

# Undersøgelse af anvendelse af sensorer i overvågningen- og test af en nitratsensor i vandløb

---

Fagligt notat fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

Dato: 3. juli 2020 | **48**

Rev.: 7. august 2020



AARHUS  
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

# Datablad

Fagligt notat fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

Titel: Undersøgelse af anvendelse af sensorer i overvågningen- og test af en nitratsensor i vandløb

Forfattere: Sofie van't Veen, Helle Holm og Brian Kronvang  
Institutioner: Aarhus Universitet, Institut for Bioscience

Faglig kommentering: Hans Todsén  
Kvalitetssikring, DCE: Signe Jung-Madsen

Ekstern kommentering: Miljøstyrelsen. Kommentarerne findes her:  
[http://dce2.au.dk/pub/komm/N2020\\_48\\_komm.pdf](http://dce2.au.dk/pub/komm/N2020_48_komm.pdf)

Rekvirent: Miljøstyrelsen

Bedes citeret: Van't Veen, S., Holm, H. & Kronvang, B. 2020. Undersøgelse af anvendelse af sensorer i overvågningen- og test af en nitratsensor i vandløb. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 79 s. - Fagligt notat nr. 2020|48  
[https://dce.au.dk/fileadmin/dce.au.dk/Udgivelser/Notatet\\_2020/N2020\\_48.pdf](https://dce.au.dk/fileadmin/dce.au.dk/Udgivelser/Notatet_2020/N2020_48.pdf)

Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse

Foto forside: Colourbox

Sideantal: 79

Supplerende oplysninger: Notat er revideret den 7. august, idet tabel 6 og 8 er blevet opdateret.

# Indhold

<b>1</b>	<b>Introduktion</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Erfaringer med anvendelse af nitratsensor i danske vandløb</b>	<b>5</b>
2.1	Beskrivelse af den anvendte nitratsensor	5
2.2	Måling med sensor i Saltø Å	23
2.3	Måling med sensor i Jegstrup Bæk	27
<b>3</b>	<b>Erfaringer fra anvendelse af sensorer i overvågningen i Irland</b>	<b>30</b>
<b>4</b>	<b>Review af litteratur om sensorer – irske erfaringer</b>	<b>33</b>
<b>5</b>	<b>Konklusion og perspektiver</b>	<b>48</b>
<b>6</b>	<b>Referencer</b>	<b>50</b>
	<b>Bilag 1. Tema opdeling af Irland papers om nitrat og fosfor sensorer</b>	<b>52</b>

# 1 Introduktion

I fremtidens overvågning af vandmiljøet vil nye sensorteknologier vinde indpas, da potentialet for online-målinger af vandkvalitet med forskellige sensorer er stort i forhold til at opnå en dybere og bedre forståelse for vand- og stofdynamikken (Rode et al., 2016; van Geer et al., 2016; Villa et al., 2019). Online-målinger er også i god tråd med den danske regerings plan om, at Danmark skal være pioner inden for fremtidig brug af digitale løsninger (Regeringen, 2017).

I NOVANA ferskvandsovervågningen måles koncentrationen af næringsstoffer ved, at der i felten udtages punktprøver med en flaske til et bestemt tidspunkt (Kronvang et al., 1993). En sådan strategi afdækker ikke, hvad der eventuelt sker af koncentrationsændringer mellem to prøvetagninger, f.eks. i perioder med kortvarige regnskyl, snesmeltning mv., hvor der kan ske kortvarige aflastninger fra overløbsbygværker eller øget udvaskning og erosion fra marker i oplandet. Sådanne forholdsvis kortvarige begivenheder kan medføre store ændringer i koncentrationen af kvælstof og fosfor i vandløb (Kronvang and Bruhn, 1990; Ferreira et al., 2007; Jordan et al., 2013; van't Veen et al., 2018).

Da et fuldstændigt kendskab til fluktuationer i vandføring og koncentration af næringsstoffer (kvælstof og fosfor) er afgørende for beregningen af stoftransporten, vil en kontinuert online registrering af begge parametre øge sikkerheden på den endelige stoftransport. Denne anvendes i sidste ende som 'statusbelastning' og 'målbelastning' i forbindelse med vandplanerne – derfor er en stor sikkerhed på kvælstof- og fosfortransporten afgørende for en korrekt implementering af virkemidler.

I omverdenen arbejdes der hen imod en online overvågning af miljøtilstanden, som f.eks. i USA, der har installeret mange nitrat sensorer (USGS, 2019), samt i det irske 'landovervågnings' program, som gennemgås nærmere i dette notat.

Notatet indeholder en erfaringsgennemgang af anvendelse af en nitratsensor (Nitratix), som har været opsat i tre mindre danske vandløb i forskellige tidsrum (kap. 2). Nitratsensoren har været anvendt som pilottests i et forskningsprojekt under GUDP-programmet (Hvid, 2018) i to forskellige vandløb (Jegstrup bæk ved Viborg) og Saltø Å nær Slagelse. Desuden har vi fortsat test med nitratsensoren sammen med Miljøstyrelsen i Horndrup bæk, som er et vandløb i Landovervågningsprogrammet under NOVANA. Online data fra den valgte nitratsensor er i notatet sammenlignet med data fra en normal punktprøvetagning med udtag af vandprøver hver ca. 14'ende dag. Desuden evalueres forskellen i nitrattransport beregnet på basis af punktprøver og daglig middelvandføring med anvendelse af en meget hyppig, som f.eks. hvert 5-15. minut, bestemmelse af vandføring og nitratkoncentration fra sensor.

Endelig indeholder notatet en videns opsamling omkring anvendelse af sensorer i Irland under deres landbrugsovervågningsprogram i 6 vandløbsoplande (kap. 3) samt et review af 23 internationale artikler, hvor sensordata indgår (kap. 4) Videns opsamlingen og review er foretaget, som en del af et projekt finansieret af Miljøstyrelsen i 2019 'Fosformodel opdatering og analyse af intensiv data'.

## 2 Erfaringer med anvendelse af nitratsensor i danske vandløb

### 2.1 Beskrivelse af den anvendte nitratsensor

Princippet bag sensoren med præcision og usikkerhed, samt muligheder for interferens – diagrammer af måleprincip mv. beskrives i dette kapitel.

I forskningsprojektet blev det ud fra viden fra andre institutioner i et sensor-netværk (se Rode et al., 2016), besluttet at anvende en Nitratax plus sensor. Nitratax plus sc er en UV-Nitratsensor udviklet af Hach til kontinuerlige målinger af nitrat-N koncentrationen i vand (se figur 1). Nitratax sensoren virker ud fra princippet om, at nitrat- og nitritioner absorberer ultraviolet (UV) lys ved en bølgelængde på 210 nm. Når koncentrationen af nitrat og nitrit i vandet stiger, vil UV absorptionen også stige. Et fotometer i Nitratax måler det primære UV-lys ved 210 nm, mens en anden UV-lysstråle ved 350 nm giver en referencestandard, der anvendes til at korrigere for interferens med opløst organisk stof og suspenderet stof i vandet.

Der er sikkert en øvre grænse for hvor høj en koncentration af suspenderet stof, som nitratsensoren kan korrigere for da denne i nogle tilfælde kan blive meget høj i vandløb – især ved store stigninger i vandføring. Vi måler pt. dette med en turbiditetssensor i Horndrup bæk, så denne sensor kan evt. hjælpe med at rense nitratsensor data i perioder med høj turbiditet i vandet. Dette forventer vi at undersøge nærmere i en fremsendt PhD projekt ansøgning. Opløst organisk stof udviser ikke samme store udsving i koncentrationen i vandløb, så denne parameter forventes der ikke problemer med ift. korrektion af nitratsensoren.

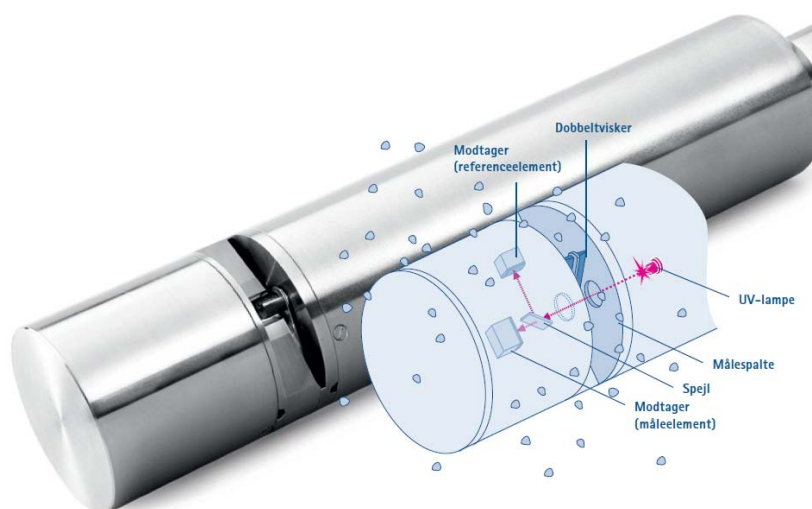
Nitratax måler derfor nitrat-nitrit koncentrationen i vandet rent fotometrisk, uden der skal bruges tid på eksempelvis prøveforberedelse og reagenser (figur 2). Sensoren er designet med et to-stråleabsorptionsfotometer, der bedst muligt kompenserer for forstyrrelser forårsaget af turbiditet og organisk stof (Hach, 2018). Eventuel interferens med andre stoffer i samme UV bølgelængde område, som anvendes til bestemmelse af koncentrationen af nitrat vil påvirke målingen – typisk ved at der bliver målt for høje koncentrationer af nitrat.

Sensoren har desuden indbygget viskertechnologi (dobbelt Wiper) til rengøring af linser. Det giver sensoren mulighed for at måle nitrat i medier med høje koncentrationer af suspenderet stof. Dobbeltviskeren er designet til at holde det optiske system fri for blokeringer, vækst af eksempelvis alger og aflejringer (Hach, 2012). Nitratsensoren har et måleområde mellem 0,1-25,0 mg N/L og en målespalte på 5 mm. Præcisionen/usikkerheden er 3 % af måleværdien eller  $\pm 0,5$  mg/L (Hach, 2012). Se tabel 1 for flere tekniske specifikationer for Nitratax sensoren.

**Figur 1.** Nitratax plus sc sensoren.



**Figur 2.** Nitratax sensoren samt figur af måleprincippet i Nitratax sensoren (Hach, 2012)



**Tabel 1.** Tekniske data for Nitratax plus sc sensoren (Hach, 2012; Hach, 2014; Hach, 2018).

<b>NITRATAX plus sc</b>	
Vare nr.	(5 mm) LXV417.99.50001
Målemetode	UV-absorptionsmåling, reagensfri metode 2-stråleteknologi
Måleområder (med standardopløsninger)	0,1-25,0 mg/L NO <sub>2</sub> +3-N (5 mm)
Målepræcision	3 % af måleværdi ±0,5 mg/L (med standardopløsning)
Målespalte	1, 2 og 5 mm
Responstid	>1 min.
Detektionsgrænse	0.1 mg/L NO <sub>2</sub> +3-N (med standard opløsning)
Opløsning	0.1 mg/L
Modstandsdygtighed (tryk)	Maks. 0,5 bar
Omgivelsers temperatur	+2 °C til +40 °C
Rengøring	Automatisk viskersystem
Materiale	Rustfrit stål

**Anvendte termer for sensor og dens funktion:**

**Nulpunktsforskydning af sensor:** En sensor kan have en nulpunktsforskydelse, som er foranlediget af en belægning af eksempelvis alger, udfældning af jern, mv., der over tid opbygges på sensoren afhængig af hvor den er opsat. En forskydning af nulpunktet på sensoren kan minimeres/elimineres ved manuel rengøring af sensor. Mange sensorer leveres med en form for automatisk rengøring som eks. en mekanisk visker. En automatisk rengøring kan reducere behovet for manuel rengøring væsentlig, men der kan over tid opbygges en belægning, som ikke kan renholdes ved den automatiske rengøring. Derfor kan en manuel rengøring være påkrævet. Nødvendigheden af en manuel rengøring er afhængig af tilstedeværelsen og sammensætning af kemiske stoffer og mikrobiologien i vandet, sondens eksponering mod UV lys etc. En nulpunktsforskydning af sensor kan korrigeres efter en validering af sensoren mod en prøve, som indeholder 0 mg/l NO<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub>-N. Afhængig af måleområdet der måles i, har en nulpunktsforskydelse relativt mindre effekt ved høje koncentrationer af NO<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub>-N, end ved lave koncentrationer. Som udtrykket angiver forskydes nulpunktet sådan, at der kan måles 0,X mg N/l NO<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub>-N (observeret spænd fra 0,1 til 0,8 mg/l), hvor der rent faktisk er 0 mg N/l.

**Sensor drift:** Drift af en sensor er typisk noget, som kan være foranlediget af, slid eller nedbrud i selve sensoren. Det kan være en defekt, alderstegn fra en sensor, hvor optik eller andet bliver slidt ad åre, etc.

**Sensorinterferens:** At en sensor viser pludselige udsving, der ikke er korrekte målinger, men en følge af interferens fra andre stoffer, der ikke er relateret til den vandkemiske parameter, man ønsker at detektere med sensoren.

**Sensorforstyrrelser:** Sensor måler forkert pga. fysiske forstyrrelser på målehoved. Forstyrrelsen kan skyldes blade, små stykker træ, smådyr mv.



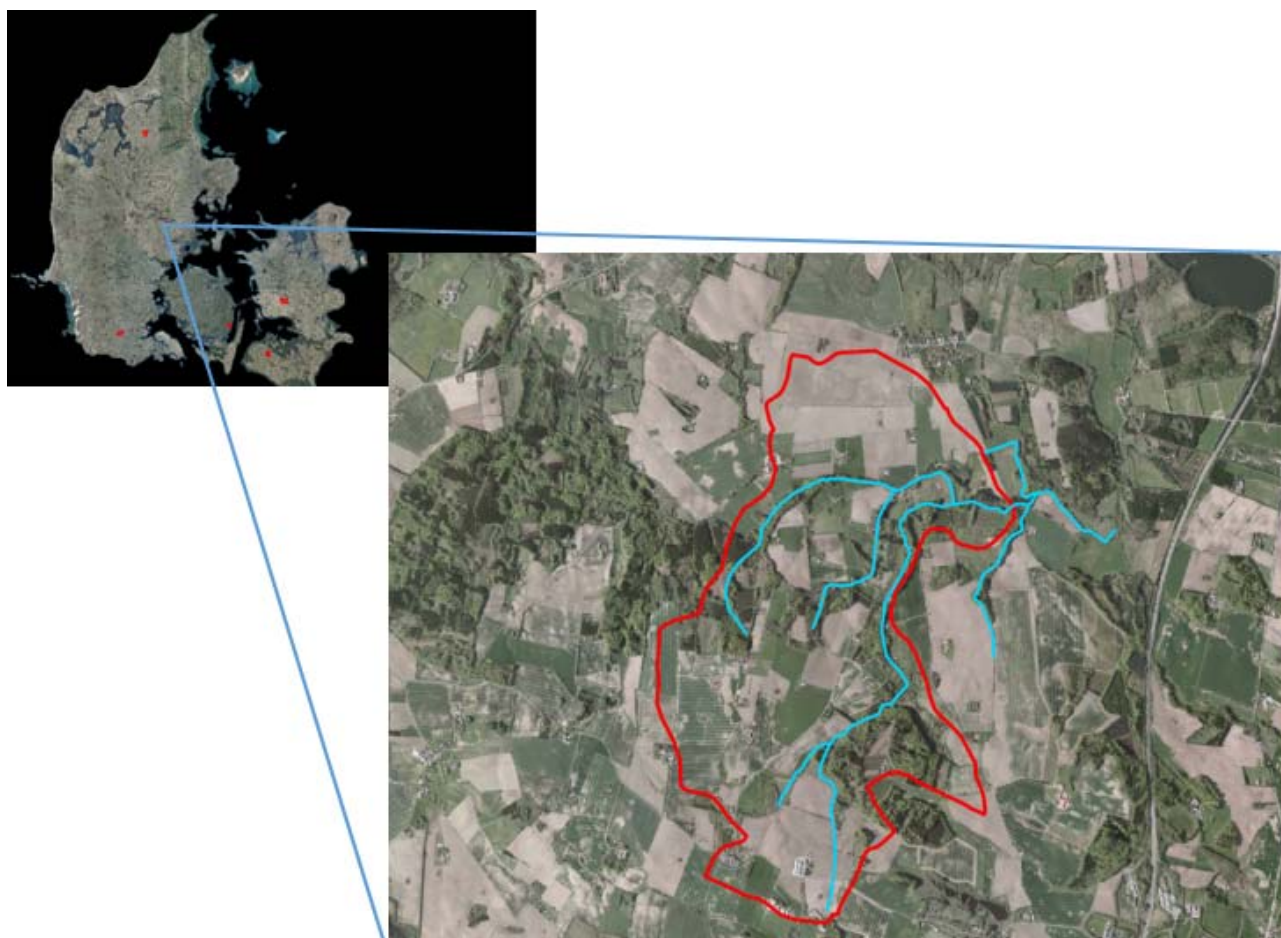


**Figur 3.** Opsætning af Nitratax sensoren i vandløbet Saltø Å (øverste og i Horndrup Bæk i et rack sammen med 2 andre sensorer (turbiditet og ledningsevne).



### 2.1.2 Opsætning i Horndrup Bæk

Nitratax sensoren har siden juni 2019 været opstillet i Horndrup Bæk, der ligger i det østlige Jylland, sydvest for Skanderborg (figur 3 og figur 4). Oplandet til Horndrup Bæk udgør én af de i alt fem oplande, som er med i landovervågningsprogrammet (LOOP) under NOVANA programmet (Blicher-Mathiesen et al., 2018). I landovervågningsprogrammet bliver der løbende udtaget vandprøver til analyser af vandkemi i Horndrup Bæk. Vandprøver udtages af Miljøstyrelsen som punktprøver ca. hver 14'ende dag og de analyseres blandt andet for nitrat-nitrit i laboratoriet med gængse analysemetoder. I notatet anvender vi betegnelsen nitratsensor og data er vist som nitrat koncentrationer, da der oftest er ekstremt lave koncentrationer af nitrit i vandløbsvandet.



**Figur 4.** Kort over Horndrup Bæk oplandet der har areal på 5,5 km<sup>2</sup>. Oplandet ligger syd for Ejer Baunehøj i et morænelandskab. Den røde linje angiver omridset af det topografiske opland.

Sensoren opstillet i Horndrup Bæk blev installeret 20. juni 2019 og er fortsat drift (juni 2020). I tabel 2 er der en oversigt over sensordata og de punktprøver, der er indsamlet i de perioder, hvor sensoren har været opstillet. Desuden er oplysninger om målefrekvensen for hver målemetode indsat i tabel 2. Sensordata er inddelt i to perioder, da sensoren har fået skiftet styresystem undervejs. Opsamling af data om vandstanden fra målestationer er ændret undervejs fra at være målt hvert 15. min til at være målt hvert 5. min. Omstillingen skete den 5. december 2019 (tabel 2). Det betyder at vandføringen fra den 5. december 2019 kan beregnes for hvert 5. minut.

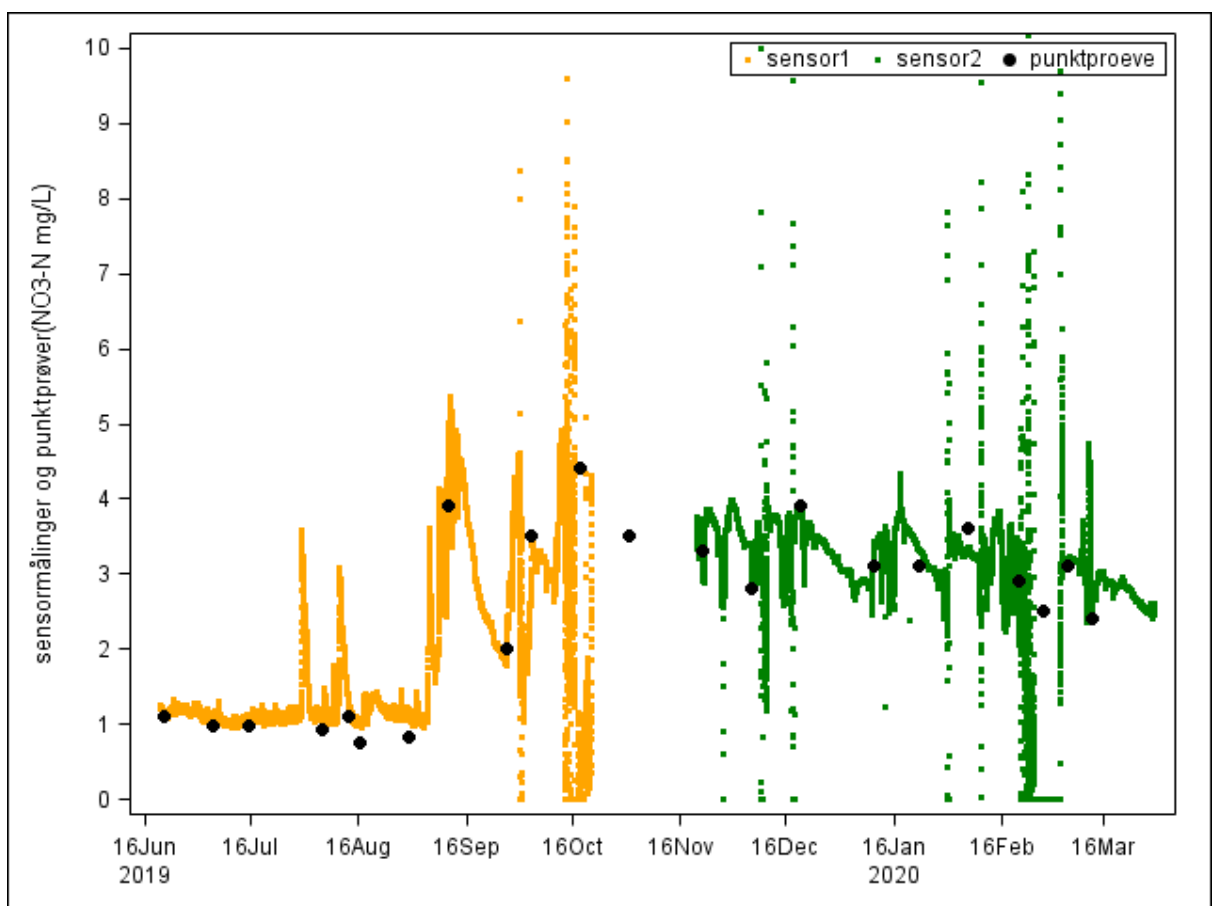
**Tabel 2.** oversigt over målemetoder og frekvensen af hver metode i Horndrup Bæk oplandet.

Dataoversigt	Periode	Målefrekvens
Sensordata 1. periode	20.06.2019-21.10-2019	5. min
Sensordata 2. periode	20.11.2019-30.03.2020	5. min
Punktprøver MST	19.06.2019-12.03.2020	Ca. 14. dag
Vandføring A	19.06.2019-05.12.2019 kl 23.00	15. min
Vandføring B	05.12.2019 kl 23.05-16.01-2020	5. min

### 2.1.3 De udførte målinger

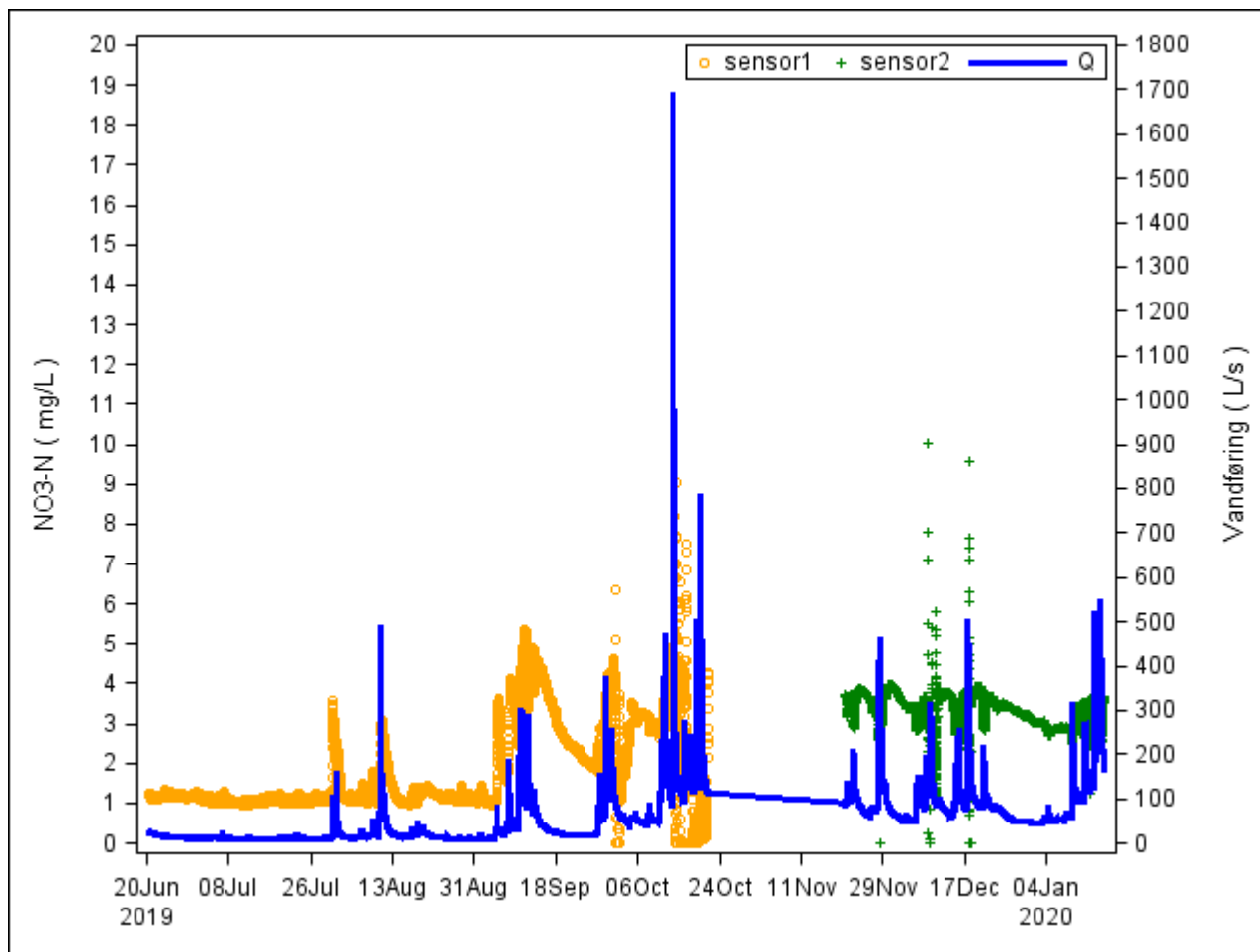
I Horndrup Bæk er nitratkoncentrationen målt med Nitratx sensoren fra den 20. juni 2019 og fortløbende. Der er udtaget punktprøver af Miljøstyrelsen hver 14. dag og vandstanden er målt hvert 15./5. minut og derfra er vandføringen beregnet. De indsamlede data vil blive præsenteret i de følgende afsnit.

I figur 5 er alle sensormålingerne fra d. 20. juni 2019 til den 30. marts 2020 plottet sammen med punktprøverne fra samme periode. Der ses et udfald i data fra d. 21. oktober 2019 til d. 20. november 2019, hvor data fra sensoren er gået tabt, da der blev skiftet styresystem. I den forbindelse blev data ikke downloadet korrekt, inden det nye styresystem blev taget i brug.



