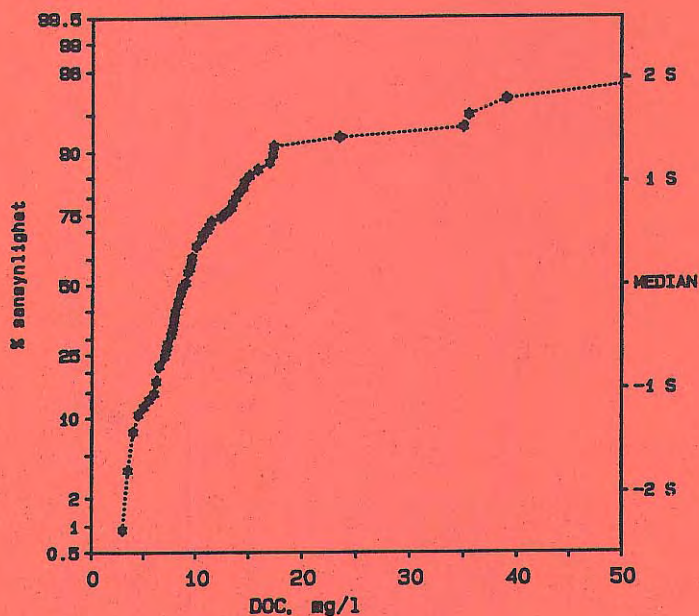




O-90218

Bestemmelse av organisk stoff ved drifts- og utslippskontroll



NIVA – RAPPORT

Norsk institutt for vannforskning  NIVA

Hovedkontor Postboks 69, Korsvoll 0808 Oslo 8 Telefon (02) 23 52 80 Telefax (02) 39 41 89	Sørlandsavdelingen Televeien 1 4890 Grimstad Telefon (041) 43 033 Telefax (041) 43 033	Østlandsavdelingen Rute 866 2312 Ottestad Telefon (065) 76 752 Telefax (065) 78 402	Vestlandsavdelingen Breiviken 5 5035 Bergen-Sandviken Telefon (05) 95 17 00 Telefax (05) 25 78 90
--	---	--	--

Prosjektnr.: 90218
Undernummer:
Løpenummer: 2544
Begrenset distribusjon:

Rapportens tittel: Bestemmelse av organisk stoff ved drifts- og utslippskontroll	Dato: 10.01.1991
	Prosjektnummer: 90218
Forfatter (e): Håvard Hovind	Faggruppe: ANA
	Geografisk område:
	Antall sider (inkl. bilag): 36

Oppdragsgiver: Statens forurensningstilsyn	Oppdragsg. ref. (evt. NTNf-nr.):
---	----------------------------------

Ekstrakt: Det er foretatt en sammenlikning av ulike parametre for bestemmelse av organisk stoff i kommunalt avløpsvann. Som rutineparametre ved utslippskontrollen anbefales løst organisk karbon (DOC) og suspendert tørrstoff (STS). I anlegg hvor det inngår et biologisk rensetrinn, bør det stilles krav til karboninnholdet i utslippet. Slike grenseverdier kan fastsettes på grunnlag av en oversikt over DOC-resultater fra en rekke kommunale renseanlegg.

4 emneord, norske:

1. Utslippskontroll
2. Organisk stoff
3. DOC
4. TOC

4 emneord, engelske:

1. Effluent control
2. Organic matter
3. DOC
4. TOC

Prosjektleder:



For administrasjonen:



ISBN 82-577-1859-9

Norsk institutt for vannforskning
Analyseavdelingen

0-90218
HRH

BESTEMMELSE AV ORGANISK STOFF VED DRIFTS- OG UTSLIPPSKONTROLL

Oslo, 10/01-1991

Saksbehandler: Håvard Hovind

For administrasjonen:
Rainer Lichtenthaler

0. SAMMENDRAG

Aktuelle analysevariable for bestemmelse av organisk stoff i avløpsvann er kjemisk oksygenforbruk (COD-Cr), biokjemisk oksygenforbruk (BOD) og totalt organisk karbon (TOC), eller løst organisk karbon (DOC) sammen med suspendert tørrstoff (STS). Disse analysevariable gir ulike informasjoner (se tabell side 7). Prøver som inneholder partikulært materiale skal homogeniseres før analyse. Det anbefales benyttet utstyr basert på hurtig roterende kniver.

Totalinnholdet av organisk stoff i avløpsvann skal fortrinnsvis bestemmes ved TOC-metoden som er basert på forbrenning ved høy temperatur. Dette forutsetter at partikkelholdige prøver er tilstrekkelig godt homogenisert. Til dette anbefales brukt utstyr med hurtig roterende kniver. UV/peroksodisulfat-metoden er ikke egnet til å bestemme karboninnholdet i partikulært organisk materiale. Som alternativ kan man bestemme kjemisk oksygenforbruk (COD-Cr) hvis egnet TOC-utstyr ikke er tilgjengelig.

Bruken av forholdstall til å anslå TOC-innholdet i suspendert stoff er en altfor usikker metode, medmindre man har korrekte faktorer bestemt særskilt for det enkelte renseanlegg. Slike forholdstall skal derfor ikke brukes.

Ved utslippskontrollen ønsker man informasjon om hvilke mengder organisk stoff som slippes ut fra de kommunale renseanleggene, og da vil det være viktig å kunne skille mellom løste forbindelser som spres lett i vannmassen, og partikulært materiale som etterhvert vil sedimentere på bunnen av resipienten og nedbrytes først over noe lengre tid. Analyseresultater som angir mengden av biologisk lett tilgjengelig materiale, gir et bilde av den kortsiktige virkning på resipienten. Kunnskaper om den totale mengden organisk materiale er aktuell ved en vurdering av utslippenes mer langsiktige virkninger.

Med dette som utgangspunkt anbefales at den rutinemessige utslippskontroll av organisk stoff fra kommunale renseanlegg baseres på løst organisk karbon (DOC) og suspendert tørrstoff (STS). Dette medfører at alle prøvene skal filtreres før analyse, og karboninnholdet bestemmes i filtratet, mens det frafiltrerte materiale brukes til bestemmelse av suspendert tørrstoff. Det skal benyttes glassfiberfilter til filtreringen. Bestemmelsen av suspendert tørrstoff gir et bilde av hvor mye partikulært materiale som går ut av renseanlegget, og gir derfor et mål for hvor effektivt avløpsvannet blir rensset for tilført og utfelt materiale.

Det foreslås at kravene knyttet til utslipp av organisk stoff diffe-

rensieres. For kjemiske og mekaniske anlegg som ikke er innrettet mot å fjerne organisk materiale ved renseprosessen, kan DOC brukes som en orienterende parameter ved siden av STS, uten at det stilles krav til at karboninnholdet skal være lavere enn en gitt grenseverdi. I renseanlegg hvor det inngår et biologisk rensetrinn skal organisk materiale fjernes under renseprosessen, og for disse må det stilles krav til utslippets karboninnhold.

Sammenstillingen av årsmiddelverdi av analyseresultatene for DOC (og TOC) fra en rekke kommunale renseanlegg er vist i figurene 1 - 3 (DOC) og 6 - 8 (TOC), og kan benyttes som grunnlag for å fastsette grenseverdier for organisk stoff i utslippene fra anlegg med et biologisk rensetrinn. Disse figurene gir allikevel ingen informasjon om størrelsen på renseanlegget eller hvor stor rensegraden på anlegget er.

INNHALDSFORTEGNELSE

0. Sammendrag	2
1. Innledning	5
2. Valg av analysevariabel	6
3. Homogenisering	9
4. Konsentrasjoner av organisk karbon i kommunalt avløpsvann . . .	10
5. Diskusjon	12
Litteratur	29
 TILLEGG	 30
Feil i beregnet rensegrad ved bruk av forholdstall (TOC/STS) . .	31
Karboninnholdet i suspendert materiale ved noen renseanlegg . .	35

1. INNLEDNING

Ved utslippskontrollen ønsker man informasjon om hvilke mengder organisk stoff som slippes ut fra de kommunale renseanleggene, og da vil det være viktig å kunne skille mellom løste forbindelser som spres lett i vannmassen, og partikulært materiale som etterhvert vil sedimentere på bunnen av resipienten og nedbrytes først over noe lengre tid. Analyseresultater som angir mengden av biologisk lett tilgjengelig materiale, gir et bilde av den kortsiktige virkning på resipienten. Kunnskaper om den totale mengden organisk materiale er aktuell ved en vurdering av utslippenes mer langsiktige virkninger.

Aktuelle analysevariable for bestemmelse av organisk stoff i avløpsvann er kjemisk oksygenforbruk (COD-Cr) (1), biokjemisk oksygenforbruk (BOD) (2,3) og totalt organisk karbon (TOC) (4). I en tidligere rapport er det foretatt en sammenligning og vurdering av disse metodene (5). Som det fremgår av sistnevnte rapport, finnes ingen entydig korrelasjon mellom disse analysevariable, men vil variere avhengig av hvilke kjemiske forbindelser som finnes i prøven. Omregning av analyseresultater fra en variabel til en annen ved hjelp av et forholdstall eller en formel, vil derfor være beheftet med større eller mindre feil. Forholdstall som gjelder for én prøvetype kan være direkte feilaktig for prøver med en annen sammensetning.

Aktuell informasjon ved utslippskontrollen er opplysninger om hvilke mengder organisk stoff som slippes ut fra renseanleggene. I denne sammenheng vil det være vesentlig å kunne skille mellom løste forbindelser som spres lett i vannmassen, og partikulært materiale som etterhvert vil sedimentere på bunnen av resipienten og nedbrytes først over noe lengre tid. Analyseresultater som angir mengden av biologisk lett tilgjengelig materiale og som først og fremst omfatter de løste organiske forbindelser, gir et bilde av den kortsiktige virkning på resipienten, mens den totale mengden organisk materiale er aktuell ved en vurdering av utslippenes mer langsiktige virkninger.

Ved driftskontrollen ønsker man å kunne beregne rensegraden for organisk stoff, spesielt i kommunale renseanlegg hvor det inngår et biologisk trinn i prosessen. Suspendert stoff gir informasjon om hvor mye partikulært materiale som går ut av renseanlegget, og er derfor et mål for hvor effektivt tilførte og utfelte partikler fjernes fra avløpsvannet før det slippes ut.

2. VALG AV ANALYSEVARIABEL

Når det finnes flere analysevariable som kan benyttes til å fremskaffe de ønskede informasjoner, må man ved valg av analysemetode legge vekt på hvor egnet metoden er i praktisk bruk. En sammenligning mellom de tre mest brukte metodene for bestemmelse av organisk stoff er summarisk fremstilt i tabell 1. To metoder for bestemmelse av TOC er tatt med i oversikten, fordi oksidasjon med UV/peroksidisulfat og forbrenning ved høy temperatur er i prinsippet helt forskjellige metoder som i visse tilfeller gir forskjellige resultater. For DOC vil de to metodene vanligvis gi resultater med overensstemmende verdier.

