

# **En vurdering af anvendelse af COD<sub>Cr</sub> og NVOC metoder til analyse af spildevand**

**VKI  
Agern Allé 11  
2970 Hørsholm  
Sagsnr.: 10700/970  
Dato: Februar 1998/THC**

**SAGSBEHANDLERE:  
Lic.pharm. Jill Merry  
Lic.pharm. Kirsten J. Andersen  
Cand.pharm. Hans Peter Dybdahl**

## Indholdsfortegnelse

	Side
0. Resumé .....	2
1. Indledning .....	3
2. Formål .....	3
3. Analysemetoder, reagenser, økonomi og analysekvalitet .....	3
3.1 COD <sub>Cr</sub> .....	4
DS 217 og ISO 6060 .....	4
Fortyndede reagensers metode (MST-LN) .....	6
Chloridfjernelse med ”kold-fingermetoden” .....	6
Rørmetoder.....	6
Andre Modifikationer .....	7
3.2 NVOC .....	8
4. Forsøgsarbejde .....	10
5. Korrelation mellem NVOC og COD <sub>Cr</sub> .....	14
6. Europæiske tendenser ved skift fra COD <sub>CR</sub> til NVOC.....	15
7. Konklusioner .....	16
8. Referencer .....	18
Bilag 1 Resultater .....	20
Bilag 2 Korrelation mellem NVOC og COD <sub>Cr</sub> .....	24

## 0. Resumé

Denne undersøgelse omfatter en vurdering af mulighederne for forbedring af analysekvaliteten af COD<sub>Cr</sub> i spildevand, hvor detektionsgrænsen i DS 217 på 30 mg/l, er højere end de koncentrationer, der måles i mange spildevandsprøver i dag, og hvor modifikationer af metoden med fortynding af reagenser, medfører problemer med kloridinterferenser. Herudover omfatter undersøgelsen de miljømæssige problemer ved COD<sub>Cr</sub>-analysen, hvor der er kviksølv, dichromat og sølv i reagenserne, og hvor der arbejdes med koncentreret svovlsyre ved 150 °C i åbne svalerørssystemer. Som et alternativ til COD<sub>Cr</sub> analysen er forskellige NVOC metoder vurderet.

Undersøgelsen omfatter dels en informationssøgning i lande, hvor samme problematik undersøges og dels laboratorieundersøgelser med flere varianter af COD<sub>Cr</sub>-analysen og NVOC-analysen som alternativ. I undersøgelsen er anvendt spildevandsprøver fra forskelligartede danske renseanlæg.

Undersøgelsen indikerer, at NVOC er et anvendeligt alternativ til COD<sub>Cr</sub>-analysen set ud fra en analyseteknisk og miljømæssig synsvinkel. For NVOC metoder kan der være forskelle mellem resultater afhængigt af valg af udstyr, som gør, at det er vanskeligt at opnå sammenlignelighed. Anvendelsen af NVOC kræver større udstyrsinvesteringer end COD<sub>Cr</sub> analysen, hvilket ved ændring af metodevalg fra COD<sub>Cr</sub> til NVOC især har betydning for mindre laboratorier og renseanlæg. Herudover vil det være vanskeligt at skifte analysemetode ud fra et spildevandsteknisk synsvinkel, da forholdet mellem COD<sub>Cr</sub> og NVOC varierer afhængigt af anlæg og spildevandstype. Forholdet COD<sub>Cr</sub>/NVOC er højere for reducerede kulstofforbindelser end for oxiderede kulstofforbindelser. Herudover bidrager oxidation af uorganiske stoffer som sulfid og jern (II) til COD<sub>Cr</sub> og ikke til NVOC. Dette betyder, at udledningskrav for NVOC skal fastsættes for de enkelte anlæg, og at relationen COD<sub>Cr</sub>/NVOC skal fastlægges og kontrolleres med mellemrum, så længe at spildevandsteknikere beregner oprensningen på grundlag af COD<sub>Cr</sub>, og der evt. er eksterne krav om måling af COD<sub>Cr</sub>. Det vurderes dog, at NVOC kan anvendes ved udledningskontrol for enkelte renseanlæg, og at dette måske kan iværksættes uden større problemer.

Rør-metoder til COD<sub>Cr</sub> synes at være et andet anvendeligt alternativt til DS 217, som kan bruges for de spildevandsprøver, hvor NVOC metoden ikke er praktisk anvendelig. Analyse kvaliteten tyder på at være acceptabel, chloridproblemer kan man normalt fortynde sig fra, miljøforhold er bedre, økonomien er sammenlignelig med DS 217, og der er ikke spildevandstekniske problemer af betydning i datatolkningen.

Et tredje alternativ, som bør undersøges nærmere, er analyse af TOD (total oxygen demand) ved forbrænding. Ved denne metode oxideres og medbestemmes flere stoffer end ved COD<sub>Cr</sub>, eksempelvis også oxiderbare kvælstofforbindelser. Metoden kunne være en mere spildevandsteknisk acceptabel alternativ til COD<sub>Cr</sub>. Den opfylder krav til miljø og analysekvalitet, men kræver nærmere vurdering af analysekvaliteten.

## 1. Indledning

Afløbsvand fra renselanlæg har med de nuværende renseteknikker et meget lille indhold af organisk stof, mens indholdet af salte ikke har ændret sig væsentligt med de forbedrede renseteknikker. Bestemmelse af  $COD_{Cr}$  i afløbsvand er derfor vanskelig dels som følge af interferens fra chlorid, dels fordi indholdet er tæt på detektionsgrænsen for målemetoden. Der er herudover i  $COD_{Cr}$  metoden ved DS 217 et stort forbrug af de miljøfarlige stoffer kviksølv, dichromat og sølv. Det er derfor relevant at se på muligheder for at forbedre analysekvaliteten og at undgå problemer med miljøfarlige stoffer. Denne undersøgelse omfatter en vurdering af, om man kan anvende NVOC målinger i stedet for  $COD_{Cr}$  eller om  $COD_{Cr}$  målinger kan modificeres. Undersøgelsen bygger på en informationssøgning over krav og erfaringer i Danmark og i andre europæiske lande, som står overfor samme problemstilling. Herudover er der gennemført laboratorieundersøgelser med sammenligning af analyser af en række spildevandstyper ved  $COD_{Cr}$  og NVOC modifikationer.

## 2. Formål

Formålet med denne undersøgelse er at danne grundlag for at besvare følgende spørgsmål:

Hvilke muligheder er der for, at NVOC målinger kan erstatte  $COD_{Cr}$  målinger i spildevand?

Er der muligheder for at anvende modificerede  $COD_{Cr}$  metoder for at opnå en tilfredsstillende analysekvalitet og et acceptabelt kemikalieforbrug ved analyse af spildevandsprøver med salt og/eller med lavt  $COD_{Cr}$  indhold?

Til belysning af disse spørgsmål er følgende underspørgsmål søgt belyst:

- Hvordan er analysekvaliteten for NVOC i forhold til  $COD_{Cr}$  for forskellige spildevandstyper og forskellige analysemodifikationer?
- Hvordan er forbruget af miljøfarlige kemikalier?
- Er det nødvendigt at godkende et eller flere NVOC apparattyper til spildevandskontrol?
- Er det nødvendigt at standardisere forbehandling og måleprocedure for NVOC?
- Er der anvendelige og forudsigelige korrelationsfaktorer mellem  $COD_{Cr}$  og NVOC for de enkelte spildevandstyper, eller skal forholdet fastsættes for det enkelte anlæg, og skal forholdet standardiseres?
- Hvordan tolkes NVOC målinger ved oprensning og måling af spildevandskvalitet?
- Kunne en overgangsperiode med delvis overgang til NVOC målinger være en fordel?
- Kan andre modifikationer af  $COD_{Cr}$  målinger være at foretrække fremfor NVOC?

## 3. Analysemetoder, reagenser, økonomi og analysekvalitet

Som udgangspunkt for vurderingen af analysemetoderne er der taget hensyn til, at der i EU direktivet for spildevand fra 1991/1/ angives at  $COD_{Cr}$  skal måles på ufiltrerede, homogeniserede prøver, at  $COD_{Cr}$  i udledningen skal være under 150 mg/l, og at rensningsgraden skal være mindst 75% med hensyn til  $COD_{Cr}$ . Dette medfører, at der også skal opnås en acceptabel analysekvalitet for prøver med indhold af partikler. EU-kravet er i dag indført i Danmark som minimumskrav.

### 3.1 COD<sub>Cr</sub>

#### DS 217 og ISO 6060

COD<sub>Cr</sub> er en metodeafhængig parameter; ved spildevandsanalyser i Danmark bestemmes COD<sub>Cr</sub> ved DS 217:1978 eller DS 217:1991. Sidstnævnte er ækvivalent med ISO 6060. Prøvemængder og reagenser fremgår af tabel 1. Information om den generelle analysekvalitet fremgår af tabel 2. Det fremgår, at analysekvaliteten er afhængig af prøvetype og koncentrationsniveau. Ved COD<sub>Cr</sub>-metoden bestemmes iltforbrug for oxidation af organiske stoffer samt uorganiske stoffer som jern (II) og sulfid, men ikke oxidation af kvælstofforbindelser.