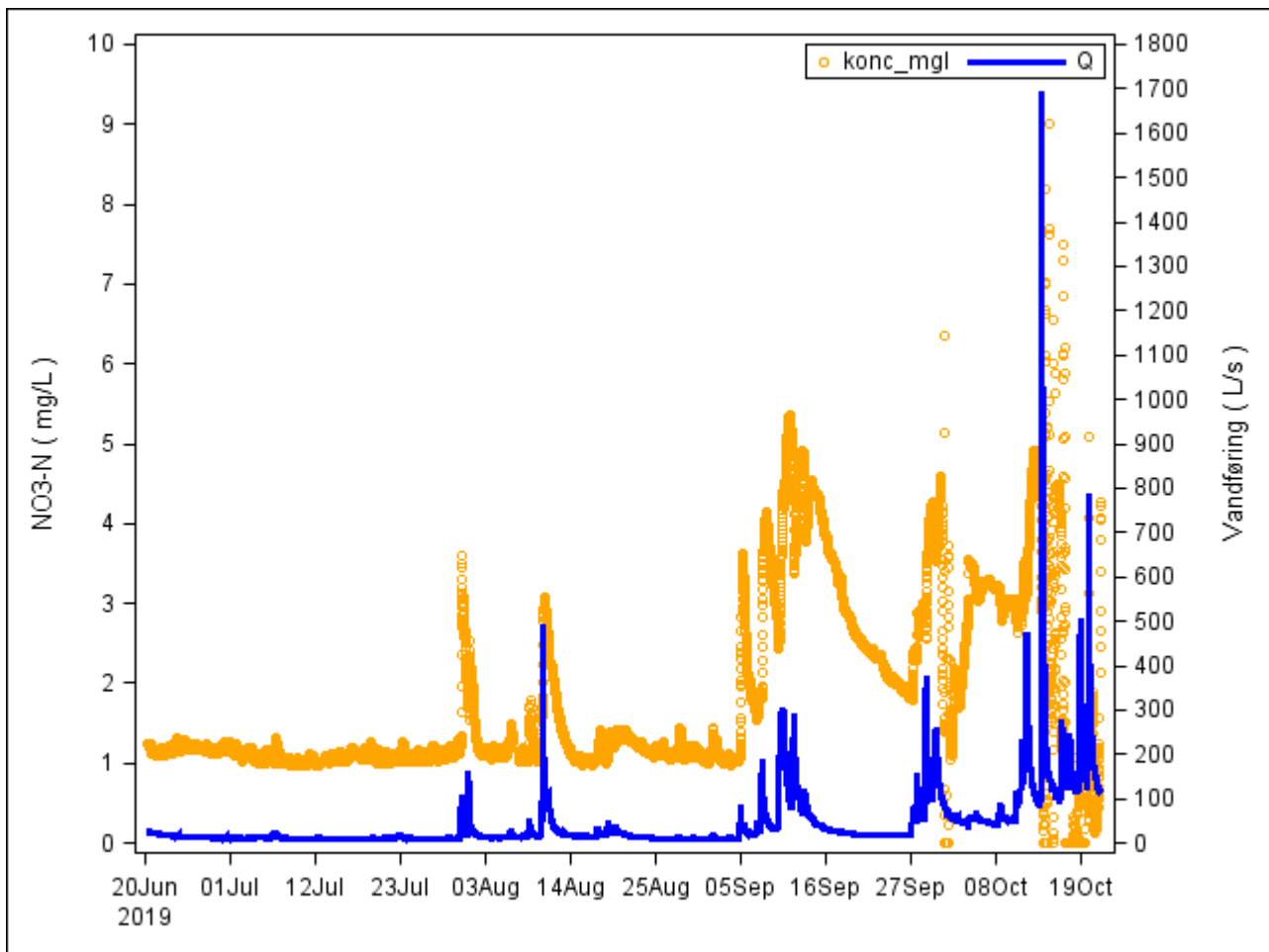
**Figur 5.** Sensormålinger af nitrat-nitrit (vist som nitratkoncentration på y-aksen) sammen med analyser af nitrat-nitrit på punktprøver fra perioden 20. juni 2019 til 30. marts 2020 i Horndrup Bæk. Punktprøverne er vist med sort, sensordata målt i periode 1 er orange og sensordata målt i periode 2 er grøn.

I figur 6, 7 og 8 er vist sensormålingerne sammen med vandføringsmålingerne for hhv. hele perioden og for hver periode opdelt for sig. Vandføringen er beregnet til og med d. 15. januar 2020.



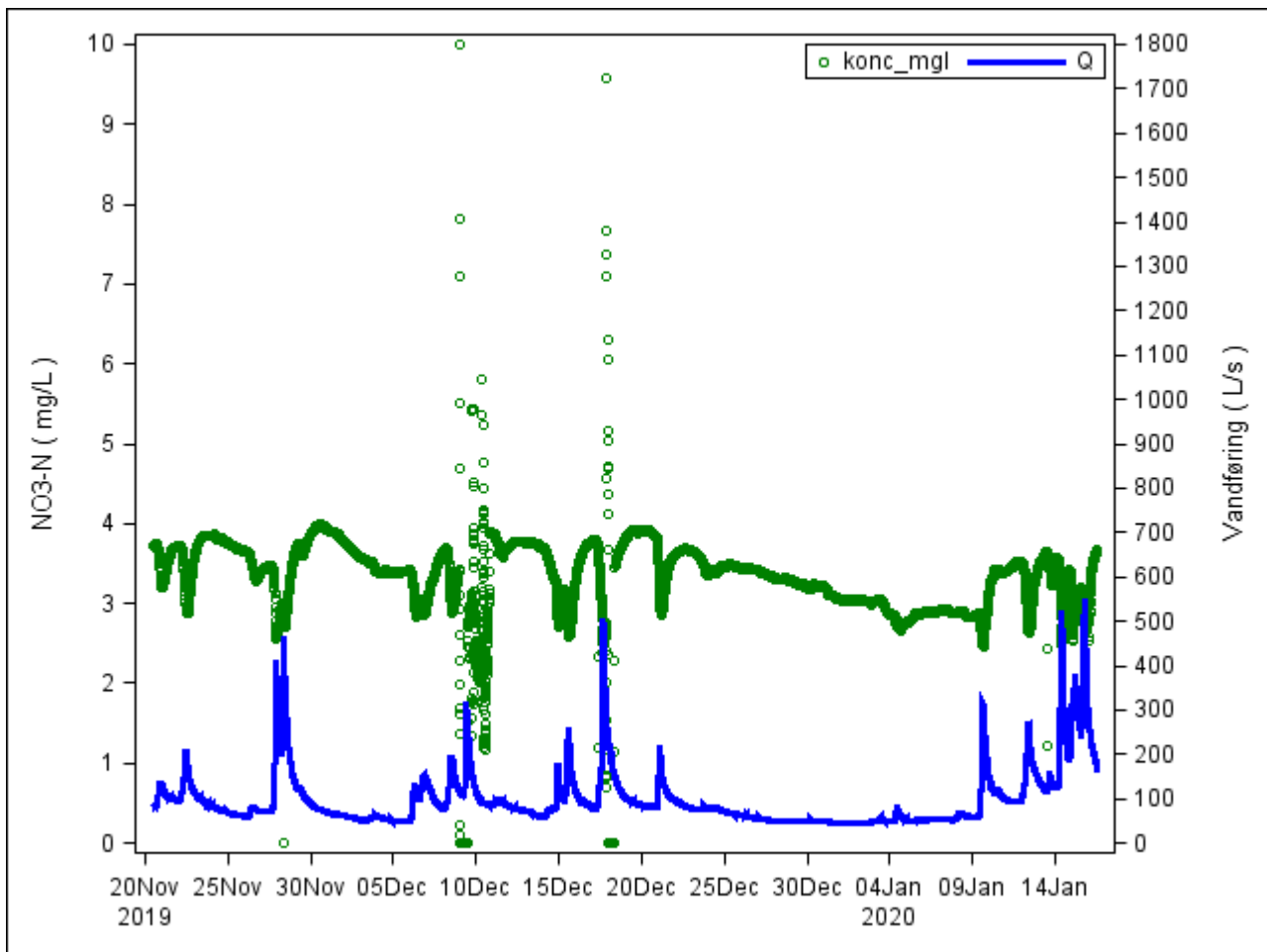
**Figur 6.** Sensormålinger af nitrat-nitrit og vandføringen for hele perioden fra 20. juni 2019 til 15. januar 2020 i Horndrup Bæk. Nitratkoncentrationen (nitrat-nitrit) er vist på den venstre y-akse og vandføringen er vist på den højre y-akse.

Nitratkoncentrationen er konstant i juni og indtil slutningen af juli, hvor en stigende vandføring får nitratkoncentrationen til kortvarigt at stige (figur 7). I august er der endnu en kortvarig stigning i nitratkoncentrationen, hvorefter den falder tilbage og er rimelig konstant indtil starten af september (figur 7). I september og oktober stiger nitratkoncentrationen som følge af stigninger i nedbør, der forårsager en generelt stigende vandføring og måske dræn med udvaskning af mere nitratholdigt vand. Der ses også flere korte tidsrum med stærkt stigende vandføringer hvor koncentrationen af nitrat falder kortvarigt, formentlig som følge af tilførsel af vand til vandløbet med et meget lavt nitratinhold (veje, overfladisk afstrømning, mv.) (figur 7).



**Figur 7.** Sensormålinger i den første periode(orange) og vandføringen(blå) fra d. 20. juni 2019 til d. 21. oktober 2019 i Horndrup Bæk. Nitratkoncentrationen er vist på den venstre y-akse og vandføringen er vist på den højre y-akse.

I figur 8 ses det, at fra slutningen af december og frem sker der et generelt fald i nitratkoncentrationen, hver gang vandføringen stiger under større nedbørs- og afstrømnings begivenheder. En sådan respons tyder på, at der både er begrænsede puljer af nitrat i jorden, der kan udvaskes, samt at der under de meget kortvarige stigninger i vandføring forekommer tilførsel af vand fra oplandet med lave koncentrationer af nitrat (vejvand og overfladisk afstrømning). Der sker derfor en fortynding af nitratkoncentrationen, hver gang vandføringen stiger som følge af nedbør i oplandet (figur 8).



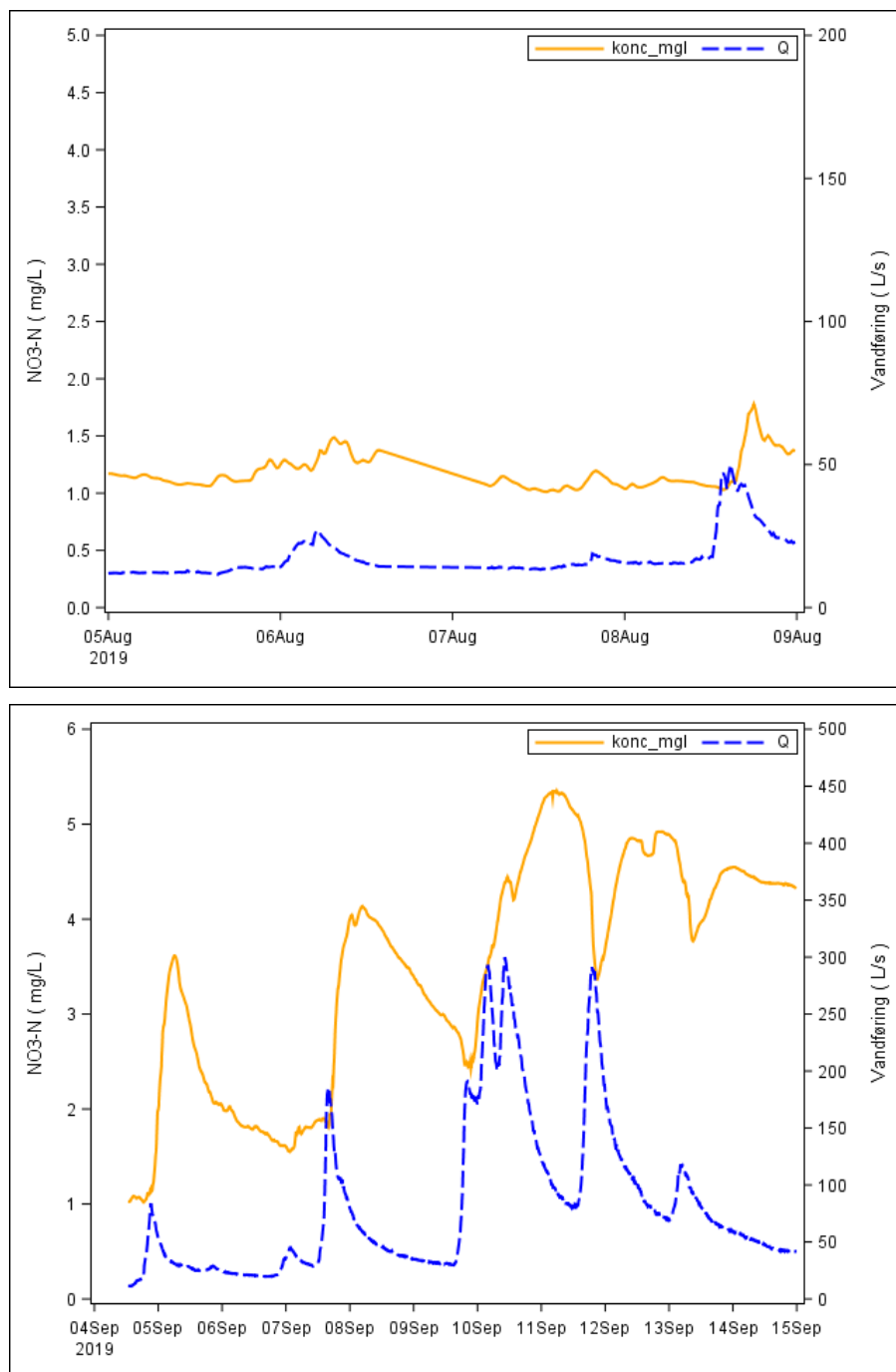
**Figur 8.** Sensormålinger i den anden periode (grøn) og vandføringen (blå) fra d. 20. november 2019 til d. 15. januar 2020. Koncentrationen er vist på den venstre y-akse og vandføringen er vist på den højre y-akse.

For begge måleperioder findes der perioder, hvor sensoren har virket godt og korte eller længere perioder, hvor sensoren er påvirket af interferens. I det følgende vises snapshots af dage med gode data og dage, hvor data skal renses, før det kan bruges i en videre analyse.

I Figur 9 og 10 ses eksempler på perioder, hvor sensoren har målt meget stabilt og jævnt. Det ses, at koncentrationen af kvælstof nogenlunde følger samme forløb som vandføringen. Dog forekommer udsvingene i nitratkoncentrationen med ca. et halvt døgn tidsforsinkelse i forhold til udsvingene i vandføring. Dette må skyldes den transporttid, der er gældende i dette opland for at hovedparten af det nitratholdige vand der er udvasket fra markerne i oplandet når frem til målestationen.

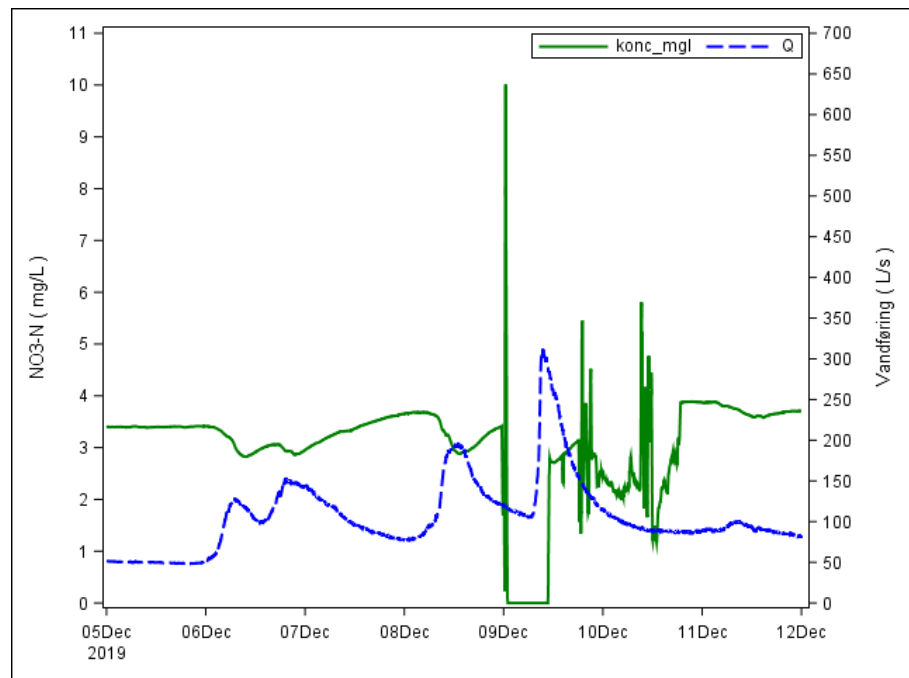
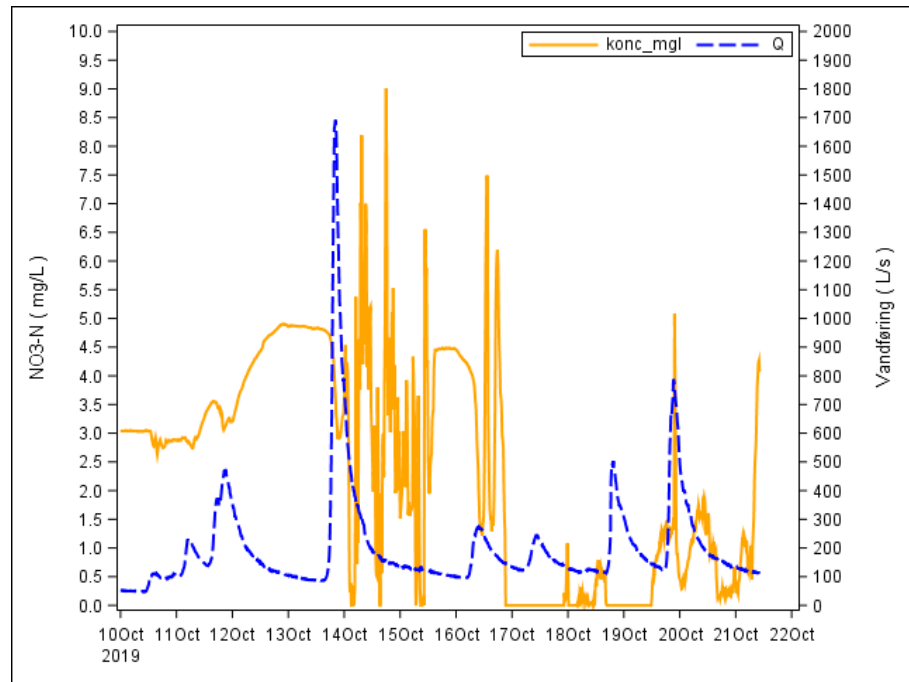


**Figur 9 og 10.** Koncentration fra sensormålinger mod vandføring i starten af august og midt september 2019 i Horndrup Bæk. Nitratkoncentrationen er på den venstre y-akse og vandføringen er på den højre y-akse. De to plots er eksempler på måleperioder, hvor der ikke er behov for datavask af data fra nitratsensoren.



Figur 11 og 12 er eksempler på dage, hvor der har været fysiske forstyrrelser af sensoren, som viskeren ikke selv har kunnet håndtere. Der er tydelige tegn på både forekomst af 'nulværdier' og store udsving i sensormålingen af nitratkoncentrationen, som formentlig skyldes sensorforstyrrelser i form af fysiske blokeringer af visker og sensorens målespalte. Data fra disse perioder er ikke pålidelige og skal derfor slettes fra databasen.

**Figur 11 og 12.** Den målte nitratkoncentration med sensor plottet mod vandføring i oktober og december 2019 i Horndrup Bæk. Nitratkoncentrationen er på den venstre y-akse og vandføringen er på den højre y-akse. Disse to plot viser perioder, hvor der skal ske en datavask, før data kan bruges videre.



#### 2.1.4 Vedligeholdelse af sensor og datafangst

##### Hvor ofte er sensor tilset

Sensoren i Horndrup Bæk blev sat op d. 20. juni 2019, og frem til d. 31. marts 2020 har den været tilset af AU BIOS syv gange. I tabel 3 ses en oversigt over datoer for tilsyn, og vedligehold. Miljøstyrelsen har set til sensoren i forbindelse med punktprøvetagning cirka hver 14. dag.

**Tabel 3.** Oversigt over dage med opsætning og tilsyn af sensoren i Horndrup Bæk

Dato	Logbog
20.06.2019	Opsætning af sensor i Horndrup Bæk
11.09.2019	Tilsyn
15.10.2019	Tilsyn og rensning
20.11.2019	Tilsyn, rensning og skift af styresystem
20.12.2019	Tilsyn
20.01.2020	Tilsyn og rensning
03.03.2020	Tilsyn og rensning
31.03.2020	Tilsyn og rensning

### Analyse af huller i dataserie og hvorfor de opstår

Der er flere perioder med dårlige sensormålinger og manglende data i det samlede datasæt fra Horndrup Bæk, og der er forskellige årsager til disse forhold.

En fysisk forstyrrelse på sensoren kan lede til falske målte nitratkoncentrationer. Det kan bl.a. vise sig som perioder med målinger af nitratkoncentrationen på 0 mg N/l eller perioder med voldsomt fluktuerende koncentrationer (se eksempler i figur 11 og 12).

I perioden fra 20. juni 2019 til 3. marts 2020 er der i alt indsamlet 72.734 datapunkter af nitratkoncentrationer, hvor der er målt hvert 5. minut. I den første periode fra 20. juni 2019 til 20. oktober 2019 er der i 752 af datapunkterne målt en nitratkoncentration på 0 mg N/l. I den anden måleperiode fra 20. november 2019 til 3. marts 2020, er der i 2.540 af datapunkterne målt en nitratkoncentration på 0 mg N/l. Tilsammen betyder det, at i alt 4,5% af de indsamlede data ikke kan anvendes i den videre analyse. Perioderne hvor der er målt 0 mg N/l svinger fra at være et enkelt datapunkt á 5 min til at være op til 2.092 sammenhængende punkter, der summeret giver 7 døgn og 6 timer. Disse udsving i data hører under betegnelsen sensorforstyrrelser, som nævnt i afsnit 2.1.

Der er lavet en kort sammenstilling over perioderne med udfald i data i tabel 4.

**Tabel 4.** Kort overblik over perioder med udfald i sensoren.

Data udfald		Beskrivelse/problem
Fra	Til	
11.10.2019	15.10.2019	Problemer med målinger fordi viskeren var blokeret af kviste og sediment
21.10.2019	20.11.2019	Datatab pga. skift af styresystem. Data blev ikke downloadet manuelt inden skiftet.
25.02.2020	03.03.2020	Problemer med målinger. Viskeren var blokeret af sediment

I tabel 5 er der angivet længere perioder med udfald i nitratkoncentrationen, som følge af sensorforstyrrelser, hvor der er målt en nitratkoncentration på 0 mg N/l. I flere tilfælde er der målt meget lave koncentrationer i de mellem-liggende perioder, under 0,1 mg/l, så derfor kan perioden med udfald reelt være større end vist her.

Der er desuden dage, hvor nitratkoncentrationen fluktuerer meget kraftigt, se figur 11 og 12 som eksempler. Dette er heller ikke reelle værdier. Der skal en nærmere undersøgelse til, for at kunne klarlægge, hvad den præcise grund til udslagene er, men et bud kan være, at fluktuationerne også her skyldes fysiske forstyrrelser, enten fordi viskeren ikke har virket optimalt eller bundsedi-ment mv. har påvirket sensorens målespalte.

**Table 5.** Tabellen angiver længere tidsperioder, hvor sensoren har målt 0 mg N/l .

Start	Slut	Timer
01.10.2019 kl 06:10:00	01.10.2019 kl 18:40:00	12 t 30 min
14.10.2019 kl 03:00:00	14.10.2019 kl 04:20:00	1 t 20 min
15.10.2019 kl 06:35:00	15.10.2019 kl 10:10:00	3 t 35 min
16.10.2019 kl 21:15:00	17.10.2019 kl 22:15:00	24 t 00 min
18.10.2019 kl 00:10:00	18.10.2019 kl 04:35:00	4 t 25 min
18.10.2019 kl 16:40:00	19.10.2019 kl 11:50:00	19 t 10 min
09.12.2019 kl 01:00:00	09.12.2019 kl 10:45:00	10 t 45 min
17.12.2019 kl 23:05:00	18.12.2019 kl 09:05:00	10 t 0 min
31.01.2020 kl 09:35:00	31.01.2020 kl 13:05:00	3 t 0 min
20.02.2020 kl 23:05:00	21.02.2020 kl 09:05:00	10 t 0 min
22.02.2020 kl 18:00:00	23.02.2020 kl 01:40:00	7 t 40 min
25.02.2020 kl 03:20:00	03.03.2020 kl 09:36:00	7 dage 6 t

Endvidere er der konstateret dage i den første periode, hvor der har været udfald i indsamlingen af data. Det er fx d. 27. juni, hvor der ikke er overført eller gemt data fra midnat og frem til kl 12.00. Hullet i dataindsamlingen kan skyldes en fejl i dataoverførelsen i styresystemet SC1000 Efter at det nye system, SC1500, blev sat op 20. november har der ikke været problemer med huller i dataoverførelsen. Der er i alt 11 dage, hvor der findes sådanne huller i dataoverførelsen.

I alt er der 22 dage ud af i alt 256 måledage (9%), hvor sensordata ikke kan bruges i direkte sammenligning med punktprøverne enten pga. falske nulværdier, voldsomme fluktuationer eller dage, hvor sensoren ikke har målt tilstrækkelig datapunkter.

I perioden fra d. 21. oktober 2019 til den 20. november 2019 er alt data gået tabt, da der i forbindelse med skift fra styresystem SC1000 til SC1500 d. 20. november ikke automatisk blev downloadet data fra den forgange periode. Denne periode med udfald er ikke talt med i, hvor mange dage data ikke kan bruges, da fejlen skyldes, at vi ikke var klar over, at data ville gå tabt ved skiftet til nyt system.

### Håndtering af sensordata

I forbindelse med håndteringen af sensordata, er der gjort nogle erfaringer, når data hentes ned fra serveren, og når data skal tilrettes. Data indsamles hvert 5. min, men sommetider er tidspunktet ikke eksakt 5 min, men 5 min og 0,00059 sek. I den videre databehandling bevirker dette, at sammenfletning med anden data ikke lykkes, når tidspunktet er skævt. Derfor skal der altid sikres, at tidsformatet er et, der er til at arbejde videre med.

Der skal også være opmærksomhed på, hvilken tid data er registreret i. For styresystemet SC1000 sker der ikke et automatisk skift til sommertid, men det gør der i SC1500 systemet.

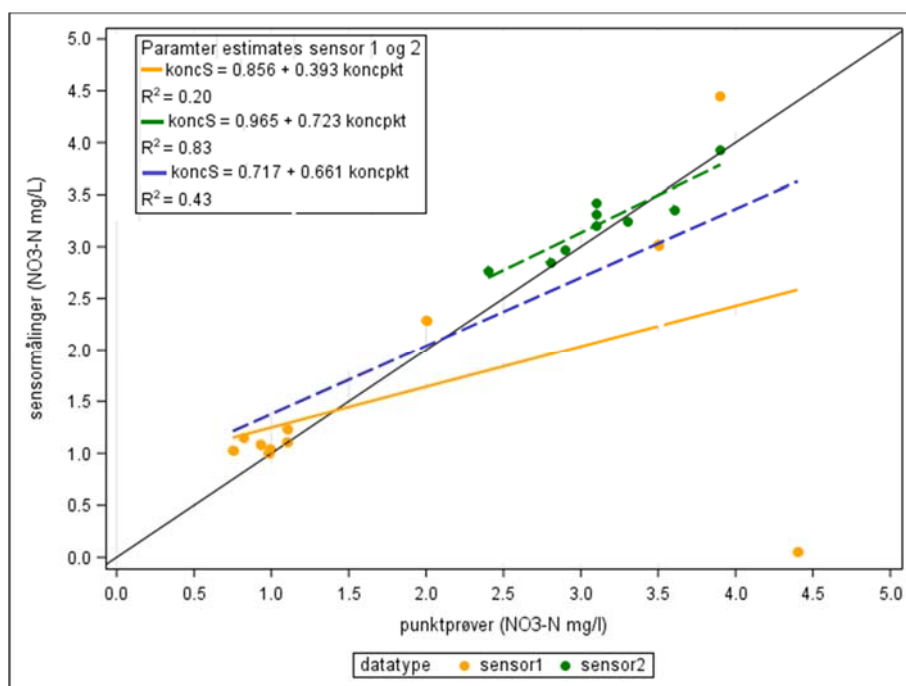
I forbindelse med opsætningen af sensoren, skal der være en database tilgængelig, hvor data fra sensoren automatisk overføres til. Til den efterfølgende kvalitetssikring af sensordata, kan der være fordele i at få opstillet en machine learning model, der kan foretage de første skridt i kvalitetssikringen/rensning af data.

