

TOC (NVOC) som erstatning for COD_{Cr} til kontrol af spildevand

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

TOC (NVOC) som erstatning for COD_{Cr} til kontrol af spildevand

Strandesplanaden 110
DK-2665 Vallensbæk Strand,
Danmark

Tel: +45 7022 4230
Fax: +45 7022 4255
e-mail: mik@eurofins.dk
Web: www.eurofins.dk

December 2003

Klient Miljøstyrelsen	Klientens repræsentant Janne Forslund, Lis Morthorst Munk
------------------------------	---

Projekt TOC (NVOC) som erstatning for COD _{Cr} til kontrol af spildevand	Projekt Nr. 20089-18
--	-----------------------------

Forfattere Mikael Krysell	Dato Februar 2004
	Godkendt af Ulla Lund

	Endelig rapport	MIK	UOL	UOL	270204
	Udkast til rapport	MIK	UOL	UOL	
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato

Nøgleord Spildevandskontrol, renseanlæg, COD _{Cr} , TOC, NVOC, omregningsfaktor	Klassifikation <input checked="" type="checkbox"/> Åben <input type="checkbox"/> Intern <input type="checkbox"/> Tilhører klienten
---	---

Distribution	Antal kopier
Deltagerne	5
Referencelaboratoriets styringsgruppe	10
Eurofins A/S	1
Mikael Krysell, Ulla Lund	

Indholdsfortegnelse

Resumé	1
Abstract in English	1
1 Baggrund	2
2 Eksisterende viden	3
2.1 Tyskland	3
2.2 Finland	3
2.3 Norge	4
3 Overvejelser på baggrund af eksisterende viden	5
3.1 Forventet forhold	5
3.2 Analysehyppighed	5
3.3 Langtidsvariationer	5
4 Forslag til protokol	6
4.1 Baggrund	6
4.2 Foreløbig protokol	6
5 Oplæg til test af protokol	8
5.1 Fremgangsmåde:	8
6 Valg af renseanlæg	9
7 Resultater af test af protokol	10
7.1 Faktorer og usikkerhed på disse	10
7.2 Måleperiodens længde	11
7.3 Enkelt- eller dobbeltbestemmelse af COD?	12
7.4 COD på anlæggene i forhold til DS	12
7.5 NVOC-målinger udført af anlæggene	13
8 Konklusioner og anbefalinger	15
8.1 Resultater	15
8.2 Protokol	16
8.3 Anvendelse af omregningsfaktorer med nuværende lovgivning	16
8.4 Ændring af COD til NVOC i kommende lovgivning	16
9 Referencer	18
Bilag 1: Brev og notat til deltagende renseanlæg	19
Bilag 2: Data og beregninger	23
Bilag 3: Laboratoriernes svar på spørgeskemaet	28
Bilag 4: Protokol for fastlæggelse og anvendelse af omregningsfaktor COD_{Cr}/NVOC	33

Resumé

Mængden af organisk materiale i afløbsvand fra renseanlæg måles i dag ved brug af parameteren COD (COD_{Cr} , kemisk iltforbrug ved dichromatmetoden). Da denne metode har betydelige analyse-, miljø- og arbejdsmiljøulempen, er det blevet undersøgt, om det er muligt at fastlægge en omregningsfaktor mellem COD og NVOC (Ikke-flygtig Organisk Kulstof), således at denne parameter kan erstatte COD.

Fem kommunale renseanlæg har deltaget i forsøget, hvor COD blev målt af renseanlæggene ved test-kit-metoder og NVOC blev målt af Eurofins ved højtemperaturoxidation ifølge EN 1484. Renseanlæggene blev også bedt om at måle NVOC med en test-kit-metode.

Prøver blev udtaget og målt i en periode på i alt 3 arbejdsuger (1 prøve pr. dag, totalt ca. 15 prøver pr. anlæg). Resultaterne viser, at faktoren for det enkelte anlæg varierede fra 2,46 til 3,23 (gennemsnit 2,94), med en usikkerhed, givet som 1 standardafvigelse, på 5-10% inden for det enkelte anlæg. Resultaterne viser endvidere, at en måleperiode på tre uger (15 resultater) ikke vil være nødvendig, i princippet opnås samme resultater efter kun 5-10 målinger. Dobbeltbestemmelse er heller ikke nødvendig. Resultaterne er sammenlignelige med resultater fra lignende anlæg i Tyskland og i Norge.

En protokol for fastlæggelse af en omregningsfaktor for det enkelte anlæg er blevet udarbejdet, hvori det anbefales at måle COD med den standardmetode, som kræves af Miljøstyrelsen, måle NVOC med højtemperaturoxidation og indsamle data over en 10 dages periode.

Abstract in English

Today, the amount of organic material in wastewater is measured by analysing for COD (COD_{Cr} , chemical oxygen demand by the dichromate method). As this method implies considerable analytical, environmental and working environmental disadvantages, the possibility of determining a conversion factor between COD and NVOC (Non-Volatile Organic Carbon) has been investigated, with a view to substituting the parameter NVOC for COD.

Five municipal wastewater treatment plants have taken part in this investigation and measured COD by the use of test-kit methods, while Eurofins measured NVOC by the use of the high temperature combustion method according to EN 1484. Also, the treatment plants were asked to analyse for NVOC by the use of a test-kit method.

Samples were taken and analysed during a total period of 3 weeks (1 sample per day, totally approx. 15 samples per plant). The results from the 5 treatment plants showed that the COD/NVOC conversion factor varied from 2.46 to 3.23 (average 2.94) and that the uncertainty, taken as 1 standard deviation, was 5-10% within each single plant. The results also showed that a measurement period of 3 weeks (15 results) is not necessary, as the same conclusions will be reached after 5-10 measurements. Duplicate analysis is not necessary. The results are comparable to those earlier obtained for similar treatment plants in Germany and Norway.

A protocol for the determination of a conversion factor for each single treatment plant has been prepared. The protocol recommends that COD be measured using the method specified by the Danish Environmental Protection Agency, that TOC be measured by high temperature combustion and that data be gathered during a period of 10 days.

1 Baggrund

I forbindelse med kontrollen af indholdet af organisk stof i tilløb og afløb fra rensesanlæggene i Danmark og det øvrige Europa benyttes rutinemæssigt analyser for kemisk oxygenforbrug (COD_{Cr}) med et meget stort antal årlige analyser. I Danmark anvendes hovedsageligt DS 217: 1978 og DS 217:1991 til disse analyser. Sidstnævnte metode er ækvivalent med den internationale standard ISO 6060. I rensesanlæggenes driftskontrol udføres desuden et stort antal analyser med forenkede metoder (hurtigmetoder, test-kit-metoder), som bygger på samme principper, men som er tilpasset den forenkede analysegang med færdige reagenser, som disse metoder bygger på.

Samtlige disse analysemetoder for COD_{Cr} har flere ulemper både af miljømæssig og analyse-mæssig karakter, herunder anvendelse af kviksølv, sølv og chrom i analysegangen. Analyseteknisk påvirkes COD -bestemmelsen af høje chloridkoncentrationer og detektionsgrænsen er u hensigtsmæssigt høj i forhold til den rensningsgrad, der er almindelig på danske rensaanlæg i dag. Det er derfor ønskeligt at erstatte COD -bestemmelsen med den mere miljøvenlige, hurtigere og kvalitetsmæssigt overlegne måling af total eller ikke-flygtigt organisk kulstof, NVOC (TOC), ved katalytisk oxidation ifølge EN 1484.

Dette projekt har til formål at udarbejde og afprøve en protokol for at bestemme en korrelationsfaktor givet som forholdet $COD_{Cr}/NVOC$ for de enkelte rensaanlæg. Erfaringer viser nemlig, at forholdet $COD_{Cr}/NVOC$ kan variere med typen af spildevand, grad af industribelastning og lignende faktorer, og det forventes derfor, at korrelationsfaktoren skal bestemmes for hvert enkelt anlæg.

Da projektet blev formuleret blev følgende tre hovedaktiviteter defineret:

- 1) opdatering af eksisterende viden om andre europæiske landes erfaringer i forbindelse med udfasningen af COD_{Cr} ud fra litteratur og kontakt til samarbejdspartnere og myndigheder
- 2) udarbejdelse af en protokol til bestemmelse af en korrelationsfaktor givet som forholdet $COD_{Cr}/NVOC$ for de enkelte rensaanlæg. Protokollen skal angive krav til omfang (antal af prøver og periodelængde) af parallelanalyser for COD_{Cr} og NVOC ud fra blandt andet koncentrationsniveau og variation i afløbskvalitet for at fastlægge korrelationsfaktoren, samt metode til statistisk databehandling, der giver såvel faktoren som usikkerheden på faktoren.
- 3) afprøvning af protokollen på 5 danske rensaanlæg med forskellig industribelastning, chloridindhold og indhold af organisk stof i afløb. Dette forløb efterfølges af en nødvendig tilpasning.

Rapporten beskriver ovennævnte aktiviteter samt resultaterne heraf, herunder et konkluderende forslag til en protokol til bestemmelse af korrelationsfaktoren $COD_{Cr}/NVOC$ for danske rensaanlæg.

2 Eksisterende viden

2.1 Tyskland

Der er blevet gennemført en undersøgelse af 9418 målinger udført på 1152 pladser for 53 forskellige slags spildevand fra årene 1992-1998 /1/. Man fandt en gennemsnitlig omregningsfaktor COD/NVOC på 3,45 for de 53 forskellige type af spildevand. For de mest interessante, nemlig hyppige eller farlige spildevand (f.eks. små kommunale renseanlæg og kølevand fra industri) er faktoren lidt lavere, ca. 3,2.