Måleverdier for innholdet av organisk stoff i avløpsvann bestemmes ved hjelp av en karbonanalysator. Hvis man anvender utstyr basert på forbrenning ved høy temperatur, kan man foruten DOC i filtrerte prøver også bestemme innholdet av totalt organisk karbon (TOC) direkte i den ufiltrerte prøven. TOC omfatter også partikulære forbindelser, forutsatt at prøven er så grundig homogenisert at partiklene er tilstrekkelig små (vanligvis mindre enn 0.5 mm). Ved bestemmelse av total-innholdet av organisk stoff i avløpsvann, er det strengt tatt bare forbrenningsmetoden som er istand til å oksidere alt organisk materiale.

Utstyr basert på oksidasjon ved lavere temperaturer, f.eks. ved hjelp av UV og peroksidisulfat, nedbryter ikke alt organisk materiale like effektivt. Metoden medbestemmer i begrenset utstrekning det partikulære materialet, og gir først og fremst et bilde av prøvens innhold av løst organisk stoff. I partikkelholdige prøver får man derfor resultater som er noe lavere enn totalinnholdet av organisk bundet karbon ved direkte bestemmelse av ufiltrerte prøver. Dette skyldes at den partikulære fraksjon vanligvis er langt vanskeligere å bryte ned enn de løste organiske forbindelsene. Benytter man utstyr basert på våtkjemisk og fotokjemisk nedbrytning av organisk stoff, må derfor prøven filtreres før analyse, slik at man kan bestemme løst organisk karbon (DOC) i filtratet. Dette gir vanligvis resultater som representerer tilnærmet 100 % av karbonet i de løste organiske forbindelsene. Ved tidligere undersøkelser har det vist seg at DOC bestemt på denne måten gir et godt bilde av den biologisk lett tilgjengelige del av det organiske materiale (5).

Det frafiltrerte faste materiale kan benyttes til bestemmelse av den partikulært bundne fraksjon av organisk karbon (NDOC). Dette skjer best ved forbrenningsanalyse, hvor oksidasjonen foregår ved en temperatur på 900 - 1000 °C. TOC i prøven beregnes deretter ved å legge sammen resultatene for DOC og NDOC.

TABELL 1. SAMMENLIGNING AV ANALYSEMETODER

	COD-Cr	BOD	TOC - UV/S ₂ O ₈	TOC - forbren.
Bestemmelse av løst organisk stoff	Tilnærmet alt	Det biologisk nedbrytbare	Nesten alt	Alt
Bestemmes partikulært organisk materiale?	Nesten alt	Bare det lett nedbrytbare	Bare det lett nedbrytbare	Alt
Bestemmes flyktige organiske forbindelser?	Delvis	Ja*	Ja*	Ja*
Analyse av sjøvannsprøver?	Nei	Ja*	Ja*	Ja*
Må partikkelholdige prøver homogeniseres?	Av og til	Av og til	Helt påkrevet	Helt påkrevet
Nedre bestemmelsesgrense	10 mg/l O (30 mg/l O)	10 mg/l O 2 mg/l O	0.1 mg/l C	0.1 mg/l C
Tidsforbruk ved bestemmelsen	2 - 3 timer	7 døgn	ca. 10 min.	ca. 10 min.
Presisjon for avløpsprøver	5 - 10 %	15 - 25 %	ca. 5 %	ca. 5 %
Brukes helseskadelige kjemikalier?	Ja	Nei	Nei	Nei
Bestemmelsen krever kostbart utstyr?	Nei	Nei	Ja	Ja
Muligheter for automatisering av metoden	Delvis	Nei	Ja	Ja

* under visse forutsetninger!

COD-Cr kan allikevel være et aktuelt alternativ ved bestemmelse av prøvenes innhold av organisk stoff. Denne parameteren gir vanligvis et tilnærmet bilde av totalinnholdet av organisk materiale i kommunalt avløpsvann, både løst og partikulært bundet, selv om det finnes noen eksempler på forbindelser som ikke oksideres fullstendig ved dikromatmetoden. På grunnlag av COD-Cr-verdiene for inn- og utløpsprøvene beregnes rensegraden for organisk stoff. Til å utføre slike analyser hurtig, finnes forenklet utstyr som kan brukes på selve renseanlegget, men det må understrekes at pålitelige resultater bare kan oppnås med denne type utstyr når analyseforskriften følges helt slavisk.

Ønsker man informasjon om hvor mye av det organiske materiale i prøven som er biologisk lett tilgjengelig, er BOD den selvskrevede metoden. Da denne variabelen korrelerer godt med DOC (og TOC bestemt ved UV/peroksidisulfatmetoden), kan DOC brukes som en raskere og enklere metode for rutinemessig bestemmelse av prøvens innhold av biologisk lett nedbrytbart materiale.

Ettersom bestemmelse av både BOD og TOC foregår i lukkede systemer, kan disse metodene også brukes til analyse av flyktige organiske forbindelser. Ved dikromatmetoden er temperaturen så høy at flyktige forbindelser raskt vil forsvinne, og kontakttiden med oksidasjonsmiddelet blir dermed for kort til at de kan medbestemmes fullstendig.

Hvis kloridkonsentrasjonen er høy (> 2000 mg/l), kan ikke COD-Cr brukes til bestemmelse av organisk stoff, denne metoden kan således ikke brukes for sjøvann. Med spesielt tilpassede bakteriekulturer kan BOD bestemmes i sjøvannsprøver. TOC skal også kunne bestemmes i sjøvann med begge oksidasjonsmetodene, men det er alvorlige problemer knyttet til begge to. UV/peroksidisulfatmetoden oksiderer klorid til klorgass delvis på bekostning av organisk stoff, mens det ved høytemperaturforbrenning dannes en saltsmelte som raskt forgifter katalysatoren i ovnen. Analyseinstrumenter basert på forbrenning ved temperaturer nær 680 °C ser ut til å være den beste løsning på dette problemet.

Til bestemmelse av COD-Cr benyttes 10 ml prøve og til BOD-analysen ca. 10 ml eller mer, avhengig av fortynningsgraden, slik at inhomogenitet blir et vesentlig mindre problem ved disse bestemmelsene. Presisjonen ved bestemmelse av BOD og COD-Cr er allikevel ikke særlig god i prøver som inneholder lavere konsentrasjoner av organisk stoff. Et eksempel på en presisjonstest ved bestemmelse av COD-Cr i syntetiske prøver kan illustrere dette: i en løsning der middelveidien var 500 mg/l, ble det oppnådd et standardavvik på ± 2 %, ved 50 mg/l ± 7 %, og ved 30 mg/l ± 10 %. Dette betyr at dikromatmetoden er lite egnet til bestemmelse av

organisk stoff i rensed avløpsvann hvor konsentrasjonen av organisk materiale ofte ligger i nærheten av metodens deteksjonsgrense. Som en illustrasjon på den manglende presisjon ved COD-Cr-bestemmelsen kan nevnes at deteksjonsgrensen er foreslått hevet fra 10 til 30 mg/l i den internasjonale standard for denne metoden. Som det fremgår av tabell 1 ligger nedre bestemmelsesgrense for TOC langt lavere enn for BOD og COD-Cr, og er derfor godt egnet for bestemmelser i det lave konsentrasjonsområdet. Spesielt i filtrerte prøver er derfor karbonanalyse en mer velegnet metode enn bestemmelse av BOD og COD-Cr.

Ved rutinemessige bestemmelser er det også viktig å ta hensyn til om det er miljømessige problemer knyttet til arbeidet med analysemetoden. I denne sammenheng er dikromatmetoden spesielt lite gunstig fordi denne bestemmelsen omfatter bruk av kvikksølv, kaliumdikromat og store mengder syrer. Foruten de helsemessige innvendinger mot håndtering av slike kjemikalier, er det også problematisk å bli kvitt avfallet fra denne bestemmelsen.

Utstyret som brukes til karbonanalysene er meget kostbart i forhold til det som kreves ved bestemmelse av biokjemisk og kjemisk oksygenforbruk. Det vil derfor være begrenset hvor mange laboratorier som har mulighet til å skaffe seg slikt utstyr. Mest rasjonelt vil det være at karbon-analysene ikke spres til et for stort antall laboratorier, men konsentreres til regionale laboratorier som dermed får bedre mulighet til å gjennomføre en grundigere kvalitetskontroll ved bestemmelsen.

3 HOMOGENISERING

Det må også legges vekt på om man oppnår tilstrekkelig nøyaktighet og presisjon ved den analysemetoden man velger. Ettersom avløpsvann til dels er meget inhomogent – et typisk eksempel er innløpsvann til renseanleggene – er problemet knyttet til representativ delprøvetaking størst for analysemetoder hvor det benyttes små prøvemengder ved selve bestemmelsen. Dette er et typisk problem ved bestemmelse av TOC, hvor prøvemengden som føres inn i instrumentet gjerne er 50 – 500 µl. I tilfeller hvor man analyserer ufiltrerte prøver med høyt innhold av partikulært materiale, er grundig homogenisering helt nødvendig for å oppnå tilstrekkelig reproducerbare resultater. Selv om presisjonen ved selve bestemmelsestrinnet er god, blir allikevel analyseresultatet beheftet med stor usikkerhet hvis prøven ikke er tilstrekkelig homogen.

Å sørge for at samme type prøver får samme forbehandling før selve bestemmelsen, er en forutsetning for å oppnå sammenlignbare resultater

laboratoriene imellom. Enkle forsøk har vist at homogenisering med hurtig roterende kniver i to minutter, gir forbedret reproducerbarhet ved bestemmelse av TOC i kommunale innløpsprøver.

4. KONSENTRASJONER AV ORGANISK KARBON I KOMMUNALT AVLØPSVANN

For å kunne fastsette realistiske grenseverdier med hensyn til innholdet av organisk bundet karbon i avløpsvann fra ulike typer kommunale renseanlegg, er det nødvendig å ha en oversikt over hvilke konsentrasjoner som er "normale" i avløpet ved ulike typer renseprosesser. Som vi har påpekt tidligere finnes ingen entydig sammenheng mellom TOC og COD-Cr eller BOD, av den grunn kan ikke grenseverdier for TOC uten videre beregnes på grunnlag av grenseverdiene for de tradisjonelle analysevariablene for organisk stoff. Det må heller tas utgangspunkt i de karbonkonsentrasjoner som virkelig finnes i avløpsvannet.

Det ble derfor tatt kontakt med fylkeslaboratoriene og miljøvern-avdelingene i åtte fylker, for å fremskaffe flest mulig analyse-resultater for TOC og DOC i avløpsvann. Disse er først og fremst fra 1989, men endel resultater er også produsert i 1990. Det ble mottatt karbon-resultater både for innløpsprøver og utløpsprøver fra nesten alle renseanleggene i følgende fylker:

Akershus	Østfold
Hedmark	Vestfold
Opland	Aust-Agder
Buskerud	Sør-Trøndelag

Den overveiende del av analyseresultatene for organisk karbon er angitt som TOC, dvs. karboninnholdet er bestemt for hele prøven, eventuelt etter homogenisering. I hvilken grad prøvene er homogenisert før analyse, fremgår ikke av datamaterialet, men det er vel kjent at praksis med hensyn til homogenisering er noe forskjellig ved ulike laboratorier. Prøver av innløpsvannet blir stor sett homogenisert ved alle laboratorier, mens utløpsprøvene bare homogeniseres når det synes å være mye partikler tilstede.