### 2.1.5 Validering og kalibrering af sensor

Der er opstillet sammenhænge mellem nitratkoncentrationen målt med henholdsvis sensor og i laboratoriet i vandprøver udtaget som punktprøver. Der er opstillet tre sammenhænge for data i Horndrup Bæk, en for hver af de to delperioder og en for alle sammenhørende målinger (figur 13 og 14). Målingerne der er anvendt fra sensoren er fra nøjagtig samme tidspunkt, som punktprøver er registreret udtaget i vandløbet.

Sammen med valideringsplottene er vist regressionsligningen for hver af delperioderne, samt for hele måleperioden og tilhørende  $R^2$ -værdier. I figur 13 er der ikke foretaget en datavask på sensordata, og det er derfor et godt eksempel på, hvor følsom valideringen er, hvis der bruges sensordata, hvor sensoren ikke har målt korrekt. I figur 13 er der et datapunkt, som har en koncentration fra punktprøven på ca. 4,5 mg/l  $\text{NO}_3\text{-N}$ , mens sensorværdien er tæt på 0 mg N/l. Datapunkter er fra den 18. oktober 2019, og altså en af de dage, hvor sensoren ikke har målt korrekt, og derfor har den målt en falsk lav værdi (tabel 4). I figur 14 er "out lier" datapunktet fjernet, og det ses, hvordan  $R^2$  stiger fra 0,20 til 0,95 for periode 1 og for den samlede periode stiger  $R^2$  fra 0,43 til 0,96. De to valideringsplot viser altså vigtigheden af, at sensordata gennemgår en datavask inden de bruges i videre analyse, da der ellers kan medtages data, som ikke afspejler virkeligheden.

**Figur 13.** Koncentrationen målt med sensor mod punktprøver målt på samme dato og tidspunkt i Horndrup Bæk. Den blå linje angiver regression for alle sensorprøverne samlet, mens den orange angiver sensordata opsamlet fra juni til oktober 2019 og de grønne punkter angiver sensordata fra perioden november 2019 til januar 2020.



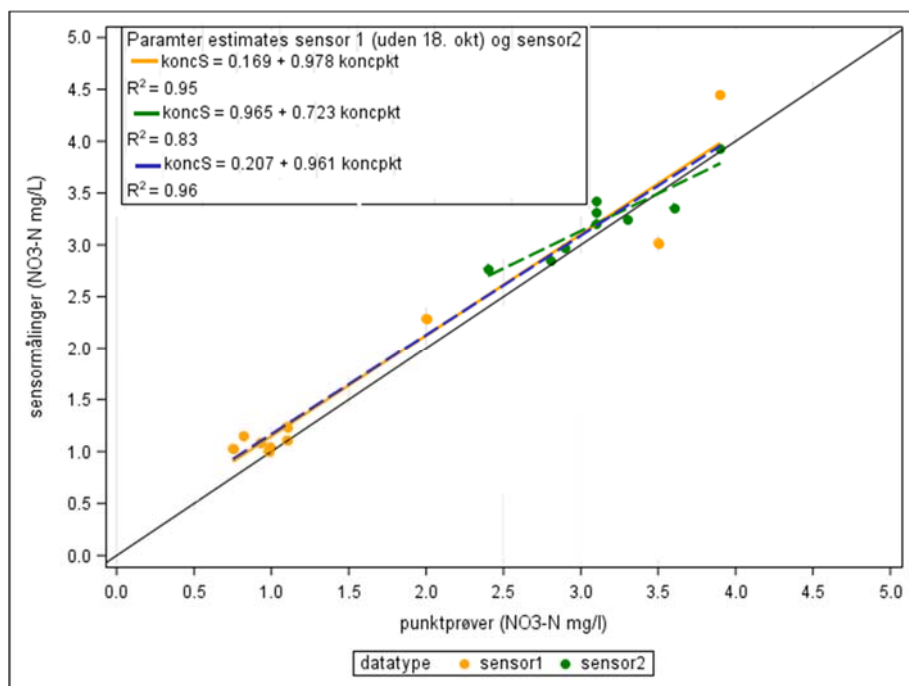
I figur 14 fremgår det, at nitratkoncentrationerne målt med sensoren især ved lave nitrat koncentrationer er højere end nitratkoncentrationer målt i punktprøverne (op til 0,2 mg N/l). Ved stigende nitratkoncentration i punktprøverne aftager forskellen indtil sensoren ved meget høje nitratkoncentrationer måler lavere end i punktprøverne. Årsagerne hertil kan være flere:

- 1) Der kan være tale om, at nitratkoncentrationen måles højere i sensoren end i punktprøven pga. interferens med opløst organisk stof, som der ikke er korrigeret nok for i sensorens egen metode til dette.



- 2) Der kan være en omdannelse af nitrat i vandprøven ved henstand inden analyse i laboratoriet pga. biologisk omsætning som følge af transporttid, mv.
- 3) Det kan skyldes, at der stråler UV-lys ind fra solen, som medregnes i sensorens måling af nitrat-N koncentrationen.

**Figur 14.** Koncentrationen målt med sensor mod punktprøver målt på samme dato og tidspunkt i Horndrup Bæk. Den blå linje angiver regression for alle sensorprøverne samlet, mens den orange angiver sensordata opsamlet fra juni til oktober og de grønne punkter angiver sensordata fra perioden november til januar. Her er datapunkter for d. 18. oktober slettet, da sensormålingen ikke var reel.

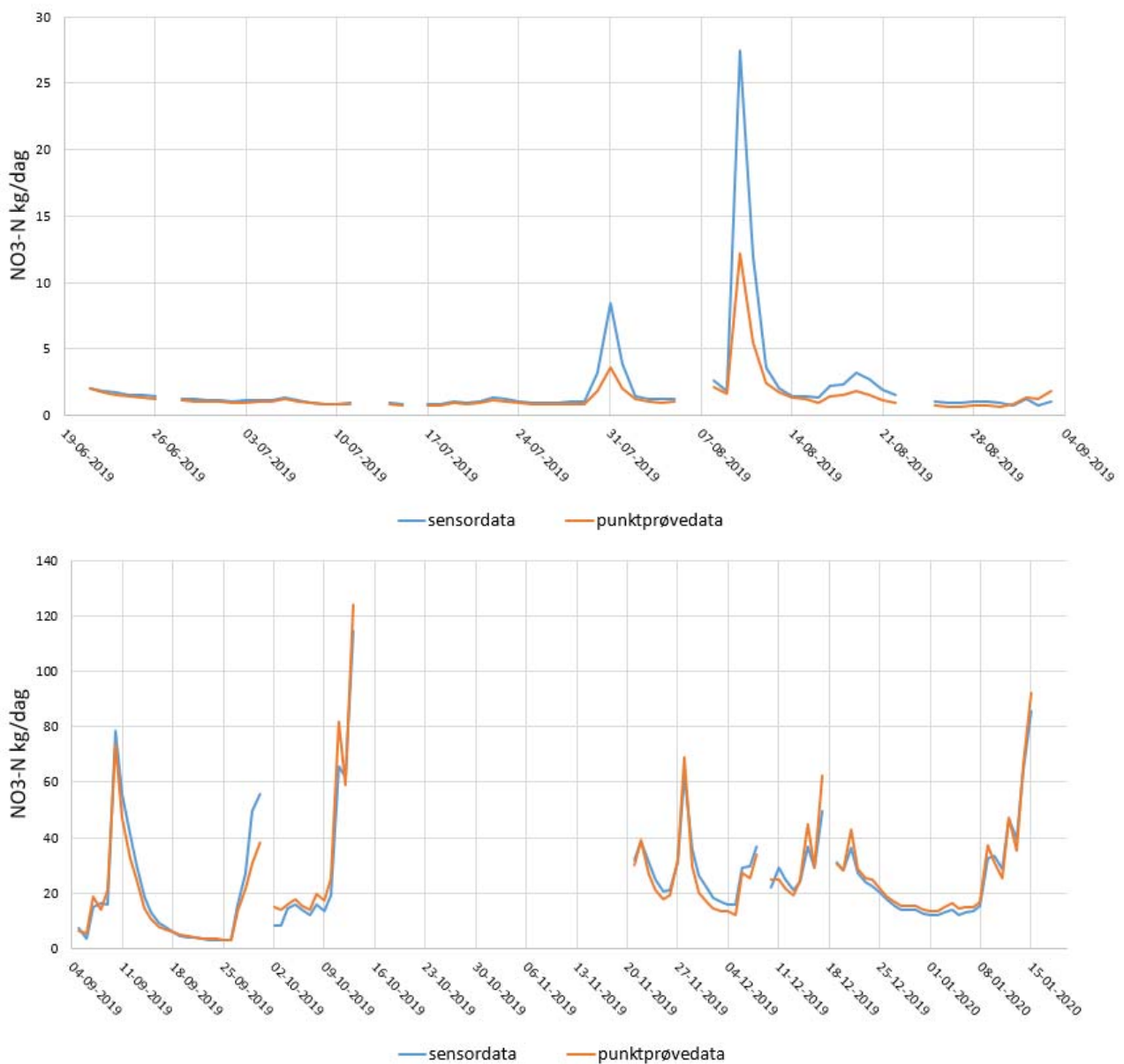


Det ser dog ud til, at der i Horndrup Bæk kan foretages en simpel kalibrering af sensoren til punktprøvernes målte koncentrations værdier (biaskorrektion).

### 2.1.6 Sammenligning af transportberegning ved sensordata og punktprøver uden kalibrering af sensor data

Der er lavet en sammenligning af nitrattransporten pr. dag, ved at beregne nitrattransporten på samhoørende værdier af vandføring og nitratkoncentration fra sensor, sammenlignet med den normalt beregnede nitrattransport fra punktprøver og daglig vandføring, der bruges i NOVANA overvågningen (lineær interpolation). Beregningen er foretaget på sensordata, som ikke er kalibreret jf. sammenligningen i figur 14. Der er forinden foretaget en datavask af sensordata, således at dage, hvor der er målt meget fluktuerende værdier, eller hvor der i en længere periode er målt 0 mg N/l, er slettet. Også dage hvor der har været udfald i datafangsten er pillet ud. I alt er der 22 dage, hvor data fra sensoren er fjernet (som beskrevet i afsnit 2.1.3). Samhoørende værdier for vandføring og nitratkoncentration målt med sensor er i perioden fra den 20. juni til den 5. december 2019 for hvert 15. minut, mens den fra d. 6. december 2019 til den 15. januar 2020 er transporten beregnet ud fra observationer hvert 5. min. De samhoørende daglige transporter af nitrat er vist i figur 15.

Resultatet af sammenligningen, mellem de to måder at beregne nitrattransporten på, viser, at transporten beregnet ud fra sensordata over sommeren og det tidlige efterår er højere, end beregnet ud fra punktprøverne (tabel 6). I perioderne oktober, december og januar er der omvendt beregnet en større nitrattransport med punktprøverne, sammenlignet med sensordata (tabel 6). Dog er der i både juni, oktober, november og januar ikke medtaget så mange dage i analysen, som i de andre måneder.



**Figur 15.** Daglig transport af nitrat-N i Horndrup Bæk beregnet henholdsvis med sensordata og øjebliksvandføringen, samt ud fra punktprøver og daglig vandføring. Figuren vises for to måleperioder (20. juni til 3. september 2019 & 4. september 2019 til 15. januar 2020).

At sensordata medfører en større transport i juli og august skyldes formentlig, at der er to toppe i nitrattransporten i denne periode (31. juli og 10. august), som ikke fanges af punktprøvetagningen. I figur 15 ses det tydeligt, at den interpolerede døgn-nitrattransport fra punktprøverne ikke er så stor som den, der er beregnet med sensordata. Afvigelsen mellem de to dage er alene på hhv. 57% og 56% med størst transport ved anvendelse af sensordata.

I oktober er der en mindre nitrattransport, når sensordata anvendes, end når punktprøve anvendes til at beregne nitrattransporten. Det kan formentlig skyldes, at der er meget få dage hvor der er anvendelige sensordata i oktober. Desuden kan der selv efter datavasken findes observationer tilbage fra sensoren, der har ukorrekte målinger, noget som selvsagt ikke findes ved anvendelse af punktprøvernes koncentrationer til transportberegningen.

I november giver sensormålinger en lidt større gennemsnitlig daglig nitrattransport end punktprøver, mens det omvendte er tilfældet i december og de få

dage i januar, der kan beregnes nitrattransport for (tabel 6). Det sidste kan forklares med de responser på nedbør og stigning i vandføring, som fremgår af figur 5. Fra slutningen af december begyndte sensorens målinger af nitratkoncentrationen nemlig at falde, når vandføringen stiger. Hvis der ikke er taget punktprøver de dage, hvor der har været store fald i koncentrationen, har der i den efterfølgende interpolation ikke været muligt at ramme en lavere koncentration og dermed transport kun ved brug af punktprøver hver 14. dag.

**Tabel 6.** Stoftransporterne for de rå vaskede men ukorrigerede sensordata og punktprøvedata, deres gennemsnitlige transport, afvigelsen mellem transporterne beregnet pr. dag og standardafvigelsen pr. dag i Horndrup Bæk

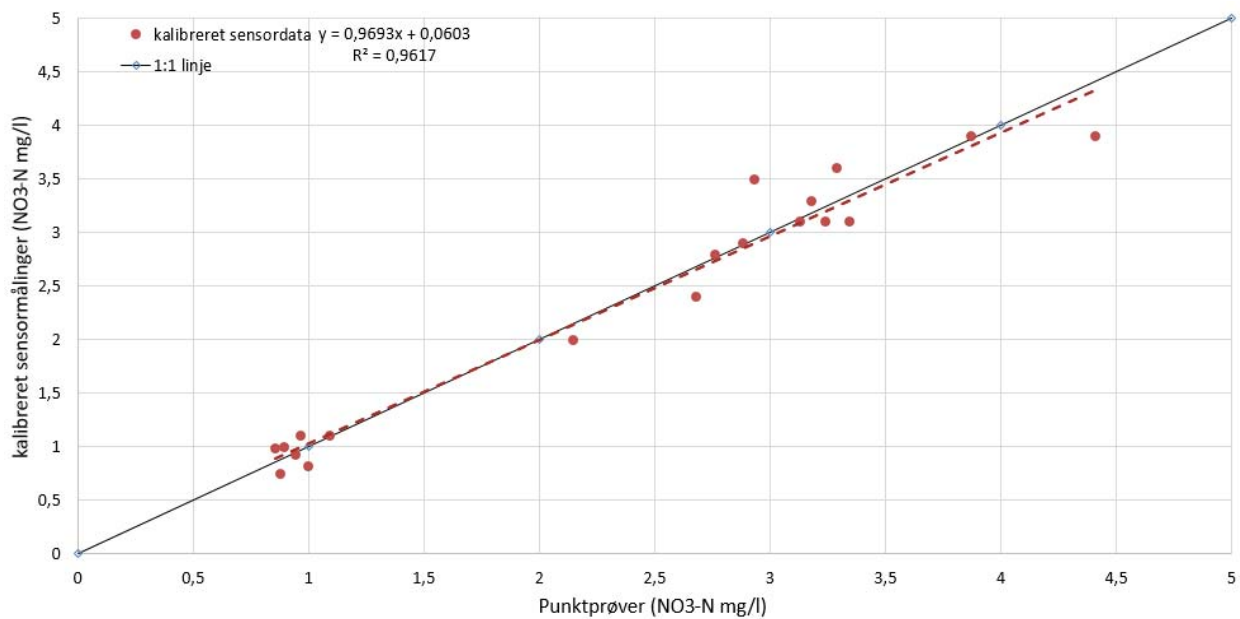
Måned	Antal dage	Gennemsnitlig transport sensor (kg/døgn)	Gennemsnitlig transport punktprøver (kg/døgn)	Gennemsnitlig afvigelse (Punktprøver minus sensor) (kg/døgn)	Afvigelse fra sensor transport ( $\pm$ stdev) (%)
Juni	9	1,51	1,38	-0,13	-8,6 ( $\pm$ 4,0)
Juli	28	1,40	1,05	-0,35	-25,0 ( $\pm$ 11,3)
August	27	3,08	1,81	-1,27	-41,2 ( $\pm$ 14,5)
September	29	17,8	15,3	-2,5	-14,0 ( $\pm$ 23,4)
Oktober	12	30,3	35,0	4,7	15,5 ( $\pm$ 23,7)
November	10	32,5	30,5	-2,0	-6,2 ( $\pm$ 10,5)
December	29	24,1	24,4	0,3	1,2 ( $\pm$ 13,7)
Januar	15	29,1	30,3	1,2	4,1 ( $\pm$ 10,0)

### 2.1.7 Sammenligning af transportberegning ved sensordata og punktprøver med kalibrering af sensor data

For at imødegå nitratsensorens generelle over- og underestimering, er der lavet en kalibrering af data (biaskorrektion), med anvendelsen af ligningen fra figur 14,  $y=0,207+0,961x$   $y$ =sensor;  $x$ =punktprøve målt nitratkoncentration). Til kalibreringen er der beregnet en "kalibrerings-faktor" i 100 små koncentrations intervaller ('vinduer') fra 0,1 til 10,0 mg/l. Kalibreringsfaktoren er herefter for hvert interval ganget på de målte sensordata, og efterfølgende er stoftransporterne beregnet igen på baggrund af de kalibrerede data. I tabel 7 er kalibreringsfaktoren for ti af intervallerne vist som et eksempel for beregningen. Sammenhængen mellem punktprøver og kalibrerede sensorprøver giver som forventet en hældning tættere på 1 og en skæring tættere på 0 end uden kalibreringen (figur 16).

**Tabel 7.** Eksempel på kalibreringsfaktoren for ti intervaller. Den beregnede sensorværdi er beregnet med kalibreringsligningen fra figur 14,  $y=0,207+0,961x$ . Kalibreringsfaktoren er beregnet som forholdet mellem beregnet værdi og forventet værdi.

"punktprøve" værdi (mg/l)	Beregnet sensor værdi ud fra ligning (mg/l)	Kalibreringsfaktor (punktprøve/beregnet sensor)
1,0	1,168	0,856
2,0	2,129	0,939
3,0	3,091	0,971
4,0	4,052	0,987
5,0	5,014	0,997
6,0	5,975	1,004
7,0	6,936	1,009
8,0	7,900	1,013
9,0	8,859	1,016
10,0	9,820	1,018

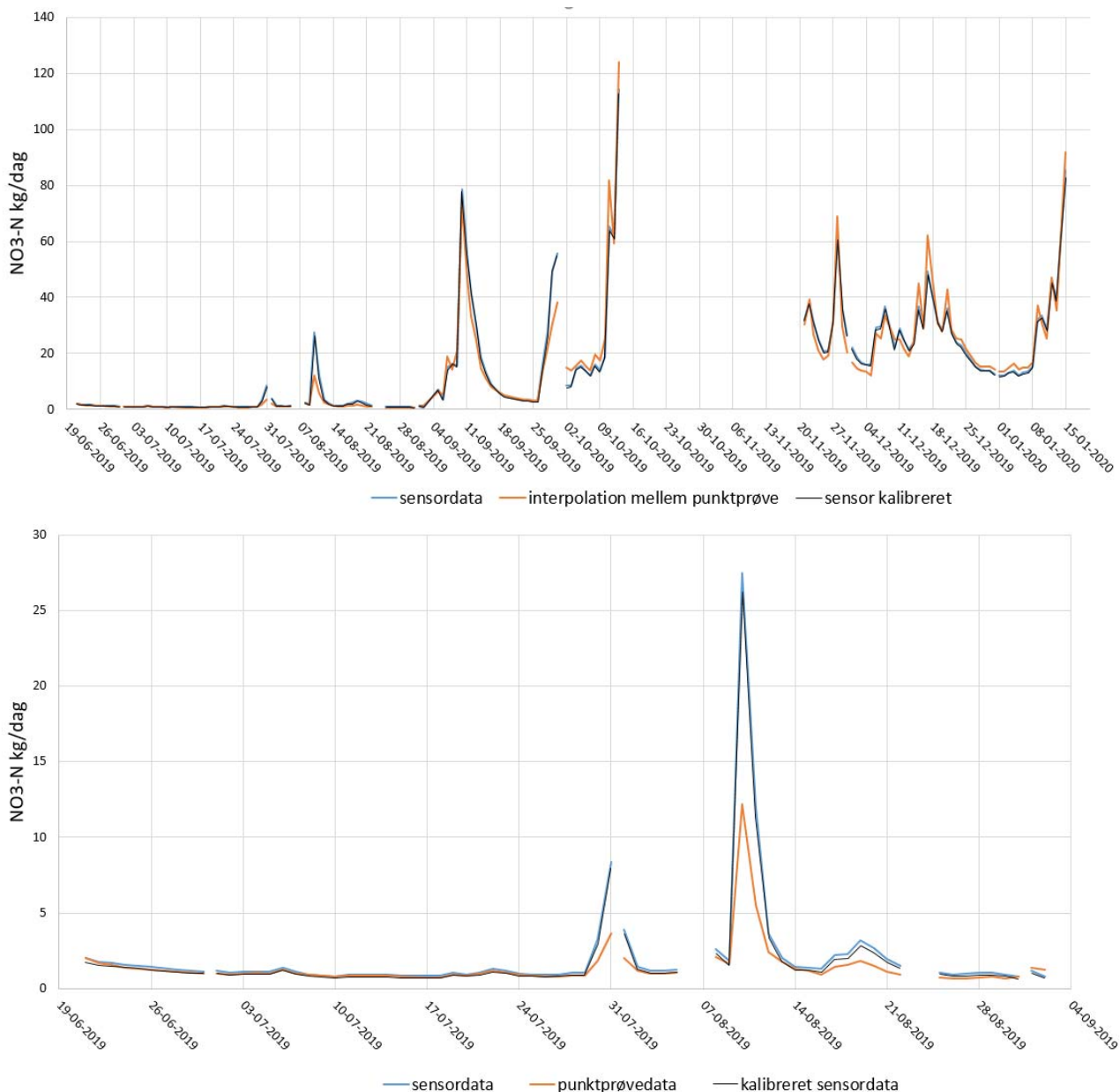


**Figur 16.** De kalibrede sensordata og punktprøverne. Det nye kalibrede (biaskorrigerede) datasæt ligger næsten på en 1:1 relation med punktprøverne

Herefter er stoftransporterne genberegnet og resultatet fremgår af figur 17 og tabel 8. Beregninger på de kalibrede sensor værdier giver en lavere absolut månedlig afvigelse mellem sensor og punktprøver i juni, juli, august, september og november (tabel 7 og 8). For de tre andre måneder stiger afvigelsen. Beregningerne viser, at kalibreringen af sensordata især hjælper med at biaskorrigere de lave koncentrationer/stoftransporter i sommermånederne bedre på plads, hvor både den aktuelle og relative forskel er størst.

**Tabel 8.** Stoftransporterne for kalibreret sensordata og punktprøvedata, deres gennemsnitlige transport, afvigelsen mellem transporterne beregnet pr. dag og standardafvigelsen pr dag i Horndrup Bæk.

Måned	Antal dage	Gennemsnitlig transport sensor kalibreret (kg/døgn)	Gennemsnitlig transport punktprøver (kg/døgn)	Gennemsnitlig afvigelse (Punktprøve minus sensor) (kg/døgn)	Afvigelse fra sensor transport ( $\pm$ stdev) (%)
Juni	9	1,32	1,38	0,06	4,5 ( $\pm$ 4,9)
Juli	28	1,20	1,05	-0,15	-12,5 ( $\pm$ 14,4)
August	27	2,82	1,81	-1,01	-35,8 ( $\pm$ 0,18)
September	29	17,4	15,3	-2,1	-12,1 ( $\pm$ 28,0)
Oktober	12	29,6	35,0	5,4	18,2 ( $\pm$ 27,6)
November	10	31,8	30,5	-1,3	-4,1 ( $\pm$ 11,3)
December	29	23,5	24,4	0,9	3,8 ( $\pm$ 14,3)
Januar	15	28,2	30,3	2,1	7,4 ( $\pm$ 10,8)



**Figur 17.** Daglige beregnede transporter af nitrat med sensordata, punktprøvedata og kalibreret sensordata i Horndrup. Figuren vises for to del måleperioder (20. juni til 3. september 2019 & 4. september 2019 til 15. januar 2020).

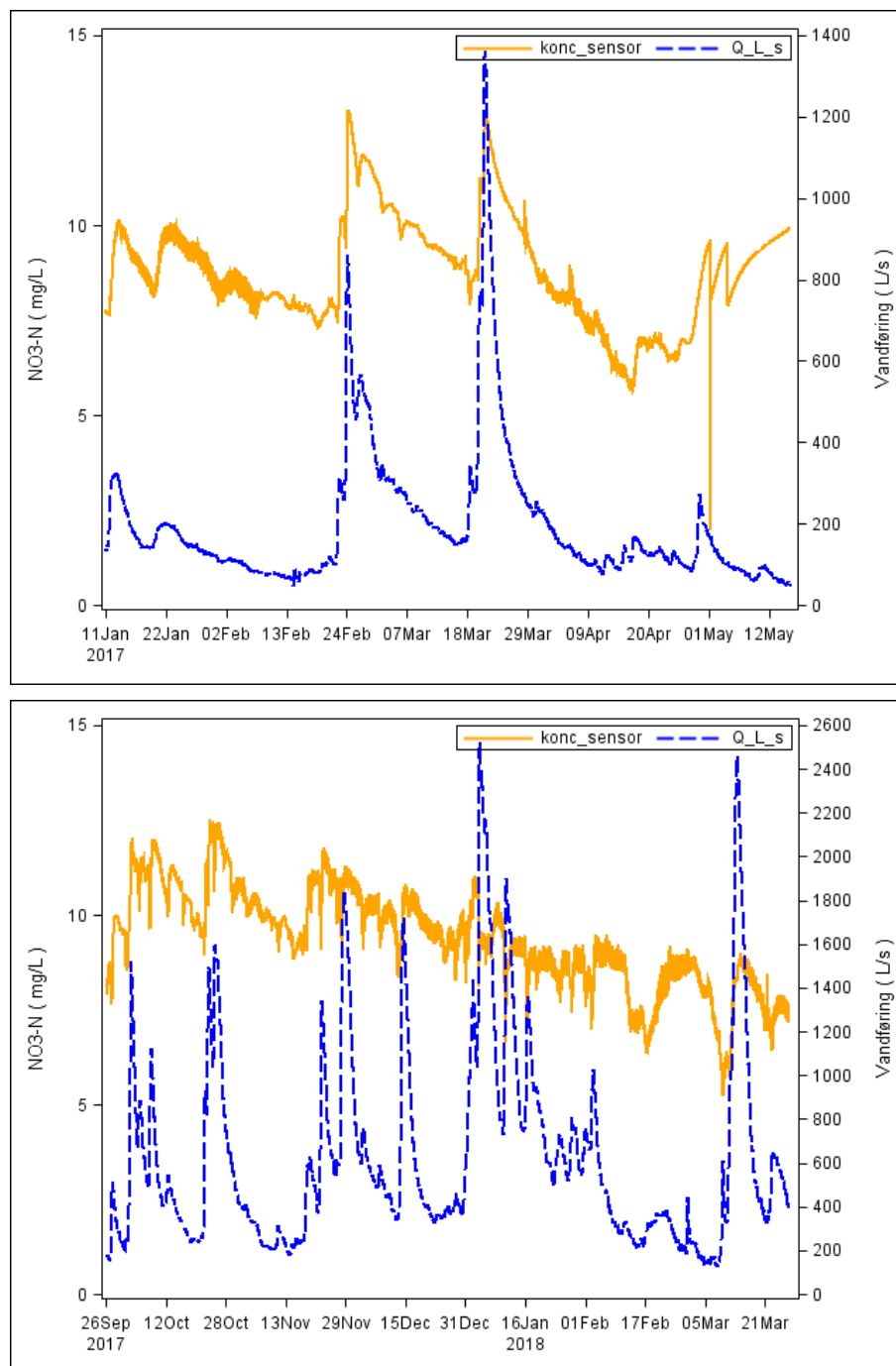
## 2.2 Måling med sensor i Saltø Å

### 2.2.1 Målingerne

I Saltø Å er der i forbindelse med et GUDP projekt (Hvid, 2018) målt med sensor i to perioder i løbet af 2017 og 2018 (figur 18 og tabel 9) (van't Veen et al., 2018). I samme periode blev der udtaget både punktprøver og døgnpuljede vandprøver (3 timers udtag af delvandprøver) med en ISCO-prøvetager ved den samme station. Vandprøverne blev analyseret for nitrat-N i laboratoriet ved AU (van't Veen et al., 2018). Sensoren er ikke renset i de to perioder, den var opsat i Saltø Å. I Saltø Å er der høje koncentrationer af nitrat-N i vandløbet og forholdsvis store ændringer i nitratkoncentrationen ved stigninger i vandføring specielt i den første delperiode (jan-maj 2017) (figur 18).