De 53 omregningsfaktorer, som gennemsnit for flere anlæg af samme type, varierede fra ca. 2,8 op til 6, afhængig af hvilken slags spildevand der blev målt (der var også et antal perifere værdier). **Lavt forhold** COD/NVOC finder man f.eks. hvis prøverne indeholder meget elementært kul eller karbonsyrer (kulsyre) (højt iltningstal), som ikke fanges af COD. **Højt forhold** kan man finde i spildevand med højt indhold af reducerende uorganiske stoffer (CN⁻, S²⁻, HS⁻, OCN⁻) eller kulbrinter med iltningstal -I til -IV, som begge giver forhøjet COD. Desuden skal det bemærkes, at flygtige stoffer ikke fanges af NVOC, når det analyseres ifølge EN 1484, da disse vil blive drevet af sammen med kuldioxiden, og at forholdet dermed bliver højere end forventet.

Standardafvigelsen på omregningsfaktorerne var ca. 10-25%. Det er ikke anført, hvor mange målinger der er blevet udført i hvert enkelt tilfælde, kun at det var mere end 10, men 9418 målinger og 53 omregningsfaktorer giver i gennemsnit 178 målinger pr. faktor. Der er dog i gennemsnit kun foretaget 8 målinger på hvert enkelt anlæg. Standardafvigelsen inden for det enkelte anlæg er ikke anført.

Den tyske bekendtgørelse for spildevand accepterer, at COD-kravet er opfyldt, hvis $4 \cdot \text{NVOC}$ (i mg/L) ikke overskrider grænseværdien for COD. Lovgivningen bygger stadigvæk på COD, så hvis man er tæt på grænseværdien, bliver COD målt.

Tyskernes konklusioner:

- NVOC kan i de fleste tilfælde bruges til indirekte at måle COD
- NVOC er bedre end COD til måling af prøvens indhold af organisk materiale, da der er færre interferenser
- NVOC gør det mulig at måle på lavere værdier
- Verifikation med COD anbefales, hvis man er tæt på grænseværdien
- For helt at slippe for COD-målinger, skal NVOC først erstatte COD i lovgivningen
- NVOC er bedre ud fra et arbejdsmiljø- og miljøsynspunkt

2.2 Finland

I en undersøgelse fra 1994 er forholdet mellem COD og NVOC i afløbsvand fra 40 finske papirindustrier blevet målt /2/.

Resultaterne viser, at NVOC-målingen på dette tidspunkt havde en præcision på 10-30%, og at den var endnu dårligere i prøver med højt indhold af suspenderet materiale. Problemerne forklares for en stor dels vedkommende af, at spildevandsprøver på dette tidspunkt ikke blev filtreret i Finland. På grund af den dårlige præcision, blev konklusionen af undersøgelsen, at der ikke var tilstrækkelige argumenter for at skifte fra COD_{Cr} til NVOC, på trods af de miljø- og arbejdsmiljø-mæssige problemer med COD_{Cr}-analysen.

Man nåede frem til et gennemsnitligt forhold COD/NVOC på knapt 4 (3.85), men konkluderede også, at det vil være helt nødvendigt at finde frem til en individuel omregningsfaktor for hvert anlæg over et "tilstrækkeligt langt tidsrum", da variationen var rimelig stor.

Forholdet COD/NVOC på 3.85 er interessant, især da det passer godt sammen med tyskernes resultater, men det er ikke hensigtsmæssigt at sammenligne koncentrationsniveauer eller variationer i forhold i den finske papirindustri med flertallet af renselanlæggene i Danmark.

2.3 Norge

I Norge er der blevet foretaget en undersøgelse af forholdet mellem NVOC, COD_{Cr} og BOD i 1990 /3/. Undersøgelsen blev foretaget i forskellige typer afløbsvand. På dette tidspunkt brugte næsten alle norske laboratorier UV/persulfatmetoden til måling af NVOC, hvorfor resultaterne for NVOC normalt vil blive lidt lavere end forventet med højtemperaturmetoden. Alle COD/NVOC-forhold må altså forventes at blive lidt højere i den norske undersøgelse end i undersøgelser, hvor højtemperaturmetoden bruges.

Resultaterne for afløbsvand giver et gennemsnitligt COD/NVOC-forhold på 3.14 i kommunale renselanlæg på ufiltrerede prøver. Standardafvigelsen inden for det enkelte anlæg er ca. 5-10% (n=7-19). For de 4 anlæg, som bruger kemisk rensning, var gennemsnittet 2.94, og for det enkelte anlæg, som bruger biologisk rensning, var forholdet 4.11. Der synes altså at være en ret stor forskel mellem de to typer af rensning. Disse resultater er muligvis lidt lavere end forventet, da de som nævnt er blevet målt med en NVOC-metode, som giver lidt lavere værdier end højtemperaturmetoden, som de fleste bruger i dag, hvorfor forholdet kunne forventes at blive lidt højere end i f.eks. den tyske undersøgelse.

For slagterier, mejerier og skovindustri blev der kun målt på indløbsprøver. I disse var forholdet COD/NVOC 4.58 for kommunale renselanlæg (5.59 for det biologiske anlæg), 3.89 for slagteriet, 4.09 for mejeriet og 3.57 for skovindustrien.

I den norske undersøgelse findes desuden en meget god korrelation mellem NVOC og BOD, og en af konklusionerne af undersøgelsen er, at NVOC normalt vil kunne erstatte BOD i spildevandsundersøgelser.

I en senere rapport fra NIVA /4/ konkluderes det, at UV/persulfatmetoden ikke er egnet til fastlæggelse af det organiske indhold i afløbsvand, især ikke hvis der findes partikler i prøven. Det anbefales at filtrere vandet og at måle NVOC i vandfasen (altså DOC, Dissolved Organic Carbon), samt at måle indholdet af partikulært organisk kulstof ved at måle suspenderet stof på filteret. En fordel ved dette er, at det vil blive nemt for renselanlægget at beregne, hvor meget af det opløste organiske kulstof, som fjernes i rensningsprocessen, hvis samme måling udføres både på indløbsvand og på afløbsvand. Et forslag til beregning af total organisk indhold er at regne med, at det suspenderede stof indeholder 30% kul, og altså bliver $NVOC = DOC + 0.3 \cdot SS$. Denne metode bruges i Schweiz. Dog peger den norske undersøgelse på, at SS kan indeholde alt fra 20-40% kul, og usikkerheden bliver altså relativt stor med denne metode.

3 Overvejelser på baggrund af eksisterende viden

3.1 Forventet forhold

Alt peger på, at man kan forvente, et COD/NVOC-forhold på ca. 3-4 i langt de fleste typer af renseanlæg. Det meste tyder også på, at det vil være nødvendigt at fastsætte forholdet individuelt for hvert anlæg, selvom man kan forvente, at den store del af renseanlæggene i Danmark, altså dem med ringe eller kun lidt industribelastning, vil få sammenlignelige omregningsfaktorer.

3.2 Analysehyppighed

Tyskernes resultater, hvor standardafvigelsen på faktorer fra flere anlæg af samme type lå på ca. 10-25%, tyder ikke på, at variationerne fra dag til dag og fra prøve til prøve var voldsomt store. Den norske undersøgelse giver endnu lavere standardafvigelse inden for anlæggene (5-10%, og cirka den samme mellem de 5 anlæg), men man skal også huske, at prøverne fra de kommunale renseanlæg er døgnprøver, ikke stikprøver. Man burde dog kunne få en tilfredsstillende sikkerhed på den beregnede omregningsfaktor ved et begrænset antal målinger, f.eks. 10-15 stykker. For at minimere indflydelse fra analyseusikkerheden bør analyserne udføres som ægte dobbeltprøver.

3.3 Langtidsvariationer

Det er ikke muligt at sige noget konkret om langtidsvariationer ud fra eksisterende baggrundsmateriale. Alle de undersøgelser, som var tilgængelige, er blevet udført over en begrænset periode(tidsrum), cirka 1-2 uger. Materialet giver altså ikke information om variationer over f.eks. årstiderne. Det vil heller ikke rigtigt være muligt at undersøge langtidsvariationer i dette projekt. Det er naturligvis sådan at spildevandets indhold af organiske stoffer vil variere over året, på grund af for eksempel regnmængderne, men det er langt fra sikkert, at det vil påvirke COD/NVOC-forholdet på samme måde.

4 Forslag til protokol

4.1 Baggrund

Måling af COD og NVOC skal gennemføres parallelt, med henblik på at finde en omregningsfaktor, som er specifik for hvert renseanlæg. Omfanget af parallelanalyserne skal være stort nok til at sikre:

- a) at den beregnede faktor bliver temmelig sikkert bestemt rent statistisk
- b) at der findes mulighed for at beregne en usikkerhed på den beregnede faktor
- c) at eventuelle variationer i COD/NVOC-forholdet, på grund af variationer i spildevandets sammensætning fra dag til dag, indgår i beregningerne. Især for anlæg med belastning fra industrier, hvor produktionen ligger nede eller er lavere i weekenden, er dette vigtigt. Langtidsvariationer, f.eks. over de fire årstider, vil ikke blive undersøgt i dette projekt.

Det er endvidere en forudsætning, at de analyser af COD og eventuelt af NVOC, som foretages i renseanlæggene, skal udnyttes i så stor grad som muligt. Under normale omstændigheder vil COD derfor blive målt på renseanlægget, og prøver sendt til Eurofins for parallel NVOC-måling. I langt de fleste renseanlæg udtages mindst én prøve per dag til COD-måling. Tidligere erfaring har vist, at der kan være forskel mellem resultater fra COD målt ved test-kit-metoder og COD målt ved DS-metoder /5/. Forskellene har dog ikke været entydige, i det man f.eks. har fundet, at test-kit-metoderne kan give lavere resultater end DS i afløbsvand men højere i tilløbsvand. Det er heller ikke entydigt, hvilken metode der giver de rigtigste resultater ved lavt COD-indhold, idet DS-metoderne ofte ligger relativt tæt på detektionsgrænsen i afløbsvand. Da forskellene ikke har været af afgørende betydning (<10%) vurderes det indtil videre, at metoderne giver tilstrækkeligt sammenlignelige resultater. I denne undersøgelse, hvor COD bliver målt primært med test-kit-metoder, vil prøver dog også blive sendt til et akkrediteret laboratorium for analyse af COD ved DS-metode.

