

NITRIFIKATION OCH NITRIFIKATIONSHÄMNING I SAMBAND MED BOD-ANALYS

Nitrification and Inhibition of Nitrification in the BOD Test

av JAN HJORT, *Stockholms va-verk, Box 6407, S-113 82 Stockholm,*
HELGE BERGSTRÖM, *VBB AB, Box 5038, S-102 41 Stockholm,*
GUNNAR EKEDAHL, *Statens Naturvårdsverk, Box 1302, S-171 25 Solna*
och ÖSTEN LINDGREN, *Statens Naturvårdsverk, Box 1302, S-171 25 Solna*

Abstract

The nitrification in the BOD-test at different contents of nitrification inhibiting agents has been investigated through analyzing the contents of ammonia-nitrogen, Kjeldahl-nitrogen, nitrite+nitrate-nitrogen and alkalinity before and after incubation. The tests have been made on treated sewage from Henriksdal sewage treatment plant, a plant with partial nitrification in the activated sludge process. BOD-tests have been made both without nitrification inhibition and with inhibition by adding 0.5, 2 and 20 mg/l allylthio-urea (ATU) and 10 mg/l 2-chloro-6(trichloro methyl)pyridine (TCMP).

The investigations show nitrification both in the BOD-tests without inhibition and in those with inhibition through addition of 0.5 mg/l ATU and 10 mg/l TCMP. The average nitrification in these tests corresponds to an oxygen demand of 42.0, 7.3, 23.7 mg/l respectively in undiluted treated sewage.

An indication on nitrification has been found in 2 tests out of 7 where 2 mg/l ATU have been added as inhibitor.

The nitrification inhibition with 2 and 20 mg/l ATU has given equivalent BOD-values both in tests of treated and of presettled sewage. These results indicate that an increase in the ATU addition from 2 to 20 mg/l does not inhibit the decomposition of the organic material.

In order to inhibit the nitrification in the BOD-test, it is recommended to add ATU to a content of 2 mg/l in the incubation bottle. If the tests show that this ATU addition is not sufficiently effective to inhibit nitrification it shall be allowed to increase the dose up to a maximum of 20 mg/l.

Sammanfattning

Nitrifikationen i samband med BOD-analysen vid olika tillsatser av nitrifikationshämmare har undersökts genom att analysera halterna ammoniumkväve, Kjeldahlkväve och nitrit+nitratkväve samt alkalinitet före och efter inkuberingen i BOD-analysen. Proven har utförts på utloppsvatten från Henriksdals avloppsreningsverk, ett verk som har partiell nitrifikation i aktivslamsteget. Vid försöken har BOD-analys utförts dels utan nitrifikationshämmare dels med nitrifikationshämmning genom tillsats av 0,5, 2 och 20 mg/l ATU samt 10 mg/l TCMP.

Undersökningen visar entydigt nitrifikation vid BOD-analys utan nitrifikationshämmning och vid nitrifikationshämmning med 0,5 mg/l ATU resp 10 mg/l TCMP. Den i dessa försök uppmätta genomsnittliga nitrifikationen motsvarar NOD 42,0, 7,3 resp 23,7 mg/l i utspätt utloppsvatten.

Vid prov med 2 mg/l ATU som nitrifikationshämmare har i 2 prover av 7 erhållits indikation på nitrifikation.

Prov med 2 och 20 mg/l ATU har givit likvärdiga BOD-värden både vid undersökningar på utloppsvatten och undersökningar på försedimenterat vatten. Detta tolkas så att en ökning av ATU-dosen till 20 mg/l ej hämmar nedbrytningen av kolfasen.

För att hämma nitrifikationen i samband med BOD-analysen föreslås att ATU tillsättes till en halt av 2 mg/l vid inkubationen. Om undersökningar visar att denna ATU-dosering är otillräcklig för att effektivt förhindra nitrifikation skall det vara tillåtet att öka dosen upp till max 20 mg/l.

