



Umweltinstitut des Landes Vorarlberg

# **Kläranlagenüberwachung**

## **Bestimmung des Gesamtstickstoffs**

**Bericht UI-07/2005**

# **Kläranlagenüberwachung**

## **Bestimmung des Gesamtstickstoffs**

### **Gesamtbearbeitung:**

Christoph Scheffknecht

email: christoph.scheffknecht@vorarlberg.at

### **Chemisch-analytische Untersuchungen:**

Werner Bader

### **Qualitätssicherung:**

Walter Hämmerle

### Impressum

Herausgeber und Medieninhaber:  
Amt der Vorarlberger Landesregierung  
Römerstraße 16, 6900 Bregenz

Verleger:  
Umweltinstitut des Landes Vorarlberg  
Montfortstraße 4, 6900 Bregenz  
Tel. 05574/511-42099

Bregenz, Oktober 2005

## Inhalt

<b>1. Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2. Gesamtstickstoffbestimmungsmethoden für die Eigenüberwachung</b>	<b>2</b>
2.1 Küvettentests zur Gesamtstickstoffbestimmung	2
2.1.1 Analysenmethode	2
2.1.2 Häufige Fehlerquellen und Qualitätssicherung	3
2.1.3 Kosten und Zeitaufwand	3
2.1.4 Vergleichbarkeit mit Referenzmethode	4
2.2 Berechnung des Gesamtstickstoffs	4
<b>3. Vergleichbarkeit der Eigen- und Fremdkontrolle</b>	<b>5</b>
3.1 Gegenüberstellung der Daten aus Eigen- und Fremdkontrolle	5
3.2 Ergebnisse von Vergleichstests	6
<b>4. Zusammenfassung</b>	<b>7</b>
<b>Literatur</b>	<b>7</b>

## 1. Einleitung

Der Parameter Gesamtstickstoff, im weiteren mit  $N_{\text{ges}}$  abgekürzt (auch als Ges.-N bezeichnet), ist einer der wichtigsten Parameter zur Beurteilung der Kläranlagenfunktion. Die 1. Abwasseremissionsverordnung für kommunales Abwasser fordert für Kläranlagen der Größenklasse III und IV einen Mindest-Gesamtstickstoff-Eliminationsgrad von 70%. Dazu ist im Rahmen der Eigenüberwachung die zweiwöchentliche bzw. wöchentliche Untersuchung des Gesamtstickstoffgehaltes im Zu- und Ablauf notwendig. Die Bestimmung des gesamten gebundenen Stickstoffs ( $TN_b$ ) erfolgt gemäß DIN 38409-H27. Der Parameter  $TN_b$  ist dabei als Summe von organisch gebundenem Stickstoff, Ammonium-, Nitrit- und Nitratstickstoff berechnet als N definiert und entspricht dem Gesamtstickstoff ( $N_{\text{ges}}$ ). Diese Referenzbestimmungsmethode erfordert jedoch teure Analysengeräte. Somit sind für die Eigenkontrolle Alternativverfahren notwendig. Eine Analysenmethode gilt beim Parameter Gesamtstickstoff gemäß der Definition der Abwasseremissionsverordnung als gleichwertig, wenn die Bestimmungsgrenze nicht größer als 5 mg/l ist.

## 2. Gesamtstickstoffbestimmungsmethoden für die Eigenüberwachung

Grundsätzlich sind für die Eigenüberwachung verschiedene Verfahren für die Gesamtstickstoffbestimmung möglich:

- Der oxidative, nasschemische Aufschluss (evtl. mit Mikrowelle) und die nachfolgende photometrische Nitratbestimmung. Dieses Verfahren ist auch in Form von Küvettentests durchführbar und wird auf Kläranlagen im Regelfall für die Analyse eingesetzt.
- Die Bestimmung des Kjeldahl-N wird auf Kläranlagen praktisch nicht eingesetzt, da die Durchführung sehr aufwändig ist. Der Kjeldahl-N entspricht zudem nicht dem Gesamtstickstoff. Der Nitrat- und eventuell der Nitritanteil muss zusätzlich bestimmt werden.
- Die Berechnung des Gesamtstickstoffgehaltes aus sonstigen Stickstoffparametern

### 2.1 Küvettentests zur Gesamtstickstoffbestimmung

In Vorarlberg sind die „Spectroquant“-Testsätze (14537 / 14763) der Firma WTW/Merck und die „Laton“-Testsätze (LCK 338 / 238) der Fa. Hach-Lange verbreitet.