	DS 217:1991 og ISO 6060/2/	DS 217:1978/3/	COD <sub>Cr</sub> Fortyndede reagensers metode/4/	COD <sub>Cr</sub> rørmetoder skønnede mængder /5,6,7,31/
Prøvevolumen	10 ml	10 ml	20 ml	2-3 ml
Hg/Hg(II)SO <sub>4</sub>	0,3 g/0,4 g	0 eller 0,2 g	0,03 g/0,04 g	0,12 g/0,15 g
Ag/Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100 mg/150 mg	100 mg/150 mg	167 mg/250 mg	20 mg/150 mg
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15 ml	15 ml	25 ml	3 -5 ml
Cr(VI)/ K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	20 mg/60 mg	20 mg/60 mg	4 mg/12 mg	4 mg/12 mg
Ammoniumjern(II) -sulfat opløsning	300 mg	300 mg	100 mg	0

Tabel 1: Reagensforbrug for COD<sub>Cr</sub>-metoder, beregnet ud fra oplysninger i standarder og metodebeskrivelser.

	DS 217:1991 ISO 6060	COD <sub>Cr</sub> Fortyndede reagensers metode	COD <sub>Cr</sub> Rørmetoder	NVOC
Detektionsgrænse	30 mg/l	5 mg/l	4-7 mg/l	1 mg/l
CV% for syntetiske prøver (COD <sub>Cr</sub> < 150 mg/l)	7% /21/		9% /21/	3-5% /21/ 9-23% /28/
CV% for naturlige spildevandsprøver (COD <sub>Cr</sub> <150 mg/l)	20% /20/		16-30% /20/	14% /20/
CV% for naturlige spildevandsprøver (COD <sub>Cr</sub> >ca.150 mg/l)	5-7% /19,20/		5-7% /20/	17-20% /19,21/ 5% (filtreret prøve /28/)
Chlorid interferens indtræder ved koncentrationer højere end ca.	1000 mg/l /2/	100 mg/l /4/	2000 mg/l	Optræder kun ved apparater med forbrænding ved > 900 °C

Tabel 2: Værdier for analysekvalitet hentet fra manualer og præstationsprøvningsresultater. CV svarer til den totale variationskoefficient.

	COD <sub>Cr</sub> DS 217, ISO 6060 og COD <sub>Cr</sub> , med fortyndede reagenser	COD <sub>Cr</sub> Kold- Finger- metode	COD <sub>Cr</sub> Rørmetoder	NVOC DC 190 og andre apparater	NVOC Rørmetode
Apparat afskrivning	8/2	10/3	10/3	100/35	10/3
Drifts udgifter kemikalier, glas, affaldshåndtering	5	5	40	2	60
Arbejdskraft (timeløn: 400 kr.)	100	250	60	50	60
I alt (500/2000 årlige analyse)	113/107	265/258	110/103	152/87	130/123

Tabel 3: Prisoverslag i kroner for analyser af NVOC og COD<sub>Cr</sub>. Pris per prøve i kroner (ved henholdsvis 500/2000 prøver per år/apparatlevetid på 5 år/analyserier med 10 enkeltprøver med 5 kontrolprøver/dobbelbestemmelser)

#### Miljøforhold

Det fremgik af den danske præstationsprøvning 1995:2 at ca. halvdelen af laboratorierne brugte DS 217:1978, medens ca. 1/3 brugte DS 217:1991. Man kan gætte, at flere ikke har ønsket at gå over til den nye DS, på grund af den forøgede anvendelse af kviksølv. I Sverige er forbruget af kviksølv per år 50-200 kg årligt /10/ udregnet på grundlag af den svenske metodestandard for COD<sub>Cr</sub>. Idet det skønnes at antal COD<sub>Cr</sub>-analyser i DK i forhold til Sverige følger forholdet mellem antal renseanlæg (ca. 300 i DK og ca. 500 i S), skønnes det, at vi i Danmark bruger ca. 30 - 150 kg Hg årligt på COD<sub>Cr</sub>-analysen ved DS217. I den europæiske standardiseringsorganisation (CEN), har man besluttet ikke at

implementere ISO 6060 som en europæisk standard, på grund af problemerne med de miljøfarlige stoffer. Det er derfor relevant at finde på metoder - også i DK - til at reducere dette forbrug af miljøfarlige stoffer ved analyse af COD<sub>Cr</sub>.

### **COD<sub>Cr</sub> på lavt koncentrationsniveau - "fortyndede reagensers metode"**

Denne metode er en modifikation af ovennævnte DS 217, og er udarbejdet til brug ved bestemmelse af COD<sub>Cr</sub> på lavt koncentrationsniveau/4/. Som det fremgår af ovennævnte tabeller 1 og 2 bruges der mindre kviksølv ved denne metode, og der opnås en bedre analysedetekteringsgrænse (ca. 5 mg/l), men til gengæld er chlorid følsomheden langt højere (100 mg/l). Sidstnævnte forhold medfører i praksis at mange prøver må forbehandles for at fjerne chlorid. Der er ikke i denne litteratur gennemgang fundet informationer om reproducerbarheden ved metoden for spildevand, og ved den danske præstationsprøvning for spildevand 1995:2 var der kun 3 laboratorier, der anvendte metoden. Ved præstationsprøvning 1994:2 for overfladevand, hvor COD<sub>Cr</sub> var ca. 20 mg/l, brugte ca. halvdelen af laboratorierne denne metode, og her medførte brug af denne metode signifikant lavere variationskoefficient end ved de øvrigt anvendte metoder for COD<sub>Cr</sub> (13 – 17% i forhold til 21 – 27%)/26/.

### **COD<sub>Cr</sub> med chlorid-fjernelse "kold-finger metoden".**

Chlorid kan i henhold til procedure beskrevet i DIN 38 409 H41-2 fjernes ved at uddrive chlorid som HCl dampe ved at tilsætte overskud af svovlsyre til en prøve og opsamle HCl dampen i en sintret glas finger med Ca(OH)<sub>2</sub>, som placeres umiddelbart over prøvens overflade. Efter fjernelse af chlorid analyseres prøven for COD<sub>Cr</sub>. Det skønnes at reproducerbarheden og detektionsgrænsen er ca. det samme som for proceduren uden kloridfjernelse, eller måske en smule forringet. Til gengæld er nøjagtigheden væsentlig forbedret for prøver med højt saltindhold. Arbejdsmiljøforholdene er sammenlignelig med DS 217, medens omkostninger per analyse er højere, da analysen er mere tidskrævende.

### **COD<sub>Cr</sub> – rørmetoder**

Disse metoder svarer til ISO 6060, men der anvendes mindre reagensmængder, og analysen udføres i lukkede reagensglasrør. Herudover er slutbestemmelsen en fotometrisk måling i stedet for titreringen ved ISO 6060 metoden. Der foreligger et forslag til ISO-metode for denne modifikation af COD<sub>Cr</sub> metoden. Der angives ikke en kemikaliesammensætning i standarden, svarende til at man i praksis må købe kommercielt tilgængelige reagensblandinger, hvor den præcise sammensætning ikke er kendt. Det vurderes dog, ud fra farveudviklingen ved analysen, at reagenserne nogenlunde svarer til reagenserne i DS 217, hvilket stemmer overens med oplysninger om Hach-metoden /31/. Der er en række forhandlere, der udbyder rør med færdig blandede reagenser, der svarer til specifikationerne i ISO standarden. Rørmetoder udbydes eksempelvis af Hach, Merck, WTW og Dr. Lange. Forhandlerne leverer rør, der dækker flere koncentrationsområder, end det der beskrives i forslaget til ISO-standard. Dette vurderes problematisk, at ISO-forslaget kun dækker området 7-150 mg/l, hvor f.eks. både Dr. Lange og Merck også udbyder rør, der dækker området ca. 4-40 mg/l og fra 150 mg/l og opåder. Analysen er enkel at udføre, i forhold til ISO 6060 og kold-fingermetoden. Det er dog stadig muligt at lave fejl ved analysen, f.eks. når der anvendes for gamle reagenser, eller hvis prøven ikke er afkølet ved slutbestemmelsen /32/. I Danmark anvendes metoden på de fleste rensningsanlæg som procesparameter.

#### Analysekvalitet

Det ses af tabel 2, at detektionsgrænsen er bedre end ved den traditionelle ISO 6060.

I Sverige og Norge bliver rørmetoder brugt i udbredt grad, og der er gennemført en række præstationsprøvninger på disse, hvor reproducerbarhedstal fra de seneste præstationsprøvninger er givet i tabel 2. Resultaterne viser at reproducerbarheden er generelt mindre god ved partikulære prøver end ved ISO metoden. Dette kan hænge sammen med, at der tages en mindre volumen i arbejde. Tidligere undersøgelser /31/ viste, at der kunne være forskel i analysekvalitet mellem den svenske standardmetode og rørmetode – men det vurderes at disse resultater ikke længere er aktuelle, da de problemer med blind værdi, der er anført i litteraturen, og manuel tilsætning af kviksølvreagens ikke eksisterer længere. Det vurderes at være kritisabelt, at der ikke er fastlagt krav til reagenssammensætning, reagensglas m.v., da der herved ikke stilles nogen krav til at oplyse, når der ændres ved kemikaliesammensætning m.v., eller til at dokumentere om dette medfører ændringer i analysekvalitet.

