

Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Følgegruppen for Naturstyrelsens Referencelaboratorium

cc:

Fra: Lars Møller Jensen og Stine Kjær Ottsen

Dato: 26. juni 2015

QA: Stine Kjær Ottsen

Emne: Sammenligning af metoder til bestemmelse af biokemisk iltforbrug i dambrugsvand

I bekendtgørelse nr. 231 af 5. marts 2014 om kvalitetskrav til miljømålinger /1/ er der stillet krav om, at måling af biokemisk iltforbrug, BOD₅, i dambrugsvand udføres efter metodedatablad M001 (Biokemisk oxygenforbrug over 5 døgn, (BOD₅) i dambrugsvand) /2/. Målemetoden angivet i M001 var oprindeligt indskrevet i bekendtgørelsen om ferskvandsdambrug, jf. den historiske bekendtgørelse nr. 1325 af 20. november 2006 om ferskvandsdambrug. Da rette placering af krav til målemetode for miljøprøver er bekendtgørelsen om kvalitetskrav til miljømålinger, blev metodekravet ved revision af kvalitetsbekendtgørelsen i 2011 flyttet til bekendtgørelse nr. 900 af 17. august 2011. Metodekravet til BOD i dambrugsvand blev videreført uændret, og der blev ikke taget skridt til at vurdere, om BOD i dambrugsvand evt. lige så godt kunne bestemmes på samme måde som rensset spildevand.

I Referencelaboratoriets rapport fra 1992 om en interlaboratorieundersøgelse vedr. BOD₅ i afløbsvand fra rensesanlæg /3/ angives det, at en metode til BOD i afløbsvand også kan anvendes i forbindelse med kontrol af ferskvandsdambrug. Der arbejdedes ikke videre med denne problemstilling, før Naturstyrelsen i april 2014 giver Referencelaboratoriet opdrag til at gennemføre en vurdering af, om BOD metoden, der anvendes på rensset spildevand /4/, også kan finde anvendelse på dambrugsvand.

Nærværende notat indeholder en sammenligning og vurdering af metoderne for bestemmelse af BOD i dambrugsvand i henhold til metoden som angivet i metodedatablad M001 med Reflab metode 2 for rensset spildevand.

Sammenligning og vurdering af metoder til bestemmelse af BOD₅

Tabel 1 indeholder en sammenligning mellem metoden efter M001 og Reflab metode 2.

Tabel 1 Sammenligning af metoden efter M001 og Reflab metode 2 med hensyn til måleprincip, anvendelsesområde, måleområde og opbevaring af prøver. Desuden er anført DS/EN 1899-2, der anvendes til bestemmelse af BOD i ferskvand.

| | M001 | DS/EN 1899-2 | Reflab metode 2 |
|---------------------------|--|--|--|
| Målemetode, princip | Der tilsættes 0,5 mg ATU/L prøve og prøven beluftes i 5 minutter. Efter ca. 15 minutter måles iltindholdet i begge BI ₅ -flasker med elektrokemisk metode | Der anvendes ufortyndede prøver (del 2). Der tilsættes normalt ikke ATU til prøven. Prøven beluftes om nødvendigt og henstår herefter 15 minutter | Prøven beluftes til mætning og henstår herefter 15 minutter. Der tilsættes 2 mg ATU/L prøve. Prøven kan fortyndes op til 3,5 gange |
| Angivet anvendelsesområde | Tilløb og afløb fra ferskvandsdam-brug | Alle vandprøver | Spildevand fra udløb af rensningsanlæg |
| Måleområde | 0,5-6 mg/L | 0,5-6 mg/L | 0,5-15 mg/L |
| Opbevaring | Som angivet i DS/EN 1899-2, men prøven må ikke fryses | 0-4 °C. Analysen skal påbegyndes hurtigst muligt og senest 24 timer efter prøvetagningen. Prøven må fryses, og i så fald skal det fremgå af prøvningsrapporten | 0-4 °C. Analysen skal påbegyndes hurtigst muligt og senest 24 timer efter prøvetagningen. Prøven må ikke fryses |

Ifølge M001 beluftes prøven i 5 minutter, ifølge Reflab metode 2 beluftes prøven til mætning og ifølge DS/EN 1899-2 skal prøven beluftes, hvis det er nødvendigt. For alle tre metoder gælder, at prøven skal henstå i 15 minutter efter beluftning. En beluftning af prøver i 5 minutter, som foreskrevet i M001, vurderes i de fleste tilfælde at være unødvendig for ferske dambrugsprøver, da iltkoncentrationen i forvejen oftest er større end 8-9 mg/L. Hvis de beluftede prøver henstår 15 minutter før inkubation, som det er foreskrevet i M001, vurderes der ikke at opstå problemer med overmætning, jf. /4/.