Inledning

Biokemisk oxygenförbrukning definieras som den mängd löst oxygen som förbrukas vid den biokemiska

oxidationen av löst och suspenderat oxiderbart material under definierade förhållanden och en angiven tidsperiod (SS 02 81 43).

Biokemisk oxygenförbrukning, BOD, är en klas-

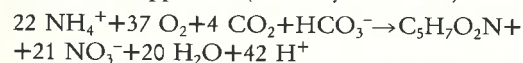
sisk analys som vid avloppsreningsverken användes för att beskriva effekten av reningen med avseende på reduktion av lättnedbrutet organiskt material. Ursprungligen analyserades biokemiska oxygenförbrukningen under 5 dygn, BOD₅. Så länge BOD-reduktionen var måttlig fungerade BOD₅-analysen bra. Omkring 1970 började en övergång ske till BOD₇. Den längre inkubationsperioden i kombination med bättre fungerande avloppsvattenrening visade sig ge problem. Nitrifikationsbakterier från reningsprocessen resulterade i en icke oväsentlig nitrifikation i BOD-analysen. Hur nitrifikationen kan förhindras finns redovisat i många publikationer (Montgomery 1966, Young 1973). Den svenska standarden för BOD-analys (SS 02 81 43) anger att tillsats av 0,5 mg/l allyltiourinämne, ATU, i det utspädda provet fullständigt hämmar nitrifikation under cirka 10 dygn. Det anges speciellt, att man ej skall öka ATU-dosen, då detta kan påverka kolfasens nedbrytning. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th Ed. 1985, rekommenderar tillsats av 10 mg/l 2-klor-6-(triklormetyl)pyridin, TCMP, som nitrifikationshämmare. Flera rapporter har visat att 0,5 mg/l ATU ej räcker för att fullständigt hämma nitrifikation (Young 1973, Raff 1981, Ericsson och Lilja 1984).

Biokemisk oxygenförbrukning användes även som ett mått på recipienteffekten av ett avloppsutsläpp. Härvid är det oftast fråga om långtidseffekten. Denna kan antingen bestämmas som långtids-BOD utan nitrifikationshämmare eller beräknas som summan av det organiska materialets oxygenförbrukning, BOD med nitrifikationshämmare och det beräknade oxygenbehovet av vattnets innehåll av nitrifierbart kväve.

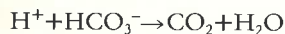
I denna rapport redovisas erfarenheter beträffande BOD-analysen från Stockholms va-verk och en bearbetning av en undersökning, som på initiativ av författarna utförts vid VBB AB på uppdrag av Statens Naturvårdsverk.

Teori

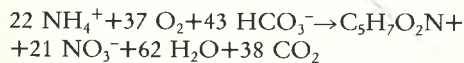
Vid bakteriologisk nitrifikation kan följande reaktionsformel uppställas (McCarty et al 1969)



I ett vatten innehållande ett överskott av vätekarbonat kommer frigjorda vätejoner att reagera med vätekarbonat enligt



Totalreaktionen kan skrivas



Vid reaktionen förändras halten av ammoniumkväve, Kjeldahlkväve, nitrit-+nitratkväve och vätekarbonat. Oxygenbehovet för nitrifikationsprocessen, NOD, kan relateras till dessa förändringar.

$$\text{NOD}_1 = -S \cdot \Delta \text{NH}_4^+ - N \cdot 37 \cdot 32,00 / 22 \cdot 14,01 = -3,84 \cdot S \cdot \Delta \text{NH}_4^+ - N \quad (1)$$

$$\text{NOD}_2 = -S \cdot \Delta \text{Kj} - N \cdot 37 \cdot 32,00 / 21 \cdot 14,01 = -4,02 \cdot S \cdot \Delta \text{Kj} - N \quad (2)$$

$$\text{NOD}_3 = S \cdot \Delta \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- - N \cdot 37 \cdot 32,00 / 21 \cdot 14,01 = +4,02 \cdot S \cdot \Delta \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- - N \quad (3)$$

$$\text{NOD}_4 = -S \cdot \Delta \text{HCO}_3^- \cdot 37 \cdot 32,00 / 43 \cdot 61,02 = -0,451 \cdot S \cdot \Delta \text{HCO}_3^- \quad (4)$$

där NOD = Oxygenförbrukningen för nitrifikationsprocessen, mg/l
 $\Delta \text{NH}_4^+ - N$ = Förändringen i ammoniumkväve, mg/l
 $\Delta \text{Kj} - N$ = Do Kjeldahlkväve, mg/l
 $\Delta \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- - N$ = Do nitrit-+nitratkväve, mg/l
 ΔHCO_3^- = Do vätekarbonat, mg/l
 S = Spädningsfaktor