Fra tre fylker (Opland, Hedmark og Aust-Agder) foreligger analyse-resultater for karboninnholdet i filtrerte prøver (DOC), og disse stammer fra en periode som varierer fra noen måneder til ett år.

For hvert enkelt renseanlegg ble det beregnet et årsmiddel for TOC, eventuelt DOC, både for innløpsprøver og utløpsprøver. Renseanleggene ble delt inn i grupper etter to forskjellige kriterier. Inndelingen i

hovedgrupper ble foretatt etter hvilken type renseprosess som benyttes ved anlegget, mens inndeling i undergrupper ble foretatt etter størrelsen på renseanlegget (antall pe. som er tilknyttet renseanlegget):

Hovedgrupper	Undergrupper
1 Simultanfellingsanlegg	1 < 1.000 pe
2 Etterfellingsanlegg	2 1.000 - 10.000 pe
3 Biologiske anlegg	3 10.000 - 20.000 pe
4 Primærfellingsanlegg	4 > 20.000 pe
5 Sekundærfellingsanlegg	
6 Mekaniske anlegg	

Denne inndelingen i grupper og undergrupper ble foretatt for å avdekke hvilken sammenheng det er mellom karboninnholdet i avløpsvannet og den type renseprosess som benyttes, og om det er mulig å påvise forskjeller som er avhengig av størrelsen på renseanlegget.

Resultatene innen hver hovedgruppe, dvs. for hver type renseanlegg, er plottet som en normalfordeling i figurene 1 - 5 for DOC, og i figurene 6 - 11 for TOC. Langs abscisseaksen er avsatt karbonkonsentrasjonen, og langs ordinataksen den prosentvise, akkumulerte andel av analyseresultatene, når de er sortert etter stigende konsentrasjon. Figurene kan således benyttes til å finne ut hvor stor andel av årsmidlene for den undersøkte gruppe av renseanlegg som er mindre eller lik en gitt karbonkonsentrasjon. Det må understrekes at disse figurene ikke gir noen informasjon om størrelsen på anleggene, og i hvilken grad kapasiteten er utnyttet.

Det er valgt å fremstille normalfordelte figurer både DOC og TOC, selv om det anbefales å bruke DOC som kontrollvariabel ved utslippskontrollen. Dette henger sammen med at det allerede finnes et rikholdig datamateriale for begge analysevariable i flere fylker.

I tabell 2 er angitt den prosentvise andel av årsmidlene for DOC som er mindre eller lik henholdsvis 10, 15, 20 og 30 mg/l karbon for ulike typer renseanlegg. Tilsvarende andeler er gjengitt i tabell 3 for TOC, dvs. organisk karbon bestemt i ufiltrerte prøver med UV/perokso-disulfatmetoden. Et fremtredende trekk i disse tabellene er at en relativt stor andel av de biologisk/kjemiske renseanlegg har lave konsentrasjoner av organisk karbon i utløpsvannet. Rent biologiske renseanlegg ser ut til å plassere seg i en mellomgruppestilling da det er forholdsvis mange slike anlegg som slipper ut vann med noe høyere innhold av organisk stoff. For de kjemiske anleggene er karbonverdiene

i utløpet mer avhengig av konsentrasjonen i innløpet. I slike renseanlegg er da heller ikke renseprosessen innrettet mot å fjerne organisk stoff fra avløpsvannet.

Tabell 2. Prosentvis andel av årsmidlene for DOC i utløpet fra ulike typer kommunale renseanlegg, som er mindre eller lik de angitte grenseverdier.

Renseprosess	Antall res.	Øvre grense, mg/l C			
		10	15	20	30
Simultanfelling	31	65	86	92	93
Etterfelling	72	48	84	94	100
Biologisk	12	33	58	75	75
Primærfelling	9	33	56	67	89
Sekundærfelling	27	22	48	59	81

Tabell 3. Prosentvis andel av årsmidlene for TOC i utløpet fra ulike typer kommunale renseanlegg, som er mindre eller lik de angitte grenseverdier.

Renseprosess	Antall res.	Øvre grense, mg/l C			
		10	15	20	30
Simultanfelling	46	22	67	80	91
Etterfelling	31	48	74	87	90
Biologisk	23	9	44	65	87
Primærfelling	39	5	18	51	64
Sekundærfelling	30	17	30	50	70
Mekanisk	8	0	0	13	50

5. DISKUSJON

Ønsker man informasjon om hvor mye av det organiske materiale i prøven som er biologisk lett tilgjengelig, er BOD den selvsikre metoden. Da denne variabelen korrelerer godt med DOC og TOC (UV/per-

oksodisulfatmetoden), kan en av disse to analysevariablene brukes som en raskere og enklere metode for rutinemessig bestemmelse av prøvens innhold av biologisk lett nedbrytbart materiale.

Ved bestemmelse av total-innholdet av organisk stoff i avløpsvann, er det strengt tatt bare TOC-metoden basert på forbrenning ved høy temperatur som er istand til å oksidere alt organisk materiale. UV/peroksidisulfatmetoden medbestemmer i ganske liten utstrekning det partikulære materialet, og gir først og fremst et bilde av prøvens innhold av løste organiske forbindelser. COD-Cr gir vanligvis et akseptabelt bilde av totalinnholdet av organisk materiale i kommunalt avløpsvann, selv om det finnes noen eksempler på forbindelser som ikke oksideres fullstendig ved dikromatmetoden.

Hvis man anvender utstyr basert på forbrenning ved høy temperatur, kan innholdet av totalt organisk karbon (TOC) bestemmes direkte i prøven. TOC omfatter også organisk karbon i partikulært materiale, under forutsetning av at prøven er så godt homogenisert hele prøven uhindret kan passere gjennom analyseinstrumentet. Det kreves derfor at partiklene er tilstrekkelig små - vanligvis mindre enn 0.5 mm.

Utstyr basert på oksidasjon ved lavere temperaturer, slik som f.eks. UV/peroksidisulfat-metoden, er ikke egnet for direkte bestemmelse av TOC i prøver som inneholder mye partikulært materiale. Ved anvendelse av denne type utstyr må derfor prøven filtreres før analyse, slik at man kan bestemme løst organisk karbon (DOC) i filtratet. Det frafiltrerte faste materiale brukes til bestemmelse av partikulært bundet organisk karbon (NDOC). Dette skjer ved forbrenningsanalyse, hvor oksidasjonen foregår ved en temperatur på 900 - 1000 °C. TOC i prøven beregnes deretter ved å summere resultatene for DOC og NDOC.

Ved driftskontrollen i kommunale renseanlegg hvor det inngår et biologisk trinn i prosessen, er det aktuelt å beregne rensegraden for organisk stoff. Rensegraden beregnet på grunnlag av TOC (forbrenningsmetode) eller COD-Cr gir et uttrykk for hvor mye av det totale innholdet av organisk stoff som fjernes ved renseprosessen, og omfatter derfor organisk stoff både løst og partikulær form. Man kunne også tenke seg muligheten av å beregne en rensegrad basert på DOC istedenfor TOC. Dette ville i første rekke gi et uttrykk for hvor stor andel av det løste organiske materiale som fjernes ved renseprosessen gjennom anlegget. Rensegraden vil til en viss grad være avhengig av konsentrasjonene i innløpsvannet, og dette gjelder både DOC og TOC. Eksempler på dette er illustrert i figurene 12 og 13, hvor den beregnede rensegrad basert på henholdsvis TOC og DOC er plottet mot de sammenhørende konsentrasjoner av organisk karbon i innløpsvannet ved en rekke simultanrenseanlegg. Som det fremgår av disse figurene avtar

rensegraden basert på DOC raskere når konsentrasjon av DOC i innløpsvannet avtar, enn tilfellet er for TOC. Dette gjenspeiler det faktum at en betydelig del av det organiske materiale er bundet i den partikulære fraksjon som ikke medbestemmes ved analyse av DOC.

Sammen med STS skulle dette gi et godt bilde av renseseffekten i anlegget, både med hensyn til løste og partikulært bundne organiske forbindelser. I en overgangsperiode ville det by på visse problemer å tolke slike data, da disse gir en annen type informasjon enn renseseffekter beregnet ut fra analyseresultater for kjemisk oksygenforbruk.

Rensegraden beregnet på grunnlag av DOC og TOC er til en viss grad avhengig av konsentrasjonene i innløpsvannet, særlig ved lave konsentrasjoner av organisk stoff. Som eksempel er derfor beregnet rensesgrad fremstilt som funksjon av konsentrasjonene av henholdsvis DOC og TOC i innløpsprøvene fra simultanfellingsanlegg (se figur 12 og 13). I begge tilfeller blir rensesgraden noe lavere når innløpskonsentrasjonen blir tilstrekkelig lav. Denne effekten er større enn ved tilsvarende beregninger basert på TOC. Dette gjenspeiler det faktum at en betydelig del av det organiske materiale er bundet i den partikulære fraksjon som ikke medbestemmes ved analyse av DOC.

I Sveits benyttes en forenklet metode til å anslå mengden av karbon i det partikulære materiale, og denne består i at man beregner partikulært karbon som en viss prosentdel av tørrstoffet. Der blir 30 % brukt som en retningsgivende faktor, men undersøkelse av noen prøver fra norske renseanlegg tyder på at det er riktigere å benytte 40 % for innløpsprøvene og 20 % for utløpsprøvene. Dette medfører at bruken av forholdstall til å anslå TOC ikke kan anbefales, medmindre man har korrekte faktorer som er bestemt særskilt for det enkelte anlegg.

