

**Rapport
December 2000**

Miljøstyrelsen

BOD₅ på lavt niveau

**Evaluering af BOD₅ metoder til anvendelse på
detektionsgrænseniveau i spildevand**

Agern Allé 11
2970 Hørsholm

Tel: 4516 9200
Fax: 4516 9292
E-mail: anf@dhi.dk
Web: www.dhi.dk

Miljøstyrelsen

BOD₅ på lavt niveau

Evaluering af BOD₅-metoder til anvendelse på detektionsgrænseniveau i spildevand

**Rapport
December 2000**

**Projektleder: Christian Grøn
Projektmedarbejder(e): Anders Favrbø**

**DHI sag: 50954-14
Dato: 17. december 2002**

INDHOLDSFORTEGNELSE

1	INDLEDNING.....	1
2	DANSKE KRAV TIL ANALYSEKVALITET AF BOD ₅	2
3	GENNEMGANG AF NYESTE PRÆSTATIONSPRØVNINGER.....	3
4	PRÆSTATIONSPRØVNINGER DER IKKE INDGÅR I VURDERINGEN	4
5	OPSAMLING AF RESULTATER FOR DE TO METODER.....	5
6	ANBEFALINGER	6
7	REFERENCER	7

BILAGSFORTEGNELSE

Bilag 1 Symbol liste

1 INDLEDNING

Analysen for biokemisk iltforbrug, BOD₅, anvendes til en vurdering af vandmiljøets belastning med uorganiske og/eller organiske iltforbrugende stoffer. Analysemetoden er oprindeligt udviklet til analyse af ubehandlet spildevand, men ændrede miljøkrav bevirker et stigende behov for BOD₅ bestemmelser i behandlet spildevand.

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljøanalyser har derfor af Referencelaboratoriets styregruppe fået i opdrag at foretage en vurdering af de benyttede analysemetoder til bestemmelse af BOD₅. I første halvdel af 2000 blev der af Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljøanalyser gennemført en metodevalidering af to metoder til analysering af BOD₅ på lavt niveau. Det blev her fundet, at metoden, der benyttede fortynding (DS/EN 1899-1) havde en sammenlignelig analysekvalitet med en modifikation af metoden uden fortynding (DS/EN 1899-2 (NY)). Begge metoder gav tilfredsstillende præcision, genfindning og detektionsgrænse. Dette resultat er forskelligt fra den almindelige opfattelse af, at detektionsgrænsen for metoden, der anvender fortynding, er højere.

Målet er at finde en metode til analyse af BOD₅ i spildevand på lavt niveau. Metoden skal have en lav detektionsgrænse og benytte ATU tilsætning for at eliminere iltforbrug ved nitrifikation. Derved fås sammenlignelighed med metoden, der benyttes til BOD₅ analyser på højere niveau (DS/EN 1899-1). Endvidere skal metoden have et anvendelsesområde fra 0,5 til 15 mg/L O₂. Dette interval anses for det relevante for afløbsprøver fra de fleste renselanlæg.

Den foreliggende rapport indeholder en nøjere gennemgang af resultaterne opnået af laboratorier i de nyeste præstationsprøvninger med henblik på at vurdere hidtil benyttede metoder i forhold til dette mål.

2 DANSKE KRAV TIL ANALYSEKVALITET AF BOD₅

Her gengives de væsentligste krav til analysekvalitet af BOD₅ på lavt niveau. For en mere udførlig gennemgang henvises til tidligere udsendt rapport /1/.

De gældende krav viser, at BOD₅ målinger skal kunne udføres i overfladevand med en detektionsgrænse ikke højere end cirka 0,5 mg/L O₂ og helst så lavt som 0,1 mg/L O₂, med en præcision ikke dårligere end en maksimal total standardafvigelse s_{Tmax} på 0,15 mg/L O₂ i måleområdet 3-15 x s_{Tmax} og med en højeste relativ standardafvigelse på 5% i måleområdet >15 x s_{Tmax} , samt med en genfinding af nominal værdi i præstationsprøvninger ikke dårligere end 100±20%. For spildevand gælder, at BOD₅ skal kunne bestemmes med en detektionsgrænse ikke højere end 1,5 mg/L O₂, helst så lav som 0,5 mg/L O₂, og med krav til præcision og nøjagtighed svarende til det anførte for overfladevand. Det skal bemærkes, at kravet om en detektionsgrænse så lav som 0,5 mg/L O₂ er baseret på lokale krav til udledninger og reglerne om spildevandsafgift.

