

## BESTEMMELSE AF NÆRINGSSTOFFER, ORGANISK STOF OG SUSPENDERET STOF I FERSKVAND

Af Mikael Krysell og Anders Favrbø, DHI - Institut for Vand og Miljø

I perioden efterår 1999 til forår 2001 blev der gennemført præstationsprøvningsrunder for målinger i ferskvand, FRESH-1 (organisk og suspenderet stof) og FRESH-4 (næringsstoffer). På basis af disse data har Referencelaboratoriet udtaget information om den generelle analysekvalitet og, hvor det er muligt, desuden om metodeforskelle. Resultaterne viste gennemgående, at det er muligt at overholde krav til nøjagtighed (maksimal afvigelse fra nominal værdi), som foreskrevet i Miljøstyrelsens Bekendtgørelse nr. 637. Imidlertid viste resultaterne også, at der for BOD<sub>5</sub> og COD<sub>Cr</sub> er for stor variation som følge af, at ikke alle laboratorier anvender de metoder, der er foreskrevet i Bekendtgørelse nr. 637. Materialet giver desuden fingerpeg om metodeforskelle for ammonium, mulighed for modifikation af DS 221 for total nitrogen samt analysekvalitet for opløst phosphor. Datamaterialet er dog ikke tilstrækkeligt til at give endelige anbefalinger for disse tre parametre.

Resultaterne fra præstationsprøvningsrunderne FRESH-1 (1999-7, 2000-4, 2000-9) og FRESH-4 (2000-3, 2000-7, 2001-1) er gennemgået nedenfor. Præstationsprøvningsrunderne omfatter bestemmelse af oxygenforbrug med kaliumdichromat (COD<sub>Cr</sub>), 5 døgn biokemisk oxygenforbrug (BOD<sub>5</sub>), ikke-flygtigt organisk kulstof (NVOC), suspenderede stoffers tørstof (SSTS), ammonium (NH<sub>4</sub>), nitrat+nitrit (NO<sub>2+3</sub>), total nitrogen (TN), orthophosphat (PO<sub>4</sub>), total phosphor (TP) og silikat (SiO<sub>4</sub>). Fra 2001 blev parametrene PO<sub>4</sub> og TP delt op i totalt og opløst. I 1. og 3. runde brugtes naturligt sø- og vandløbsvand til fremstilling af prøverne, i 2. runde brugtes syntetiske prøver. Præstationsprøvningsrunderne var organiseret af DHI - Institut for Vand og Miljø efter aftale med DANAK.

I forbindelse med præstationsprøvningsrunderne er der foretaget en metodevurdering af analyseparametrene i de tilfælde, hvor der har været mindst 4 deltagende laboratorier for to forskellige metoder. Metodevurderingerne og oversigten over generel analysekvalitet omfatter alene danske deltagere i præstationsprøvningsrunderne.

Laboratorierne har for parametrene NO<sub>2+3</sub>, TN, PO<sub>4</sub>, TP, SiO<sub>4</sub>, NVOC og SSTS hovedsageligt benyttet samme metode. Den generelle analysekvalitet er opsummeret i tabel 1.

Parameter	Præstationsprøvningsrunde	n	μ	m	Enhed for μ og m	CV <sub>R</sub> %
NO <sub>2+3</sub>	2000-3	14	1862	1888	μg/L N	4,2
	2000-7	17	500	489		3,2
	2001-1	16	1447	1442		3,6
TN	2000-3	16	2580	2634	μg/L N	5,8
	2000-7	16	1350	1315		5,3
	2001-1	16	2162	2202		6,4
PO <sub>4</sub>	2000-3	15	11,25	11,1	μg/L P	14,3
	2000-7	16	15,0	14,0		8,0
	2001-1	14	24,7	25,1		9,4
TP	2000-3	14	15,12	16,1	μg/L P	19,2
	2000-7	14	20,0	21,1		6,4
	2001-1	16	22,3	22,7		16,2
SiO <sub>4</sub>	2000-3	14	3,91	3,92	mg/L Si	3,8
	2000-7	14	3,50	3,49		2,4
	2001-1	11	1,16	1,13		3,9
NVOC	1999-7	12	7,06	7,01	mg/L C	8,1
	2000-4	10	12,9	13,0		4,1
	2000-9	12	14,9	14,7		6,6
SSTS	1999-7	17	31,2	30,8	mg/L	8,3
	2000-4	14	45,0	38,7		10,9
	2000-9	14	66,0	69,9		3,5

Tabel 1. Generel analysekvalitet for parametre i præstationsprøvningsrunderne FRESH-1 og FRESH-4. n: antal laboratorier, μ: nominal værdi, m: gennemsnit og CV<sub>R</sub>: variationskoefficient.

