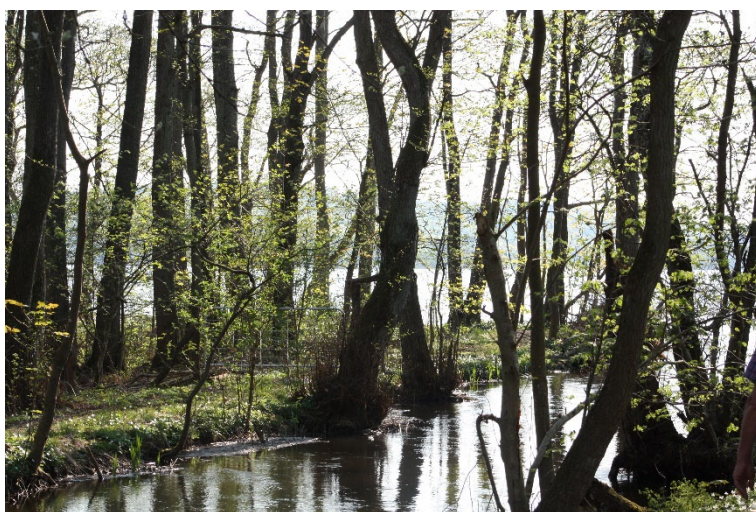


Forskelle i målt koncentration af totalkvælstof og totalfosfor i ferskvand ved at anvende de to oplukningsmetoder til organisk stof; autoklave- og UV-metode

Fagligt notat fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

Dato: 29.oktober 2020 | 38



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Datablad

Fagligt notat fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

Kategori: Rådgivningsnotat

Titel: Forskelle i målt koncentration af totalkvælstof og totalfosfor i ferskvand ved at anvende de to oplukningsmetoder til organisk stof; autoklave- og UV-metode

Forfattere: Søren E. Larsen, Henrik Tornbjerg, Martin Søndergaard, Hans Thodsen & Gitte Blicher-Mathiesen

Institution: Aarhus Universitet. Institut for Bioscience

Faglig kommentering: Torben Linding Laursen & Jens Bøgestrand
Kvalitetssikring, DCE: Signe Jung-Madsen

Ekstern kommentering: Miljøstyrelsen. Kommentarerne findes her:
http://dce2.au.dk/pub/komm/N2020_38_komm.pdf

Rekvirent: Miljøstyrelsen

Bedes citeret: Larsen, S.E., Tornbjerg, H., Søndergaard, M., Thodsen, H. & Blicher-Mathiesen, G. 2020. Forskelle i målt koncentration af totalkvælstof og totalfosfor i ferskvand ved at anvende de to oplukningsmetoder til organisk stof; autoklave- og UV-metode. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 53 s. – Fagligt notat nr. 2020|38
https://dce.au.dk/fileadmin/dce.au.dk/Udgivelser/Notatet_2020/N2020_38.pdf

Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse

Foto forside: Karin Balle Madsen

Sideantal: 53

Indhold

Forord	4
Sammenfatning	5
Summary	8
1 Indledning	11
2 Krav til målinger af kvælstof og fosfor i ferskvand	13
3 Dataanalyse	16
3.1 Dataanalyse for vandløb og søer	16
4 Resultater	18
4.1 Vandløb de enkelte analyseår	18
4.2 Søer i de enkelte analyseår	25
4.3 Forskel i koncentrationer i samme ferskvandsprøve målt på to laboratorier med samme analysemetode	28
5 Konklusioner og anbefalinger	32
5.1 Anbefalinger	33
6 Referencer	35
Bilag 1. Oversigt over anførte analysemetoder	36
Bilag 2. Projektbeskrivelse og tilbud	44
Bilag 3. Anvendte statistiske metoder	48
Bilag 4. Test af korrektionsligninger for søer.	51

Forord

Miljø- og Fødevarerministeriet (MFVM) har ønsket en vurdering af, om der er grundlag for at foretage en korrektion af de analyser, der er udført med UV-metoden i periode fra 2007-2015 for kvælstof- og fosforkoncentrationer. Det skal tilsvarende vurderes, om der er grundlag for at foretage en korrektion af de opgjorte udledninger af kvælstof og fosfor afrapporteret via NOVANA-rapporter i perioden.

Særlig for sø- og vådområder skal det vurderes, om der er grundlag for at foretage en korrektion af kvælstof- og fosforkoncentrationer for hele perioden 2007-første del af 2017.

Rapporten er bestilt af MFVM, og der har i projektforsløbet været afholdt statusmøder, hvor MFVM har haft mulighed for at stille opklarende spørgsmål og kommentere på projektet. Ligesom de har haft mulighed for at indsende skriftlige kommentarer til rapportudkast.

Sammenfatning

I 2018 udgav Århus Universitet et notat, som beskrev, hvordan analyser af totalkvælstof, TN og totalfosfor, TP analyseret med forkert analysemetode kunne genoprettes (Larsen et al., 2018). Baggrunden for denne genopretning var, at analyselaboratoriet ALS havde anvendt en forkert metode, hvor vandprøver fra ferskvand (vandløb, dræn og søer) gennemgik en utilstrækkelig destruktion/oplukning af organisk stof for vandprøver udtaget i perioden 2016 til april 2017. Konsekvensen af den utilstrækkelige oplukning var, at koncentrationer af totalkvælstof og totalfosfor blev underestimeret.

Miljøstyrelsen har i forbindelse med et serviceeftersyn fået oplyst, at analyselaboratoriet Eurofins også havde anvendt den forkerte oplukningsmetode i deres analyser af totalkvælstof og totalfosfor i ferskvandsprøver.

På den baggrund har Miljøstyrelsen (MST) anmodet DCE, Aarhus Universitet om at udarbejde et notat som redegør for betydningen af oplukningsfejl på totalkvælstof og totalfosfor analyseret på ferskvandsprøver, hvor analyserne er udført med UV-metoden i perioden 2007-2015.

Til brug for AU's analyser afleverede Miljøstyrelsen et datasæt med ferskvandsprøver, der i 2015 af Eurofins blev analyseret med både den korrekte autoklavemetode og den utilstrækkelige oplukningsmetode, UV-metoden. Herved var det muligt at beregne fejlen på hver enkelt analyse. Datasættet indeholdt imidlertid kun prøver udtaget i sommerhalvåret, og efter aftale med MST blev der derfor gennemført en supplerende prøvetagning og metodetest, hvor Eurofins analyserede de samme vandprøver med begge oplukningsmetoder for vandløbsprøver udtaget i perioden oktober til december 2018.

Ud over datasættet fra 2015 udgav Eurofins tilbage i 2012 et notat med resultater af parallelanalyser, hvor fejlen mellem de to oplukningsmetoder ligeledes blev opgjort. Endvidere er data analyseret af analyselaboratoriet ALS i 2017 inddraget i de statistiske analyser.

De indsamlede data er analyseret med henblik på at belyse den forskel, som de to oplukningsmetoder giver for koncentrationen af totalkvælstof og totalfosfor på den samme vandprøve.

Dataanalyserne viser en generel tendens til, at UV-metoden underestimerer både koncentrationen af totalkvælstof og totalfosfor i forhold til autoklavemetoden (tabel 1). Forskellen mellem de to oplukningsmetoder varierer for de fire datasæt for følgende år 2012, 2015, 2017 og 2018 og i forhold til, om vandprøven er udtaget i vandløb eller søer.

Tabel 1. Resultater af de gennemførte statistiske analyser, antal vandprøver og middel relative fejl (%). Når værdierne er negative, er der målt højere koncentrationer med UV-oplukning end med autoklave-oplukning. Alle viste relative fejl er signifikant forskellige på 5 %-niveau med undtagelse af TP i vandløb 2015 (markeret med *).

Datasæt	Antal anvendte parallelprøver i analysen	Middel relativ fejl (%)
2012 a TN	54	6,1
2012 b TN i vandløb og søer	24	8,1
2012 c1 TN i vandløb	12	1,8
2012 c2 TN i søer og i afløb fra søer	12	15,6
2012 d TN i vandløb, søer og afløb fra renseanlæg	18	3,5
2012 e TN i vandløb, søer og afløb fra renseanlæg	18	15,7
2012 f TN i vandløb, søer og afløb fra renseanlæg	18	8,3
2015 TN i vandløb	1032	1,3
2017 TN i vandløb	383	6,9
2018 TN i vandløb	223	-3,3
2015 TP i vandløb	18	0,12*
2017 TP i vandløb	293	14,0
2018 TP i vandløb	223	-21,3
2015 TN i søer	612	14,6
2015 Organisk N i søer	79	18,6
2017 TN i søer	64	16,3
2017 Organisk N i søer	36	14,5
2015 TP i søer	586	4,9
2015 Partikulært P i søer	183	5,1
2017 TP i søer	87	14,8
2017 Partikulært P i søer	60	8,8

For vandløbsprøver analyseret af Eurofins udgør afvigelsen for totalkvælstof 1,3 % i 2015 og -3,3 % i 2018 og for totalfosfor udgør afvigelsen 0,12 % i 2015 og -21,3 % i 2018. Med de fundne forskelle i afvigelse for 2015 og 2018 vurderes, at der ikke er et tilstrækkelig solidt grundlag til at kunne korrigere den af Eurofins målte totalfosfor. Ligeledes er der heller ikke grundlag for at foretage en yderligere korrektion af totalkvælstofkoncentration efter UV-metoden, end den der blev foretaget i 2019 på 1,3 % baseret på analyserne i Larsen (2019).

Det anbefales, at det undersøges nærmere om, det er muligt at foretage en korrektion af data på baggrund af en analyse af forholdet mellem TN og Nitrat-N som i (Thodsen et al, 2019).

For søprøver kan der heller ikke anbefales en korrektion af totalfosfor, fordi middelfejlen i de to analyseår 2015 og 2017 er ret forskellig. I 2015 er middelfejlen 4,9 % og i 2017 14,8 %.

Derimod ses der en mere ens metodisk forskel i totalkvælstofkoncentrationerne baseret på de to års datasæt fra 2015 og 2017 på henholdsvis 14,6 % i 2015 og 16,3 % i 2017. På den baggrund kan der for totalkvælstof analyseret

efter UV-metoden på søprøver anbefales en korrektion jf. de beregnede korrektionsligninger, som vist i tabel 2. En forudsætning for denne anbefaling er dog, at en fejlagtig UV-analysemetode, der er anvendt i perioden 2007-2014 for hver enkelte prøve er sammenlignelig med den fejlagtige UV-analysemetode, der har været anvendt i 2015, og hvorpå korrektionsligningerne mellem autoklave- og UV-metoden er udregnet. Der må endvidere tages forbehold for, at korrektionsligningen for TN (2007-2014) udelukkende baserer sig på sommermålinger for et enkelt år (maj-august 2015), og at der ikke er data til at påvise, hvorvidt samme forskelle gør sig gældende for resten af året og i tidligere år. Endvidere bemærkes det, at der for søprøverne kun findes data sæt fra to års prøvetagninger, hvilket gør vurderingerne mere usikre end vurderinger af vandløbsprøverne.

Tabel 2. Korrektionsligninger for TN i søer for 2007-2014 og 2016/17 (første kvartal) målt ved henholdsvis autoklave (TN_{AU})- og UV (TN_{UV})-metoden.

Data fra	Korrektionsligning
2007-2014	$TN_{AU} = \exp(0,174335 + 1,027402 \cdot \log TN_{UV})$
2016/17 (Als)	$TN_{AU} = 1,221867 \cdot TN_{UV}$

Ved korrektioner tilbage i tid, er det vigtigt at sikre sig sammenlignelighed, dvs. at man skal være helt sikker på, hvilken metode et laboratorium har anvendt på de enkelte prøver på daværende tidspunkt førend der evt. foretages en korrektion.

Korrektioner kan foretages på enkeltprøveniveau, men det vil betyde, at der i nogle tilfælde vil blive korrigeret for meget og i andre tilfælde for lidt i forhold til en "sand" værdi. Under hensyntagen til forbeholdene angivet ovenover, vil en korrektion dog betyde, at den gennemsnitlige fejl for det samlede sæt af data vil reduceres. Korrigerede værdier af enkeltprøver skal derfor anvendes med omhu og med dette i mente. Anvendelsen af gennemsnitlige værdier for en sammenstilling af enkeltprøver (for eksempel et sommergennemsnit) kan formindske denne problematik.

Der observeres også signifikante forskelle i koncentrationen af totalkvælstof og totalfosfor målt af forskellige laboratorier på samme vandprøver og med anvendelse af samme analyseforskrift.

Der er behov for fremadrettet, at have fokus på anvendelse af analysemetoder og på præcision af analysemetoder på det enkelte laboratorie og laboratorierne imellem.

Summary

In 2018, Aarhus University published a scientific note describing how to restore analyses of total nitrogen, TN, and total phosphorus, TP, conducted using an incorrect analysis method (Larsen et al., 2018). The reason for this restoration was that the analytical laboratory ALS had used a wrong method in the analysis of freshwater samples (from streams, drain and lakes) taken during the period 2016 to April 2017, which involved inadequate destruction/digestion of organic matter, leading to underestimation of TN and TP concentrations.

In connection with a service inspection, the Danish Environmental Protection Agency was informed that also the Eurofins laboratory had used the wrong digestion method in their analyses of TN and TP in freshwater samples and therefore asked DCE, Aarhus University (AU) to prepare a note/an account of the effects of the digestion errors on the TN and TP analyses of freshwater samples using the UV method during the period 2007-2015.

For use in AU's analyses, the Danish Environmental Protection Agency submitted a dataset on freshwater samples analysed in 2015 by Eurofins using both the correct autoclave method and the incorrect digestion method – the UV method. This made it possible to calculate the error for each individual analysis. However, as the dataset only included samples taken during the summer months, by agreement with the the Danish Environmental Protection Agency supplementary sampling and methodology tests were undertaken, where Eurofins analysed stream water samples taken during the period October to December 2018 using both digestion methods.

In addition to the 2015 dataset, in 2012 Eurofins published a note on the results of parallel analyses estimating the error between the two digestion methods.

Moreover, data analysed by ALS in 2017 was included in the statistical analyses.

The data collected was analysed to elucidate the differences in TN and TP concentrations estimated by the two digestion methods for the same water sample.

The data analyses show a general tendency for the UV method to underestimate both TN and TP concentrations compared with the autoclave method (table 1). The difference between the two digestion methods varies for the four datasets for the following years - 2012, 2015, 2017 and 2018 – and relative to whether the samples come from streams or lakes.

For stream samples analysed by Eurofins, the deviation for TN is 1.3% in 2015 and -3.3% in 2018 and for TP, the deviation is 0.12% in 2015 and 21.3% in 2018.

Due to the differences in deviation for the two years 2015 and 2018, it is concluded that there is not a sufficiently solid basis for correcting the TP concentrations determined by Eurofins or make a further correction of the TN concentration determined by the UV method than that made in 2019 of 1.3% based on the analyses in Larsen (2019). It is recommended that it be further explored whether it is possible to carry out a correction of data based on an analysis of the relationship between TN and nitrate-N as in (Thodsen et al, 2019).

A correction of TP for lake samples is not recommended either because the mean errors of the two analysis years 2015 and 2017 differ quite significantly. In 2015, the mean error is 4.9% and in 2017 it is 14.8%.

Table 1. Results of the performed statistical analyses, number of water samples and mean relative error (%). When the values are negative, higher concentrations were measured with UV digestion than with autoclave digestion. All relative errors differed significantly at 5% level with the exception of TP in streams 2015 (marked with *).

Data set	Number of parallel samples in the analysis	Mean relative error (%)
2012 a TN	53	6.1
2012 b TN in streams and lakes	24	8.1
2012 c1 TN in streams	12	1.8
2012 c2 TN in lakes and lake effluents	12	15.6
2012 d TN in streams, lakes and sewage effluents	18	3.5
2012 e TN in streams, lakes and sewage effluents	18	15.7
2012 f TN in streams, lakes and sewage effluents	18	8.3
2015 TN in streams	1032	1.3
2017 TN in streams	383	6.9
2018 TN in streams	223	-3.3
2015 TP in streams	18	0.12*
2017 TP in streams	293	14.0
2018 TP in streams	223	-21.3
2015 TN in lakes	612	14.6
2015 Organic N in lakes	79	18,6
2017 TN in lakes	64	16,3
2017 Organic N in lakes	36	14,5
2015 TP in lakes	586	4,9
2015 Particulate P in lakes	183	5,1
2017 TP in lakes	87	14,8
2017 Particulate P in lakes	60	8,8

In contrast, based on the datasets from 2015 and 2017, there is a more similar methodological difference in TN concentrations of 14.6% in 2015 and 16.3% in 2017. Accordingly, for TN in lake samples analysed using the UV method, a correction - cf. the calculated correction equations - is recommended (see table 2). However, a prerequisite for this recommendation is that the incorrect UV-analysis method used in the period 2007-2014 for each individual sample is comparable with the incorrect UV-analysis method used in 2015, upon which the correction equations between the autoclave and the UV method are calculated. It should also be considered that the correction equation for TN (2007-2014) is based solely on summer measurements for a single year (May-August 2015) and that there is no data to demonstrate whether the same differences apply to the rest of the year and to previous years. Furthermore, it should be noted that for the lake samples only datasets from two years of sampling are available, which makes these estimates more uncertain than the stream sample estimates.

