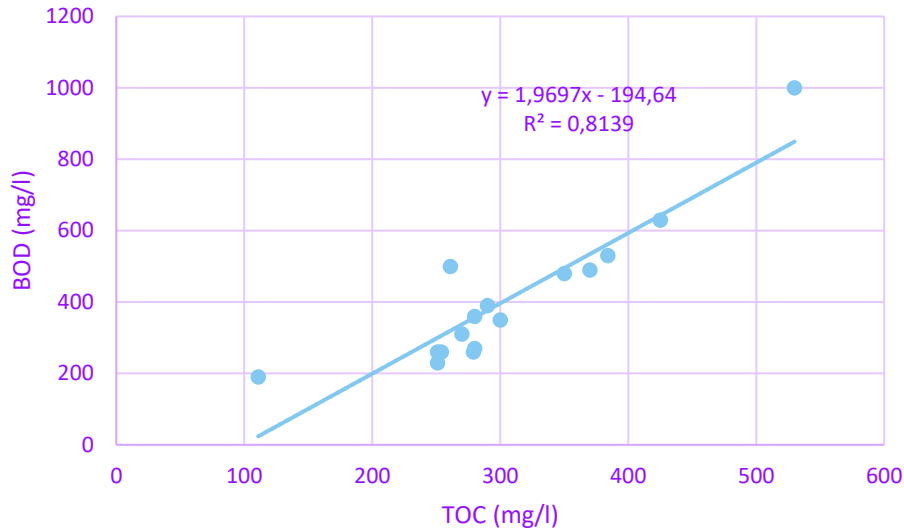
KUVIO 6. Viinikanlahden esiselkeytetty vesi, BOD/TOC-korrelaatiokuvaaja

Lähtevässä vedessä selkeää korrelaatiota biologisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän välillä ei ollut. Selitysaste oli 0,3387, eli alhainen, ja pisteet sijoittuivat suoralle hyvin satunnaisesti. Kuvaaja on esitetty kuviossa 7.



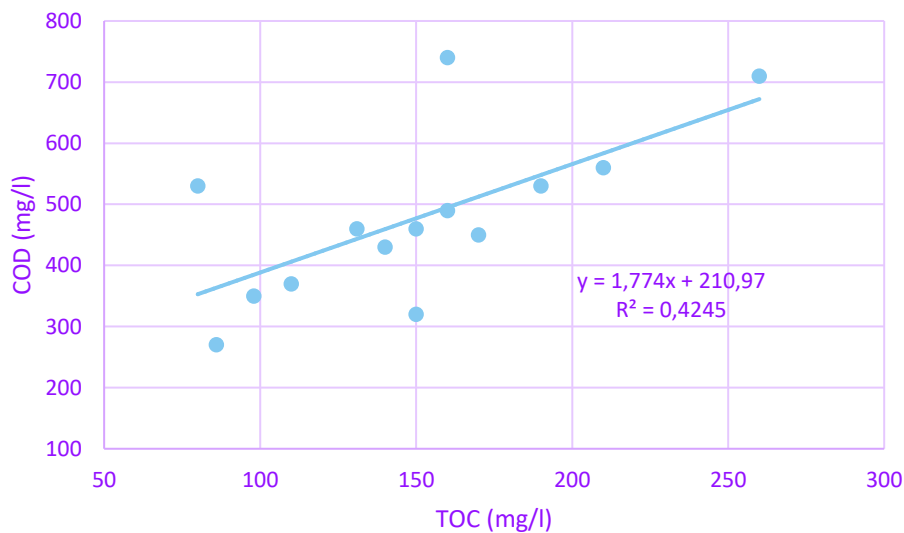
KUVIO 7. Viinikanlahden lähtevä vesi, BOD/TOC-korrelaatiokuvaaja

Viinikanlahden lietteen rejektissä biologisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän selitysaste oli yli 0,8. Pisteet myös asettuivat suoralle hyvin. Rejektissä parametrien korrelaatio oli siis todella hyvä. Rejektin kuvaaja on esitetty kuviossa 8 sivulla 31.



KUVIO 8. Viinikanlahden rejekti, BOD/TOC-korrelaatiokuvaaja

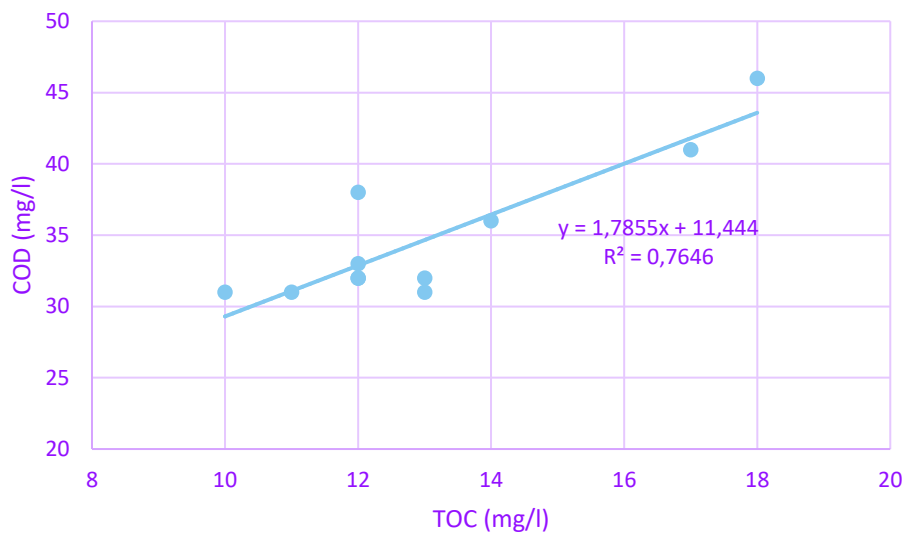
Kemiallisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatio Viinikanlahden tulevassa jätevedessä oli biologisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatiota parempi. Selitysaste näidenkin parametrien osalta oli kuitenkin vain 0,4245. Kahdessa näytteessä kemiallinen hapenkulutus oli ollut suhteessa reilusti korkeampi. Viinikanlahden tulevan veden COD/TOC-kuvaaja on kuviossa 9.



KUVIO 9. Viinikanlahden tuleva vesi, COD/TOC-korrelaatiokuvaaja

Lähtevässä vedessä kemiallisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatio oli hyvä. Selitysaste 0,7646 oli parempi kuin saman näytteen

BOD/TOC-kuvaajassa tai tulevan veden COD/TOC-kuvaajassa. Dataa tosin oli käytettävissä vähän, sillä sellaisia tulospareja oli paljon, joissa kemiallinen hapenkulutus oli alle määrittäysrajan. Korrelaatiokuvaaja on esitetty kuviossa 10.