I både M001 og Reflab metode 2 anvendes allylthiourinstof (ATU) til hæmning af nitrifikation. I M001 tilsættes 0,5 mg ATU/L. Denne tilsætning skal ske til så vel ind- som udløbsprøver og uafhængig af, om indløbsprøven er fersk recipientvand (vandløbsvand) eller grundvand. Baggrund for anvendelse af en koncentration af ATU på 0,5 mg/L er sandsynligvis et notat, der er skrevet til Miljøstyrelsen i 1987 af Jes la Cour Jansen. Titlen på notatet er "Vurdering af betydningen af BI₅-bestemmelsens analyseusikkerhed for kontrol med dambrug". Det er dog ikke lykkedes for referencelaboratoriet at fremskaffe notatet. En ATU koncentration på 0,5 mg/L foreskrives anvendt første gang i bekendtgørelse om ferskvandsdambrug af 5. april 1989 /7/.

I Reflab metode 2 er der foreskrevet en ATU koncentration på 2 mg/L. Den toksikologiske begrundelse (koncentration versus effekt) for valg af denne koncentration er ikke angivet i metoden, men i rapport fra Referencelaboratoriet til Miljøstyrelsen /3/ er det angivet, at en tilsætning af ATU på 2 mg/L er nødvendig for at opnå fuld hæmning af nitrifikationen, og at forskellen er relativt størst ved det biologisk rensede spildevand.

Måleområdet for metoden i metodedatablad M001 er 0,5 – 6 mg O₂/L, mens måleområdet for Reflab metode 2 er 0,5 – 15 mg O₂/L. Da begge metoder kan måle ned til 0,5 mg O₂/L, vil Reflab metode 2 med hensyn til måleområde kunne anvendes til at kontrollere udledning af organisk stof fra dambrug på tilsvarende vis som metoden i M001.

Sammenfatning af metodesammenligning

Den væsentligste forskel mellem M001 og Reflab metode 2 med hensyn til beluftning og koncentration af ATU er, at beluftning i M001 er sat til 5 minutter efterfulgt af 15 minutters henstand, og der anvendes en ATU koncentration på 0,5 mg/L, mens der i Reflab metode 2 beluftes til mætning efterfulgt af 15 minutters henstand og en ATU koncentration på 2 mg/L.

Da henstandstiden efter beluftning er ens, vurderes det, at der ikke er nogen målemæssig forskel for de to metoder.

Med hensyn til ATU har det ikke været muligt at studere baggrunden for, at der skal anvendes en koncentration af ATU på 0,5 mg/L og ikke 2 mg/L i M001. Da ATU er en specifik inhibitor af nitrifikation, vil en forøgelse af ATU koncentrationen fra 0,5 mg/L til 2 mg/L alt andet lige have den konsekvens, at der vil foregå et mindre iltforbrug, hvis der skal 2 mg ATU/L til for at sikre en fuld hæmning af nitrifikationen, som angivet i /3/. Dette betyder, at en forøgelse af den tilsatte mængde ATU fra 0,5 mg/L til 2 mg/L kan have som mulig konsekvens, at der opnås et mindre iltforbrug.

Usikkerheden om betydningen af koncentrationen af ATU rejser tvivl om hensigtsmæssigheden i at anvende Reflab metode 2 på dambrugsvand.