Table 2. Correction equations for TN in lakes for 2007-2014 and 2016/17 (first quarter) measured by the autoclave (TNAU) and UV (TNUV) methods, respectively.

Data from	Correction equation
2007-2014	$TN_{AU} = \exp(0.174335 + 1.027402 \cdot \log TN_{UV})$
2016/17 (Als)	$TN_{AU} = 1.221867 \cdot TN_{UV}$

As to corrections back in time, it is important to ensure comparability, i.e. you must be absolutely certain about which method was applied by the laboratory to the individual samples at the time before making a correction.

Corrections can be made at individual sample level, but this will in some cases result in over-correction and in other cases under-correction relative to a “true” value. However, with due consideration of the reservations stipulated above, a correction will reduce the average error for the total dataset. With this in mind, the corrected values of individual samples must therefore be used with caution. The use of average values for a group of individual samples (e.g. a summer average) can reduce this problem.

Significant differences also occur in TN and TP concentrations measured for the same water samples by different laboratories using the same analysis guideline. Thus, in the future, focus should be directed at the use and precision of analysis methods at both individual laboratory level and among laboratories.

1 Indledning

I 2018 udgav Århus Universitet et notat, som beskrev, hvordan analyser af totalkvælstof, TN og totalfosfor, TP med forkert analysemetode kunne genoprettes (Larsen et al., 2018). Baggrunden for denne genopretning var, at analyselaboratoriet ALS havde anvendt en forkert metode, hvor vandprøver fra ferskvand (vandløb, dræn og søer) gennemgik en utilstrækkelig destruktion/oplukning af organisk stof for vandprøver udtaget i perioden 2016 til april 2017. Konsekvensen af den utilstrækkelige oplukning var, at koncentrationer af totalkvælstof og totalfosfor blev underestimeret. Den anvendte forkerte metode benævnes UV-metoden, mens metoden der skulle have været anvendt benævnes autoklavemetoden. I bilag 1 er der vist hvilke analysemetoder, der er anført i overfladevandsdatabasen ODA.

I førnævnte notat (Larsen et al., 2018) beskrives en statistisk metode til analyse af forskel mellem de to analysemetoder; den korrekte autoklavemetoden og metoden med utilstrækkelig oplukning af organisk stof, UV-metoden. Efterfølgende blev koncentrationer af TN og TP målt med UV-metoden korrigeret med de fundne korrektionsligninger for ferskvandsprøver fra vandløb og dræn fra NOVANA. For vandløb blev det også vist, at korrektionsligningen var sæsonafhængig. For søer blev det på baggrund af det analyserede datamateriale vurderet, at der ikke kunne findes en standardkorrektion, som kunne dække alle typer af prøver.

Miljøstyrelsen har i forbindelse med et serviceeftersyn fået oplyst, at analyselaboratoriet Eurofins også havde anvendt den forkerte oplukningsmetode i deres analyser af totalkvælstof og totalfosfor i ferskvandsprøver.

På den baggrund har Miljøstyrelsen (MST) anmodet DCE, Aarhus Universitet om at udarbejde et notat/redegørelse for betydningen af oplukningsfejl på totalkvælstof og totalfosfor analyseret på ferskvandsprøver, hvor analyserne er udført med UV-metoden i perioden 2007-2015, MST's bestilling fremgår af bilag 2.

Endvidere skal det for søprøver vurderes, om der er grundlag for at foretage en korrektion af totalkvælstof- og totalfosforkoncentrationer for hele perioden 2007 til første del af 2017.

Til brug for AU's analyser afleverede Miljøstyrelsen et datasæt med ferskvandsprøver, der i 2015 af Eurofins blev analyseret med både den korrekte autoklavemetode og den utilstrækkelige oplukningsmetode UV-metoden. Herved var det muligt at beregne fejlen på hver enkelt analyse. Data analyseret med begge oplukningsmetoder benævnes parallelprøver. Datasættet indeholdt imidlertid kun prøver udtaget i sommerhalvåret, og efter aftale med MST blev der derfor gennemført en supplerende prøvetagning og metodetest, hvor Eurofins analyserede de samme vandprøver med begge oplukningsmetoder for vandløbsprøver udtaget i perioden oktober til december 2018. Disse data blev afleveret til DCE, AU den 21. februar 2019.

Ud over datasættet fra 2015 udgav Eurofins tilbage i 2012 et notat med resultater af parallelanalyser, hvor fejlen mellem de to oplukningsmetoder ligeledes blev opgjort (Referencelaboratoriet, 2012).

Der eksisterer derfor følgende fire datasæt i) parallelprøver analyseret af laboratoriet, ALS i 2017 og som dannede baggrund for analyser og korrektioner i Larsen et al., (2018), ii) parallelprøver udtaget for sommerhalvåret 2015 fra Eurofins, iii), parallelprøver fra Eurofins udtaget for månederne oktober til december 2018 og iv) yderligere parallelprøver fra Eurofins 2012 udgivet af Eurofins i notat (Referencelaboratoriet, 2012), og hvor forskellen på anvendelsen af de to oplukningsmetoder kan opgøres. Datasættene er beskrevet i tabel 1.

I dette notat gennemgås resultaterne af en statistisk analyse af de fire datasæt.

2 Krav til målinger af kvælstof og fosfor i ferskvand

I dræn, vandløb og søer findes kvælstof og fosfor i opløst form som uorganiske salte og bundet i organiske forbindelser. Endvidere findes kvælstof og fosfor bundet i organiske partikler og adsorberet til overfladen af uorganiske partikler. I dette notat benævnes organisk N som forskellen mellem totalkvælstof og summen af de uorganiske fraktioner, som udgør nitrat-kvælstof, nitrit-kvælstof og ammonium-kvælstof. Tilsvarende omtales forskellen mellem totalfosfor og opløst uorganisk orthofosfat ($\text{PO}_4\text{-P}$) som partikulært P (hvoraf en større eller mindre del kan være organisk P).

Den kemiske analyse af organisk N og partikulært P fordrer, at der sker en 'oplukning' heraf, hvorved der dannes analyserbare koncentrationer af næringssalte. Standardmetoden for denne 'oplukning' har i mange år været, at man med en autoklave oxiderer (ilter) prøven, således at alt kvælstof kommer over på nitratform og alt fosfor over på ortofosfatform. Derefter analyseres prøverne for nitrat og fosfat, og resultatet benævnes totalkvælstof (TN) og totalfosfor (TP). Den anden metode UV-metoden anvender en kombination af opvarmning under tryk med oxidationsmiddel og UV-belysning til at hjælpe oxidationen op vej.

De to oplukningsmetoder er internationalt anerkendte metoder, såkaldte ISO standarder, som kan anvendes til at oplukke det organiske stof og er også godkendte som Dansk Standard (DS). Den anvendte oplukning med UV-metoden blev godkendt i 2010 og hedder for TN i ferskvandsprøver DS/ISO 29441 og oplukning med autoklavemetoden hedder DS/EN ISO 11905-1 og var gældende fra 1998. For TP hedder oplukning med UV-metoden, EN ISO 15681-2 og oplukning med autoklavemetoden DS/EN ISO 6878:2004.

Bekendtgørelse nr. 523 af 1. maj 2019 om kvalitetskrav til miljømålinger fastlægger metodekrav til måling af metodeafhængige parametre, herunder til måling af TN og TP i fersk overfladevand. Denne bekendtgørelse, og tidligere versioner af denne tilbage til 2011, henviser til specifikke metodedatablade, metodebladet M010 for måling af TN og M011 for måling af TP. Af de to nævnte metodeblade fremgår, at ferskvandsprøver skal oplukkes med autoklavemetoden til måling af TN og TP.

Det bemærkes desuden, at bekendtgørelsen fastligger, at krav til tilladte måleusikkerheder for TN og TP på ferske vandprøver udgør maksimalt 15 %. Det betyder fx, at den accepterede usikkerhed på analyse af TN på ferskvandsprøver er +/- 15 % usikkerhed fra analyse og forbehandling/oplukning af prøver. Desuden er der fastlagte mindstekrav til detektionsgrænsen for TN og TP på henholdsvis 0,05 og 0,01 mg/l og der accepteres en absolut usikkerhed på henholdsvis 0,1 og 0,01 mg/l.

Tabel 1. Angivelse af antal prøver, minimum, median, middel og maksimum af TN og TP for de fire datasæt, 2012 ferskvandsprøver analyseret af Eurofins, 2015 prøver fra sommerhalvåret analyseret af Eurofins, 2017 prøver udtaget marts-december og analyseret af ALS og 2018 prøver fra månederne oktober til december analyseret af Eurofins og opdelt på ferskvandsprøver fra henholdsvis vandløb og søer. Organisk N og partikulært P (PartP) er udregnet som henholdsvis: Organisk N= TN – nitrit/nitrat-N – ammoniak/ammonium-N og Partikulært P = TP - OrthoP

Datasæt	Kort beskrivelse af data	Antal anvendte parallel-prøver	Minimum (mg l ⁻¹)	Median (mg l ⁻¹)	Middel (mg l ⁻¹)	Maksimum (mg l ⁻¹)
2012 a TN i ferskvand, grundvand samt vand fra afløb og tilløb til renseanlæg	Alle data i Bilag A i Referencelaboratoriet (2012) – Eurofins	54	Autoklave:0,503 UV: 0,417	Autoklave: 3,130 UV: 2,975	Autoklave: 7,912 UV: 7,662	Autoklave: 56,6 UV: 55,8
2012 b TN i ferskvand (vandløb, søer og sø afløb)	Data fra fersk recipientvand i Bilag A i Referencelaboratoriet (2012) – Eurofins	24	Autoklave:0,503 UV: 0,417	Autoklave: 2,160 UV: 1,820	Autoklave: 2,196 UV: 2,047	Autoklave: 5,400 UV: 5,190
2012 c1 TN i vandløb	Data fra vandløb i Bilag A i Referencelaboratoriet (2012) – Eurofins	12	Autoklave:1,020 UV: 1,010	Autoklave: 2,455 UV: 2,380	Autoklave: 2,921 UV: 2,862	Autoklave: 5,400 UV: 5,190
2012 c2 TN i sø og sø afløb	Data fra sø og sø afløb i Bilag A i Referencelaboratoriet (2012) – Eurofins	12	Autoklave:1,020 UV: 1,010	Autoklave: 2,325 UV: 2,245	Autoklave: 2,697 UV: 2,549	Autoklave: 5,400 UV: 5,190
<i>2012 vandprøver analyseret på tre forskellige laboratorier d, e, f. 9 prøver fra ferskvand og 9 prøver fra afløb fra renseanlæg</i>						
2012 d TN i ferskvand og afløb fra renseanlæg	Data fra Lab A i Bilag F i Referencelaboratoriet (2012)	18	Autoklave:0,690 UV: 0,610	Autoklave: 2,375 UV: 2,435	Autoklave: 2,849 UV: 2,780	Autoklave: 7,100 UV: 7,230
2012 e TN i ferskvand og afløb fra renseanlæg	Data fra Lab B i Bilag F i Referencelaboratoriet (2012)	18	Autoklave:0,530 UV: 0,490	Autoklave: 2,150 UV: 2,195	Autoklave: 2,466 UV: 2,529	Autoklave: 6,220 UV: 6,570
2012 f TN i ferskvand og afløb fra renseanlæg	Data fra Lab C i Bilag F i Referencelaboratoriet (2012)	18	Autoklave:0,640 UV: 0,570	Autoklave: 2,530 UV: 2,335	Autoklave: 2,937 UV: 2,749	Autoklave: 6,990 UV: 6,890
2015 TN i vandløb	Parallelprøver foretaget af Eurofins i løbet af 2015	1032	Autoklave:0,279 UV: 0,220	Autoklave: 2,279 UV: 2,245	Autoklave: 2,760 UV: 2,731	Autoklave: 15,770 UV: 17,580
2017 TN i vandløb	Parallelprøver foretaget af ALS i marts-december 2017	383	*Autoklave:1,000 UV: 0,850	Autoklave: 4,400 UV: 4,200	Autoklave: 4,710 UV: 4,460	**Autoklave: 10,45 UV: 9,90
2018 TN i vandløb	Parallelprøver foretaget af Eurofins i løbet af sidste kvartal af 2018	223	Autoklave:0,420 UV: 0,330	Autoklave: 2,200 UV: 2,300	Autoklave: 3,472 UV: 3,589	Autoklave: 29,000 UV: 30,000
2015 TP i vandløb	Parallelprøver foretaget af Eurofins i løbet af 2015	18	Autoklave:0,123 UV: 0,129	Autoklave: 0,233 UV: 0,235	Autoklave: 0,280 UV: 0,277	Autoklave: 0,553 UV: 0,570
2017 TP i vandløb	Parallelprøver foretaget af ALS i marts-december 2017	293	*Autoklave:0,035 UV: 0,026	Autoklave: 0,088 UV: 0,075	Autoklave: 0,100 UV: 0,087	**Autoklave: 0,210 UV: 0,200

Datasæt	Kort beskrivelse af data	Antal anvendte parallel-prøver	Minimum (mg l ⁻¹)	Median (mg l ⁻¹)	Middel (mg l ⁻¹)	Maksimum (mg l ⁻¹)
2018 TP i vandløb	Parallelprøver foretaget af Eurofins i løbet af sidste kvartal af 2018	223	Autoklave:0,008 UV: 0,014	Autoklave: 0,061 UV: 0,071	Autoklave: 0,079 UV: 0,089	Autoklave: 0,490 UV: 0,510
2015 TN i søer	Parallelprøver foretaget af Eurofins i løbet af 2015	612	Autoklave:0,176 UV: 0,171	Autoklave: 1,337 UV: 1,110	Autoklave: 1,792 UV: 1,489	Autoklave: 10,810 UV: 10,540
2015 Organisk N i søer	Parallelprøver foretaget af Eurofins i løbet af 2015	79	Autoklave:0,241 UV: 0,203	Autoklave: 0,872 UV: 0,703	Autoklave: 1,391 UV: 1,121	Autoklave: 6,783 UV: 5,766
2017 TN i søer	Parallelprøver foretaget af ALS i marts-december 2017	64	*Autoklave:0,520 UV: 0,320	Autoklave: 1,350 UV: 1,100	Autoklave: 2,060 UV: 1,680	**Autoklave: 6,20 UV: 4,90
2017 Organisk N i søer	Parallelprøver foretaget af ALS i marts-december 2017	36	*Autoklave:0,106 UV: 0,136	Autoklave: 1,09 UV: 0,971	Autoklave: 1,640 UV: 1,350	**Autoklave: 6,11 UV: 5,71
2015 TP i søer	Parallelprøver foretaget af Eurofins i løbet af 2015	586	Autoklave:0,0,008 UV: 0,007	Autoklave: 0,089 UV: 0,081	Autoklave: 0,169 UV: 0,164	Autoklave: 3,650 UV: 3,819
2015 Partikulært P i søer	Parallelprøver foretaget af Eurofins i løbet af 2015	183	Autoklave:0,010 UV: 0,009	Autoklave: 0,059 UV: 0,052	Autoklave: 0,098 UV: 0,089	Autoklave: 0,477 UV: 0,429
2017 TP i søer	Parallelprøver foretaget af ALS i marts-december 2017	87	*Autoklave:0,016 UV: 0,014	Autoklave: 0,089 UV: 0,074	Autoklave: 0,211 UV: 0,181	**Autoklave: 0,660 UV: 0,461
2017 Partikulært P i søer	Parallelprøver foretaget af ALS i marts-december 2017	60	*Autoklave:0,011 UV: 0,007	Autoklave: 0,070 UV: 0,072	Autoklave: 0,129 UV: 0,099	**Autoklave: 0,515 UV: 0,385

*: 5 %-fraktil angivet

** : 95 %-fraktil angivet

Datasættene 2012 a, b, c: Disse data er fra Bilag A i rapporten fra referencelaboratoriet (2012). Her har referencelaboratoriet (som er Eurofins) analyseret i alt 53 prøver med begge metoder. De 54 prøver kommer fra grundvand ferskt recipientvand, afløbsvand og tilløbsvand. Prøverne er udtaget på 49 lokaliteter og 5 af dem har to dobbeltbestemmelse. 2012a er så alle prøver, 2012b er kun prøver fra ferskt recipientvand, 2012c1 er prøverne i vandløbsvand og 2012c2 er prøverne fra søer og sø afløb.