**Figur 18.** Målinger af nitratkoncentration med sensor og vandføring i to delperioder i 2017 (januar-maj) og 2017-18 (september-marts) i Saltø Å.



**Tabel 9.** Oversigt over målemetoder og frekvensen af hver metode i Saltø Å oplandet. I perioderne hvor sensoren var opsat i Saltø Å, blev den tilset hver 14. dag men uden rensning i felten. Den er kun rensset i laboratoriet mellem de to perioder.

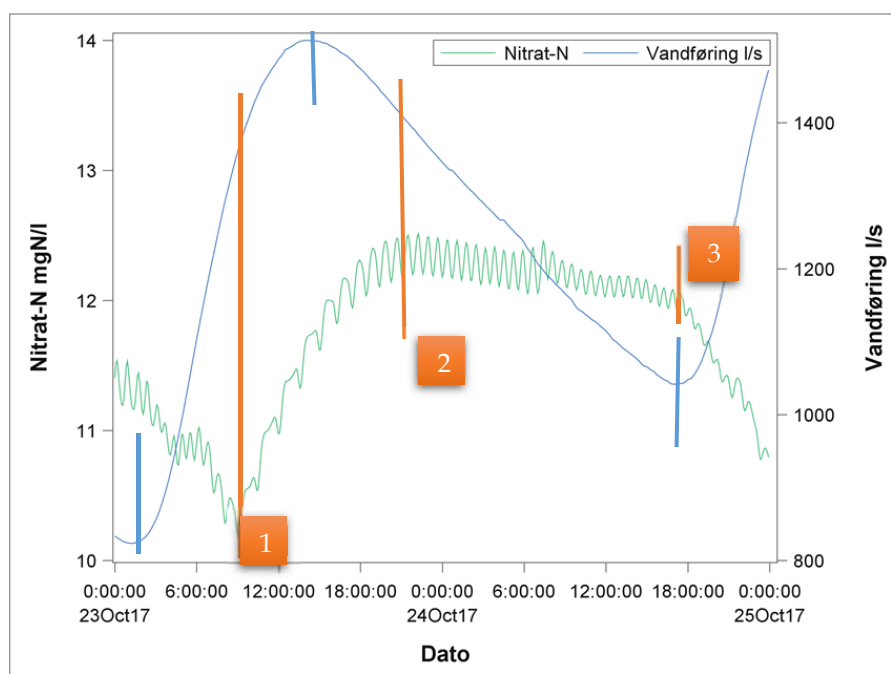
Dataoversigt	Periode	Målefrekvens
Sensordata 1. periode	11.01.2017-25.04-2017	5. min
Sensordata 2. periode	26.09.2017-27.03-2018	5. min
ISCO døgnpuljede punktprøver	November 2014 til marts 2018	Daglig puljet prøve af punktprøve hver 3. time
Punktprøver	November 2014 til marts 2018	14. dag
Vandføring	November 2014 til marts 2018	10. min

Et udvalgt forløb af nitratkoncentrationen målt gennem et døgn med Nitratax Plus sensoren under en nedbørshændelse i Saltø Å, fremgår af figur 19. Umiddelbart sker der ved stigende vandføring i vandløbet en fortyndning af nitratkoncentrationen (episode 1 i figur 19)), som kan skyldes en hurtig tilførsel af

vand fra befæstede arealer, overfladisk afstrømning fra marker og/eller måske nitratfattigt grundvand tæt på vandløbet, som trykkes ud (figur 19). Derudover ses det, at nitratkoncentrationen stiger med den stigende vandføring, dog med en forsinkelse på ca. 7 timer mellem toppen i vandføring og nitratkoncentration (episode 2 i figur 19). Denne forsinkede respons i nitratkoncentration, fortæller os om rodzonevandets gennemsnitlige opholdstid fra mark til vandløbsstationen inden for hele oplandet. Når vandføringen igen falder i vandløbet, falder også nitratkoncentrationen med en forsinkelse på ca. 7 timer (episode 3 i figur 19).

Derudover fremgår det af figur 19, at nitratkoncentrationen viser korttidsudsving inden for en time med op til 0,5 mg N/l. Dette kan skyldes, at der 200 m opstrøms for målestationen findes en pumpestation, som pumper vand ud i vandløbet fra et større lavbundsområde, hvilket tydeligt påvirker den målte nitratkoncentration i vandløbet (i dette tilfælde falder nitratkoncentrationen når udpumpningen af vand starter). Anvendelse af en nitratsensor giver altså bedre muligheder for at tolke på sammenhængen mellem oplandet og vandløbet, hvad angår kvælstofdynamikken end punktprøver og puljede vandprøver.

**Figur 19.** Målinger af nitratkoncentrationen med Nitratax sensor og vandføringen i Saltø Å igennem to døgn i oktober 2017 med nedbør og deraf stigende vandføring.

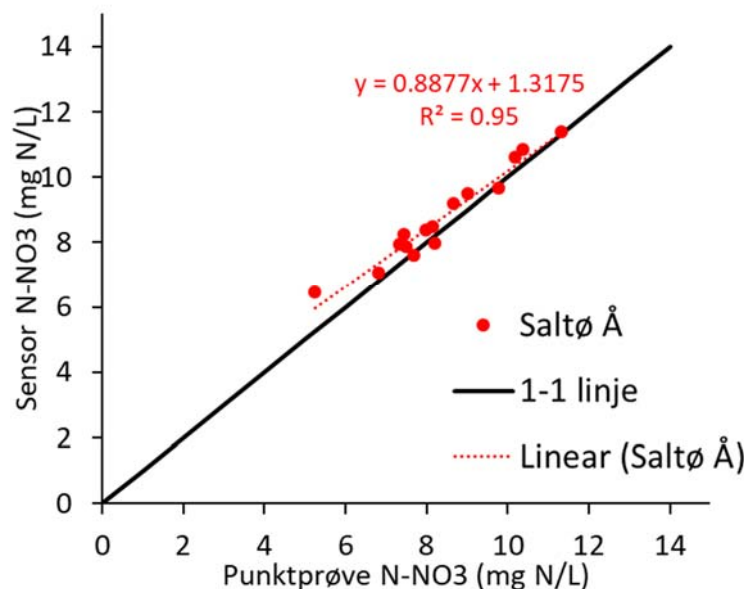


### 2.2.2 Validering af sensormålingerne i Saltø Å

I Saltø Å kan der konstateres en tilstrækkelig god sammenhæng mellem vandprøver udtaget som punktprøver og øjeblikks sensormålinger fra samme tidspunkt, til at nitratsensoren kan benyttes til måling af nitratkoncentrationen i vandløbet ( $R^2 = 0,95$ ) (figur 20). Sensoren måler generelt lidt højere nitratkoncentrationer end koncentrationen målt i punktprøver, med en stigende afvigelse ved fald i nitratkoncentrationen (figur 20). Det kan måske skyldes en interferens i sensormålingen med andre stoffer som organisk stof, der forventeligt vil påvirke sensormålingen mere ved de lave koncentrationer af nitrat. En anden mulighed er, at der forekommer en UV-belysning fra solen, som medregnes i målingen af nitrat-N. Dette er forsøgt minimeret i Saltø Å ved opsætning af skygge på sensoren. En tredje mulighed er muligheden for en nedgang i nitratkoncentrationen ved vandprøvens henstand inden analyse i laboratoriet. Dette

burde dog som konsekvens give en ensartet afvigelse og ikke en afvigelse, som relaterer sig til koncentrationsniveauet af nitrat i vandprøven.

**Figur 20.** Valideringsplot af nitrat-N koncentrationen bestemt med udtag af punktprøver og målingen af nitrat-N med Nitratax-sensor på samme tidspunkt i Saltø Å.

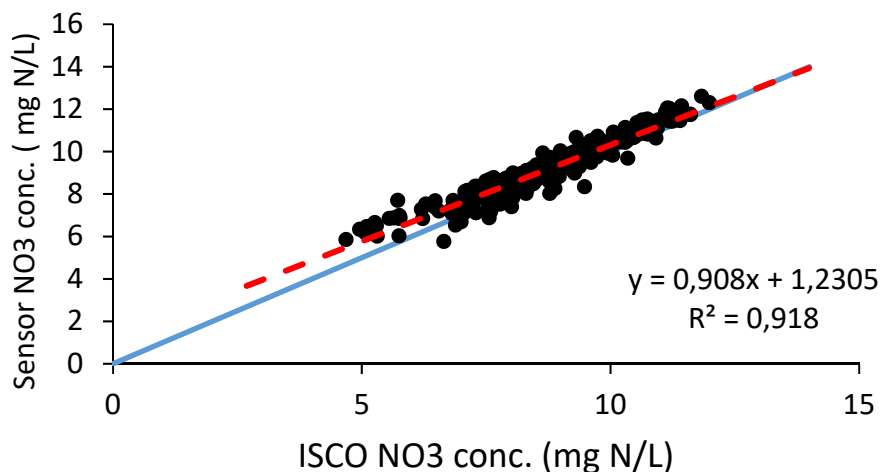


### 2.2.3 Sammenligning af transportberegning på sensordata og punktprøver i Saltø Å

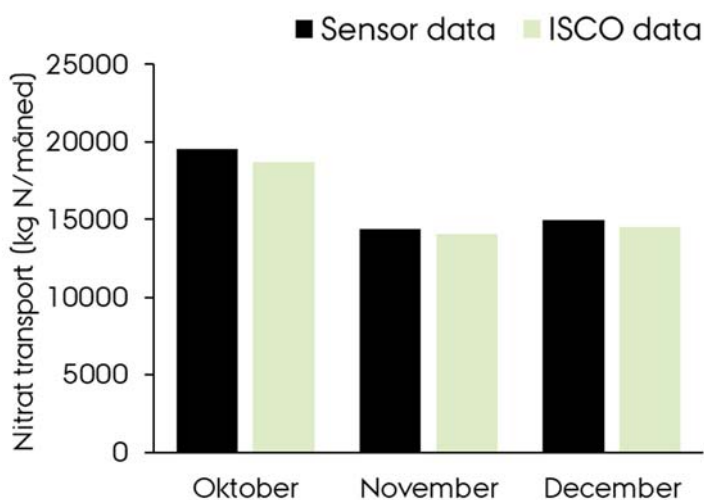
Der er etableret en sammenhæng mellem de døgnpuljede koncentrationer af nitrat-N og de gennemsnitlige døgnkoncentrationer af nitrat-N fra sensormålinger i Saltø Å (figur 21). Der kan igen etableres en god sammenhæng mellem de to målemetoder af nitratkoncentrationen med en  $R^2$  på 0,92 (figur 21). Der måles igen en generelt højere nitratkoncentration med sensor end i den døgnpuljede vandprøve udtaget med ISCO-prøvetager. De mulige forklaringer er de samme som beskrevet ovenfor under sammenligningen med punktprøver (se afsnit 2.1.5), dog henstår de døgnpuljede vandprøver på køl i op til 3-4 uger inden analyse i laboratoriet. Derfor er den mest sandsynlige forklaring på afvigelsen stadigvæk en interferens i sensoren med andre stoffer i vandet (f.eks. opløst organisk stof).

Der er foretaget en sammenligning mellem den månedlig transport beregnet med kalibrerede koncentrationer af nitrat-N målt med sensor og døgnpuljede vandprøver laboratorie analyserede  $\text{NO}_3$  koncentrationer udtaget med automatisk prøvetager (figur 22). Uden forudgående kalibrering af sensoren, dvs. anvendelse af de rå observationer, gav sensormålingerne en 2,4-4,5% større månedstransport af nitrat i de tre måneder med sensor data.

**Figur 21.** Valideringsplot af nitrat-N koncentrationen målt i døgnpuljede vandprøver udtaget hver 3. time med ISCO-prøvetager og døgnmidlede koncentrationer af nitrat-N bestemt med Nitratax-sensor målt hvert 5. minut.



**Figur 22.** Sammenligning af månedlig transport af nitrat-N beregnet henholdsvis med Nitratax sensor og ud fra døgnpuljede vandprøver udtaget med automatisk prøvetager (ISCO) i Saltø A.



## 2.3 Måling med sensor i Jegstrup Bæk

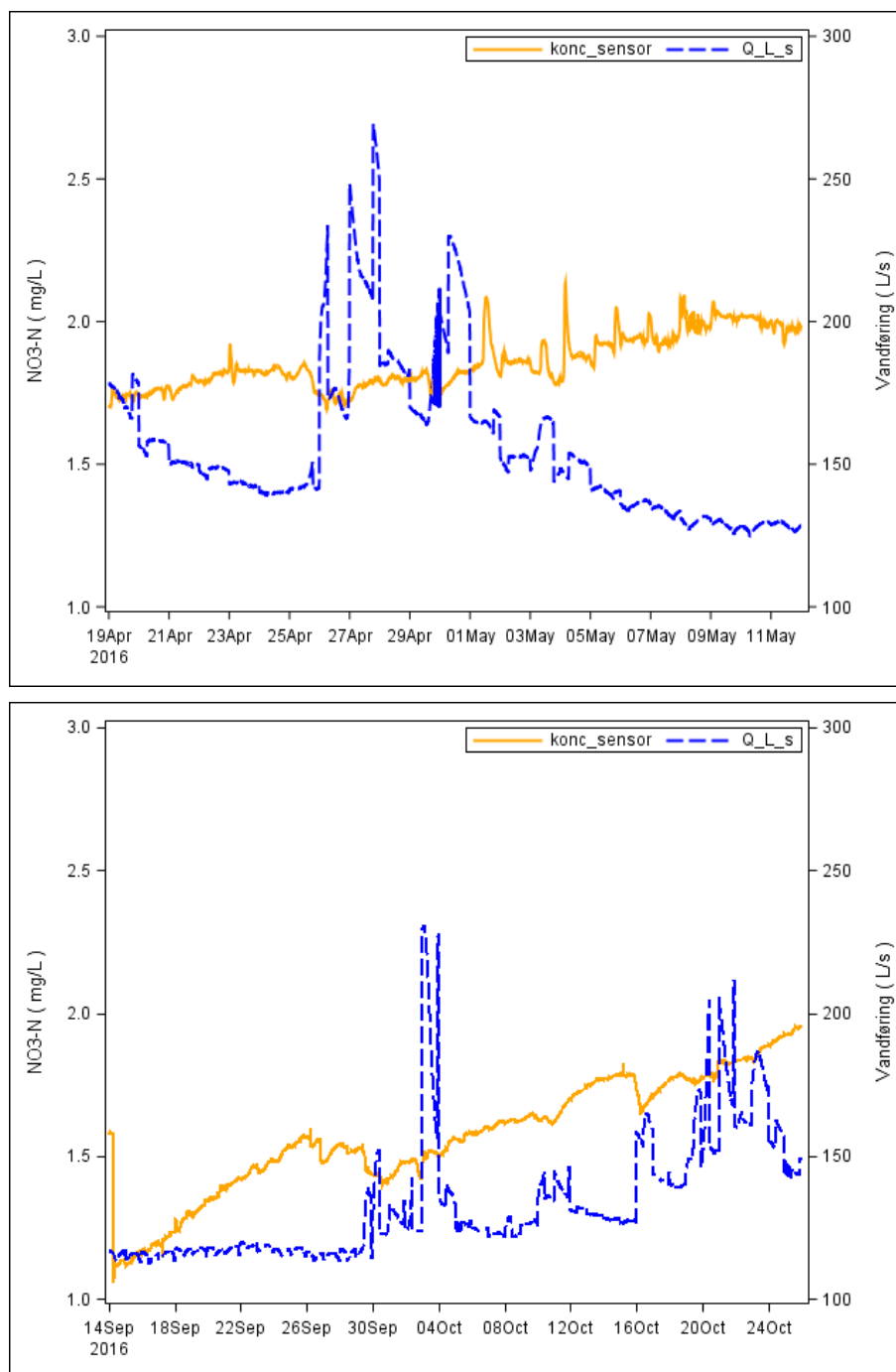
### 2.3.1 Målingerne

I Jegstrup Bæk blev Nitratax sensoren opsat første gang i forbindelse med et GUDP projekt (Hvid, 2018). Målingerne blev foretaget i to korte delperioder af 2016 (april-maj og september-oktober) (figur 23 og tabel 10) (van't Veen et al., 2018). I samme periode blev der udtaget både punktprøver og døgnpuljede vandprøver (3 timers udtag af delvandprøver) med en ISCO-prøvetager ved den samme station, som for begges vedkommende blev analyseret for nitrat-N i laboratoriet ved AU (van't Veen et al., 2018). I Jegstrup Bæk er koncentrationen af nitrat-N generelt meget lav og med meget små udsving i måleperioderne (figur 23).

**Tabel 10.** Oversigt over målemetoder og frekvensen af hver metode i Jegstrup Bæk oplandet. I de to mindre perioder, hvor sensoren var opsat i Jegstrup Bæk, blev den tilset hver 14. dag uden rensning i feltet. Den er kun rensset i laboratoriet mellem de to perioder.

Dataoversigt	Periode	Målefrekvens
Sensordata 1. periode	19.04.2016-11.05-2016	5. min
Sensordata 2. periode	14.09.2016-25.10-2016	5. min
ISCO døgnpuljede prøver	November 2014 til oktober 2016	Daglig puljet prøve af punktprøve hver 3. time
Punktprøver	November 2014 til oktober 2016	14. dag
Vandføring	November 2014 til oktober 2016	10. min

**Figur 23.** Målinger af nitrat-N koncentrationen med Nitratax sensor og vandføringen i Jegstrup Bæk ved Viborg i to delperioder af 2016.

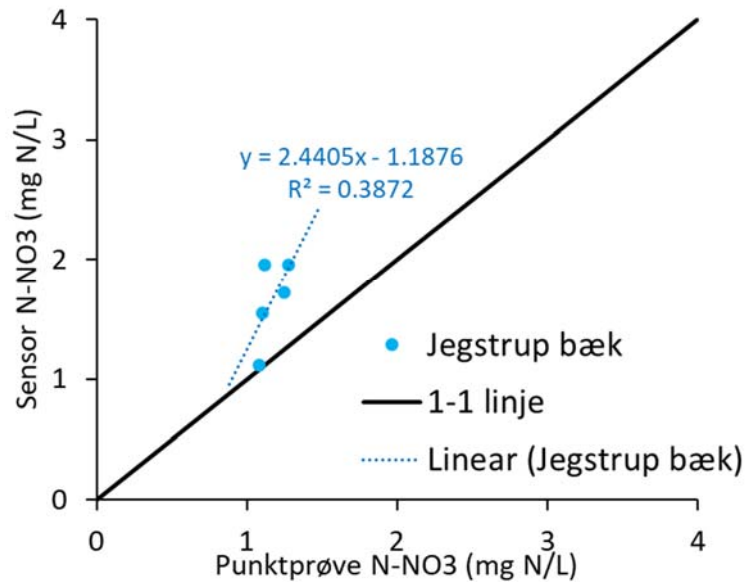


### 2.3.2 Validering af sensormålingerne i Jegstrup Bæk

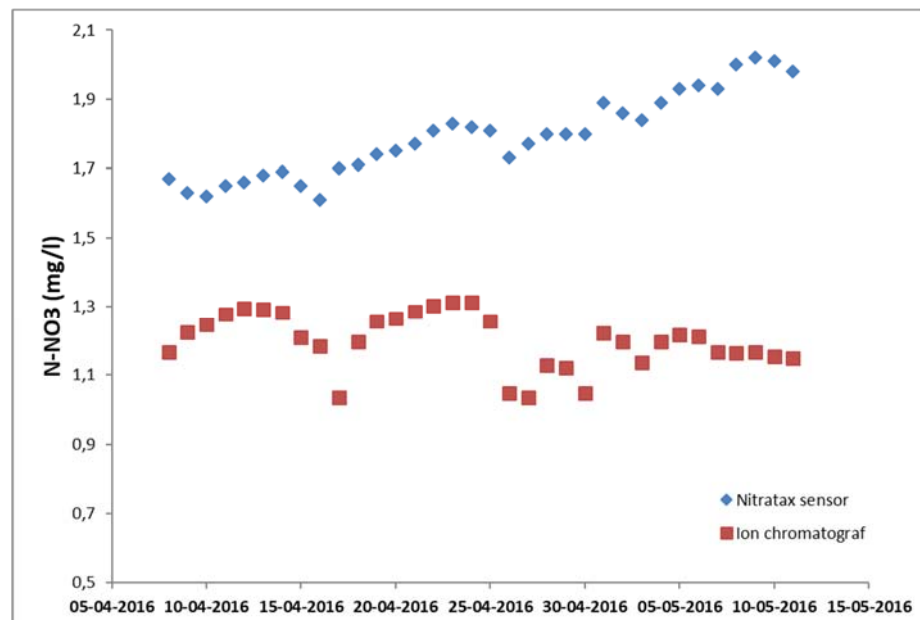
Sammenhængen mellem sensormålinger og punktprøver analyseret for nitrat-N fra Jegstrup Bæk viser en meget dårligere forklaringsgrad ( $R^2 = 0,39$ ), end i både Horndrup Bæk og Saltø Å (figur 24). Det kan formentlig forklares ved, at der udfældes okker på sensoren på grund af en relativ høj koncentration af jern i vandløbsvandet i Jegstrup Bæk ( $>1$  mg total jern/l). Det kan danne okkerbelægninger på sensorens målehoved. Der blev også konstateret en stigende afgivelse mellem sensormåling af nitrat-N og de døgnpuljede vandprøvers indhold af nitrat-N med tiden (figur 25). Nitratax sensor er opgivet med en usikkerhed på  $\pm 0,5$  mg N/l og/eller 3% af måleværdien. Derfor er målinger ved lave koncentrationer af nitrat-N i vandløb behæftet med en større usikkerhed end ved høje koncentrationer. Dog er målinger i Horndrup

Bæk foretaget ved tilsvarende lave nitrat-N koncentrationer og med en rimelig stor sikkerhed (se figur 14). Det skal nævnes at sensoren i Jegstrup Bæk i de to måleperioder ikke blev rensset. Det kan forventes, at der ved opsætning af sensorer i vandløb præget af okker, vil være brug for en hyppig rensning af sensoren og ikke kun rensning fra den automatiske mekaniske visker. Hyppigheden af rensningen må forventes at afhænge af forholdene i det pågældende vandløb.

**Figur 24.** Sammenhæng mellem nitrat-N koncentrationer målt i punktprøver og med Nitratax sensor i Jegstrup bæk.



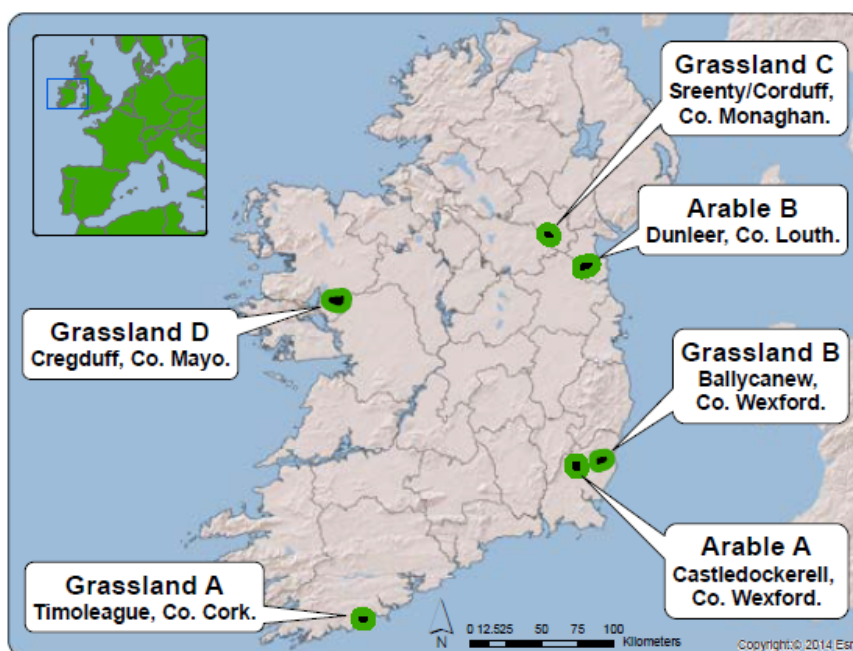
**Figur 25.** Målinger af gennemsnitlig daglig nitrat-N i Jegstrup Bæk med Nitratax sensor og døgnpuljede vandprøver udtaget med ISCO-prøvetager i perioden 5. april til 15. maj 2016.



### 3 Erfaringer fra anvendelse af sensorer i overvågningen i Irland

Viden og erfaringer i dette afsnit stammer fra et besøg i Irland i september 2019. De indsamlede resultater er i en uddybet form gengivet på engelsk i bilag 1. Irland har i deres landbrugsoplandsprogram, som blev etableret i 2008, arbejdet med at benytte sensorer i monitoringen af vandløb og oplande siden 2009 (figur 26). De har installeret sensorer i vandløb i seks forskellige oplande, som repræsenterer forskellige arealanvendelser og jordtyper. Alle oplande er dog påvirket af landbrug. De seks oplande er fordelt ud over hele Irland. Se <https://www.teagasc.ie/environment/water-quality/agricultural-catchments/>) for yderligere beskrivelse af programmet. Se desuden bilag 1 for en mere detaljeret beskrivelse af erfaringerne med sensormålinger i vandløb fra Irland.

**Figur 26.** De seks oplande der indgår i det irske landbrugs oplandsprogram. Figur fra (Jordan and Shortle 2017).



Der er installeret sensormålestationer i hovedvandløbet i hvert af de seks oplande. Følgende sensorer, alle instrumenter produceret af HACH, er installeret:

- Dr. Lange Phosphax og Sigmatax måler henholdsvis total fosfor og total uorganisk fosfor (dvs. ingen filtrering) (hver 10. min)
- Nitratax måler nitrat-N (NO<sub>3</sub>-N) (hver 10. min)
- Solitax måler turbiditet (proxy for suspenderet stof) (hver 10. min)
- UVAS TOC sensor måler total organisk kulstof + temperatur ©. UVAS TOC sensor er først blevet installeret i 2018.
- Vandføring – Vandstand og vandføring (fast Q/H relation) hver 10. min dvs. synkront med sensormålingerne.

