

## NVOC som erstatning for COD i afløbskontrol

af Mikael Krysell, Eurofins A/S

Mængden af organisk materiale i afløbsvand fra renseanlæg skal måles ved parameteren kemisk oxygenforbrug ( $COD_{Cr}$ ). Det er analyseteknisk vanskeligt på grund af den høje rensningsgrad, som renseanlæggene kører med i dag, og der er desuden betydelige miljø- og arbejdsmiljølemper ved metoden. Referencelaboratoriet har derfor undersøgt muligheder og betingelser for at omlægge til måling af ikke flygtigt organisk kulstof (NVOC) i stedet for COD.

Forholdet mellem COD og NVOC er undersøgt på fem renseanlæg og det er fundet, at der er signifikant forskel på omregningsfaktoren på de fem anlæg. Omregningsfaktoren varierer fra 2,5 til 3,2. Referencelaboratoriet anbefaler, at hvert anlæg, som ønsker ændring af udledningstilladelse fra måling af COD til NVOC, bestemmer egen omregningsfaktor ved parallel analyse af COD og NVOC over ti dage. Det anbefales desuden, at målinger ved NVOC, som omregnet giver resultater tæt på COD-grænseværdien, suppleres med måling af COD, idet omregningsfaktoren er behæftet med en vis usikkerhed.

Der er gennemført en undersøgelse af mulighederne for fastlægelse af en omregningsfaktor mellem COD og NVOC (ikke-flygtig organisk kulstof), således at denne parameter kan erstatte COD i kontrol af afløbsvand fra renseanlæg.

Da nuværende lovgivning om kontrol af afløbsvand bygger på bestemmelse af COD, er det ikke muligt blot at erstatte COD med NVOC og beslutte kun at måle NVOC. Hvis NVOC måles, er det indtil videre nødvendigt at omregne alle NVOC-resultater til COD for at afgøre, om lovgivningen overholdes.

Undersøgelsen søgte at besvare følgende spørgsmål:

- Vil der for det enkelte anlæg findes en omregningsfaktor fra NVOC til COD, som ikke varierer alt for meget fra dag til dag?
- Hvor mange målinger skal udføres for at fastlægge en omregningsfaktor med rimelig sikkerhed?
- Vil lignende anlæg (fx kommunale renseanlæg) få samme omregningsfaktor, eller skal den fastlægges for hvert enkelt anlæg?

Lignende undersøgelser af omregningsfaktorer er tidligere blevet udført i fx Tyskland og Norge. Man har i disse undersøgelser fundet en omregningsfaktor på ca. 3-4 i langt de fleste typer af renseanlæg, dvs.  $COD (mg/L O_2) = ca. 3-4 * NVOC (mg/L C)$ . Men de tyske undersøgelser fandt endvidere, at omregningsfaktoren kan være væsentlig anderledes i fx en del industriafløb.

### Gennemførelse og resultater

Fem kommunale renseanlæg deltog i forsøget, hvor COD blev målt af renseanlæggene ved test-kit-metoder. NVOC blev målt af Eurofins ved højtemperaturoxidation ifølge EN 1484. Desuden blev enkelte prøver for COD sendt til et akkrediteret laboratorium for måling ifølge DS 217. I undersøgelsen blev renseanlæggene desuden forsynet med test-kit rør til måling af NVOC ved en forenklet analysemetode (Dr. Lange LCK 383).

Prøver blev udtaget og målt i en periode på i alt tre arbejdsuger (1 prøve pr. dag, totalt ca. 15 prøver pr. anlæg). En oversigt over resultaterne gives i Tabel 1.

To af anlæggene, Næstved Centralrenseanlæg og Køge-Egnens Renseanlæg, udtog døgnprøver, de tre øvrige udtog stikprøver. Usikkerheden på faktoren for data fra Køge-Egnens Renseanlæg 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 betydelig mindre usikkerhed. Den gennemsnitlige faktor bliver da  $2,94 \pm 0,25$ .