Datasættene 2012 d, e, f: Disse data er fra Bilag F i rapporten fra Referencelaboratoriet (2012). Her er 18 prøver analyseret på 3 laboratorier (A, B, C) med de to forskellige analysemetoder. d er for Lab A, e er for Lab B og f er for Lab C. De 18 prøver fordeler sig som ni i ferskt recipientvand og ni i afløbsvand.

3 Dataanalyse

3.1 Dataanalyse for vandløb og søer

Der er gennemført den statistiske analyse på de fire forskellige datasæt (2012, 2015, 2017, 2018) med parallelprøver for de to forskellige laboratoriemetoder, hvor der både er målt koncentrationer af TN og TP. Datasættene er præsenteret i tabel 1. Resultaterne af de statistiske analyser er præsenteret i tabel 2. Ud over analyser af TN og TP-koncentrationerne er der suppleret med analyser for de organiske/partikulære fraktioner for N og P. De organiske/partikulære fraktioner opnås ved at fratække koncentrationerne for de uorganiske forbindelse fra de totale koncentrationer.

Organisk N = TN - nitrit/nitrat-N - ammoniak/ammonium-N og

Partikulært P = TP - orthoP

Argumentet for at anvende de organiske og partikulære former er, at analysefejlen som før nævnt formodes primært at relatere sig til oplukning af den organiske fraktion, som normalt udgør den største del af de partikulære former af N og P i ferskvand. I sø-prøver vil den organiske fraktion typisk udgøre 90 % af TN og 80 % af TP, og derfor vil det for sø-prøver give god mening at analysere forskellen mellem organisk N og partikulært P. Man skal dog være opmærksom på, at man på den måde forøger usikkerheden på denne partikulære del, der her analyseres, som det følgende simple regnestykke viser.

Lad os antage, at for TN, NH_4 (ammonium), NO_{23} (nitrit+nitrat) er laboratorieusikkerheden for hver af disse bestemmelser 10 %. Så vil laboratorieusikkerheden på organisk N være

$$Usikkerhed = \frac{10}{TN - \text{NH}_4 - \text{NO}_{23}} \sqrt{TN^2 + \text{NH}_4^2 + \text{NO}_{23}^2}$$

i stedet for 10 %. Hvis man yderligere for nemheds skyld antager, at de to uorganiske fraktioner udgør hver 1/10 af TN, så bliver usikkerheden på organisk N lig 12,6 % jf. nedenstående beregning:

$$Usikkerhed = \frac{10\%}{8/10} \sqrt{1^2 + 2 \cdot \left(\frac{1}{10}\right)^2} = 12,5\% \sqrt{1 + \frac{2}{100}} = 12,6\%$$

Så laboratorieusikkerheden øges kun minimalt i forhold til TN, når organisk N beregnes og anvendes. Så derfor kan denne tilgang anvendes for sødata. For vandløbsprøver bliver den øgede usikkerhed større, fordi de uorganiske fraktioner typisk udgør hele 80 % for TN og 55 % for TP. Her vil usikkerheden forøges væsentligt på en lille numerisk værdi. Den samlede usikkerhed på organisk N i

vandløb kan sagtens være 30-40 % eller mere. Det forklarer også, hvorfor man kan få negative værdier for koncentrationen af organisk N og partikulært P, når disse beregnes på baggrund af forskellen mellem de totale koncentrationer og de uorganiske fraktioner. Set i det lys, giver det ikke mening, at gå videre med at gennemføre analyser af den organiske fraktion for vandløbsprøverne.

Endvidere har de fire datasæt desværre ofte ikke omfattet koncentrationerne af de uorganiske fraktioner både for søer og vandløb, hvilket betyder, at datagrundlaget kvantitativt forringes i analyserne af de organiske fraktioner. Dette er ligeledes et argument for at lægge vægt på TN og TP.

Datasættene analyseres hver for sig og for TN og TP separat. Den statistiske analyse anvender type II regression, hvor korrektionsligningens parametre estimeres og testes for signifikans. For søer inddrages endvidere indholdet af klorofyl i analyserne for at undersøge, om den parameter kan bidrage til en mere differentieret korrektionsligning. De statistiske metoder er beskrevet i Bilag 3 og i rapporten Larsen et al. (2018).

I tabellen med resultaterne af de statistiske analyser (tabel 2) er angivet følgende: antal prøver som indgår i analysen, middel relativ fejl og middel absolut fejl, parameter-tests i modellen, estimatet for den fælles varians, korrektionsligningen samt adjusted model R^2 .

Korrektionsligningen viser, hvordan man kommer fra en utilstrækkelig UV-målt koncentration til en prædiktion/estimat for en autoklavemålt koncentration.

4 Resultater

I dette afsnit præsenteres resultater af de statistiske analyser af parallelprøver for TN og TP opdelt på vandløb og søer separat.

For vandløb præsenteres først forskel i målt TN og TP for de enkelte år, hvor det specifikke laboratorie har gennemført analyser af ferskvandsprøver i NOVANA, dvs. disse analyser belyser effekten af hvilken analysemetode, der er benyttet. Det vil sige 2017 data, hvor ferskvandsprøver er analyseret af laboratoriet ALS og 2012, 2017 og 2018 data analyseret af Eurofins.

I efterfølgende afsnit vises resultater, hvor forskellige laboratorier har fulgt den samme analyseforskrift på de samme vandprøver.

4.1 Vandløb de enkelte analyseår

4.1.1 Vandløb TN

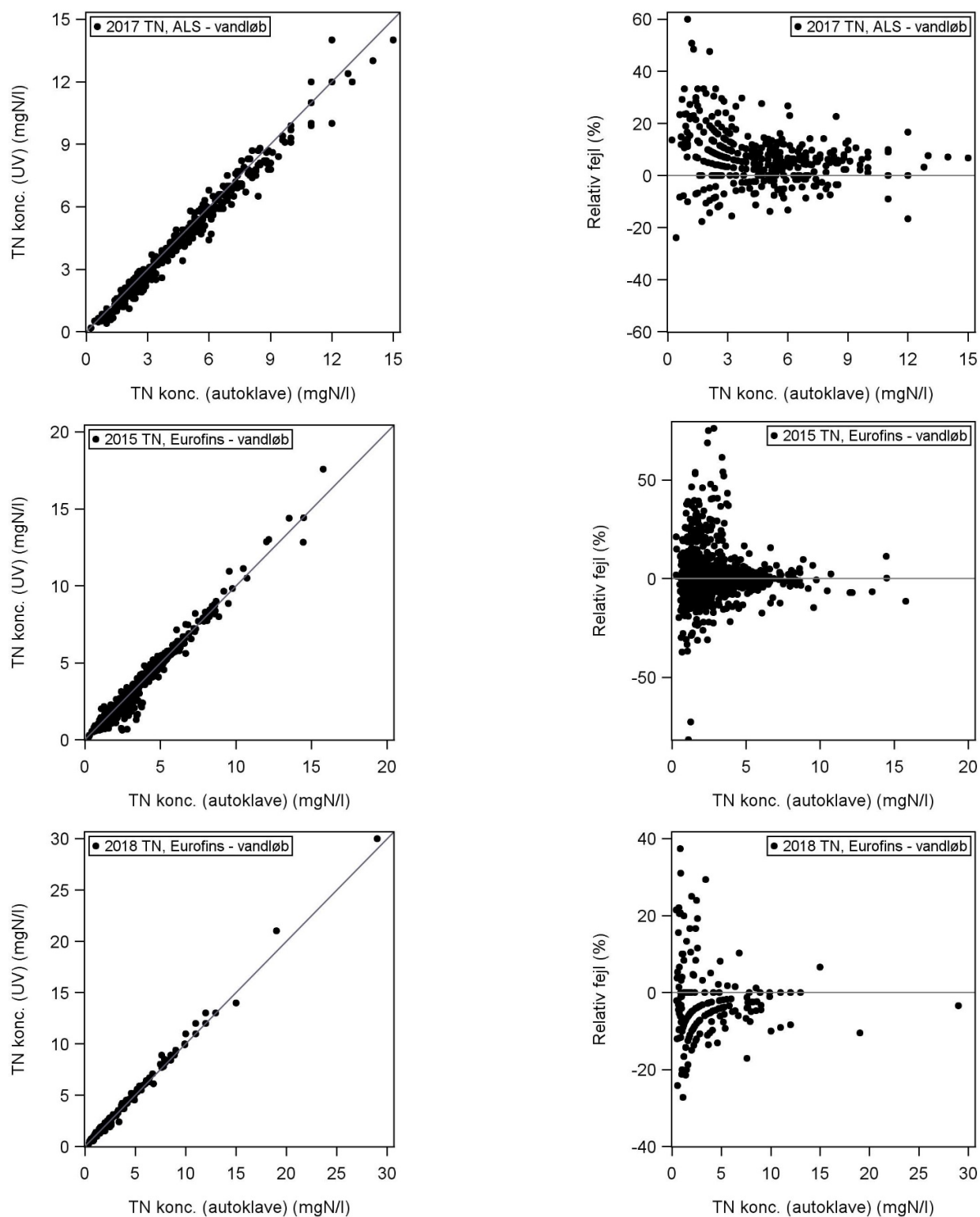
Den mest fyldestgørende datamængde er for målt TN i vandløb. Der er således parallelprøver fra 2012, 2015, 2017 og 2018. Eurofins-laboratoriet bidrager med analyser i årene 2012, 2015 og 2018. ALS-laboratoriet bidrager med analyser i 2017, hvor de opgjorte analysefejl blev rapporteret i Larsen et al. (2018).

I figur 1 ses x-y plot af total N-koncentrationer målt med de to oplukningsmetoder samt plot af relativ fejl i pct. og relateret til den målt total N-koncentration med autoklavemetoden. Den relative fejl er beregnet som $(TN_{AU} - TN_{UV}) * 100 / TN_{AU}$. TN_{AU} benævner prøver oplukket med autoklavemetoden og TN_{UV} prøver oplukket med UV-metoden. Tilsvarende gælder for TP.

Af figuren fremgår, at der er relativt flere negative værdier i den relative fejl på Eurofins analyser i 2018 end i 2015. Det fremgår også, at den relative fejl er fortrinsvis positiv, ergo at UV-metoden underestimerer koncentrationen for vandløbsprøver analyseret af ALS i 2017.

Den gennemsnitlige relative fejl mellem autoklavemetoden og UV-metoden udgør 6,9 % på vandløbsprøver udtaget i 2017 og analyseret af ALS (Tabel 2), hvilket svarer til, at man ved UV-metoden underestimerer kvælstofkoncentrationen med 6,9 %

Eurofins har stået for parallelprøver i de tre forskellige datasæt fra 2012, 2015 og 2018. Vores analyser på vandløbsprøver viser, at forskellen mellem koncentrationerne fra autoklave- og UV-metoderne kan variere fra +1,8 % til -3,3 % for disse perioder, 1,8 % i 2012, 1,3 % i 2015 og -3,3 % i 2018. Ved modtagelsen af 2018 datasættet til statistisk analyse, havde AU mistanke om, at der kunne være byttet om på benævnelserne i data således, at prøver analyseret med autoklavemetode i virkeligheden var blevet analyseret med UV-metoden og omvendt. Men Eurofins har efterfølgende slået fast, at dette ikke var tilfældet.



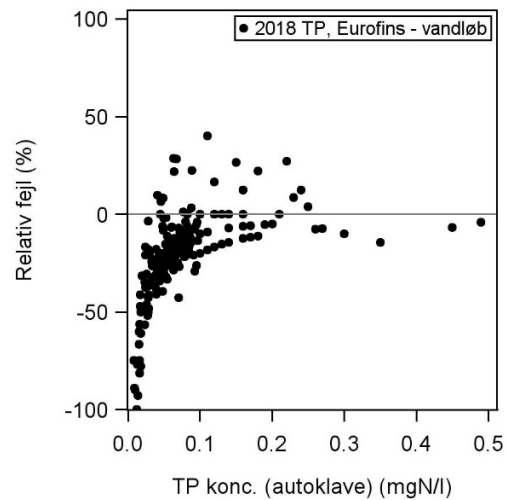
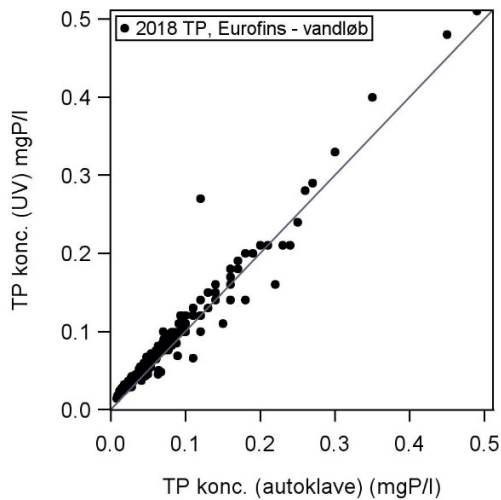
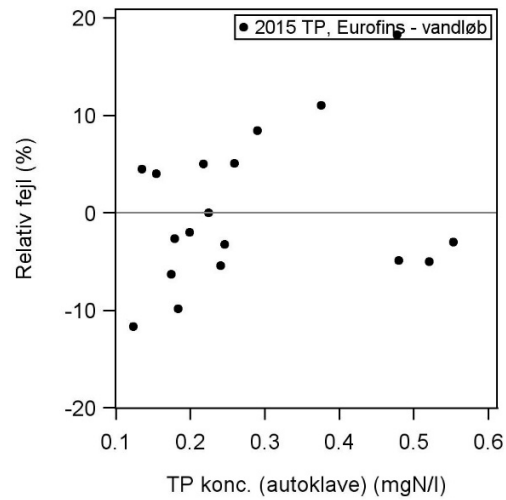
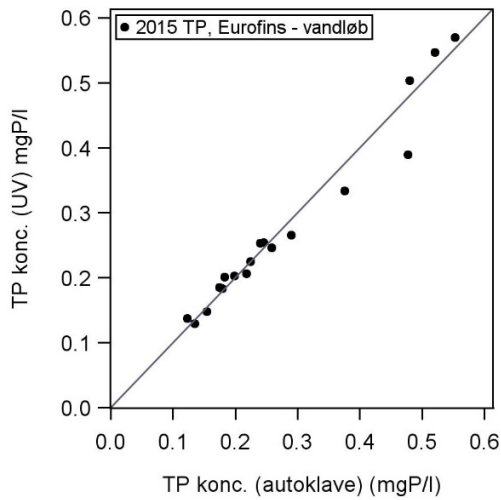
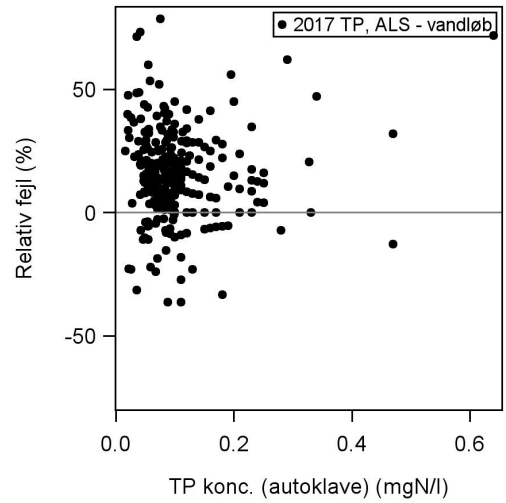
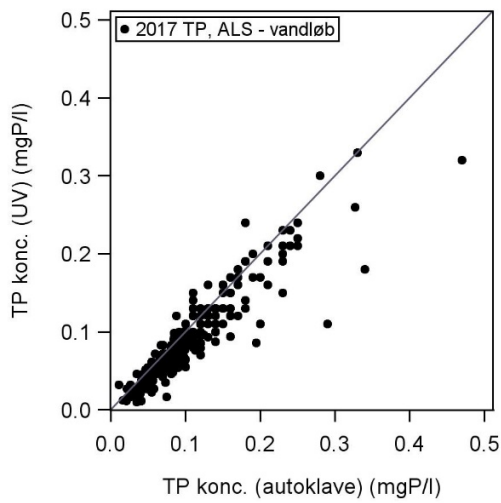
Figur 1. Sammenligning af målt total N-koncentration, hvor oplukning af organisk stof er foregået med autoklave og UV-metoden på vandløbsprøver. Tv.) x-y plot af målt koncentration med de to oplukningsmetoder. Th.) Relativ fejl i % ift. målt total N-koncentration med autoklavemetoden. Øverste figurer er data analyseret af ALS-laboratoriet i 2017, midt figur er data analyseret af Eurofins i 2015 og nederst er data analyseret af Eurofins i 2018.