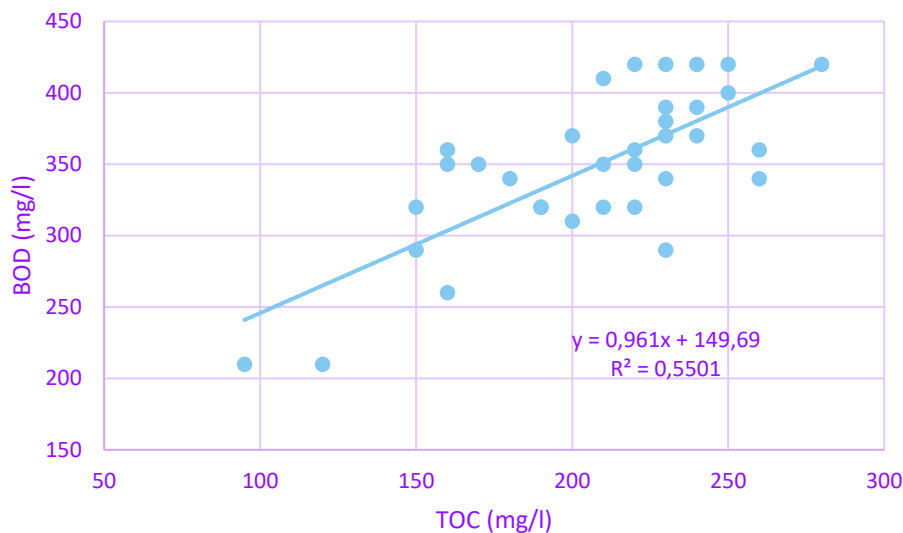


KUVIO 10. Viinikanlahden lähtevä vesi, COD/TOC-korrelaatiokuvaaja

## 6.2 Raholan näytteiden tulokset

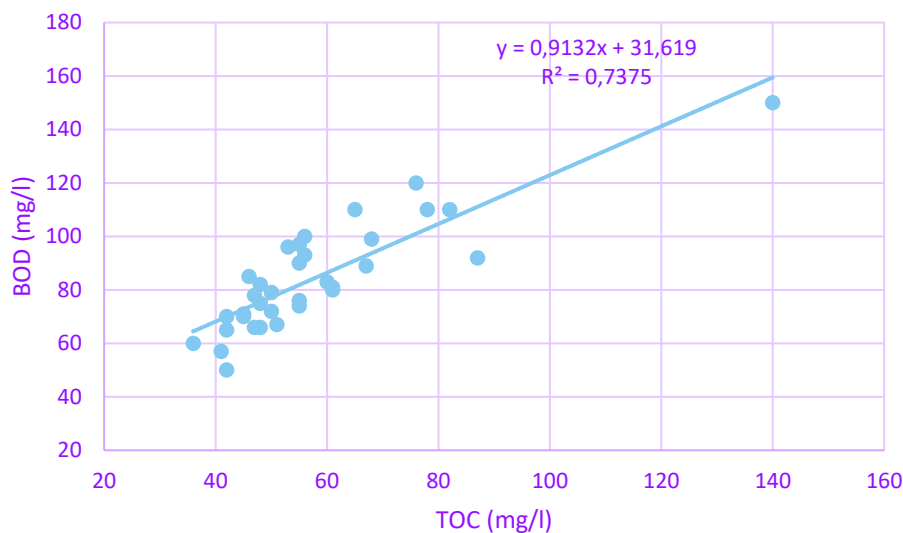
Raholan puhdistamon tulevassa jätevedessä biologisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatio oli parempi, kuin Viinikanlahden tulevassa vedessä. Selitysaste 0,5501 ei ollut kovin korkea, mutta korrelaatio oli kuitenkin havaittavissa. Raholan tulevan veden korrelaatiokuvaaja on esitetty kuviossa 11 sivulla 33.





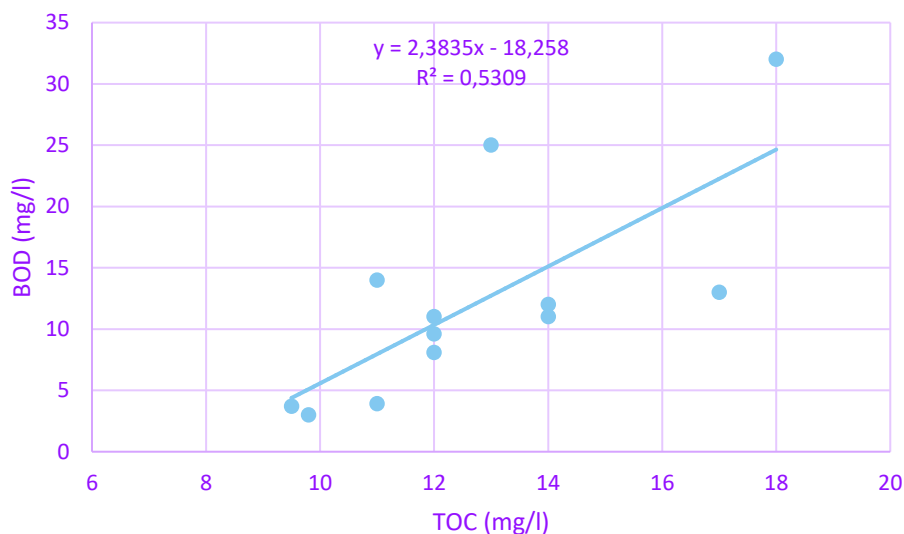
KUVIO 11. Raholan tuleva vesi, BOD/TOC-korrelaatiokuvaaja

Esiselkeytyksen jälkeen biologisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaisuuden korrelaatio parani selkeästi verrattuna tulevaan jäteveeseen. BOD/TOC-selitysaste oli Raholan esiselkeytetyssä vedessä 0,7375. Esiselkeytetyn veden kuvaaja on esitetty kuviossa 12.



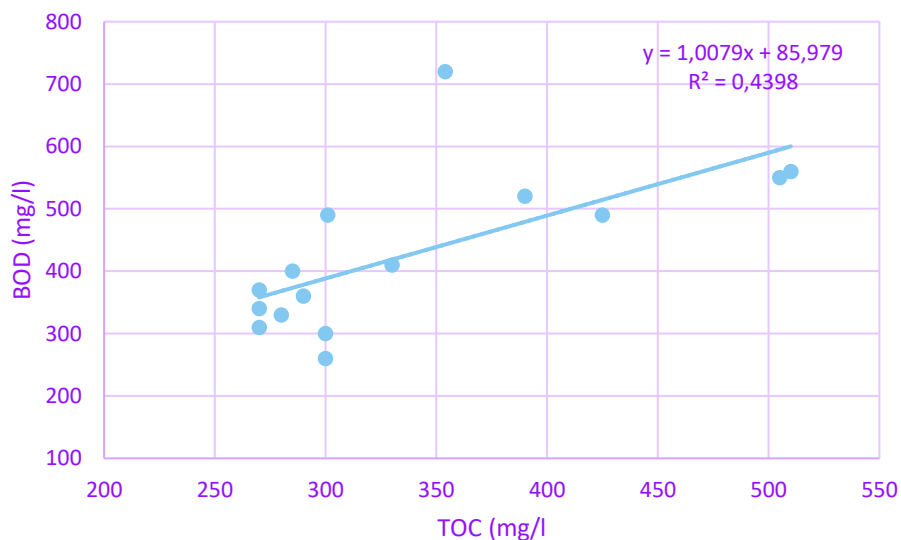
KUVIO 12. Raholan esiselkeytetty vesi, BOD/TOC-korrelaatiokuvaaja

Lähtevässä vedessä biologisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaisuuden selitysaste oli yli 0,5, mutta pisteet eivät asettuneet hyvin suoralle. Selkeää korrelaatiota parametrien välillä ei ollut havaittavissa. Lähtevän veden BOD/TOC-kuvaaja on kuviossa 13 sivulla 34.