3 GENNEMGANG AF NYESTE PRÆSTATIONSPRØVNINGER

I gennemgangen undersøges alle præstationsprøvninger efter 1992, hvor analyse af BOD₅ på lavt niveau (<5 mg/L O₂) er indgået.

Det efterfølgende gengiver laboratorierne resultater delt op i metoder med og uden fortynding. I de præstationsprøvninger, hvor nøgleparametrene ikke er udregnet efter en metodeopdeling, er disse udregnet. Det skal bemærkes, at i metoden, der anvender fortynding (DS/EN 1899-1), er anført en detektionsgrænse på 3 mg/L O₂. Alle de undersøgte prøver er under dette niveau.

Tablet 3.1 Oversigt over gennemførte præstationsprøvninger. En definition af de anvendte forkortelser er givet i bilag 1.

Prøvetype	BOD ₅ (mg/L O ₂)									
	μ	N	m	S _r	S _L	S _R	CV _r	CV _L	CV _R	REF
Fersk overfladevand	2,95 ^g	9	2,85	0,103	0,327	0,343	3,5	11,1	11,3	FRESH-1 2000-9 /8/ ^b
Fersk overfladevand	2,95 ^g	4	3,51	0,114	1,036	1,042	3,9	35,1	35,3	FRESH-1 2000-9 /8/ ^a
Fersk overfladevand	1,67 ^e	14	1,68	0,364	0,526	0,640	21,8	31,3	38,3	FRESH-1 2000-4 /9/ ^b
Fersk overfladevand	2,57 ^f	4	3,00	0,106	0,974	0,980	4,2	32,5	38,9	FRESH-1 2000-4 /9/ ^a
Fersk overfladevand	1,76	12	1,68	0,096	0,207	0,228	5,5	12,3	13,0	FRESH-1 1999-7 /10/ ^b
Fersk overfladevand	1,76	4	2,09	0,114	0,593	0,604	6,5	33,7	34,3	FRESH-1 1999-7 /10/ ^c
Marint vand	2,4	9	2,7	0,36	0,51	0,62	15,0	22,3	25,8	MAR-4 1998-3 /11/ ^b
Marint vand	2,4	4	3,91	0,04	0,37	0,62	1,6	15,3	25,8	MAR-4 1998-3 /11/ ^c
Marint vand	2,57	9	2,53	0,056	0,240	0,246	2,2	9,5	9,6	MAR-4 1999-1 /12/ ^b
Marint vand	2,57	4	2,56	0,422	0,311	0,524	16,4	12,1	20,4	MAR-4 1999-1 /12/ ^c
Marint vand	2,96 ^d	11	2,94	0,110	0,109	0,155	3,7	3,7	5,2	MAR-4 1999-5 /13/ ^b
Marint vand	2,96 ^d	3	3,397	0,060	0,538	0,541	2,0	18,2	18,3	MAR-4 1999-5 /13/ ^c

^a Fortyndingsmetode (svarende til DS/EN 1899-1/4/, DS 257/R 1.udgave 1977 /5/, SM5210B /6/).

^b Uden fortynding (svarende til DS/EN 1899-2 /7/).

^c Fortyndingsmetode. Disse nøgleparametre er kun beregnet i denne rapport og ikke de originale præstationsprøvningen.

^d Korrigeret for spike (2,96; 3,48).

^e Korrigeret for spike (1,67; 2,21).

^f Korrigeret for spike (2,57; 3,12).

^g Korrigeret for spike (2,95; 3,51).

Som det fremgår af tabellen, benytter kun et meget begrænset antal af laboratorierne fortyndingsmetoden (3-4 stk. på dette niveau). Dette bevirker, at usikkerheden på de udregnede nøgleparametre er større for de laboratorier, der benytter fortyndingsmetoden.

4 PRÆSTATIONSPRØVNINGER DER IKKE INDGÅR I VURDERINGEN

I Tabel 4.1 ses præstationsprøvninger, der er gennemgået, men som ikke indgår i vurderingen af metodernes analysekvalitet.