4.1.2 TP i vandløb:

Der findes parallelprøver for TP i vandløb i datasættene fra 2015, 2017 og 2018.

I figur 2 ses x-y plot af total P-koncentrationer målt med de to oplukningsmetoder samt plot af relativ fejl i pct. og relateret til den målt total P-koncentration med auto-klavemetoden. Af figuren fremgår, at der som for TN, er flere negative værdier i den relative fejl på Eurofins analyser i 2018 end i 2015. Og at den relative fejl er fortrinsvis positiv, ergo at UV-metoden underestimerer koncentrationen af TP for vandløbsprøver analyseret af ALS i 2017.

Den relative fejl er i 2015 0,12 % (Eurofins), i 2017 14 % (ALS) og i 2018 -21,3 % (Eurofins), så der er stor forskel på fejlen imellem datasættene (Tabel 2). For TP i vandløb er data logaritme-transformerede inden analysen blev foretaget. I 2015, hvor den relative fejl var lille, viser korrektionsligningen (ligning 10 i tabel 2), at de to metoder giver samme resultat, i 2017 indikerer korrektionsligningen at tallene skal opjusteres (ligning 11), mens korrektionsligningen i 2018 indikerer, at de skal nedjusteres (ligning 12). Igen kan man undre sig over, at der findes store negative fejl i 2018 datasættet. Men som nævnt meddeler Eurofins, at der ikke er byttet om på metoderne ved leverancen af data.



Figur 2. Sammenligning af målt total P-koncentration, hvor oplukning af organisk stof er foregået med autoklave- og UV-metoden på vandløbsprøver. Tv.) x-y plot af målt koncentration med de to oplukningsmetoder. Th.) Relativ fejl % ift. målt total P-koncentration. Øverste figurer er data analyseret af ALS-laboratoriet i 2017, midt figur er data analyseret af Eurofins i 2015 og nederst er data analyseret af Eurofins i 2018.

Tabel 2 Oversigt over resultater af den statistiske analyse og datastatistikker for de behandlede data. Tabellen viser antal prøver, som indgår i analysen, middel relativ fejl og middel absolut fejl, parameter-tests i modellen, estimatet for den fælles varians, korrektionsligningen samt model R^2 . Regressionsparameteren α står for afskæringen i regressionen og β står for hældningen. Korrektionsligningen viser, hvordan man kan komme fra en utilstrækkelig UV-målt koncentration til en prædiction/estimat for en autoklave-målt koncentration. Når hældningskoefficienten er større end 1, korrigeres der mere med stigende koncentrationer, det vil sige der korrigeres med en procentsats. Er hældningskoefficienten mindre end 1 så korrigeres der ned med en fast procentsats. Er hældningskoefficienten lig 1 så korrigeres der med en fast koncentration.

Datasæt	Antal anvendte parallelprøver i analysen	Middel relativ fejl (%) og middel ab- solut fejl (mg l^{-1})	Test for hypoteser - regressions- parametre	Fælles variansestimat	Korrektionsligning
2012 a TN i ferskvand, grundvand samt vand fra af- og tilløb til renselanlæg	54	6,2 0,291	$\alpha = 0: W=0,01; P=0,93$ $\beta = 1: P<0,05$	$\hat{\sigma} = 0,390084$	1 $TN_{AU} = 1,038641 \cdot TN_{UV}$ $adjR^2 = 0,9983$
2012 b TN i ferskvand (vandløb, søer og sø af- løb)	24	8,1 0,148	$\alpha = 0: P<0,05$ $\beta = 1: \text{Wald}=2,75$ $P=0,098$	$\hat{\sigma} = 0,108292$	2 $TN_{AU} = 1,099981 \cdot TN_{UV}$ $adjR^2 = 0,9402$
2012 c1 TN i vandløb	12	1,8 0,059	$\alpha = 0: P<0,05$ $\beta = 1: \text{Wald}=0,06$ $P=0,81$	$\hat{\sigma} = 0,033244$	3a $TN_{AU} = 1,021248 \cdot TN_{UV}$ $adjR^2 = 0,9964$
2012 c2 TN i sø og sø af- løb	12	15,6 0,254	$\alpha = 0: P<0,05$ $\beta = 1: \text{Wald}=0,59 P=0,44$	$\hat{\sigma} = 0,131411$	3b $TN_{AU} = 1,190221 \cdot TN_{UV}$ $adjR^2 = 0,8418$
2012 d TN i ferskvand og afløb fra renselanlæg	18	3,5 0,069	$\alpha = 0: P<0,05$ $\beta = 1: \text{Wald}=0,27 P=0,60$	$\hat{\sigma} = 0,089326$	4 $TN_{AU} = 0,0694444 + TN_{UV}$ $adjR^2 = 0,9865$
2012 e TN i ferskvand og afløb fra renselanlæg	18	15,7 0,321	$\alpha = 0: P<0,05$ $\beta = 1: P<0,05$	$\hat{\sigma} = 0,07312$	5 $TN_{AU} = 0,147217 + 0,916961 \cdot TN_{UV}$ $adjR^2 = 0,9889$
2012 f TN i ferskvand og afløb fra renselanlæg	18	8,3 0,188	$\alpha = 0: P<0,05$ $\beta = 1: \text{Wald}=1,27 P=0,26$	$\hat{\sigma} = 0,089258$	6 $TN_{AU} = 0,188333 + TN_{UV}$ $adjR^2 = 0,9857$
2015 TN i vandløb	1032	1,3 0,029	$\alpha = 0: P<0,05$ $\beta = 1: P<0,05$	$\hat{\sigma} = 0,189647$	7 $TN_{AU} = 0,095743 + 0,975418 \cdot TN_{UV}$ $adjR^2 = 0,9731$

Datasæt	Antal anvendte parallelprøver i analysen	Middel relativ fejl (%) og middel absolut fejl (mg l ⁻¹)	Test for hypoteser - regressionsparametre	Fælles variansestimater	Korrektionsligning
2017 TN i vandløb	383	6,9 0,252	$\alpha = 0: P < 0,05$ $\beta = 1: P < 0,05$	$\hat{\sigma} = 0,083588$	8 $TN_{AU} = 0,131541 + 1,035184 \cdot TN_{UV}$ $adjR^2 = 0,98$
2018 TN i vandløb	223	-3,3 -0,117	$\alpha = 0: W=0,24; P=0,62$ $\beta = 1: P < 0,05$	$\hat{\sigma} = 0,131114$	9 $TN_{AU} = 0,966287 \cdot TN_{UV}$ $adjR^2 = 0,9945$
2015 TP i vandløb	18	0,12 0,0028	$\alpha = 0: W \approx 0; P=0,98$ $\beta = 1: Wald=0,48; P=0,49$	$\hat{\sigma} = 0,010142$	10 $TP_{AU} = TP_{UV}$ $adjR^2 = 0,9625$
2017 TP i vandløb	293	14,0 0,0131	$\alpha = 0: P < 0,05$ $\beta = 1: P < 0,05$	$\hat{\sigma} = 0,129803$	11 $TP_{AU} = \exp(0,131541 + 1,035184 \cdot \log TP_{uv})$ $adjR^2 = 0,84$
2018 TP i vandløb	223	-21,3 -0,0095	$\alpha = 0: P < 0,05$ $\beta = 1: Wald=0,63; P=0,43$	$\hat{\sigma} = 0,00459$	12 $TP_{AU} = \exp(-0,00881 + \log(TP_{uv} + 1)) - 1$ $adjR^2 = 0,9506$
2015 TN i søer	612	14,6 0,303	$\alpha = 0: P < 0,05$ $\beta = 1: P < 0,05$	$\hat{\sigma} = 0,108233$	13 $TN_{AU} = \exp(0,174335 + 1,027402 \cdot \log TN_{UV})$ $adjR^2 = 0,8955$
					Med Klorofyl (K): 14 $TN_{AU} = 0,040906 + 1,06189 \cdot TN_{UV} + 0,004432 \cdot K$ $adjR^2 = 0,9164, N=599$
2015 Organisk N i søer	79	18,6 0,270	$\alpha = 0: P < 0,05$ $\beta = 1: P < 0,05$	$\hat{\sigma} = 0,049511$	15 $PartN_{AU} = \exp(0,071982 + 1,058724 \cdot \log(PartN_{UV} + 1)) - 1$ $adjR^2 = 0,9637$
					Med Klorofyl (K): $\beta_K = 0: Wald=1,17; P=0,28$ (dermed bidrager klorofyl ikke signifikant i korrektionsligningen) $adjR^2 = 0,9293, N=68$

Datasæt	Antal anvendte parallelprøver i analysen	Middel relativ fejl (%) og middel absolut fejl (mg l ⁻¹)	Test for hypoteser - regressionsparametre	Fælles variansestimater	Korrektionsligning
2017 TN i søer	64	16,3 0,376	$\alpha = 0: P=0,45$ $\beta = 1: P<0,05$	$\hat{\sigma} = 0,128499$	16 $TN_{AU} = 1,221867 \cdot TN_{UV}$ $adjR^2 = 0,96$
2017 Organisk N i søer	36	14,5 0,294	$\alpha = 0: P>0,05$ $\beta = 1: P<0,05$	$\hat{\sigma} = 0,131302$	17 $PartN_{AU} = 1,212274 \cdot PartN_{UV}$ $adjR^2 = 0,97$
2015 TP i søer	586	4,9 0,005	$\alpha = 0: P<0,05$ $\beta = 1: P<0,05$	$\hat{\sigma} = 0,004599$	18 $TP_{AU} = \exp(0,006031 + 0,991067 \cdot \log(TP_{UV} + 1)) - 1$ $adjR^2 = 0,9930$ Med Klorofyl (K): 19 $TP_{AU} = \exp(0,005611 + 0,959719 \cdot \log(TP_{UV} + 1) + 0,000122 \cdot K) - 1$ $adjR^2 = 0,9873, N=515$
2015 Partikulært P i søer	183	5,1 0,009	$\alpha = 0: W=0,83; P=0,36$ $\beta = 1: P<0,05$	$\hat{\sigma} = 0,005594$	20 $PartP_{AU} = \exp(1,100149 \cdot \log(PartP_{UV} + 1)) - 1$ $adjR^2 = 0,9637$ Med Klorofyl (K): $\beta_K = 0$: Wald=2,32; $P=0,13$; (dermed bidrager klorofyl ikke signifikant i korrektionsligningen) $adjR^2 = 0,9652, N=173$
2017 TP i søer	87	14,8 0,0301	$\alpha = 0: P<0,05$ $\beta = 1: P=0,10$	$\hat{\sigma} = 0,130947$	21 $TP_{AU} = \exp(0,189729 + \log TP_{UV})$ $adjR^2 = 0,95$
2017 Partikulært P i søer	60	8,8 0,0297	$\alpha = 0: P<0,05$ $\beta = 1: P<0,05$	$\hat{\sigma} = 0,135594$	22 $PartP_{AU} = 0,00201 + 1,105053 \cdot PartP_{UV}$ $adjR^2 = 0,88$

Datasættene 2012 a, b, c: Disse data er fra Bilag A i rapporten fra referencelaboratoriet (2012). Her har referencelaboratoriet (som er Eurofins) analyseret i alt 53 prøver med begge metoder. De 53 prøver kommer fra grundvand, ferskt recipientvand, afløbsvand og tilløbsvand. 2012a er så alle prøver, 2012b er kun prøver fra ferskt recipientvand, 2012 c1 er prøverne i vandløbsvand og 2012c2 er prøverne fra søer og sø afløb.

Datasættene 2012 d, e, f: Disse data er fra Bilag F i rapporten fra Referencelaboratoriet (2012). Her er 18 prøver analyseret på 3 laboratorier (A, B, C) med de to forskellige analyse metoder. d er for Lab A, e er for Lab B og f er for Lab C. De 18 prøver fordeler sig som 9 i ferskt recipientvand og 9 i afløbsvand.

4.2 Søer i de enkelte analyseår

4.2.1 TN i søer

Parallelprøver for TN i søprøver begrænser sig til årene 2012, 2015 og 2017. Den relative fejl mellem de to metoder for 2012 er 15,6 %, for 2015 er den 14,6 % og i 2017 16,3 % (Tabel 2, og figur 3), og dermed er af samme størrelsesorden. Analyserne viser således, at UV-metoden generelt underestimerer koncentrationen af TN med 15-16 %. Analyserer man den organiske N-fraktion, er tallene henholdsvis 18,6 % i 2015 og 14,5 % i 2017, dvs. samme størrelsesorden.

Korrektionsligninger for TN og organisk N har samme format og sammenlignelige parameterestimater, så principielt er det ikke nødvendigt at foretage beregningen af organisk-N (tabel 2 ligning 16 og 17).

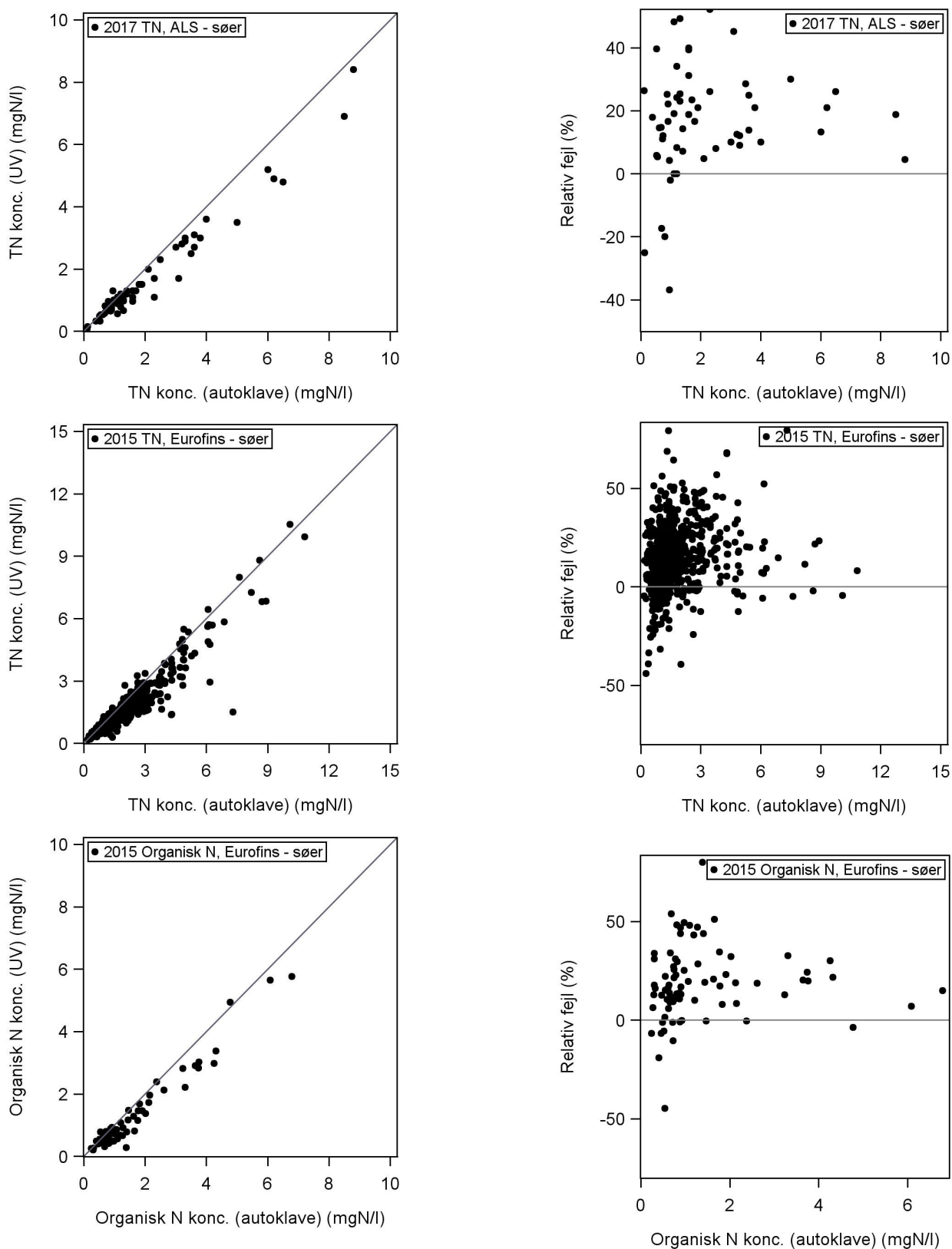
4.2.2 TP i søer

Parallelprøver for TP i søprøver begrænser sig ligeledes til årene 2015 og 2017. Den relative fejl mellem de to metoder for 2015 er 4,9 % og i 2017 14,8 %, dvs. en væsentlig forskel i resultaterne. På tilsvarende vis er den relative fejl for partikulært P i 2015 5,1 % og i 2017 8,8 % (Tabel 2 og figur 4).