### Miljøforhold

Arbejds miljøforhold er væsentligt bedre end ved ISO 6060, på grund af at alt foregår i lukkede rør, og at titreringen undgås. Forbruget af kviksølv, dichromat og sølv er angivet i tabel 2. Det kan forventes, at der er et lavere forbrug ved de lukkede rør, hvor den totale reagensmængde er mindre. Forhandlerne tilbyder at tage reagenserne retur, og flere (men ikke alle) garanterer, at de miljøfarlige stoffer genbruges 100%.

### Økonomi

Det fremgår af tabel 3 at rør-metoder koster ca. det samme at udføre som COD<sub>Cr</sub> bestemmelse ved DS 217, når arbejdstiden tages med i betragtning, og der regnes med en timeomkostning på 400 kr./time.

### **COD<sub>Cr</sub> - andre modifikationer**

Der findes i litteraturen beskrevet en række alternative metoder til bestemmelse af COD<sub>Cr</sub> uden anvendelse af miljøfarlige stoffer. Eksempelvis udbydes fra Hach /5/ en metode, hvor chlorid fjernes med en absorptionskapsel og vakuum, og hvor der oxideres med permanganat i stedet for dichromat. Herved bliver metoden fri for Hg og Cr(VI), til gengæld kan der forventes en mindre god overensstemmelse med DS 217, grundet fjernelse af flygtige organiske stoffer ved vakuum påvirkningen, og brugen af et andet oxidationsmiddel.

Andre beskrevne metoder er oxidation under forhøjet tryk og temperatur (148 °C), hvorved der bruges mindre syre og Hg undgås.

Metoden ser lovende ud, men er ikke færdigudviklet /10/. Der forventes herudover i nær fremtid et nyt udstyr på markedet, der bestemmer Total Oxygen Demand, ved en forbrændingsproces /17/. Ved TOD kan oxiderbare nitrogenforbindelser medbestemmes.



## 3.2 NVOC

NVOC-analyser kræver et apparatur, der er relativt omkostningskrævende, men herudover er forbrug af kemikalier minimal, som angivet i tabel 1. NVOC måler koncentrationen af kulstof, og hvis det er muligt at få pålidelige omsætningsforhold mellem COD<sub>Cr</sub> og NVOC, kan det være relevant at overveje brug af NVOC i stedet for COD<sub>Cr</sub>.

### Analysekvalitet

Udenlandske erfaringer indikerer at analyseresultater og analysekvalitet ved NVOC analyser af spildevand afhænger af det NVOC apparat der anvendes/16, 17, 18, 19, 22, 24, 25, 28, 30, 34/. (De faktorer, der påvirker disse forhold for de apparater, der anvendes i dag, er bl.a. effektiviteten af den proces, hvor det organiske kulstof oxideres, diameteren på prøveindtaget, prøvemængden, der kan indsprøjtes. Herudover vil homogeniseringsgraden af flerfaseprøver påvirke reproducerbarheden ved analyserne. Et chloridindhold kunne påvirke analysekvaliteten ved en forbrændings proces ved 900 °C/19/. I CEN regi er der udarbejdet en guideline for NVOC analysen (EN 1484) /28/, hvor de faktorer, der er fælles for NVOC analysen er specificeret. Deri er angivet, at UV metoden uden oxidationsmiddel er uegnet til spildevandsanalyse med partikler. Ved en interlaboratorieundersøgelse af standarden, fremgår det, at genfinding på en mikrocellulosestandard kun var 3% i forhold til ved forbrændingsmetoden, hvor den var 83%. Vanskelighederne med bestemmelser af NVOC i spildevandsprøver ved UV-oxidationsmetoden er yderligere beskrevet i Nyt fra Reflab 1997/1/34/.

### Diameter på prøveindtag

Det største problem ved NVOC målinger er de relativt snævre prøverør, som gør det vanskelig at opnå en tilstrækkelig god analysekvalitet ved partikulære og inhomogene prøver, som er forventeligt ved de fleste spildevandsprøver. Diameteren på slangerne kan variere på NVOC apparater, og analyseusikkerheden stammende fra prøveinhomogenitet vil derfor være påvirket af valg af udstyr. Det anbefales i norsk litteratur/12/ fra 1990, at forbehandling som homogeniseringsproceduren ensrettes, og her angives at homogenisering med roterende knive i to minutter har vist sig at give gode resultater. I 1995 viste en finsk undersøgelse at det var vanskeligt at opnå reproducerbare resultater for partikulære prøver, selv med brug af specialudstyr til partikulære prøver (bredere nål og direkte injektion) /19/.

### Prøveoxidationsproces

NVOC oxidationen foregår i dag typisk ved følgende fire metoder:

- Standard methods 5310 A+C: Vådoxidation med UV. Den surgjorte prøve blæses fri for CO<sub>2</sub>. Organiske forbindelser i prøven oxideres med K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> under UV-belysning til CO<sub>2</sub> ved 60-90 °C.  
Apparattyper: Astro 1850, Astro 2001, Dohrman DC 80, Dohrman DC 180/14/
- Standard methods 5310 A+B: Katalytisk/termisk oxidation. Den surgjorte prøve blæses fri for CO<sub>2</sub>. Organiske forbindelser i prøven oxideres katalytisk med platin ved 680°C til CO<sub>2</sub>.  
Apparattyper: Shimadzu 500 og 5000, Dohrman DC-190, Astro 2100
- Standard methods 5310 A+D: Vådoxidation ved 100 °C. Den surgjorte prøve blæses fri for CO<sub>2</sub>. Organiske forbindelser i prøven oxideres med K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> med platinkatalysator ved temperatur ≤ 100 °C til CO<sub>2</sub>.  
Apparattyper: OI Analytical 700
- Standard methods 5310 A+B: Katalytisk/termisk oxidation. Den surgjorte prøve blæses fri for CO<sub>2</sub>. Organiske forbindelser i prøven oxideres katalytisk med cobalt ved 900°C til CO<sub>2</sub>.

Apparattyper: Dohrman DC-90

Ved den danske præstationsprøvning 44IK i 1991 /22/, sås ved tilløbsprøver med højt chloridindhold, at reproducerbarheden udtrykt ved variationskoefficienten var bedre ved vådoxidation (4%) og katalytisk/termisk oxidation (7%) i forhold til UV-metoden (22%). Herudover sås, at det målte niveau afhang af oxidationsprocessen, hvor resultater var højere ved katalytisk/termisk oxidation (765 mg/l) end ved våd oxidation (586 mg/l), som igen var højere end ved UV metoden (424 mg/l).

Prøvemængden er for mange apparattyper fra ca. 0,1-0,4 ml, hvorfor der også kan forventes problemer med en større analyseusikkerhed ved inhomogene prøver. Dette vil være mindre problematisk i udløbsprøver, hvor der i mange moderne rensningsanlæg praktisk taget ikke er partikler, men for tilløbsprøver er det nødvendig at homogenisere prøverne. Ved homogenisering skal man sikre, at der ikke sker kontaminering. Der kan også være et problem med fældning af partikler i samplerglas ved brug af autosamplers, som det er hensigtsmæssigt at have på et NVOC apparat. En del apparatur har taget højde for denne problemstilling.

Nogle eksempler på analysekvaliteten fundet ved interlaboratorieundersøgelser er givet i tabel 2. Resultater fra den svenske præstationsprøvning fra 1995 /20/ med partikulære prøver viste en lidt bedre analysekvalitet for NVOC i forhold til COD<sub>Cr</sub> for afløbsprøver fra et rensningsanlæg, hvor COD<sub>Cr</sub> er lav (25 mg/l), medens analysekvaliteten for de industrielle prøver viser ca. samme reproducerbarhed for NVOC som COD<sub>Cr</sub>. For begge prøvetyper fandtes bedre reproducerbarhed for UV metoden i forhold til katalytisk/termisk oxidation. Der er ikke forskel på koncentrationsniveauet for de to metoder. Ved den norske præstationsprøvning 9513 /21/, hvor prøverne var syntetiske og uden partikler var resultater ved UV metoden sammenlignelig med katalytisk/termisk oxidationsmetode ved 680 °C både med hensyn til genfindning og reproducerbarhed, og samme tendens ses ved den danske præstationsprøvning 1995:3, hvor prøverne er filtrerede /23/. Set i forhold til COD<sub>Cr</sub> målinger på de samme prøver opnås en bedre analysekvalitet for NVOC (CV<sub>R</sub>: 3%) end for COD<sub>Cr</sub> (CV<sub>R</sub>: 5-9%) ved de norske prøver, medens der ved den danske præstationsprøvning 1995:2 /23/ ses bedre generel analysekvalitet for NVOC ved lav niveau (COD<sub>Cr</sub>: 20 mg/l), men dårligere generel analysekvalitet for NVOC end for COD<sub>Cr</sub> ved de højere koncentrationsniveauer.