Den opnåede analysekvalitet ved disse præstationsprøvningsrunder ligger på niveau med kvaliteten opnået ved tidligere interlaboratorieundersøgelser /1/.

Analysekvaliteten for PO<sub>4</sub> og TP ser, hvis man kigger på variationskoefficienten, dårligere ud end ved tidligere undersøgelser. Dog må man tage i betragtning, at koncentrationerne har været lavere end ved tidligere undersøgelser. Hvis man sammenligner resultaterne for PO<sub>4</sub> med kravene ifølge Bekendtgørelse nr. 637, overholder 91%, 95% og 99% af laboratorierne disse i de tre runder (93%, 93% og 95% for TP).

### INDHOLD

Bestemmelse af næringsstoffer, organisk stof og suspenderet stof i ferskvand..... 1

Informationer fra referencelaboratoriet..... 4

For  $\text{NH}_4$ ,  $\text{BOD}_5$  og  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  fandt vi en klar forskel i niveau eller variation mellem to af metoderne, se nedenfor.

### Oxygenforbrug med kaliumdichromat ( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ )

I præstationsprøvning FRESH-1 er metodeafhængigheden undersøgt for DS 217, 1. og 2. udgave, (kogning med kaliumdichromat i 2 timer) og Miljøstyrelsens Ferskvandslaboratoriums metode (identisk med DS 217; dog tilsættes 5 gange lavere koncentration af dichromatopløsning og 3 gange lavere koncentration af jern (II)). Miljøstyrelsens Ferskvandslaboratoriums metode er foreskrevet i Bekendtgørelse nr. 637.

I tabel 2 er de opnåede resultater angivet.

Runde	Metode	n	$\mu$ mg/L $\text{O}_2$	m mg/L $\text{O}_2$	$\text{CV}_R$ %
1999-7 naturlig prøve	DS 217 1. og 2 udgave	7	18,9	20,5	9,9
	Miljøstyrelsens Ferskvandslab	12		19,2	10,7
2000-4 syntetisk prøve	DS 217 1. og 2 udgave	8	32,1	32,7	8,0
	Miljøstyrelsens Ferskvandslab	7		31,2	6,2
2000-9 naturlig prøve	DS 217 1. og 2 udgave	5	40,3	44,8	14,0
	Miljøstyrelsens Ferskvandslab	8		38,5	4,8

Tabel 2. Resultater for bestemmelse af  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  i præstationsprøvning FRESH-1. n: antal laboratorier, m: gennemsnit,  $\mu$ : nominal værdi og  $\text{CV}_R$ : variationskoefficient

Som det fremgår af tabellen, er der for to prøver en tendens til, at spredningen på resultaterne er større ved anvendelse af DS 217 i forhold til metoden fra Miljøstyrelsens Ferskvandslaboratorium. Dette kan skyldes, at koncentrationen af prøverne er tæt på detektionsgrænsen for DS 217, men midt i måleområdet for metoden fra Miljøstyrelsens Ferskvandslaboratorium.

Desuden er der en tendens til, at det fundne gennemsnit for DS 217-metoderne er højere end metoden fra Miljøstyrelsens Ferskvandslaboratorium. Forskellen er ikke signifikant. Samlet betyder det dog, at hvis begge metoder anvendes, kan sammenligneligheden ikke forventes at være tilfredsstillende.

### Biokemisk oxygenforbrug ( $\text{BOD}_5$ )

I præstationsprøvning FRESH-1 er laboratoriernes resultater fremkommet ved benyttelse af 2 metoder. Flertallet anvender metoden, hvor en beluftet prøve inkuberes i helt fyldte og lukkede flasker i mørke i 5 døgn ved  $20^\circ\text{C}$ . Oxygenindholdet måles før og efter inkubationen (EN 1899-2:1998). Et begrænset antal laboratorier har benyttet en af de metoder, hvor prøven fortyndes med oxygenholdigt vand, podevand og salte inden inkubation (DS254/R, SM5210B, EN 1899-1:1998). Anvendelse af EN 1899-2 er foreskrevet i Bekendtgørelse nr. 637.