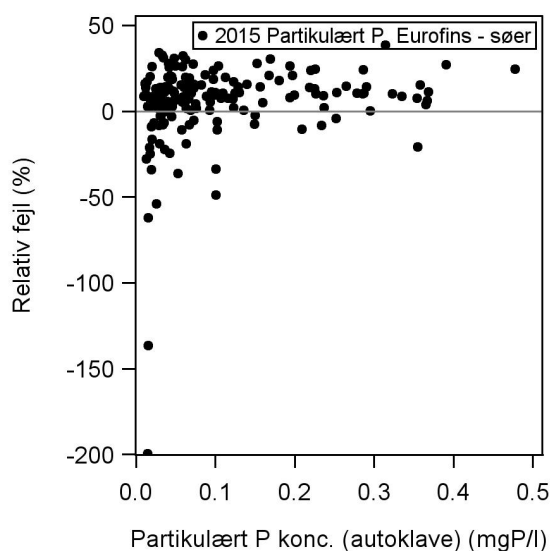
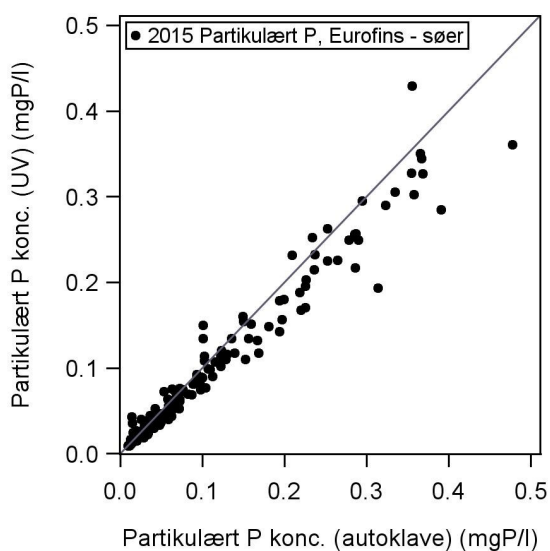
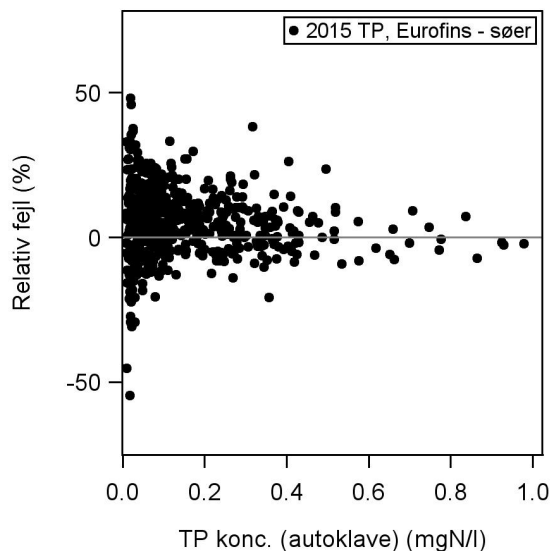
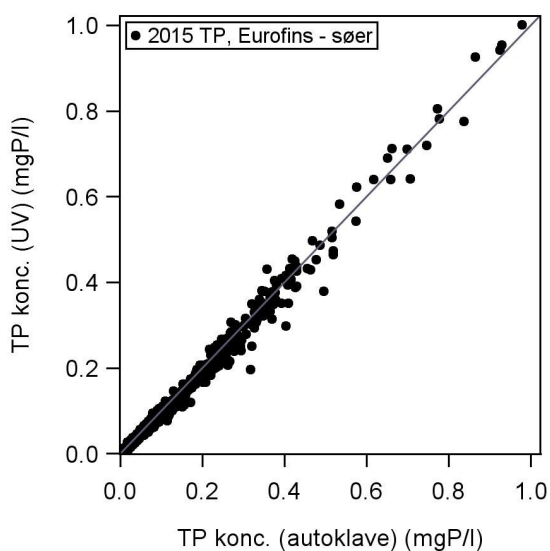
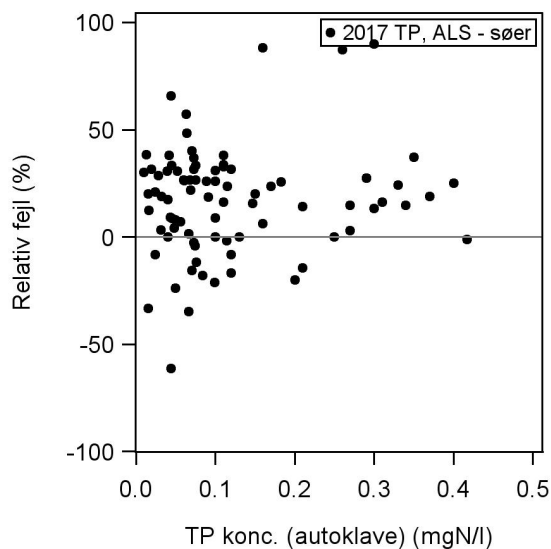
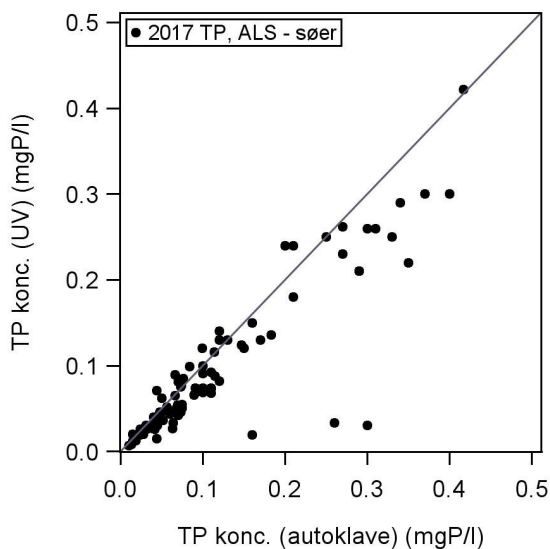
Korrektionsligningerne for TP og partikulært P for data fra året 2017 kan ses at være sammenlignelige ved brug af simpel matematiske beregninger (regneregler for potenser) på ligningen for TP. Sammenligner man de to korrektionsligninger for TP og partikulært P for Eurofins data fra 2015 (Tabel 2 ligning 18 og 20), så er der en væsentlig forskel i hældningsestimatet for ligningerne. For TP er hældningsestimatet mindre end 1 og for partikulært P er den større end 1

4.2.3 Klorofyl i søer

Klorofyldata er blevet indarbejdet som en ekstra forklarende variabel for sødata i 2015-datasættet (Tabel 2, nederst). For både TN og TP har klorofyl en signifikant effekt, og korrektionsligninger med klorofyl er inkluderet. For organisk N og partikulært P bidrager klorofyl ikke signifikant -vurderet ved statistisk analyse.



Figur 3. Sammenligning af målt total N-koncentration, hvor oplukning af organisk stof er foregået med autoklave- og UV-metoden på søprøver. Tv.) x-y plot af målt koncentration med de to oplukningsmetoder. th.) Relativ fejl i % ift. målt total N-koncentration med autoklavemetoden. Øverste figurer er data analyseret af ALS-laboratoriet i 2017, midt figur er data analyseret af Eurofins i 2015 og nederst er data for Organisk N opgjort som total N minus uorganisk N og også analyseret af Eurofins i 2015.

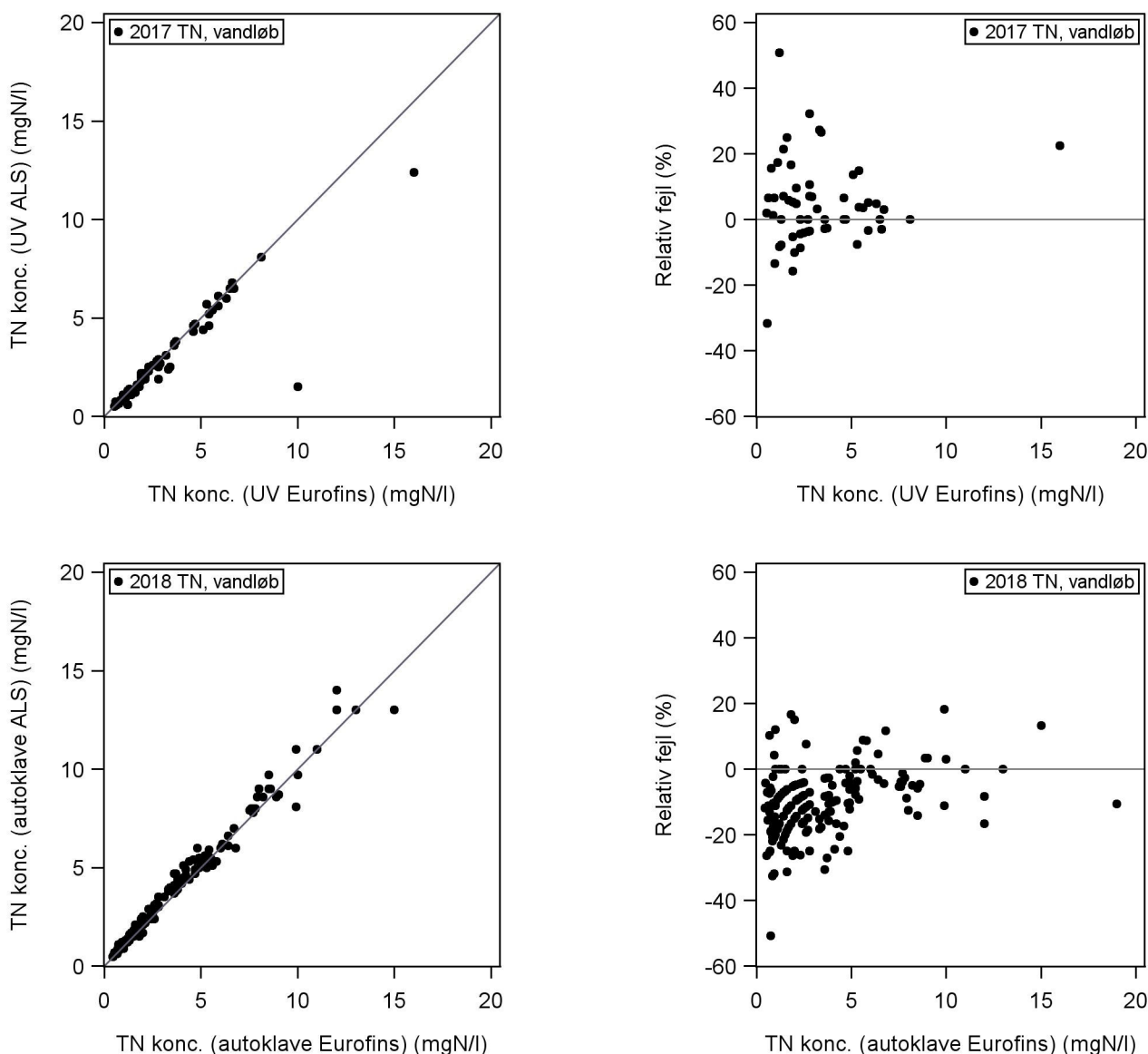


Figur 4. Sammenligning af målt total P-koncentration, hvor oplukning af organisk stof er foregået med autoklave og UV-metoden på søprøver. Tv.) x-y plot af målt koncentration med de to oplukningsmetoder. Th.) Relativ fejl i % ift. målt total P-koncentration med autoklavemetoden. Øverste figurer er data analyseret af ALS-laboratoriet i 2017, midt figur er data analyseret af Eurofins i 2015 og nederst er data for partikulært P opgjort som total P minus uorganisk P og også analyseret af Eurofins i 2015.

4.3 Forskel i koncentrationer i samme ferskvandsprøve målt på to laboratorier med samme analysemetode

4.3.1 Analyse af total N for vandløbsprøver

Sammenligner man ALS- og Eurofins- laboratorierne, så har Eurofins i middel fået 3,9 % højere TN-koncentrationer i de samme vandløbsprøver med UV-metoden i 2017 end ALS. Og i 2018 fik ALS i middel 8,3 % højere TN-koncentrationer i de samme vandløbsprøver målt med autoklavemetoden end Eurofins (Tabel 3 og figur 5). Der er således ikke kun en signifikant forskel i analyseresultater pga. analysemetode, men også som følge af hvilket laboratorie der udfører analyserne.



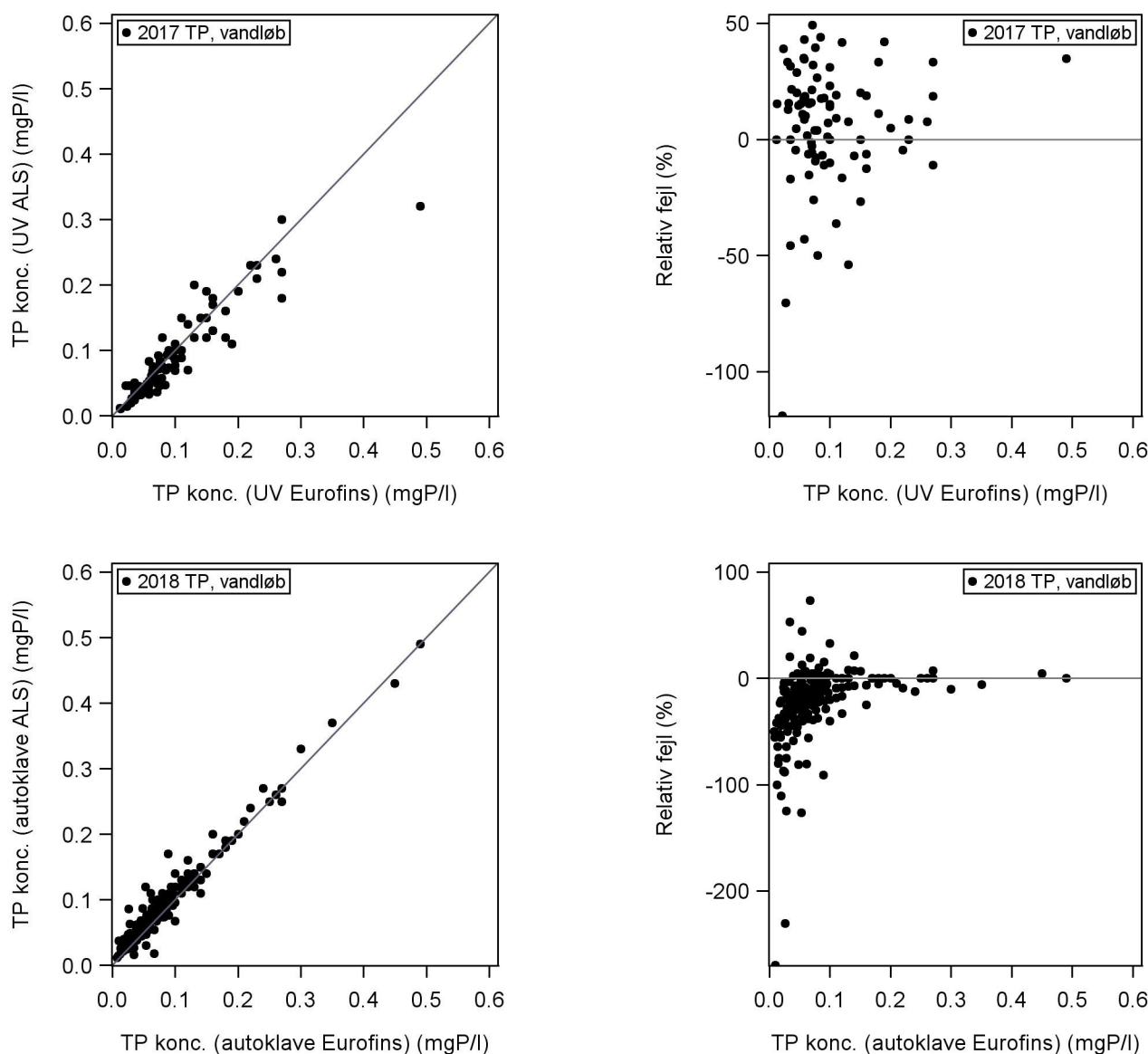
Figur 5. Sammenligning af målt total N-koncentration i de samme vandløbsprøve af Eurofins og ALS, og hvor der er anvendt samme analyseforskrift. Tv.) x-y plot af målt koncentration i de to laboratorier. th.) Relativ fejl i % ift. målt total N- koncentration. Øverste figurer er data analyseret af med UV-metoden i 2017 og nederst er data analyseret med autoklavemetode i 2018.