En variansanalyse af de beregnede faktorer (ANOVA, single factor - 95% konfidensniveau) viser, at der er statistisk signifikant forskel på omregningsfaktoren fra anlæg til anlæg.

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

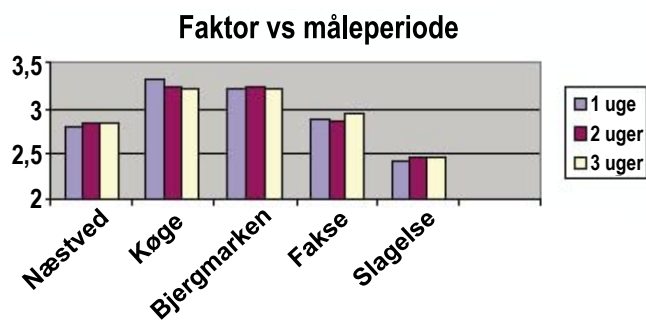
Tabel 1. Omregningsfaktorer samt usikkerhed på disse ( $\pm 1$  standardafvigelse) for de fem anlæg i undersøgelsen.

### INDHOLD

NVOC som erstatning for COD i afløbskontrol.....	1
Syrekvantiteter og sporelement-analyser.....	3

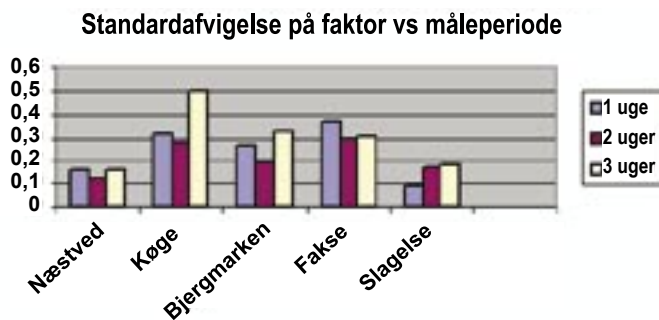
# REFLAB

Måleperiodens længde kan have indflydelse både på den resulterende faktor og på usikkerheden på faktoren. Sammenlignes den beregnede **faktor** for de fem anlæg med måleperiodens længde, opnås forskelle i omregningsfaktoren, som illustreret i følgende figur:



Figuren viser, at der ikke sker væsentlige ændringer i faktoren, hvis man anvender data fra alle tre uger i forhold til kun at anvende data fra den første uge. En måleperiode på tre uger synes altså ikke at give væsentligt mere information vedrørende faktorens størrelse end en kortere måleperiode.

Sammenlignes **standardafvigelserne (usikkerheden) på faktorerne** med måleperiodens længde, fås følgende billede:



Her varierer resultaterne betydeligt på grund af det faktum, at en standardafvigelse for relativt få værdier er mere følsom over for lidt afvigende data, end en median er. Den høje standardafvigelse for Køge-Egnens Renseanlæg efter tre uger skyldes et eneste afvigende resultat. Det kan ikke ud fra disse resultater vises, at en måleperiode over tre uger vil resultere i bedre resultater, målt ved lavere standardafvigelse på faktoren, end det er tilfældet for en kortere måleperiode på kun én uge.

## Konklusioner

### Generelt

Resultaterne viser, at det vil være muligt at fastlægge en omregningsfaktor mellem  $COD_{Cr}$  og NVOC for kommunale renselanlæg med en relativ begrænset indsats i tid og antal af målinger. Faktorens størrelse varierede mellem 2,5 og 3,2, med et gennemsnit på 2,9 (median 3,0). Usikkerheden på den beregnede

faktor, målt som 1 gange standardafvigelsen på ca. 15 resultater fra hvert anlæg, varierede mellem ca. 6 og 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 DS 217. Da tidligere undersøgelser har vist, at test-kit-COD kan give lidt lavere resultater end COD ifølge DS 217 ved disse koncentrationsniveauer, er det muligt, at forholdet vil være lidt højere, når analyserne bliver gennemført i henhold til DS 217. Hvis et anlæg ønsker at overgå til NVOC analyser, skal omregningsfaktoren beregnes ud fra målinger af COD efter DS 217.