Mätningar vid Stockholms va-verk

Vid Stockholms va-verk konstaterades att reningsprocessen trots vidtagna förbättringar ej gav önskat resultat vad avser BOD i utloppsvattnet. Därvid riktades misstankar mot BOD-analysen. Kunde nitrifikationen i reningsprocessen påverka analysen? Prov med ökad ATU-tillsats gav lägre BOD-värden. För att testa rimligheten gjordes försök där utloppsvattnet frysades, klorerades lätt eller pasteuriserades innan BOD-analysen utfördes med ympning. De vid dessa försök erhållna analysvärdena var lika låga eller något lägre än de som erhöles med 2 mg/l ATU. Detta tolkades som att det var nitrifikation som gav de höga BOD-värdena vid nitrifikationshämmning med 0,5 mg/l ATU. Det ansågs önskvärt att komplettera med analys av förändringarna i kvävefraktionerna i samband med BOD-analysen.

En serie om 6 BOD-analyser har utförts på försedimenterat vatten från Henriksdal och Bromma avloppsreningsverk. Vid analyserna har nitrifikationshämmning skett med 0 och 2 mg/l ATU (samtliga prov), 20 mg/l ATU (4 prov) och 40 mg/l ATU (2 prov). Se tabell 1.

Mätningar vid VBB AB

VBB AB har på uppdrag av Statens Naturvårdsverk utfört analys av förändringen av halten kväveföreningar och alkaliniteten vid BOD-analys med och utan nitrifikationshämmning. Undersökningarna har utförts på utloppsvatten från Henriksdals avlopps-

Tabell 1. *Analys av BOD på försedimenterat vatten från Henriksdals (H) och Bromma (B) avloppsreningsverk med olika tillsatser av ATU som nitrifikationshämmare.*

Prov	utan ATU mg/l	2 mg/l ATU mg/l	20 mg/l ATU mg/l	40 mg/l ATU mg/l
H 541	73	63	63	—
B 541	74	69	69	—
H 542	77	67	72	—
B 542	79	69	72	—
H 543	66	66	—	66
B 543	94	86	—	91

reningsverk, ett verk som har partiell nitrifikation i aktivslamsteget. Resultaten har redovisats till SNV i en rapport daterad 1985-08-15. Här presenteras en bearbetning av resultaten.

Försöken inkluderade 7 serier med BOD-analys av utloppsvatten. Serie 1-4 omfattade ATU-doseringarna 0, 2, och 20 mg/l. Serie 5-7 omfattade ATU-doseringarna 0,5, 2 och 20 mg/l. I serie 3 och 4 testades även 10 mg/l TCMP.

I tabell 2 har lämnats en sammanställning av nitrifikationen enligt ekvation 1-4 vid olika tillsatser av nitrifikationshämmare. I tabellen redovisas även uppmätt BOD-värde, medelvärden av uppmätt nitrifikation, NOD₁₋₄ och NOD₂₋₄ samt ett C-BOD-värde beräknad som skillnaden mellan BOD och NOD₁₋₄. Vid beräkningen av C-BOD har negativa värden på NOD₁₋₄ betraktats som noll.

Diskussion

VBB-försöken utan nitrifikationshämmare och försöken med tillsats av 0,5 mg/l ATU eller 10 mg/l TCMP visar entydigt att nitrifikation förekommer i samband med BOD-analysen i dessa fall. Samtliga undersökta parametrar visar på nitrifikation (tabell 2). Medelvärdena för beräknad oxygenförbrukning vid nitrifikationen, NOD₁₋₄, är 42,0, 7,3 resp 23,7 mg/l.