Hvis parameteren NVOC erstatter COD som et mål for indholdet af organisk materiale i spildevand, vil det være at fortrække, at NVOC måles med katalytisk oxidation ved høj temperatur ifølge EN 1484. I forhold til f.eks. måling af NVOC ved kemisk oxidation med persulfat, er der ved metoden med måling efter katalytisk oxidation ved høj temperatur færre problemer med at oxidere en del materiale, som ikke er let tilgængeligt (se f.eks. /4/). Der findes dog også forenklede analysemetoder (test-kit-metoder, hurtigmatoder) for NVOC, og hvis renseanlæggene skal erstatte COD med NVOC i driftskontrollen, kan man forvente, at det er forenklede analysemetoder, der vil blive brugt. Derfor er der i dette projekt også foretaget en sammenligning mellem resultater fra NVOC ved forenklede analysemetoder og NVOC ved katalytisk højtemperaturoxidation. Renseanlæggene er blevet forsynet med materiale fra Dr. Lange til NVOC-måling ved forenklet analysegang, og resultaterne er blevet rapporteret parallelt med øvrige resultater.

4.2 Foreløbig protokol

Metoder: COD måles enten efter standardmetode (DS 217 eller ISO 6060) eller, hvilket kan forventes på renseanlæggene, med en test-kit-analyse, som bruger samme princip. NVOC skal måles med katalytisk oxidation eller med persulfatmetoden ifølge EN 1484, ikke med test-kit-analyser. Hvis det enkelte renseanlæg måler NVOC med test-kit-analyse, inddrages og vurderes disse resultater, men NVOC vil under alle omstændigheder blive målt efter EN 1484.

Frekvens: Det enkelte anlæg udtager en prøve pr. dag, som analyseres for COD og desuden bliver sendt til NVOC-analyse. Afprøvningen vil vise, om det vil være nødvendigt med flere prøver for f.eks. anlæg med stor variation i afløbsvand eller med meget lave koncentrationer.

Periode: Forsøget vil køre over 3 uger og giver totalt 15-21 værdier (afhængigt af, om der udtages prøver i weekenden eller ej).

Indsamlet data: Følgende data skal samles ind:
COD-resultater fra renseanlægget (1 prøve pr. dag)
NVOC-resultater fra eksternt laboratorium (her: Eurofins) (1 prøve pr. dag)
COD-resultater fra renseanlæggets akkrediterede laboratorium (2-3 værdier)

Desuden indsamles, hvis muligt:
NVOC-resultater fra renseanlægget (test-kit-analyser)
BOD- og chlorid-data fra renseanlægget

Beregninger: Følgende beregninger udføres:

- a) For hver dag beregnes et gennemsnit af de to resultater for COD og NVOC, hvorefter der beregnes en omregningsfaktor COD/NVOC (COD er i mg/L O₂, NVOC i mg/L C)
- b) Gennemsnit og medianværdi af de 15-21 faktorer beregnes
- c) Standardafvigelse beregnes for de 15-21 faktorer (uge 1-3). Derudover beregnes inden-for-dagen-standardafvigelse for de to analyseparametre (specifikt for hvert anlæg), hvis dobbeltbestemmelse er udført
- d) Det enkelte anlægs omregningsfaktor angives som median \pm 1s

Desuden gennemføres i denne undersøgelse de samme statistiske beregninger ved brug af resultaterne, der kun stammer fra uge 1 og resultaterne der stammer fra uge 1+2, således at det er muligt at vurdere, om den relativt lange periode på 3 uger giver en sikrere fastlæggelse af omregningsfaktoren end en kortere periode vil gøre.

COD-resultaterne fra det akkrediterede laboratorium bruges til vurdering af, om renseanlæggets resultater ligger på det rigtige niveau. Eventuelle BOD- og chloridresultater kan bruges til at forklare uventede COD/NVOC-forhold.

5 Oplæg til test af protokol

Resultaterne fra testen skal kunne give svar på:

- hvor lang periode (= mange målinger) der er nødvendige til fastlæggelse af en faktor, med rimelig sikkerhed
- hvor stor usikkerheden i faktoren bliver for de enkelte anlæg
- om vi kan forvente variationer i forhold inden for samme anlæg mellem dagene. Desuden vil resultaterne fra test-kit-analyse for NVOC blive vurderet.

5.1 Fremgangsmåde:

- a) Eurofins A/S forsyner deltagende renseanlæg med instruks, rensede prøvetagningsflasker og syre til konservering af NVOC, samt kasser til prøvemandelse. Desuden sendes et skema, hvor prøvetagning og målte COD- og NVOC-værdier vil blive dokumenteret. Dr. Lange vil forsyne anlæggene med rør til test-kit-analyse for NVOC
- b) I forbindelse med den daglige prøvetagning bliver en NVOC-prøve udtaget parallelt med COD-prøven (helst samme prøve som opdeles i to flasker)
- c) COD-prøven bliver analyseret som ægte dobbeltprøve på renseanlægget. I afprøvningen vil anlæggene blive bedt om at køre NVOC med test-kit-metode. Resultaterne anføres i skemaet
- d) Én COD-prøve sendes eventuelt til det akkrediterede laboratorium, som anlægget normalt bruger (med normal frekvens, ca. én gang pr. uge)
- e) NVOC-prøverne konserveres og sendes efter ca. én uge til Eurofins A/S (altså totalt tre forsendelser fra hvert enkelt anlæg)
- f) Eurofins A/S måler NVOC ved katalytisk oxidation
- g) Eurofins A/S modtager COD- og NVOC-data fra anlæggene, inklusive COD målt af det akkrediterede laboratorium, udfører beregninger og vurderer resultaterne

6 Valg af renseanlæg

Et antal renseanlæg blev kontaktet og spurgt, om de ville deltage i forsøget. For at få resultaterne så dækkende som muligt, blev anlæg med forskellige typer af afløbsvand (saltholdigt, industrispildevand, husholdningsspildevand, organisk belastning m.v.) og af varierende størrelse kontaktet. Herudover ville det være en fordel at finde renseanlæg, som bruger samme akkrediterede laboratorium, således at der ikke vil opstå diskussioner vedrørende sammenligneligheden af de eksterne COD-målinger. Følgende renseanlæg/industrier accepterede at deltage i forsøget (disse anlæg blev også accepteret af Miljøstyrelsen, som dækkende for forskellige spildevandstyper):

Anlæg	Kontaktperson	Type af anlæg	Bruger som akkrediteret lab
Næstved Centralrenseanlæg	Rebecca Jensen	Overvejende husholdningsspildevand	Rovesta Miljø I/S, Nykøbing F.
Køge-Egnens Renseanlæg	Britt Hindborg	Saltholdigt spildevand, industribelastet	Rovesta Miljø I/S, Nykøbing F.
Bjergmarken Renseanlæg, Roskilde	Lotte Larsen	Overvejende husholdningsspildevand	Rovesta Miljø I/S, Nykøbing F.
Fakse Renseanlæg	Jonna Riis	Industribelastet, lidt mindre anlæg	Rovesta Miljø I/S, Nykøbing F.
Slagelse Renseanlæg	Astrid Møller	Husholdningsspildevand, lidt mindre anlæg	Rovesta Miljø I/S, Nykøbing F.

Et informationsnotat blev sendt ud til 4 af anlæggene den 12. august 2003 (på grund af ferie fik Næstved tilsvarende information i starten af september). Notat, samt følgebrev til notatet, findes i Bilag 1.

7 Resultater af test af protokol

På grund af problemer med NVOC-udstyret på Eurofins blev testen af protokollen udsat til oktober-november 2003. De første prøver blev dermed udtaget i medio oktober (uge 43), og de sidste prøver blev udtaget i uge 48.

Alle indkomne resultater fra renseanlæggene (COD og NVOC), resultater af NVOC-målingerne udført på Eurofins samt COD-resultater fra renseanlæggenes akkrediterede laboratorium (Rovesta Miljø, Nykøbing F), sammen med resultater af de udførte beregninger, findes i Bilag 2, og anlæggenes svar på spørgeskemaet findes i Bilag 3. De beregnede resultater kommenteres punkt for punkt:

7.1 Faktorer og usikkerhed på disse

Omregningsfaktorerne for de 5 anlæg, samt usikkerheden på denne som 1 gange standardafvigelsen, er anført i følgende tabel. Omregningsfaktoren er her, ligesom i alle sammenligninger nedenfor, beregnet som **medianværdien** af de omregningsfaktorer, der er blevet beregnet for hver dag ved brug af **renseanlæggets COD-data** samt **Eurofins NVOC** målinger. Enheden for COD er mg/L O₂ og for NVOC mg/L C. Alle tilgængelige data, det vil sige data fra alle tre uger eksperimentet blev gennemført, er brugt.