Resultaterne er sammenlignelige med de tidligere undersøgelser i Tyskland og Norge. Den tyske faktor for små kommunale renselanlæg (og nogle andre anlæg) var ca. 3,2, og i den norske undersøgelse var gennemsnittet 3,1 for kommunale renselanlæg. Usikkerheden på den beregnede faktor er den samme i dette forsøg som i den norske undersøgelse - og muligvis lidt lavere end i den tyske undersøgelse.

## Anvendelse af omregningsfaktorer med nuværende lovgivning

Da den danske lovgivning bygger på  $COD_{Cr}$ , kan målinger af NVOC kun benyttes til at se, om grænseværdien for COD bliver overholdt. Da vi ud fra resultaterne har set, at omregningsfaktorerne er signifikant forskellige for renselanlæggene i denne undersøgelse, anbefales det 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, fx som inden for  $\pm 20\%$  af grænseværdien.

Anvendelse af NVOC-måling til kontrol af kravværdi for COD kan kun ske, hvis de nødvendige ændringer er foretaget i den konkrete udledningstilladelse.

## Ændring af COD til NVOC i kommende lovgivning

Hvis lovgivningen senere ændres til at bygge på grænseværdier for NVOC, kan forskellige NVOC-værdier for de individuelle anlæg ikke anvendes. Det vil altså være nødvendigt at finde én faktor for omregning af de nuværende grænser for COD til nye grænser for NVOC.

Et foreløbigt bud på en universel omregningsfaktor kunne være en faktor, som er lidt højere end den fundne (fx 4), således at grænseværdierne for NVOC bliver 4 gange lavere end de COD-værdier, der bruges i dag. Denne fremgangsmåde er brugt i Tyskland. 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 i en mellempriode, hvor individuelle omregningsfaktorer anvendes.

Hele rapporten findes på [Referencelaboratoriets hjemmeside \(www.reference-lab.dk\)](http://www.reference-lab.dk)

# REFLAB

## Syrekvaliteter og sporelementanalyser

af Kirsten Jebjerg Andersen, Eurofins A/S

**Vurdering af kemikaliers egnethed til anvendelse i analysearbejde påhviler laboratoriet. En sammenligning af leverandørspecificationer for syrer til anvendelse til sporelementanalyse viser, at de normalt anvendte syrekvaliteter potentielt kan indeholde høje koncentrationer af sporelementer i forhold til analyse af fx grundvand og overfladevand. Det anbefales at foretage modtagekontrol for de kritiske sporelementer i syrer til anvendelse ved følsomme analyser.**

Ved konservering af vandprøver til bestemmelse af sporelementer anvendes normalt tilsætning af syre, sædvanligvis salpetersyre. Tilsvarende anvendes fx salpetersyre i forbindelse med oplukning af prøver - eksempelvis oplukning af ferskvandsprøver. Syrer indeholder sporelementer i større eller mindre koncentrationer afhængigt af rensningsgraden af syren. Herved kan prøven potentielt forurenes under konserveringen, henholdsvis oplukningen, med de elementer, som man ønsker at analysere for.

### Kvaliteter af salpetersyre

Ved vurdering af kvaliteten af forskellige syrekvaliteter (og dermed forureningsrisici) er foretaget en sammenligning af maksimale indhold af sporelementer i syrekvaliteterne. Sammenligningen er foretaget på baggrund af producentspecificationer.

I Tabel 1 er vist seks udvalgte syrekvaliteter fra tre producenter af salpetersyre. Der er medtaget otte sporelementer i vurderingen. Producenterne anfører specificationer for flere elementer end de i Tabel 1 omtalte. Der er en prisforskel på de anførte kvaliteter, således at prisen for kvaliteter svarende til A, D og F er ca. fem gange prisen for kvaliteter svarende til B og E – som er af størrelsesordenen 350 kr./250 mL.