Andre hensyn ved valg af metode til BOD i dambrugsvand

Kontrollen af udledning fra et dambrug tager udgangspunkt i en beregning, hvor forskellen i koncentrationen af BOD i dambrugets afløb og tilløb indgår, jf. dambrugsbekendtgørelsen. Derfor bør metoden til bestemmelse af BOD i tilløb og afløb være den samme. Metoden Reflab 2 er udviklet til bestemmelse af BOD i udløb fra renseanlæg. Tilløbsvand til dambrug er typisk ferskvand, men også grundvand. Der er analyse-mæssigt ingen erfaring med at anvende metoden Reflab 2 på disse matricer.

I bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger er der henvisning til måling af BOD i dambrugsvand i både bilag 1.8 Spildevand og bilag 1.17 Overvågning af fersk overfladevand. Som fodnote i begge bilag er skrevet: "For dambrugsvand, indløb og afløb, skal anvendes metode mv. i M001." Kvalitetskravene (detektionsgrænse og måleusikkerhed) for BOD er imidlertid forskellige i de to bilag, og derved er det ikke entydigt, hvilke kvalitetskrav der er gældende ved bestemmelse af BOD på dambrugsvand. Da kontrollen af udledning fra et dambrug tager udgangspunkt i en beregning, hvor forskellen i koncentrationen af BOD i dambrugets afløb og tilløb indgår, bør målingerne til bestemmelse af BOD i afløb og tilløb udføres på grundlag af ens krav til analysekvalitet. For at sikre, at det selv ved lave BOD-koncentrationer i indløbsvandet vil være muligt at kontrollere kravoverholdelse på dambrug, er det mest oplagt som entydigt analysekvalitetskrav til bestemmelse af BOD i dambrugsvand at videreføre kravene gældende for BOD i ferskvand.

Hvad høring har givet anledning til

Et høringssvar påpeger, at metoden beskrevet i metodedatablad M001 kan være problematisk til bestemmelse af BOD i modeldambrug, idet modeldambrug kan udlede vand med et højere niveau af BOD end, hvad der kan bestemmes i forhold til M001s anvendelsesområde. I høringssvaret anføres, at BOD i modeldambrug kan være på så højt niveau, at det er nødvendigt at anvende DS/EN 1899-1, som er den krævede metode for urensset spildevand jf. metodedatablad M017. Ved kontakt til laboratoriet bag høringssvaret har referencelaboratoriet fået oplyst, at laboratoriet indtil videre har mødt denne situation med højt BOD-indhold gentagne gange ved ét og samme modeldambrug.

I de tilfælde, hvor BOD er på et højere niveau end anvendelsesområdet for metoden efter M001, kan måling efter denne metode ikke gennemføres. Det vil dog ikke være muligt at foretage en reanalyse af BOD efter en anden metode, da en analyse for BOD skal igangsættes inden for 24 timer efter prøvetagning. Hvilken analysemetode, der bør anvendes, skal således fastlægges umiddelbart efter prøvetagning. Valg af metode kan bygge på kendskab til tidligere resultater på prøvestedet eller evt. en måling af COD, som vil kunne give en indikation af BOD-niveauet. Målingen af COD ligger imidlertid ud over det almindelige analyseprogram for dambrugsvand, hvilket betyder, at der ingen erfaring er med forholdet mellem COD og BOD, og at omkostningerne ved BOD-bestemmelsen vil blive forøget. Desuden vil resultatet af COD-analysen samt vurdering af metode til BOD skulle foreligge inden 24 timer efter prøvetagning, hvilket kan give udfordringer for analyselaboratoriet.

Referencelaboratoriet forstår, at situationen med højt BOD-indhold i dambrugsvand (højere end anvendelsesområdet for metoden beskrevet i M001) er sjældent forekommende på eksisterende dambrug. Åbnes der for at anvende en alternativ metode til disse situationer, forudser referencelaboratoriet, at langt flere prøver end nødvendigt pga. tvivl fejlagtigt vil blive analyseret efter den alternative metode. At åbne for en alternativ metode kan således gøre det mere kompliceret for laboratorierne at måle korrekt. Derfor anbefaler referencelaboratoriet, at der p.t. ikke indsættes en alternativ metode i metodedatabladet for de særlige tilfælde, hvor BOD er højere end anvendelsesområdet for metoden efter M001. De særlige tilfælde må et laboratorium håndtere fra kunde til kunde.