En finsk undersøgelse fra 1995 med NVOC udstyr med katalytisk/termisk oxidation og prøvesystem indrettet til partikulære prøver viste relativt store standardafvigelser for prøver med partikulært indhold fra papirindustrien, hvor standardafvigelsen var 10-20% for NVOC og ca. 7 % for COD<sub>Cr</sub>/19/ .

### Økonomi

Økonomien ved en NVOC analyse set i forhold til en COD<sub>Cr</sub> analyse er stærkt afhængigt af analysefrekvensen. Ved en eventuel standardisering af NVOC metoden til spildevandsbestemmelse, vil det mest omkostningskrævende være at skifte oxidationsprocessen, idet hele udstyret skal udskiftes, svarende på en udgift på 3-500.000 kr. Udskiftning af prøveindtag og oxidationskammer koster mindre (op til ca. 5000 kr.) /29, 30/. Der var i 1995:3 spildevandspræstationsprøvningen 9 laboratorier, der havde apparater, der oxiderede ved UV metoden, 5 laboratorier der havde apparater, der oxiderede ved vådoxidation ved 100 °C, og 5 laboratorier, der havde apparater, der oxiderede ved temperaturen >680 °C. Der er en tendens i udlandet til at flere laboratorier bruger metoder, der oxiderer ved høj temperatur, f.eks. var der i 1990 i Norge 19 laboratorier, der brugte oxidation ved UV og 60-90 °C og 2 laboratorier, der brugte oxidation ved 680 C /11/, i 1995 var der 11 laboratorier, der målte ved UV 60-90 °C og 11 laboratorier, der målte ved oxidation ved 680 °C/14/. Nye tal fra Shimadzu

/29/ indikerer at der er ca. 7 laboratorier i Danmark, der arbejder med miljøanalyser og som har udstyr, der oxiderer prøver ved 680 °C.

I Sverige er det vurderet at en NVOC analyse er dyrere end en COD<sub>Cr</sub> analyse ved færre end ca. 1000-2000 analyser per år. For større mængder er analyseprisen billigere. I tabel 3 er givet priseksempler med et gennemsnitlig apparatlevetid på 5 år og det forventede omfang for et laboratorium, med henholdsvis 500 eller 2000 årlige analyser. Der er god overensstemmelse med den svenske prisvurdering. Det vurderes, at det fra en prismæssig synsvinkel er fordyrende at lave NVOC på laboratorier med et lille prøveflow på laboratorier med et større prøveflow, som der måske er 20 af i DK, kan det være økonomisk forsvarligt at lade NVOC erstatte COD<sub>Cr</sub>. På de godt 100 renseanlæg, hvor COD<sub>Cr</sub>-rørmetoder indgår som procesanalyse, vil det være mest økonomisk at fastholde COD<sub>Cr</sub>-rørmetoden.

#### De væsentligste reagenser

Ved NVOC-analysen indgår saltpetersyre eller saltsyre til konservering (ca. 1 ml per prøve) samt en katalysator (f.eks. 7,5 g platin og 1 g sølvuld som rækker til ca. 2000 analyser). I forhold til COD<sub>Cr</sub>-analysen (tabel 1) er NVOC-analysen derfor at foretrække set ud fra et arbejds- og eksternt miljøhensyn.

### **4. Forsøgsarbejde**

Til vurdering af korrelationer mellem COD<sub>Cr</sub> og NVOC, samt til sammenligning af analysekvalitet, er en række spildevandsprøver og kontrolprøver udtaget og analyseret af Referencelaboratoriet.

#### Analysemetoder

Prøverne er analyseret for COD<sub>Cr</sub> efter henholdsvis DS 217:1991, COD<sub>Cr</sub>-metoden med fortyndede reagenser, DIN 38409 H-41-2 metode for chloridfjernelse samt Dr. Lange og Merck rør-metoder. Ved Dr. Lange er der brugt 2 rørtyper, som dækker områderne 5-40 mg/l og 15-150 mg/l. For Merck er der alene brugt den rørtype, som dækker området 7 - 150 mg/l. Valg af COD<sub>Cr</sub> metode er foretaget efter det forventede saltindhold og COD<sub>Cr</sub> niveau, hvor der er valgt flere metoder, ved udvalgte prøvetyper. Prøverne er fortyndet ned til under ca. 300 mg/l for DS 217, og til under 150 mg/l for rør-metoder.

De samme prøver er analyseret for NVOC ved katalytisk/termisk forbrænding ved 680 °C (Dohrmann DC-190 med port til direkte injektion) og ved UV peroxidisulfat-oxidationsmetoden (Dohrmann DC-80). Ved forbrændingsmetoden blev prøverne fortyndet ned til koncentrationsområdet under 30 mg/l, medens prøverne blev fortyndet ned til under 5 mg/l ved den aktuelt anvendte UV metode. Ved den anvendte UV-metode bliver det partikulære materiale ikke medbestemt.

#### Prøvemateriale

De udvalgte spildevandsprøver og kontrolprøver fremgår af bilag 1. Prøver fra Fredericia renseanlæg har et naturligt højt indhold af chlorid. Prøver fra Usserød renseanlæg og Avedøre Spildevandscenter er undersøgt med og uden tilsætning af 600 mg/l chlorid. Prøver af afløbsvand fra Usserød Renseanlæg er uden partikler, mens prøver af afløbsvand fra Avedøre Spildevandscenter har et lille, synligt indhold af partikler.

5 l af hver spildevandsprøve blev indsamlet. Prøverne er omrystet og tilløbs- og industrispildevandsprøver er homogeniseret med blender. Prøverne er fordelt på 500 ml flasker med omrystning mellem hver ophældning, hvorefter de er konserveret ved frysning. Prøverne er omrystet for hver udtagning til endelig analyse.

## Resultater

Analyseresultaterne for de gennemførte analyser er anført i Bilag 1. En oversigt over analysekvaliteten, der er opnået for de enkelte metoder og spildevandsprøver, er samlet i Tabel 4.

	DS 217 ISO 6060	COD <sub>Cr</sub> med chlorid fjernelse	COD <sub>Cr</sub> med fortyndede reagenser	Dr. Lange	Merck
Usserød <b>100 mg/l Cl</b>	32 (28%)		22 (7%)	19 (4%)	24 (20%)
Usserød <b>700 mg/l Cl</b>	49 (19%)	18 (9%)	47 (2%)	21 (7%)	22 (13%)
Avedøre <b>300 mg/l Cl</b>	46 (5%)		38 (12%)	29 (19%)	40 (8)
Avedøre <b>900 mg/l Cl</b>	57 (20%)	26 (9%)	64 (2%)	25 (7%)	33 (2%)
Fredericia <b>3600 mg/l Cl</b>	106 (13%)	23 (3%)	86 (26%)	43 (5%)	39 (12%)

Tabel 4a: COD<sub>Cr</sub> i spildevand fra rensningsanlæg – AFLØBSPRØVER, mg/l O<sub>2</sub>

	DS 217 ISO 6060	Dr. Lange	Merck
Usserød <b>100 mg/l Cl</b>	468 (22%)	430 (3%)	255 (8%)
Avedøre <b>300 mg/l Cl</b>	286 (14%)	288 (3%)	
Fiskeri spildevand < <b>100 mg/l Cl</b> efter fortynding	71700 (6%)	59800 (0.6%)	64800 (0.5)
Slagterispildevand, tilløb < <b>30 mg/l Cl</b> efter fortynding	7742 (4%)	5850 (9%)	5050 (1%)
Slagterispildevand, afløb <b>100 mg/l Cl</b> efter fortynding	1547 (1%)	1166 (0.8%)	1243 (5%)

Tabel 4b: COD<sub>CR</sub> i spildevand fra rensningsanlæg - TILLØBSPRØVER og INDUSTRIFAFLØBSPRØVER, mg/l O<sub>2</sub>

	Termisk Oxidation 680 °C	UV oxidation
Usserød <b>100</b> mg/l Cl	12 (7%)	7 (1%)
Usserød <b>700</b> mg/l Cl	10 (6%)	7 (3%)
Avedøre <b>300</b> mg/l Cl	13 (8%)	8 (4%)
Avedøre <b>900</b> mg/l Cl	13 (7%)	8 (3%)
Fredericia <b>3600</b> mg/l Cl	13 (9%)	8 (16%)

Tabel 4c: NVOC i Spildevand fra rensningsanlæg, AFLØBSPRØVER, mg/l C

	Termisk oxidation 680 C	UV oxidation
Usserød <b>100</b> mg/l Cl	130 (10%)	32 (4%)
Avedøre <b>300</b> mg/l Cl	74 (10%)	28 (4%)
Fiskeri spildevand < <b>100</b> mg/l Cl efter fortynding	22900 (2%)	20500 (1.7%)
Slagterispildevand, tilløb < <b>30</b> mg/l Cl efter fortynding	1780 (3%)	357 (1%)
Slagterispildevand, afløb <b>100</b> mg/l Cl efter fortynding	453 (3%)	431 (0.7%)

Tabel 4d: NVOC i Spildevand fra rensningsanlæg – TILLØBSPRØVER og  
INDUSTRIAFLØBSPRØVER mg/l C

Den beregnede standardafvigelse indikerer alene indenfor dagen repeterbarheden, da analyserne for den enkelte prøvetype og –metode er udført i samme analyseserie. På grundlag af bl.a. præstationsprøvningserfaringer vil den totale standardafvigelse for et laboratorium være ca. to gange højere, og den totale standardafvigelse mellem laboratorier vil være ca. tre gange højere. For NVOC for metoden kan forventes at standardafvigelsen mellem laboratorier er større for visse prøvetyper, jf. 44. IK, hvor  $s_L$  er seks gange højere end  $s_r$ .