Som det fremgår af tabellen, er der som forventeligt en tendens til, at spredningen på resultaterne er størst ved anvendelse af metoder, der fortynder, tilsætter podevand og næringssalte (DS254/R, SM5210B, EN 1899-1:1998).  $\text{BOD}_5$  indholdet i alle 3 runder er under det normale måleområde for fortyndingsmetoderne. Tabellen viser endvidere at resultaterne opnået med DS254/R, SM5210B eller EN 1899-1:1998 giver et højere resultat end EN 1899-2:1998.

I tabel 3 er de opnåede resultater angivet.

Runde	Metode	n	$\mu$ mg/L $\text{O}_2$	m mg/L $\text{O}_2$	$\text{CV}_R$ %
1999-7 naturlig prøve	EN 1899-2	11	1,76	1,68	13,3
	DS 254/R SM 5210B EN 1899-1	4		2,09	34,4
	EN 1899-2	12		1,57	39,2
2000-4 naturlig prøve	DS 254/R SM 5210B EN 1899-1	3	2,52	2,51	4,9
	EN 1899-2	9		2,88	14,7
2000-9 naturlig prøve	DS 254/R SM 5210B EN 1899-1	4	2,92	3,51	35,7

Tabel 3. Resultater for bestemmelse af  $\text{BOD}_5$  i præstationsprøvning FRESH-1. n: antal laboratorier, m: gennemsnit,  $\mu$ : nominal værdi og  $\text{CV}_R$ : variationskoefficient

Grunden til denne forskel kan dels være den biologiske aktivitet i prøven og dels, at  $\text{BOD}_5$ -niveauet er under det normale måleområde for fortyndingsmetoderne. Hvis den biologiske aktivitet i prøven er begrænset, vil ikke alt det biologisk omsættelige materiale blive omsat. Ved tilsætningen af podevand kan denne begrænsning undgås. Forskellen i niveau ved de to metoder betyder, at sammenligneligheden af data bliver utilfredsstillende.

### Ammonium ( $\text{NH}_4$ )

I alle 3 runder af præstationsprøvning FRESH-4 er hovedparten af laboratoriernes resultater fremkommet ved anvendelse af DS 224:1975 eller tilsvarende (reaktion mellem ammonium og hypochlorit/phenol i alkalisk miljø med dannelse af indophenolblåt). Enkelte danske og en del udenlandske laboratorier benyttede ISO 7150 eller tilsvarende. (Reaktion med hypochloritioner og salicylat i alkalisk miljø til dannelse af blåfarvet forbindelse med natriumnitroprussid, spektrofotometrisk måling).

Antallet af danske laboratorier, der anvender ISO 7150, er for lille til at tillade konklusioner fra en statistisk databehandling. Derfor er også foretaget databehandling for denne metode med anvendelse af alle deltageres resultater. I tabel 4 er de opnåede resultater angivet.

Præstationsprøvningsrunde	Metode	n	$\mu$ $\mu\text{g/L N}$	m $\mu\text{g/L N}$	$\text{CV}_R$ %
2000-3 naturlig prøve	DS 224:1975	14	265,5	269,2	7,4
	ISO 7150, DK	3		177,6	58
	ISO 7150, alle	10		235,6	36
2000-7 syntetisk prøve	DS 224:1975	14	112	113,8	7,4
	ISO 7150, DK	3		185,0	19,8
	ISO 7150, alle	14		188,9	34,2
2001-1 naturlig prøve	DS 224:1975	13	137	138,2	6,9
	ISO 7150, DK	1		102,5	-
	ISO 7150, alle	8		139,4	28,4

Tabel 4. Resultater for bestemmelse af ammonium i præstationsprøvning FRESH-4. n: antal laboratorier,  $\mu$ : nominel værdi, m: gennemsnit og  $\text{CV}_R$ : variationskoefficient