Resultaterne fra 2012, hvor tre laboratorier analyserede de samme 18 prøver fra både vandløb, sø og søafløb samt afløb fra renselanlæg med samme analyseforskrift, viser at koncentrationsforskellen mellem laboratorierne for TN

alene oplukket med autoklave varierer mellem -18 % og 13 % og 0,5 % til 10 % for prøver oplukket med UV-metoden.

4.3.2 Analyse af total P for vandløbsprøver

For totalfosfor viser sammenligningen, at i 2017 målte ALS med UV-metoden i middel 8,3 % højere koncentrationer i vandløbsprøver end Eurofins og i 2018 målte ALS i middel 12,1 % højere koncentration af totalfosfor i vandløbsprøver end Eurofins med autoklavemetoden (figur 6, Tabel 3).



Figur 6. Sammenligning af målt total N-koncentration fra Eurofins og ALS, hvor der er anvendt samme analyseforskrift. Tv.) x-y plot af målt koncentration i de to laboratorier. th.) Relativ fejl i % ift. målt total P- koncentration. Øverste figurer er data analyse- ret af med UV-metoden i 2017 og nederst er data analyseret med autoklavemetode i 2018.

4.3.3 Analyse af søprøver

I søprøver fra 2017 målte Eurofins i middel 13,1 % højere TN-koncentrationer end ALS på prøver oplukket med UV-metoden og 7,5 % højere TP-koncentrationer.

Tabel 3. Laboratorie-bias. Sammenligning af analyseresultater på samme vandprøver fra vandløb, sø, sø afløb og afløb fra renseanlæg med anvendelse af samme analyseforskrift fra forskellige laboratorier. Alle viste relative fejl er signifikant forskellige på 5 %-niveau med en enkelt undtagelse (markeret med *).

Laboratoriebias	Antal parallelprøver anvendt i analysen	Middel relativ fejl (%)	Middel absolut fejl (mg l ⁻¹)
Autoklave TN: 2012 A mod B:	18	13	0,383
Autoklave TN: 2012 A mod C	18	-4,9	-0,088
Autoklave TN: 2012 B mod C	18	-18	-0,471
UV TN: 2012 A mod B:	18	10	0,251
UV TN: 2012 A mod C:	18	0,5*	0,031
UV TN: 2012 B mod C	18	9,8	0,220
UV TN vandløb: ALS mod Eurofins 2017	57	-3,9	-0,111
Autoklave TN vandløb: ALS mod Eurofins 2018:	219	8,3	0,244
UV TP vandløb: ALS mod Eurofins 2017	43	2,0	-0,0010
Autoklave TP vandløb: ALS mod Eurofins 2018:	219	12,1	0,0091
UV TN søer: ALS mod Eurofins 2017	59	-13,1	-0,244
UV TP søer: ALS mod Eurofins 2017	45	-7,5	-0,048

Tabel 4. Data fordelt på måneder baseret på 2015-datasættet. Antal parallelprøver og den beregnede gennemsnitlige relative fejl for målt TN og TP med de to oplukningsmetoder opgjort for vandløb og søer samt fordelt på måneder for prøvetagning.

Måned	Vandløb		Sø	
	TN	TP	TN	TP
Jan	0	0	0	0
Feb	0	0	0	0
Mar	0	0	0	9; 4,9 %
Apr	0	0	0	8; 6,8 %
Maj	224; 1,7 %	5; -0,7 %	95; 11,9 %	118; 5,0 %
Jun	394; 2,1 %	6; -1,4 %	187; 15,5 %	124; 1,5 %
Jul	345; -0,4 %	6; 1,8 %	165; 12,5 %	141; 6,7 %
Aug	68; 3,4 %	1	164; 17,0 %	151; 6,2 %
Sep	1	0	1	36; 2,1 %
Okt	0	0	0	0
Nov	0	0	0	0
Dec	0	0	0	0

Tabel 5. Data fordelt på måneder 2018-datasættet. Antal parallelprøver og den beregnede gennemsnitlige relative fejl for målt TN og TP med de to oplukningsmetoder opgjort for vandløb samt fordelt på måneder for prøvetagning.

Måned	Vandløb	
	TN	TP
Jan.	0	0
Feb.	0	0
Mar.	0	0
Apr.	0	0
Maj.	0	0
Jun.	0	0
Jul.	0	0
Aug.	0	0
Sep.	0	0
Okt.	80: -1,2 %	80: -16,7 %
Nov.	90: -4,2 %	90: -24,3 %
Dec.	53: -4,9 %	53: -23,2 %

5 Konklusioner og anbefalinger

I dette notat er foretaget en sammenligning af alle kendte parallelle analyse-resultater af ferskvandsprøver indsamlet i perioden 2012 til 2018, hvor både UV-metoden og autoklavemetoden har været anvendt til at oplukke organisk stof til bestemmelse af totalfosfor- og totalkvælstofkoncentrationer. I alt er der data fra fire års prøvetagninger 2012, 2015, 2017 og 2018 og vandprøverne de enkelte år er analyseret af minimum én af de to laboratorier, ALS eller Eurofins. For udvalgte prøver af disse datasæt er de samme vandprøver analyseret med samme oplukningsmetode på begge laboratorier. En oversigt over de gennemførte statistiske analyser er vist i tabel 6.

Tabel 6. Resultater af de gennemførte statistiske analyser, antal vandprøver og middel relative fejl (%). Når værdierne er negative, er der målt højere koncentrationer med UV-oplukning end med autoklaveoplukning. Alle viste relative fejl er signifikant forskellige på 5 %- niveau med undtagelse af TP i vandløb 2015 (markeret med *).

Datasæt	Antal anvendte parallelprøver i analysen	Middel relativ fejl (%)
2012 a TN	53	6,1
2012 b TN i vandløb og søer	24	8,1
2012 c1 TN i vandløb	12	1,8
2012 c2 TN i søer og i afløb fra søer	12	15,6
2012 d TN i vandløb, søer og afløb fra renseanlæg	18	3,5
2012 e TN i vandløb, søer og afløb fra renseanlæg	18	15,7
2012 f TN i vandløb, søer og afløb fra renseanlæg	18	8,3
2015 TN i vandløb	1032	1,3
2017 TN i vandløb	383	6,9
2018 TN i vandløb	223	-3,3
2015 TP i vandløb	18	0,12*
2017 TP i vandløb	293	14,0
2018 TP i vandløb	223	-21,3
2015 TN i søer	612	14,6
2015 Organisk N i søer	79	18,6
2017 TN i søer	64	16,3
2017 Organisk N i søer	36	14,5
2015 TP i søer	586	4,9
2015 Partikulært P i søer	183	5,1
2017 TP i søer	87	14,8
2017 Partikulært P i søer	60	8,8

De indsamlede data er analyseret med henblik på at belyse den forskel, som de to oplukningsmetoder giver for koncentration af TN og TP på den samme vandprøve.

Dataanalyserne viser en generel tendens til, at UV-metoden underestimerer både koncentrationen af totalfosfor og totalkvælstof i forhold til autoklavemetoden. Forskellen mellem de to oplukningsmetoder varierer imidlertid for de fire datasæt og også i forhold til, om vandprøven er taget i vandløb eller søer.

Afvigelsen for totalfosfor varierer mellem -21,3 % og 14,8 % og for totalkvælstof mellem -3,3 % og 16,3 %. Størst afvigelse for totalfosfor blev fundet for søprøver i 2017-datasættet analyseret på laboratoriet ALS. Største afvigelse for totalkvælstof blev ligeledes fundet i søprøver fra 2017-datasættet analyseret på laboratoriet ALS.

Den største forskel mellem de to metoder blev fundet for søprøver, og dette skyldes formentlig, at det er her, at den partikulære/organiske fraktion udgør den største del - typisk 80 % for TP og 90 % for TN. I vandløb ligger de typiske værdier herfor på 45 % for TP og 20 % for TN.

Isoleret for vandløbsprøver analyseret af Eurofins udgør afvigelsen for TN 1,3 % i 2015 og -3,3 % for 2018 og for TP udgør afvigelsen 0,12 % i 2015 og -21,3 % for 2018. Med de fundne forskelle i afvigelse for disse to år 2015 og 2018 vurderes, at der ikke er et tilstrækkelig solidt grundlag til at kunne korrigere den af Eurofins målte TN- samt TP-koncentration efter UV-metoden.

Der observeres også signifikante forskelle i koncentrationer målt af forskellige laboratorier på samme vandprøver med anvendelse af samme analyseforskrift. Dette gælder både totalkvælstof og totalfosfor. For totalkvælstof er forskellen 8,3 % og for totalfosfor 12,1 %.

5.1 anbefalinger

5.1.1 Vandløb

For vandløbsdata betyder den varierende forskel mellem resultaterne fra de to oplukningsmetoder for de tre år 2012, 2015 og 2018, at der ikke kan anbefales en standardligning for korrektion af TP- og TN-analyser udført af Eurofins imellem de to metoder ud over den korrektion på 1,3 %, som blev gennemført efter analysen af 2015-data. I rapporten Vandløb 2018 (Thodsen et al., 2019) er der lavet en sammenstilling af TN- og Nitrat-N vandføringsvægtede koncentrationer for perioden år 2000 og frem. Indholdet af organisk kvælstof udtrykt som forskellen mellem TN og Nitrat-N er analyseret i tre perioder 2000-2007, 2009-2015 og 2016-2018. Det ses, at koncentrationen for perioden 2009-2015 er ca. 0,17 mg N/l lavere end de to andre perioder. Dette indikerer, at TN-målingerne i denne periode bør korrigeres yderligere op. Men med det foreliggende datagrundlag fra Eurofins kan der ikke opstilles en korrektionsligning for TN. Det anbefales, at det undersøges nærmere, om det er muligt at foretage en korrektion af data på baggrund af en analyse af forholdet mellem TN og Nitrat-N som i (Thodsen et al., 2019).

5.1.2 Søer

For søer kan der heller ikke anbefales en standardligning til korrektion af TP, fordi middelfejlen i de to analyseår 2015 og 2017 (data fra 2012 anvendes ikke til konklusioner på grund af den lille datamængde) er ret forskellig. Derimod ser den metodiske forskel i TN baseret på de to års datasæt fra 2015 og 2017 mere konsistent ud. På den baggrund kan der for TN analyseret efter UV-metoden anbefales en korrektion jf. de beregnede korrektionsligninger, som

vist i tabel 7 (ligning 13 og 16 fra tabel 2). En forudsætning for denne anbefaling er dog, at den fejlagtige UV-analysemetode, der er anvendt i perioden 2007-2014 for hver enkelte prøve, er sammenlignelig med den fejlagtige UV-analysemetode, der har været anvendt i 2015, og hvorpå korrektionsligningerne mellem autoklave- og UV-metoden er udregnet. Der må endvidere tages forbehold for, at korrektionsligningen for TN (2007-2014) udelukkende baserer sig på sommermålinger for et enkelt år (maj-august 2015), og at der ikke er data til at påvise, hvorvidt samme forskelle gør sig gældende for resten af året og i tidligere år. Endvidere bemærkes det, at der for søprøverne kun findes datasæt fra to års prøvetagninger.

I bilag 4 er der vist eksempler på korrektioner, hvor indholdet af de uorganiske fraktioner og/eller indholdet af klorofyl, også anvendes (ligning 13-17 i tabel 2). I tabel 7, er der kun vist korrektioner foretaget på baggrund af TN, fordi disse bygger på det største datamateriale (uorganisk fraktioner mangler ofte og nogle gange også klorofyl), og fordi det kunne give u hensigtsmæssige "hop" i data, hvis skiftevis TN eller de uorganiske fraktioner/klorofyl blev anvendt ved korrektioner.

Ved korrektioner tilbage i tid, er det vigtigt at sikre sig sammenlignelighed, dvs. at man skal være helt sikker på, hvilken metode et laboratorium har anvendt på de enkelte prøver på daværende tidspunkt, førend der evt. foretages en korrektion.

Korrektioner kan foretages på enkeltprøveniveau, men det vil betyde, at der i nogle tilfælde vil blive korrigeret for meget og i andre tilfælde for lidt i forhold til en "sand" værdi. Under hensyntagen til forbeholdene angivet ovenover, vil en korrektion dog betyde, at den gennemsnitlige fejl for det samlede sæt af data vil reduceres. Korrigerede værdier af enkeltprøver skal derfor anvendes med omhu og med dette i mente. Anvendelsen af gennemsnitlige værdier for en sammenstilling af enkeltprøver (for eksempel et sommergennemsnit) kan formindske denne problematik.

Der er behov for fremadrettet, at have fokus på anvendelse af analysemetoder på det enkelte laboratorie og laboratorierne imellem.

Tabel 7. Korrektionsligninger for TN i søer for 2007-2014 og 2016/17 (første kvartal) målt ved henholdsvis autoklave (TN_{AU})- og UV (TN_{UV})-metoden.

Data fra	Korrektionsligning
2007-2014	$TN_{AU} = \exp(0,174335 + 1,027402 \cdot \log TN_{UV})$
2016/17 (Als)	$TN_{AU} = 1,221867 \cdot TN_{UV}$

6 Referencer

Eurofins, (2018). Redegørelse om fejlbehæftede vandanalyser

Larsen, S.E., Windolf, J., Tornbjerg, H., Hoffmann, C.C., Søndergaard, M. & Blicher-Mathiesen. 2018. Genopretning af fejlbehæftede kvælstof- og fosforanalyser. Ferskvand. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 72 s. - Teknisk rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 110 <http://dce2.au.dk/pub/TR110.pdf>

Larsen (2019). Dokumentation for genopretning af TN og TP data fra perioden 2007-14. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 8 s. – Notat fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi https://dce.au.dk/fileadmin/dce.au.dk/Udgivelser/Notater_2018/Dokumentation_genopretning_TN_TP.pdf

Miljøstyrelsen (2018). Serviceeftersyn laboratorieanalyser: Sammenfatning af hovedkonklusioner. Notat fra Miljøstyrelsen, Miljø og Fødevareministeriet. 8 sider. https://mst.dk/media/147618/bilag-1_sammenfatning.pdf

Referencelaboratoriet (2012). Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljømålinger (2012). Total Nitrogen i vand. Sammenligning af to standardmetoder

SAS Institute Inc. (2013) PROC MODEL. SAS/STAT® version 9.4

Sokal, R. R. og Rohlf, F. J. (1981) Biometry. Second edition. W. H. Freeman and Company, New York.

Thodsen, H., Tornbjerg, H., Rasmussen, J.J., Bøgestrand, J., Larsen, S.E., Ovesen, N.B., Blicher-Mathiesen, G., Kjeldgaard, A. & Windolf, J. 2019. Vandløb 2018. NOVANA. Undertitel. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 72 s. - Videnskabelig rapport nr. 353. <http://dce2.au.dk/pub/SR353.pdf>

Bilag 1. Oversigt over anførte analysemetoder

Bilaget indeholder et udtræk fra overfladevandsdatabase ODA med de analysemetoder, som laboratorierne har angivet, de har anvendt.