#### 2.1.1 Analysenmethode

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs erfolgt nach dem oxidativen Aufschluss im alkalischen Milieu mit Peroxodisulfat in Form von Nitrat. Die Messung der Nitratkonzentration erfolgt dabei photometrisch als 4-Nitro-2,6-dimethylphenol nach Zugabe von 2,6-Dimethylphenol im sauren Medium. Unterschiede zwischen den Küvettentests der beiden Hersteller betreffen vor allem Verdünnungsfaktoren, die Aufschlusstemperatur, unterschiedliche pH-Wert-Änderungen während des Aufschlusses, die Zerstörung des überschüssigen Peroxids durch Natriumsulfit und die Mischanweisungen. Das detaillierte Analysenablaufschemata ist am Beispiel des Merck-Testsatzes in Abbildung 1 dargestellt.

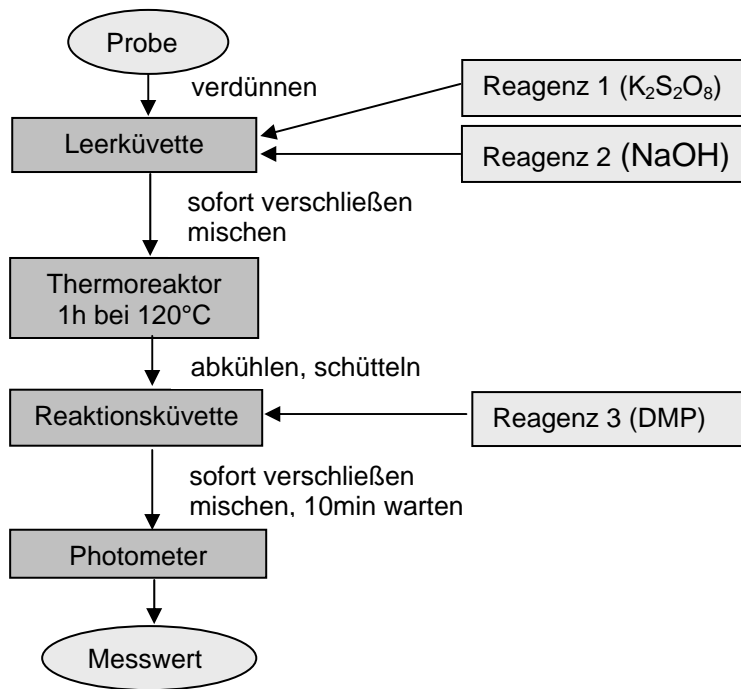


Abbildung 1: Analysenschema für den Merck Küvettentestsatz 14763

### 2.1.2 Häufige Fehlerquellen und Qualitätssicherung

- Sehr wichtig ist die Wahl des richtigen Testsatzes für den jeweiligen Konzentrationsbereich. Zu- und Ablauf sind normalerweise nicht mit einem Testsatz messbar.
- Sehr hohe CSB-Gehalte können Minderbefunde verursachen.
- Die Reaktionsgefäße müssen gründlich gereinigt werden und müssen öfters ausgetauscht werden (nicht mehr als 10 - 15 Anwendungen).
- Um Ammoniakverluste zu vermeiden, muss das Reaktionsgefäß nach der Zugabe der Natronlauge schnell verschlossen werden.
- Die Herstellerangaben bezüglich „Schütteln“ und „Mischen“ müssen genau eingehalten werden.
- Doppelbestimmungen werden empfohlen.
- Die Qualität der Ergebnisse kann durch die konsequente Verwendung von Kontrollstandards beobachtet und somit gesichert werden.