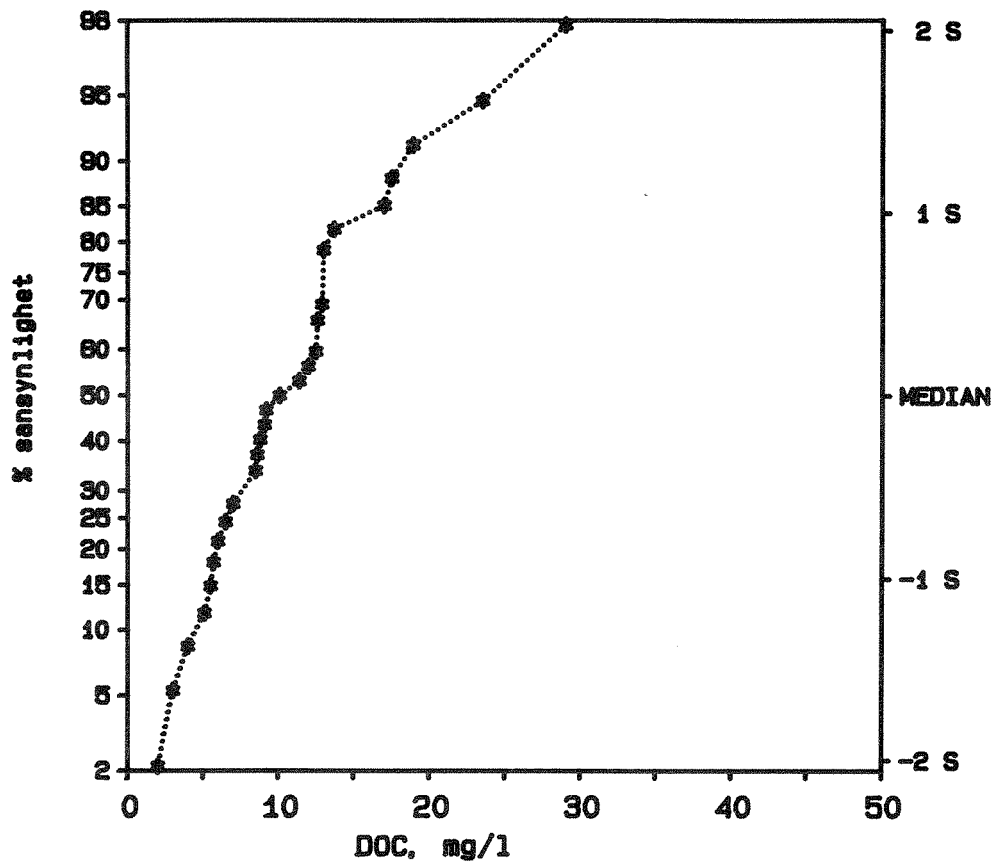
På bakgrunn av foranstående anbefales at rutinemessig kontroll av organisk stoff i kommunale renseanlegg baseres på karbonanalyser istedenfor kjemisk eller biokjemisk oksygenforbruk. Ved driftskontrollen vil det være nødvendig å bestemme TOC, mens den best egnete fremgangsmåten ved utslippskontrollen er å benytte DOC og STS. Til filtreringen benyttes glassfiberfiltre, da membranfiltre vil tettes hurtig med avløpsvann. Dette medfører at alle prøvene skal filtreres før analyse, og karboninnholdet bestemmes i filtratet, mens det frafiltrerte materiale brukes til bestemmelse av suspendert tørrstoff. Det skal benyttes glassfiberfilter til filtreringen. Bestemmelsen av suspendert tørrstoff gir et bilde av hvor mye partikulært materiale som går ut av renseanlegget, og gir derfor et mål for hvor effektivt avløpsvannet blir renses for tilført og utfelt materiale.

Av praktiske grunner kan det være påkrevet å ha mulighet for å benytte en alternativ analysemetode. Dette kan f.eks. skyldes at utstyr for karbon-bestemmelse ikke alltid er lett tilgjengelig, og at man er avhengig av resultater meget raskt. Dette kan være en aktuell problemstilling ved driftskontrollen, hvor det er nødvendig å sette i verk tiltak så snart som mulig hvis det viser seg at renseprosessen ikke går slik den skal. De biologiske renseprosesser lar seg riktignok ikke styre i samme grad som en kjemisk prosess, slik at nytten av raskt tilgjengelige analyseresultater er noe begrenset i forhold til analysevariable slik som f.eks. fosfor.

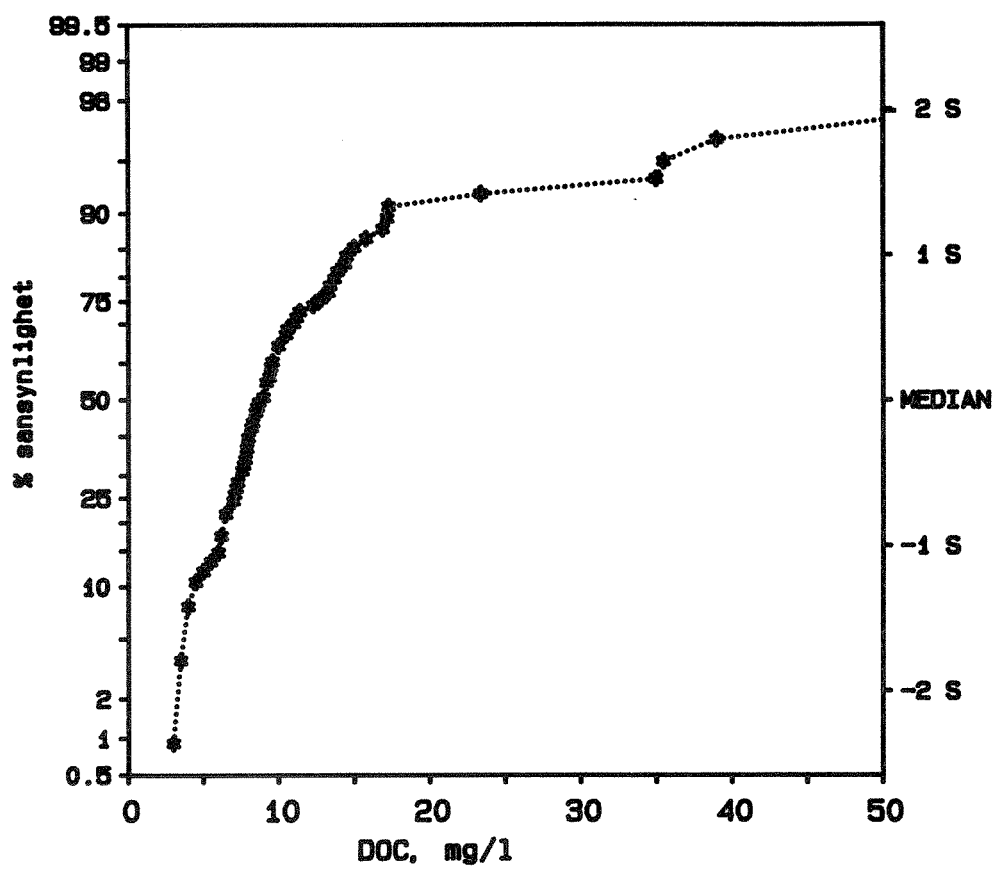
Det foreslås at kravene knyttet til utslipp av organisk stoff differensieres. For kjemiske og mekaniske anlegg som ikke er innrettet mot å fjerne organisk materiale ved renseprosessen, kan DOC brukes som en informerende parameter ved siden av STS, uten at det stilles krav til at karboninnholdet skal være lavere enn en gitt grenseverdi. I renseanlegg hvor det inngår et biologisk rensetrinn skal organisk materiale fjernes under renseprosessen, og for disse må det stilles krav til utslippets karboninnhold.

Ved driftskontrollen er man i prinsippet avhengig av å få analyse-resultatene meget raskt, slik at man kan settes i verk tiltak snarest mulig i de tilfeller hvor renseprosessen ikke går slik den skal. Men siden det er vesentlig vanskeligere å styre og justere en biologisk renseprosess enn en kjemisk prosess, har dette kravet mindre praktisk betydning når det gjelder organisk stoff for enn andre analyse-variable.