Ifølge dambrugsbekendtgørelsen skal parameteren "organisk stof målt som modificeret B15" bestemmes. Et høringssvar stiller spørgsmål ved, om metoden beskrevet i metodedatablad M001 er anvendelig til at bestemme denne parameter. Referencelaboratoriet kan oplyse, at metoden i M001 tidligere var fastlagt i dambrugsbekendtgørelsen. Kontrollen med dambrugsvand baserer sig således på denne metode.

Et høringssvar anfører, at argumentet om, at der ikke haves erfaring med Reflab metode 2 i ferskvand og grundvand, forekommer søgt, idet Reflab metode 2 minder om DS/EN 1899-2, der er den krævede metode i ferskvand jf. metodedatablad M002. Referencelaboratoriet er uenig i dette, da DS/EN 1899-2 adskiller sig fra Reflab metode 2 ved, at der almindeligvis ikke skal tilsættes ATU ved analysen, og at prøven ikke fortyndes. Der kan derfor ikke siges at være erfaring med Reflab metode 2 i ferskvand og grundvand. Det skal i øvrigt understreges, at andre argumenter taler for fortsat at anvende metoden i M001, nemlig usikkerheden om betydningen af koncentrationen af ATU og nødvendigheden af at den samme metode benyttes i tilløb og afløb, jf. ovenfor.

Anbefalinger

På baggrund af ovenstående anbefaler referencelaboratoriet,

1. at metoden beskrevet i metodedatablad M001 bevares til bestemmelse af BOD i dambrugsvand.
2. at det i bekendtgørelsen gøres entydigt, at kvalitetskravene til bestemmelse af BOD i tilløb og afløb fra dambrug er kravene nævnt i bilag 1.17 for ferskvand. Det betyder, at fodnoten om dambrugsvand til parameteren BOD i bilaget for spildevand slettes, og at den tilsvarende fodnote i bilaget for fersk overfladevand bevares.

Referencelaboratoriet anbefaler i øvrigt, at punktet "Målemetoder" i metodedatablad M001 justeres på følgende to måder:

1. Kravet til dobbeltbestemmelse slettes.
Kravet om dobbeltbestemmelse er overført uændret fra den historiske bekendtgørelse nr. 1325 af 20. november 2006 om ferskvandsdambrug. I den historiske dambrugsbekendtgørelse havde bestemmelsen til formål at sikre kvaliteten af analyseresultatet. M001 har ophæng i bekendtgørelse om kvalitetskrav til

miljømålinger, hvori der er entydige krav til analyselaboratoriernes kvalitetskontrol. Herved er kravet i metodedatabladet om dobbeltbestemmelse overflødigt.

2. Sætningen "Laboratoriet skal sikre, at det kan anvende metoden med mindst den analysekvalitet (måleområde og øvrige kvalitetsparametre), der er nødvendig til det ønskede formål." slettes. Begrundelsen er, at metodedatablad M001 kun vedrører tilløb og afløb fra ferskvandsdambrug, og analysekvalitetskravene til metoden er klart defineret i bilaget for fersk overfladevand.

Referencer

- /1/ Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 231 af 5. marts 2014. Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger.
- /2/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium, 2012: Metodedatablad M001 – Biokemisk oxygenforbrug over 5 døgn, (BOD_5) i dambrugsvand.
- /3/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium (1992): Interkalibrering 44:1991, Biokemisk oxygenforbrug over 5 døgn, modificeret, kemisk oxygenforbrug med kaliumdichromat og ikke flygtigt organisk kulstof i syntetiske prøver og spildevand.
- /4/ Naturstyrelsens Referencelaboratorium, 2002. Reflab metode 2: Biokemisk oxygenforbrug over 5 døgn (BOD_5) på lavt niveau med tilsætning af N-allylthiourea).
- /5/ DS/EN 1899-2, 2004. Vandundersøgelse – Biokemisk oxygenforbrug over n døgn (BOD_n) – Del 2: Metode uden fortynding.
- /6/ DS/EN 1899-1, 2003. Vandundersøgelse – Biokemisk oxygenforbrug over n døgn, (BOD_n) – Del 1: Fortyndings- og podningsmetode med tilsætning af allylthiourinstof.
- /7/ Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 224 af 5. april 1989. Bekendtgørelse om ferskvandsdambrug