## Forurening ved konservering og oplukning af prøver

Vandprøver konserveres ved tilsætning af en tilstrækkelig syremængde for at opnå en pH værdi < 2 (sædvanligvis 5 mL/L prøve /3/). I forbindelse med oplukning af vandprøver anvendes ofte 10 mL koncentreret salpetersyre/40 mL prøve /4/.

Tabel 2 indeholder et eksempel på sammenligning mellem krav til detektionsgrænser for grundvand og den potentielle grad af forurening, der kan tilføres en prøve ved konservering med en syre, der lige netop overholder specificationer fra leverandøren af salpetersyre. Der er er taget udgangspunkt i 60% salpetersyre, Ultrapur® fra Merck Eurolab (D) og 65% salpetersyre, Suprapur® fra Merck Eurolab (E) .

Tabel 2 indikerer, at syrekvalitet E og tilsvarende eller ringere kvaliteter af syre potentielt ikke er egnet for konservering (og dermed heller ikke for oplukning) af vandprøver med lave indhold af tungmetaller. De begrænsende elementer er især cadmium og nikkel, hvor der potentielt kan tilsættes en forurening på størrelse med detektionsgrænsekravet for disse elementer. For anvendelse til konservering af prøver til kviksølvanalyse er Suprapur® kvalitet (E) (eller tilsvarende kvaliteter) potentielt ikke egnet i henhold til specificationer fra leverandøren, hvor der kan tilsættes en forurening svarende til det dobbelte af detektionsgrænsen for kviksølv. Ultrapur® eller tilsvarende kvaliteter har specificationer, der for alle elementer giver forureningsbidrag mindre end 1/10 af detektionsgrænsekravet, dog for kviksølv halvdelen af detektionsgrænsekravet. Ved konservering af prøver til analyse for kviksølv med kvalitet C (der i specificationer er angivet at være specielt egnet til kviksølvanalyse) tilføres potentielt en forurening på 25 ng/L. Kvaliteten må derfor betragtes som uegnet til analyse af kviksølv i følsomme prøver.

		Arsen	Bly	Cadmium	Chrom	Kobber	Nikkel	Zink	Kviksølv
<b>Fluka</b>									
A	Nitric acid 65%, TraceselectUltra	i.a.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	i.a.
B	Nitric acid 65%, Puriss. p.a. plus	10	10	10	10	10	10	10	i.a.
C	Nitric acid 65% (Hg < 0,0000005 %)	10	10	10	20	10	20	50	5
<b>Merck Eurolab</b>									
D	Nitric acid 60% Ultrapur	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,5
E	Nitric acid 65% Suprapur	1	1	1	2	1	5	5	2
<b>J.T.Baker</b>									
F	Nitric acid 70 % Ultrex II Ultrapur	0,1	0,01	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

i.a.: ikke anført

Tabel 1. Indhold af sporelementer i udvalgte syrekvaliteter, µg/L - katalogværdier opgivet som maksimale indhold /2/.

# REFLAB

	Potentiel forurening ved syrekonservering, ng/L		Detektionsgrænsekraft ng/L (Boringskontrol 5/)
	Ultrapur® (D)	Suprapur® (E)	
Arsen	0,5	5	50
Bly	0,5	5	50
Cadmium	0,5	5	5
Chrom	0,5	10	30
Kobber	0,5	5	50
Nikkel	0,5	25	50
Zink	2,5	25	500
Kviksølv	2,5	10	5

Tabel 2. Sammenligning af leverandørspesifikationer for indhold af sporelementer i salpetersyre Ultrapur® og Suprapur® - Merck Eurolab og detektionsgrænsekraft for analyse af grundvand.