FIGUR 1. KARBONINNHOLD I AVLØPSVANN
SIMULTANFELLINGSANLEGG

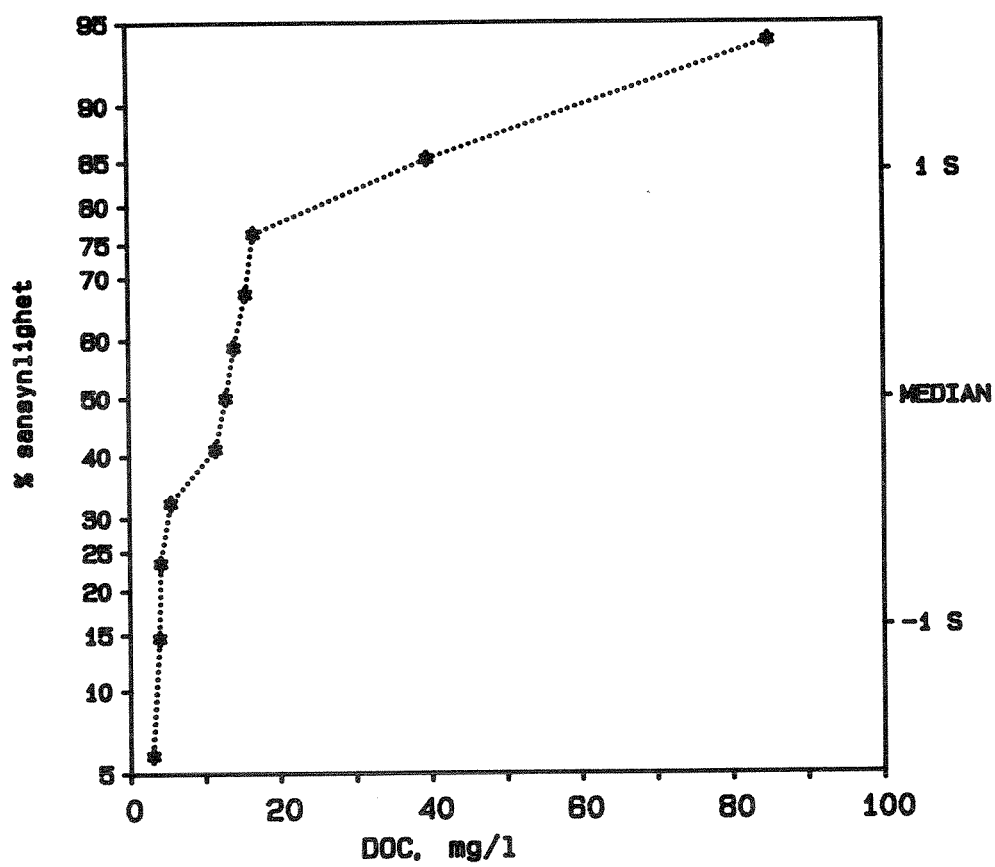


FIGUR 2. KARBONINNHOLD I AVLØPSVANN
ETTERFELLINGSANLEGG

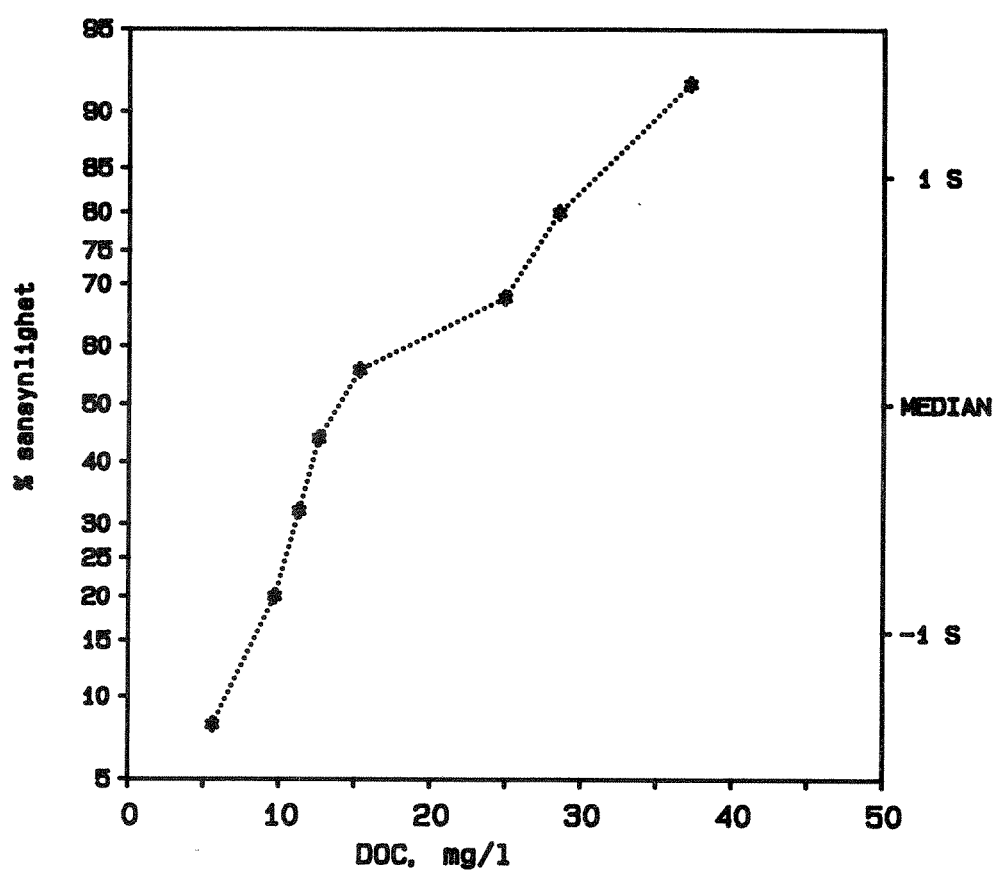


FIGUR 3. KARBONINNHOLD I AVLØPSVANN

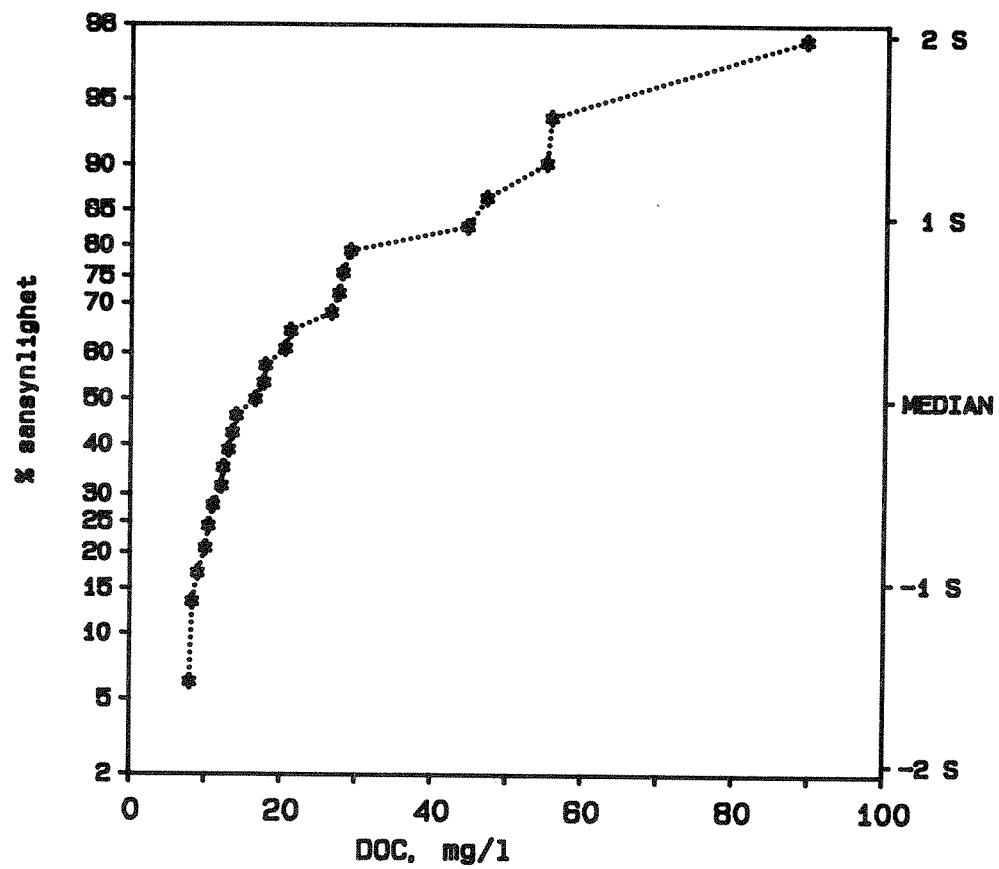
BIOLOGISKE ANLEGG



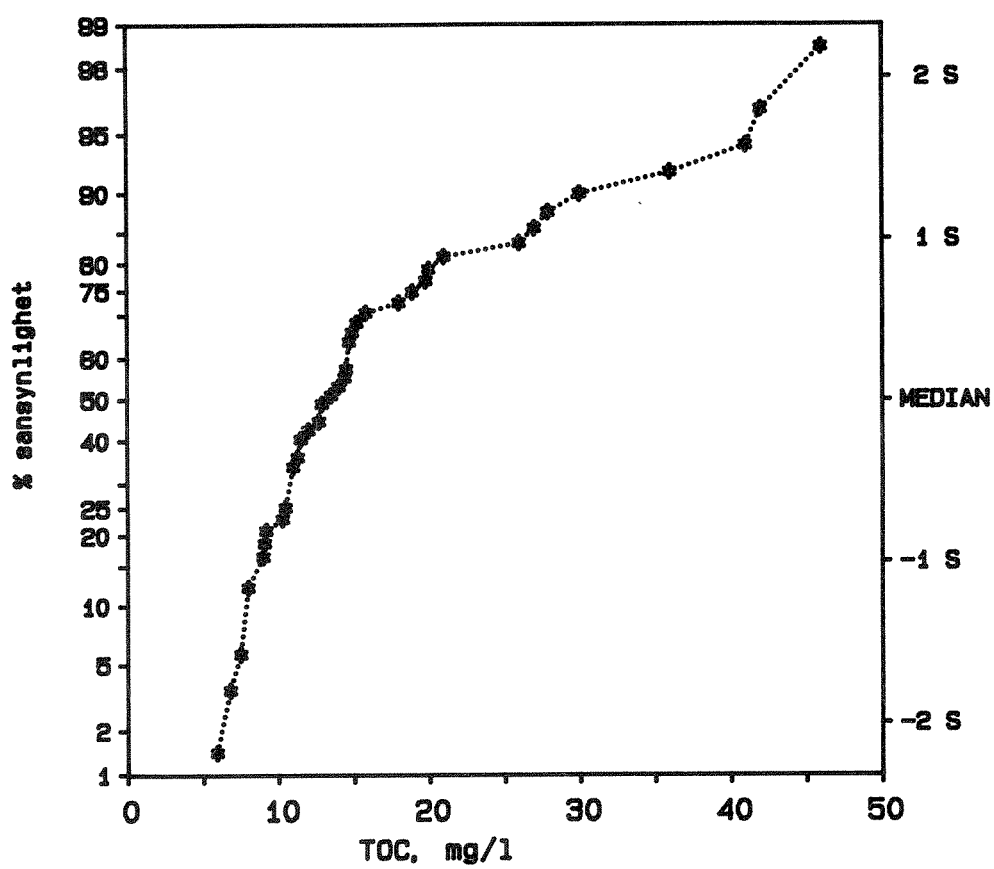
FIGUR 4. KARBONINNHOLD I AVLØPSVANN
PRIMÆRFELLINGSANLEGG



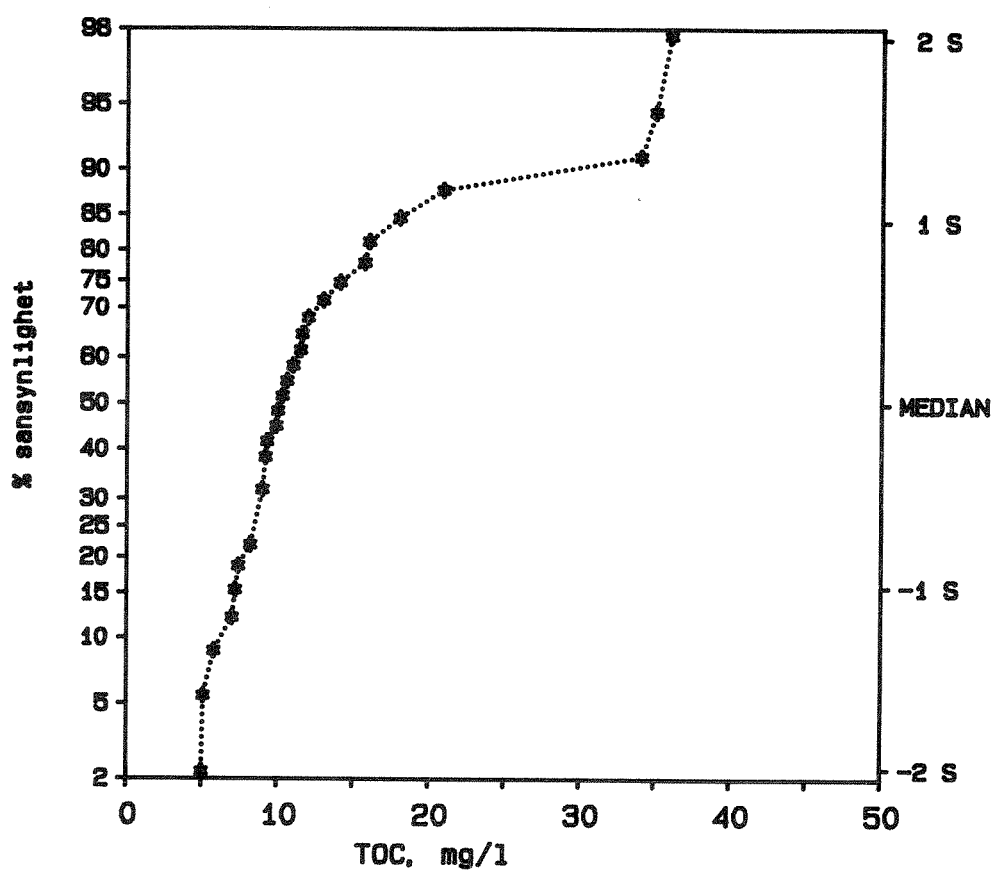
FIGUR 5. KARBONINNHOLD I AVLØPSVANN
SEKUNDÆRFELLINGSANLEGG



FIGUR 6. KARBONINNHOLD I AVLØPSVANN
SIMULTANFELLINGSANLEGG

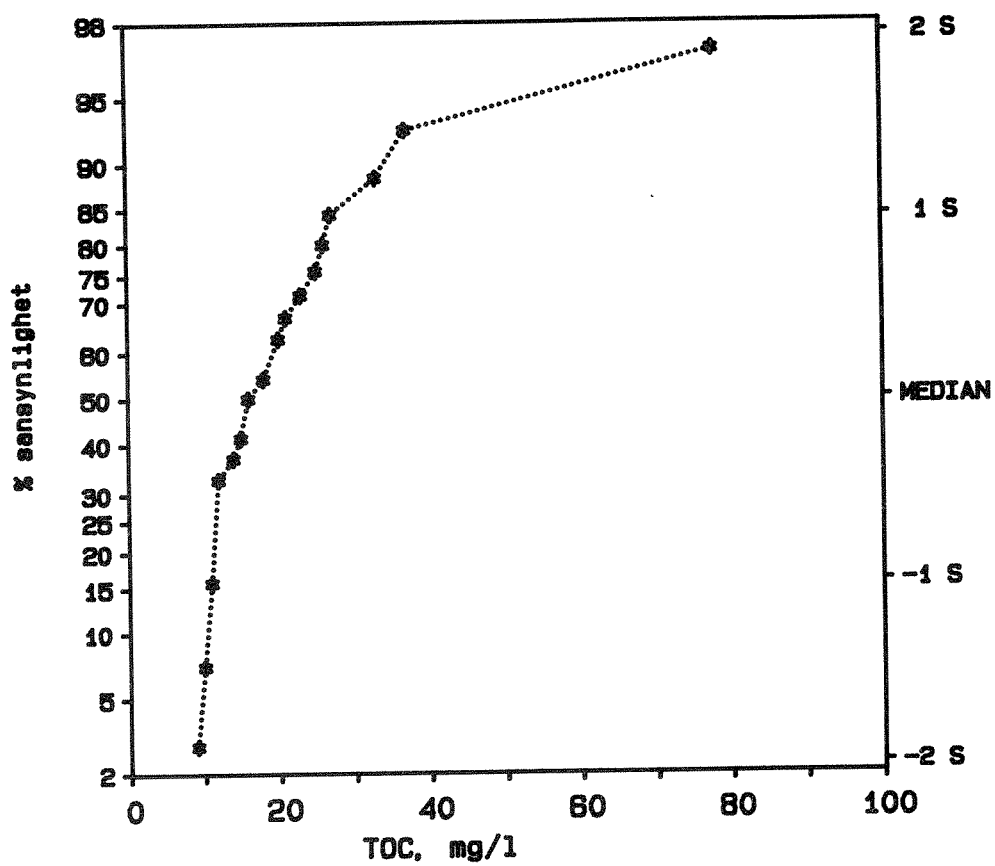


FIGUR 7. KARBONINNHOLD I AVLØPSVANN
ETTERFELLINGSANLEGG

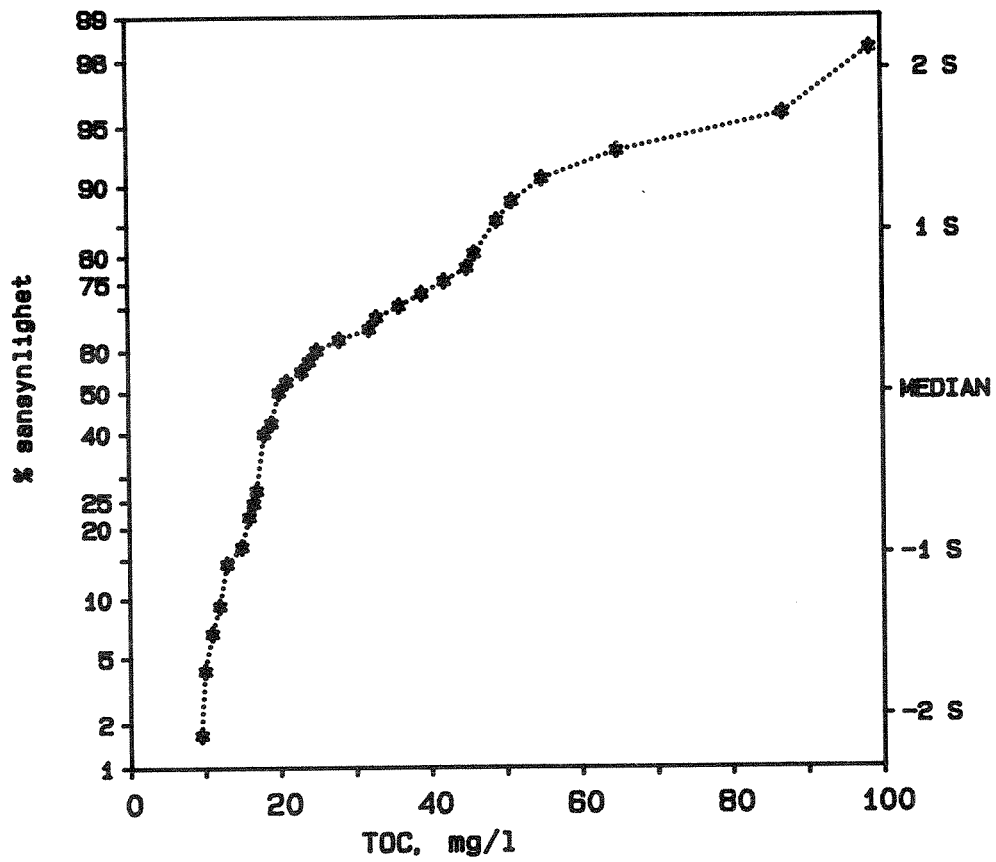


FIGUR 8. KARBONINNHOLD I AVLØPSVANN

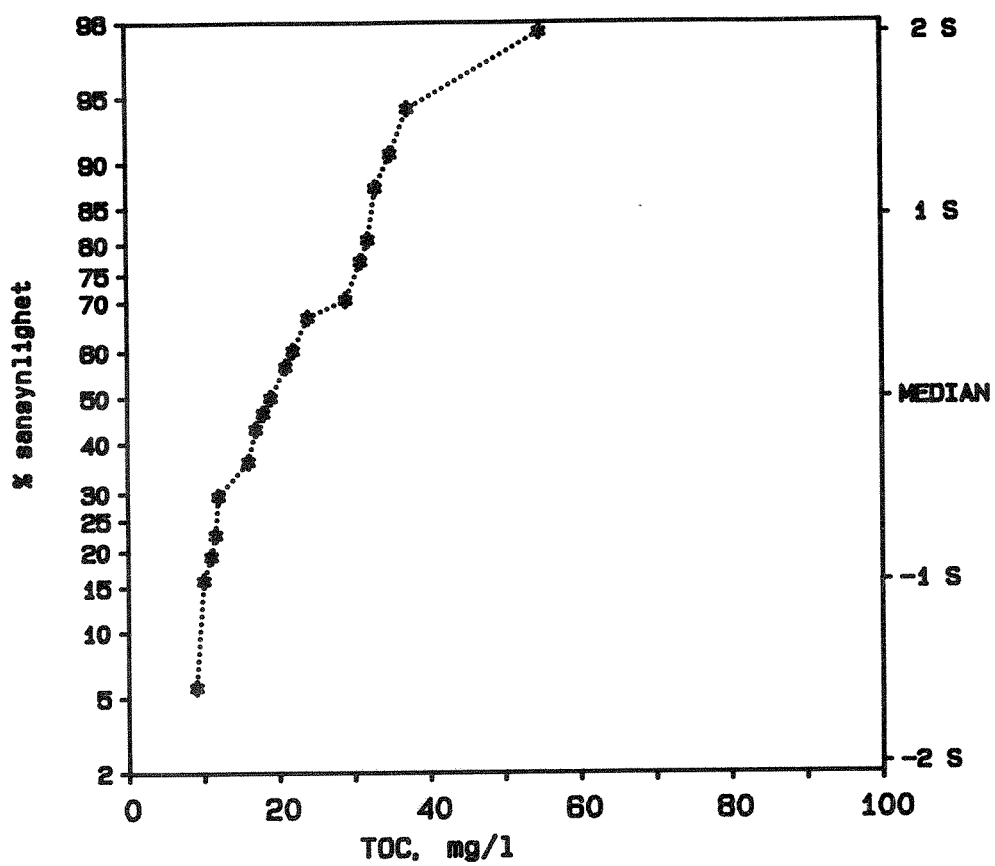
BIOLOGISKE ANLEGG



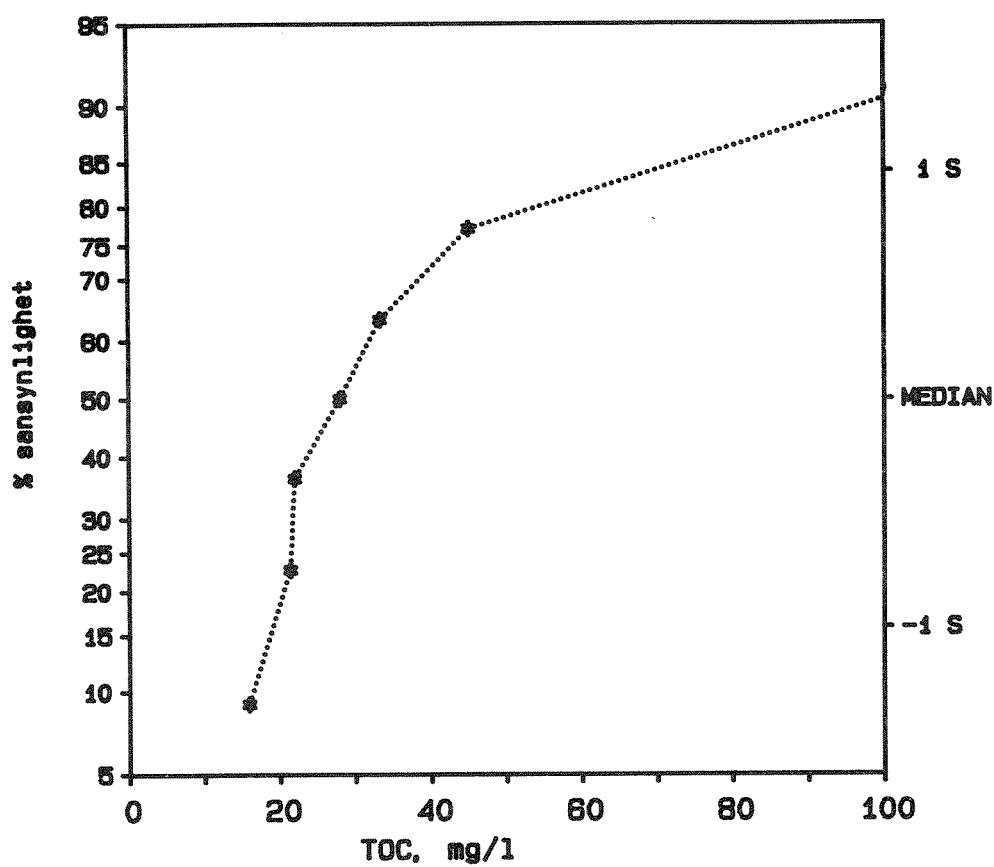
FIGUR 9. KARBONINNHOLD I AVLØPSVANN
PRIMÆRFELLINGSANLEGG



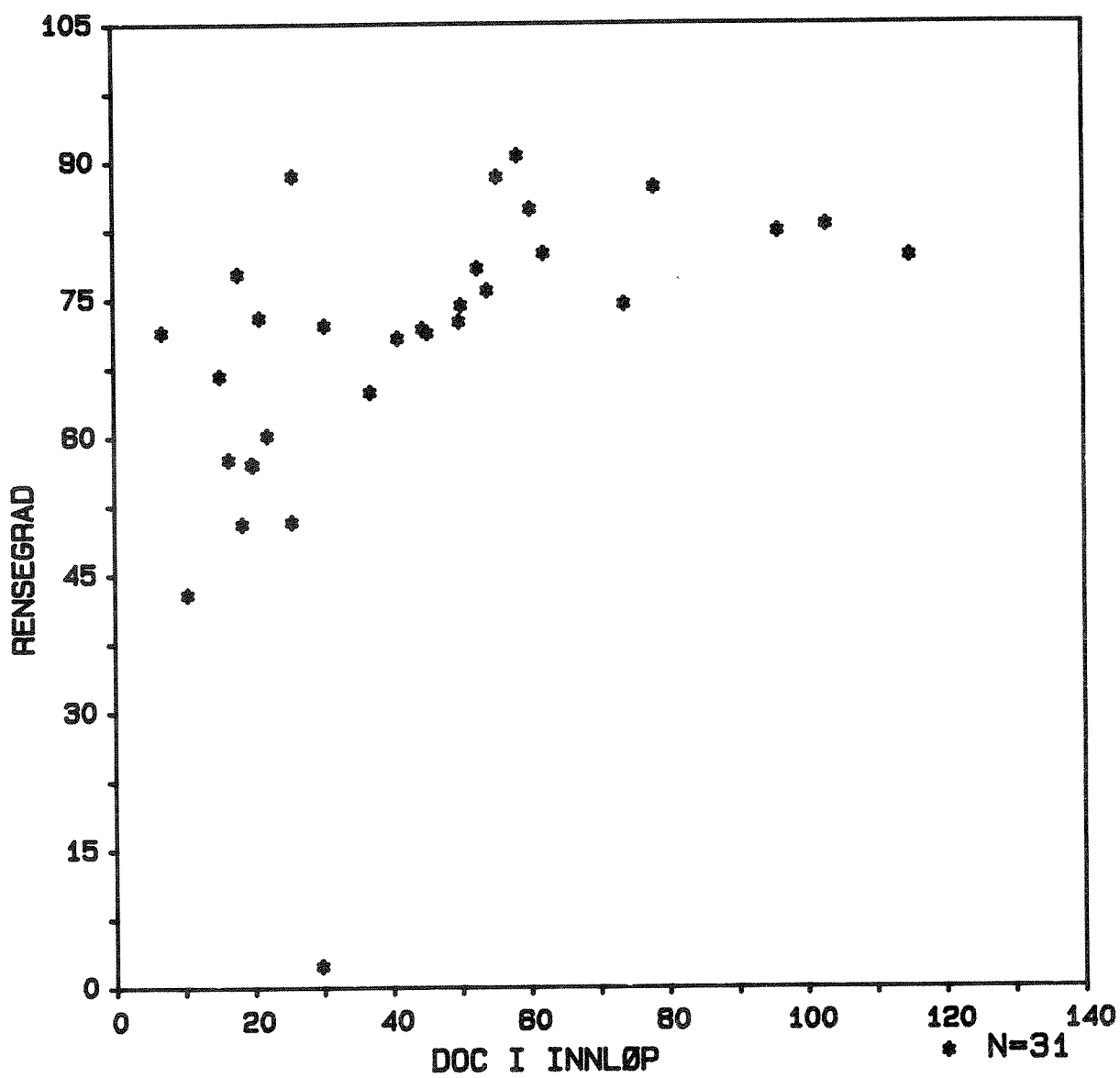
FIGUR 10. KARBONINNHOLD I AVLØPSVANN
SEKUNDÆRFELLINGSANLEGG



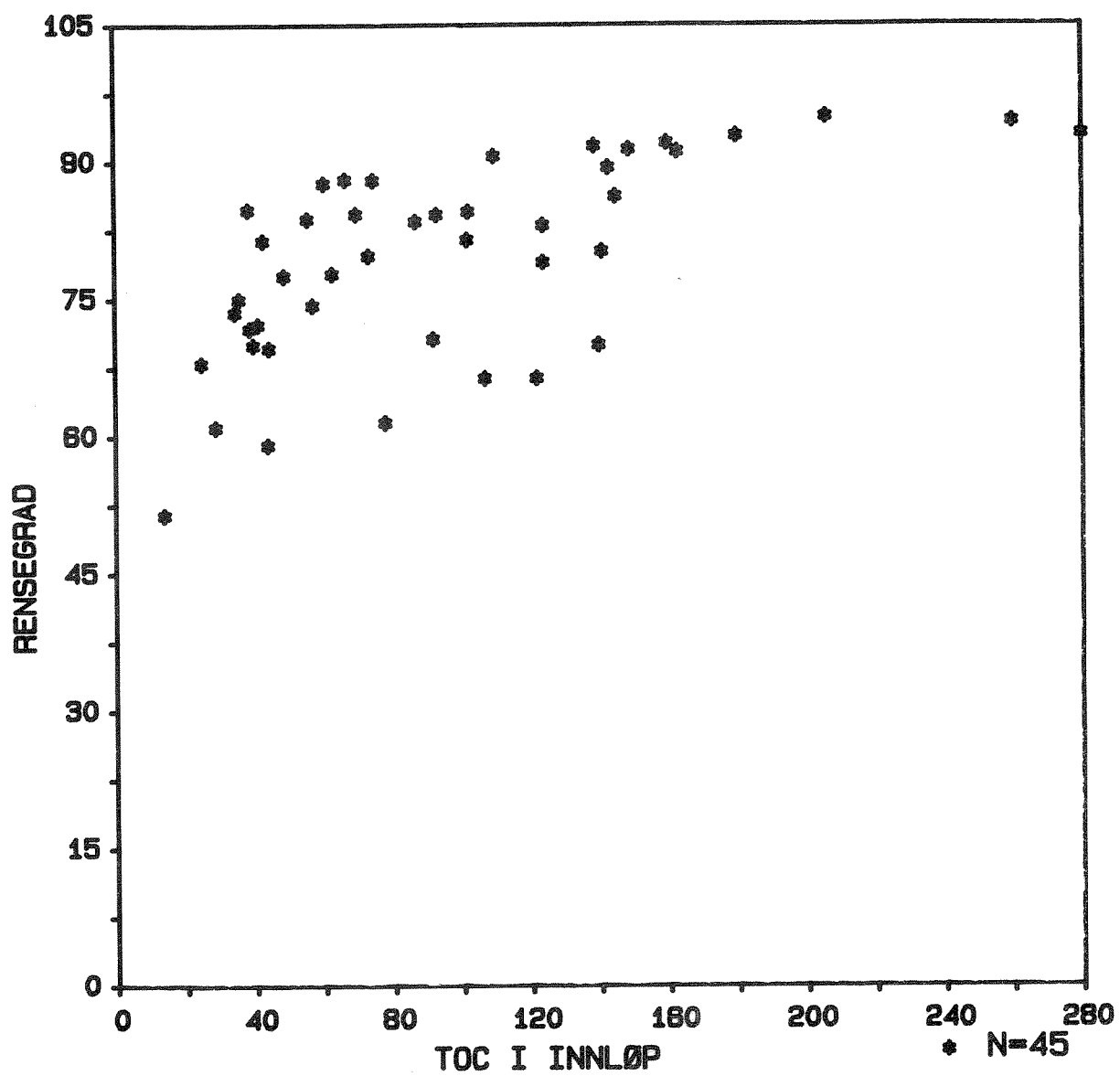
FIGUR 11. KARBONINNHOLD I AVLØPSVANN
MEKANISKE ANLEGG



FIGUR 12. RENSEGRADEN FOR ORGANISK STOFF
DOC, SIMULTANFELLINGSANLEGG