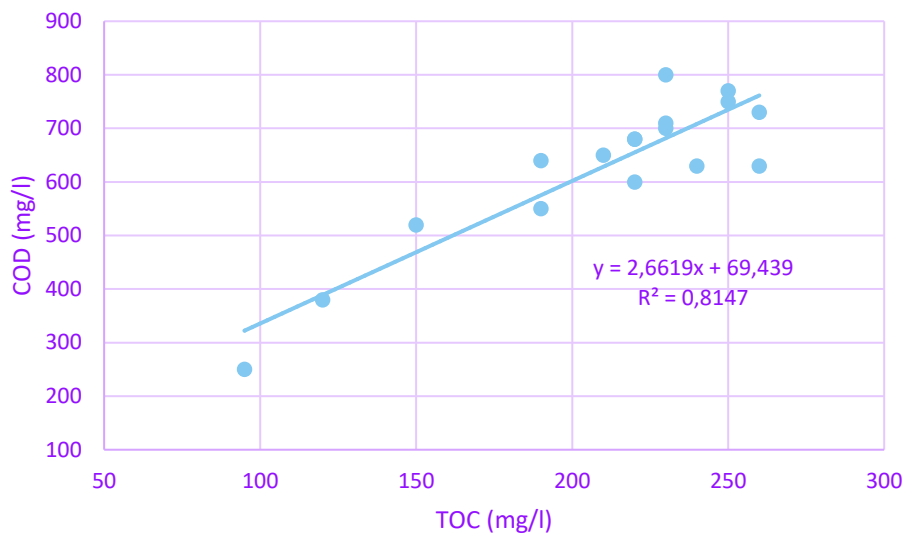
KUVIO 13. Raholan lähtevä vesi, BOD/TOC-korrelaatiokuvaaja

Lietteen rejektin osalta biologisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatio oli kohtalaisen alhainen. Selitysaste oli 0,4398, eli selkeästi heikompi, kuin Viinikanlahden rejektissä. Raholan rejektin korrelaatiokuvaaja on esitetty kuviossa 14.



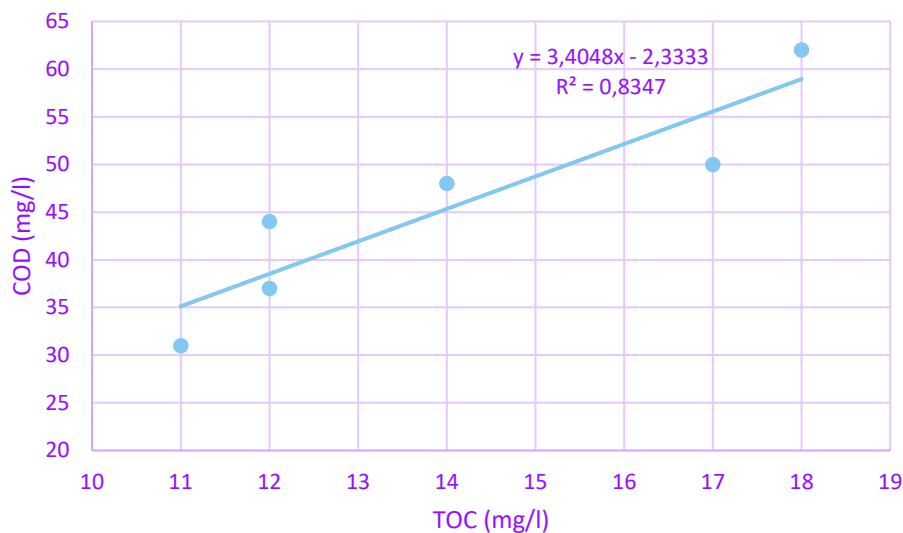
KUVIO 14. Raholan rejekti, BOD/TOC-korrelaatiokuvaaja

Kemiallisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatio Raholan tulevassa jätevedessä oli vahva. Parametrien selitysaste oli yli 0,8 ja pisteet asettuivat hyvin korrelaatiosuoralle. Suora on esitetty kuviossa 15.



KUVIO 15. Raholan tuleva vesi, COD/TOC-korrelaatiokuvaaja

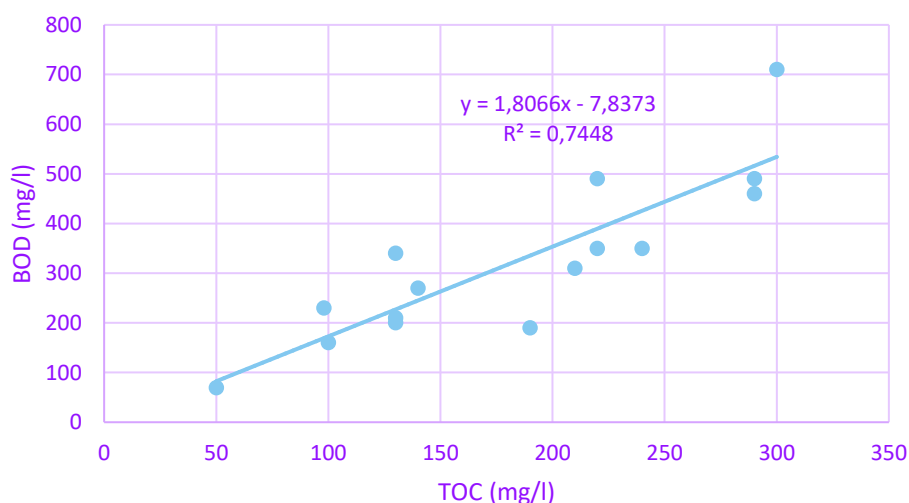
Myös Raholan lähtevän veden osalta kemiallisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatio oli hyvä. Selitysaste oli yli 0,8 ja pisteet asettuivat suoran lähelle. Suoran muodostamiseen käytettyjä tulospareja oli kuitenkin vain vähän, kun kemiallisen hapenkulutuksen osalta määrittämissä alle jääneet tulokset jätettiin pois. Raholan lähtevän veden COD/TOC-korrelaatiosuora on esitetty kuviossa 16 sivulla 36.