Det fremgår af tabel 4, at præcisionen (angivet som variationskoefficient,  $\text{CV}_R$ ) for de laboratorier, der benytter ISO 7150, findes væsentligt dårligere end for laboratorier, der benytter DS224:1975, i alle runder. Dette gælder, uanset om alle deltageres resultater eller kun resultater fra danske laboratorier anvendes. I 2. runde (2000-7), hvor syntetiske prøver blev brugt, er der højst sandsynligt desuden problemer med nøjagtigheden for ISO 7150, da resultaterne gennemgående blev væsentligt højere end med phenol-metoden og højere end den forventede værdi. De fleste laboratorier, der brugte ISO-metoden, kunne i 2. runde ikke overholde kravene ifølge Bekendtgørelse 637. Der synes ikke at være en umiddelbar forklaring på, hvorfor forskellen i middelværdi blev så stor for de syntetiske prøver. I de naturlige prøver finder de få danske deltagere, der anvender ISO 7150, lavere gennemsnit end de, der anvender DS 224, mens der ikke er forskel, når alle deltageres resultater inddrages.

### Total nitrogen (TN)

Det store flertal af laboratorier, som deltog i FRESH-4, brugte DS 221:1975 til måling af TN. I 1. runde (2000-3) af præstationsprøvningen blev dog en modificeret metode (DS221 + SM 4500) brugt af ét dansk og fem andre laboratorier. Da resultaterne kan have generel interesse, er nedenfor vist analysekvalitet for den modificerede metode inddragende alle deltageres resultater. Forskellen mellem DS221 og den modificerede metode er, at DS 221:1975 bruger cadmiumreduktionsmetoden til bestemmelse af det dannede nitrat, mens den modificerede metode bruger UV-spektrofotometri.

Præstationsprøvningsrunde	Metode	n	$\mu$ $\mu\text{g/L N}$	m $\mu\text{g/L N}$	$\text{CV}_R$ %
2000-3 naturlig prøve	DS 221:1975	16	2580	2634	5,8
	DS 221 + SM, DK	1		2628	-
	DS 221 + SM, alle	6		2575	6,1

Tabel 5. Resultater for bestemmelse af TN i præstationsprøvning FRESH-4. n: antal laboratorier, m: gennemsnit,  $\mu$ : nominel værdi og  $\text{CV}_R$ : variationskoefficient

Resultaterne viser en meget lille, og ikke signifikant, forskel i resultaternes middelværdi og præcision målt som variationskoefficient mellem de to metoder. Den modificerede metode med UV-spektrofotometri synes således at give lige så gode resultater som DS 221 uden denne modifikation. Resultaterne skal tages med det forbehold, at kun et relativt begrænset antal laboratorier indgår i metodesammenligningen.

Såfremt flere data kan understøtte de her viste resultater, er det interessant, da det indebærer mulighed for at kunne undgå brug af cadmiumreduktionsmetoden, hvilket både af miljømæssige og arbejdsbesparende grunde vil være en fordel.

### Opløst og total $\text{PO}_4$ og TP

I 3. runde af FRESH-4 blev laboratorierne bedt om at rapportere  $\text{PO}_4$  og TP både som totalkoncentrationer og efter fjernelse af partikler (opløst), hvis fjernelse af partikler var en normal rutine for laboratoriets analysearbejde. I tabel 6 ses resultaterne for en analysemetode per parameter (DS 291:1985 respektive DS 292:1985).

#### Præstationsprøvningsrunde 2001-1

Parameter	Metode	n	$\mu$ $\mu\text{g/L P}$	m $\mu\text{g/L P}$	$\text{CV}_R$ %
Total $\text{PO}_4$	DS 291:1985	14	24,7	25,1	9,4
Opløst $\text{PO}_4$		8	24,8	23,5	11,4
Total TP	DS 292:1985	16	22,3	22,7	16,2
Opløst TP		5	16,5	17,6	44,7

Tabel 6. Resultater for bestemmelse af total og opløst  $\text{PO}_4$  og total og opløst TP ved brug af samme metode i præstationsprøvning FRESH-4. n: antal laboratorier,  $\mu$ : nominel værdi, m: gennemsnit og  $\text{CV}_R$ : variationskoefficient