I Irland er argumenter for at anvende samme leverandør af sensorer, at dataopsamlingsenheder i felten kan serviceres fra samme firma. Desuden er indkøb lettere at foretage og prismæssigt kan der være fordele ved at samle leverancer fra ét firma.



### Etablering af sensorstationer:

Ved hver station er der bygget et målehus, som fungerer som et mindre feltlaboratorie (figur 27). Sensorerne er installeret i en tank inde i målehuset (figur 27 og 28). Der sikres en konstant vandgennemstrømning i tanken med vand der pumpes ind fra vandløbet. Der er to udløb fra vandtanken for at forhindre en potentiel oversvømmelse, hvis det ene udløb blokeres, f.eks. ved en stor afstrømning i vandløbet. Sensorerne og pumperne skal bruge strøm, så det er vigtigt, at der kan installeres en sikker strømforsyning på stedet. Ved at installere sensorerne inde i målehuset, og ikke direkte i selve vandløbet, forstyrres systemet mindst muligt under store afstrømningsbegivenheder, direkte sollys som kan påvirke sensorresultater, algevækst på sensorer, mv. undgås i højere grad end ved montering direkte i vandløbet. Det sværeste ved at oprette sensorstationerne i Irland, var at finde de rigtige lokaliteter samt at etablere pumpesystemet. Prisen for udstyr og etableringen af stationen det første år i Irland var omkring 50.000-60.000 Euro pr. sensor målestation



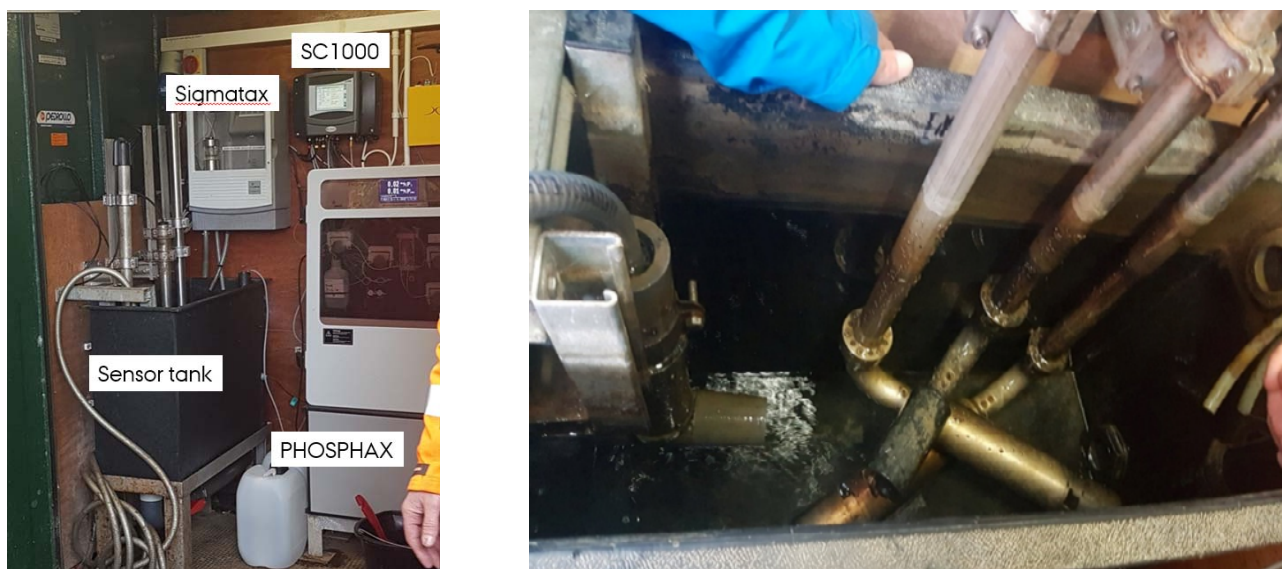
Figur 27. Målehuset samt opsætningen af pumpesystem set udefra.

### Pasning af sensorstationer og dataflow

I det irske oplandsovervågningsprogram er der en tekniker lokaliseret/bosat tæt på stationen til fuldtids at vedligeholde to sensorstationer, samt have kontakt til lodsejerne i de to oplande. Derudover er der ansat en overordnet cheftekniker, som står for den tværgående koordinering at alle seks stationer, samt forestår kalibrering af sensorerne hver 3. måned. Desuden står chefteknikeren for udskiftning af de kemiske standarder (hver 3. uge) og eventuel udskiftning af sensorudstyr. Dertil kommer, at der er ansat to IT-akademiker, som står for al dataindlæsning, kvalitetssikring og validering i den anvendte database i det irske program. Derudover er der til overvågningsprogrammet tilknyttet et antal forskere, som forestår dataanalyser, samt rapportering hver 4. år. Desuden udarbejder de internationale publikationer om resultaterne fra oplandsovervågningen (se afsnit x.x).

I den irske sensordatabase bliver data kalibreret og valideret mod normale laboratorieanalyser. Sensorerne er alle koblet til et online system, som transmitterer data til databasen. Data der indlæses i databasen, er manuelt downloadede fra sensorerne, da erfaringerne viser, at især fosfordata der automa-

tisk transmitteres autojusteres løbende i et datarange (grundet strømbesparelse), hvorved de transmitterede data er forskellige fra de data, der manuelt downloades fra stationen.



Figur 28. Oversigt over målehuset indefra med installation af se forskellige sensorer i sensor tanken.

#### **Erfaringer fra 10 års intensive sensormålinger i Irland**

Erfaringerne fra Irland viser, at de intensive datasæt fra de seks oplande er unikke i verden og har givet forskerne i Irland en markant bedre forståelse af, hvordan oplandet reagerer på vejrforhold og dyrkning. Det drejer sig både om kilderne til næringsstoffer, måneds- og årstransporter, strømningsveje, udledninger fra punktkilder, samt et godt datamateriale til at få indblik i udviklinger i næringsstof koncentrationer i vandløbene. Den indsamlede viden kan relateres til den irske implementering af Nitratdirektivet.

Data er blandt andet brugt til at udvikle bedre landbrugsmanagement, undersøgelser af forskellige transportvejes betydningen i de forskellige oplande, viden om udledninger fra septiktanke i forskellige sæsoner, viden om udledninger under intensive regnhændelser, evaluering af virkemidler på oplandsniveau, samt viden om næringsstofudledninger i de forskellige sæsoner, hvilket kan bruges ift. analyser af klimaforandringer (Jordan and Shortle 2017, Ryan et al. 2019). De seks stationer fungerer desuden godt i undervisning og til opbygning af engagement hos landmænd og andre interessenter. Dette skyldes blandt andet, at data kan vises i real-tid og der kan præsenteres lange tidsserier fra stationerne, som eksempelvis kan linkes til store regnvejrsgivenheder eller forskellige perioder i landmandens kalender (Jordan and Shortle 2017, Ryan et al. 2019).

## 4 Review af litteratur om sensorer – irske erfaringer

Nærværende afsnit er en gennemgang af internationale peer-review artikler vedrørende brugen af sensorer til måling af nitrat og fosfor i vandløb. Artiklerne er opdelt i fire overordnede temaer med tilhørende underinddeling i emner. Derudover er formålet og hovedkonklusionerne fra hver artikel opsummeret i tabel 11. De anvendte artikler inden for de fire emner fremgår af nedenstående referenceliste:

Jordan, P., Arnscheidt, J., McGrogan, H. & McCormick, S., 2005. High resolution phosphorus transfers at the catchment scale: the hidden importance of non-storm transfers. *Hydrology and Earth System Sciences*. 9, 6, p. 685-691.

Jordan, P., Arnscheidt, J., McGrogan, H. & McCormick, S., 2007. Characterising phosphorus transfers in rural catchments using a continuous bank-side analyser. *Hydrology and Earth System Sciences*. 11, 1, p. 372-381.

Arnscheidt, J., Jordan, P., Li, S., McCormick, S., McFaul, R., McGrogan, H. J., Neal, M. & Sims, J. T., 2007. Defining the sources of low-flow phosphorus transfers in complex catchment s*Science of the Total Environment*. 382, 1, p. 1-13.

Macintosh, K., Jordan, P., Cassidy, R., Arnscheidt, J. & Ward, C., 2011. Low flow water quality in rivers; septic tank systems and high-resolution phosphorus signals. *Science of the Total Environment*. 412, p. 58-65.

Campbell, J. M., Jordan, P. & Arnscheidt, J., 26 Jan 2015, Using high-resolution phosphorus data to investigate mitigation measures in headwater river catchments. *Hydrology and Earth System Sciences*. 19, 1, p. 453---464.

Cassidy, R. & Jordan, P., Jul 2011. Limitations of instantaneous water quality sampling in surface---water catchments: Comparison with near continuous phosphorus time series data. *Science of the Total Environment*. 405, 1-2, p. 182-193.

Jordan, P. & Cassidy, R., 2011. Technical Note: Assessing a 24/7 solution for monitoring water quality loads in small river catchments. *Hydrology and Earth System Sciences*. 15, 10, p. 3093---3100.

Cassidy, R., Jordan, P., Bechmann, M., Kronvang, B., Kyllmar, K. & Shore, M., 2018. Assessments of Composite and Discrete Sampling Approaches for Water Quality Monitoring. *Water Resources Management*, 32, p. 3103-3118.

Crockford, L., O'Riordain, S., Taylor, D., Melland, A. R., Shortle, G. & Jordan, P., 2017. The application of high temporal resolution data in river catchment modelling and management strategies. *Environmental Monitoring and Assessment*. 189, 9, p. 2-20.

Jordan, P., Cassidy, R., Macintosh, K. & Arnscheidt, J., 2013. Field and Laboratory Tests of Flow---Proportional Passive Samplers for Determining Average Phosphorus and Nitrogen Concentration in Rivers. *Environmental Science & Technology*. 47, 5, p. 2331---2338.

Minaudo, C., Dupas, R., Gascuel-Oudou, C., Fovet, O., Mellander, P.-E., Jordan, P., Shore, M. & Moatar, F., 2017. Nonlinear empirical modeling to estimate phosphorus exports using continuous records of turbidity and discharge. *Water Resources Research*. 53, 9, p. 7590--7606.

Wall, D., Jordan, P., Melland, A. R., Mellander, P. -E., Buckley, C., Reaney, S. M. & Shortle, G., 2011. Using the nutrient transfer continuum concept to evaluate the European Union Nitrates Directive National Action Programme. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & POLICY*. 14, 6, p. 664--674.

Jordan, P., Melland, A. R., Mellander, P.-E., Shortle, G. & Wall, D., 2012. The seasonality of phosphorus transfers from land to water: Implications for trophic impacts and policy evaluation. *Science of the Total Environment*, 434, p. 101-109.

Melland, A. R., Mellander, P.-E., Murphy, P. N. C., Wall, D. P., Mehan, S., Shine, O., Shortle, G. & Jordan, P., 2012. Stream water quality in intensive cereal cropping catchments with regulated nutrient management. *Environmental Science and Policy*. 24, p. 58-70.

Mellander, P-E., Melland, A. R., Jordan, P., Wall, D. P., Murphy, P. N. C. & Shortle, G., 2012. Quantifying nutrient transfer pathways in agricultural catchments using high temporal resolution data. *Environmental Science and Policy*. 24, p. 44-57.

Mellander, P-E., Jordan, P., Wall, D. P., Melland, A. R., Meehan, R., Kelly, C. & Shortle, G., 2012. Delivery and impact bypass in a karst aquifer with high phosphorus source and pathway potential. *Water Research*. 46, 7, p. 2225-2236.

Mellander, P-E., Jordan, P., Melland, A. R., Murphy, P. N. C., Wall, D. P., Mehan, S., Meehan, R., Kelly, C., Shine, O. & Shortle, G., 2013. Quantification of Phosphorus Transport from a Karstic Agricultural Watershed to Emerging Spring Water. *Environmental Science & Technology*. 47, p. 6111-6119.

Mellander, P-E., Jordan, P., Shore, M., McDonald, N. T., Wall, D. P., Shortle, G. & Daly, K., 25 Sep 2015, Identifying contrasting influences and surface water signals for specific groundwater phosphorus vulnerability. *Science of the Total Environment*, 541, p. 292 - 302.

Mellander, P-E., Jordan, P., Shore, M., Melland, A. R. & Shortle, G., 2015. Flow paths and phosphorus transfer pathways in two agricultural streams with contrasting flow controls. *Hydrological Processes*. 29, p. 3504--3518.

Shore, M., Jordan, P., Melland, A. R., Mellander, P-E., McDonald, N. & Shortle, G., 2016. Incidental nutrient transfers: Assessing critical times in agricultural catchments using high-resolution data. *Science of the Total Environment*, 553, p. 404-415.

Thomas, I. A., Mellander, P.-E., Murphy, P. N. C., Fenton, O., Shine, O., Djodjic, F., Dunlop, P. & Jordan, P., 2016. A sub-field scale critical source area index for legacy phosphorus management using high resolution data. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 233, p. 238-252.

Shore, M., Murphy, S., Mellander, P-E., Shortle, G., Melland, A. R., Crockford, L., O'Flaherty, V., Williams, L., Morgan, G. & Jordan, P., 2017. Influence of stormflow and baseflow phosphorus pressures on stream ecology in agricultural catchments. *Science of the Total Environment*, 590/1, p. 469-483.

Mellander, P-E., Jordan, P., Bechmann, B., Fovet, O., Shore, M., McDonald, N. T. & Gascuel-Oudoux, C., 2018. Integrated climate-chemical indicators of diffuse pollution from land to water. *Scientific Reports*. 8, p. 1-10.

**Tabel 11.** Oversigt over formål og hovedkonklusioner fra de internationale artikler som er publiceret på baggrund af sensordata fra det irske landbrugs oplands overvågningsprogram

Emne	Artikel titel og forfatter	Formål	Hovedkonklusion
<b>TEMA 1</b>			
ARTIKLER UDKOMMET I FORBINDELSE MED Det IRSKE BLACKWATER-TRACE-PROJEKT OG BRUG AF P-ANALYSERE TIL INDSAMLING AF HØJ-FREKVENS DATA - ANVENDT BRUG			
Akut og kronisk fosfor tab, høj frekvens overvågning	A: High-resolution phosphorus transfers at the catchment scale: The hidden importance of non-storm transfers, 2005 P. Jordan, J. Arnscheidt, H. McGrogan and S. Mc.Cormick	- Høj frekvens overvågning af total fosfor (TP). - Undersøge udledningen af TP i forskellige faser fx inden stormhændelser. - At opnå en indsigt i oplandsprocesser som er bestemmende for mønstre som der, ved ofte benyttede lavere prøvetagningsfrekvens normalt tilskrives prøveudtagnings usikkerhed? og analytisk "støj".	- Store P-tabs episoder som resultat af afstrømnings begivenheder hvor koncentration og tab toppede på de stigende dele på afstrømnings hydrograferne. - Overvågning i finere tidslig skala kan give ny viden om oplandsprocesser/kilder.
Total fosfor, fosfortab, kontinuerlig overvågning, måling af effektiviteten af virkemidler	B: Characterizing phosphorus transfers in rural catchments using a continuous bank-side analyser 2007  P. Jordan, J. Arnscheidt, H. McGrogan & S. Mc.Cormick	- Høj frekvens måling af total fosfor (TP) og vandføring.	- Tre TP-tabs 'begivenhedstyper' forekommer i det undersøgte opland: (1) Lave TP tab i perioder med stabil vandføring; (2) TP tab i perioder med stigende vandføring; (3) Høje TP tab i perioder med stabil vandføring. - Håndtering af P-tab på oplandsskala kræver en robust overvågningsteknologi for at kunne skelne mellem flere kilder og forskellige hændelser ift. stigende/faldende vandføring. - Højfrekvente sensorer er sandsynligvis den mest nøjagtige måde at måle effektiviteten af virkemidler, der er designet til at reducere effekterne af forurening fra både diffuse kilder og punktkilder i komplekse oplande.

Fosfortab, høj frekvens overvågning, oplande, indenlandsk septiktank forurening	<p>C: Defining the sources of low-flow phosphorus transfers in complex catchments 2007</p> <p>J. Arnscheidt, P. Jordan, S. Li, S. McCormick, R. McFaul, H.J. McGrogan, M. Neal, J.T. Sims</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Potentialet for forurening fra septiktanksystemer i perioder med lav vandføring blev undersøgt i 3 små oplande (3 til 5 km<sup>2</sup>) ved hjælp af en række integrerede metoder</li> <li>- Bestemmelse af sterol forholdet i sedimenter i vandløbet, måling af tilstedeværelsen af proteiner, E. coli- og enterococci-bakterielle signaturer og grundstoffet bor som tracer for spildevandsudledninger</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Antallet af septictanke i spredt bebyggelse, samt antallet af dårligt vedligeholdte septiktanke korrelerede til hyppigheden af høje TP koncentrationer i vandløb i oplandene. Relationen var mindre tydelig i del-oplandene, end for hele oplandet.</li> </ul>
Fosfortab, høj frekvens overvågning, indenlandsk septiktank forurening	<p>D: Low flow water quality in rivers; septic tank systems and high-resolution phosphorus signals 2011</p> <p>Macintosh KA, Jordan P, Cassidy R, Arnscheidt J, Ward C.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Et antal identificerede septiktanke med høj påvirkning blev erstattet med moderne rensemetoder i tre oplande i en overvågningsperiode på 4 år for at undersøge om forbedringen af septiktanke kunne måles i vandløb.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Punktkilder i form af fosforudledninger fra spredt bebyggelse kan have en stor indflydelse på koncentrationen af P under perioder med lav vandføring i vandløb.</li> <li>- Udskiftning af septiktank systemer med moderne systemer og poleringsfilter sænkede P-koncentration under lave vandføringer i et vandløb med 0,032 mg TP/L (0,018 mg TRP/L i løbet af de fire år efter udskiftning.</li> </ul>
Fosfortab, høj frekvens overvågning, septiktank forurening, virkemidler	<p>E: Using high-resolution phosphorus data to investigate mitigation measures in headwater river catchments 2015</p> <p>J. M. Campbell, P. Jordan, and J. Arnscheidt</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rapporterer brugen af høj frekvens overvågning af vandkvalitet for at vurdere påvirkningen af ændringer i arealanvendelse management ift. Tab af total fosfor (TP).</li> <li>- Undersøger forureningen af P fra septiktanke i perioder med lav vandføring og virkemidlers indflydelse på forureningen.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Resultaterne viste en inkonsekvent respons på forvaltningen over 5 år.</li> <li>- Stigning i P-koncentrationen i vandløb på trods af udskiftning af ødelagte septiktanksystemer, hvilket muligvis skyldes øget densitet af huse på grund af nybygninger.</li> <li>- Arbejdet indikerer forskellige responser på forvaltningen af oplandene, rådgivningen og styringen, og at kort til mellemlangt sigt ser ud til at være en utilstrækkelig tidshorisont i forhold til at forvente fuld effekt af de gennemførte politikker (her defineret som tilbagevenden til optimal fosforindhold i landbrugsjord og optimal forvaltning af septiktanksystemer.</li> </ul>



## TEMA 2

### ARTIKLER, HVOR HØJ-FREKVENTE P-DATA BRUGES TIL AT FORBEDRE PRØVETAGNINGSMETODER OG MODEL-TESTNING

Høj frekvens overvågning, transportestimer, fosfor, punktprøver vs. høj frekvens overvågning, måleusikkerhed

A- Limitations of instantaneous water quality sampling in surface-water catchments: Comparison with near-continuous phosphorus time-series data  
2011

R. Cassidy, P. Jordan

- I denne artikel anvendes en række prøveudtagningsmetoder og transportberegningsskemaer på fosfordata fra et overfladevands domineret opland med næsten kontinuerlige målinger af fosforkoncentrationen.  
- Systematiske og Monte Carlo-fremgangsmetoder blev anvendt til at simulere stikprøveudtagning ved hjælp af flere strategier og til at beregne en estimeret fosfortransport baseret på etablerede belastningsestimeringsmetoder

- Sammenligning med den faktiske beregnede fosfortransportopgørelse afslørede en signifikant gennemsnitlig undervurdering med op til 60% og med en meget stor variation ved anvendelse af en suite af mulige stikprøvetagningsstrategier i vandløb.  
- Resultaterne indikerer, at kun næsten-kontinuerlig målinger, der afspejler de hurtige tidsmæssige ændringer i de undersøgte vandløbssystemer, er tilstrækkeligt til overvågnings- og evalueringsformål

Kvantificering af P-belastninger, 24/7 løsning til overvågning og beregning af fosfortransport, standard 24-flaske autosamplers.

B: Technical Note: Assessing a 24/7 solution for monitoring water quality loads in small river catchments  
2011

P. Jordan and R. Cassidy

- Denne artikel demonstrerer en løsning baseret på en tidsintegreret tilgang til prøveudtagning med en standard 24-flaske autosampler konfigureret til at tage en prøve hver 7. time over en uge i henhold til et Plynlimon-design.  
- Dette evalueres med en række andre prøveudtagningsstrategier ved hjælp af et to-årigt datasæt med vandføring og fosforkoncentrationer målt flere gange i timen.

- 24/7-løsningen viser sig at være den mest sikre prøvetagningsmetode til beregning af fosfortransport i vandløb. På grund af den høje målehyppighed øger det sandsynligheden for at prøveudtagning under stigende vandføringer i vandløb.

Prøvetagning, oplande, fosfortransport

C: Assessments of Composite and Discrete Sampling Approaches for Water Quality Monitoring  
2018

Rachel Cassidy, Phil Jordan, Marianne Bechmann, Brian Kronvang, Katarina Kyllmar & Mairead Shore

- Den vandføringsvægtede koncentration og diskrete prøveudtagningsstilgange blev vurderet ift. bestemmelse af stoftransporten  
- Evalueringerne blev foretaget på nær kontinuerlig total fosfor- og vandføringsmålinger  
- Data blev indsamlet over 3 år i tre vandløb med forskellige hydrologiske forhold

- Nøjagtigheden af metoderne var afhængig af de anvendte flowkonstanter, der styrer udtagningen af vandprøver flowproportionalt  
- Analysen viser, hvilke metoder der virker bedst til fastsættelse af flowkonstanterne til styring af den flowproportionale prøvetagning

<p>Landbrugsmodellering, fosfor, forurening af vandkvalitet, Højfrekvensdata, konsekvenserne af at bruge lavfrekvensdata til modellering</p>	<p>D: The application of high temporal resolution data in river catchment modelling and management strategies 2017</p> <p>L. Crockford, S. O’Riordain, D. Taylor, A. R. Melland, G. Shortle &amp; P. Jordan</p>	<p>- Denne artikel undersøgte, hvordan datasæt med høje tidsmæssige opløsninger kunne anvendes til at vurdere præcisionen og nøjagtigheden af to fosfor (P) belastningsmodeller (LAM) udviklet på empiriske data med lavere opløsning.</p> <p>- Forudsigelser blev foretaget af punkt og diffuse kilder til P på tværs af ti forskellige prøvetagnings scenarier</p>	<p>- Undersøgelsen demonstrerede de potentielle problemer med at udvikle empiriske modeller såsom belastningsmodeller baseret på lavfrekvente punktprøve data (det opløsningsniveau, der normalt er tilgængeligt).</p> <p>- Når disse modeller anvendes ad hoc og uden for en ekspertmodelleringsramme, der bruger eksisterende datasæt med lavere opløsning, kan fortolkninger af deres resultater potentielt reducere effektiviteten af forvaltningsbeslutninger, der sigter mod at forbedre vandkvaliteten.</p>
<p>Vandførings-proportionale passive prøver, P- og N-koncentrationer i vandløb, laboratorieforsøg</p>	<p>E: Field and Laboratory Tests of Flow-Proportional Passive Samplers for Determining Average Phosphorus and Nitrogen Concentration in Rivers 2013</p> <p>Philip Jordan, Rachel Cassidy, Katrina A. Macintosh, Joerg Arnscheidt</p>	<p>- En kommercielt tilgængelig passiv prøveudtag blev evalueret i et antal vandløb, der afspejlede forskellige responser på nedbør, forskellige betydning af diffuse- og punktkilder og forskellige niveauer af fosfor og kvælstofkoncentrationer.</p>	<p>- Resultaterne fra den passive prøveudtagning var varierende og undervurderede den vandføringsvægtede gennemsnitskoncentration, der blev beregnet fra sensorerne (se tema 1).</p>
<p>Empirisk modellering, P belastning, turbiditet og vandføring som proxy for P</p>	<p>F: Nonlinear empirical modeling to estimate phosphorus exports using continuous records of turbidity and discharge 2017</p> <p>Camille Minaudo, Rémi Dupas, Chantal Gascuel-Odoux, Ophélie Fovet, Per-Erik Mellander, Philip Jordan, Mairead Shore, Florentina Moatar</p>	<p>- Denne artikel testede en empirisk modellering metode, som bygger på kontinuerlige målinger af turbiditet og vandføring foretaget med relativt lave omkostninger som proxy til at estimere fosfor (P) -koncentrationen flere gange i timen til estimering af fosfortransport</p> <p>- Højfrekvente målinger af total P og reaktiv P i fire forskellige europæiske landbrugsoplande med hensyn til P-belastninger, blev brugt til at teste metoden</p>	<p>- De udviklede empiriske modeller viste, at de godt kunne bruges til at estimere en pålidelig P-transport ved anvendelse af kontinuerlige proxy data (turbiditet).</p> <p>- Fra modelestimerne kunne de samlede årlige P belastninger forudsiges med lav usikkerhed, når turbiditet data bruges som en proxyvariabel. Den opløselige reaktive form af P blev imidlertid mindre pålideligt forudsagt, når vandføringsdata blev brugt som en proxy for koncentrationen af opløst fosfat. Der er derfor behov for forbedring af denne metode .</p>

### TEMA 3

#### DISSE ARTIKLER BESKRIVER BRUGEN AF NITRAT SENSORER FRA ET PRAKTISK PERSPEKTIV

Teknisk note om anvendelse af nitratsensorer  
Nitrate-N sensorer, UV / VIS sensorer, overvågning  
med høj frekvent opløsning, turbiditet, grundvands-  
overvågning

A: Technical Note: Field experiences  
using UV/VIS sensors for high-resolu-  
tion monitoring of nitrate in groundwater  
2015

M. Huebsch, F. Grimmeisen, M. Ze-  
mann, O. Fenton, K. G. Richards, P.  
Jordan, A. Sawarieh, P. Blum<sup>1</sup>, and N.  
Goldscheider

- To forskellige sensorer til måling af nitratkon-  
centrationen sammenlignes. Begge er blevet  
anvendt i vandløb til at bestemme koncentra-  
tion af nitrat-N (NO<sub>3</sub>-N) på to forskellige lokali-  
teter.  
- Formålet var at gennemgå hardwareindstillin-  
gerne, bestemme lethed af kalibrering af  
sensorerne, nøjagtigheden, indflydelsen fra an-  
dre stoffer (interferens) og at vurdere positive  
og negative aspekter af de to sensorer samt  
fejlfinding og kompromisser.

- Den valgte bølgelængde til sensorerne havde  
en betydelig indflydelse på følsomheden og  
grænserne for målbar NO<sub>3</sub>-N.  
- Nøjagtigheden af de beregnede NO<sub>3</sub>-N-kon-  
centrationer målt af sensorer kan påvirkes, hvis  
indholdet af andre stoffer såsom suspenderet  
stof (turbiditet), organisk stof, nitrit eller hydro-  
gencarbonat varierer markant, efter at senso-  
rerne er blevet kalibreret til en bestemt vand-  
matrix (vandløb).  
- Den multiple bølgelængde spektrofotometer-  
sensor giver flere muligheder for kalibrering og  
fejldetektering, men kræver mere ekspertise i  
anvendelse, sammenlignet med dobbelte bøl-  
gelængde spektrofotometersensor.