For rørmetoderne ses at genfindingen for afløbsprøver med lav salinitet er sammenlignelig med DS 217 og  $COD_{Cr}$ , med fortyndede reagenser. Reproducerbarheden er bedre ved 20 mg/l prøver for Dr. Lange metoden, hvor der er valgt en rørtype til området 7 – 40 mg/l. Det kan ikke afvises at en forbedret analysekvalitet ved Merck metoden var opnået, hvis Merck rør for det lavere koncentrationsområde (ned til 4 mg/l) havde været benyttet.

For afløbsprøver på 40 mg/l synes Dr. Lange metoden for 4 – 40 mg/l at give en mindre god analysekvalitet. Her viste de første forsøg, at reproducerbarheden for rørmetoderne blev væsentligt forbedret ved at omryste prøven inden hver ophældning.

For afløbsprøver med chlorid indhold ses væsentligt højere værdier både for DS 217 metoden og for  $COD_{Cr}$ -metode med fortyndede reagenser. Det ses, at det er muligt at eliminere chlorideffekten med DS 217 kombineret med kold-fingermetoden, samt med rør-metoderne, hvor man kan fortynde sig ud af chlorideffekten og opnå en analysekvalitet, hvor genfinding er forbedret i forhold til DS 217 og  $COD_{Cr}$ -metode med fortyndede reagenser.

For NVOC-bestemmelser ses, at resultaterne ikke påvirkes af chloridindholdet, og at bestemmelserne ved UV-metoden giver lidt bedre reproducerbarhed end forbrændingsmetoden. Sidst nævnte forhold har været forårsaget af, at partikler ikke medbestemmes ved UV-metoden. Herudover ses, at genfindingen er lavere ved UV-metoden end ved forbrændingsmetoden, ved de undersøgte afløbsprøver og tilløbsprøverne, på nær fiskerispildevand og slagteriafløbsvand.

For tilløbsprøver ses generelt en tendens til at opnå højere tal ved DS 217 i forhold til rørmetoderne. Det vurderes at denne tendens burde undersøges nærmere ved en eventuel metodevurdering af rør-metoder, hvor det ikke er nødvendigt at fortynde. Det bør også kontrolleres, at chlorideffekten ikke påvirker DS-metoden. Reproducerbarheden er sammenlignelig eller bedre ved rørmetoderne end ved DS 217.

For mikrocellulose kontrolprøverne genfindes ca. 88 % af den forventede værdi ved forbrændingsmetoden, og der ses en reproducerbarhed, som er sammenlignelig med  $COD_{Cr}$  analysemetoderne. Genfindingen svarer til interlaboratorieundersøgelsen i EN1484, hvor der fandtes 83%.

For den syntetiske kontrolprøve med kaliumbiphtalat er genfinding tilfredsstillende ved alle prøver, og reproducerbarheden er som forventet på samme niveau eller bedre end de naturlige prøver. Det vurderes, at mikrocellulose er en brugbar kontrolprøve ved vurdering og kontrol af NVOC-metoden til spildevandskontrol. For Merck og Dr. Lange metoderne for  $COD_{Cr}$  ses umiddelbart en for lav værdi ved mikrocellulosekontrolprøven. Dette bør undersøges nærmere, ved en eventuel metodevalidering af disse rørmetoder.

## 5. Korrelation mellem COD<sub>Cr</sub> og NVOC

I bilag 2 er udregnet korrelation mellem NVOC og COD<sub>Cr</sub> fra litteraturen samt fra denne rapport. Korrelation mellem NVOC og COD<sub>Cr</sub> varierer fra 1,7 til 4,0 i gennemsnitsværdier, ved NVOC med forbrændingsmetoden, mens variation ved UV-metoden er fra 2,5 – 22. Denne variation hænger sammen med de teoretiske værdier for forhold mellem COD<sub>Cr</sub> og NVOC, som varierer afhængigt af de enkelte stoffers oxidationsgrad, f. eks. 5,33 for methan og 0,67 for oxalsyre, og hvor der følgelig forventes højere tal for tilløbsprøver end for afløbsprøver. Dette antydes også ved ovenstående tal i tabel 7. Sammenhold mellem disse teoretiske forholdstal for NVOC/COD<sub>Cr</sub> og de fundne tal ved forsøgene i denne rapport indikerer at genfindingen ved UV-metoden for NVOC er for lav, svarende til en ufuldstændig oxidation. Når effektiviteten af oxidationen ved UV-metoden afhænger af prøvetype, hvor der f.eks. opnås 100 pct af teoretiske genfinding ved kontrolprøven med kaliumbiphtalat, vurderes det at NVOC bestemmelse ved UV-metoden er være mindre egnet som kontrol parameter.

Det ses også fra de tyske undersøgelser, at der er en vis variation for prøven fra et enkelt anlæg. Dette betyder, at det er nødvendigt at vurdere variationen i forholdet COD<sub>Cr</sub>/NVOC indenfor det enkelte renselanlæg, ved et eventuelt skift i måleparameter.

Det vurderes på dette grundlag, at der sandsynligvis nemmest kan introduceres et skift fra COD<sub>Cr</sub> til NVOC, hvor det er specificeret, hvilken NVOC-udstyr, der skal bruges, og hvor dette kan fastholdes til alle kontrolmålinger og hvor forholdet COD<sub>Cr</sub>/NVOC fastlægges for det enkelte anlæg, og kontrolleres med passende hyppighed.

## 6. Europæiske tendenser ved skift af analysemetode fra COD<sub>Cr</sub> til NVOC i spildevand

I Sverige har Statens Naturvårdsverk, i 1996 afholdt et seminar med titlen "seminarium angående COD<sub>Cr</sub>-avveckling". De væsentlige diskussionspunkter var

- forbrug af kviksølv affald, hvor en slutdato for tilladelse til brug af kviksølv var forventet i 1998,
- omkostninger for overgang fra NVOC til COD<sub>Cr</sub>, hvor det er et økonomisk og laboratorieteknisk problem på små laboratorier,
- valg af NVOC instrument, hvor der er forskel på resultater, afhængigt af instrument og, hvor det blev vurderet, at Sverige må tage hensyn til, hvad der vælges i andre lande,
- behovet for en standardiseret procedure, der sikrer sammenlignelige NVOC resultater
- korrelationsfaktorer mellem COD<sub>Cr</sub> og NVOC, som varierer fra anlæg til anlæg.
- alternative COD<sub>Cr</sub> metoder uden brug af tungmetaller,
- problemet med at det spildevandsteknisk er svært at undvære COD<sub>Cr</sub>-målinger, og at der ikke er erfaringer for hvordan et NVOC resultat skal fortolkes.

Der var i 1996 i Sverige et rensningsanlæg, hvor NVOC er accepteret som udledningskontrolparameter. Her i 1998, to år senere har det ikke været muligt at udskifte COD<sub>Cr</sub> med NVOC, hverken i praksis eller i lovgivning og myndighedskrav, til trods for Naturvårdsverkets positive indstilling. Begrundelsen herfor menes blandt andet at være, at de instanser og personer, der arbejder med tolkning af COD<sub>Cr</sub> i spildevandsrensning ikke umiddelbart har kunnet anvende en NVOC-værdi. Herudover ønsker industrien ikke at skifte fra COD<sub>Cr</sub>, på grund af de internationale krav, bl. a. fra USA om at kunne oplyse en COD<sub>Cr</sub>-værdi. Det menes, at den eneste metode at skifte væk fra COD<sub>Cr</sub> er at indføre forbud mod brug af kviksølv/16/. NVOC måles rutinemæssigt parallelt med BOD og COD<sub>Cr</sub> i spildevandspræstationsprøvninger.

I Norge har der været en del forskning i muligheden for at anvende NVOC som alternativ til COD<sub>Cr</sub> ved måling af spildevandsudledning. Det er i dag muligt for industrier at vælge om de vil bruge COD<sub>Cr</sub> eller NVOC ved kontrol af udledning, og nogle industrier foretrækker COD<sub>Cr</sub>, medens andre foretrækker NVOC som kontrolparameter for udledningen. Ved telefonisk henvendelse / 25/ fremgik det at holdningen i dag er at katalytisk forbrændning ved 680 °C giver den bedste analysekvalitet for NVOC analyser i spildevand. I praksis bruges flere metoder ved udledningskontrol, idet kvalitetskrav for NVOC for udledning er opstillet for de enkelte renselanlæg ved brug af en specifik analysemetode. NVOC måles rutinemæssigt sammen med BOD og COD<sub>Cr</sub> i spildevandspræstationsprøvninger.