KUVIO 16. Raholan lähtevä vesi, COD/TOC-korrelaatiokuvaaja

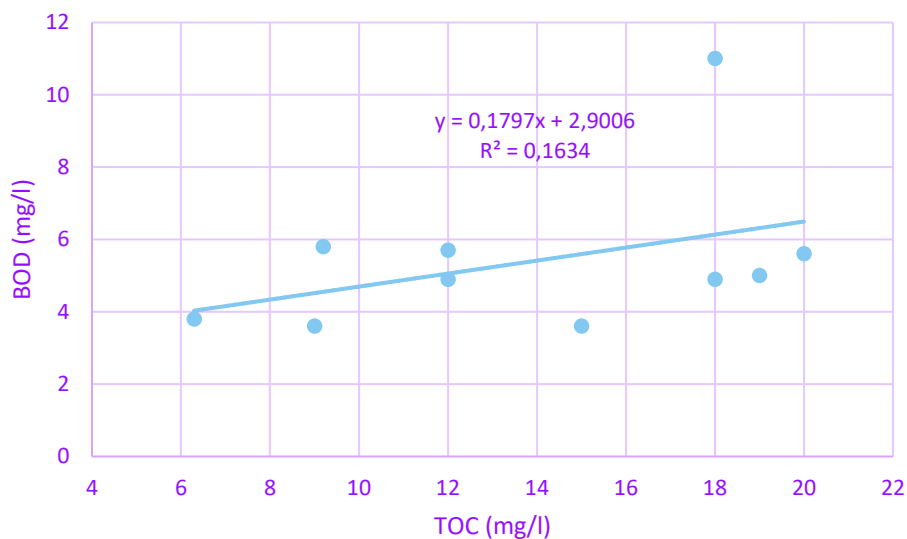
### 6.3 Polson näytteiden tulokset

Polson jätevedenpuhdistamon tulevassa vedessä biologisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatio oli selkeästi parempi, kuin suurten puhdistamojen, Viinikanlahden ja Raholan, vastaavissa näytteissä. Korrelaatio-suoran selitysaste oli 0,7448. Suora on esitetty kuviossa 17.



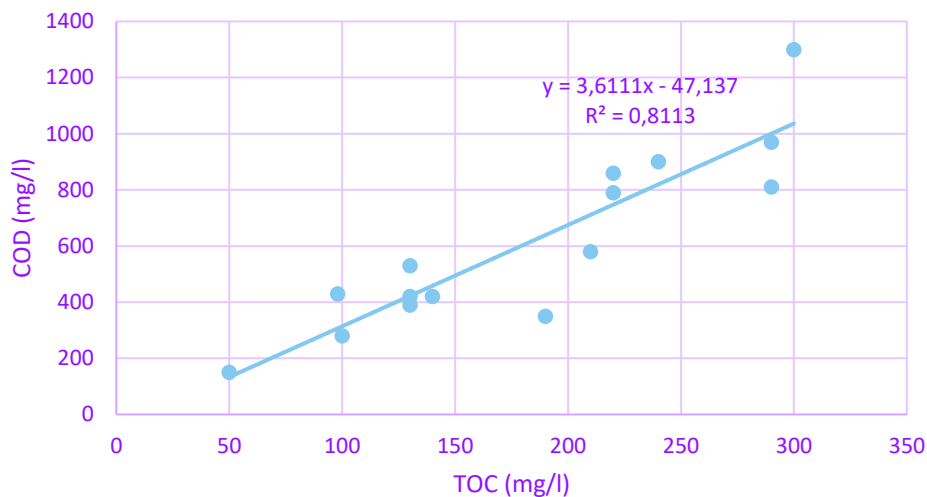
KUVIO 17. Polson tuleva vesi, BOD/TOC-korrelaatiokuvaaja

Polson lähtevässä vedessä biologisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatiosuoran selitysteaste oli alhainen, vain 0,1634. Kuten aiemmissa lähtevien vesien BOD/TOC-kuvaajissa, selkeää korrelaatiota ei ollut havaittavissa. Polson lähtevän veden korrelaatiokuvaaja on esitetty kuviossa 18.



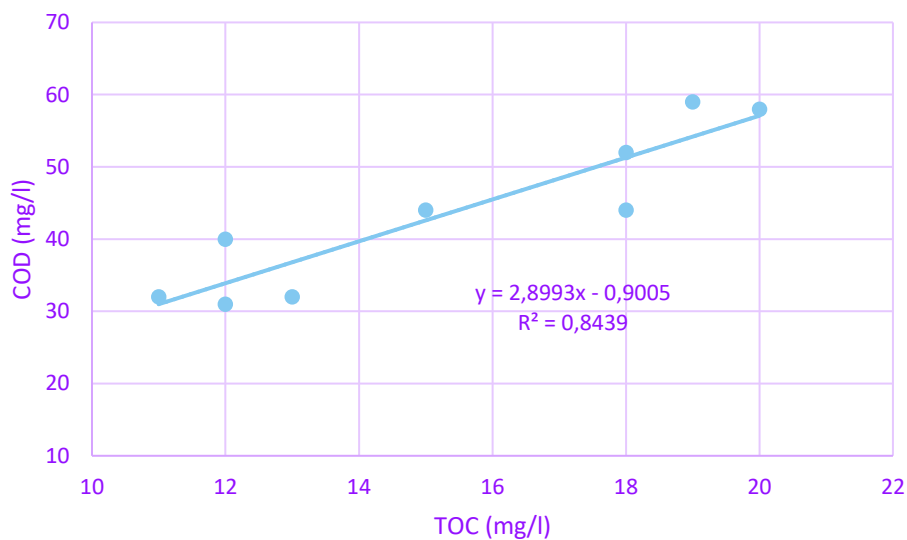
KUVIO 18. Polson lähtevä vesi, BOD/TOC-korrelaatiokuvaaja

Kemiallinen hapenkulutus ja orgaanisen hiilen kokonaismäärä korreloivat Polson tulevassa jätevedessä hyvin. Korrelaatiosuoran selitysteaste 0,8113 oli hieman parempi, kuin saman näytteen BOD/TOC-kuvaajassa ja samaa luokkaa Raholan tulevan veden COD/TOC-kuvaajan kanssa. Korrelaatiosuora on esitetty kuviossa 19 sivulla 38.



KUVIO 19. Polson tuleva vesi, COD/TOC-korrelaatiokuvaaja

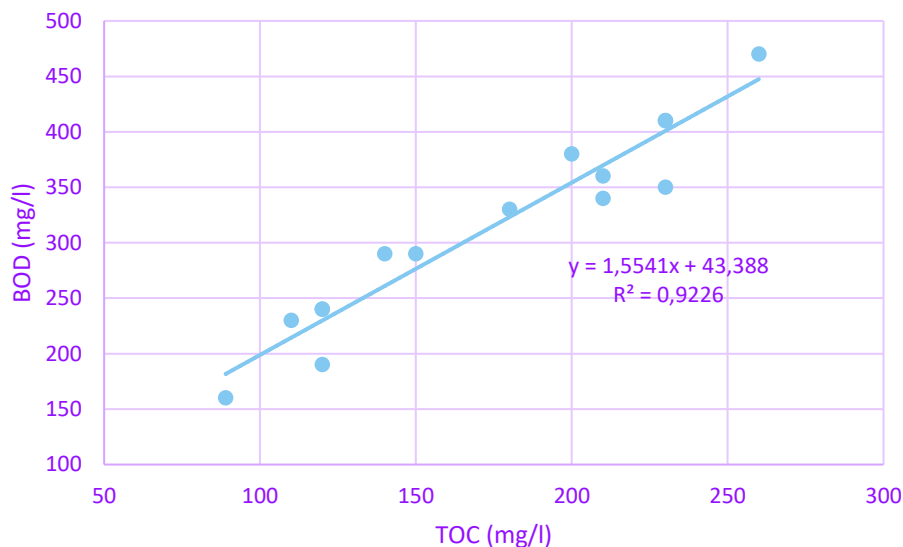
Myös Polson lähtevän veden kemiallisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatio oli hyvä. Korrelaatioisuuden selitysaste oli korkea, 0,8439, ja kaikki pisteet asettuivat suoran lähelle. Tulospareja, joita suoran muodostamiseen voitiin käyttää, oli kuitenkin vain yhdeksän. Polson lähtevän veden COD/TOC-korrelaatioisuus on esitetty kuviossa 20.