### 2.1.3 Kosten und Zeitaufwand

Für die Gesamtstickstoffbestimmung mit Küvettentestsätzen ist neben dem Photometer auch ein Thermoblock notwendig. Beides ist zumindest auf mittleren und großen Kläranlagen vorhanden. Die laufenden Sachkosten pro Analyse belaufen sich auf ca. € 3,- pro Bestimmung. Die Durchführung der Bestimmung dauert ca. 2 Stunden. Die reine Arbeitszeit liegt aber unter 10 Minuten.

## 2.1.4 Vergleichbarkeit mit Referenzmethode

Bei richtiger Verwendung der Tests wird eine gute Übereinstimmung mit der Referenzmethode erreicht (Abbildung 2). Der Korrelationskoeffizient  $R^2$  von 0,996 für den Hach-Lange Test ist in Übereinstimmung mit der niedrigeren Verfahrenstandardabweichung etwas besser wie der Wert des Merck Tests (0,965). Dies wird insbesondere durch die höhere Streuung im unteren Bereich bedingt. Dieser Effekt zeigt sich auch in der täglichen Praxis bei Mehrfachbestimmungen.

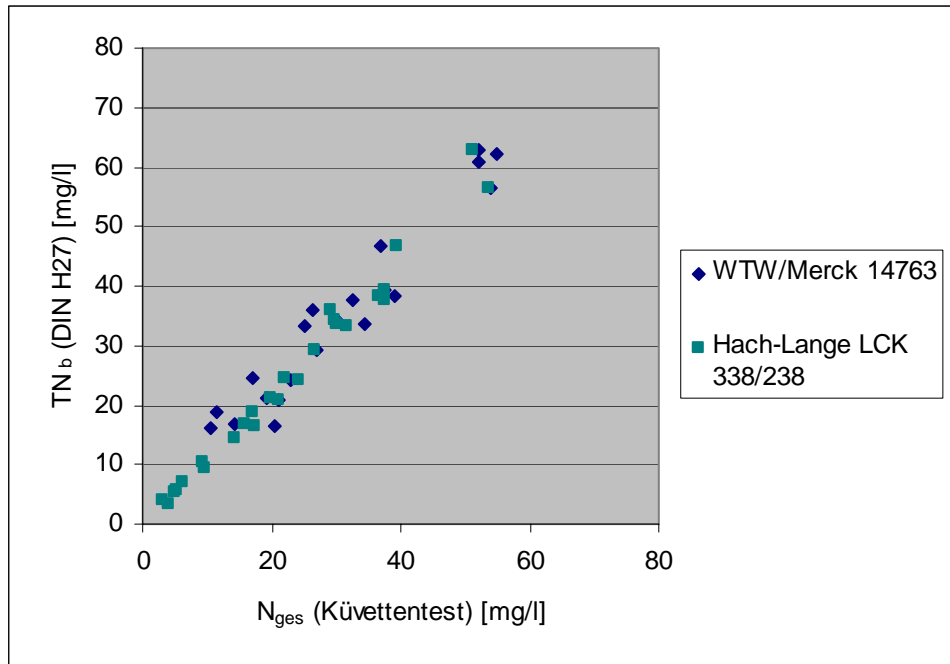


Abbildung 2: Gegenüberstellung der Küvettestes und DIN-Methode

## 2.2 Berechnung des Gesamtstickstoffs

Bei einer ausreichenden Anzahl von Werten liefert die Multiplikation der  $NH_4-N$  Konzentration mit dem Faktor 1,7 eine Abschätzung der durchschnittlichen Gesamtstickstoffgehalte im Zulauf (Abbildung 3). Eine Verbesserung wird durch die empirische Ermittlung des Faktors (meistens 1,2 – 1,9) für die jeweilige Kläranlage durch die Messung des Gesamtstickstoffgehalts erreicht. Für die Berechnung von Einzelwerten, die Voraussetzung für eine korrekte Ermittlung des momentanen Eliminationsgrades sind, ist dieses Verfahren nur mit größeren Fehlern bedingt anwendbar (Abbildung 3). Im Jahresmittel kann aber zumeist bei kommunalem Abwasser eine relativ gute Näherung an den tatsächlichen Wert erreicht werden.