I Holland er der udført en del arbejde med at optimere og standardisere en analysemetode for NVOC i spildevand. Den standardiserede metode er med oxidation ved 680 °C og med homogenisering af prøverne/ 17/. Der er gennemført en større undersøgelse af muligheden for at anvende NVOC som spildevandsparameter, og resultaterne forventes at være færdige i slutningen af januar 1998, Her forventes det at fremgå, at det vurderes acceptabelt at lade NVOC erstatte COD<sub>Cr</sub> målinger, når der følges den standardiserede procedure for homogenisering og analyse ved katalytisk forbrænding ved 680 °C. Herudover skal forholdet mellem COD<sub>Cr</sub> og NVOC sandsynligvis kontrolleres periodisk (mindst hver 6. måned) for den enkelte spildevandstype.

I Tyskland er der for ca. fem år siden lavet en del undersøgelser over muligheden for at anvende NVOC ved afløbskontrol/13/. Her er det primære problem, at rens-processerne



er så veludviklet i Tyskland, at  $COD_{Cr}$  generelt ligger under detektions-grænsen for ISO 6060 metoden. Erfaringerne er at NVOC er anvendeligt som afløbskontrolparameter for de fleste udledningstyper, men at den er mindre egnet ved de ikke oprensede prøver. Der er udviklet en standardprocedure for bestemmelse af NVOC, hvor partikulære prøver skal homogeniseres, og hvor der ikke må bruges UV-metoden ved oxidation af prøver. Selv om disse resultater er fundet for op til fem år siden, er der stadig ikke åbnet op for at anvende NVOC i stedet for  $COD_{Cr}$  som afløbskontrolparameter.

I England og Frankrig er der ingen aktuelle planer om at anvende NVOC i stedet for  $COD_{Cr}$ . Fra engelsk side er der igangsat arbejde med at standardisere de ovenfor nævnte røremetoder for  $COD_{Cr}$ , hvor problemer med kviksølv løses ved at forhandlerne tager de brugte rør retur. I England synes problemet med  $COD_{Cr}$ -værdier under detektionsgrænsen på 30 mg/l mindre aktuelt end i andre europæiske lande, da der som regel måles højere værdier i spildevand.

I Finland publicerede referencelaboratoriet i 1995 en undersøgelse over muligheden for at anvende NVOC i stedet for  $COD_{Cr}$  i papirindustrien /19/, hvor konklusionen var at et skift i kontrol parameter ved udledning krævede flere undersøgelser af de enkelte anlæg, og at NVOC på daværende tidspunkt ikke var anvendelig til analyse af partikulære prøver fra papirindustrien. I HELCOM regi har der været udvist en positiv interesse for at skifte fra  $COD_{Cr}$  til NVOC. Udlederkravene er i dag alene baseret på krav til  $COD_{Cr}$ . Laboratorierne i Finland anvender både den traditionelle  $COD_{Cr}$  metode, som er sammenlignelig med ISO 6060 og lukkede røremetoder.

I Danmark er udlederkravene baseret på EU-direktivets bestemmelser, der anvendes som minimumskrav, samt vandmiljøplanens bestemmelser. Iht. til EU-direktivet skal  $COD_{Cr}$  reduceres 75% fra indløb til udløb fra renseanlæg, og  $COD_{Cr}$  skal være mindre end 150 mg/l. I overvågningsprogrammet indgår i dag alene BOD og  $COD_{Cr}$ ; NVOC indgår ikke som måleparameter. Kravene i Danmark er decentraliseret, således at de enkelte amter og kommuner fastlægger udlederkravene, og kan efter behov vælge udlederkrav som er strengere end direktivets krav. Der er således gode muligheder for at afprøve en overgang til NVOC på udvalgte renseanlæg. Fra 1997 indgår  $COD_{Cr}$  som grundlag for beskatning af spildevandsudledning. Herudover anvendes  $COD_{Cr}$  som procesparameter, idet renseanlæg optimeres i mange tilfælde efter  $COD_{Cr}/TN$ -forholdet.  $COD_{Cr}/TN$ -forholdet bruges til at beregne C/N-forholdet fordi der skal en vis mængde organisk stof til at opnå en optimeret denitrifikationsproces i renseanlægget. Her ville et skift til NVOC give et mere direkte mål for kulstofindholdet, idet nitrit-, jern (II)- og sulfidforbindelser ikke medbestemmes. Ved et eventuelt skift i Danmark fra  $COD_{Cr}$  til NVOC må der både tages hensyn til, at der kun er få NVOC-apparater, der har katalytisk forbrænding, at myndighedskrav skal omstilles fra  $COD_{Cr}$  til NVOC, og at renseanlæggene skal have et nyt anvendeligt grundlag for at styre renseprocessen til erstatning for styring efter  $COD_{Cr}/TN$ -forholdet.

## 7. Konklusioner

Muligheder for at NVOC målinger kan erstatte  $COD_{Cr}$  målinger i spildevand  
Analyseteknisk vurderes det, at der ikke er større tekniske problemer med at udskifte  $COD_{Cr}$  med NVOC ved kontrol af afløbsprøver, men undersøgelser indikerer, at NVOC-analyseudstyr skal optimeres for at kunne give sammenlignelige resultater. Specielt synes UV-metoden at kunne give for lave resultater ved mange prøvetyper i både tilløb og afløb, i forhold til en forventet teoretisk koncentration mellem  $COD_{Cr}$  og NVOC.  
Miljømæssigt set er det en fordel at skifte til NVOC metoden, da forbruget af kemikalier er minimal. Økonomisk set kan det være vanskeligt at skifte til udelukkende at anvende NVOC metoden, da der er i Danmark er mange laboratorier der ikke har NVOC udstyr,

og mange, der har NVOC udstyr med UV oxidation. Kun ca. ti laboratorier har udstyr, der oplukker ved vådoxidation eller ved forbrændingsmetoden. Herudover er der ca. 100 renselanlæg, der bruger COD<sub>Cr</sub>-rør-metoder som en meget hyppig anvendt proceskontrol. Dette problem kan måske løses, hvis den kommercielt tilgængelige rør-metode til NVOC er anvendelig, hvilket vil kræve en nærmere vurdering.

Spildevandsteknisk forventes der, på baggrund af de svenske og tyske erfaringer og på baggrund af de mange år (måske 20) det har taget i Danmark for at skifte fra at bruge BOD til at bruge COD<sub>Cr</sub>, at være store problemer med at skifte helt til NVOC målinger. Det er dog sandsynligvis muligt at skifte fra COD<sub>Cr</sub> til NVOC ved udløbskontrol for udvalgte renselanlæg og laboratorier. Et skift kunne f. eks. promoveres ved at udvælge enkelte anlæg, hvor dette er praktisk gennemførligt, og at holde seminar for spildevandsteknikere, hvor resultaterne fremlægges.

Det konkluderes at NVOC-målinger kan bruges i stedet for COD<sub>Cr</sub>-målinger, men at en total udskiftning næppe er gennemførlig i de første år.

#### Muligheder for at anvende modificerede COD<sub>Cr</sub> metoder for at opnå en tilfredsstillende analysekvalitet og bedre miljøforhold for spildevandsprøver med salt og/eller med lavt COD<sub>Cr</sub> indhold.

Analyseteknisk vurderes det at rør-metoderne for COD<sub>Cr</sub> kan levere en tilfredsstillende analysekvalitet for mange typer salte prøver, samt for prøver på lavt koncentrationsniveau, sammenlignet med den mere arbejdskrævende kold-finger metode og med metoden med fortyndede reagenser. Det bør dog undersøges nærmere om rør-metoden giver lavere værdi ved høje koncentrationer. Det bør også vurderes om den foreslåede ISO-standard for COD<sub>Cr</sub>-rørmetode/9/, som alene standardiserer brug af rør-metoder i området 7 – 150 mg/l bør udvides til at omfatte rør-metoder i andre koncentrationsområder. Ved at bruge disse metoder opnås bedre miljøforhold end ved DS-metoden og fortyndingsmetoden. Dels er forbruget af reagenser mindre, dels foregår de meste af analysen i et lukket rørsystem, og herudover tager forhandlerne rør og reagenser retur, og nogle forhandlere melder, at reagenserne genbruges. Økonomisk kan det også være en fordel at bruge disse rørmetoder, hvis lønudgifterne er høje, som i Danmark. Denne løsning forventes umiddelbart at være uproblematisk at indføre set ud fra et spildevandsteknisk synspunkt.

COD<sub>Cr</sub>-metoden med fortyndede reagenser er analytisk og spildevandsteknisk sammenlignelig med rør-metoden. Men den er dyrere og giver potentielt flere miljøgener. Det vurderes at rør-metoderne kan erstatte DS-217 og lavniveaumetode med kold-fingerteknik ved de fleste spildevandstyper.

Et måske bedre alternativ til DS 217 end NVOC og COD<sub>Cr</sub>- rør-metoderne kan være bestemmelse af TOD (total oxygen forbrug) med et udstyr, der forventes at blive markedsført indenfor de næste par år. Her bestemmes iltforbrug ved en forbrændingsproces, hvorved der opnås et mål for iltforbrug med et ubetydeligt kemikalieforbrug. Denne løsning forventes umiddelbart at være langt nemmere at indføre end et skift til NVOC set ud fra et spildevandsteknisk synspunkt.