KUVIO 20. Polson lähtevä vesi, COD/TOC-korrelaatiokuvaaja

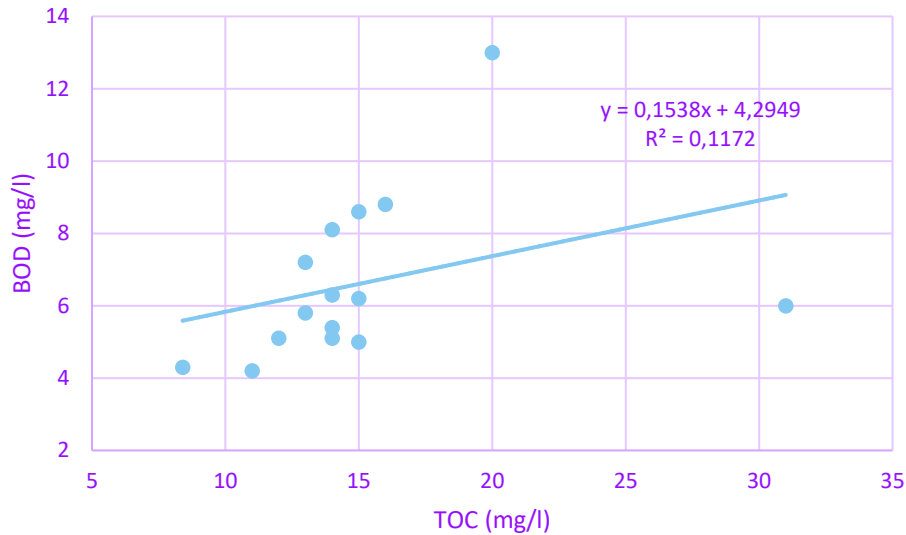
## 6.4 Kämmenniemen näytteiden tulokset

Kämmenniemen tulevassa jätevedessä biologisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatio oli todella hyvä. Korrelaatiosuoran selitysaste oli korkea, 0,9226. Pisteet myös asettuivat lähelle suoraa. Korrelaatiokuvaaja on esitetty kuviossa 21.



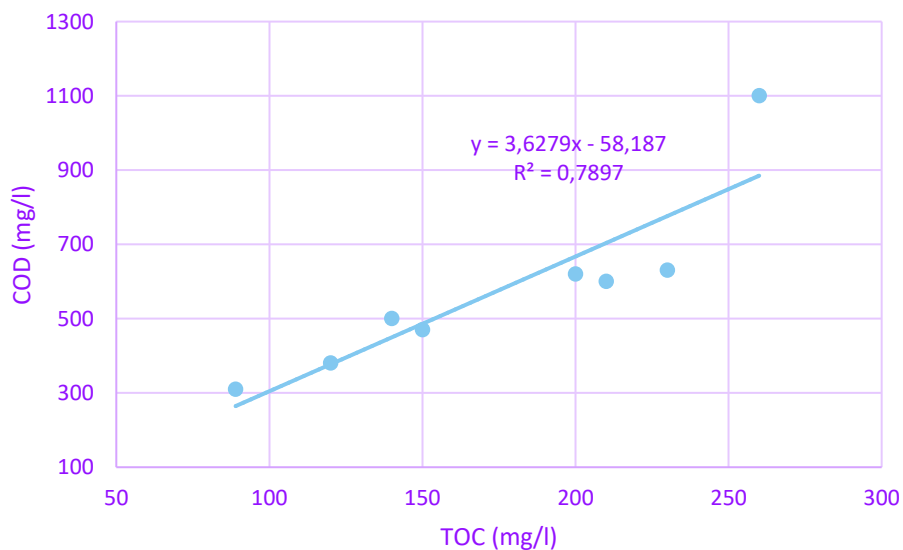
KUVIO 21. Kämmenniemen tuleva vesi, BOD/TOC-korrelaatiokuvaaja

Kämmenniemen lähtevässä vedessä biologisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän välillä ei ollut havaittavissa selkeää korrelaatiota. Korrelaatiosuoran selitysaste 0,1172 oli hyvin matala. Suora on esitetty kuviossa 22 sivulla 40.



KUVIO 22. Kämmenniemen lähtevä vesi, BOD/TOC-korrelaatiokuvaaja

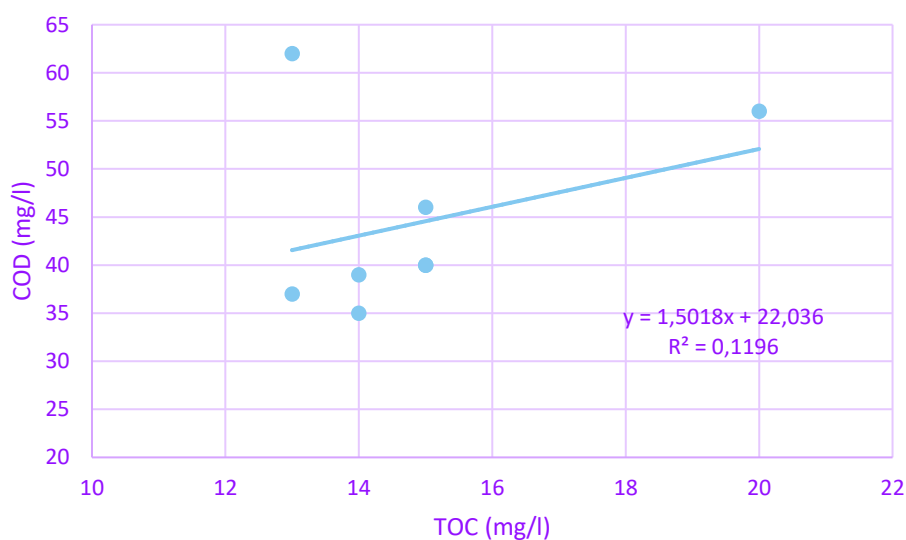
Kämmenniemen tulevassa vedessä kemiallisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatio oli vahva. Selitysaste 0,7897 oli alempi kuin Kämmenniemen tulevan veden BOD/TOC-kuvaajassa, mutta silti hyvä. Dataa tosin oli suhteellisen vähän, sillä näytteitä, joista oli mitattu molemmat parametrit, oli vain kahdeksan. Kämmenniemen tulevan veden COD/TOC-korrelaatiokuvaaja on esitetty kuviossa 23.



KUVIO 23. Kämmenniemen tuleva vesi, COD/TOC-korrelaatiokuvaaja



Kämmenniemen lähtevässä vedessä kemiallisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän selitysaste oli vain 0,1196. Kemiallinen hapenkulutus oli yhdessä tulosparissa suhteessa paljon korkeampi. Tulospareja oli vain seitsemän, joten yksi poikkeava tulos vaikutti paljon koko suoraan. Suora on esitetty kuviossa 24.