Försöken med 2 mg/l ATU indikerar en begränsad genomsnittlig nitrifikation, 0,7 mg/l, medan försöken med 20 mg/l visar ett litet negativt värde på nitrifikationen, -1,2 mg/l. Vid försöken med 2 mg/l ATU är antalet positiva och negativa värden ungefär lika många, medan vid försöken med 20 mg/l ATU de negativa värdena dominerar. Två försök med 2 mg/l ATU, serie 1 och 4, tyder på nitrifikation. I övriga

Tabell 2. *Nitrifikation i samband med BOD-analys. Försök vid VBB AB.*

Serie nr	1	2	3	4	5	6	6	7	7	3	4	
ATU-dos mg/l	0	0	0	0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0	0	
TCMP-dos »	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	10	
NOD ₁ »	38,4	42,2	69,1	15,4	9,6	7,7	5,8	8,4	3,8	30,7	23,0	
NOD ₂ »	40,2	44,2	64,3	20,1	10,0	10,5	6,0	10,5	6,0	34,2	16,1	
NOD ₃ »	34,2	52,3	56,3	24,1	14,1	8,8	8,0	9,6	6,0	22,1	16,1	
NOD ₄ »	31,6	49,6	63,1	22,6	9,0	7,2	4,5	7,2	4,5	29,3	18,0	
NOD ₁₋₄ »	36,1	47,1	63,2	21,7	10,7	8,6	6,1	8,9	5,1	29,1	18,3	
NOD ₂₋₄ »	35,3	48,7	61,2	22,3	11,0	8,8	6,2	9,1	5,5	28,5	16,7	
BOD	40	54	74	24	13	—	10	—	10	35	18	
C-BOD= BOD-NOD ₁₋₄ »	3,9	6,9	10,8	2,3	2,3	—	3,9	—	4,9	6,9	1,7	
Serie nr	1	2	3	4	5	6	7	3	4	5	6	7
ATU-dos mg/l	2	2	2	2	2	2	2	20	20	20	20	20
TCMP-dos »	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NOD ₁ »	4,6	-1,5	0	0,8	-3,1	0	-0,8	-3,8	-0,8	-3,1	0	-2,3
NOD ₂ »	3,2	0	0	0	0,8	0,8	-0,8	-0,8	0	-1,6	-0,8	0
NOD ₃ »	3,2	1,6	-1,6	4,8	8,8	-1,6	0	-0,8	-11,3	0	0	-0,8
NOD ₄ »	2,7	0,9	0	0	-0,9	-0,9	0	0	0,9	0	0	0,9
NOD ₁₋₄ »	3,4	0,3	-0,5	1,4	1,4	-0,6	-0,4	-1,4	-2,8	-1,2	-0,2	-0,6
NOD ₂₋₄ »	3,0	0,8	-0,4	1,6	2,9	-0,6	-0,3	-0,5	-3,5	-0,5	-0,3	0
BOD	11	7	9	7	5	4	5	7	7	5	3	5
C-BOD= BOD-NOD ₁₋₄ »	7,6	6,7	9	5,6	3,6	4	5	7	7	5	3	5

Tabell 3. Sammanställning av BOD-värden och beräknade C-BOD-värden vid olika nitrifikationshämning.

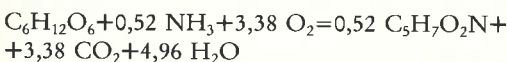
Analys	Serie nr						
	1	2	3	4	5	6	7
BOD							
0 ATU	mg/l	40	54	74	24	—	—
0,5 »	»	—	—	—	—	13	10
2 »	»	11	7	9	7	5	4
20 »	»	—	—	7	7	5	3
10 TCMP	»	—	—	35	18	—	—
C-BOD=BOD-NOD ₁₋₄							
0 ATU	mg/l	3,9	6,9	10,8	2,3	—	—
0,5 »	»	—	—	—	—	2,3	3,9
2 »	»	7,6	6,7	9	5,6	3,6	4
20 »	»	—	—	7	7	5	3
10 TCMP	»	—	—	6,9	1,7	—	—

försök med 2 mg/l ATU och i försöken med 20 mg/l ATU kan ingen nitrifikation utläsas.