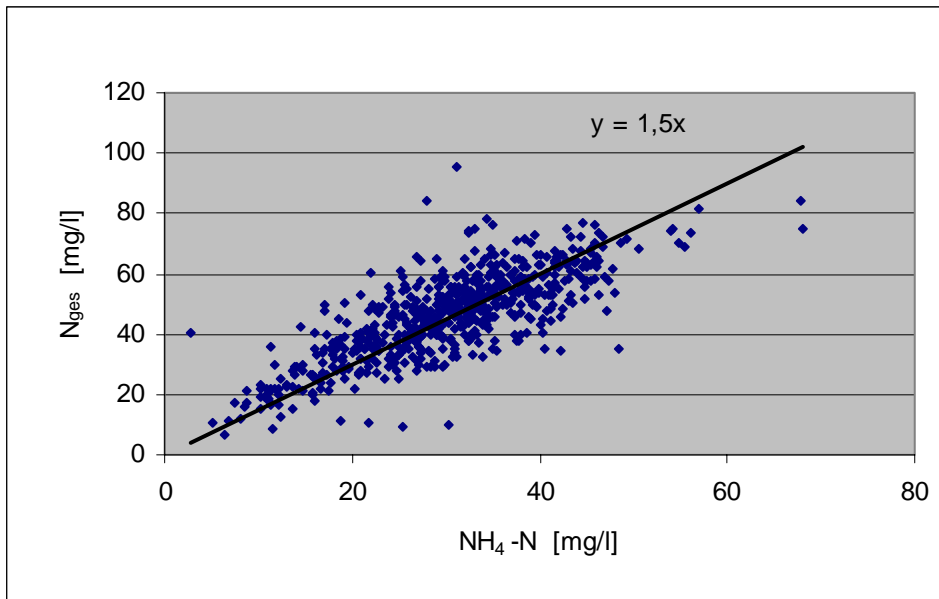


Abbildung 3: Korrelation  $\text{NH}_4\text{-N}$  und  $\text{N}_{\text{ges}}$  im Zulauf einer Kläranlage (629 Wertepaare)

Analoge Überlegungen gelten auch für den Ablauf. Die Summation von  $\text{NH}_4\text{-N}$  und  $\text{NO}_3\text{-N}$  (und evtl.  $\text{NO}_2\text{-N}$ ) und Addition von 1,5 mg/l für den organisch gebundenen Stickstoffanteil liefert bei niedrig belasteten biologischen Kläranlagen recht gute Werte ( $\text{N}_{\text{ges}} = \sum \text{NH}_4\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N} + 1,5$ ). Auch in diesem Fall führt die Ermittlung von Korrekturfaktoren zu Verbesserungen.

Dies bedeutet, dass eine Berechnung des durchschnittlichen Stickstoffeliminationsgrades nur für eine große Anzahl von Werten, unter der Annahme der Fehlerkompensation brauchbare Ergebnisse liefert. Die Erfassung der jeweils momentanen Situation ist mit so berechneten Gesamtstickstoffwerten nur eingeschränkt möglich.

### 3. Vergleichbarkeit der Eigen- und Fremdkontrolle

#### 3.1 Gegenüberstellung der Daten aus Eigen- und Fremdkontrolle

Die Gegenüberstellung von 90 Wertepaaren aus der Eigen- und Fremdkontrolle zeigt eine gute Korrelation (siehe Abbildung 4), insbesondere wenn man bedenkt, dass die Verfahrensstandardabweichung für die  $\text{TN}_b$ -Bestimmung alleine schon bei bis zu +/- 10% liegt. Unterschiedliche Wiederfindungsraten für Einzelverbindungen für  $\text{TN}_b$  sind dabei noch nicht berücksichtigt. Der Korrelationskoeffizient  $R^2$  liegt bei 0,95. Systematische Mehr- oder Minderbefunde sind nicht ersichtlich.