Søer: Anførte analysemetoder Total-N (Udtræk fra overfladevandsdatabase ODA)

År	AnalyseMetodeNavn	ALS Denmark A/S	Eurofins Danmark A/S	ROVESTA Miljø I/S, Nykøbing Fals	A/S AnalyCen
2007	DS 221	164	305	393	10
2007	DS/EN ISO 11905-1		836		306
2007	DS/EN ISO 6878:2004				1
2007	Ikke oplyst		298		23
2008	DS 221	112	132	299	
2008	DS/EN ISO 11905-1		696		5
2009	DS 221	175	5	49	
2009	DS 223			1	
2009	DS 224			1	
2009	DS/EN ISO 11905-1		962	254	
2010	DS 221	96	4		
2010	DS/EN ISO 11905-1		971	18	
2011	DS 221	14			
2011	DS/EN ISO 11905-1		1352		
2012	DS/EN ISO 10304-2		1		
2012	DS/EN ISO 11905-1		1419		
2012	DS/EN ISO 9303 (mini-MPN)		1		
2013	DS/EN ISO 11905-1	15	1520		
2014	DS/EN ISO 11905-1	43	1450		
2015	DS/EN ISO 11905-1	28	171		
2015	DS/EN ISO 6878:2004	1	1		
2015	SM 17 udg. 4500	1	804		
2016	DS/EN ISO 11905-1	1170	143		
2016	DS/EN ISO 9303 (mini-MPN)		1		

2016	SL.T.0973		1
2017	DS/EN ISO 11905-1	242	118
2017	DS/ISO 29441	886	
2018	DS/EN ISO 11905-1	701	63
2018	DS/ISO 29441	425	
2018	SM 17 udg. 4500		1
2019	DS/EN ISO 11905-1	1053	40

DS 221	Bestemmelse af Total-N indhold efter oxidation med peroxodisulfat. Er erstattet af DS/EN ISO 11905-1. Opvarmning i autoklave.
DS/EN ISO 11905-1	Bestemmelse af Total-N indhold efter oxidation med peroxodisulfat. Opvarmning i autoklave
DS/EN ISO 6878:2004	Vandundersøgelse af Phosphor
DS 223	Vandundersøgelse. Bestemmelse af summen af nitrit- og nitratnitrogen
DS 224	Vandundersøgelse. Bestemmelse af ammonium-nitrogen
DS/EN ISO 10304-2	Vandundersøg., opl. anioner ved væskechromatografi
DS/EN ISO 9303 (mini-MPN)	Micro Titre Plate - Miniaturized method (Most Probable Number)
DS/EN ISO 6878:2004	Vandundersøgelse af Phosphor
SM 17 udg. 4500	Vandundersøgelse, sulfat
SL.T.0973	Bestemmelse af ammonium
DS/ISO 29441	Vandundersøgelse. Bestemmelse af total nitrogen efter UV-oplukning

Søer: Anførte analysemetoder Total-P (Udtræk fra overfladevandsdatabasen ODA)

År	AnalyseMetodeNavn	ALS Denmark A/S	Eurofins Danmark A/S	ROVESTA Miljø I/S, Nykøbing Fals	A/S AnalyCen
2007	DS 221		1		
2007	DS 291		1		
2007	DS 292	163	216	397	80
2007	DS/EN ISO 6271-2:2004				1
2007	DS/EN ISO 6878:2004		836		242
2007	Ikke oplyst		304		17
2008	DS 219		1		
2008	DS 292	111	129	300	
2008	DS/EN ISO 6878:2004		696		5
2009	DS 291		1		
2009	DS 292	175	53	165	
2009	DS/EN ISO 6878:2004		913	138	
2010	DS 292	95	4		
2010	DS/EN ISO 6878:2004		979	18	
2010	DS/R 208				
2011	DS 292	14			
2011	DS/EN ISO 6878:2004		1427		
2011	SM 17 udg. 4500		2		
2012	DS/EN ISO 6271-2:2004		1		
2012	DS/EN ISO 6878:2004		1508		
2012	SM 17 udg. 4500		2		
2013	DS/EN ISO 13395-1	1			
2013	DS/EN ISO 6878:2004	14	1569		
2013	SM 17 udg. 4500		1		
2014	DS/EN ISO 11905-1		1		
2014	DS/EN ISO 6878:2004	43	1511		
2014	IC		1		
2014	SM 17 udg. 4500		2		
2015	DS/EN ISO 6878:2004	29	1045		

2015	SM 17 udg. 4500		1
2016	DS 292	526	
2016	DS/EN ISO 13395-1		1
2016	DS/EN ISO 6878:2004	784	144
2016	DS259 komb. m. SM3112 og FIMS		1
2017	DS/EN ISO 13395-1		1
2017	DS/EN ISO 6878:2004	1205	114
2017	DS259 komb. m. SM3112 og FIMS	1	
2017	EN ISO 15681-2	1	
2017	ICP-AES, SM3120		2
2018	DS/EN ISO 6878:2004	1232	63
2018	IC		1
2019	DS/EN ISO 6878:2004	1146	39
2019	IC		1
2020	DS/EN ISO 6878:2004	30	

DS 221	Bestemmelse af Total-N indhold efter oxidation med peroxodisulfat. Er erstattet af DS/EN ISO 11905-1. Opvarmning i autoklave.
DS 291	Vandundersøgelse. Orthophosphat-phosphor. Fotometrisk metode
DS 292	Bestemmelse af Total phosphor efter oplukning med kalium peroxodisulfat. Fotometrisk metode.
DS/EN ISO 6271-2:2004	Bestemmelse af farve, spektrofotometrisk metode
DS/EN ISO 6878:2004	Bestemmelse af Total Phosphor efter oplukning med peroxodisulphat oxidation
DS/R 208	Vandundersøgelse. Olie og fedt. Gravimetrisk metode
SM 17 udg. 4500	Vandundersøgelse, sulfat
DS/EN ISO 6271-2:2004	Bestemmelse af farve, spektrofotometrisk metode
DS/EN ISO 13395-1	Vandundersøgelse af Nitrit+Nitrat-N med flow analyse (CFA of CFI) og spektrometrisk påvisning
DS/EN ISO 11905-1	Vandundersøgelse af Total-N
DS259 komb. m. SM3112 og FIMS	Metalanalyse, DS259 Cold Vapor Atomic Absorption, Flame injection mercury system
EN ISO 15681-2	Bestemmelse af fosfor i vand. UV oplukning
IC	
ICP-AES, SM3120	

Vandløb: Anførte analysemetoder Total-N (Udtræk fra overfladevandsdatabasen ODA)

År	AnalyseMetodeNavn	ALS Denmark A/S	Eurofins Danmark A/S	ROVESTA Miljø I/S, Nykøbing Fals	A/S AnalyCen	Miljølaboratoriet I/S, Glostrup
2007	DS 221	398	1157	1066	240	
2007	DS/EN ISO 11905-1		762		394	
2007	Ikke oplyst		581		249	
2008	DS 221	572	781	444		334
2008	DS 223		1			
2008	DS/EN ISO 11905-1		2325		86	
2009	DS 221	544	17			25
2009	DS/EN ISO 11905-1		2889			811
2010	DS 221	605				
2010	DS/EN ISO 11905-1		3081			188
2011	DS/EN ISO 11905-1		4459			
2011	SM 17 udg. 4500		1			
2012	DS/EN ISO 10304-2					
2012	DS/EN ISO 11905-1		4534			
2013	DS/EN ISO 11905-1		4568			
2014	DS/EN ISO 11905-1		4720			
2014	SM 17 udg. 4500		1			
2015	DS/EN ISO 11905-1		2019			
2015	SM 17 udg. 4500		3117			
2016	DS/EN ISO 11905-1	5026				
2016	SM 17 udg. 4500		25			
2017	DS/EN ISO 11905-1	3870				
2017	DS/ISO 29441	5354				
2018	DS/EN ISO 11905-1	4238				
2018	DS/ISO 29441	4538				
2019	DS/EN ISO 11905-1	9255				
2020	DS/EN ISO 11905-1	2560				

DS 221	Bestemmelse af Total-N indhold efter oxidation med peroxodisulfat. Opvarmning i autoklave.
DS/EN ISO 11905-1	Bestemmelse af Total-N. Autoklave
DS 223	Vandundersøgelse. Bestemmelse af summen af nitrit- og nitratnitrogen
SM 17 udg. 4500	Vandundersøgelse, sulfat
DS/EN ISO 10304-2	Vandundersøg., opl. anioner ved væskekromatografi
DS/ISO 29441	Bestemmelse af total nitrogen efter UV-oplukning

Vandløb: Anførte analysemetoder Total-P (Udtræk fra overfladevandsdatabasen ODA)

År	AnalyseMetodeNavn	ALS Denmark A/S	Eurofins Danmark A/S	ROVESTA Miljø I/S, Nykøbing Fals	A/S AnalyCen	Miljølaboratoriet I/S, Glostrup
2007	DS 292	463	881	1115	391	
2007	DS/EN ISO 6878:2004		775		565	
2007	Ikke oplyst		1131		7	
2008	DS 292	665	1088	444		334
2008	DS/EN ISO 6878:2004		2468		91	
2009	DS 292	650	476			428
2009	DS/EN ISO 6878:2004		2904			408
2010	DS 292	743				
2010	DS/EN ISO 6878:2004		3374			188
2011	DS/EN ISO 6878:2004		4892			
2011	SM 17 udg. 4500		1			
2012	DS 9963		1			
2012	DS/EN ISO 6878:2004		4954			
2013	DS/EN ISO 6878:2004		4986			
2013	SM 17 udg. 4500		2			
2014	DS/EN ISO 6878:2004		5146			
2014	SM 17 udg. 4500		1			
2015	DS 292	9				
2015	DS/EN ISO 6878:2004		5521			
2015	SM 17 udg. 4500		4			
2016	DS 292	2695				
2016	DS/EN ISO 6878:2004	2713	25			
2017	DS/EN ISO 6878:2004	9489				
2017	EN ISO 15681-2	156				
2018	DS/EN ISO 6878:2004	9141				
2019	DS/EN ISO 6878:2004	9619				
2020	DS/EN ISO 6878:2004	2672				

DS 292

DS/EN ISO 6878:2004

SM 17 udg. 4500

DS 9963

EN ISO 15681-2

Bestemmelse af Total phosphor. Fotometrisk metode. Autoklave opvarmning

Bestemmelse af Total phosphor. Autoklave

Vandundersøgelse, sulfat

Vandundersøgelse. Bestemmelse af alkalitet.

Bestemmelse af fosfor i vand. UV

Bilag 2. Projektbeskrivelse og tilbud

**UDKAST TIL**Østjylland
Ref. PEKJE
J.nr.
Den 19. april 2018**Opgavebeskrivelse: Opfølgning på serviceeftersyn for laboratorieanalyser på ferskvandsområdet.**

Miljøstyrelsen ønsker med denne opgavebeskrivelse at anmode Aarhus Universitet om at udarbejde en projektbeskrivelse for opfølgning på serviceeftersyn af laboratorieanalyser på ferskvandsområdet, dvs. vandløb, søer og dræn i Landovervågningen. Der anmodes om, at der udarbejdes et tilbud på gennemførelse af projektet. Tilbud herom med angivelse af pris bedes indsendt til Miljøstyrelsen senest 20. maj 2018.

Problemstilling

Der ønskes foretaget en opfølgning på Miljøstyrelsens serviceeftersyn med særlig fokus på, at der:

- igangsættes en udredning med henblik på korrektion af data fra ferskvandsprøver før 2016, hvor der er behov herfor som følge af hensynet til grundlaget for vandplanlægningen,
- igangsættes yderligere undersøgelser mhp at korrigere data for analyser af søer og vådområder for 2016-2017.

Baggrund

I forbindelse med ekstraordinære kontroller af målinger identificerede Miljøstyrelsen (MST) i foråret 2017 fejl i de oplukningsmetoder til måling af Total kvælstof (TN) og Total fosfor (TP), som har været anvendt af det eksterne laboratorie ALS. Der var anvendt den såkaldte UV-metode i stedet for den i methodedatabladet godkendte autoklav-metode i forbindelse med analyser af TN og TP i bl.a. ferske vandprøver. På den baggrund besluttede Miljø- og Fødevareministeriet at foretage et serviceeftersyn af anvendelse af oplukningsmetoder for analyser af bl.a. ferske vandprøver. Resultatet af serviceeftersynet kan ses på Miljøstyrelsens hjemmeside:

<http://mst.dk/service/nyheder/nyhedsarkiv/2018/mar/se-miljoestyrelsens-serviceeftersyn-af-laboratorieanalyser/>

Aarhus Universitet har i forbindelse med serviceeftersynet udgivet rapporten: Genopretning af fejlbehæftede kvælstof- og fosforanalyser, 2017: <http://dce2.au.dk/pub/TR110.pdf>

Konklusionen af serviceeftersynet er bl.a., at der er behov for yderligere udredning i forhold til korrektion af data fra ferskvandsprøver før 2016, og særligt for sø- og vådområder også for 2016-2017. Endelig blev det konkluderet, at der bør foretages en kortlægning af evt. brug af UV-analyse før 2010.

Der er umiddelbart størst opmærksomhed på kvælstofkoncentrationen i vandløb, idet denne anvendes som en del af grundlaget for at opgøre udledningen af kvælstof til de marine områder. For perioden 2010-2014 anbefaler Aarhus Universitet, at det nærmere udredes, hvilken information om analysemetode og data der kan fremskaffes for eventuelt at kunne gennemføre en korrektion i disse år.

For søerne indgår analyser af fosfor og kvælstof i søvandet for perioden 2007-2013 som støtteparameter i forhold til vurdering af, om der er et indsatsbehov. Vurdering af målbelastningen er baseret på modeller, som beskriver sammenhængen mellem de biologiske kvalitetselementer for forskellige sø typer og indholdet af fosfor i søerne. Endvidere indgår fosfor i forbindelse med beregning af retention (tilbageholdelse) af fosfor i søerne. Data for fosfor fra perioden 2007 -2014 har desuden indgået i udvikling af kvalitetsindeks for kvalitetselementerne bundfauna og fisk i søer. Data for både TN og TP har dermed været brugt til tilstandsvurdering af enkelte søer omfattet af vandplanlægningen og til udviklingen af flere empiriske sømodeller.

Drænvand indeholder generelt mindre organisk bundet N og P end vandløbs- og søvand, og Miljøstyrelsen forventer derfor, at afvigelsen mellem metoderne er mindre i drænvand end i vandløb og søer. AU konkluderer, at det er svært at finde en meningsfyldt korrektion, fordi forskellen mellem online og offline metoden sandsynligvis overdøves af laboratorieusikkerheder, men dette er ikke endelig afklaret.

Miljøstyrelsen vil som led i opfølgning på serviceeftersynet foranledige undersøgt:

- i hvilket omfang UV metoden har været anvendt på de laboratorier, der har udført analyser af kvælstof- og fosforprøver i perioden 2007-2015. Opgørelsen forventes foretaget inden for de geografiske områder, laboratorierne har dækket i perioden.
- hvilke resultater der allerede foreligger af gennemførte parallelanalyser, hvor ferskvandprøver har været analyseret med både UV og autoklave metode, på de laboratorier, der har analyseret ferskvandprøver indhentet via det nationale overvågningsprogram. Resultaterne af de analyserede parametre i de udførte parallelprøver søges tilvejebragt.

I årene 2011-2015 har langt den overvejende del af analyserne i den nationale overvågning været foretaget af Eurofins.

For årene 2007-2009 er oplysningerne om, hvilke laboratorier, der har foretaget analyserne i den nationale overvågning mere divers. Eurofins har været den dominerende leverandør i 2009 og 2008 svarende, men der er generelt flere laboratorier i perioden.

Resultaterne af Miljøstyrelsens undersøgelser forventes at foreligge 15. maj 2018 for foreliggende parallelprøver og for analysemetoder i perioden 2010-2015, mens analysemetoder for perioden 2007-2009 forventes at foreligge 1. juni 2018.

Formål med projektet

Projektet skal give mulighed for at vurdere, om der er grundlag for at foretage en korrektion af de analyser, der måtte være udført med UV metoden i perioden fra 2007-2015 for kvælstof og fosfor koncentrationer.

Det skal tilsvarende vurderes, om der er grundlag for at foretage en korrektion af de opgjorte udledninger af kvælstof og fosfor afrapporteret via NOVANA rapporter i perioden.

Særligt for sø- og vådområder skal det vurderes, om der er grundlag for at foretage en korrektion af kvælstof og fosfor koncentrationer for hele perioden 2007-første del af 2017.

Endelig skal det vurderes om der er baggrund for at foretage korrektion af koncentrationer i drænvand fra Landovervågningen i perioden 2007-2015.

Leverancer

Leverancerne faseopdeles således, at der på baggrund af Miljøstyrelsens kortlægning af de anvendte analysemetoder og allerede foreliggende resultater fra parallelanalyser, hvor samme vandprøve er analyseret med både UV og autoklavemetode, foretages følgende vurderinger:

Fase 1

Der foretages en indledende vurdering af resultaterne af de foreliggende registreringer af anvendte metoder og resultater af allerede gennemførte parallelprøver for hhv. vandløb, sø- og vådområder med henblik på at beskrive mulighederne for at fastlægge en eventuel korrektion af koncentrationer af total kvælstof og total fosfor. Usikkerheden ved eventuel korrektion beskrives.

På baggrund af denne analyse besluttes det i samarbejde med Miljøstyrelsen, om der eventuelt er behov for yderligere parallelprøvetagning.

Fase 2

Der foretages en vurdering af, om der er grundlag for at foretage en korrektion af de analyser, der måtte være udført med UV metoden i perioden fra 2007-2015 for kvælstof og fosfor koncentrationer, og hvilken størrelsesorden en sådan korrektion vil have.

Det skal vurderes, om der er grundlag for at foretage en korrektion af de opgjorte udledninger af kvælstof og fosfor afrapporteret via NOVANA rapporter i perioden 2007-2015, og hvilken størrelsesorden en sådan korrektion vil have.

Efter aftale med Miljøstyrelsen gennemføres en korrektion af de opgjorte tilførsler til de marine områder.