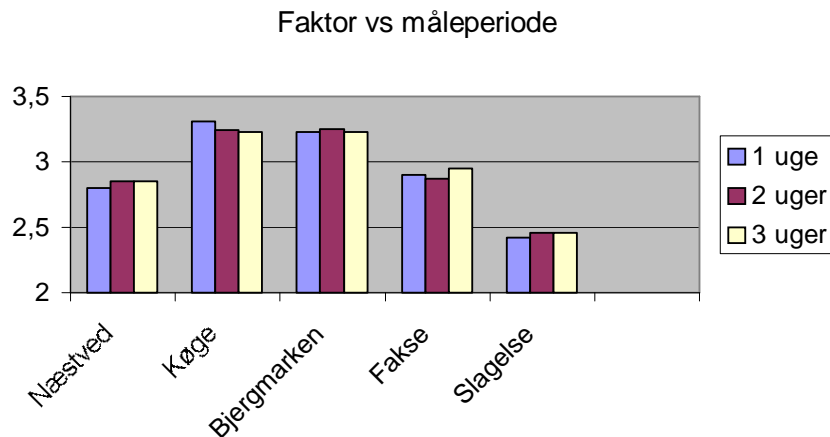
Anlæg	Type af anlæg	Faktor COD/NVOC
Næstved Centralrenseanlæg	Overvejende husholdningsspildevand	2,85 ± 0,16
Køge-Egnens Renseanlæg	Saltholdigt spildevand, industribelastet	3,23 ± 0,50
Bjergmarken Renseanlæg, Roskilde	Overvejende husholdningsspildevand	3,23 ± 0,33
Fakse Renseanlæg	Industribelastet, lidt mindre anlæg	2,95 ± 0,31
Slagelse Renseanlæg	Husholdningsspildevand, lidt mindre anlæg	2,46 ± 0,18
<i>Gennemsnit</i>		<i>2,94 ± 0,29</i>

Tre af anlæggene, Næstved, Køge-Egnen og Fakse, udtager døgnprøver, de to øvrige stikprøver. Køge-Egnens usikkerhed på faktoren er forhøjet på grund af en ekstrem værdi i den tredje uge. Hvis denne værdi fjernes, bliver faktoren $3,22 \pm 0,25$, altså en betydeligt lavere usikkerhed. Den gennemsnitlige faktor bliver så $2,94 \pm 0,25$. En variansanalyse af de beregnede faktorer (ANOVA, single factor) viser, at resultaterne ikke kan anses for at være ens (95% konfidensniveau). Dette betyder, at der er statistisk signifikant forskel på omregningsfaktoren fra anlæg til anlæg.

Der findes ikke nogen åbenbar tilknytning mellem typer af anlæg og faktor, således at f.eks. anlæggene med industribelastet spildevand får en lavere eller højere faktor end dem med overvejende husholdningsspildevand. Køge-Egnens Renseanlæg er det eneste med saltholdigt spildevand af betydning (normalt 200-300 mg/L), men det er ikke nok til at påvirke COD-metoden, da den skal kunne klare indhold på op til ca. 2000 mg/L. Faktorerne varierer heller ikke særlig meget mellem de forskellige anlæg (forskellen mellem højeste og laveste faktor er 0,77).

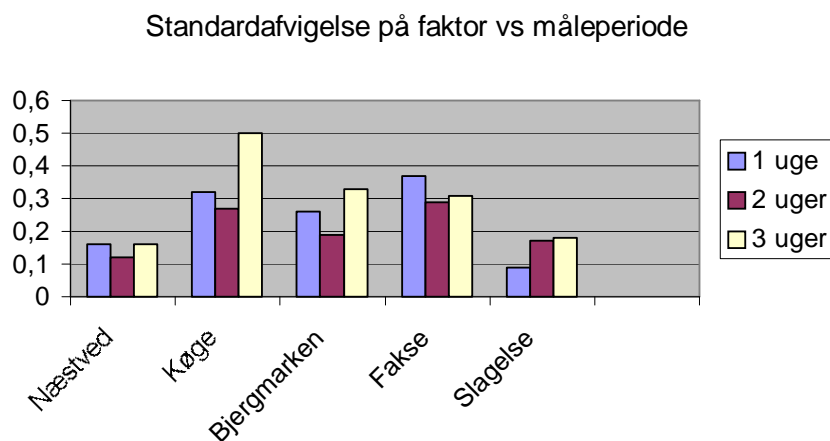
7.2 Måleperiodens længde

Måleperiodens længde (vi vælger her mellem 1, 2 eller 3 uger, det vil sige mellem data fra cirka 5, 10 eller 15 dage) kan have indflydelse på såvel den resulterende faktor som på usikkerheden (standardafvigelsen) på faktoren. Hvis variationen i faktor fra dag til dag inden for et anlæg er betydelig, kan man forvente, at en længere periode giver lavere usikkerhed, samt at faktoren vil svinge. Hvis vi først sammenligner den beregnede **faktor** for de 5 anlæg med måleperiodens længde, får vi følgende resultater:



Figuren viser tydeligt, at der ikke sker ret meget med faktoren, hvis man bruger data fra alle 3 uger i forhold til, om man kun bruger resultater fra den første uge. Den største forskel mellem faktor efter 1 uge i forhold til efter 3 uger finder vi for Køge, men forskellen er ikke større end 2,4 %. For Bjergmarken er den kun 0,6%. En måleperiode på 3 uger synes altså ikke at give væsentligt mere information vedrørende faktorens størrelse end en kortere måleperiode.

Hvis vi sammenligner den beregnede **standardafvigelse på faktoren**, altså usikkerheden, med måleperiodens længde får vi følgende billede:

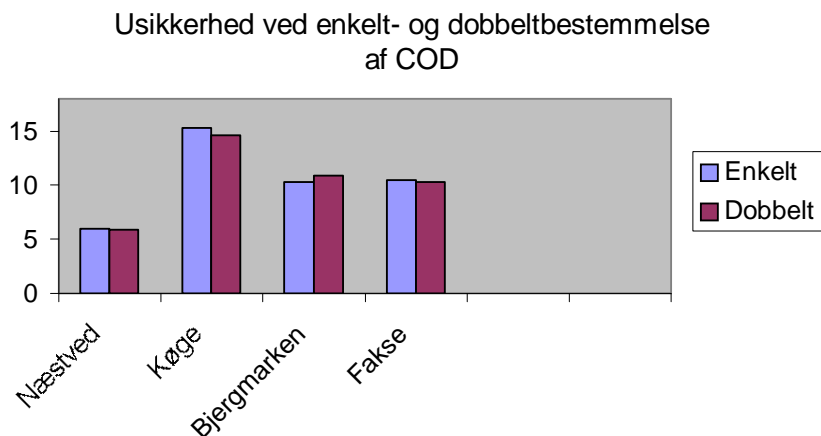


Her svinger resultaterne betydeligt mere op og ned, mest afhængigt af det faktum, at en standardafvigelse for relativt få værdier er mere følsom over for lidt afvigende data end en median er for samme antal data. Det skal også påpeges, at den høje standardafvigelse for Køge

efter 3 uger skyldes et eneste afvigende resultat. Udelukkes det resultat bliver standardafvigelsen 0,25 efter 3 uger, altså lidt lavere end efter 2. Det er dog ud fra disse resultater umuligt at påstå, at en måleperiode over 3 uger vil give bedre resultater, det vil sige lavere standardafvigelse på faktoren, end det er tilfældet for en kortere måleperiode på kun én uge. For 3 anlæg af 5 er usikkerheden faktisk højere ved brug af 3 ugers data, selvom Køges usikkerhed kan forklares med den ekstreme værdi.

7.3 Enkelt- eller dobbeltbestemmelse af COD?

Fire af anlæggene har brugt dobbeltbestemmelse af COD i forsøget, mens Slagelse Renseanlæg kun har brugt enkeltbestemmelse. Med henblik på at se, om dobbeltbestemmelse vil give lavere usikkerhed i den beregnede faktor, er den totale usikkerhed på faktoren for de fire anlæg, som brugte dobbeltbestemmelse, beregnet, også ved kun at bruge det første af de to COD-resultater. Resultaterne af denne beregning ses i nedenstående diagram.

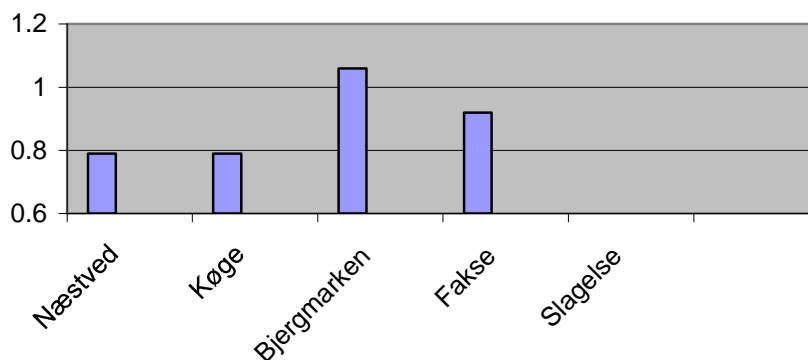


Resultaterne viser, at usikkerheden på faktorerne kun ændres ubetydeligt ved brug af dobbeltbestemmelse, og at det altså vil være nok med enkeltbestemmelser, hvis samme, forenkede analysemetode bruges, som den der er blevet brugt i denne undersøgelse.

7.4 COD på anlæggene i forhold til DS

Da COD blev målt både på anlæggene med test-kit-metoder, og (i få prøver) efter DS-metoden af et akkrediteret laboratorium, nemlig Rovesta Miljø, er resultaterne fra disse to metoder blevet sammenlignet. Det skal umiddelbart siges, at datamaterialet er alt for lille til en rigtig sammenligning, men der er en klar tendens til, at renseanlæggenes resultater for COD_{Cr} bliver lavere end resultaterne målt med Dansk Standard. Figuren viser medianen af forholdet $COD_{Drensanlæg}/COD_{Rovesta}$ for de enkelte anlæg.

