

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Følgegruppen for Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

cc:

Fra: Rikke Mikkelsen

Dato: 26. maj 2021

QA: Karen Marie Kristensen

Emne: Analyse kvalitetskrav til NVOC i spildevand

Problemstilling

Resultaterne fra Referencelaboratoriets erfaringsopsamling fra præstationsprøvninger udført i perioden 2014 til 2018/1/ viser, at den krævede metode til analyse for NVOC ikke opfylder det opstillede kriterium for vurderingen af måleusikkerhed for spildevand. Dette var ligeledes tilfældet ved erfaringsopsamlinger fra præstationsprøvninger udført i 2009 og 2014/2/.

Kravet til Urel blev lempet fra 15 til 20%/3/, dette blev gældende med bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger nr. 1311 af 28/11/2015.

Baggrund

Der er krav til NVOC efter metodedatablad M033/4/ på spildevand i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger/5/ i afsnit 1.7 Spildevand, urenset og renset.

Analyse kvalitetskravene til NVOC for spildevand i BEK 1770 er et detektionsgrænsekraft på 1,5 mg/L, Uabs = 5 mg/L og Urel = 20 %.

Referencelaboratoriet har udført en erfaringsopsamling fra præstationsprøvninger udført på spildevand i perioden 2004-2018. Rapporten viser, at den krævede metode ikke opfylder det opstillede kriterium for vurderingen af måleusikkerhed.

Ved erfaringsopsamlingen i 2019 var kriteriet for måleusikkerhed baseret på kravet til ekspanderet måleusikkerhed i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger.

Sammenhængen mellem ekspanderet måleusikkerhed og den kombinerede standardafvigelse er en faktor 2, og det anvendte kriterium bliver derved at standardafvigelse for reproducerbarhed er en faktor 2, og derfor er det anvendte kriterium, at standardafvigelse for reproducerbarhed højst må være halvdelen af kravet til ekspanderet måleusikkerhed.

I den gældende bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger er kravet til ekspanderet måleusikkerhed for NVOC 20 % i både renset og urenset spildevand. Ved erfaringsopsamlingen var resultatet for de laboratorier, der havde anvendt DS/EN 1484, en standardafvigelse for reproducerbarhed på 13 % svarende til en relativ usikkerhed på ca. 25 %. Standardafvigelsen for de ikke-godkendte metoder blev bestemt til 8,4 % og 9,7 % i naturligt spildevand, hvilket svarer til en relativ usikkerhed på ca. 17 og 20%.

I det nuværende metodedatablad M033 er kravet til målemetode DS/EN 1484/6/ i kombination med Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, metode 5310 B/7/ (herefter kaldet SM 5310B).

DS/EN 1484:1997 er en vejledning til TOC og DOC, der beskæftiger sig med definitioner af parametre (TOC, NVOC/NPOC osv.), interferenser, reagenser og prøveforbehandling. Vejledningen stiller ikke krav til valget af oxidation af organisk karbon eller valget af analysemetode for den dannede kuldioxid.

SM 5310B er en oxidation med en katalysator ved høj temperatur og måling af den dannede CO₂ med IR analyser.

DS/EN 1484:1997 definerer NVOC som "non-purgeable organic carbon (NPOC)" under de purging forhold som beskrives i den nærværende metode, dvs. en surgjort prøve gennemblæses med inert gas i ca. 5 minutter for at fjerne CO₂. SM 5310 B skriver at uorganisk karbon fjernes ved syretilsætning og purging, hvorefter den tilbage værende karbon fraktion er NPOC.

Der findes i dag ikke et krav i en anden lovgivning til måling af NVOC i spildevand. Historisk set blev NVOC benyttet, da analyserne for COD både var langsommelige og benyttede reagenser, der var uhensigtsmæssige både for miljø og arbejdsmiljø.

Referencelaboratoriet udarbejdede i 2003 en rapport/8/, der skulle undersøge, om det var muligt at erstatte kravet til COD med et krav til NVOC. Rapporten viste at der for renselanlægget kunne findes et fast forhold mellem COD og NVOC, og en udskiftning i lovgivningen god kunne lade sig gøre.

Løsning

Analysekvaliteten for NVOC har i gennem de sidste 10 år ikke kunne overholde de i bekendtgørelsen fastsatte krav. Kravet blev lempet fra 15 til 20% i 2015, men fra 2014 til 2018 er der ikke sket en forbedring af analysekvaliteten, og det gældende krav til U_{rel} kan stadig ikke overholdes. Referencelaboratoriet vurderer, at en forbedring af analysekvaliteten ikke kan ske med den analysemetode, der i dag stilles krav til i metodedatablad M033.

Udviklingen af analysemetoder til COD er siden 2003 forbedret, således at de problemstillinger man så i 2003 ikke længere er gældende. Referencelaboratoriet anbefaler derfor at lade kravet til NVOC udgå af bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger da analysebehovet er dækket af COD.

Forskel fra i dag

Referencelaboratoriet anbefaler at lade analysen for NVOC udgå af bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger afsnit 1.7 spildevand, urensset og rensset som vist herunder.

Ændringen kan først træde i kraft ved en ændring af bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger hvor NVOC er udgået af bekendtgørelsen.

1.7 Spildevand, urensset og rensset

Parameter	Enhed	Krav til analysekvalitet				
		LD	U _{abs}	U _{rel}	A/K	Metode
Urenset spildevand						
Ikke-flygtigt organisk stof, NVOC (C)	mg/L	1,5	5	20%	A	M033
Renset spildevand						
Ikke-flygtigt organisk stof, NVOC (C)	mg/L	0,3	0,5	20%	A	M033

Referencer

- /1/ Metoder til spildevandsparametre - Erfaringsopsamling fra ekstern kvalitetskontrol Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger, Rapport (2020)
- /2/ Metoder til spildevandsparametre - Erfaringsopsamling fra ekstern kvalitetskontrol, Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger, Rapport (2014)
- /3/ **Opdatering af bekendtgørelse nr 231 – baggrundsdokumentation**
Bekendtgørelsens bilag 1.8, Spildevand, Krav til analysekvalitet for NVOC, Notat (2015)
- /4/ M033 Ikke-flygtigt organisk kulstof (NVOC) i perkolat fra deponeringsanlæg, marint vand, spildevand, returskulle vand fra svømmebassin, jordvand, drænvand og fersk overfladevand, Metodedatablad (2013)
- /5/ Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger BEK nr. 1770 af 28/11/2020
- /6/ DS/EN 1484 vandundersøgelse Vejledning til bestemmelse af total organisk carbon (TOC) og opløst organisk carbon (DOC)
- /7/ Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, metode 5310 B
- /8/ TOC (NVOC) som erstatning for COD_{Cr} til kontrol af spildevand. Miljøstyrelsens Referencelaboratorium, Rapport (2003)