Nitrat-N sensorer, data med høj opløsning, oplands vi-  
denskab, NITRATAX, OPUS, 24-timers kampagnemå-  
ling

B: Report: High resolution monitoring of  
nitrate in agricultural catchments – a  
case study on the Manawatu River,  
New Zealand  
2017  
Lucy Burkitt, Phil Jordan, Ranvir Singh,  
Ahmed Elwan.

- At teste ydeevnen for to kommercielt tilgæn-  
gelige sensorer med høj frekvens data  
(NITRATAX og OPUS) til overvågning af nitrat-  
N-koncentrationer, især i vandmiljøer med lave  
koncentrationer af nitrat-N, i New Zealand.  
- At sammenligne nitrat-N-belastninger, der er  
beregnet ved hjælp af høj frekvens sensordata,  
versus den standardmetode der benyttes base-  
ret på en månedlige prøveudtagning.

- Der var en undervurdering af den årlige trans-  
port af nitrat på 14%, når den måles ved en  
månedlig prøvetagning set i måling med senso-  
rer. - Detaljeret kalibreringstjek og datatilpas-  
ning er påkrævet for begge nitratsensorer, når  
de skal bruges til rutinemæssig vandkvalitets-  
overvågning i vandløb.

#### TEMA 4

DISSE ARTIKLER BESKRIVER ANVENDELSEN AF ANALYSER TIL AT FORSTÅ PROCESSER OG FORRETAGE VURDERINGER AF IRLANDS "AGRICULTURAL CATCHMENTS PROGRAMME"

[www.teagasc.ie/agcatchments](http://www.teagasc.ie/agcatchments)

Oplande, Fosfor, Nitrogen, Nitratdirektivet

A: Using the nutrient transfer continuum concept to evaluate the European Union Nitrates Directive National Action Program  
2011

D. Wall, P. Jordan, A.R. Melland, P.-E. Mellander, C. Buckley, S.M. Reaney, G. Shortle

- Alle politikker kræver et robust evalueringsværktøj, og for den potentielle diffuse udvaskning af næringsstoffer fra land til vand, anvendes næringsstransmissions kontinuumskonceptet her som et eksempel på et værktøj til små oplande (6-30 km<sup>2</sup>).

- At studere transportveje af næringsstoffer giver en forståelse for sammenhængen mellem kilderne og udledningen i oplande. Denne udledning er generelt forbundet med episodiske store udledninger, og disse er ikke nødvendigvis de eneste eller endda primære kilder til den økologiske påvirkning af vandløbene.  
- Definition af passende standarder til identifikation af transportvejene for diffus næringsstoffudledning til vandløb er vigtigt for at sikre, at landbrugs-miljøpolitikker bliver evalueret på et fagligt rigtigt grundlag over en passende tidsperiode.

Fosfor, eutrofiering, oplande, høj frekvens overvågning

B: The seasonality of phosphorus transfers from land to water: Implications for trophic impacts and policy evaluation  
2012

P. Jordan, A.R. Melland, P.-E. Mellander, G. Shortle and D. Wall

- To intensive græs- og markafgrøde oplande (7-12 km<sup>2</sup>) i Irland blev undersøgt for at forbinde høj frekvens målinger af fosforkoncentration og P-transport i vandløb med P-tilgængelighed i marker på en lille skala (<2 ha). Vandløbene blev overvåget på timebasis over et år.

- Data indikerer, at risikoen, som defineres ved P-tilgængelighed i jord og organisk P-belastning, var en mindre vigtig forklarende parameter, end hydrologiske parametre for dynamikken i et opland.  
- Transportfaktorer, herunder jordpermeabilitet, synes vigtigere end kildeparametre som jordens P status.  
- Udledninger fra punktkilder var om sommeren den vigtigste faktor for P koncentration og transport i vandløb, og dermed for den økologiske status i vandløb. Klimaændringer forventes i fremtiden at øge P koncentration i vandløb hele året.

Fosfor, nitrat, oplande, hydrologi, virkemidler, nitrat direktivet	<p>C: Stream water quality in intensive cereal cropping catchments with regulated nutrient management 2012 A.R. Melland, P.-E. Mellander, P.N.C. Murphy, D.P. Wall, S. Mehan, O. Shine, G. Shortle, P. Jordan</p>	<p>- Denne undersøgelse præsenterede den første analyse af effekter for vandkvaliteten i to intensivt dyrkede oplande i Irland med kornafgrøder. - Studiet evaluerede effektiviteter af dræningsniveau i de to oplande på koncentration og tab af kvælstof og fosfor ved hjælp af sensordata målt med høj frekvens.</p>	<p>- De to oplande viste helt forskellige forhold ift. tab af næringsstoffer. Det velafdrænede opland havde et lille årligt tab af fosfor (0.27 kg P/ha), sammenlignet med oplandet med moderat til dårligt drænede jorde (0,72 kg P/ha). Derimod var tabet af total N størst fra det velafdrænede opland (28 kg N/ha) end fra oplandet med moderat til dårligt drænede jorde (17 kg N/ha). - EQS standarder var ikke opfyldt for P-koncentrationen i det dårligt drænede opland. - Både betydning af kritiske kildeområder, hydrologien i oplandene og indsatser mod punktkilder og N-overskud er vigtig for reduktion af N og P i vandløb over tid.</p>
Nitrogen, fosfor, Quick flow, Baseflow, End Member Mixing Analysis (EMMA), Virkemidler	<p>D: Quantifying nutrient transfer pathways in agricultural catchments using high temporal resolution data 2012 Per-Erik Mellandera, Alice R. Mellanda, Phil Jordan, David P. Wall, Paul N.C. Murph, Ger Shortle</p>	<p>- Denne undersøgelse introducerer en ny metode til kvantificering af N- og P-transportveje i landbrugsoplande. - Høj tidsmæssig frekvens data af overfladevand blev koblet til grundvandsdata.</p>	<p>- Grundvand som transportvejefor både N og P skal medtages i forbindelse med for oplandsstrategier. - Foranstaltninger, der målrettes overfladetransportveje, såsom randzoner, kan i nogle oplande med permeable jorde være mindre effektive og indsatser i sådanne oplande vil tage lang tid om at slå igennem med fuld effekt.</p>
Landbrug, Diffus forurening, Næringsstoffer, Grundvand, Conduit flow, eutrofiering	<p>E: Delivery and impact bypass in a karst aquifer with high phosphorus source and pathway potential 2012 Per-Erik Mellander, Phil Jordan, David P. Wall, Alice R. Melland, Robert Meehan, Coran Kelly, Ger Shortle</p>	<p>- Mange irske karst grundvandsmagasiner under landbrugsjord med høj P-status i jord er klassificeret som i dårlig status, fordi de forventes at bidrage til eutrofiering af modtagende recipienter. - Dette studie undersøgte i et opland jordens P-status linket til høj frekvente sensormålinger af P-koncentrationer i vandløb og et kildevæld</p>	<p>- Høj P-status i jord i karst områder gav ikke anledning til høje fosforkoncentrationer i grundvandet i kilder- Der blev dog konstateret stige P-koncentrationer i kilder i perioder med stor nedbør – men ikke i koncentrationer som oversteg grænseværdier for vandløb.</p>

Kast landbrugs opland, fosfor, P belastning, transportveje, P sårbarhedskort	<p>F: Quantification of Phosphorus Transport from a Karstic Agricultural Watershed to Emerging Spring Water 2013</p> <p>Per-Erik Mellander, Philip Jordan, Alice R. Melland, Paul N. C. Murphy, David P. Wall, Sarah Mehan, Robert Meehan, Coran Kelly, Oliver Shine, Ger Shortle</p>	<p>- I denne undersøgelse er der udviklet et koncept til at vurdere fosfor (P) sårbarhed i et opland med karst grundvandsmagasiner (32 km<sup>2</sup>) med et relativt intensivt landbrugslandskab.</p>	<p>- Nye teknikker til høj frekvens sensormålinger af P-belastningen gjorde det muligt at estimere P-tabet fra i grundvandet i kilden i de 2 måleår. P-tabet var primært styret af grundvandsstrømning i små-mellemstore sprækker i karst aflejringer (total P: 52-90%). - En revideret vurdering af grundvandssårbarheden blev brugt til at producere et P-sårbarhedskort, baseret på jord- og hydrogeologiske P-buffermuligheder i grundvandet. Ved hjælp af dette kort og jord-P-data blev definitionen af kritiske kildeområder i karst-landskaber demonstreret.</p>
<p>NITROGEN WORKSHOP SPECIAL ISSUE ARTIKEL</p> <p>Nitrogen, grundvand, nitrat-N belastninger, rumlig-tidsmæssig variation</p>	<p>G: Coupling of surface water and groundwater nitrate-N dynamics in two permeable agricultural catchments 2014</p> <p>P.-E. Mellander, A. R. Melland, P. N. C. Murphy, D. P. Wall, G. Shortle and P. Jordan</p>	<p>- Denne undersøgelse undersøgte koblingen mellem Nitratkoncentrationen i grundvand og overfladevand, samt betydningen af hydrologi og management for dynamikken i løbet af 3 år.</p>	<p>- Nitratkoncentrationen i grundvand var generelt under Nitratdirektivets mål, men kunne episodisk stige til over 11,3 mg N/l efter ompløjning og gensåning af græsmarker.</p> <p>- I begge oplande svarede den 3-årige gennemsnitlige nitrat-N-koncentration i vandløbet til den rumlige-temporal gennemsnitskoncentration i grundvandet. Størrelsen og variationen i tabet af nitrat-N målt i vandløbet var dog mere styret af hydrologien i det enkelte år end af grundvandets indhold af nitrat-N.</p>

Fosfortab, kontinuum i næringsstof udvaskning, vandkvalitet, virkemidler, næringsstof regulering, landbrugs oplande, sammenlignende økonomi

H: Variable response to phosphorus mitigation measures across the nutrient transfer continuum in a dairy grassland catchment

2015

P.N.C. Murphy, P.E. Mellander, A.R. Melland, C. Buckley, M. Shore, G. Shortle, D.P. Wall, M. Treacy, O. Shine, S. Mechan, P. Jordan

- Formålet med dette studie er at måle effekterne af regulering af P-kilder samt regulering på P-udvaskning i et opland med malkekvæg

- En nedsat påvirkning fra P-kilder blev opgjort i oplandet ud fra P-overskud, P-udnyttelsesprocent og lavere anvendelse af kunstgødning P i oplandet. Desuden blev der ikke konstateret væsentlige udbringninger af husdyrgødning i vinterens lukkeperiode for udbringning, og der var et fald i andelen af jorde med meget høj P-status. - Målingerne af P-koncentration og -tab i vandløbet viste dog ikke tegn på større ændringer undtagen i perioder af året med store stigninger i vandføring. Desuden kunne der ikke findes tegn på forbedring af den biologiske kvalitet i vandløbet. Forskellen mellem opførelse af effekter af management ved kilde og i recipient kan derfor være stor og med stor tidsforsinkelser.

Landbrug, Fosformobilisering, Fosforudvaskning, transportveje, vandforurening, eutrofiering

I: Identifying contrasting influences and surface water signals for specific groundwater phosphorus vulnerability

2016

Mellander P.-E. Jordan P. Shore M. McDonald N.T. Wall D.P. Shortle G. Daly K.

- P tilførsel fra grundvand til vandløb blev undersøgt i to forskellige typer af landbrugspåvirkede oplande – et med permanent græs og et med afgrøder i rotation.

- På trods af at de to oplande havde samme P-indhold i jordene i oplandet, blev der konstateret en større opløst uorganisk P-mobilisering i oplandet med permanent græs med jernrige jorde og udvaskning til grundvand. I det andet opland med afgrøder i rotation var der mere aluminiumsrige jorde og koncentrationen af total reaktivt P var i vandløbet her kun 1/3 af koncentrationen i oplandet med de jernrige jorde (0,023 mod 0,067 mg TRP/l). - P-koncentrationer i grundvand nær vandløb påvirkede P-koncentrationen i vandløbet. - Grundvandsbidrag af TRP til vandløbet om vinteren udgjorde i de to måleår, 50% og 59% af årets P-transport. - Grundvandets bidrag af P til vandløb bør derfor medtages når regulering af kilder i oplandet skal foretages



Høj frekvens overvågning, fosfor, hydrologiske funktion, quickflow

J: Flow paths and phosphorus transfer pathways in two agricultural streams with contrasting flow controls  
2015  
Per-Erik Mellander, Phil Jordan, Mairead Shore, Alice R. Melland & Ger Shortle

- Dette studie blev udført for at undersøge hydrologiske strømningssveje og P-transportveje fra diffuse kilder i to forskellige oplande i Irland ud fra 4 års intensive målinger af P koncentrationer i vandløb med sensorer

- Et græsdyrket opland med overvejende dårligt drænet jord, og et højere Q10:Q90-forhold (60 mod 24), havde et tre gange højere årligt P tab end et dyrket opland med overvejende veldrænet jord med afgrøder i rotation på trods af at det sidste opland havde jorde med højere P-status og højere afstrømning.  
- P-tabene fra de to oplande kan ikke relateres til arealanvendelse, P-status i jord eller afstrømningen, men i stedet forskelle i nedbør-afstrømningsresponsen i form af episodiske begivenheder med stor vandføring.

Tilfældig, næringsstoffer, gylle, lukket-periode, oplande, vandkvalitet

K: Incidental nutrient transfers: Assessing critical times in agricultural catchments using high-resolution data  
2016  
Mairead Shore, Phil Jordan, Alice R. Melland, Per-Erik Mellander, Noeleen McDonald, Ger Shortle

- Høj frekvenssensormålinger af N og P i 4 intensivt dyrkede oplande i 4 år blev brugt til at analysere om effekter af gylleudbringning i eller udenfor lukkeperioder for udbringning kunne detekteres i vandløbenes indhold af N, P og suspenderet stof

- Et datasæt med vandføringsægtede koncentrationer for alle perioder med vandføring over 90. procentlen blev etableret til brug for analyserne over de 4 år.  
- Der blev ikke registreret utilsigtede udledninger fra udbragt gylle i løbet af de 4 uger efter den lukkede periode for gylleudbringning i analyserne af datasættene fra de 4 oplande.  
- Derimod var der tegn på utilsigtede udledninger fra udbragt gylle i en våd sommer i to af oplandene.  
- Forfatterne forslår at reguleringen af gylleudbringning derfor bør udvides med ekstra rådgivning om markenes løbende fugtighedsforhold.

Kritiske kildeområde, diffus forurening, fosfor, LiDAR, DEM, landbrug, hydrologisk følsomt område	<p>L: A sub-field scale critical source area index for legacy phosphorus management using high resolution data 2016 I.A.Thomas, P.-E. Mellandera, P.N.C. Murphy, O. Fenton, O. Shine, F. Djodjic, P. Dunlop, P. Jordan</p>	<p>- I artiklen præsenteres der et 'næste generations' GIS baseret indeks for kortlægning af kritiske kildepåvirkede arealer på markskala (CSA). Indekset forudsiger risikoen for opløst P-tab fra dele af marker med et højt indhold af P (vandekstraherbart P) og områdets hydrologiske sensitivitet for afstrømning.</p>	<p>- Et nyt GIS-baseret værktøj identificerer kritiske kildepåvirkede områder (CSA's) i 4 oplande med forskellig dyrkning og hydrologi og sammenligner forekomsten med målinger af fosfortab i vandløb med anvendelse af højfrekvente sensormålinger af fosfortransport under afstrømningshændelser.</p> <p>- En stærk sammenhæng mellem måling af total uorganisk P i vandløb og vandekstraherbart P fra marker i oplandene gjorde det muligt at beregne opløst P koncentration i overfladisk afstrømning fra marker, der multipliceret med den beregnede hydrologiske konnektivitet kunne bruges til et indeks for kritiske kildeområder for delområder af markerne i oplandene.</p> <p>- Værktøjet tillader at placerer målrettede, omkostningseffektive virkemidler i områder med stor risiko for fosfortab med overfladisk afstrømning</p>
Stormflow, Baseflow, fosfor, landbrug, diatomer, makroinvertebrater	<p>M: Influence of stormflow and baseflow phosphorus pressures on stream ecology in agricultural catchments 2017 Mairead Shore, Sinead Murphy, Per-Erik Mellander, Ger Shortle, Alice R. Melland, Lucy Crockford, Vincent O'Flaherty, Lauren Williams, Ger Morgang &amp; Phil Jordan</p>	<p>- Størrelsen af P koncentrationer og tab, samt de økologiske påvirkninger i perioder med store afstrømninger og baseflow perioder blev undersøgt.</p>	<p>- Fosforkoncentrationens påvirkninger af de økologiske forhold i vandløb (bentiske alger) var generelt større under baseflow end under stormflow.</p> <p>- En pilotøvelse indikerede, at udledninger af spildevand og husdyrgødning fra kvæg bidrog til basflow P-koncentrationen i vandløb.</p> <p>- En hurtig forbedring af vandløbets økologiske tilstand kræver derfor sandsynligvis en reduktion i disse udledninger</p>

Klimakemiske indikatorer, vejprocesser, Nordatlantisk oscillation, nitrat og fosfor, forurening i floder og vandløb, vandkvalitet regulering.

N: Integrated climate-chemical indicators of diffuse pollution from land to water  
2018  
Per-Erik Mellander, Phil Jordan, Marianne Bechmann, Ophélie Fovet, Mairead M. Shore, Noeleen T. McDonald & Chantal Gascuel-Oudou

- Denne artikel præsenterer, hvordan udviklingen over tid i klima indikator kan påvirke næringsstofkoncentrationer og –tab fra diffuse kilder i oplande. Analysen er gennemført for intensivt overvågede oplande i det vestlige Europa.

- På en årlig skala fandtes sammenhænge mellem næringsstofkoncentrationer i vandløb på lokal oplandsniveau og påvirkningen som følger af større, oceaniske klimamønstre defineret ved intensiteten med det Nordatlantiske oscillation index (NAO).  
- Forfatterne forslår, at der er behov for udvikling af integrerede klimakemiske indikatorer for at kunne adskille klimaeffekter fra effekter fra management i oplande.

---

## 5 Konklusion og perspektiver

En type af nitratsensor (Nitratax), der fungerer efter UV måleprincippet, er blevet testet i 3 mindre vandløb over en periode på 3 år. Der er opstillet et skema for fire forskellige faktorer, der kan påvirke sensormålinger.

I testen af nitratsensor i 3 vandløb er der fundet eksempler på nulpunktforskydning af sensor ved opsætning i Jegstrup Bæk. Det skyldes formentlig udfældninger af okker på sensorens målehoved. Det kan dog også skyldes, at UV-lys fra solen medtages i målingen.

I Saltø Å og Horndrup Bæk har nitratsensoren ikke været udsat for nulpunktforskydninger. Derimod er der konstateret dataudfald pga. især sensorforstyrrelser. I Horndrup Bæk er det skyld i et datatab i ca. 9% af den ca. 6 måneder lange måleperiode.

I både Saltø Å og Horndrup Bæk måler sensoren generelt lidt højere nitratkoncentrationer end koncentrationerne målt ved udtag af punktprøver. Afvigelsen er størst ved lave koncentrationer. Det skyldes formentlig sensorinterferens enten med organisk stof eller UV-lys fra solen, som giver et ekstra udefrakommende UV-lys signal til modtageren. I begge vandløb kan der opstilles robuste og gode sammenhænge mellem nitratkoncentrationer målt med sensor og i punktprøver ( $R^2 > 0,95$ ). Det er derfor muligt at kalibrere sensormålingerne, så koncentrationen af nitrat bliver sammenlignelig med den koncentration, som er målt i laboratoriet.

For at få gode målinger med nitratsensoren tyder de forholdsvis få erfaringer fra test i danske vandløb på at vandløb og lokalitet skal udvælges nøje og ud fra viden om følgende:

- Opsættes i vandløb med store udsving i nitratkoncentrationen
- Opsættes i vandløb med forholdsvis lave jernkoncentrationer (f.eks. < 1 mg total jern/l)
- Sensor skal opsættes så den står i skygge for direkte sollys

Målingerne med nitratsensor giver mulighed for at beregne en mere sand transport af nitrat. I Horndrup Bæk er der konstateret afvigelser mellem den sensorkalibrerede og punktprøveberegne nitrattransport, som varierer i mellem månederne. Afvigelsen kan både resultere i en underestimering af månedlig nitrattransport på op til 36% og en overestimering på op til 18% ved at anvende punktprøver contra sensormålinger (tabel 8). Ved anvendelse af sensormålinger udnyttes også de intensive målinger af vandføringsens variation gennem døgnet (øjeblikks vandføringen med 5-15 minutters opløsning er anvendt).

Sensormålinger af nitrat giver gode muligheder for mere dyberegående tolkninger af hydrologien, kilder og transportveje for nitrat i oplandet. Herunder optimale data til at udfordre både de hydrologiske og stofdynamiske modeller i oplande.

Erfaringerne fra anvendelse af sensorer i miljøovervågningen i Irland peger på, at den optimale løsning for sensorstationer, hvor der er opsat flere sensorer, der dækker et spænd af kemiske parametre, er at opsætte sensorerne i målefaciliteter tæt på vandløb, så målinger foretages på oppumpet vand fra vandløbet. Dette minimerer forventeligt både sensorforstyrrelser og nulpunktsforskydning af sensor og optimerer således driften af sensorerne.

10 års erfaringerne fra Irland med sensorstationer med op til 5 forskellige typer af sensorer i drift viser, at der må forventes at skulle afsættes en forholdsvis stor mandskabsresurse til drift af- og tilsyn med sensorstationer, samt dataindsamling, data kvalitetssikring, database vedligehold og dataanalyse.

Der er behov for en løbende validering og kalibrering af en nitratsensor i det enkelte vandløb. Målefrekvens til validering og kalibrering af sensor skal formentlig målrettes til det enkelte vandløb.

Der er behov for at kunne opbevare sensordata i en database, udvikling af software til datavask af sensordata (maskinlæring), samt udvikling af software til kontinuerlig validering og kalibrering af sensordata ud fra punktprøver.

## 6 Referencer

Blicher-Mathiesen, G., Holm, H., Houlborg, T., Rolighed, J., Andersen, H.E., Carstensen, M.V., Jensen, P.G., Wienke, J., Hansen, B. & Thorling, L. 2019. Landovervågningsoplande 2018. NOVANA. Aarhus Universitet, DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi, 241 s. - Videnskabelig rapport nr. 352 <http://dce2.au.dk/pub/SR352.pdf>

Burkitt, L. L. J., P.; Singh, R.; Elwan, A. (2017). High resolution monitoring of river nitrate in agricultural catchments – a case on the Manawatu River, New Zealand. 19. Palmerston North, New Zealand: Fertilizer and Lime Research Centre, Massey University.

Ferreira, J. G., Vale, C., Soares, C. V., Salas, F., Stacey, P. E., Bricker, S. B., Silva, M. C., Marques, J. C., 2007. Monitoring of coastal and transitional waters under the E.U. Water Framework Directive. *Environmental Monitoring and Assessment* 135: 195–216. doi: 10.1007/s10661-007-9643-0.

HACH, 2012. Onlinemåling af nitrat - Nitratsonder med UV- og ISE-teknologi, DOC033.58.30142  
<https://dk.hach.com/asset-get.download.jsa?id=25593615991>

HACH, 2014, NITRATAX sc Betjeningsvejledninger, udgave 6A, DOC023.58.03211  
<https://dk.hach.com/asset-get.download.jsa?id=25939080556>

HACH, 2018. Tender Text UV Nitrate Sensor with predictive diagnostics, DOC353.52.35053\_Nitratax plus <https://dk.hach.com/asset-get.download.jsa?id=50613973154>

Hvid S. K. 2018. Projektidé og pilotoplande, Vand & Jord, 2018, nr. 4.

Jordan, P., J. Arnscheidt, H. McGrogan & S. McCormick (2005) High-resolution phosphorus transfers at the catchment scale: the hidden importance of non-storm transfers. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 9, 685-691.

Jordan, P., Cassidy, R., Macintosh, K. and Arnscheidt, J., 2013. Field and laboratory tests of flow-proportional passive samplers for determining average phosphorus and nitrogen concentration in rivers. *Environmental Science & Technology* 47: 2331–2338 doi: 10.1021/es304108e

Jordan, P. & G. Shortle. 2017. Agricultural Catchments Programme – Phase 2 Report. Wexford: Teagasc.

Kronvang, B., Bruhn, A. J. 1990, Overvågningsprogram Metoder til bestemmelse af stoftransport i vandløb, Miljøministeriet, Danmarks Miljøundersøgelser Afd. for Ferskvandsøkologi.

Kronvang, B., Grant, R., Kristensen, P., Aertebjerg, G., Hovmand, M., Kirkegaard, J., 1993. Nationwide monitoring of nutrients and their ecological effects: State of the Danish aquatic environment. *Ambio* 22: 176-187.

Regeringen, 2017. Digital hub - for et styrket vækstmiljø.

<https://www.regeringen.dk/nyheder/strategi-for-danmarks-digitale-vaekst/digital-hub/>

Rode, M., Wade, A. J., Cohen, M. J., Hensley, R. T., Bowes, M. J., Kirchner, J. M., Arhonditsis, G. B., Jordan, P., Kronvang, B., Halliday, S. J., Skeffington, P. A., Rozemeijer, J. C., Aubert, A. H., Rinke, K., Jomaa, S., 2016. Sensors in the stream: The high-frequency wave of the present. *Environ. Sci. Technol.* doi: 10.1021/acs.est.6b02155

Ryan, D., P. Mellander, P. Jordan, J. Kennedy, I. Fox, K. Madden & O. Coakley. (2019). ACP: Ten years of high temporal resolution water quality monitoring. Agricultural Catchment Programme Conference 2019: Teagasc.

USGS, 2019. USGS Water Data for the Nation.

<https://waterdata.usgs.gov/nwis>

van Geer, F. C., Kronvang, B., and Broers, H. P., 2016, High-resolution monitoring of nutrients in groundwater and surface waters: process understanding, quantification of loads and concentrations, and management applications, *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 20: 3619–3629. doi: 10.5194/hess-20-3619-2016

van't Veen S. G. W., Tornbjerg H., Windolf J., Kjeldgaard A., Ovesen N. B., Poulsen J. R., Kronvang, B., 2018. Hvordan måles kvælstof i vandløb? *Vand & Jord*, nr. 4.

Villa, A., Fölster, J., Kyllmar, K., 2019. Determining suspended solids and total phosphorus from turbidity: comparison of high-frequency sampling with conventional monitoring methods, *Environmental Monitoring and Assessment* 191: 605. doi: 10.1007/s10661-019-7775-7



## Bilag 1. Tema opdeling af Irland papers om nitrat og fosfor sensorer

I dette appendix findes en gennemgang af artikler omhandlende monitorering af vandløb med N og P sensorer. Resultaterne i artiklerne stammer primært fra Irland og er indsamlet i forbindelse med deres oplandsprogram. Keynotes (S) er ikke defineret af forfatterne til artiklerne men af forfatterne af nærliggende notat.