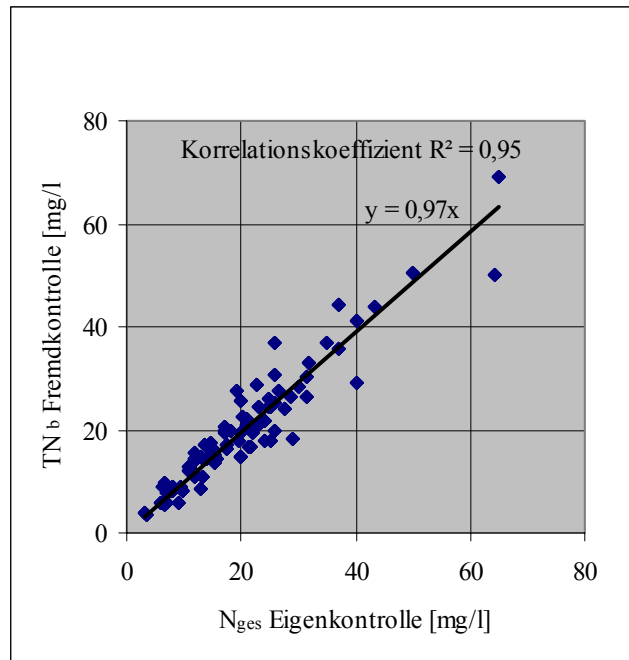


Abbildung 4: Korrelation der Eigen- und Fremdkontrolldaten für  $N_{ges}$  im Ablauf von Vorarlberger Kläranlagen

### 3.2 Ergebnisse von Vergleichstests

Das Umweltinstitut des Landes Vorarlberg führt jährlich einen Vergleichstest für die Betriebs- und Fremdkontrolllabors durch. Dabei soll dem jeweiligen Labor die Gelegenheit gegeben werden, die eigene Qualität beurteilen und verbessern zu können. In Abbildung 5 sind die Ergebnisse des Jahres 2004 für den Parameter Gesamtstickstoff im Ablauf dargestellt. Der ausreißerbereinigte Mittelwert (10,1 mg/l) und die Standardabweichung (+/- 18%) sind als rote Linien dargestellt. Die Untersuchungswerte der beiden Fremdkontrolllabors sind grün dargestellt.