FIGUR 13. RENSEGRADEN FOR ORGANISK STOFF
TOC, SIMULTANFELLINGSANLEGG



LITTERATUR

1. NORSK STANDARD - NS 4748: Vannundersøkelse. Bestemmelse av kjemisk oksygenforbruk, COD-Cr. Oksidasjon med dikromat. Januar 1979.
2. NORSK STANDARD - NS 4749: Vannundersøkelse. Bestemmelse av biokjemisk oksygenforbruk, BOD. Fortynningsmetode. Januar 1979.
3. NORSK STANDARD - NS 4758: Vannundersøkelse. Bestemmelse av biokjemisk oksygenforbruk, BOD. Manometrisk metode. Januar 1981.
4. Totalt organisk karbon (TOC) - Analysemetoder og instrumenter. NIVA-rapport, 0-81012-01. 10. juni 1988.
5. Bestemmelse av organisk stoff i avløpsvann. NIVA-rapport, 0-89023. 17. april 1990.

TILLEGG

FEIL I BEREGNET RENSEGRAD VED BRUK AV FORHOLDSTALL (TOC/STS)

Det har vært foreslått at laboratorier som ikke disponerer utstyr til forbrenningsanalyse, i enkelte tilfeller kan benytte en forenklet metode til å anslå den partikulære karbonfraksjon. Det faste materialet etter filtreringen benyttes til bestemmelse av suspendert tørrstoff, deretter kan man grovt anslå NDOC til en viss prosentandel av tørrstoffet. I Sveits blir 30 % brukt som et retningsgivende forholdstall:

$$\text{TOC} = \text{DOC} + \text{STS} \times 0.3 \quad (1)$$