Tabel 4.1 Oversigt over præstationsprøvninger der ikke indgår i vurderingen	
Præstationsprøvning	Kommentar
VKI-SPILD-1 (2000-2) /14/	Højt BOD ₅ – niveau, alle laboratorier brugte fortyndingsmetode.
VKI-SPILD-1 (1999-2) /15/	Højt BOD ₅ – niveau, alle laboratorier brugte fortyndingsmetode.
Organisk stof i spildevand /16/	Højt BOD ₅ – niveau, alle laboratorier brugte fortyndingsmetode.
FRESH (1994-2) /17/	Laboratorierne har tilsat varierende mængder af ATU. Resultatet anses ikke at være gældende for analysemetoder, der benyttes i dag.
No. 46 : 1992 Fersk overfladevand /18/	Undersøgelse af forskelle mellem BOD ₅ , BOD ₂₊₅ og BOD ₇ . De anvendte metoder er ikke angivet, kun, om der er benyttet fortynding eller tilsat ATU.
No. 45 : 1992 Spildevand /19/	Højt BOD ₅ – niveau, alle laboratorier brugte fortyndingsmetode.

5 OPSAMLING AF RESULTATER FOR DE TO METODER

Resultaterne i tabel 3.1 kan samles i nedenstående tabel. De opgivne værdier for s_r fundet ved præstationsprøvninger er svarende til, men ikke identiske med standardafvigelsen inden for analyseserien, s_w , som sammen med standardafvigelsen imellem serierne, s_b , fastlægger den totale standard afvigelse, s_T , inden for laboratorierne opnået ved intern kvalitetskontrol /2/. Det må således vurderes, at såfremt den gennemsnitlige værdi af s_r i præstationsprøvninger ikke er mindre end S_{Tmax} , vil en metode ikke på alle laboratorier kunne benyttes med overholdt S_{Tmax} . Den almindeligt opnåelige detektionsgrænse for en metode kan anslås som $5 \times s_r$, idet den hidtil benyttede metode til beregning af analysedetektionsgrænse baseret på en accepteret, lav risiko for falsk negative resultater /3/ benyttes under antagelse af 2 blindprøver i hver analyseserie og en veldefineret standardafvigelse på blindresultaterne.

Tabel 5.1 Sammendrag af nøgleparametrene opnået ved præstationsprøvninger og kravværdier.

Medium	Metode	Standardafvigelse indenfor laboratorierne i måleområdet: 3-15 x S_{Tmax} (mg/L O ₂)	Variationskoefficienten indenfor laboratorierne i måleområdet: >15 x S_{Tmax} (%)	Genfindning af nominal tilsætning (%)	Detektionsgrænse (mg/L O ₂)
Fersk overfladevand	uden fortynding ^b	0,096-0,364	3,5	95-101	0,5-1,8
Fersk overfladevand	med fortynding ^c	0,106-0,114	3,9	117-119	0,5-0,6
Marint overfladevand	uden fortynding ^b	^a	2,2-15	98-113	0,3-1,8
Marint overfladevand	med fortynding ^c	^a	1,6-16	100-168	0,2-2,1
Kravværdi /1/		0,15	5	100±20	0,5

^a: ingen prøver på dette niveau.

^b: på basis af 9-12 laboratoriers deltagelse i præstationprøvningerne.

^c: på basis af 3-4 laboratoriers deltagelse i præstationprøvningerne.

Det fremgår af Tabel 5.1, at ikke alle laboratorierne opfylder de opstillede krav med de anvendte metoder, særligt kan metoderne ikke opfylde detektionsgrænsekravet. Her er der en tendens til, at metoden med fortynding giver et højere resultat end metoden uden fortynding. Det ses endvidere, at der er en sammenlignelig standardafvigelse mellem de to metoder. Dette er mod det forventede, da de analyserede prøver er under detektionsgrænsen givet i fortyndingsmetoden. Resultaterne vist i tabellen skal på grund af det meget begrænsede datagrundlag tages med forbehold.

Der er kun vist resultater for prøvematrixerne fersk overfladevand og marint overfladevand. Formentligt vil en tilsvarende tendens være at se ved præstationsprøvninger på behandlet spildevand, hvis sådanne afholdes.

6 ANBEFALINGER

Da de opstillede krav til analysekvaliteten ikke er opnået, vil det være nødvendigt at videreudvikle/undersøge en ny metode til analyse af BOD₅ på lavt niveau.

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium har tidligere /1/ udviklet en metode til analyse af BOD₅ i behandlet spildevand. En metodesammenligning/-afprøvning af den nye metode (DS/EN 1899-2 (NY)) med DS/EN 1899-1 og -2 bør gennemføres som en interlaboratorie metodeundersøgelse. DS/EN 1899-2 (NY) er grundlæggende mere enkel, og det må derfor forventes, at der kan opnås en lavere detektionsgrænse.