## 8. Referencer

1. EU- rådets direktiv af 21. Maj 1991 om rensning af spildevand.
2. DS 217, 2. Udgave 1991 Vandundersøgelse – Bestemmelse af kemisk oxygenforbrug i vand ( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ) med dichromat.
3. DS 217, 1. Udgave 1978 Vandundersøgelse.  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  (oxygenforbrug med kaliumdichromat).
4. Miljøstyrelsens ferskvandslaboratorium (nu: Danmarks Miljøundersøgelser) Vand- og sedimentanalyser.
5. Manual og metodespecifikationer for Hach rørmetoder
6. Manual og metodespecifikationer fra Merck rørmetoder
7. Manual og metodespecifikationer fra Dr. Lange rørmetoder
8. Information fra WTW.
9. ISO/TC 147/SC2/WG2 First Working Draft (Wa 10). The determination of the chemical oxygen demand of sewage final effluents and trade effluents by the sealed tube mercury suppressed method with photometric determination. September 1997
10. Gunnar Ekedal og Carina Westberg: Minnesanteckningar från seminarium angående COD-avveckling, Naturvårdsverktt, Sverige 1996.
11. Ingvar Dahl: Ringtester - Industriavløpsvann. Ringtest 8901, NIVA, Norge 1990.
12. Håvard Hovind: Bestemmelse av organisk stof i avløpsvann, NIVA, Norge 1990
13. Diana Hein og Andrea Hädicke: Können sich Umweltsshultzlabors den CSB noch leisten. Von Wasser, 189-193, 77 (1991).
14. Ingvar Dahl: Ringtester - Industriavløpsvann. Ringtest 9513, NIVA, Norge 1996.
15. Water Analysis - Guidelines for the determination of organic total carbon (NVOC) and dissolved organic carbon (DOC) EN 1484
16. Gunnar Ekedahl, Natruvårdsvärktt, Sverige. Telefoniske oplysninger
17. Gerda Thielens Wester, RIZA, Holland. Telefoniske oplysninger
18. Claus Schöneborn, Niedersächsisches Landesamt für Ökologie, Tyskland. Telefoniske oplysninger
19. Irma Mäkinen et al. "Determination of TOC- and COD - Values in Pulp and Paper Mills", Report fra National Board of Waters and the Environment, 1995
20. Provningsjämförelse 1996-4. AOX,  $\text{BOD}_7$ ,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ,  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ , TOC. ITM -Rapport 64, Sverige
21. Ringtest 9513, NIVA Ringtester - Industriavløpsvann
22. Interkalibrering 44:1991 –  $\text{BOD}$ ,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ , NVOC i spildevand, VKI, 1991
23. Præstationsprøvning 1995:2 – Spildevand, VKI 1995
24. Information fra Shimadzu-forhandler
25. Håvard Hovind, NIVA, Norge. Telefoniske oplysninger
26. Kompendium over Metoder til Miljøanalyser. Gennemgang af metoder i forhold til kvalitet og kemikalieanvendelse, Miljøstyrelsens Referencelaboratorium, Hørsholm 1997
27. DIN 38409 H 1-2
28. EN 1484. Water Analysis – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC and dissolved organic carbon (DOC)
29. Information fra Dohrman-forhandler
30. Margareta Åkesson et al. Utvärdering af vågra förenklada metoder för COD-Analys. Vatten, 217-227, 39, 1983
31. B.M. Jones et al. Comparison of microcolorimetric and macrotitrimetric methods for chemical oxygen demand of oil shale wastewaters and Chem 2334 – 2337, 57, 1985.
32. Sven-Olaf Ryding et al. A mercury-free accelerated method for determining the chemical oxygen demand of large numbers of water samples by autoclaving them under pressure with acid-dichromate. Water Research, 801-805, II, 1977
33. J. Borlitz. Instrumentelle TOC-Analytik. Vom Wasser, 35-63, 46, 1976

34. Nyt fra Reflab 1997/1.

## Bilag 1 Resultater

	COD <sub>Cr</sub> (mg/l O <sub>2</sub> )					NVOC (mg/l C)	
	DS 217:1991	COD <sub>Cr</sub> med fortynde- de reagen- ser	DS 217 +DIN 41-2	Dr. Lange	Merck	Termisk oxidation 680 °C	UV
<b>Usserød afløb (100 mg/l Cl<sup>-</sup>)</b>	24,2 27,8	21,2 20,7		20,6 19	29 18	10,7 12	7,0 7,1
	33,2 23,1 19 40,7	22,3 21,1 25 22,1		19 18,4 18,8	22 25	13,3 12,6 12 12	6,9
<b>N</b>	<b>6</b>	<b>6</b>		<b>5</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>3</b>
<b>gns.</b>	<b>28,0</b>	<b>22,1</b>		<b>19,2</b>	<b>23,5</b>	<b>12,1</b>	<b>7,0</b>
<b>std.afv</b>	<b>7,8</b>	<b>1,6</b>		<b>0,8</b>	<b>4,7</b>	<b>0,9</b>	<b>0,1</b>
<b>CV%</b>	<b>28,0</b>	<b>7,1</b>		<b>4,4</b>	<b>19,8</b>	<b>7,1</b>	<b>1,4</b>
<b>Avedøre afløb (300 mg/l Cl<sup>-</sup>)</b>	42,9 46,1 45,8	35,9 34,1 45,4		38,7 24,3 28,8	40 44 42	13,3 13,9 14,8	7,5 8,1 8,1
	48,0	41,5 36,1 34,6		23,6 27,5 30,8	38 36	12,8 12,9 11,9	
<b>N</b>	<b>4</b>	<b>6</b>		<b>6</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>3</b>
<b>gns.</b>	<b>45,7</b>	<b>37,9</b>		<b>29,0</b>	<b>40,0</b>	<b>13,3</b>	<b>7,9</b>
<b>std.afv</b>	<b>2,1</b>	<b>4,5</b>		<b>5,5</b>	<b>3,2</b>	<b>1,0</b>	<b>0,3</b>
<b>CV%</b>	<b>4,6</b>	<b>11,9</b>		<b>19,0</b>	<b>7,9</b>	<b>7,5</b>	<b>4,3</b>

Tabel B1 : Afløbsprøver med lavt chloridindhold

	COD <sub>Cr</sub> (mg/l O <sub>2</sub> )					NVOC (mg/l C)	
	DS 217:1991	COD <sub>Cr</sub> med fortyndede reagenser	DS 217 + DIN 41-2	Dr. Lange	Merck	Termisk oxidation 680 °C	UV
<b>Usserød</b> (100 mg/l Cl <sup>-</sup> ) + 600 mg/l Cl <sup>-</sup>	37,2 57,5 60,1 40,9 52,6 46,6	46,9 47,9	15,9 19,2 16 18,7 18,3 19,5	22,1 20,1	20 24	9,65 10,5 10,3 11,6 10,4 10,2	6,7 6,3 6,4
<b>N</b>	<b>6</b>	<b>2</b>	<b>6</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>6</b>	<b>3</b>
<b>gns.</b>	<b>49,2</b>	<b>47,4</b>	<b>17,9</b>	<b>21,1</b>	<b>22</b>	<b>10,4</b>	<b>6,5</b>
<b>std.afv</b>	<b>9,2</b>	<b>0,7</b>	<b>1,6</b>	<b>1,4</b>	<b>2,8</b>	<b>0,6</b>	<b>0,2</b>
<b>CV%</b>	<b>18,6</b>	<b>1,5</b>	<b>8,9</b>	<b>6,7</b>	<b>12,9</b>	<b>6,1</b>	<b>3,2</b>
<b>Avedøre afløb</b> (300 mg/l Cl <sup>-</sup> ) + 600 mg/l Cl <sup>-</sup>	77,5 54,5 49,4 64,3 58,0 47,1 42,4 63,0	63,3 65,5	22,9 29,9 26,1 25,6 25,2 27,1	27,5 22,1 25,2 24,9 25 25,6	32 33	12,4 12,3 13,4 14,6 12,8	7,4 7,8 7,8
<b>N</b>	<b>8</b>	<b>2</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>2</b>	<b>5</b>	<b>3</b>
<b>gns.</b>	<b>57,0</b>	<b>64,4</b>	<b>26,1</b>	<b>25,1</b>	<b>32,5</b>	<b>13,1</b>	<b>7,7</b>
<b>std.afv</b>	<b>11,2</b>	<b>1,6</b>	<b>2,3</b>	<b>1,7</b>	<b>0,7</b>	<b>0,9</b>	<b>0,2</b>
<b>CV%</b>	<b>19,7</b>	<b>2,4</b>	<b>8,8</b>	<b>6,9</b>	<b>2,2</b>	<b>7,2</b>	<b>3,1</b>
<b>Fredericia Cl-indhold</b> 3,6 g/l	87 103 119 114	53 73 101 101 103	20.6 25.1	*44,2 *44,6 *43,4 *39,8 *43,8	*38 *40 *38 *46 *32 *42	14,9 14,8 11,2 11,3	8,1 7,8 7,9
<b>N</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>?</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>4</b>	<b>3</b>
<b>gns.</b>	<b>105,9</b>	<b>86,4</b>	<b>?</b>	<b>43,2</b>	<b>39,3</b>	<b>13,1</b>	<b>7,9</b>
<b>std.afv</b>	<b>14,1</b>	<b>22,4</b>	<b>?</b>	<b>1,9</b>	<b>4,7</b>	<b>2,1</b>	<b>0,2</b>
<b>CV%</b>	<b>13,3</b>	<b>25,9</b>	<b>?</b>	<b>4,5</b>	<b>11,9</b>	<b>9,3</b>	<b>15,9</b>

Tabel B2 : Afløbsprøver med højt chloridindhold

\* Fortyndet 2 x for at eliminere kloridinterferens.