KUVIO 24. Kämmenniemen lähtevä vesi, COD/TOC-korrelaatiokuvaaja

## 6.5 Koonti tuloksista

Taulukossa 2 sivulla 42 on esitetty biologisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatioita kuvaavat selitysasteet kaikille tutkituille näytteille.

TAULUKKO 2.

Näyte	BOD/TOC-selitysaste
Viinikanlahti tuleva	0,2138
Rahola tuleva	0,5501
Polso tuleva	0,7448
Kämmenniemi tuleva	0,9226
Viinikanlahti esiselkeytetty	0,6233
Rahola esiselkeytetty	0,7375
Viinikanlahti lähtevä	0,3387
Rahola lähtevä	0,5309
Polso lähtevä	0,1634
Kämmenniemi lähtevä	0,1172
Viinikanlahti rejekti	0,8139
Rahola rejekti	0,4398

Puhdistamoille tulevien jätevesien biologisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatioissa oli paljon vaihtelua. Paras korrelaatio oli Kämmenniemen puhdistamon tulevassa vedessä, seuraavaksi Polson ja sitten Raholan. Heikoin oli Viinikanlahden tulevassa vedessä. Esiselkeytettyjä vesiä tutkittiin Viinikanlahdesta ja Raholasta, ja niiden molempien BOD/TOC-korrelaatiot olivat selkeästi parempia, kuin näiden puhdistamoiden tulevissa vesissä. Puhdistamoilta lähtevien vesien biologisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatiot olivat kaikki heikkoja. Raholassa selitysaste oli paras, mutta pisteet eivät asettuneet hyvin suoralle, joten siinäkin selkeää korrelaatiota ei ollut havaittavissa. Rejekteistä korrelaatio oli Viinikanlahdessa hyvä ja Raholassa heikompi.

Taulukossa 3 sivulla 43 on esitetty kemiallisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatioita kuvaavat selitysasteet tutkituille näytteille.

TAULUKKO 3.

Näyte	COD/TOC-selitysaste
Viinikanlahti tuleva	0,4245
Rahola tuleva	0,8147
Polso tuleva	0,8113
Kämmenniemi tuleva	0,7897
Viinikanlahti lähtevä	0,7646
Rahola lähtevä	0,8347
Polso lähtevä	0,8439
Kämmenniemi lähtevä	0,1196

Kemiallisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatiot olivat tulevissa jätevesissä suurimmaksi osaksi hyviä. Viinikanlahdessa selitysaste oli alin. Lähtevissä vesissä taas kaikkien muiden puhdistamoiden korrelaatiot olivat hyviä, paitsi Kämmenniemen.

## 7 POHDINTA

Tässä opinnäytetyössä tarkoitus oli selvittää orgaanista ainetta kuvaavien parametrien korrelaatio Tampereen Veden neljän jätevedenpuhdistamon näytteissä. Lisäksi tutustuttiin jäteveden online-mittaamisen teoriaan. Tulosten ja teorian perusteella oli tarkoitus arvioida, olisiko biologisen tai kemiallisen hapenkulutuksen korvaaminen orgaanisen hiilen kokonaismäärällä mahdollista. Lisäksi arvioitiin missä kohtaa puhdistusprosessia orgaanisen aineen online-mittaamisesta olisi eniten hyötyä. Opinnäytetyön tavoite saavutettiin osittain. Suurimmalle osalle näytteistä korrelaatiot saatiin selvitettyä riittävän luotettavasti, mutta osasta näytteitä dataa tarvitsisi vielä pidemmältä ajalta tulosten varmistamiseksi. Kemiallisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatiot olivat valtaosin vahvoja niin tulevissa kuin lähtevissä vesissä. Biologisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatiot taas olivat lupaavia kahden pienemmän puhdistamon tulevissa vesissä, Viinikanlahden rejektissä sekä esiselkeytyissä vesissä.

Tulevissa jätevesissä kiintoaine aiheuttaa helposti variaatioita biologisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän suhteeseen. BOD-analyysissä kiintoainetta näytteisiin päätyy sattumanvaraisesti, TOC-näytemäärät taas ovat hyvin pieniä. TOC-laite ottaa näytteet ruiskulla, joten mitattavaksi ei päädy mitään suurempaa kiinteää materiaalia. Jätevesissä kuitenkin arviolta noin 27 % orgaanisesta hiilestä on suspendoituneessa kiintoaineessa (Bugajski ym. 2018, 1). Joissakin vastaavissa tutkimuksissa näytteet on ennen mittausta homogenoitu kiintoaineesta aiheutuvien virheiden välttämiseksi (Dubber & Gray 2010, 3). Kämmenniemen tulevassa jätevedessä, missä korrelaatio oli paras, kiintoainetta oli keskimäärin vähiten. Kämmenniemi on pieni puhdistamo, johon päätyy paljon hulevesiä. Kiintoaineen lisäksi variaatiota voi aiheuttaa biohajoavan osuuden vaihtelu, kun BOD ottaa huomioon vain biohajoavan osuuden ja TOC kaikki orgaaniset yhdisteet (Assmann ym. 2017, 1).

Esiselkeytettyjen vesien parempia BOD/TOC-korrelaatioita selittää se, että esiselkeytys poistaa suurimman osan kiintoaineesta, ja orgaaninen aine on tässä

kohtaa enimmäkseen liuenneena (Ghate & Sonune 2004, 3). Esiselkeytettyjen vesien tuloksissa ei myöskään ole vielä biologisen puhdistuksen aiheuttamia variaatioita.

Puhdistamoilta lähtevien vesien heikot BOD/TOC-korrelaatiot ovat yhteneviä muiden aiempien tutkimusten tulosten kanssa. Joissakin aiemmista tutkimuksista selittävänä tekijänä pidettiin usean eri laitoksen tulosten analysointia yhdessä, jolloin laitosten väliset vaihtelut biologisen puhdistuksen tehossa olisivat voineet aiheuttaa korrelaation huononemisen. (Dubber & Gray 2010, 4; Assmann ym. 2017, 5.) Tässä opinnäytetyössä eri puhdistamoja kuitenkin tarkasteltiin erikseen, joten tulosten perusteella vaihtelua on paljon myös puhdistamojen sisällä.

Viinikanlahden tulevan veden alhaista COD/TOC-korrelaatioita voi selittää puhdistuslaitoksen suuri koko, kiintoaine ja vaihtelut jäteveden koostumuksessa. Epäorgaaniset hapettuvat aineet voivat nostaa kemiallisen hapenkulutuksen suhteessa korkeaksi (Both ym. 2018, 116). Lisäksi vaihtelua voi aiheuttaa orgaanisen aineen hapettumisaste, jonka hapenkulutusta kuvaavat parametrit ottavat huomioon, mutta TOC ei (Boyles 1997, 3).

Lähtevien vesien suurimmaksi osaksi hyvät COD/TOC-korrelaatiot sopivat yhteen teorian kanssa, sillä yllä mainittuja huomioita lukuun ottamatta sekä COD että TOC kuvaavat nimenomaan kaiken orgaanisen kontaminaation määrää, ja orgaaninen aine on puhdistetuissa vesissä liuenneessa muodossa yksittäisiä roskea lukuun ottamatta. Kämmennimen lähtevän veden COD/TOC-korrelaatio taas oli heikko yhden tulosparin vuoksi. Siinä kemiallinen hapenkulutus oli suhteessa korkea. Tässä selityksenä saattaisi esimerkiksi olla COD-näytteeseen päätynyt roska, joka äkkiä nostaa hapenkulutuksen normaalia korkeammaksi muuten hyvin puhtaassa näytteessä.

