

**Betydning af erstatning af DS metoder  
med EN metoder  
- Bestemmelse af biokemisk  
oxygenforbrug (BOD)**

**Miljøstyrelsens Referencelaboratorium**

## Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder

### - Bestemmelse af biokemisk oxygenforbrug

Strandesplanaden 110  
DK-2665 Vallensbæk Strand,  
Danmark

Tel: +45 7022 4230  
Fax: +45 7022 4255  
e-mail: mik@eurofins.dk  
Web: www.eurofins.dk

Klient  Miljøstyrelsen	Klientens repræsentant  Lis Morthorst Munk
------------------------------	--

Projekt  Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder - Bestemmelse af biokemisk oxygenforbrug	Projekt Nr.
---	-------------

Forfattere  Kirsten Jebjerg Andersen	Dato December 2005
	Godkendt af  Ulla Lund

	Endelig rapport	KJA	UOL	UOL	
	Udkast til rapport	KJA	UOL	UOL	
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato

Nøgleord	Klassifikation <input checked="" type="checkbox"/> Åben <input type="checkbox"/> Intern <input type="checkbox"/> Tilhører klienten
----------	---

Distribution	Antal kopier
Miljøstyrelsen Referencelaboratoriets styringsgruppe Eurofins A/S	Lis Morthorst Munk 5 10

## Indholdsfortegnelse

<b>1</b>	<b>Baggrund .....</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Kvalitetskrav .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Beskrivelse og sammenligning af standarder for bestemmelse af biokemisk oxygenforbrug .....</b>	<b>4</b>
3.1	DS 254/R – 5-døgns biokemisk oxygenforbrug (BOD) .....	4
3.2	EN 1899 del –1 og 2 - BOD <sub>n</sub> .....	4
<b>4</b>	<b>Metodevalg .....</b>	<b>6</b>
<b>5</b>	<b>Konklusioner og anbefalinger .....</b>	<b>7</b>
<b>6</b>	<b>Referencer .....</b>	<b>8</b>

## 1 Baggrund

Nærværende rapport indeholder en vurdering af valg af metode for bestemmelse af biokemisk Oxygenforbrug (BOD). Vurderingen er aktuelt i forbindelse med revisionen af Miljøstyrelsens Bekendtgørelse nr. 637 om kvalitetskrav til miljømålinger /1/. Bekendtgørelsen indeholder kvalitetskrav og krav til metodevalg for BOD i flere matricer.

Gældende danske standarder for bestemmelse af biokemisk oxygenforbrug er DS/EN 1899-1:2003 /3/ (metode til bl.a. spildevand) og DS/EN 1899-2:2004 /4/ (metode til bl.a. overfladevand). Begge disse standarder bygger på de tilsvarende europæiske standarder EN 1899-1:1998 og EN 1899-2:1998. Sidstnævnte standarder udkom som danske standarder i 1999. Eneste forskel på 2003/2004 versionerne frem for 1999 versionerne er, at de indeholder et dansk informativt annek (NIA) samt at standardteksten er anført både på engelsk og på dansk. En ændring af henvisningen i den reviderede bekendtgørelse 637 fra 1998 til 2003/4 versionerne af standarderne er således indlysende – alt andet lige.

Siden udgivelsen af Bekendtgørelse 637 er der foretaget udvikling og validering af en metode til bestemmelse af BOD i spildevand, der kan bestemme BOD på et lavere koncentrationsniveau, end det er tilfældet med DS/EN 1899-1:2003. Derudover har der vist sig et behov for en mulighed for anvendelse af en metode for bestemmelse af BOD uden tilsætning af ATU ("umodificeret) i de tilfælde, hvor eksisterende udledningstilladelser forudsætter dette.

Nærværende notat opsummerer begrundelser for anbefalinger vedrørende metodevalg for forskellige prøvetyper.

## 2 Kvalitetskrav

I bekendtgørelse 637 stilles følgende kvalitets- og metodekrav til bestemmelse af BOD:

Matrice	Normal forekommende værdi mg/L O <sub>2</sub>	S <sub>Tmax</sub> mg/L O <sub>2</sub>	Kvalitetsklasse	Metode
Fersk overfladevand til drikkevand	1 - 6	0,15	2	pr EN 1899-2
Fersk overfladevand, overvågning	1 - 6	0,15	2	pr EN 1899-2
Salt overfladevand	< 1 – 4	0,5	2	pr EN 1899-2
Lossepladsperkolat	10 - 200	1	2	pr EN 1899-1
Spildevand, urenset	50 – 300	1	2	pr EN 1899-1
Spildevand, rensset	5 – 25	1	2	pr EN 1899-1

I visse industriers udledningstilladelser stilles krav om anvendelse af DS/R 254:1980 for måling af BOD umodificeret. Det vil sige til måling af BOD uden tilsætning af nitrifikationshæmmende stof (allylthiourinstof -ATU). Denne mulighed er ikke en del af den nuværende bekendtgørelse.