### Tema 1

**THESE PAPERS RELATE TO THE BLACKWATER-TRACE PROJECT AND THE USE OF P ANALYSERS FOR HIGH-RESOLUTION DATA CAPTURE. MORE APPLIED USE THAN PRACTICAL DESCRIPTION**

**A: High-resolution phosphorus transfers at the catchment scale: The hidden importance of non-storm transfers**

P. Jordan, J. Arnscheidt, H. McGrogan and S. Mc.Cormick

2005

#### **Abstract:**

High resolution measurements of total phosphorus (TP) concentrations in a stream draining a 5 km<sup>2</sup> agricultural catchment (a sub-catchment of Lough Neagh in Northern Ireland) were made every 10 mins by continuous flow instrumentation using new homogenization, digestion and colorimetric phases. Concurrently, rainfall and stream discharge data were collected at 5 and 15 min. intervals. Major P flushing episodes during storm events peaked on the rising limbs of storm hydrographs. A period of baseflow also indicated the importance of other sources that maintain the stream in a eutrophic state between storm events. These data provide insights into catchment processes that conform to definite patterns that, in a coarser sampling regime, might ordinarily be attributed to sampling and analytical 'noise'.

**Keywords:** Acute and chronic phosphorus transfers, high-resolution monitoring, catchments

#### **Extra notes:**

- More monitoring on this fine scale can provide us with new knowledge on catchment processes/sources can be more focused.
- Reasonable to sample fingerprints during three phases: 10.00 to 14:00(primary daily enrichment phases), post 14.00 – 23.00 (secondary enrichment phases) and 23.00 to 10.00 (recovery phase). This will enable a fully characterization of low flow nutrient transfer for mitigation plans.
- Fine scale nutrient monitoring in highlighting deficiencies in current understanding of rural nutrient transfers.
- More data can be used in order to optimize the location of mitigation measures and change of management practices.
- In this paper they have a description of the sensor setup in Ireland and of auto calibration

## **B: Characterizing phosphorus transfers in rural catchments using a continuous bank-side analyser**

P. Jordan, J. Arnscheidt, H. McGrogan and S. Mc.Cormick

2007

### **Abstract:**

A six-month series of high-resolution synchronous stream discharge and total phosphorus (TP) concentration data is presented from a 5 km<sup>2</sup> agricultural catchment in the Lough Neagh basin, Northern Ireland. The data are hourly averages of 10 minute measurements using a new bankside, automatic, continuous monitoring technology. Three TP transfers 'event-types' occur in this catchment: (1) chronic, storm independent transfers; (2) acute, storm dependent transfers; (3) acute, storm independent transfers. Event-type 2 transferred over 90% of the total 279 kg TP load in 39% of the total period; it corresponded to diffuse transfers from agricultural soils. Event-types 1 and 3, however, maintained the river in a highly eutrophic state between storm events and were characteristic of point source pollution, despite there being no major industrial or municipal point sources. Managing P transfers at the catchment scale requires a robust monitoring technology to differentiate between dynamic, multiple sources and associated event types and so enable a reliable assessment of the performance of mitigation measures, monitored at catchment outlets. The synchronous and continuous TP and discharge data series generated in this study demonstrate how this is possible.

**Keywords:** total phosphorus, phosphorus, phosphorus transfers, continuous monitoring, Lough Neagh catchment

### **Extra notes:**

- I catchments with low BFI values can even low flow nutrient transfers have influence at the eutrophic impact on the river system. In large catchments is wastewater treatment works properly the dominating source of P under low flow situations.
- High resolution monitoring can be used to document positive improvements in water quality from diffuse transfer mitigation programs.
- The new technology is likely the most rigorous way of monitoring the effectiveness of mitigation measures designed to reduce the effects of both diffuse and point sources of pollution in complex catchments.

### **C: Defining the sources of low-flow phosphorus transfers in complex catchments.**

J. Arnscheidt a, P. Jordan a, \*, S. Li a, S. McCormick a, R. McFaul a, H.J. McGrogan a, M. Neal b, J.T. Sims

2007

#### **Abstract:**

Nutrient transfers from the land to rivers have the potential to cause persistent eutrophic impacts at low flows even though the transfers may constitute a minor percentage of total annual fluxes. In rural catchments, the contribution from agricultural soils during storm events can be particularly large and untangling the relative contributions from multiple sources that vary in time and space is especially problematic. In this study, the potential for domestic septic tank system pollution during low flows was investigated in 3 small catchments (3 to 5 km<sup>2</sup>) using an integrated series of methods. These included septic system surveys, continuous (10 min) total phosphorus (TP) monitoring at the outlet of each catchment, repeated low-flow water quality surveys in sub-catchments upstream of the catchment outlets and single day river-walk water quality surveys. A series of faecal matter and grey-water fingerprinting techniques were also employed. These included determining sterol ratios in stream sediments, monitoring the presence of proteins, *E. coli* and enterococci bacterial signatures and boron. The total density and density of poorly maintained septic systems mirrored the magnitude of frequent TP concentrations in the catchments although this relationship was less apparent in the nested sub-catchments. The exception was possibly related to the simple hydraulics in one particular catchment and indicated temporary effluent attenuation in the other catchments. Repeated low-flow and river-walk water quality surveys highlighted discrete areas and reaches where stepped changes in nutrient concentration occurred. Bio-chemical fingerprinting showed that between 7% and 27% of sediments were contaminated with human faecal material and correlation matrices indicated that, at least during low flows, P fractions were positively correlated with some markers of faecal and grey-water contamination.

**Keywords (S):** Phosphorus transfers, high-resolution monitoring, catchments, domestic septic tank system pollution

#### **Extra notes:**

The impact of clusters of poorly placed and maintained septic systems is immediately evident at low flow in systems with simple hydraulics (i.e., Armagh). It is less clear how poor septic system clusters impact low and high flows in more complex hydrological systems (i.e., Monaghan) and the proportion of the P transfer compared to soil P losses during flushing, storm events requires further (fingerprinting) research. This should decouple the contribution of human/animal/soil P transfers in heavily populated agricultural catchments across all flow percentiles and add to the debate relating to cost-benefit analysis of mitigating nutrient and bacterial transfers to freshwater.

**D: Low flow water quality in rivers; septic tank systems and high-resolution phosphorus signals.**

Macintosh KA, Jordan P, Cassidy R, Arnscheidt J, Ward C.

2011

**Abstract:**

Rural point sources of phosphorus (P), including septic tank systems, provide a small part of the overall phosphorus budget to surface waters in agricultural catchments but can have a disproportionate impact on the low flow P concentration of receiving rivers. This has particular importance as the discharges are approximately constant into receiving waters and these have restricted dilution capacity during ecologically sensitive summer periods. In this study, a number of identified high impact septic systems were replaced with modern sequential batch reactors in three rural catchments during a monitoring period of 4 years. Sub-hourly P monitoring was conducted using bankside-analysers. Results show that strategic replacement of defective septic tank systems with modern systems and polishing filters decreased the low flow P concentration of one catchment stream by 0.032 mg TPL(-1) (0.018 mg TRPL(-1)) over the 4 years. However two of the catchment mitigation efforts were offset by continued new-builds that increased the density of septic systems from 3.4 km(-2) to 4.6 km(-2) and 13.8 km(-2) to 17.2 km(-2) and subsequently increased low flow P concentrations. Future considerations for septic system mitigation should include catchment carrying capacity as well as technology changes.

**Keywords (S):** Phosphorus transfers, high-resolution monitoring, catchments, domestic septic tank system pollution

**Extra notes:**

In terms of forward monitoring strategies, it seems likely that in populated, agricultural catchments such as those represented here, the higher frequency P (and other nutrient, etc.) concentrations will have a high probability of being allied with higher frequency low flows and that these will most likely be sampled using coarse frequency sampling regimes (e.g. weekly or monthly). It seems that from this work, at least, the status of river water quality at this scale and low flow is more likely to be influenced by rural point sources.

## **E: Using high-resolution phosphorus data to investigate mitigation measures in headwater river catchments**

J. M. Campbell, P. Jordan, and J. Arnscheidt

School of Environmental Sciences, University of Ulster, Coleraine, Northern Ireland, BT52 1SA, UK

2015

### **Abstract:**

This study reports the use of high-resolution water quality monitoring to assess the influence of changes in land use management on total phosphorus (TP) transfers in two 5 km<sup>2</sup> agricultural sub-catchments. Specifically, the work investigates the issue of agricultural soil P management and subsequent diffuse transfers at high river flows over a 5-year timescale. The work also investigates the phenomenon of low flow P pollution from septic tank systems (STSs) and mitigation efforts – a key concern for catchment management. Results showed an inconsistent response to soil P management over 5 years with one catchment showing a convergence to optimum P concentrations and the other an overall increase. Both catchments indicated an overall increase in P concentration in defined high flow ranges. Low flow P concentration showed little change or higher P concentrations in defined low flow ranges despite replacement of defective systems and this is possibly due to a number of confounding reasons including increased housing densities due to new-builds. The work indicates fractured responses to catchment management advice and mitigation and that the short to medium term may be an insufficient time to expect the full implementation of policies (here defined as convergence to optimum soil P concentration and mitigation of STSs) and also to gauge their effectiveness.

**Keywords (S):** Phosphorus transfers, high-resolution monitoring, pollution from septic tank systems, mitigation efforts

## **Tema 2:**

### **THESE PAPERS USE HIGH--RESOLUTION P DATA FOR SAMPLE REGIME METHODS AND MODELS TESTING**

#### **A: Limitations of instantaneous water quality sampling in surface-water catchments: Comparison with near-continuous phosphorus time-series data**

R. Cassidy, P. Jordan

2011

#### **Abstract:**

The validity of load estimates from intermittent, instantaneous grab sampling is dependent on adequate spatial coverage by monitoring networks and a sampling frequency that reflects the variability in the system under study. Catchments with a flashy hydrology due to surface runoff pose a particular challenge as intense short duration rainfall events may account for a significant portion of the total diffuse transfer of pollution from soil to water in any hydrological year. This can also be exacerbated by the presence of strong background pollution signals from point sources during low flows.

In this paper, a range of sampling methodologies and load estimation techniques are applied to phosphorus data from such a surface water dominated river system, instrumented at three sub-catchments (ranging from 3 to 5 km<sup>2</sup> in area) with near-continuous monitoring stations. Systematic and Monte Carlo approaches were applied to simulate grab sampling using multiple strategies and to calculate an estimated load,  $L_e$  based on established load estimation methods. Comparison with the actual load,  $L_t$ , revealed significant average underestimation, of up to 60%, and high variability for all feasible sampling approaches.

Further analysis of the time series provides an insight into these observations; revealing peak frequencies and power-law scaling in the distributions of P concentration, discharge and load associated with surface runoff and background transfers. Results indicate that only near-continuous monitoring that reflects the rapid temporal changes in these river systems is adequate for comparative monitoring and evaluation purposes. While the implications of this analysis may be more tenable to small scale flashy systems, this represents an appropriate scale in terms of evaluating catchment mitigation strategies such as agri- environmental policies for managing diffuse P transfers in complex landscapes.

**Keywords:** High resolution monitoring, Phosphorus, Load estimation

**B: Technical Note: Assessing a 24/7 solution for monitoring water quality loads in small river catchments**

P. Jordan<sup>1,3</sup> and R. Cassidy<sup>2</sup>

2011

**Abstract:**

Quantifying nutrient and sediment loads in catchments is difficult owing to diffuse controls related to storm hydrology. Coarse sampling and interpolation methods are prone to very high uncertainties due to under-representation of high discharge, short duration events. Additionally, important low-flow processes such as diurnal signals linked to point source impacts are missed. Here we demonstrate a solution based on a time-integrated approach to sampling with a standard 24 bottle autosampler configured to take a sample every 7 h over a week according to a Plynlimon design. This is evaluated with a number of other sampling strategies using a two-year dataset of sub-hourly discharge and phosphorus concentration data. The 24/7 solution is shown to be among the least uncertain in estimating load (inter-quartile range: 96% to 110% of actual load in year 1 and 97% to 104% in year 2) due to the increased frequency raising the probability of sampling storm events and point source signals. The 24/7 solution would appear to be most parsimonious in terms of data coverage and certainty, process signal representation, potential laboratory commitment, technology requirements and the ability to be widely deployed in complex catchments.

**Keywords (S):** Quantifying nutrient and sediment loads, 24/7 solution for monitoring water quality loads, standard 24 bottle autosampler.

## C: Assessments of Composite and Discrete Sampling Approaches for Water Quality Monitoring

Rachel Cassidy & Phil Jordan & Marianne Bechmann & Brian Kronvang & Katarina Kyllmar & Mairead Shore

2018

### Abstract:

Achieving an operational compromise between spatial coverage and temporal resolution in national scale river water quality monitoring is a major challenge for regulatory authorities, particularly where chemical concentrations are hydrologically dependent. The efficacy of flow-weighted composite sampling (FWCS) approaches for total phosphorus (TP) sampling ( $n = 26\text{--}52$  analysed samples per year), previously applied in monitoring programmes in Norway, Sweden and Denmark, and which account for low to high flow discharges, was assessed by repeated simulated sampling on high resolution TP data. These data were collected in three research catchments in Ireland over the period 2010–13 covering a base-flow index range of 0.38 to 0.69. Comparisons of load estimates were also made with discrete (set time interval) daily and sub-daily sampling approaches ( $n = 365$  to  $>1200$  analysed samples per year). For all years and all sites a proxy of the Norwegian sampling approach, which is based on re-forecasting discharge for each 2-week deployment, proved most stable (median TP load estimates of 87–98%). Danish and Swedish approaches, using long-term flow records to set a flow constant, were only slightly less effective (median load estimates of 64–102% and 80–96%, respectively). Though TP load estimates over repeated iterations were more accurate using the discrete approaches, particularly the 24/7 approach (one sample every 7 h in a 24 bottle sampler - median % load estimates of 93–100%), composite load estimates were more stable, due to the integration of multiple small samples ( $n = 100\text{--}588$ ) over a deployment.

### Highlights:

- River flow-weighted composite and discrete sampling approaches were assessed for chemical load
- The assessments were made on near continuous total phosphorus and discharge data
- Data were collected in three rivers of varying hydrological conditions over 3 years
- The accuracy of the composite methods were dependent on the flow constants used
- The methods show where trade-offs could be made to optimize load calculations with small datasets

**Keywords:** Sampling. Catchments. Phosphorus loads



## **D: The application of high temporal resolution data in river catchment modelling and management strategies**

L. Crockford & S. O'Riordain & D. Taylor & A. R. Melland & G. Shortle & P. Jordan

2017

### **Abstract:**

Modelling changes in river water quality, and by extension developing river management strategies, has historically been reliant on empirical data collected at relatively low temporal resolutions. With access to data collected at higher temporal resolutions, this study investigated how these new dataset types could be employed to assess the precision and accuracy of two phosphorus (P) load apportionment models (LAMs) developed on lower resolution empirical data. Predictions were made of point and diffuse sources of P across ten different sampling scenarios. Sampling resolution ranged from hourly to monthly through the use of 2000 newly created datasets from high frequency P and discharge data collected from a eutrophic river draining a 9.48 km<sup>2</sup> catchment. Outputs from the two LAMs were found to differ significantly in the P load apportionment (51.4% versus 4.6% from point sources) with reducing precision and increasing bias as sampling frequency decreased. Residual analysis identified a large deviation from observed data at high flows. This deviation affected the apportionment of P from diffuse sources in particular. The study demonstrated the potential problems in developing empirical models such as LAMs based on temporally relatively poorly-resolved data (the level of resolution that is available for the majority of catchments). When these models are applied ad hoc and outside an expert modelling framework using extant datasets of lower resolution, interpretations of their outputs could potentially reduce the effectiveness of management decisions aimed at improving water quality.

**Keywords:** Agriculture Modelling, Phosphorus, Water quality Pollution, High frequency data

## **E: Field and Laboratory Tests of Flow-Proportional Passive Samplers for Determining Average Phosphorus and Nitrogen Concentration in Rivers**

Philip Jordan, Rachel Cassidy, Katrina A. Macintosh, Joerg Arnscheidt

2013

### **Abstract:**

Flow responsive passive samplers offer considerable potential in nutrient monitoring in catchments; bridging the gap between the intermittency of grab sampling and the high cost of automated monitoring systems. A commercially available passive sampler was evaluated in a number of river systems encapsulating a gradient in storm response, combinations of diffuse and point source pressures, and levels of phosphorus and nitrogen concentrations. Phosphorus and nitrogen are sequestered to a resin matrix in a permeable cartridge positioned in line with streamflow. A salt tracer dissolves in proportion to advective flow through the cartridge. Multiple deployments of different cartridge types were undertaken and the recovery of P and N compared with the flow-weighted mean concentration (FWMC) from high-resolution bank-side analysers at each site. Results from the passive samplers were variable and largely underestimated the FWMC derived from the bank-side analysers. Laboratory tests using ambient river samples indicated good replication of advective throughflow using pumped water, although this appeared not to be a good analogue of river conditions where flow divergence was possible. Laboratory tests also showed good nutrient retention but not elution and these issues appeared to combine to limit the utility in ambient river systems at the small catchment scale

**Keywords (S):** Flow-Proportional Passive Samplers, P and N concentrations in rivers, laboratory test

## **F: Nonlinear empirical modeling to estimate phosphorus exports using continuous records of turbidity and discharge**

Camille Minaudo, Rémi Dupas, Chantal Gascuel-Oudou, Ophélie Fovet, Per-Erik Mellander, Philip Jordan, Mairead Shore, Florentina Moatar

2017

### **Abstract:**

We tested an empirical modeling approach using relatively low-cost continuous records of turbidity and discharge as proxies to estimate phosphorus (P) concentrations at a subhourly time step for estimating loads. The method takes into account nonlinearity and hysteresis effects during storm events, and hydrological conditions variability. High-frequency records of total P and reactive P originating from four contrasting European agricultural catchments in terms of P loads were used to test the method. The models were calibrated on weekly grab sampling data combined with 10 storms surveyed subhourly per year (*weekly+* survey) and then used to reconstruct P concentrations during all storm events for computing annual loads. For total P, results showed that this modeling approach allowed the estimation of annual loads with limited uncertainties ( $\approx -10\% \pm 15\%$ ), more reliable than estimations based on simple linear regressions using turbidity, based on interpolated *weekly+* data without storm event reconstruction, or on discharge weighted calculations from weekly series or monthly series. For reactive P, load uncertainties based on the nonlinear model were similar to uncertainties based on storm event reconstruction using simple linear regression ( $\approx 20\% \pm 30\%$ ), and remained lower than uncertainties obtained without storm reconstruction on weekly or monthly series, but larger than uncertainties based on interpolated *weekly+* data ( $\approx -15\% \pm 20\%$ ). These empirical models showed we could estimate reliable P exports from noncontinuous P time series when using continuous proxies, and this could potentially be very useful for completing time-series data sets in high-frequency surveys, even over extended periods.

### **Plain Language Abstract:**

Phosphorus (P) loads transported by rivers and streams have to be estimated reliably, but this is a difficult task because P loads can be transported during very short period of time, like during storm events, and most P surveys are executed with low sampling frequencies. Because continuous surveys of P are costly, we tested a modeling approach using commonly used low-cost continuous records of turbidity and discharge as surrogate variables. This had to take into account nonlinear relationships and the fact that the relationship between P and turbidity or discharge is different during a rising phase or a descending phase. The model we developed estimates P concentration variations during storm events and provides continuous time series of P. From the model estimations, total annual loads of P could be predicted with low uncertainty ranges when using turbidity as a surrogate variable, showing its ability at estimating phosphorus exports values closer to the reality. The soluble reactive form was however less reliably predicted by discharge records, but our method could still be improved.

**Keywords (S):** Empirical modeling, P-loads, turbidity and discharge as proxies for P

### Tema 3

#### THESE PAPERS DESCRIBE THE USE OF N PROBES FROM A PRACTICAL PERSPECTIVE

##### **A: Technical Note: Field experiences using UV/VIS sensors for high-resolution monitoring of nitrate in groundwater**

M. Huebsch, F. Grimmeisen, M. Zemann, O. Fenton, K. G. Richards, P. Jordan, A. Sawarieh, P. Blum<sup>1</sup>, and N. Goldscheider

2015

##### **Abstract:**

Two different in situ spectrophotometers are compared that were used in the field to determine nitrate-nitrogen (NO<sub>3</sub>-N) concentrations at two distinct spring discharge sites. One sensor was a double wavelength spectrophotometer (DWS) and the other a multiple wavelength spectrophotometer (MWS). The objective of the study was to review the hardware options, determine ease of calibration, accuracy, influence of additional substances and to assess positive and negative aspects of the two sensors as well as troubleshooting and trade-offs. Both sensors are sufficient to monitor highly time-resolved NO<sub>3</sub>-N concentrations in emergent groundwater.

However, the chosen path length of the sensors had a significant influence on the sensitivity and the range of detectable NO<sub>3</sub>-N. The accuracy of the calculated NO<sub>3</sub>-N concentrations of the sensors can be affected if the content of additional substances such as turbidity, organic matter, nitrite or hydrogen carbonate significantly varies after the sensors have been calibrated to a particular water matrix. The MWS offers more possibilities for calibration and error detection but requires more expertise compared with the DWS.

**Keywords:** Nitrate-N sensors, UV/VIS sensors, high resolution monitoring, turbidity

##### **Extra notes:**

- Annual cleaning in lab required
- path length of the sensor should be carefully chosen
- DWS sensor easiest to calibrate but does not distinguish between NO<sub>3</sub>-N and NO<sub>2</sub>-N
- Grab sample measurements every 3-6. Month for calibration- calibration in the stream water
- sensor position: horizontal
- sensors can give better understanding of groundwater processes in the future.

## **B: High resolution monitoring of nitrate in agricultural catchments – a case study on the Manawatu River, New Zealand**

- Envirolink Report prepared for Horizons Regional Council, August 2017.  
MAUX1604 / 1720-HZLC135

Lucy Burkitt, Phil Jordan, Ranvir Singh, Ahmed Elwan

### **Summary:**

Horizon Regional Council (HRC) requested Massey University's Fertilizer and Lime Research Centre (FLRC) to investigate and provide advice on the potential of using high-resolution monitoring of nitrate-N sensors to measure water quality in streams and rivers in their agricultural catchments. The objectives of this study were: (1) to test the performance of two commercially available high-resolution sensors (NITRATAX and OPUS) in monitoring nitrate-N concentrations, particularly under a low nitrate-N concentration environment, in a New Zealand river; and (2) to compare the nitrate-N loads calculated using the high-resolution sensor data, versus the standard monthly grab sampling method in the river. The study was undertaken in the Manawatu River at the Teachers College monitoring site, for a period of one year from Feb 2016 to Jan 2017.

At the study site, the NITRATAX sensor was deployed from Feb 2016 to Jan 2017, but the OPUS sensor was deployed for a shorter duration from Dec 2017 to Jan 2017. The self-cleaning NITRATAX sensor provided accurate and *precise* nitrate-N measurements over the entire range of nitrate-N concentrations, with raw values measured from 0.00 to 1.29 mg/L. The NITRATAX values, however, were slightly negatively *biased* in comparison to the standard laboratory analysis method, and a comprehensive calibration was used to apply a correction factor to achieve the final adjusted NITRATAX results. Interestingly, the NITRATAX *precisely* measured small changes in nitrate-N concentrations over a 24 hr period when nitrate-N concentrations were very low (<0.25 mg/L). These diurnal changes in nitrate-N measured by the NITRATAX were validated with the laboratory measurements, confirming the reliability and accuracy of this sensor's measurements.

The measurement of nitrate-N concentrations every 15 minutes using the NITRATAX sensor, allowed a detailed examination of the annual fluctuation of nitrate-N concentrations in the Manawatu River, revealing trends that have rarely been studied at a catchment scale in New Zealand. Elevated nitrate-N concentrations were consistently detected at the start of the drainage season (May, Jun, Jul), when the river flow rate increased. Nitrate-N concentrations decreased around Oct and generally remained low (<0.6 mg/L) for the remainder of the year. Although the monthly grab samples followed this general trend, the sample timing did not allow the detection of the first runoff/drainage event for the season (Mar) or some of the peak flow events, limiting our ability to understand or analyse nitrate-N loss processes at the catchment-scale. Further studies could use the high-resolution sensor data to examine the time lag between drainage/runoff events and elevated nitrate-N concentrations in more detail.

The OPUS nitrate-N sensor also performed with *precision* during low flow and low nitrate-N concentrations (<0.35 mg/L) from Dec 2017 to Jan 2017. Despite issues with fouling of the sensor lens, two discrete sets of OPUS sensor data results showed that the sensor measured nitrate-N concentrations that were

slightly positively *biased* in comparison to the standard laboratory method. Although these concentrations were closer to the laboratory values (mean difference of 0.021 mg/L) compared to the NITRATAX (mean difference of -0.063 mg/L), a correction factor based on detailed calibration data is recommended if these sensors were to be used for routine water quality monitoring in streams and rivers in the region.

The high-resolution NITRATAX sensor data improved the quantification accuracy of the nitrate-N loads in the study river. There was a 14% difference between the annual nitrate-N load measured using the NITRATAX sensor data and monthly grab samples analysed in a laboratory (using the flow-weighted method), with higher annual nitrate-N load measured using the NITRATAX (1926 vs 1674 t/yr). The data analysis confirmed that the monthly grab sampling missed some of the highest flow events, resulting in an underestimation of annual nitrate-N loads in the Manawatu River.

Overall, the NITRATAX and OPUS high-resolution sensors appear promising, novel tools to allow detailed measurement of nitrate-N concentrations and loads in the Manawatu River, provided that extensive calibration and adjustment is undertaken, and a lens cleaning mechanism is installed. On this basis, these sensors' are recommended for further testing and evaluation, as a new tool to improve our understanding of nitrate-N loss processes from New Zealand catchments and to improve the accuracy of our nitrate-N load calculations.

**Keywords:** Nitrate-N sensors, high-resolution data, Catchment science, NITRATAX, OPUS, 24-hour campaign measurement

**Extra notes:**

Report about NITRATAX and OPUS Nitrate-N sensors measurements in low nitrate concentrations.

- 14 % difference between annual N-load measured based on sensor and based of monthly grab sample
- They did not look at how many samples we need for calibration the sensors
- campaign measurement show a diurnal fluctuations in nitrate-N.
- More knowledge about characteristic of periphytonprocessing of nitrate-N in streams and rivers.
- More knowledge about nitrate leaching during stream bank modifications
- detailed calibration checks and data adjustment are required for both sensors to be used for routine water quality monitoring in streams and rivers.

#### **Tema 4.**

**THESE PAPERS DESCRIBE USE OF THE ANALYSERS TO UNDERSTAND PROCESSES AND MAKE ASSESSMENTS FOR THE “AGRICULTURAL CATCHMENTS PROGRAMME” [www.teagasc.ie/agcatchments](http://www.teagasc.ie/agcatchments)**

**A: Using the nutrient transfer continuum concept to evaluate the European Union Nitrates Directive National Action Programme**

D. Wall, P. Jordan, A.R. Melland, P.-E. Mellander, C. Buckley, S.M. Reaney, G. Shortle

2011

**Abstract:**

Agricultural catchments are where farm and landscape management interact with policy and science; especially with regard to the implementation and evaluation of agri-environmental regulation. The Nitrates Directive constrains nitrogen and phosphorus use and management on agricultural land across all EU member states and is one of the programmes of measures to mitigate eutrophication of water resources under the Water Framework Directive. All policies require a robust evaluation tool and for the potential diffuse transfer of nutrients from land to water, the nutrient transfer continuum concept is applied here as an example framework in small (6–30 km<sup>2</sup>) catchments. The experimental design, methods and some early results are presented: auditing nutrient sources to established levels of compliance is the first stage and considers nutrient use and soil status. Studying pathways provides an understanding of linkages between the land sources and delivery in catchment rivers. This delivery is generally associated with episodic, high magnitude transfers and may not necessarily be the only or even primary ecological impact in rivers. Critiquing existing delivery/impact metrics and defining appropriate standards for identifying trajectories associated with diffuse nutrient transfer will be important in ensuring that agrienvironmental policies are given a fair and thorough evaluation over a suitable time period.