Tulosten luotettavuutta parantaisi se, jos niitä olisi pidemmältä ajalta. Nyt lähtevien vesien käyttökelpoisia tuloksia oli vain vähän, kun suuri osa kirjatusta BOD- ja COD-tuloksista oli alle määritysrajojen. Esimerkiksi Kämmennimen COD/TOC-suoran muodostamiseen voitiin käyttää vain seitsemää tulosparia, joten yhdellä

poikkeavalla tuloksella oli suuri merkitys korrelaatioon. Käytettävissä olevien tulosten perusteella on vaikea vetää johtopäätöksiä siitä, kuinka yleistä tällainen vaihtelu kemiallisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän suhteessa on.

Viinikanlahtea lukuun ottamatta tulevien vesien kemiallisen hapenkulutuksen korvaaminen orgaanisen hiilen kokonaismäärällä olisi tulosten perusteella mahdollista. Kämmenniemen tulevasta vedestä tuloksia tosin oli käytettävissä vain kahdeksan, koska molempia parametrejä ei aina mitata samasta näytteestä. Kämnenimen osalta korrelaation varmistaminen siis vaatisi vielä hieman pidempää seuranta. Kämmenniemeä lukuun ottamatta myös puhdistamoilta lähtevien vesien kemiallinen hapenkulutus olisi korrelaatioiden perusteella korvattavissa orgaanisen hiilen kokonaismäärällä. Kaikkien neljän puhdistamon osalta käyttökelpoisia lähtevien vesien tuloksia tosin oli vain vähän, joten korvaaminen edellyttäisi vielä pidempää tarkastelua.

Biologinen hapenkulutus olisi tulosten perusteella korvattavissa pienten puhdistamojen tulevissa jätevesissä, esiselkeytyissä vesissä sekä Viinikanlahden rejektissä. Lähtevissä vesissä biologisen hapenkulutuksen ja orgaanisen hiilen kokonaismäärän korrelaatiot olivat hyvin alhaisia, joten niissä korvaamisen mahdollisuutta ei tulosten perusteella ole. Puhdistetuista jätevesistä on muutenkin oleellista mitata biologinen hapenkulutus suoraan, sillä se antaa parametreista parhaiten informaatiota jäteveden käyttäytymisestä vesiekosysteemissä.

Jos orgaanista ainetta mittaava sensori otettaisiin käyttöön puhdistusprosessin optimoimiseksi, kannattavinta olisi todennäköisesti esiselkeytetyn veden mittaaminen. Sensorit soveltuvat nimenomaan liuenneen orgaanisen aineen mittaamiseen. Tulevissa jätevesissä sekä kiintoaine että sameus häiritsisivät mittausta ja sensori likaantuisi nopeasti. Mittaus esiselkeytyksen ja biologisen puhdistuksen välissä olisi muutenkin kannattavinta, sillä biologisen puhdistuksen säätely on yleensä oleellisin tavoite orgaanista ainetta mittaavien sensorien käytössä (Müller ym. 2020, 3).

## LÄHTEET

Analytik Jena. 2020. Operating Manual multi N/C 2100S, multi N/C 2100S duo, multi N/C 2100S pharma, TOC/TN<sub>p</sub> Analyzers. PDF.

Assmann, C., Biller, D. & Scott, A. 2017. Online total organic carbon (TOC) monitoring for water treatment plants processes and operations optimization. *Drinking Water engineering and science* 10 (2), 61–68. Viitattu 12.11.2022. [https://libkey.io/libraries/2233/articles/146811753/full-text-file?utm\\_source=api\\_1105](https://libkey.io/libraries/2233/articles/146811753/full-text-file?utm_source=api_1105)

AZO Sensors. 2021. Wastewater Monitoring: A Shift from BOD/COD to Total Organic Carbon Analysis. Verkkosivu. Viitattu 11.1.2023. <https://www.azosensors.com/article.aspx?ArticleID=2188>

Bian, D., Feng, T., Ji, X., Liu, Y., Tian, X. & Zhao, C. 2019. The Correlation Analysis of TOC and COD<sub>Cr</sub> in Urban Sewage Treatment. *E3S Web of Conferences* 136, 6010-6013. Viitattu 15.11.2022. [https://libkey.io/libraries/2233/articles/361481754/full-text-file?utm\\_source=api\\_1105](https://libkey.io/libraries/2233/articles/361481754/full-text-file?utm_source=api_1105)

Bida, I., Gladka, G., Havryliuk, O., Hovorukha, V., Janecki, D., Kalinichenko, A., Shabliy, O., Tashyrev, O. & Yastremska, L. 2022. Biodegradation of Synthetic Organic Compounds by Methanogenic Microbiome as an Alternative Approach for Wastewater Purification and Energy Production. *Energies* 15 (18), 6556-6568. Viitattu 4.1.2023. <https://www.mdpi.com/1996-1073/15/18/6556/pdf>

Both, R.; Brinkmann, T., Roudier, S., Sancho, L. & Scalet, M. 2018. JRC Reference Report on Monitoring of Emissions to Air and Water from IED Installations. Viitattu 15.11.2022. [https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-12/ROM\\_2018\\_08\\_20.pdf](https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-12/ROM_2018_08_20.pdf)

Bourgeois, W., Burgess, J.E. & Stuetz, R.M. 2001. On-line monitoring of wastewater quality: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 76 (4), 337–348. Viitattu 11.1.2023. [https://libkey.io/libraries/2233/articles/25435476/full-text-file?utm\\_source=api\\_1105](https://libkey.io/libraries/2233/articles/25435476/full-text-file?utm_source=api_1105)

Boyles, W. 1997. *The Science of Chemical Oxygen Demand*. Hach company. Viitattu 15.11.2022. [https://www.researchgate.net/profile/Prem\\_Ba-boo/post/What\\_shall\\_be\\_COD\\_value\\_of\\_NACL\\_or\\_NaOH/attachment/5adf2af3b53d2f63c3c7c39f/AS%3A618926409015297%401524574963578/download/Science+of+Chemical+Oxygen+Demand.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Prem_Ba-boo/post/What_shall_be_COD_value_of_NACL_or_NaOH/attachment/5adf2af3b53d2f63c3c7c39f/AS%3A618926409015297%401524574963578/download/Science+of+Chemical+Oxygen+Demand.pdf)

Brillas, E. 2021. Recent development of electrochemical advanced oxidation of herbicides. A review on its application to wastewater treatment and soil remediation. *Journal of Cleaner Production* 290, 125841-125880. Viitattu 4.1.2023. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652621000615/pdf?md5=f22e7b613ed80faf79b3277b6d926999&pid=1-s2.0-S0959652621000615-main.pdf>