Tilløbsprøver og industriafløbsprøver:

	COD <sub>CR</sub> (mg/l O <sub>2</sub> )			NVOC (mg/l C)	
	DS 217:1991	Dr. Lange	Merck	Termisk oxidation 680 °C	UV
<b>Usserød renseanlæg tilløb (100 mg/l Cl<sup>-</sup>)</b>	394 542	422 437	270 240	121 139	31,1 31,0 33,0
<b>N</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>gns.</b>	<b>468,0</b>	<b>429,5</b>	<b>255</b>	<b>130,0</b>	<b>31,7</b>
<b>std.afv</b>	<b>104,7</b>	<b>10,6</b>	<b>21,2</b>	<b>12,7</b>	<b>1,2</b>
<b>CV%</b>	<b>22,4</b>	<b>2,5</b>	<b>8,3</b>	<b>9,8</b>	<b>3,8</b>
<b>Avedøre renseanlæg bioanlæg tilløb (300 mg/l Cl<sup>-</sup>)</b>	315 257	233 233		68,6 79,2	26,4 28,4 28,4
<b>N</b>	<b>2</b>	<b>2</b>		<b>2</b>	<b>3</b>
<b>gns.</b>	<b>286,0</b>	<b>228,0</b>		<b>73,9</b>	<b>27,7</b>
<b>std.afv</b>	<b>41,0</b>	<b>7,1</b>		<b>7,5</b>	<b>1,2</b>
<b>CV%</b>	<b>14,3</b>	<b>3,1</b>		<b>10,1</b>	<b>4,2</b>
<b>Fiskeri spildevand (&lt; 100 mg/l Cl<sup>-</sup> efter fortynding)</b>	68568 74783	60000 59500	65000 64500	23179 22527	20789 20657 20132
<b>N</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>gns.</b>	<b>71676</b>	<b>59750</b>	<b>64750</b>	<b>22853</b>	<b>20526</b>
<b>std.afv</b>	<b>4395</b>	<b>354</b>	<b>354</b>	<b>461</b>	<b>347</b>
<b>CV%</b>	<b>6,1</b>	<b>0,6</b>	<b>0,5</b>	<b>2,0</b>	<b>1,7</b>
<b>Slagterirenselanlæg tilløb (&lt; 30 mg/l Cl<sup>-</sup> efter fortynding)</b>	7499 7985	6240 5460	5100 5000	1747 1815	370,4 349,8 352,1
<b>N</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>gns.</b>	<b>7742</b>	<b>5850</b>	<b>5050,0</b>	<b>1781</b>	<b>357,4</b>
<b>std.afv</b>	<b>344</b>	<b>552</b>	<b>70,7</b>	<b>125</b>	<b>27,7</b>
<b>CV%</b>	<b>4,4</b>	<b>9,4</b>	<b>1,4</b>	<b>2,7</b>	<b>1,2</b>
<b>Slagterirenselanlæg, afløb ( 100 mg/l Cl<sup>-</sup> efter fortynding)</b>	1557 1536	1160 1173	1286 1200	442 464	434 428 431
<b>N</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>gns.</b>	<b>1546,5</b>	<b>1166,5</b>	<b>1243</b>	<b>453</b>	<b>430,9</b>
<b>std.afv</b>	<b>14,8</b>	<b>9,2</b>	<b>60,6</b>	<b>15,6</b>	<b>2,9</b>
<b>CV%</b>	<b>1,0</b>	<b>0,8</b>	<b>4,9</b>	<b>3,4</b>	<b>0,7</b>

Tabel B3: Tilløbsprøver til renselanlæg og industriudledningsprøver.

	COD <sub>CR</sub> (mg/l O <sub>2</sub> )				NVOC (mg/l C)	
	DS 217:1991	DS 217 + DIN 41-2	Dr. Lange	Merck	Termisk oxidation 680 °C	UV
<b>Mikrocellulo-se</b>	264		179	180	88,6	
<b>COD<sub>CR</sub>: 267 mg/l</b>	243		180	166	87,5	
<b>NVOC:100 mg/l</b>						
<b>N</b>	<b>2</b>		<b>2</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	
<b>gns.</b>	<b>253,5</b>		<b>179,5</b>	<b>173,0</b>	<b>88,1</b>	
<b>std.afv</b>	<b>14,8</b>		<b>0,7</b>	<b>9,9</b>	<b>0,8</b>	
<b>CV%</b>	<b>5,9</b>		<b>0,4</b>	<b>5,7</b>	<b>0,9</b>	
<b>Kaliumbifta-lat</b>	48,0	47.2	52,2	49	21,4	20,4
	51,4	50	52	49	21,7	21,1
<b>NVOC:20 mg/l</b>		51,1	51,6	50	22,8	20,6
		53	52,5	51	21,9	
<b>COD:50 mg/l</b>		53.5	52,3		21,9	
		49.9			21,7	
<b>N</b>	<b>2</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>6</b>	<b>3</b>
<b>gns.</b>	<b>49,7</b>	<b>50.8</b>	<b>52,1</b>	<b>49,8</b>	<b>21,9</b>	<b>20,7</b>
<b>std.afv</b>	<b>2,4</b>	<b>2.3</b>	<b>0,3</b>	<b>1,0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,4</b>
<b>CV%</b>	<b>4,8</b>	<b>4.5</b>	<b>0,7</b>	<b>1,9</b>	<b>2,2</b>	<b>1,9</b>

Tabel B4: Kvalitetskontrolprøver.



## Bilag 2 Korrelation mellem COD<sub>Cr</sub> og NVOC

Prøvetype	Korrelationsfaktor COD <sub>Cr</sub> /NVOC	Kilde
<b>Syntetiske prøvetyper</b>		
Syntetisk spildevand	2,3	NIVA/21/
Syntetisk spildevand	2,5	NIVA /21/
	2,5	1995:2 (DK)/23/
		EN 1484 /28/
QC WW 4A NVOC ved hhv. 680 °C og UV-metoden	2,5/2,5	denne rapport
mikrocellulose	2,9	denne rapport
<b>Tilløbsprøver til renselanlæg og industrielle udledninger</b>		
Skovindustri	3,5	ITM /20/
Slakteriindustri	4,4	44 IK/22/
Plastindustri (filtreret)	3,5	1995:2 /23/
27 industritilledninger	3,88 std afv. 0,963 range: 2-6	Tyskland/13/
1 industritilledning, 28 målinger	3,36 std. afv. 0,36 range: 2,3-4,2	Tyskland/13/
1 kemiindustritilledning, 10 målinger	2,23 std. afv. 0,23 range: 2,0-2,7	Tyskland/13/
1 renselanlæg med høj industribelastning, 10 målinger	4,04 std. afv. 0,616 range: 2,8-5,2	Tyskland/13/
1 kommunalt renselanlæg, 10 målinger	3,36 std. afv. 0,35 range: 2,4-4,0	Tyskland/13/
42 kommunale renselanlæg	4,05 std. afv. 0,371 range: 2,8-5,2	Tyskland/13/
Papirindustri (før rensing)	3,57	Finland/19/
Usserød renselanlæg NVOC ved hhv. 680 °C og UV-metoden	3,6/14,7	denne rapport
Avedøre bioanlæg NVOC ved hhv. 680 °C og UV-metoden	3,9/10,3	denne rapport
Slakteri tilløb NVOC ved hhv. 680 °C og UV-metoden	4,4/21,7	denne rapport
Slakteriafløb NVOC ved hhv. 680 °C og UV-metoden	3,4/3,6	denne rapport
Fiskeriindustri NVOC ved hhv. 680 °C og UV-metoden	3,1/3,5	denne rapport
<b>Afløbsprøver fra renselanlæg</b>		
	2,81	ITM /20/
Papirindustri (efter renselanlæg)	3,85	Finland/19/
Kommunal renselanlæg	3,51	44 IK
Kommunal renselanlæg	2,84	1995:2
Fredericia renselanlæg (salt) NVOC ved hhv. 680 °C og UV-metoden	3,3/5,4	denne rapport
Avedøre renselanlæg	2,9/4,8	denne rapport
Usserød renselanlæg	1,8/3,2	denne rapport

Avedøre renseanlæg (salt)	2,0/3,4	denne rapport
Usserød renseanlæg (salt)	1,7/2,8	denne rapport

Tabel B5: Korrelationsfaktorer fundet ved forsøg beskrevet i denne rapport og i litteraturen.