CODrenseanlæg / CODrovesta

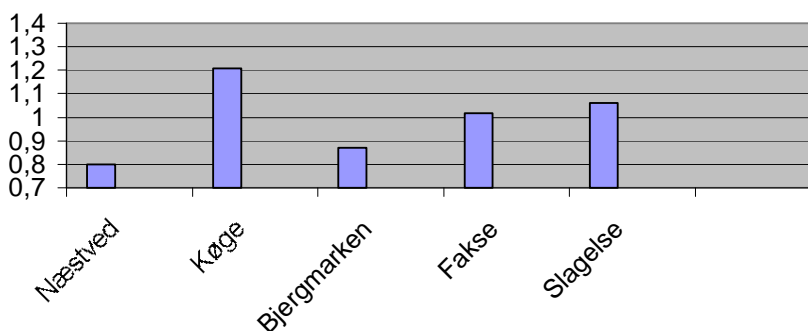


Tidligere metodesammenligninger har også påvist, at test-kit-metoderne har en tendens til at give lavere værdier end DS 217 i afløbsvand med lignende koncentrationsniveauer /5/. Dog var usikkerheden på målingerne betydeligt lavere for test-kit-metoderne, da de er bedre tilpasset de relativt lave COD-værdier i afløbsvandet. Det anbefales derfor i /5/, at laboratorier, som bruger DS 217 i afløbsvand, bruger den modifikation, som bruges i ferskvand. Ved høje koncentrationer, i tilløbsvand, blev såvel resultaterne som usikkerheden for test-kit-metoderne til gengæld højere end ved brug af DS 217.

7.5 NVOC-målinger udført af anlæggene

Niveauet på de resultater for NVOC, som er rapporteret fra anlæggene, og som altså er målt ved Dr. Langes forenklede analysemetode, er blevet sammenlignet med niveauet hos resultaterne fra Eurofins, målt ved katalytisk højtemperaturoxidation (DS-EN 1484). Resultaterne fra denne sammenligning findes i nedenstående figuren (resultat = 1 betyder altså, at metoderne giver samme resultat i gennemsnit).

TOCrenseanlæg / TOCeurofins



Resultaterne viser, at sammenligneligheden varierer stærkt fra anlæg til anlæg. Det hænger muligvis sammen med, at de to metoder, som ikke bruger samme analyseprincip, er følsomme over for forskellige forstyrrelser (matriceeffekter), og at de kan have problemer med visse grupper af organiske stoffer, dog normalt ikke med samme grupper. Det skal bemærkes, at kontrolresultaterne for renseanlæggets eget NVOC hos Næstved lå i den lave ende eller var alt for lave, og at det lave forhold derfor er forventet.

Ironisk nok klagede Fakse Renseanlæg, som fik resultater meget lig dem med DS-metoden, over manglende præcision i NVOC-målingen. Man fik også kontaktet Dr. Lange under forsøget for at prøve at finde ud af, hvad der kunne gøres for at forbedre præcisionen, og uden at den blev bedre. Det er klart, at standardafvigelsen **inden for prøven** for Fakses NVOC-målinger lå på 13%, hvilket er næsten det samme som Eurofins standardafvigelse **mellem dage** med katalytisk højtemperaturoxidation. Det kan muligvis være en effekt af manglende rutine, da ingen af renseanlæggene normalt udfører NVOC-analyser i den daglige kontrol. Dog er de forenklede analysemetoder normalt lette at anvende, og det kan betyde, at metoden ikke er optimeret eller har problemer med noget af indholdet i afløbsvandet.

8 Konklusioner og anbefalinger

8.1 Resultater

Resultaterne viser, at det vil være muligt at fastlægge en omregningsfaktor mellem COD_{Cr} og NVOC for kommunale renseanlæg, med en relativt begrænset indsats i tid og antal af målinger. Faktorens størrelse, for de fem anlæg der deltog i denne undersøgelse, varierede mellem 2,46 og 3,23, med et gennemsnit på 2,94 og en median på 2,95. Usikkerheden på den beregnede faktor, målt som 1 gange standardafvigelsen på resultaterne fra hver dag over en periode på ca. 3 uger, altså ca. 15 resultater fra hvert anlæg, varierede mellem ca. 6-10% inden for de fem anlæg efter fjernelse af en ekstrem værdi (6-15% med den ekstreme værdi indregnet).

Det skal bemærkes, at disse forhold er beregnet ved brug af test-kit-COD, ikke ved brug af analyse ifølge Dansk Standard. Da tidligere undersøgelser har vist, at test-kit-COD kan give lidt lavere resultater end COD ifølge Dansk Standard ved disse koncentrationsniveauer, er det mulig at forholdet vil blive lidt højere (et gæt, med resultaterne fra tidligere undersøgelser i baghovedet, er 5-10%), hvis analyserne blev lavet ifølge Dansk Standard. Formålet med denne undersøgelse er at afprøve en protokol til fastlæggelse af COD/NVOC-forholdet, derfor er den absolutte størrelse af forholdene ikke det mest væsentlige her. Hvis der imidlertid er tale om at bruge forholdene til at opdatere lovgivningen fra COD til NVOC, skal COD måles ifølge den metode, som lovgivningen forskriver i dag, nemlig Dansk Standard.

Det kan også konkluderes, ligesom i tidligere undersøgelser, at variationen i faktor **mellem** anlæggene er større end usikkerheden i faktor **inden for** det enkelte anlæg, det vil sige, der skal fastlægges en faktor individuelt for hvert anlæg.

Det er nødvendigt at være meget, meget forsigtig med at udelukke enkelte faktorer eller analyseresultater, som ikke ser ud til at passe i mønsteret, da vi ikke ved, om det faktisk er en naturlig variation i omregningsfaktor på grund af variation i kvalitet/sammensætning af afløbet. Det anbefales derfor ikke at bruge statistiske modeller til udelukkelse af data. Medianværdien vil alligevel ikke påvirkes særlig meget af et eller et par usædvanlige værdier. Det mest hensigtsmæssige er først at undersøge, om der findes nogen faglig grund til den afvigende værdi (variation i afløbskvalitet, fejl i prøvetagning, prøveopbevaring eller analyse) samt, hvis muligt, at omanalysere prøven. Hvis man ikke finder noget, må den ekstreme værdi beholdes.

Resultaterne er sammenlignelige med de tidligere undersøgelser i Tyskland og Norge. Vi sammenligner ikke med de finske resultater her, da de blev beregnet ved brug af resultater fra afløb fra papirindustrier, og derfor er atypiske for den slags anlæg, som er blevet undersøgt i dette forsøg. Tyskernes faktor for små, kommunale, renseanlæg (og nogle andre anlæg) var ca. 3,2, og i den norske undersøgelse blev gennemsnittet 3,1 for kommunale renseanlæg. Usikkerheden på den beregnede faktor er den samme i dette forsøg som i den norske undersøgelse, og muligvis lidt lavere end i Tyskland.

Beregningerne viser endvidere, at en forsøgsperiode på 3 uger ikke giver anderledes eller "bedre" resultater end en kortere periode vil gøre. Usikkerheden på resultaterne går f.eks. ikke entydigt ned, hvis man sammenligner beregninger efter den første uge med beregninger efter alle tre uger. Det betyder, at selvom koncentrationen af organisk stof kan variere fra dag til dag, vil omregningsfaktoren mellem COD og NVOC ikke påvirkes betydeligt. Konklusionen bliver dog, at en forsøgsperiode på 2 uger (10 dage) anbefales, da der med en kortere periode vil være risiko for, at et eller to afvigende eller udelukkede resultater vil gøre det vanskeligt at nå en acceptabel statistisk sikkerhed i beregningerne (for beregning af medianer og standardafvigelser er 6 værdier normalt et minimumskrav).

Heller ikke dobbeltbestemmelse af COD vil give en lavere usikkerhed på faktoren ved brug af de forenkede analysemetoder, som er brugt i forsøget. Variation i resultater på grund af naturlige

variationer i vandet samt usikkerheder, der stammer fra prøveudtagelse og opbevaring, er altså betydeligt større end analyseusikkerheden. Det vil derfor være nok med enkeltbestemmelse, selvom anlægget selv kan vælge at bruge dobbeltbestemmelse, da det vil mindske risikoen for, at omanalyse vil blive nødvendig.

De to anlæg, som udtager døgnprøver, når en lavere usikkerhed på den beregnede faktor end to af de tre øvrige. Det kan altså ikke konkluderes fra datamaterialet, muligvis antydes, at døgnprøver generelt er bedre. Dog anbefales alligevel brug af døgnprøver, når mulighed findes, på grund af den lavere risiko for at udtage ekstreme prøver, som det normalt medfører.

For beregning af den endelige omregningsfaktor fra de ca. 10 faktorer, som bliver udregnet for de forskellige dage, anbefales det at bruge medianværdien. En sammenligning mellem variationen i faktoren fra de tre måleperioder i forsøget (uge 1, uge 1-2 og uge 1-3) for hvert anlæg viser, at standardafvigelsen oftest, dog ikke altid, bliver lavere ved brug af medianværdier. Dette er helt ventet, da brug af medianværdier hæmmer effekten af ekstreme værdier.

8.2 Protokol

Den anbefalede protokol til en undersøgelse til fastlæggelse af en omregningsfaktor mellem COD og NVOC i kommunale renseanlæg findes i Bilag 4. Protokollen er muligvis også gyldig for industriudledninger, men det vil være nødvendigt at undersøge f.eks. faktorens variation fra dag til dag, og dermed også valg af total forsøgsperiode, før undersøgelser af den slags går i gang. Det skal understreges endnu én gang, at til omregning af udlederkrav fra COD til NVOC skal bruges COD-analyse ifølge Dansk Standard, da lovgivningen bygger på denne metode.