NB! Man må merke seg at denne fremgangsmåten gir TOC-verdier med redusert nøyaktighet, fordi faktoren 30 % bare representerer en empirisk tilnærming, og dessuten stammer denne faktoren fra et annet land hvor forholdene kan være annerledes enn i Norge. Som omtalt på side 11 har det vist seg at det prosentvise innhold av karbon i det frafiltrerte materiale i kommunalt avløpsvann kan variere svært mye, avhengig av vanntype og renseanlegg.

Vurdering av rensegraden for organisk stoff i et kommunalt renseanlegg kan baseres på TOC-verdiene. Men er disse beregnet etter formel (1) ovenfor, vil resultatet bli feilaktig hvis tørrstoffet har et annet karboninnhold enn de antatte 30 %. Hvor stor denne feilen kan bli, er illustrert ved noen eksempler som er gjengitt i figurene 14 og 15. Figurene viser hvor stor feilen blir når karboninnholdet utgjør henholdsvis 20 %, 30 % og 40 % av STS, både i innløpsprøver og utløpsprøver.

I mange biologiske renseanlegg utgjør TOC-konsentrasjonen i utløpsvannet gjerne 10 - 20 % av TOC i innløpsvannet. Dette er benyttet som utgangspunkt for regneeksemplene, hvor det gjennomført beregninger for tre tilfeller der rensegraden er på henholdsvis 90, 80 og 70 %.