De med 2 och 20 mg/l ATU uppmätta BOD-värdena i VBB-försöken överensstämmer väl med varandra. I försöken vid va-verket med olika ATU-tillsatser till försedimenterat vatten har ingen skillnad noterats i BOD-värde mellan 2 mg/l ATU och 20 eller 40 mg/l ATU. Detta tolkas så att en ökning av ATU-dosen upp till 20 mg/l är möjligt utan negativ effekt på analysresultatet. Denna möjlighet skall endast utnyttjas om man konstaterar nitrifikation vid 2 mg/l ATU.

De med olika doser nitrifikationshämmare uppmätta BOD-värdena i serie 1-7 sammanfattas i tabell 3. Där redovisas även C-BOD. Överensstämmelsen mellan BOD med 2 mg/l ATU och 20 mg/l ATU och beräknade värden på C-BOD får anses acceptabel med hänsyn till att NOD beräknas utgående från små differenser mellan kväveanalyser.

I samband med nedbrytning av organiskt material sker en uppbyggnad av celler. Härför åtgår en mindre mängd ammoniumkväve enligt



Denna förbrukning av ammoniumkväve registreras i bearbetningen här som en nitrifikation. Vid ett C-BOD-värde av 5 mg/l motsvarar den teoretiskt en ökad nitrifikation, NOD₁, av 1,2 mg/l. En jämförelse mellan NOD₁ och medelvärdet NOD₂₋₄ visar att NOD₁ i genomsnitt är något lägre än medelvärdet av NOD₂₋₄ beräknat utgående från övriga parametrar. Därför har gjord förenkling ansetts acceptabel.

Det är inte ovanligt att överskottsslam från den biologiska reningen pumpas till verkets inlopp för att avskiljas i försedimenteringssteget. I verk med biologisk nitrifikation finns det då risk för att nitrifikation

även uppstår i BOD-analyser på inloppsvatten och försedimenterat vatten. Resultaten i tabell 1 tyder på detta. Detta förhållande kan även vara värt att komma ihåg vid uttag av ympvatten för BOD-analysen.

En ökning av ATU-tillsatsen kan ge problem vid syretitreringen enligt Winkler. För att minimera denna störning bör proven titreras omedelbart efter surgörning.

Nyligen har publicerats en undersökning (Raff 1985) där TCMP:s effekt som nitrifikationshämmare studerats på samma sätt som i denna undersökning. Man fann där att det erfordras 50 mg/l TCMP för att effektivt hämma nitrifikationen. Vid 200 mg/l TCMP kunde noteras en minskning av kol-BOD-värdet med minst 10 %.

Referenser

- Ericsson, B. & Lilja, S.-E. 1984. Nitrifikationshämning vid BOD-analys. - *Vatten* 40 (2): 93-102.
- Montgomery, H. A. C. 1966. The Inhibition of Nitrification in the BOD Test. - *J. Proc. Inst. Sew. Purif.* 1966: 357-366.
- McCarty, P. L., et al. 1969. Biological Denitrification of Wastewater by Addition of Organic Materials. - *Proc. 24th Ind. Waste Conf., Purdue Univ., W. Lafayette, Ind.* 1969.
- Raff, J. 1981. BSB-Messungen mit Nitrifikationsunterdrückung durch Allylthioharnstoff (ATH). - *Wasser Abwasser* 122: 301-303.
- Raff, J. 1985. BSB-Messungen mit Nitrifikationsunterdrückung durch 2-Chlor-6-(Trichlormetyl)-pyridin. - *Wasser Abwasser* 126: 408-411.
- Young, J. C. 1973. Chemical Methods for Nitrification Control. - *J. Water Pollut. Control Fed.* 45: 637-646.