En ting, som mangler i denne undersøgelse, er variation over lang tid. At koncentrationen af organiske stoffer kan variere inden for et anlæg på grund af f.eks. nedbørsmængde, er åbenbart, men faktoren COD/NVOC burde ikke påvirkes af denne fortyndingsfaktor. Der kan dog findes andre forhold, som gør, at sammensætningen af de organiske stoffer og dermed måske omregningsfaktoren, varierer i løbet af året. Selvom man normalt ikke bør forvente en særlig stor variation gennem året, ville det derfor være hensigtsmæssigt at undersøge dette på nogle få, udvalgte anlæg gennem et års tid.

8.3 Anvendelse af omregningsfaktorer med nuværende lovgivning

Da den danske lovgivning, i hvert fald indtil videre, bygger på COD_{Cr} , kan målinger af NVOC kun benyttes til at se, om grænseværdien for COD bliver overholdt. Det skal understreges, at måling af NVOC og omregning til COD kun kan anvendes som metode, såfremt de nødvendige ændringer i udledningstilladelsen er gennemført.

Ved måling af NVOC kan man vælge mellem at fastsætte en omregningsfaktor for hvert anlæg eller at bruge en generel omregningsfaktor for alle anlæg af lignende type. Da vi ud fra resultaterne har set, at omregningsfaktorerne er signifikant forskellige for renseanlæggene i denne undersøgelse, selv om anlæggene er forholdsvis ens, og at det er relativt nemt at fastlægge en individuel faktor, anbefales at bruge en individuel omregningsfaktor fra NVOC til COD for hvert anlæg. Hvis de beregnede resultater ligger meget tæt på grænseværdien, bliver det indtil videre nødvendigt at måle COD for endeligt at afgøre, om grænsen overholdes eller ikke. Det anbefales, at "meget tæt på grænseværdien" defineres, f.eks. som indenfor $\pm 20\%$, hvilket betyder indenfor ± 2 standardafvigelser for alle de her undersøgte anlæg.

8.4 Ændring af COD til NVOC i kommende lovgivning

Hvis lovgivningen senere skal ændres til at bygge på grænseværdier for NVOC, bliver det lidt vanskeligere, man kan jo ikke bruge forskellige NVOC-værdier for de individuelle anlæg. Det vil

altså være nødvendigt at finde én eneste faktor for omregning af nuværende grænser for COD til nye grænser for NVOC.

Det anbefales at træffe endelig afgørelse om størrelsen af en NVOC-baseret kravværdi indtil en række anlæg har fastlagt individuelle omregningsfaktorer, som beskrevet i protokollen, således at datamaterialet til fastlæggelse af en omregningsfaktor bliver så stort som muligt. Under alle omstændigheder vil en ændring af lovgivning til NVOC betyde et brud i tidsserie for de enkelte anlæg, da lovgivningen nødvendigvis må baseres på en universel omregningsfaktor og anlæggene i praksis har forskellige omregningsfaktorer.

Et foreløbigt bud på en universel omregningsfaktor, hvis man vil være på den sikre side, kunne være en faktor, som er lidt højere end den, som vi finder, f.eks. 4, således at grænseværdierne for NVOC bliver 4 gange lavere end de COD-værdier, der bruges i dag. Denne fremgangsmåde er brugt i Tyskland, hvor COD desuden vil blive målt, hvis man er tæt på grænseværdien. Man skal dog lægge mærke til, at dette i praksis vil betyde, at grænseværdierne bliver lavere end i dag for det store flertal af anlæggene. Det kan derfor være mere hensigtsmæssigt at bruge en medianværdi af de faktorer, som man finder, altså for eksempel en faktor 3, til at fastlægge grænseværdier baseret på NVOC, selvom det vil betyde en højere grænse for en del anlæg.

9 Referencer

1. G. Braun, H.-D. Stock og K. Furtmann. Verbesserung der Einleiterüberwachung durch die Einführung der Messgrößen TOC, TN_b und P_{ges}-ICP. Rapport 99-090 fra Umweltbundesamt, Berlin,
- 2.1. Mäkinen, E. Nordquist E. Karhu og K. Silvo. TOC- ja COD_{Cr}- määristys massa- ja paperiteollisuuden jätevesistä. Rapport 642 fra SYKE, Helsinki
3. H. Hovind. Bestemmelse af organisk stoff i avløpsvann. Rapport O-89023, NIVA, Oslo
4. H. Hovind. Bestemmelse af organisk stoff ved drifts- og utslippskontroll. Rapport O-90218, NIVA, Oslo.
5. Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: NYT nr. 2002-2.

Bilag 1: Brev og notat til deltagende renseanlæg

Til laboratorierne

TOC (NVOC) som erstatning for COD_{Cr} i afløbskontrol

Tak for at I er interesseret i at deltage i dette eksperiment, som skal give information vedrørende evt. erstatning af COD_{Cr} med NVOC i monitorering af mængden organisk stof i afløbsvand fra kommunale renseanlæg, industrier m.v. Målet med eksperimentet er at finde ud af, hvor nemt det vil være at finde en omregningsfaktor mellem COD og NVOC, specifik for det enkelte anlæg. Prøvetagning og måling vil ske over en periode, således at ugentlige variationer og måleusikkerhed vil inddrages i vurdering af usikkerheden af den beregnede omregningsfaktor.

Renseanlægget bedes selv analysere for COD_{Cr}, og evt. for NVOC ved brug af test-kit rør fra Dr. Lange, samt at sende COD-prøver til dets akkrediterede laboratorium og NVOC-prøver til Eurofins A/S.

Planlægning, databehandling, måling af NVOC og rapportering betales af Miljøstyrelsen som en del af Eurofins' referencelaboratorievirksomhed.

Vedlagt findes:

- Notat og instruks for eksperimentets gennemførelse
- Resultatskema
- Spørgeskema

Startdato for prøvetagning bedes kommunikeret med Eurofins A/S. Vi står naturligvis til rådighed og svarer gerne på evt. spørgsmål i forbindelse med afviklingen af projektet.

Med venlig hilsen

Mikael Krysell

Ulla Lund

Notat og instruks til deltagende anlæg

I en periode på 3 uger, bedes renseanlægget dokumentere resultater for COD_{Cr} og evt. NVOC (NVOC) i afløbskontrollen, og parallelt sende prøver for NVOC-bestemmelse til Eurofins A/S. Vi vil være interesseret i såvel renseanlæggets egne COD- og NVOC-resultater, som de COD-resultater som fås ved evt. forsendelse af prøver til et akkrediteret laboratorium. NVOC-prøverne som skal sendes til Eurofins bedes udtaget i de af Eurofins udsendte glasflasker. Prøverne opbevares i køleskab og sendes til Eurofins i 3 omgange.

Fremgangsmåde:

1. I forbindelse med at en afløbsprøve til COD-bestemmelse udtages, udtages én ekstra prøvemængde til NVOC. Denne prøvetagning forventes at ske ca. én gang pr. dag i perioden, totalt 15-20 prøver.
2. For at sikre sammenlignelighed, er det vigtigt, at renseanlægget bestræber sig på at udtage én samlet prøve, som så deles op i forskellige delprøver.
3. NVOC-flasken som skal sendes til Eurofins fyldes op til halsen. Flasken opbevares i køleskab indtil videre transport. Bemærk at flaskerne indeholder en lille mængde syre til konservering af prøven. Flasken skal derfor ikke skylles, kun fyldes med prøve.
4. COD_{Cr} prøve sendes evt. til det akkrediterede laboratorium anlægget bruger efter renseanlæggets sædvanlige rutiner.
5. Anlægget måler COD_{Cr} og evt. NVOC, gerne ved brug af test-kit analyser.
6. Det medfølgende prøvetagnings- og resultatskema udfyldes med anlæggets egne resultater.
7. Efter ca. 1 uge (henholdsvis 2 og 3 uger) sendes en omgang NVOC prøver, sammen med en kopi af prøvetagningskemaet, til Eurofins A/S i den medfølgende kasse.

Send ikke prøverne om fredagen, således at de kan blive i posten over weekenden!

8. Når renseanlægget får COD-resultater fra dets akkrediterede laboratorium, bedes disse sendt til Eurofins.
9. I kolonnen til kommentarer bedes anført, hvis der har været usædvanlige driftsforhold på renseanlægget, eller om den interne kontrol ikke giver det forventede resultat for analysen.
10. Eurofins behandler resultaterne statistisk og laver en rapport med konklusioner, som naturligvis sendes til alle deltagere.