Resultaterne for totalkoncentrationerne er som forventet højere end for de tilsvarende opløste koncentrationer. Det søvand, som prøverne blev fremstillet ud fra, beluftedes i 10 dage og blev derefter filtreret gennem et GF/A-filter. Prøverne indholdt altså meget lidt partikulært materiale, og man kan ikke forvente den store forskel mellem de totale og de opløste koncentrationer. Det er meget tilfredsstillende at se, at laboratorierne kan fjerne partikler fra prøverne uden at kontaminere dem. For begge parametre er analysekvaliteten gået ned i forbindelse med partikelfjernelsen. For TP er reduktionen i analysekvalitet betydelig, men for  $\text{PO}_4$  er det ikke så meget, at det giver problemer.

### Reference:

- /1/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium. Kompendium over metoder til miljøanalyser. Gennemgang af metoder i forhold til kvalitet og kemikalieanvendelse. 1997.

## INFORMATIONER FRA REFERENCELABORATORIET

Referencelaboratoriet udgiver

- rapporter om afsluttede aktiviteter
- NYT fra REFLAB og
- Årsberetning samt Arbejdsprogram.

Informationerne bliver udsendt i trykt udgave. Rapporterne udsendes generelt til dem, der har deltaget i pågældende opgave, og NYT fra REFLAB, Årsberetning og Arbejdsprogram til alle, der står på Referencelaboratoriets mailingliste. Mailinglisten omfatter alle kommercielle miljølaboratorier, amter (bibliotek og tekniske kontorer), fagdatacentre for overvågning, referencelaboratorier i Danmark og Norden, samt industrier, universitetsinstitutter, sektorforskningsinstitutioner, vandværker, spildevandsanlæg og enkelte andre, der har udtrykt ønske om at stå på listen.

Fra og med dette nummer af NYT fra REFLAB vil informationerne desuden kunne hentes på internettet. I første omgang vil det ske fra DHIs hjemmeside, men det er planen, at Referencelaboratoriet i løbet af 2002 får sin egen side i tilknytning til DHIs hjemmeside.

I 2000 og 2001 er indtil videre udkommet følgende rapporter og notater, som kan bestilles hos DHI mod betaling af de direkte omkostninger ved trykning og forsendelse:

- BOD på lavt niveau. Udvikling og validering af metode til bestemmelse af BOD<sub>5</sub> på lavt niveau ud fra DS/EN 1899-2. Juni 2000. 37 sider.
- Vurdering af analysekvalitetskrav og analysemetoder i offentlig miljøkontrol og miljøovervågning. Næringsstoffer. Juni 2000. 52 sider.
- Stabilitetsundersøgelser af udvalgte sporelementer i grundvandsprøver. Oktober 2000. 34 sider.
- BOD på lavt niveau. Evaluering af BOD<sub>5</sub> metoder til anvendelse på detektionsgrænseniveau i spildevand. December 2000. 7 sider.
- Bestemmelse af tungtflygtige kulbrinter i jord. Muligheder og begrænsninger ved nuværende metode og alternativer. December 2000. 66 sider.
- Usikkerhedsbudget for oxygenmålinger i forbindelse med BOD analyse. December 2001. 15 sider.

Fra 2002 er der planer om yderligere en kilde til information, nemlig

- metodedatablade.

Metodedatablade udarbejdes af Referencelaboratoriet og har til formål at dække de aspekter af analyser, som enten ikke er belyst i de eksisterende standarder, eller hvor kravene ikke er tilstrækkelige for data til miljøkontrol og -overvågning i Danmark. Eksempler på emner er filtrering, konservering og opbevaring. De første datablade vedrørende phosphorparametre er under udarbejdelse, og vi forventer, at de udgives i første kvartal af 2002. Snart derefter følger datablade for kvælstofparametre. Databladene vil blive udsendt til de danske miljølaboratorier og vil være til rådighed på hjemmesiden lige som den øvrige information fra Referencelaboratoriet.

Telefon: 45 16 92 00

Fax: 45 16 92 92

E-mail: [kja@dhi.dk](mailto:kja@dhi.dk)

Web: [www.dhi.dk](http://www.dhi.dk)

Adresse: Agern Allé 11, DK-2970 Hørsholm