**Keywords:** Catchments, Phosphorus, Nitrogen, Nitrates Directive

## **B: The seasonality of phosphorus transfers from land to water: Implications for trophic impacts and policy evaluation**

P. Jordan A.R .Mellanda P.-E. Mellander G. Shortle and D. Wall

2012

### **Abstract:**

The Nitrates Directive regulations are a Programme of Measures under the EU Water Framework Directive to protect waters from agricultural transfers of nitrogen and phosphorus. Soil phosphorus management to an agronomic optimum and closed winter periods for organic and inorganic fertiliser amendments are among a suite of policy measures to curtail diffuse pollution at catchment scale. In this investigation, two intensive grassland and two arable catchments (7–12 km<sup>2</sup>) in the Republic of Ireland were studied to link a high resolution spatial survey ( $\leq 2$  ha) of soil P availability with P delivery in receiving rivers; monitored on a sub-hourly basis over one year. Data indicated that source risk, as defined by soil P availability and organic P loading, was less important than mobilisation and hydrological transfer potential which increased delivery due to runoff flashiness as described by a hydrological metric during the winter. Overall, however, annual TP loads were low to moderate (0.175 to 0.785 kg ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>). The data also highlighted, without exception, the influences of summer background P loading and subsequent ecologically significant P concentrations from persistent point sources. This may have implications for expected ecological status and recovery in these catchments, which appeared more at risk in catchments with little buffering in terms of summer base flow dilution. Wetter winters and drier summers under climate change scenarios would likely increase stream P concentrations both during storms and during baseflows and would be particularly magnified in those catchments with flashy runoff and suppressed baseflow. These seasonal insights into source-to-delivery functions and risk (re)assessment were only possible with high resolution (spatial and temporal) data collection and will be important in influencing expectations of policies that are evaluated at larger scales but with coarser resolution sampling.

### **Highlights**

► High resolution P data are presented at source (soil) and delivery (rivers) in agri-catchments. ► Lowest perceived P source risk is found to be highest in P delivery load. ► Transport factors including soil permeability appear more important than source pressures. ► Summer river concentrations are significantly high. ► Future hydrological function may intensify diffuse and point P impacts.

**Keywords:** Phosphorus, Eutrophication, Catchments, High-resolution monitoring



## C: Stream water quality in intensive cereal cropping catchments with regulated nutrient management

A.R. Melland, P.-E. Mellander, P.N.C. Murphy, D.P. Wall, S. Mehan, O. Shine, G. Shortle, P. Jordan,

2012

### Abstract:

Regulating farm nutrient management is a European Union policy approach to meet water quality targets. In two intensively cropped catchments (9 km<sup>2</sup> and 11 km<sup>2</sup>) in Ireland, high resolution monitoring was undertaken over two years to investigate interactions between the regulations and nutrients in streams.

In a catchment with predominantly well-drained soils (Arable A) farmed for spring barley, high phosphorus (P) concentrations and turbidity during peak river flows indicated high connectivity of nutrient sources with streams. High baseflow volumes, however, maintained mean stream P concentrations below the environmental quality standard (EQS). Total oxidised nitrogen (TON) concentrations decreased during storms and baseflow concentrations remained relatively stable and below drinking water standards.

In a contrasting catchment on moderate to poorly drained soils (Arable B) farmed for winter wheat, dairy and beef, the EQS for P was never met. High baseflow P concentrations during summer were attributed largely to loss of dilution in low discharge rates. Spatial surveys of water quality indicated baseflow P concentrations were influenced by persistent point sources. Baseflow TON concentrations were lower during summer than winter and this was attributed to seasonal disconnection and attenuation of N sources.

Average annual streamflow total P loads were higher from Arable B (0.72 kg ha<sup>-1</sup>) than from Arable A (0.27 kg ha<sup>-1</sup>) whereas TON loads were higher from Arable A (28 kg ha<sup>-1</sup>) than from Arable B (17 kg ha<sup>-1</sup>). Suspended sediment losses, after a first approximation, were less than 0.18 t ha<sup>-1</sup> yr<sup>-1</sup>. The upper quartile of stream discharge dominated annual loads of P, TON and suspended sediments. Of most concern were stream P concentrations in Arable B and potentially P and N loads from both catchments given both catchments contribute to eutrophic coastal waters. Compliance with farm nutrient management regulations should mitigate persistent agricultural point sources but will not affect non-agricultural point source influences on stream P concentrations. Under current regulations, decreased N surplus at source and subsequent depletion of nitrate from vadose and groundwater stores may decrease TON loads over time.

### Highlights

- We present the first analysis of catchment-scale water quality responses to intensive cereal cropping in Ireland.
- We evaluated the efficacy of farm nutrient regulations using high resolution data in hydrologically contrasting catchments.
- Stream nutrient concentrations met standards except for phosphorus in a catchment with low baseflow and high peak flow.
- Nutrient and suspended sediment loads in streamflow were comparatively low.
- Critical source areas and times for hydrological connectivity of nitrogen sources were important.

**Keywords:** Phosphorus, Nitrate, Catchment, hydrology, Mitigation measures, Nitrates directive

## **D: Quantifying nutrient transfer pathways in agricultural catchments using high temporal resolution data**

Per-Erik Mellandera, Alice R. Mellanda, Phil Jordan, David P. Wall, Paul N.C. Murph, Ger Shortle

2012

### **Abstract:**

**There are** uncertainties in the definition of phosphorus (P) and nitrogen (N) transfer pathways within agricultural river catchments due to spatiotemporal variations such as water recharge and the farming calendar, or catchment soil and hydrogeological properties. This can have implications for mitigation policies. This study combined detailed pathway studies with catchment integrated studies to characterise N and P transfer pathways for four agricultural catchments with different land management, soil drainage and geology. A Loadograph Recession Analysis (LRA) method is introduced, to identify and quantify integrated delivery transfer pathways of total oxidised nitrogen (TON), total reactive phosphorus (TRP) and total phosphorus (TP). High temporal resolution river discharge and water quality measurements from a large runoff event (and recession) were used. In two catchments with well drained soils, below-ground delivery pathways of TON represented up to 97% of the total flow event load, and up to 63% of the TRP and TP load. In these catchments, hydrological quick flow pathways were only 2–8% of total flow but were efficient in delivering P (up to 50%). Two other catchments had poor to moderately drained soils where up to 55% of the hydrological pathways were quick flow. This quick flow delivered up to 88% of the event flow P load but background groundwater flows were apparently mixed with point source signals. Results suggest that, in catchments with permeable soils and geology, subsurface pathways will need to be considered for mitigation strategies for both diffuse N and P delivery and measures that target surface transfer pathways such as riparian buffer strips may be ineffective. In such catchments, long chemical recessions from storm events may prolong impacts on the ecological status of receiving rivers.

### **Highlights**

► We introduce a new method for quantifying N and P transfer pathways in agricultural catchments. ► High temporal resolution data of surface water was coupled to groundwater data. ► Transfer pathways of N and P transfer were characterised. ► Subsurface pathways of both N and P need consideration for mitigation strategies. ► Measures that target surface transfer pathways may be ineffective in some cases.

**Keywords:** Nitrogen Phosphorus Quick flow Baseflow EMMA Mitigation measures

## **E: Delivery and impact bypass in a karst aquifer with high phosphorus source and pathway potential**

Per-Erik Mellander, Phil Jordan, David P. Wall, Alice R. Melland, Robert Meehan, Coran Kelly, Ger Shortle

2012

### Abstract

Conduit and other karstic flows to aquifers, connecting agricultural soils and farming activities, are considered to be the main hydrological mechanisms that transfer phosphorus from the land surface to the groundwater body of a karstified aquifer. In this study, soil source and pathway components of the phosphorus (P) transfer continuum were defined at a high spatial resolution; field-by-field soil P status and mapping of all surface karst features was undertaken in a > 30 km<sup>2</sup> spring contributing zone. Additionally, P delivery and water discharge was monitored in the emergent spring at a sub-hourly basis for over 12 months. Despite moderate to intensive agriculture, varying soil P status with a high proportion of elevated soil P concentrations and a high karstic connectivity potential, background P concentrations in the emergent groundwater were low and indicative of being insufficient to increase the surface water P status of receiving surface waters. However, episodic P transfers *via* the conduit system increased the P concentrations in the spring during storm events (but not >0.035 mg total reactive P L<sup>-1</sup>) and this process is similar to other catchments where the predominant transfer is *via* episodic, surface flow pathways; but with high buffering potential over karst due to delayed and attenuated runoff. These data suggest that the current definitions of risk and vulnerability for P delivery to receiving surface waters should be re-evaluated as high source risk need not necessarily result in a water quality impact. Also, inclusion of conduit flows from sparse water quality data in these systems may over-emphasise their influence on the overall status of the groundwater body.

### Highlights

► Many Irish karst aquifers are classified as poor status contributing to eutrophication of receiving waters. ► We investigated a 46 km<sup>2</sup> agricultural land underlain by a karstic aquifer. ► P source/pathway/delivery components were defined at high spatiotemporal resolution. ► High P source and vulnerability did not elevate P in the emergent groundwater. ► Definitions of risk and vulnerability for P delivery in Karst systems need further evaluation.

Keywords: Agriculture, Diffuse pollution, Nutrients, Groundwater, Conduit flow, Eutrophication

## **F: Quantification of Phosphorus Transport from a Karstic Agricultural Watershed to Emerging Spring Water**

Per-Erik Mellander, Philip Jordan, Alice R. Melland, Paul N. C. Murphy, David P. Wall, Sarah Mehan, Robert Meehan, Coran Kelly, Oliver Shine, Ger Shortle

2013

### **Abstract:**

The degree to which waters in a given watershed will be affected by nutrient export can be defined as that watershed's nutrient vulnerability. This study applied concepts of specific phosphorus (P) vulnerability to develop intrinsic groundwater vulnerability risk assessments in a 32 km<sup>2</sup> karst watershed (spring zone of contribution) in a relatively intensive agricultural landscape. To explain why emergent spring water was below an ecological impairment threshold, concepts of P attenuation potential were investigated along the nutrient transfer continuum based on soil P buffering, depth to bedrock, and retention within the aquifer. Surface karst features, such as enclosed depressions, were reclassified based on P attenuation potential in soil at the base. New techniques of high temporal resolution monitoring of P loads in the emergent spring made it possible to estimate P transfer pathways and retention within the aquifer and indicated small-medium fissure flows to be the dominant pathway, delivering 52–90% of P loads during storm events. Annual total P delivery to the main emerging spring was 92.7 and 138.4 kg total P (and 52.4 and 91.3 kg as total reactive P) for two monitored years, respectively. A revised groundwater vulnerability assessment was used to produce a specific P vulnerability map that used the soil and hydrogeological P buffering potential of the watershed as key assumptions in moderating P export to the emergent spring. Using this map and soil P data, the definition

**Keywords (S):** Karstic Agriculture catchment, Phosphorus, P loads, pathways, P vulnerability map.

## G: Coupling of surface water and groundwater nitrate-N dynamics in two permeable agricultural catchments

### NITROGEN WORKSHOP SPECIAL ISSUE PAPER

P.-E. Mellander, A. R. Melland, P. N. C. Murphy, D. P. Wall, G. Shortle and P. Jordan

2014

#### **Abstract:**

The current study investigated the coupling of groundwater and surface water nitrogen (N) dynamics over 3 years, and considered intensive agricultural land-management influences over this period where the risk of N loss to water was considered high. Groundwater N (as nitrate) was monitored monthly in different strata and zones in four hillslopes, two in each of two agricultural catchments of c. 10 km<sup>2</sup>, and stream water N flux was monitored sub-hourly in the catchment outlets. Field nutrient sources were connected to surface water *via* groundwater; the groundwater along hillslopes was seen to be influenced spatially and temporally by management, geology and weather as observed in the concentration variability of nitrate in groundwater. Based on spatio-temporal averages of nitrate-N concentration, groundwater status was considered good (at least below a maximum acceptable concentration (MAC) of 11.3 mg/l). However, zones coincident with land-use change (ploughing and reseeded, typical of a management event in intensive landscapes), showed high spatio-temporal variability in nitrate-N concentration, exceeding the MAC temporarily, before recovering. This spatio-temporal variability highlighted the need for insight into these differences when interpreting groundwater quality data from a limited number of basin-scale sampling points and occasions. In both catchments the 3-year mean nitrate-N concentration in stream water was similar to the spatio-temporal mean concentration in groundwater. The magnitude and variability of loads, however, were more related to changes in annual runoff rather than changes in annual groundwater nitrate-N status. In one wet year, nitrate-N loads exceeded 48 kg/ha from an Arable catchment and 45 kg/ha from a grassland catchment (close to double the loss in a dry year).

**Keywords (S):** Nitrogen, groundwater, nitrate-N loads, spatio-temporal variability

## H: Variable response to phosphorus mitigation measures across the nutrient transfer continuum in a dairy grassland catchment

P.N.C. Murphy, P.E. Mellander, A.R. Melland, C. Buckley, M. Shore, G. Shortle, D.P. Wall, M. Treacy, O. Shine, S. Mechan, P. Jordan

2015

### Abstract:

Phosphorus (P) loss from soils to water can be a major pressure on freshwater quality and dairy farming, with higher animal stocking rates, may lead to potentially greater nutrient source pressures. In many countries with intensive agriculture, regulation of P management aims to minimise these losses. This study examined the P transfer continuum, from source to impact, in a dairy-dominated, highly stocked, grassland catchment with free-draining soils over three years. The aim was to measure the effects of P source management and regulation on P transfer across the nutrient transfer continuum and subsequent water quality and agro-economic impacts. Reduced P source pressure was indicated by: (a) lower average farm-gate P balances ( $2.4 \text{ kg ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ), higher P use efficiencies (89%) and lower inorganic fertilizer P use ( $5.2 \text{ kg ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ) relative to previous studies; (b) almost no recorded P application during the winter closed period, when applications were prohibited, to avoid incidental transfers; and (c) decreased proportions of soils with excessive P concentrations (32–24%). Concurrently, production and profitability remained comparable with the top 10% of dairy farmers nationally with milk outputs of  $14,585 \text{ l ha}^{-1}$ , and gross margins of  $\text{€ } 3130 \text{ ha}^{-1}$ . Whilst there was some indication of a response in P delivery in surface water with declines in quick flow and interflow pathway P concentrations during the winter closed period for P application, delayed baseflows in the wetter third year resulted in elevated P concentrations for long durations and there were no clear trends of improving stream biological quality. This suggests a variable response to policy measures between P source pressure and delivery/impact where the strength of any observable trend is greater closer to the source end of the nutrient transfer continuum and a time lag occurs at the other end. Policy monitoring and assessment efforts will need to be cognisant of this.

### Highlights

- We monitored a dairy grassland catchment with P mitigation measures for 3 years.
- Reduced P source pressure was indicated at farm and field scale.
- Production and profitability remained comparable with top dairy farms nationally.
- P delivery to the stream showed some response but not biological quality.
- Response to mitigation measures varied between source and delivery/impact.

**Keywords:** Phosphorus loss, Nutrient transfer continuum, Water quality, Mitigation measures, Nutrient management, Agricultural catchment, Comparative economics

## **I: Identifying contrasting influences and surface water signals for specific groundwater phosphorus vulnerability**

Mellander P.-E. Jordan P. Shore M. McDonald N.T. Wall D.P. Shortle G. Daly K.

2016

### **Abstract:**

Two groundwater dominated catchments with contrasting land use (Grassland and Arable) and soil chemistry were investigated for influences on P transfer below the rooting zone, via the aquifer and into the rivers. The objective was to improve the understanding of hydrochemical process for best management practise and determine the importance of P transfer via groundwater pathways. Despite the catchments having similar inorganic P reserves, the iron-rich soils of the Grassland catchment favoured P mobilisation into soluble form and transfer to groundwater. Sites in that catchment had elevated dissolved reactive P concentrations in groundwater ( $> 0.035 \text{ mg l}^{-1}$ ) and the river had flow-weighted mean TRP concentrations almost three times that of the aluminium-rich Arable catchment ( $0.067 \text{ mg l}^{-1}$  compared to  $0.023 \text{ mg l}^{-1}$ ). While the average annual TRP flux was low in both catchments (although three times higher in the Grassland catchment;  $0.385 \text{ kg ha}^{-1}$  compared to  $0.128 \text{ kg ha}^{-1}$ ), 50% and 59% of TRP was lost via groundwater, respectively, during winter periods that were closed for fertiliser application. For policy reviews, slow-flow pathways and associated time-lags between fertiliser application, mobilisation of soil P reserves and delivery to the river should be carefully considered when reviewing mitigating strategies and efficacy of mitigating measures in groundwater fed catchments. For example, while the Grassland catchment indicated a soil-P chemistry susceptibility, the Arable catchment indicated a transient point source control; both resulted in sustained or transient periods of elevated low river-flow P concentrations, respectively.

### **Highlights**

- P transfer via groundwater to rivers was investigated in two agricultural catchments.
- Fe-rich soils favour P mobilisation into soluble form and transfer to groundwater.
- P concentrations in near-stream groundwater influence stream P concentrations.
- Groundwater contribution to stream TRP flux was 50% and 59% in winter.
- Susceptibility of P via groundwater should be considered for mitigation.

**Keywords:** Agriculture, Phosphorus mobilization, Phosphorus transfer, Pathways, Water pollution, Eutrophication

## **J: Flow paths and phosphorus transfer pathways in two agricultural streams with contrasting flow controls**

Per-Erik Mellander, Phil Jordan, Mairead Shore, Alice R. Melland and Ger Shortle

2015

### **Abstract:**

In this paper, we analyse 4 years of data from simultaneous high-frequency monitoring of streamflow and phosphorus (P) concentration. This was carried out to investigate hydrological flow paths and P transfer pathways from diffuse sources in two intensively farmed river catchments (~10 km<sup>2</sup>) with contrasting flow controls and dominating flow paths. Catchment scale P loss was viewed on an annual and event flow basis and related to hydrological flow paths. A grassland catchment with mostly poorly drained soils, and a higher  $Q_{10}:Q_{90}$  ratio (60 compared with 24), had three times higher annual P loss than an arable catchment with mostly well-drained soils (1.04 compared with 0.34 kg TP ha<sup>-1</sup>) despite the arable catchment having larger areas with high soil P status and more discharge. Neither of the catchments indicated supply limitations. The magnitude of the P losses from the two catchments was not defined by land use, source pressure or discharge volume but rather by more basic rainfall-to-runoff partitioning influences that determine proportions of quickflow and slowflow. There were larger differences between the years than between the catchments, and the P loss of the arable catchment appeared more sensitive to climate. The results confirmed the need to manage the quickflow components of runoff to moderate P transfers. Therefore, in order to further reduce diffuse pollution it may be necessary to account for the contrast in hydrological function before or in addition to any of the other factors known to influence P losses from catchments (such as soil P and land use). Schemes designed to attenuate diffuse P after mobilization from soil surfaces can then be targeted (and resourced) more effectively. Copyright © 2014 John Wiley & Sons, Ltd.

**Keywords (S):** High-frequency monitoring, phosphorus, hydrological function, quickflow



## **K: Incidental nutrient transfers: Assessing critical times in agricultural catchments using high-resolution data**

Mairead Shore, Phil Jordan, Alice R. Melland, Per-Erik Mellander, Noeleen McDonald, Ger Shortle

2016

### **Abstract:**

Managing incidental losses associated with liquid slurry applications during closed periods has significant cost and policy implications and the environmental data required to review such a measure are difficult to capture due to storm dependencies. Over four years (2010–2014) in five intensive agricultural catchments, this study used high-resolution total and total reactive phosphorus (TP and TRP), total oxidised nitrogen (TON) and suspended sediment (SS) concentrations with river discharge data to investigate the magnitude and timing of nutrient losses. A large dataset of storm events (defined as 90th percentile discharges), and associated flow-weighted mean (FWM) nutrient concentrations and TP/SS ratios, was used to indicate when losses were indicative of residual or incidental nutrient transfers. The beginning of the slurry closed period was reflective of incidental and residual transfers with high storm FWM P (TP and TRP) concentrations, with some catchments also showing elevated storm TP:SS ratios. This pattern diminished at the end of the closed period in all catchments. Total oxidised N behaved similarly to P during storms in the poorly drained catchments and revealed a long lag time in other catchments. Low storm FWM P concentrations and TP:SS ratios during the weeks following the closed period suggests that nutrients either weren't applied during this time (best times chosen) or that they were applied to less risky areas (best places chosen). For other periods such as late autumn and during wet summers, where storm FWM P concentrations and TP:SS ratios were high, it is recommended that an augmentation of farmer knowledge of soil drainage characteristics with local and detailed current and forecast soil moisture conditions will help to strengthen existing regulatory frameworks to avoid storm driven incidental nutrient transfers.

### **Highlights**

- High resolution stream chemistry data were used to inform slurry application policy.
- 90th percentile storm discharges had signals of residual and incidental nutrient transfer.
- No incidental transfer signals were detected during the 4 weeks after the closed-period.
- There were indications of incidental transfers in a wet summer in two catchments.
- Regulations could be augmented with advice on soil moisture conditions.

**Keywords:** Incidental, Nutrients, Slurry, Closed-period, Catchments, Water-quality

## **L: A sub-field scale critical source area index for legacy phosphorus management using high resolution data**

I.A.Thomas, P.-E. Mellandera, P.N.C. Murphy, O. Fenton, O. Shine, F. Djodjic, P. Dunlop, P. Jordan

2016

### **Abstract:**

Diffuse phosphorus (P) mitigation in agricultural catchments should be targeted at critical source areas (CSAs) that consider source and transport factors. However, development of CSA identification needs to consider the mobilisation potential of legacy soil P sources at the field scale, and the control of (micro)topography on runoff generation and hydrological connectivity at the sub-field scale. To address these limitations, a 'next generation' sub-field scale CSA index is presented, which predicts the risk of dissolved P losses in runoff from legacy soil P. The GIS-based CSA Index integrates two factors; mobile soil P concentrations (water extractable P; WEP) and a hydrologically sensitive area (HSA) index. The HSA Index identifies runoff-generating-areas using high resolution LiDAR Digital Elevation Models (DEMs), a soil topographic index (STI) and information on flow sinks and effects on hydrological connectivity. The CSA Index was developed using four intensively monitored agricultural catchments (7.5–11 km<sup>2</sup>) in Ireland with contrasting agri-environmental conditions. Field scale soil WEP concentrations were estimated using catchment and land use specific relationships with Morgan P concentrations. In-stream total reactive P (TRP) concentrations and discharge were measured sub-hourly at catchment outlet bankside analysers and gauging stations during winter closed periods for fertiliser spreading in 2009–14, and hydrograph/loadograph separation methods were used to estimate TRP loads and proportions from quickflow (surface runoff). A strong relationship between TRP concentrations in quickflow and soil WEP concentrations ( $r^2 = 0.73$ ) was used to predict dissolved P concentrations in runoff at the field scale, which were then multiplied by the HSA Index to generate sub-field scale CSA Index maps. Evaluation of the tool showed a very strong relationship between the total CSA Index value within the HSA and the total TRP load in quickflow ( $r^2 = 0.86$ ). Using a CSA Index threshold value of  $\geq 0.5$ , the CSA approach identified 1.1–5.6% of catchment areas at highest risk of legacy soil P transfers, compared with 4.0–26.5% of catchment areas based on an existing approach that uses above agronomic optimum soil P status. The tool could be used to aid cost-effective targeting of sub-field scale mitigation measures and best management practices at delivery points of CSA pathways to reduce dissolved P losses from legacy P stores and support sustainable agricultural production.

### Highlights

- A new GIS-based tool identifies CSAs of legacy P at the sub-field scale.
- The index uses water extractable P, a soil topographic index and LiDAR DEMs.
- The CSA Index was evaluated against measured total reactive P loads in quickflow.
- HSAs were more important in P CSAs than high soil P or mobilisation potential.
- The tool allows targeted, cost-effective mitigation at delivery points and pathways

**Keywords:** Critical source area, Diffuse pollution, Phosphorus, LiDAR DEM, Agriculture, Hydrologically sensitive area

## **M: Influence of stormflow and baseflow phosphorus pressures on stream ecology in agricultural catchments**

Mairead Shore, Sinead Murphy, Per-Erik Mellander, Ger Shortle, Alice R. Melland, Lucy Crockford, Vincent O'Flaherty, Lauren Williams, Ger Morgang and Phil Jordan

2017

### **Abstract:**

Stormflow and baseflow phosphorus (P) concentrations and loads in rivers may exert different ecological pressures during different seasons. These pressures and subsequent impacts are important to disentangle in order to target and monitor the effectiveness of mitigation measures. This study investigated the influence of stormflow and baseflow P pressures on stream ecology in six contrasting agricultural catchments. A five-year high resolution dataset was used consisting of stream discharge, P chemistry, macroinvertebrate and diatom ecology, supported with microbial source tracking and turbidity data.

Total reactive P (TRP) loads delivered during baseflows were low (1–7% of annual loads), but TRP concentrations frequently exceeded the environmental quality standard (EQS) of  $0.035 \text{ mg L}^{-1}$  during these flows (32–100% of the time in five catchments). A pilot microbial source tracking exercise in one catchment indicated that both human and ruminant faecal effluents were contributing to these baseflow P pressures but were diluted at higher flows. Seasonally, TRP concentrations tended to be highest during summer due to these baseflow P pressures and corresponded well with declines in diatom quality during this time ( $R^2 = 0.79$ ). Diatoms tended to recover by late spring when storm P pressures were most prevalent and there was a poor relationship between antecedent TRP concentrations and diatom quality in spring ( $R^2 = 0.23$ ). Seasonal variations were less apparent in the macroinvertebrate indices; however, there was a good relationship between antecedent TRP concentrations and macroinvertebrate quality during spring ( $R^2 = 0.51$ ) and summer ( $R^2 = 0.52$ ).

Reducing summer point source discharges may be the quickest way to improve ecological river quality, particularly diatom quality in these and similar catchments. Aligning estimates of P sources with ecological impacts and identifying ecological signals which can be attributed to storm P pressures are important next steps for successful management of agricultural catchments at these scales.

### **Highlights**

- The magnitude and ecological impacts of stormflow and baseflow P pressures were investigated.
- Phosphorus pressures (in terms of concentration) were generally greater during baseflow than during stormflow.
- Baseflow P pressures appeared to impact stream diatom ecology.
- A pilot exercise indicated human and ruminant faecal effluents were contributing to baseflow P pressures.
- Improving river ecological quality likely requires a reduction in point sources.

**Keywords:** Stormflow, Baseflow, Phosphorus, Agriculture, Diatoms, Macroinvertebrates

## **N: Integrated climate-chemical indicators of diffuse pollution from land to water**

Per-Erik Mellander, Phil Jordan, Marianne Bechmann, Ophélie Fovet, Mairead M. Shore, Noeleen T. McDonald & Chantal Gascuel-Oudou

NATURA Scientific Reports volume 8, Article number: 944 (2018)

### **Abstract:**

Management of agricultural diffuse pollution to water remains a challenge and is influenced by the complex interactions of rainfall-runoff pathways, soil and nutrient management, agricultural landscape heterogeneity and biogeochemical cycling in receiving water bodies. Amplified cycles of weather can also influence nutrient loss to water although they are less considered in policy reviews. Here, we present the development of climate-chemical indicators of diffuse pollution in highly monitored catchments in Western Europe. Specifically, we investigated the influences and relationships between weather processes amplified by the North Atlantic Oscillation during a sharp upward trend (2010–2016) and the patterns of diffuse nitrate and phosphorus pollution in rivers. On an annual scale, we found correlations between local catchment-scale nutrient concentrations in rivers and the influence of larger, oceanic-scale climate patterns defined by the intensity of the North Atlantic Oscillation. These influences were catchment-specific showing positive, negative or no correlation according to a typology. Upward trends in these decadal oscillations may override positive benefits of local management in some years or indicate greater benefits in other years. Developing integrated climate-chemical indicators into catchment monitoring indicators will provide a new and important contribution to water quality management objectives.

**Keywords (S):** Climate-chemical indicators, Weather processes, North Atlantic Oscillation, nitrate and phosphorus, pollution in rivers, water quality management.