### 3 Beskrivelse og sammenligning af standarder for bestemmelse af biokemisk oxygenforbrug

Nedenfor gives en beskrivelse af principperne i den tidligere danske standard DS/R 254 og de eksisterende standarder DS/EN 1899 del 1 og 2. Derudover beskrives princippet i en BOD standard, der er udviklet i referencelaboratorieregi – Reflab metode 2:2002. Denne standard kan anvendes til bestemmelse af BOD i rensset spildevand, hvor der er et behov for en lavere detektionsgrænse end muligt i forhold til DS/EN 1899-1.

#### 3.1 DS 254/R – 5-døgns biokemisk oxygenforbrug (BOD)

Anvendelse: Alle typer vand – Detektionsgrænse 2 mg/L O<sub>2</sub>.

Princip: Prøven fortyndes med oxygenholdigt vand, som leverer oxygen til opretholdelsen af aerobe tilstande. Desuden tilsættes magnesiumsulfatopløsning, fosfatbuffer, calciumchloridopløsning, jern(III)chlorid samt poddevand (husspildevand). Fortyndingen henstår i mørke i lukkede flasker i  $120 \pm 4$  timer ved  $20 \pm 0,5$  °C. Af blandingens indhold af opløst oxygen før og efter henstand beregnes BOD. Oxygenindholdet bestemmes i henhold til DS 277.

I en kommentar til DS/R 254 (punkt 7) er anført, at der kan anvendes andre principper og apparaturer (automatiske BOD-apparater og modificeret BOD ved tilsætning af allylthiourinstof). Disse alternative metoder er ikke en del af DS/R 254 (fremgår af standardens punkt 6.2).

Såfremt der vælges en modificeret BOD metode anbefaler standarden tilsætning af allylthiourinstof i en mængde svarende til på 2 mg/L.

#### 3.2 DS/EN 1899 del –1 og 2 - BOD<sub>n</sub>

Der er ingen forskelle på 1999 versionerne og 2003/2004 versionerne af BOD standarderne med undtagelse af en dansk oversættelse.

Del 1. Fortyndingsmetode med podning og tilsætning af N-allylthiourinstof

Anvendelse: Alle typer vand der har et indhold af BOD mellem 3 og 6 000 mg/L O<sub>2</sub>.

Princip: Prøven behandles tilsvarende beskrevet for DS/R 254. Desuden tilsættes 2 ml/L allylthiourinstof (ATU). Fortyndingen henstår i mørke i lukkede flasker i 5 eller 7 døgn ved  $20 \pm 1$  °C. Af blandingens indhold af opløst oxygen før og efter henstand beregnes BOD. Oxygenindholdet bestemmes i ved iodometrisk metode (EN 25813) eller med elektrode (EN 25814)

Del 2. Metode uden fortynding

Anvendelse: Alle typer vand, der har et indhold af BOD mellem 0,5 og 6 mg/L O<sub>2</sub>.

Princip: Prøven inkuberes ved  $20 \pm 1$  °C i 5 eller 7 døgn. Metoden indeholder som en normativ del af standarden et anneks, der bl.a. beskriver tilsætning af ATU under specielle omstændigheder.

#### 3.3 Reflab metode 2:2002

Anvendelse: Spildevand med et indhold af BOD mellem 0,5 og 15 mg/L O<sub>2</sub>.

Princip: Prøven iltes til mætning og tilsættes N-allylthiourinstof (ATU) for at undertrykke nitrifikation. Prøven inkuberes i mørke i 5 døgn ved  $20 \pm 1$  °C. Indhold af opløst oxygen bestemmes før og efter inkubation. Prøvens indhold af BOD beregnes ud fra forskellen i koncentrationen af opløst oxygen før og efter henstand. Prøven kan fortyndes op til 3,5 gange inden inkubation.

## 4 Metodevalg

Med undtagelse af udvikling af den førnævnte nye metode for BOD i rensede spildevand er der ikke siden udgivelsen af bekendtgørelse 637 fremkommet nye principper for bestemmelse af BOD. De seneste versioner af DS/EN 1899-1 og 2 er teknisk set identiske med udkast til standarder (pr EN 1988-1 og -2), som der henvises til i bekendtgørelse 637.

I bekendtgørelse 637 er der ikke henvist til metode for bestemmelse af umodificeret BOD. Der er et behov for en henvisning til en sådan metode, idet der stadig er udledningstilladelser på virksomheder, hvor der stilles krav om anvendelse af umodificeret BOD.