Målet for metodesammenligningen/-afprøvningen:

- Vurdering af nuværende standardmetoder for analyse af BOD₅ på behandlet spildevand på lavt niveau (DS/EN 1899-1 og -2).
- Vurdering af nyudviklet metode (DS/EN 1899-2 (NY)) og sammenligning med analysekvalitet med standardmetoderne.
- Vurdering af anvendelses mulighederne for alle 3 metoder for behandlet spildevand i området 0,5-15 mg/L O₂.

Skitse for metodesammenligningen/-afprøvningen:

- Laboratorierne skal samtidigt analysere både med den nye metode (DS/EN 1899-2 (NY)), med DS/EN 1899-1 og med DS/EN 1899-2. For prøver med højt BOD₅ (>7 mg/L O₂) benyttes DS/EN 1899-2 ikke.
- Der udsendes prøvepar i 3 forskellige niveauer. 2 af prøverne er rensset spildevand fra 2 renseanlæg og den tredje er spildevandet fra et af renseanlæggene spiket med en blanding af glucose og glutaminsyre.
- Prøverne udtages samme dag som de analyseres, og laboratorier inden for 4 timers køreafstand tilbydes til at deltage.

7 REFERENCER

- /1/ DHI - Institut for Vand og Miljø (2000): Rapport til Miljøstyrelsen , Udvikling og validering af metode til bestemmelse af BOD₅ på lavt niveau ud fra DS/EN 1899-2.
- /2/ Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse nr. 637 af 30. juni 1997: Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer mv.
- /3/ Vandkvalitetsinstituttet ATV (1984): Håndbog i intern kvalitetskontrol på vandlaboratorier.
- /4/ DS/EN 1899-1 (1999): Vandundersøgelse, Biokemisk oxygenforbrug over n døgn, (BOD_n), Del 1: Fortyndingsmetode med podning og tilsætning af N-allylthiourinstof.
- /5/ DS/R 254 (1977): 5-døgns biokemisk oxygenforbrug (BOD), 1. udgave.
- /6/ Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995): 5-Day BOD test (5210B).
- /7/ DS/EN 1899-2 (1999): Vandundersøgelse, Biokemisk oxygenforbrug over n døgn, (BOD_n), Del 1: Metode uden fortynding.
- /8/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium (2000): Præstationsprøvning VKI-FRESH-1 (2000-9), Fersk overfladevand– rapport under udarbejdelse.
- /9/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium (2000): Præstationsprøvning VKI-FRESH-1 (2000-4), Fersk overfladevand.
- /10/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium (1999): Præstationsprøvning VKI-FRESH-1 (1999-7), Fersk overfladevand
- /11/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium (1998): Præstationsprøvning VKI-MAR-4 (1998-3), Næringsstoffer i marint vand.
- /12/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium (1999): Præstationsprøvning VKI-MAR-4 (1999-1), Næringsstoffer i marint vand.
- /13/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium (1999): Præstationsprøvning VKI-MAR-4 (1999-5), Næringsstoffer i marint vand.
- /14/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium (2000): Præstationsprøvning VKI-SPILD-1 (2000-2), Mekanisk rensed spildevand.
- /15/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium (1999): Præstationsprøvning VKI-SPILD-1 (1999-2), Syntetisk spildevand.
- /16/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium (1995): Præstationsprøvning 1995/2, Organisk stof i spildevand.

- /17/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium (1994): Præstationsprøvning 1994/2, Fersk overfladevand.
- /18/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium (1992): Interlaboratory comparison no. 46: 1992, BOD₅, BOD₇, BOD₂₊₅, COD_{Cr}, NVOC and DOC in fresh surface water.

BILAG 1 - SYMBOL LISTE

μ	=	Nominal værdi
N	=	Antal deltagende laboratorier
m	=	Gennemsnit
s_r	=	Standardafvigelse inden for ét laboratorium
s_L	=	Standardafvigelse mellem laboratorierne
s_R	=	Standardafvigelse på reproducerbarheden

CV_r = Variationskoefficient inden for ét laboratorium

$$\frac{s_r \cdot 100\%}{\mu}$$

CV_L = Variationskoefficient mellem laboratorierne

$$\frac{s_L \cdot 100\%}{\mu}$$

CV_R = Total variationskoefficient

$$\frac{s_R \cdot 100\%}{\mu}$$