	Potentiel forurening ved oplukning af ferskvandsprøver, ng/L		Detektionsgrænsekraft ng/L	Forurening fra Ultrapur® i forhold til DL-krav
	Ultrapur® (D)	Suprapur® (E)		
Arsen	25	250	300*	0,08
Bly	25	250	25	1
Cadmium	25	250	4	6
Chrom	25	500	100*	0,25
Kobber	25	250	40	0,6
Nikkel	25	1250	800*	0,03
Zink	125	1250	500	0,25
Kviksølv	125	500	5	25

\*: Elementet er ikke medtaget i NOVANA programmet. Der er i stedet anført laveste koncentration fundet i overvågning af ferskvand i perioden 1999 – 2001 (NOVA-programmet).

Tabel 3. Sammenligning af leverandørspesifikationer for indhold af sporelementer i salpetersyre Ultrapur® og Suprapur® - Merck og detektionsgrænsekraft for analyse af ferskvand i NOVANA programmet.

I tabel 3 er foretaget en sammenligning mellem den potentielt tilførte forurening ved oplukning af en ferskvandsprøve med anvendelse af dels Ultrapur® og Suprapur® kvalitet fra Merck. Suprapur® kvalitet af salpetersyre er sandsynligvis uegnet i forhold til oplukning af ferskvandsprøver. For elementerne bly, cadmium og kobber ses tilsvarende, at anvendelse af Ultrapur kvalitet potentielt kan give anledning til kontaminering af prøven under oplukningen med op til 6 gange detektionsgrænsekraftet. Beregninger for tilsvarende kvaliteter fra leverandørerne Fluka og Baker giver samme resultat, idet specifikationer for cadmium, der er det begrænsende element, er enslydende i de undersøgte syrer. For konservering og oplukning i forbindelse med analyse af ferskvand anbefales derfor, at syrekvaliteten kontrolleres forud for anvendelsen.

## Konklusion

Ved beregninger ud fra fabrikanternes specifikationer af maksimalt indhold af metalforureninger i forskellige kvaliteter af salpetersyre indikeres, at de normalt anvendte, kommercielt tilgængelige syrer til sporelementanalyse, såsom Suprapur® salpetersyre og tilsvarende kvaliteter, potentielt kan tilføre en forurening ved konservering af vandprøver med lave indhold, og syrerne er ikke velegnede til oplukning af vandprøver. Renere kvaliteter, såsom Ultrapur® salpetersyre kan potentielt tilsvarende give problemer i forbindelse med oplukning af prøver. Beregningen forudsætter, at syrekvaliteten indeholder det maksimale indhold i forhold til specifikationen.

Ovenstående betragtninger over indhold er teoretiske. Der skal altid foretages analyse af blindprøver, der inkluderer blindbidrag fra anvendte kemikalier, men betragtningerne bør også give anledning til særlig bevågenhed ved valg af syrekvalitet forud for konservering og oplukning ved sporelementanalyse. Især for følsomme analyser er modtagekontrol af de anvendte syrer tilrådelig.

## Referencer:

- 1/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Metoder til bestemmelse af tungmetaller i ferskvand. Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Teknisk notat 2002.
- 2/ J.T.Baker katalog 2003/2004, Merck Eurolab katalog 2002, Fluka katalog 2001/2002
- 3/ DS/EN ISO 15586:2004: Vandundersøgelse - Bestemmelse af sporelementer ved atomabsorptionsspektrometri med graphitovn (ISO 15586:2003)
- 4/ DS 259:1982. Vandundersøgelser - Metal ved atomabsorptionsspektrometri i flamme. Almene principper og retningslinier.
- 5/ Bekendtgørelse nr. 637 af 1997. Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v.

Telefon: 70 22 42 30  
 Fax: 70 22 42 55  
 E-mail: uol@eurofins.dk  
 Adresse: Strandplanaden 110  
 2665 Vallensbæk Strand

[www.reference-lab.dk](http://www.reference-lab.dk)