Fase 3

For sø- og vådområder skal det vurderes, om der er grundlag for at foretage en korrektion af kvælstof og fosfor koncentrationer for hele perioden 2007-første del af 2017, og hvilken størrelsesorden en sådan korrektion vil have.

Endelig skal det vurderes, om baggrund for at foretage korrektion af koncentrationer i drænvand fra Landovervågningen i perioden 2007-2015.

Der udarbejdes statusnotater efter hver fase og foretages derefter en samlet afrapportering af alle tre faser. Udkast til statusnotater og samlet afrapportering sendes forinden til Miljøstyrelsens kommentering.

Tidsplan

Fase 1 gennemføres senest 8. juni 2018

Fase 2 gennemføres senest 15. august 2018

Fase 3 gennemføres senest 1. marts 2019

Organisering

Der nedsættes en følgegruppe bestående af medlemmer fra Aarhus Universitet og Miljøstyrelsen. Der forventes afholdt møder i forbindelse med afslutning af hver af ovenstående faser.

Bilag 3. Anvendte statistiske metoder

Som udgangspunkt er der anvendt samme statistiske analysemetoder som beskrevet i rapporten Larsen et al. (2018). I dette kapitel uddybes og suppleres disse beskrivelser,

Den statistiske analyse baseres på en række antagelser. Det antages, at data fra begge laboratorieanalyser følger en normalfordeling, eller at en eller anden transformation af den gør, f.eks. log eller $x^{1/2}$. Det vil sige, at f.eks. er

$$TN_{AU} \sim N(\mu, \sigma_{AU}^2)$$

Mere præcist er det en 2-dimensional normalfordeling, hvor begge stokastiske variable koncentrationer fra henholdsvis autoklave- og UV-metoden) er på samme skala. Derfor kan man ikke benytte sig af standard regressionsanalyse, men skal anvende type II regression (slope of the major axis), fordi hældnings-estimatet fra standard regression er forkert estimeret (Sokal and Rohlf, 1981). Til alle de statistiske analyser anvendes PROC MODEL i SAS softwaren SAS Institute Inc., 2013.

Modellen som anvendes i analysen (tilsvarende for TP og andre parametre):

$$TN_{AU} = \alpha + \beta \cdot TN_{UV}$$

$$TN_{UV} = (TN_{AU} - \alpha)/\beta$$

Parameteren α står for afskæringen i den lineære ligning og β for hældningen. Eller, f.eks. efter en logaritme-transformering

$$\log TN_{AU} = \alpha + \beta \cdot \log TN_{UV}$$

eller

$$\log_{10} TN_{AU} = \alpha + \beta \cdot \log_{10} TN_{UV}$$

Ifølge matematikken for logaritmefunktioner så er forskellen mellem den naturlige logaritme (log) og titals-logaritmen blot en konstant

$$\log_{10} x = \frac{\log x}{\log 10} = \frac{\log x}{2,3026}$$

Så analysemæssigt har det ingen betydning, hvilken logaritmefunktion der anvendes. Fordelen ved titals-logaritmen er, at den er bedre egnet til afbildning i grafer. For TP undersøges også transformationen ($\log(x+1)$), da især TP-koncentrationer hovedsageligt er under 1 og for disse værdier, vil logaritmefunktionen sprede data for langt ud af den negative skala for de reelle tal \mathbb{R} .

Endvidere analyseres der for potenstransformationer, dvs.

$$TN_{AU}^* = \alpha + \beta \cdot TN_{UV}^*,$$

hvor

$$Y^* = \frac{(Y^\lambda - 1)}{\lambda}$$

og $\lambda \in \mathbb{R}$, $\lambda = 0$ svarer til en logaritmetransformation. Dette er Box-Cox transformationer (Sokal and Rohlf, 1981).

Det kan også komme på tale, at analysere koncentrationen af partikulært stof beregnet som f.eks.

$$Part.N = TN - NH_4 - NO_x$$

Hvis α kan accepteres at være lig nul i modellen

$$TN_{AU} = \alpha + \beta \cdot TN_{UV}$$

så har man, at

$$TN_{AU} = \beta \cdot TN_{UV} \Rightarrow \frac{TN_{AU}}{TN_{UV}} = \beta$$

Det vil sige, at forholdet mellem TN_{AU} og TN_{UV} er konstant.

På tilsvarende vis, hvis β kan accepteres at være lig 1 i modellen (eller \log_{10} modellen)

$$\log TN_{AU} = \alpha + \beta \cdot \log TN_{UV}$$

så har man at

$$\begin{aligned} \log TN_{AU} = \alpha + \beta \cdot \log TN_{UV} &\Rightarrow \log TN_{AU} - \log TN_{UV} = \alpha \Rightarrow \log \frac{TN_{AU}}{TN_{UV}} = \alpha \\ &\Rightarrow \frac{TN_{AU}}{TN_{UV}} = e^\alpha \end{aligned}$$

Så den model svarer også til et konstant forhold mellem de to analysemetoder.

Det skal bemærkes, at hvilken variabel, der står på venstre side af lighedstegnet, er ligegyldigt. Så

$$TN_{AU} = \alpha + \beta \cdot TN_{UV} \Rightarrow TN_{UV} = \frac{TN_{AU} - \alpha}{\beta} \Rightarrow TN_{UV} = -\frac{\alpha}{\beta} + \frac{1}{\beta} \cdot TN_{AU}$$

og hvis $\alpha = 0$

$$\frac{TN_{UV}}{TN_{AU}} = \frac{1}{\beta}$$

Og for log-transformerede

$$\log TN_{UV} = -\frac{\alpha}{\beta} + \frac{1}{\beta} \cdot \log TN_{AU}$$

og hvis $\beta = 1$

$$\frac{TN_{UV}}{TN_{AU}} = e^{-\frac{\alpha}{\beta}}$$

Helt konkret testes varianserne ved følgende f-test

$$F = \frac{\sigma_{AU}^2}{\sigma_{UV}^2} \text{ eller } \frac{\sigma_{UV}^2}{\sigma_{AU}^2}$$

alt efter hvilken varians, der er størst. Testværdien vurderes i en $F(n-1, n-1)$ fordeling.

Den statistiske analyse består af følgende elementer:

Undersøgelse af datatransformation

Test af lighed af varianser

Teste $\alpha = 0$ og $\beta = 1$

Estimering af parametre.

Opskrivning af korrektionsligning.

Alt dette gøres for TN, TP, Part. N og Part P.

Bilag 4. Test af korrektionsligninger for søer.

I dette bilag testes nogle af de fundne korrektionsligninger for totalkvælstof i søer.

Tabel 8 viser antallet af TN-analyser i perioden 2007 til 2016 fordelt på analyselaboratorier. Tabellen viser også antallet af prøver, hvor de uorganiske fraktioner er målt, og antallet af prøver, hvor der er målt klorofyl. I perioden er der udtaget prøver i 1790 søer.

Tabel 8. Oversigt over TN, uorganiske fraktioner og klorofyldata for perioden 2007-2016 fordelt på analyselaboratorier

Laboratorium	Total-N Antal analyser	Uorganisk-N	Klorofyl
Ikke oplyst	52	17	45
A/S AnalyCen	348	183	6
ALS Denmark A/S	1935	371	1368
Danmarks Miljøundersøgelser	59	.	59
Dansk Biologisk Laboratorium	1	1	1
Eurofins A/S	1	.	1
Eurofins Danmark A/S	10963	3641	8756
Miljøcenter Odense	3	.	2
Miljølaboratoriet I/S, Glostrup	1	.	.
ROVESTA Miljø I/S, Nykøbing Falster	1057	414	103
ROVESTA Miljø I/S, Næstved	1	1	1

Alle TN-koncentrationer i perioden 2007 til 2014, analyseret af Eurofins, er korrigeret med de tre ligninger fundet ved analyse af parallelprøver, analyseret af Eurofins i 2015. Data fra 2016 analyseret af ALS er korrigeret med de 2 ligninger fundet i ved analysen af parallelprøver fra ALS i 2017.

I tabel 9 er der vist resultater af korrektionen af TN fra søprøver fra det intensive NOVANA-program. Der er kun vist data for prøver analyseret af Eurofins i perioden 2007-2014 og kun for prøver, hvor det har været muligt at anvende alle tre korrektionsligninger.

Hvis der er målt uorganiske fraktion, er ligning 1 anvendt

$$1) \text{ Organisk}N_{AU} = \exp(0,071982 + 1,058724 \cdot \log(\text{Organisk}N_{UV} + 1))$$

Hvis der er målt TN og klorofyl, er ligning 2 anvendt

$$2) TN_{AU} = 0,040906 + 1,06189 \cdot TN_{UV} + 0,004432 \cdot K$$

Hvis der kun er målt TN, er ligning 3 anvendt

$$3) TN_{AU} = \exp(0,174335 + 1,027402 \cdot \log TN_{UV})$$

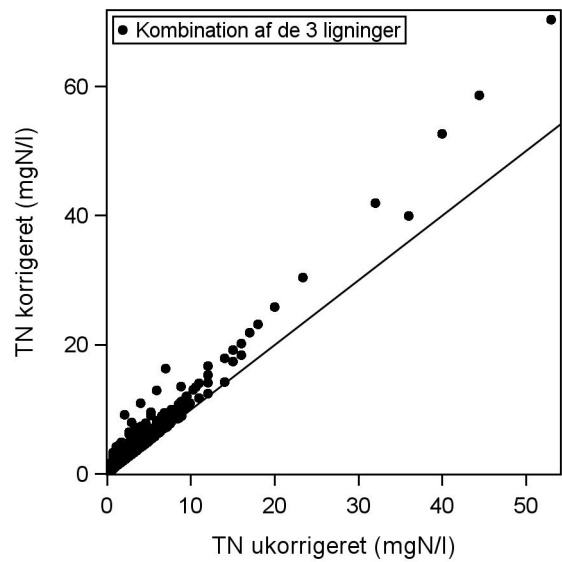
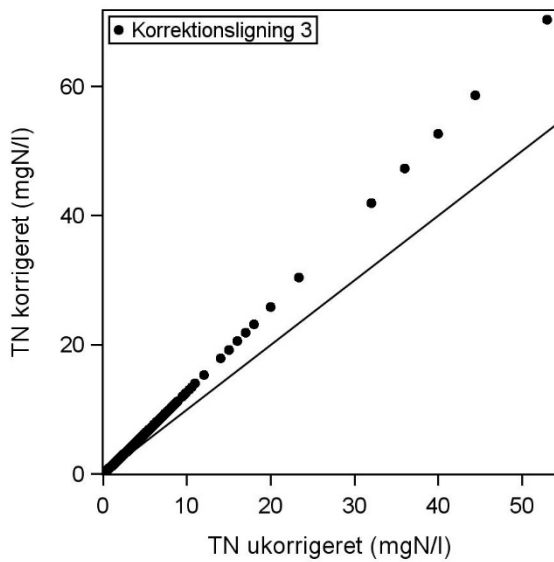
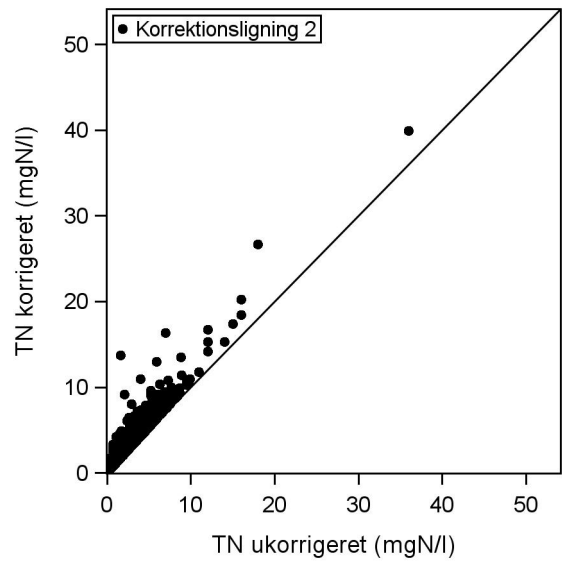
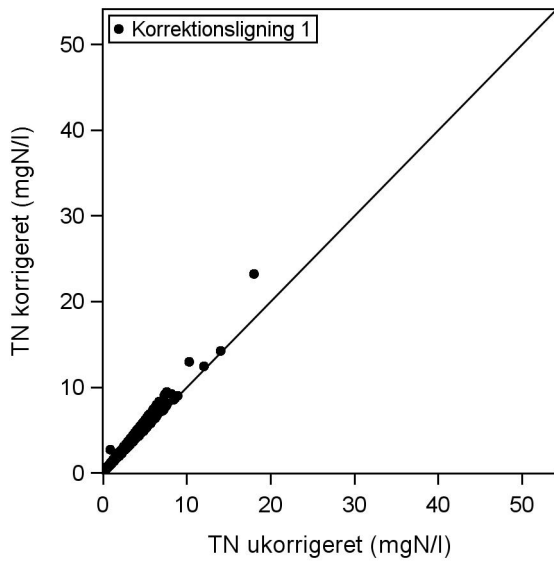
Tabel 9. Korrektion af TN-analysedata ved anvendelse af tre korrektionsligninger. Data for perioden 2007-2014 som Eurofins har analyseret, er korrigeret og vist som middelværdi for perioden.

ObservationsStedNavn	N	TN ukorrigeret mg N/l	TN korrigeret mg N/l		
			Uorganiske fraktioner målt	Kun TN målt	Klorofyl målt
			Ligning 1	Ligning 3	Ligning 2
NORS SØ	130	0,593	0,745	0,696	0,702
ULVEDYBET	72	2,732	3,265	3,348	3,558
HORNUM SØ	129	0,799	0,978	0,947	1,045
TRANEMOSE	74	0,866	1,065	1,028	1,008
HINGE SØ	134	1,599	1,755	1,943	1,938
RAVNSØ	134	2,018	2,167	2,452	2,224
BRYRUP LANGSØ	133	2,350	2,496	2,874	2,729
SØBY SØ	130	0,340	0,454	0,393	0,440
KVIE SØ	76	0,951	1,130	1,134	1,153
ENGELSHOLM SØ	75	0,832	0,968	0,990	1,043
ARRESKOV SØ	74	1,323	1,573	1,590	1,657
SØHOLM SØ	74	1,478	1,645	1,783	1,711
KELDSNOR	73	3,577	4,306	4,417	5,155
ARRESØ	77	1,388	1,655	1,670	1,828
FURESØEN	76	0,656	0,813	0,772	0,790
MAGLESØ	75	0,860	1,047	1,021	0,997
VESTERBORGSØ	56	2,332	2,582	2,864	2,697

Efterfølgende er alle TN-analyser, som Eurofins har udført i perioden 2007-2014 fra de intensive NOVANA-søer korrigeret efter følgende princip; Hvis de uorganiske fraktioner er målt, er der ligning 1 anvendt, hvis der ikke er målt uorganiske fraktioner, men der er målt klorofyl, er ligning 2 anvendt. Hvis der kun er målt TN, er ligning 3 anvendt (figur 7). Det anbefales kun, at anvende ligning 3, fordi det kunne give uhensigtsmæssige ”hop” i data, hvis skiftevis TN eller de uorganiske fraktioner/klorofyl blev anvendt ved korrektioner.

Tabel 10. Korrektion af samtlige TN-værdier analyseret af Eurofins i perioden 2007-2014 ved anvendelse af en kombination af de tre korrektionsligninger

Sø	Antal analyser	Total kvælstof mgN/l	
		Ukorrigeret	Korrigeret
NORS SØ	159	0,61	0,76
ULVEDYBET	80	2,82	3,38
HORNUM SØ	152	0,86	1,05
TRANEMOSE	83	0,88	1,08
HINGE SØ	153	1,58	1,76
RAVNSØ	244	2,08	2,25
BRYRUP LANGSØ	169	2,27	2,45
SØBY SØ	167	0,36	0,47
KVIE SØ	135	1,05	1,24
ENGELSHOLM SØ	160	0,88	1,03
SØGÅRD SØ	38	2,71	3,11
ARRESKOV	174	1,60	1,92
SØHOLM SØ	266	1,97	2,22
KELDSNOR	79	3,61	4,35
ARRESØ	92	1,38	1,69
FURESØEN	143	0,69	0,84
MAGLESØ	99	0,85	1,03
VESTERBORGSØ	93	2,37	2,61



Figur 7. Korrektion af samtlige TN-analyser udført af Eurofins i perioden 2007-2014. Alle figurene har ukorrigeret TN på x-aksen og på y-aksen er vist den korrigerede værdi. I figuren øverst til venstre er der korrigeret med ligning nr. 1. Øverst til højre med ligning 3. Nederst til venstre med ligning 2. Og nederst til højre med kombination af de tre ligninger