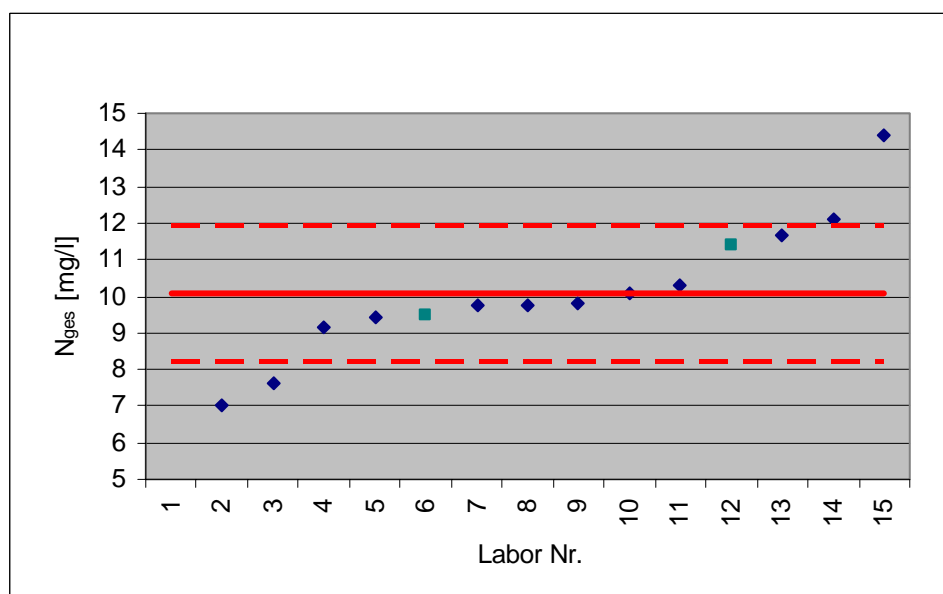


Abbildung 5: Ergebnisse für  $N_{ges}$  des Laborvergleichstests 2004



Die Ergebnisse zeigen, dass die von den Laboratorien gefundenen Gesamtstickstoffkonzentrationen vergleichsweise eng beieinander liegen. Die größeren Abweichungen einiger Labors sind nicht methodisch bedingt, sondern hatten andere Ursachen, wie nachfolgende Recherchen ergaben. Im Oktober 2005 wird der Vergleichstest erstmals mit der Unterstützung des IFA Tulln mit einer zusätzlichen synthetischen Probe durchgeführt um z.B. Inhomogenitäten der realen Probe ausschließen zu können. Zudem ist dann der Sollwert bekannt und eine bessere Interpretation bezüglich des Absolutwerts wird somit möglich.

## 4. Zusammenfassung

Muss die Gesamtstickstoffkonzentration bekannt sein, so ist die direkte Messung dieses Parameters notwendig, auch wenn sich daraus ein zusätzlicher zeitlicher und finanzieller Aufwand ergibt. Die am Markt erhältlichen Küvettentests sind in der Praxis für die Gesamtstickstoffbestimmung im Abwasser (Zu- und Ablauf) von Kläranlagen sehr gut geeignet, sofern die Vorgaben des jeweiligen Herstellers eingehalten werden.

## Literatur

- [1] 1.Abwasseremissionsverordnung für kommunales Abwasser, BGBl 1996/210
- [2] ÖWAV-Arbeitsbehelf Nr. 14, „Eigen und Betriebsüberwachung von biologischen Abwasserreinigungsanlagen“, Wien 1998
- [3] DIN 38409-H27, „Bestimmung des gesamten gebundenen Stickstoffs TN<sub>b</sub>“, 1992
- [4] EN 12260, „ Bestimmung von gebundenem Stickstoff nach Oxidation zu Stickstoffoxiden“, 2003
- [5] EN 25663, „Bestimmung des Kjeldahl-Stickstoffs“, 1993
- [6] DIN 38409-H12, „Berechnung des Gesamtstickstoff“
- [7] EN ISO 11905-1 „Bestimmung von Stickstoff nach oxidativem Aufschluß mit Peroxodisulfat“, 1998
- [8] Dietmar Moser, „Analysenverfahren für die Eigenüberwachung“, Wiener Mitteilungen (2005) Band 192
- [9] Gerhard Spatzierer, „Qualitätssicherung bei der Abwasseranalytik im Bereich Eigenüberwachung“, Wiener Mitteilungen (2005) Band 192
- [10] Joachim Dimmler, „Gesamtstickstoffbestimmung in kommunalem Abwasser“, KA-Betriebsinfo 2000 (30) Nr.2
- [11] Gerhard Seidel, „Ermittlung des Gesamtstickstoffs (N<sub>ges</sub>)im Zulauf der Kläranlage und im Zulauf zur Biologie“, KA-Betriebsinfo 2004 (34) Nr.1
- [12] Kläranlagenüberwachung, Laborvergleichstest 2004  
[http://www.vorarlberg.at/vorarlberg/umwelt\\_zukunft/umwelt/umweltinstitut/weitereinformationen/umweltanalytik/klaeranlagenueberwachung.htm](http://www.vorarlberg.at/vorarlberg/umwelt_zukunft/umwelt/umweltinstitut/weitereinformationen/umweltanalytik/klaeranlagenueberwachung.htm)