Spørgeskema i forbindelse med prøvetagning og analyse:

Anlæg: _____

Er COD- og NVOC-prøven én samlet prøve, som er opdelt, eller er separate prøver udtaget?	
Ligger COD og evt. NVOC på ca. forventet niveau i perioden? Kommentar?	
Hvilken metode bruger renseanlægget til COD?	
Hvilken metode bruger renseanlægget til NVOC?	
Er resultaterne fra internkontrollen inden for grænserne i perioden?	
Er der særlige forhold, som gør at den organiske belastning plejer at variere i løbet af ugen (f.eks. opstart om mandagen eller lignende)	

22

Navn: _____

Dato: _____

Bilag 2: Data og beregninger

COD som erstatning for TOC

Resultater fra Næstved Centralrenseanlæg

Prøvemærkning	Dato prøvetagning	Renseanlæggets COD resultat		Renseanlæggets TOC resultat		Rovesta COD	Eurofins TOC	CODrens/ TOCrens	CODrens/ TOCEuro
28-29/10-03 uge 1	29-10-2003	30.1	31.2	8.28	8.29		10.1	3.70	3.03
29-30/10-03	30-10-2003	30.7	30.9	9	10		11.4	3.24	2.70
30-31/10-03	31-10-2003	30.8	30.5	9.13	9.45		10.9	3.30	2.81
1-2/11-03	02-11-2003	34.2	34.5	10.2	9.03		13.4	3.57	2.56
2-3/11-03	03-11-2003	35.2	34.2	9.48	9.89		11.5	3.58	3.02
4-5/11-03 uge 2	05-11-2003	27.9	28.4	8.26	7.99		9.36	3.46	3.01
5-6/11-03	06-11-2003	27.8	27.5	7.73	7.16		9.53	3.71	2.90
6-7/11-03	07-11-2003	28.5	28.4	8.79	9.26		10	3.15	2.85
7-8/11-03	08-11-2003	29.4	29.4	9.02	8.74	32	10.2	3.31	2.88
9-10/11-03	10-11-2003	30.9	31.9	8.93	8.93		11.3	3.52	2.78
10-11/11-03	11-11-2003	30.6	30.9	7.16	6.42		11.1	4.53	2.77
17-18/11-03 uge 3	18-11-2003	30.2	29.6	7.47	7.5		10.6	3.99	2.82
18-19/11-03	19-11-2003	33.6	32	8.39	8.67		11	3.85	2.98
19-20/11-03	20-11-2003	30.4	31.5	7.58	7.46		9.43	4.12	3.28
20-21/11-03	21-11-2003	20.6	20.2	6.41	6.74	31	7.78	3.10	2.62
23-24/11-03	24-11-2003	23.3	23.6	5.86	6.58		7.91	3.77	2.96
24-25/11-03	25-11-2003	22.3	22.1	5.56	4.49		7.93	4.42	2.80
Gennemsnit:							uge 1	3.48	2.83
							uge 1-2	3.55	2.85
							uge 1-3	3.67	2.87
Faktor (median):							uge 1	3.57	2.81
							uge 1-2	3.52	2.85
							uge 1-3	3.58	2.85
Std afvig absolut:							uge 1	0.20	0.20
							uge 1-2	0.37	0.14
							uge 1-3	0.42	0.17
Std afvig i %							uge 1	5.5	7.2
							uge 1-2	10.6	5.1
							uge 1-3	11.6	6.0
Stdafvigelse af de tre Gennemsnit								0.094	0.022
Stdafvigelse af de tre Medianer								0.036	0.019

COD som erstatning for TOC

Resultater fra Køge

Prøvemærkning	Dato prøvetagning	Renseanlæggets COD resultat	Renseanlæggets TOC resultat	Rovesta COD	Eurofins TOC	CODrens/ TOCrens	CODrens/ TOCrens/ OCEuro	
28-29/10-03 uge 1	29-10-2003	29,6	30,1		11,3		2,64	
29-30/10-03	30-10-2003	42	42,3	9,46	13,1	14,5	3,74	
30-31/10-03	31-10-2003	46,5	44,2	17,3	10	13,7	3,32	
2-3/11-03	03-11-2003	43,1	43,3	21,7	15,9	12,4	2,30	
3-4/11-03	04-11-2003	41,6	41,2	17,8	17,1	12	2,37	
4-5/11-03	05-11-2003	37	36,8	14	14	49 12,1	2,64	
5-6/11-03	06-11-2003	41,2	43,9	17,1	9,55	12,6	3,19	
9-10/11-03 uge 2	10-11-2003	44,7	46,5	13,2	9,2	12,5	4,07	
10-11/11-03	11-11-2003	39,1	41,2	15,6		12,4	2,57	
11-12/11-03	12-11-2003	40,8	40,6	12,6	16,2	13	2,83	
12-13/11-03	13-11-2003	43,6	42,8	18,1	14	13,4	2,69	
13-14/11-03	14-11-2003	43,4	45,8	14,5	18,5	13,5	2,70	
16-17/11-03	17-11-2003	38,5	39,4	15,8	16,9	13	2,38	
17-18/11-02 uge 3	18-11-2003	37,4	39,3	17,4	17,7	12,8	2,19	
18-19/11-03	19-11-2003	42,8	44,2	15,8	15,9	13,1	2,74	
19-20/11-03	20-11-2003	40,9	41,3	16,4	14	49 13,8	2,70	
20-21/11-03	21-11-2003	58,1	62,3	15,2		12	3,96	
23-24/11-03	24-11-2003	32,9	33,8	15,5	13,3	10,8	2,32	
Gennemsnit:						uge 1	2,93	3,17
Chlorid normalt 200-310 mg/L						uge 1-2	2,90	3,21
						uge 1-3	2,87	3,29
						Faktor (median):		uge 1
		uge 1-2	2,70	3,24				
		uge 1-3	2,70	3,23				
Std afvig absolut:						uge 1	0,58	0,32
						uge 1-2	0,56	0,27
						uge 1-3	0,59	0,49
Std afvig i %						uge 1	19,8	9,6
						uge 1-2	20,9	8,3
						uge 1-3	21,7	15,3
Stdafvigelse af de tre Gennemsnit							0,030	0,057
Stdafvigelse af de tre Medianer							0,124	0,044

COD som erstatning for TOC

Resultater fra Bjergmarken

Prøvemærkning	Dato prøvetagning	Renseanlæggets COD resultat	Renseanlæggets TOC resultat	Rovesta COD	Eurofins TOC	CODrens/ TOCrens	CODrens/T OCEuro	
1 uge 1	02-11-2003	31,7	31,4			9,39	3,36	
2	03-11-2003	34,1	36,1			4,07	3,56	
3	04-11-2003	27,4	27			2,18	3,14	
4	05-11-2003	27	26,6			3,02	3,23	
5	06-11-2003	28,3	27,9			3,40	2,86	
6 uge 2	09-11-2003	30,7	30,3			3,91	3,12	
7	10-11-2003	31,7	32,7			2,21	3,23	
8	11-11-2003	34,3	35,3			3,45	3,31	
9	11-13-2003	34,1	33,4			2,23	3,38	
10	15-11-2003	31,1	30,4			4,02	3,27	
11 uge 3	16-11-2003	30,7	30,2			9,73	3,13	
12	17-11-2003	29,2	29,3			2,33	3,15	
13	18-11-2003	30,7	32,9			3,15	2,26	
14	19-11-2003	34,2	32,9			4,18	3,57	
15	23-11-2003	25,6	24,8			1,77	3,64	
Gennemsnit:						uge 1	3,36	3,23
						uge 1-2	3,26	3,24
						uge 1-3	3,15	3,21
Faktor (median):						uge 1	3,40	3,23
						uge 1-2	3,42	3,25
						uge 1-3	3,27	3,23
Std afvig absolut:						uge 1	0,81	0,26
						uge 1-2	0,81	0,19
						uge 1-3	0,86	0,33
Std afvig i %						uge 1	23,9	8,0
						uge 1-2	23,6	5,7
						uge 1-3	26,3	10,3
Stdafvigelse af de tre Gennemsnit							0,107	0,016
Stdafvigelse af de tre Medianer							0,080	0,012

COD som erstatning for TOC

Resultater fra Fakse

Prøvemærkning	Dato prøvetagning	Renseanlæggets COD resultat	Renseanlæggets TOC resultat	Rovesta COD	Eurofins TOC	CODrens/ TOCrens	CODrens/ TOCrens	
1 uge 1	20-10-2003	49,7	49,9	20,4		13,4	2,44	
2	21-10-2003	49,9	49,3	15,2	16,7	54	15,6	
3	22-10-2003	59,3	59,6	23	17,4	80	20,5	
4	23-10-2003	70,2	68,5	21,8	22,8	78	24,3	
5	24-10-2003	62,7	59,5	20,9	22,1		21,4	
6 uge 2	27-10-2003	49,7	47,9	15,9	19,9		15,9	
7	28-10-2003	44,2	39,9	15,2	20,3	68	14,7	
8	29-10-2003	41,5	41	11,4	12,1	45	15	
9	30-10-2003	43,3	42,4	24,1	13	44	14,9	
10	31-10-2003	48,5	47,2	15,2	13,9		17,5	
11 uge 3	03-11-2003	51,2	49,9	14,6	13,2		15,3	
12	04-11-2003	43,2	41,2	12,7	15,6	45	13,1	
13	05-11-2003	37,6	37,9	10,8	12,5	44	12,8	
14	06-11-2003	42,1	39,3	13	16,5	41	12,9	
15	07-11-2003	53,1	51,4	15,4	14		14,1	
Gennemsnit:						uge 1	2,89	3,10
						uge 1-2	2,87	2,98
						uge 1-3	2,99	3,08
Faktor (median):						uge 1	2,94	2,90
						uge 1-2	2,89	2,87
						uge 1-3	2,98	2,95
Std afvig absolut:						uge 1	0,28	0,37
						uge 1-2	0,40	0,29
						uge 1-3	0,42	0,31
Std afvig i %						uge 1	9,4	12,7
						uge 1-2	14,0	10,2
						uge 1-3	14,1	10,5
Stdafvigelse af de tre Gennemsnit							0,065	0,064
Stdafvigelse af de tre Medianer							0,045	0,041