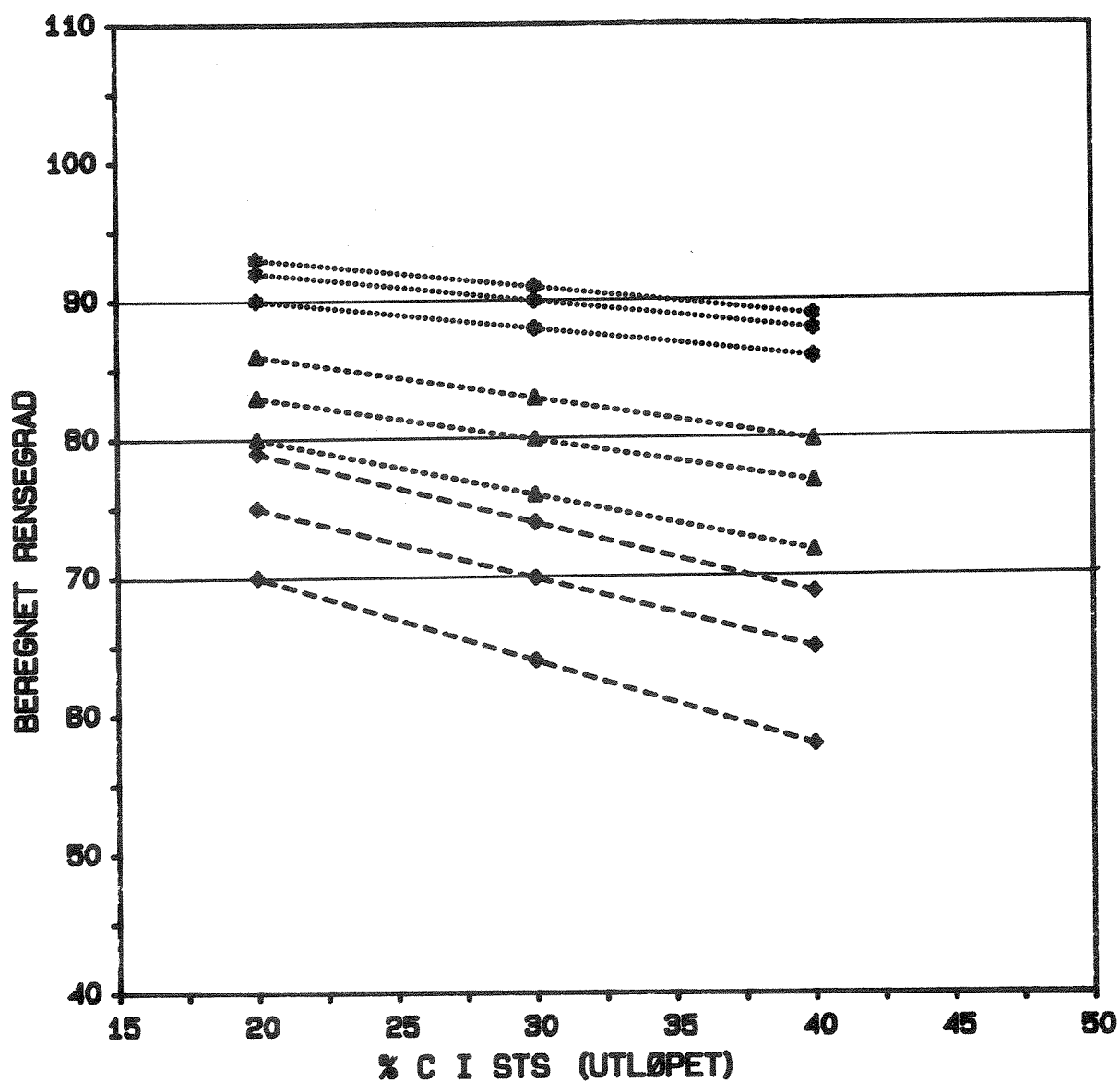
DOC utgjør vanligvis 25 - 50 % av TOC, partikulært bundet karbon er derfor dominerende i mange av prøvene fra kommunale renseanlegg, spesielt i innløpsprøvene. Det er derfor også gjort beregninger for to tilfeller, hvor DOC utgjør henholdsvis 50 (figur 14) og 25 % (figur 15) av det totale karboninnholdet i prøvene.

I disse figurene representerer prikkete linjer den beregnede rensegrad når karboninnholdet utgjør 10 % i forhold til konsentrasjonen i innløpet, korte stiplede linjer 20 %, og lange stiplede linjer 30 %. Dette tilsvarer en rensegrad på henholdsvis 90, 80 og 70 %, representert ved de tre heltrukne horisontale linjene i begge figurene. For hvert av disse tilfellene er rensegraden beregnet for tilfeller hvor

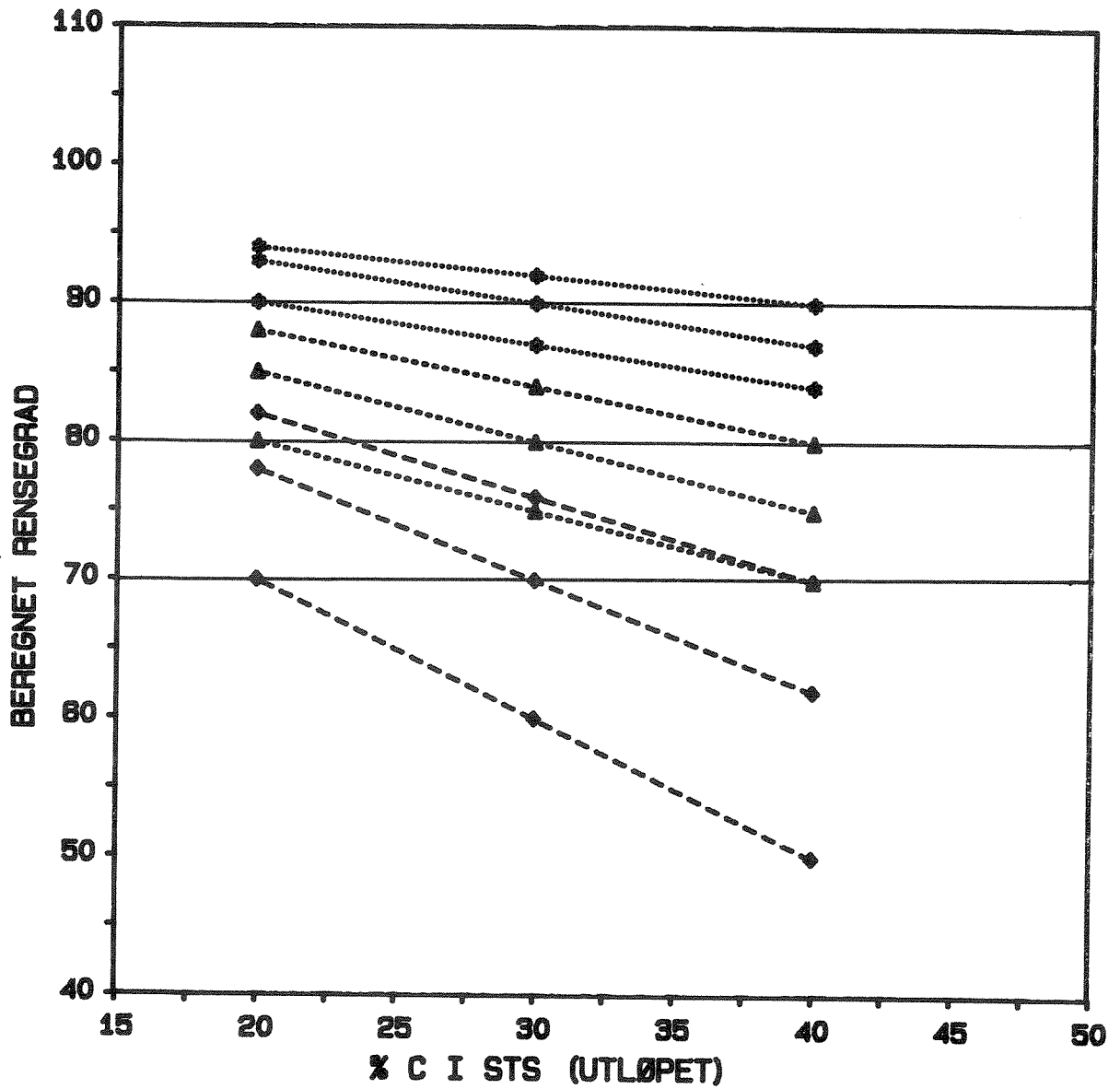
karboninnholdet i innløpsprøvene utgjør henholdsvis 20, 30 og 40 % av det suspenderte tørrstoffet (STS). 30 % karbon i STS både i innløp og utløp representerer den "riktige" verdi i disse eksemplene.

Ved å sammenligne figurene 14 og 15 fremgår at feilen i den beregnede rensegraden bli større jo større andel av det organiske materialet som foreligger i partikulær form, mens feilen blir mindre når prøven domineres av løst organisk materiale. Hvis rensegraden med hensyn til organisk stoff i anlegget er lav, gjør man større feil ved å benytte feil forholdstall enn ved høy renseeffekt i anlegget.

FIGUR 14. FEIL VED BEREGNING AV RENSEGRAD
NDOC = 50 % AV KARBONINNHOLDET



FIGUR 15. FEIL VED BEREGNING AV RENSEGRAD
NDOC = 75 % AV KARBONINNHOLDET



KARBONINNHOLDET I SUSPENDERT MATERIALE VED NOEN RENSEANLEGG

Prøver av innløp og utløp fra noen kommunale renseanlegg ble analysert med hensyn på suspendert tørrstoff, og partikulært organisk karbon i dette ble bestemt ved forbrenningsmetoden (NDOC). Ut fra disse tallene ble det beregnet hvor mange prosent karbon det frafiltrerte materialet inneholdt. NDOC ble her bestemt ved forbrenning av et utstanset areal av filteret. For å oppnå god presisjon ved denne metoden, er det påkrevet at prøvene er så homogene at man får et jevnt belegg over hele filterets areal. Den observerte spredning i resultatene kan muligens skyldes at disse prøvene ikke var godt nok homogenisert. Vi må også kunne regne med at det er ulikheter mellom de ulike renseanleggene med hensyn til det partikulære materialets sammensetning, spesielt hvor det er tilknyttet større industribedrifter.

Resultatene er gjengitt i tabellen nedenfor. Av denne tabellen fremgår tydelig at den generelle regelen som benyttes i Sveits, hvor det antas at suspendert tørrstoff fra avløpsrenseanlegg inneholder 30 % karbon, ikke er riktig for norske forhold. For de anleggene vi har tatt prøver fra, er det midlere prosentinnholdet av karbon i innløpsprøvene ca. 40 %, og i utløpsprøvene ca. 20 %. Fellingskjemikalier vil kunne bidra til å øke andelen av uorganiske forbindelser i utløpsprøvene. Hvis disse tallene er representative for det store antall kommunale renseanlegg her i landet, vil det være mest riktig å benytte disse prosentverdiene istedenfor den generelle 30% - regelen ved beregning av TOC ut fra DOC og STS.

På grunn av den store usikkerheten knyttet til bruk av forholdstall ved bestemmelse av TOC i avløpsvann, kan framgangsmåten med bruk av 30 % regelen ikke anbefales.

TABELL 4. PROSENTVIS INNHOLD AV KARBON I SUSPENDERT MATERIALE I INNLØPSVANN OG UTLØPSVANN FRA KOMMUNALE RENSEANLEGG.

Renseanlegg	Type	pe	Innløpsprøver			Utløpsprøver		
			STS mg/l	NDOC mg/l	% C i STS	STS mg/l	NDOC mg/l	% C i STS
R0 Nordseter	Biodam m/felling	1300	53.0	16.0	30.2	9.4	3.3	35.1
R1 Hovemoen	Simultanfelling	4000	213	117	54.9	6.4	1.1	17.2
R2 Hovedanlegg	Sekundærfelling	50.000	24.5	9.7	39.6	6.5	1.0	15.4
Granerudmoen	Etterfelling	2700	621	245	39.5	8.3	1.0	12.0
Hornsjø	Etterfelling	-	85.5	36.7	42.9	25.3	4.9	19.4
Lena	Etterfelling	4500	157	54.0	34.4	8.2	0.9	11.0
Tretten	Etterf./biorotor	1500	392	118	52.9	10.5	1.5	14.3
Kolbu	Etterf./biorotor	1500	93.6	32.1	34.3	16.7	3.6	21.6
Middelverdi (N = 8)					39.8			18.3