Bugajski, P., Czajkowska, J., Gajewska, M., Gut, B.; Haver-Strojek, P., Józwiakowski, K., Michel, M., Reczek, L. & Siwiec, T. 2018. Correlations between organic pollution indicators in municipal wastewater. Archives of environmental protection 44, 50–57. Viitattu 19.12.2022. [https://journals.pan.pl/Content/106598/PDF/Archives%20vol%2044%20no%204\\_6.pdf](https://journals.pan.pl/Content/106598/PDF/Archives%20vol%2044%20no%204_6.pdf)

Code of Federal Regulations. 2023. 40 § 133.104. Viitattu 13.1.2023. <https://www.ecfr.gov/current/title-40/chapter-I/subchapter-D/part-133#133.104>

Dagnew, M. & Shewa, W.A. 2020. Revisiting Chemically Enhanced Primary Treatment of Wastewater: A Review. Sustainability (Basel, Switzerland) 12 (15), 5928-5946. Viitattu 10.12.2022. <https://www.mdpi.com/2071-1050/12/15/5928/pdf>

Dalrymple, O.K., Trotz, M.A. & Yeh, D.H. 2007. Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis. Journal of chemical technology and biotechnology 82 (2), 121–134. Viitattu 4.1.2023. [https://libkey.io/libraries/2233/articles/29352847/full-text-file?utm\\_source=api\\_1105](https://libkey.io/libraries/2233/articles/29352847/full-text-file?utm_source=api_1105)

Direktiivi 1991/271/EEC. Council directive concerning urban waste water treatment. Official Journal of the European Communities 21.3.1991. Viitattu 10.1.2023. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31991L0271&from=EN>

Dubber, D. & Gray, N. F. 2010. Replacement of chemical oxygen demand (COD) with total organic carbon (TOC) for monitoring wastewater treatment performance to minimize disposal of toxic analytical waste. Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering 45 (12), 1595–1600. Viitattu 23.11.2022. [https://libkey.io/libraries/2233/articles/61311658/full-text-file?utm\\_source=api\\_1105](https://libkey.io/libraries/2233/articles/61311658/full-text-file?utm_source=api_1105)

Endress + Hauser. 2020. Memosens Wave CAS80E Spectrometer for water analysis. Technical Information. PDF.

Eom, J.B., Ji, T., Jung, S. & Kim, C. 2016. Detection of Organic Compounds in Water by an Optical Absorbance Method. Sensors (Basel, Switzerland) 16 (1), 61-61. Viitattu 20.1.2023. [https://libkey.io/libraries/2233/articles/57452347/full-text-file?utm\\_source=api\\_1105](https://libkey.io/libraries/2233/articles/57452347/full-text-file?utm_source=api_1105)

EPA United States Environmental Protection Agency. 2022. Learn about Effluent Guidelines. Verkkosivu. Viitattu 17.1.2023. <https://www.epa.gov/eg/learn-about-effluent-guidelines>

Ghate, R. & Sonune, A. 2004. Developments in wastewater treatment methods. Desalination 167 (1–3), 55-63. Viitattu 12.12.2022. [https://libkey.io/libraries/2233/articles/20626001/full-text-file?utm\\_source=api\\_1105](https://libkey.io/libraries/2233/articles/20626001/full-text-file?utm_source=api_1105)

Jaffrezic-Renault, N. & Namour, Ph. 2010. Sensors for measuring biodegradable and total organic matter in water. Trends in analytical chemistry 29 (8), 848-



857. Viitattu 20.1.2023. [https://libkey.io/libraries/2233/articles/17559291/full-text-file?utm\\_source=api\\_1105](https://libkey.io/libraries/2233/articles/17559291/full-text-file?utm_source=api_1105)

Kanjo, Y., Liu, Z. & Mizutani, S. 2008. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *The Science of the total environment* 407 (2), 731-748. Viitattu 4.1.2023. [https://libkey.io/libraries/2233/articles/13249588/full-text-file?utm\\_source=api\\_1105](https://libkey.io/libraries/2233/articles/13249588/full-text-file?utm_source=api_1105)

Kuokkanen, T., Nurmesniemi, H., Roppola, K., Prokkola, H., Pöykiö, R. & Rämö, J. 2006. Comparison Study of Manometric Respirometric Test and Common Chemical Methods in the Determination of BOD7 in a Pulp and Paper Mill's Wastewaters. *Journal of automated methods & management in chemistry* 2006 (3), 1-5. Viitattu 31.1.2023. [https://libkey.io/libraries/2233/articles/51178008/full-text-file?utm\\_source=api\\_1105](https://libkey.io/libraries/2233/articles/51178008/full-text-file?utm_source=api_1105)

Mueller, A.V., Tooker, N.B. & Zhang, W. 2020. Enabling wastewater treatment process automation: leveraging innovations in real-time sensing, data analysis, and online controls. *Environmental science water research & technology* 6 (11), 2973-2992. Viitattu 11.1.2023. [https://libkey.io/libraries/2233/articles/530022352/full-text-file?utm\\_source=api\\_1105](https://libkey.io/libraries/2233/articles/530022352/full-text-file?utm_source=api_1105)

Mäki, R. 2023. Henkilökohtainen tiedonanto.

NPDES. 2015. Central Tenets of the National Pollutant Discharge Elimination System Permitting Program. Verkkosivu. Viitattu 13.1.2023. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/tenets.pdf>

Schroeder, E.D. & Tchobanoglous, G. 1987. *Water Quality: Characteristics, Modeling, Modification*. Boston: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

Shon, H.K., Snyder, S.A. & Vigneswaran, S. 2007. Effluent Organic Matter (EfOM) in Wastewater: Constituents, Effects, and Treatment. *Critical reviews in environmental science and technology* 36 (4), 327-374. Viitattu 28.11.2022. <https://www-tandfonline-com.lib-proxy.tuni.fi/doi/pdf/10.1080/10643380600580011?needAccess=true>

Simek, J.W. & Wade, L.G. 2017. *Organic Chemistry*. 9. painos. London: Pearson Education.

SOR/2012-139. Wastewater Systems Effluent Regulations. Viitattu 9.1.2023. <https://laws-lois.justice.gc.ca/eng/regulations/sor-2012-139/fulltext.html>

Sperling, M. 2007. *Wastewater characteristics, treatment and disposal*. London: IWA Publishing.

Standardi 1996/8978. Integrated Wastewater discharge standard. National Standard of the people's republic of China. Viitattu 9.1.2023. <https://www.chinese-standard.net/PDF.aspx/GB8978-1996>

Tampereen Vesi. n.d. Jätevesien käsittely. Verkkosivu. Viitattu 19.1.2023. <https://www.tampereenvesi.fi/tampereen-vesi/jatevesien-kasittely/>

Valtioneuvoston asetus yhdyskuntajätevesistä 12.10.2006/888. Viitattu 19.12.2022. <https://finlex.fi/fi/laki/alkup/2006/20060888>

Ympäristöministeriö. 2017. Ympäristöopas. Haja-asutuksen jätevedet. Lainsäädäntö ja käytännöt. Viitattu 17.1.2023. <https://www.ymparisto.fi/download/name/%7B1E51E7FB-382D-45B0-B4CD-5BC59BFF3F39%7D/128154>)

Ympäristönsuojelulaki 27.6.2014/527. Viitattu 19.12.2022. <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2014/20140527>