COD som erstatning for TOC

Resultater fra Slagelse

Prøvemærkning	Dato prøvetagning	Renseanlæggets COD resultat	Renseanlæggets TOC resultat	Rovesta COD	Eurofins TOC	CODrens/ TOCrens	CODrens/T OCEuro	
Nr 1 Slagelse uge 1	20-10-2003	30,1	17,1		12,6	1,76	2,39	
Nr 2 Slagelse	21-10-2003	31,9	12,4		13,2	2,57	2,42	
Nr 3 Slagelse	22-10-2003	31	13,1		12	2,37	2,58	
Nr 4 Slagelse	23-10-2003	30,2	11,9		12,2	2,54	2,48	
Nr 5 Slagelse	24-10-2003	28,8	15,7		12,2	1,83	2,36	
Nr 6 Slagelse uge 2	27-10-2003	30,5	14,8		11,9	2,06	2,56	
Nr 7 Slagelse	28-10-2003	32,3	14,3		12,3	2,26	2,63	
Nr 8 Slagelse	29-10-2003	31,4	13,4		12,4	2,34	2,53	
Nr 9 Slagelse	30-10-2003	31,1	12,1		13	2,57	2,39	
Nr 10 Slagelse	31-10-2003	33,2	20,2		13,5	1,64	2,46	
Nr 11 Slagelse	01-11-2003	32,3	16		16,5	2,02	1,96	
Nr 12 Slagelse	02-11-2003	30,5	12,4		12,4	2,46	2,46	
Nr 13 Slagelse uge 3	03-11-2003	30,5	10,7		10,9	2,85	2,80	
Nr 14 Slagelse	04-11-2003	27,9	11,3		10,7	2,47	2,61	
Nr 15 Slagelse	05-11-2003	26,2	11,5		10,7	2,28	2,45	
Nr 16 Slagelse	06-11-2003	27,8	10,5		11,3	2,65	2,46	
Nr 17 Slagelse	07-11-2003	28	11,2		12,2	2,50	2,30	
Gennemsnit:						uge 1	2,21	2,44
						uge 1-2	2,20	2,43
						uge 1-3	2,30	2,46
Faktor (median):						uge 1	2,37	2,42
						uge 1-2	2,30	2,46
						uge 1-3	2,37	2,46
Std afvig absolut:						uge 1	0,39	0,09
						uge 1-2	0,33	0,17
						uge 1-3	0,34	0,18
Std afvig i %						uge 1	16,5	3,7
						uge 1-2	14,3	7,0
						uge 1-3	14,2	7,2
Stdafvigelse af de tre Gennemsnit							0,056	0,013
Stdafvigelse af de tre Medianer							0,038	0,025

Bilag 3: Laboratoriernes svar på spørgeskemaet

Svar fra Næstved:

Er COD- og NVOC-prøven én samlet prøve, som er opdelt, eller er separate prøver udtaget?	Alle prøver er udtaget som en samlet døgnprøve
Ligger COD og evt. NVOC på ca. forventet niveau i perioden?	COD: Ja NVOC: Ved ikke, analysen har ikke været udført rutinemæssigt
Hvilken metode bruger renseanlægget til COD?	LCK 414 (Dr. Lange)
Hvilken metode bruger renseanlægget til NVOC?	LCK 383 (Dr. Lange), burde nok være LCK 380
Er resultaterne fra internkontrollen inden for grænserne i perioden?	COD: Ja NVOC: 10-11/11 og 19-20/11 for lave, 24-25/11 én best. for lav. Alle NVOC kontroller ligger i den lave ende
Er der særlige forhold, som gør at den organiske belastning plejer at variere i løbet af ugen?	Nej

Svar fra Køge-Egnen:

Er COD- og NVOC-prøven én samlet prøve, som er opdelt, eller er separate prøver udtaget?	En samlet prøve
Ligger COD og evt. NVOC på ca. forventet niveau i perioden?	COD er nogenlunde som den plejer Har ikke lavet NVOC før (andet ganske få forsøg)
Hvilken metode bruger renseanlægget til COD?	Dr. Lange LCK 314 og/eller 414
Hvilken metode bruger renseanlægget til NVOC?	Dr. Lange LCK 383
Er resultaterne fra internkontrollen inden for grænserne i perioden?	Ja
Er der særlige forhold, som gør at den organiske belastning plejer at variere i løbet af ugen?	

Svar fra Bjergmarken:

Er COD- og NVOC-prøven én samlet prøve, som er opdelt, eller er separate prøver udtaget?	Det er en samlet prøve som er opdelt
Ligger COD og evt. NVOC på ca. forventet niveau i perioden?	COD ja Vi ved ikke hvad forventet NVOC svarer til da vi først for nylig er startet med denne analyse.
Hvilken metode bruger renseanlægget til COD?	Dr. Lange LCK 314 og LCK 414
Hvilken metode bruger renseanlægget til NVOC?	Dr. Lange LCK 383
Er resultaterne fra internkontrollen inden for grænserne i perioden?	COD ja NVOC ja
Er der særlige forhold, som gør at den organiske belastning plejer at variere i løbet af ugen?	Nej

Svar fra Fakse:

Er COD- og NVOC-prøven én samlet prøve, som er opdelt, eller er separate prøver udtaget?	En samlet prøve der er opdelt
Ligger COD og evt. NVOC på ca. forventet niveau i perioden?	COD ligger på forventet niveau. Hart ingen erfaring med NVOC, men finder at der er for stor variation på dobbeltbestemmelserne. Jeg har kontaktet Christian Andersen fra Dr. Lange midt i forløbet, da jeg var utilfreds med resultaterne. Vi har talt arbejdsproceduren igennem, men ikke fundet nogen anledning til forskellene.
Hvilken metode bruger renseanlægget til COD?	Dr. Lange LCK 314
Hvilken metode bruger renseanlægget til NVOC?	Dr. Lange LCK 383
Er resultaterne fra internkontrollen inden for grænserne i perioden?	COD-kontroller har ligget inden for grænserne NVOC-kontroller er meget svingende
Er der særlige forhold, som gør at den organiske belastning plejer at variere i løbet af ugen?	Industrierne har lukket i weekenden og begynder først at lede ud i løbet af mandagen.

Svar fra Slagelse:

Er COD- og NVOC-prøven én samlet prøve, som er opdelt, eller er separate prøver udtaget?	Det er en samlet prøve som er opdelt
Ligger COD og evt. NVOC på ca. forventet niveau i perioden?	Ja til COD. Vi har ikke lavet TOC før.
Hvilken metode bruger renseanlægget til COD?	LCK 414
Hvilken metode bruger renseanlægget til NVOC?	LCK 383
Er resultaterne fra internkontrollen inden for grænserne i perioden?	COD: Ja
Er der særlige forhold, som gør at den organiske belastning plejer at variere i løbet af ugen?	Der er ikke meget variation. lidt lavere i weekenden.

Bilag 4: Protokol for fastlæggelse og anvendelse af omregningsfaktor $COD_{Cr}/NVOC$

Baseret på resultater og konklusioner i denne rapport, er protokollen for fastsættelse af omregningsfaktoren $COD_{Cr}/NVOC$ for renseanlæg modificeret. Forslaget er at følgende procedure skal bruges:

Metoder og kvalitet: COD måles efter standardmetode (DS 217 eller ISO 6060). For DS 217 skal modificeringen for ferskvand bruges. Hvis anlægget måler COD ifølge en test-kit-metode, kan disse resultater bruges til fastlæggelse af en intern faktor. Målingernes kvalitet skal verificeres ved brug af certificeret referencemateriale. NVOC skal måles med katalytisk højtemperaturoxidation ifølge EN 1484.

Prøveudtagning: Det enkelte anlæg udtager én prøve pr. dag, som analyseres for COD og desuden bliver sendt til NVOC-analyse. Det er vigtigt, at det er én prøve som opdeles i to delprøver. Hvis der findes mulighed for døgnprøvetagning, bruges disse prøver hellere end stikprøver.

Periode: Forsøget skal køre over 10 dage, dog ikke nødvendigvis 10 på hinanden følgende dage.

Indsamlet data: Følgende data skal indsamles:

COD-resultater (1 prøve pr. dag, DS 217 eller ISO 6060, enkeltbestemmelse er nok)

NVOC-resultater (samme prøve, katalytisk højtemperaturoxidation, enkeltbestemmelse er nok)

Udelukkelser: Data udelukkes kun, hvis det kan påvises, at en fejl er begået enten i prøvetagning, prøveopbevaring eller analyse. Hvis en faktor ser mistænkelig ud ved en faglig vurdering, bør prøven analyseres om.

Beregninger: Følgende beregninger udføres for et anlæg:

- For hver dag beregnes en omregningsfaktor $COD/NVOC$ (COD er i mg/L O_2 , NVOC i mg/L C), eventuelt ved brug af gennemsnit af to dobbeltbestemmelser.
- Medianværdi af de 10 faktorer beregnes
- Standardafvigelse (s) beregnes for de 10 faktorer.

Det enkelte anlægs omregningsfaktor gives som median af de 10 omregningsfaktorer $\pm 1s$

Anvendelse af omregningsfaktorer: Omlægning af kontrol af afløbsvand fra COD til NVOC kræver justering af udledningstilladelsen. Nedenstående retningslinier anvendes.

Når et renseanlæg har fastlagt sin omregningsfaktor, kan kontrol af kravværdi for COD_{Cr} fremover udføres ved bestemmelse af NVOC og omregning af den målte NVOC til COD_{Cr} med anvendelse af omregningsfaktoren. Samtidig med udtagelse af prøve til NVOC udtages en prøve til COD_{Cr} . Prøven til COD_{Cr} konserveres og anvendes kun, såfremt den beregnede COD_{Cr} er tæt på kravværdien. Bestemmelsen af NVOC skal derfor udføres så betids, at prøven til COD_{Cr} fortsat er holdbar.

Ved vurdering af den beregnede værdi for COD_{Cr} anvendes følgende retningslinier:

- Såfremt den beregnede COD_{Cr} -værdi er mindre end $0,8 \cdot$ kravværdi anses kravværdien for overholdt
- Er den beregnede COD_{Cr} -værdi mellem $0,8 \cdot$ kravværdi og $1,2 \cdot$ kravværdi udføres analyse af COD_{Cr} og vurdering af om kravværdien er overholdt baseres på den målte værdi for COD_{Cr}
- Hvis den beregnede COD_{Cr} -værdi er højere end $1,2 \cdot$ kravværdien anses kravværdien for overskredet.