Metodevalget Ovenstående

i Referencelaboratoriet Henvisning til EN 1899-1 (nu DS/EN 1899-1) opretholdes for bestemmelse af BOD i lossepladsperkolat og i urensede spildevand. Ligeledes opretholdes henvisningen til EN 1899-2 (nu DS/EN 1899-2) for bestemmelse af BOD i overfladevand.

Da der i visse udledningstilladelser fra virksomheder stadig henvises til bestemmelse af BOD med DS 254 umodificeret (uden tilsætning af ATU) er det foreslået at indføre muligheden i bekendtgørelsesteksten.

I takt med forbedring af rensningen af spildevand og øgede krav til rensning af spildevand opstod et behov for kontrol af rensede spildevand for indhold af BOD på lave koncentrationsniveauer. Dette førte i 2000 – 2002 i Referencelaboratorieregi til udviklingen af en metode for rensede spildevand, der bygger på principperne anvendt i DS/EN 1899-2 (ufortyndet prøve), men hvor prøven tilsættes ATU. I den udviklede og afprøvede metode tillades en fortynding på op til 3 gange. Metoden er egnet til anvendelse til kontrol af afløbsvand i koncentrationsområdet 0,5 – 15 mg/L. Metodeudviklingen og valideringen er dokumenteret i /8, 9/. Metoden er udgivet som en metode fra Reference laboratoriet og er publiceret på [www.reference-lab.dk/10/](http://www.reference-lab.dk/10/).

Med ændring af bekendtgørelse 637 er anbefalet en ændring af metodekrav for BOD i afløbsvand.

## 5 Konklusioner og anbefalinger

Metodekrav for bestemmelse af  $BOD_5$  i overfladevand, lossepladsperkolat samt urensset spildevand anbefales uændret i forhold til nugældende Bekendtgørelse 637. Metodekravet bør ændres således at der tages højde for genudgivelse af DS/EN metoden (og dermed seneste version af standarden), hvoraf fremgår en dansk oversættelse af den engelske tekst.

På grund af eksistensen af udledningstilladelser, hvori stilles krav til anvendelse af en BOD metode, hvori der ikke kræves tilsat ATU, indføres denne mulighed i en revision af bekendtgørelsen.

Der er udviklet en metode til bestemmelse af  $BOD_5$  i afløb fra rensningsanlæg, hvor der kan opnås en detektionsgrænse på 0,5 mg/L  $O_2$ . Metoden bør erstatte metodekravet for rensset spildevand i eksisterende bekendtgørelse 637, hvor der henvises til DS/EN 1899-1. Den udviklede metode, der er udgivet som reflab metode 2:2002, benytter tilsætning af ATU og en fortynding af prøven på maksimalt 3 gange.

## 6 Referencer

1. Miljø- og energiministeriets bekendtgørelse 637 af 30 juni 1997. Bekendtgørelsen om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v.
2. DS/R 254:1977 Vandundersøgelse. 5-døgns biokemisk oxygenforbrug (BOD)
3. DS/EN ISO 1899-1:2003. Vandundersøgelse. Biokemisk oxygenforbrug over n døgn, (BOD<sub>n</sub>) Del 1: Fortyndingsmetode med podning og tilsætning af N-allylthiourinstof. (EN 1899-1:1998)
4. DS/EN ISO 1899-2:2004. Vandundersøgelse. Biokemisk oxygenforbrug over n døgn, (BOD<sub>n</sub>) Del 2: Metode uden fortynding (EN 1899-2:1998)
5. DS/EN ISO 1899-1:1999. Vandundersøgelse. Biokemisk oxygenforbrug over n døgn, (BOD<sub>n</sub>) Del 1: Fortyndingsmetode med podning og tilsætning af N-allylthiourinstof. (EN 1899-1:1998)
6. DS/EN ISO 1899-2:2004. Vandundersøgelse. Biokemisk oxygenforbrug over n døgn, (BOD<sub>n</sub>) Del 2: Metode uden fortynding (EN 1899-2:1998)
7. Teknisk Rapport nr. 21 1988 Miljøstyrelsens ferskvandslaboratorium: Vand- og sedimentanalyser i ferskvand, Særlige kemiske analyse- og beregningsmetoder.
8. Metodeafprøvning af BOD<sub>5</sub> i afløbsvand fra renseanlæg (Rapport fra Referencelaboratoriet 2002). [www.reference-lab.dk](http://www.reference-lab.dk)
9. BOD på lavt niveau. Udvikling og validering af metode for bestemmelse af BOD<sub>5</sub> på lavt niveau ud fra DS/EN 1899-2. (Rapport fra referencelaboratoriet 2000). [www.reference-lab.dk](http://www.reference-lab.dk).
10. BOD i afløbsvand (Reflab metode 2:2002)