

Korrektion af totalkvælstofanalyser foretaget på søprøver i perioden 2007-2017

Fagligt notat fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

Dato: 29. september 2021 |
62



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Datablad

Fagligt notat fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

Kategori: Rådgivningsnotat

Titel: Korrektion af totalkvælstofanalyser foretaget på søprøver i perioden 2007-2017

Forfattere: Henrik Tornbjerg, Martin Søndergaard, Liselotte S. Johansson, Søren E. Larsen
Institution: Institut for Bioscience

Faglig kommentering: Brian Kronvang

Kvalitetssikring, DCE: Signe Jung-Madsen

Ekstern kommentering: Miljøstyrelsen. Kommentarerne findes her:
http://dce2.au.dk/pub/komm/N2021_62_komm.pdf

Rekvirent: Miljøstyrelsen

Bedes citeret: Tornbjerg, H., Søndergaard, M., Johansson, L.S. & Larsen, S.E. 2021. Korrektion af totalkvælstofanalyser foretaget på søprøver i perioden 2007-2017. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 13 s. -- Fagligt notat nr. 2021 | 62
https://dce.au.dk/fileadmin/dce.au.dk/Udgivelser/Notater_2021/N2021_62.pdf

Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse

Foto forside: Martin Søndergaard

Sideantal: 13

Indhold

Forord	4
1 Baggrund	5
2 Faglige anbefaling	7
3 Tidsplan og proces for en eventuel korrektion	9
4 4. Konsekvenser for tidligere rapporter	10
5 Referencer	11
Bilag 1. Bestilling fra MST modtaget 07-07-2021	12

Forord

Dette notat beskriver muligheder og anbefalinger vedrørende korrektioner af analyser af totalkvælstof, foretaget på søprøver indsamlet perioden 2007-2017. Notatet er udarbejdet på foranledning af Miljøstyrelsen og er en opfølgning på det faglige notat "*Forskelle i målt koncentration af totalkvælstof og totalfosfor i ferskvand ved at anvende de to oplukningsmetoder til organisk stof; autoklave- og UV-metode*" (Larsen m.fl., 2020). Notatet er udarbejdet primo september 2021, hvor det i udkast er sendt til Miljøstyrelsen.

1 Baggrund

For nogle år siden kom det frem, at koncentrationsanalyser af totalkvælstof (TN) og totalfosfor (TP) fra vandprøver igennem en længere periode havde været fejlbehæftede. Årsagen var, at der blev anvendt en ikke godkendt analysemetode (UV-metoden) i stedet for den korrekte autoklavemetode. Anvendelsen af UV-metoden førte til en utilstrækkelig destruktion/oplukning af prøvens indhold af fosfor og kvælstof bundet i organisk stof, og dermed en underestimering af de målte koncentrationer af TN og TP. Der er redegjort for de nærmere detaljer i Larsen m.fl. (2018) og Larsen m.fl. (2020).

I Larsen m.fl. (2020) er det beskrevet, hvordan det på baggrund af parallelprøver af TN og TP fra søprøver analyseret med både autoklave- og UV-metoden i 2015 og 2017, var muligt direkte at sammenligne de to analysemetoder og dermed vurdere forskellen mellem dem på de samme vandprøver. Parallelprøverne fra søer omfattede udelukkende prøver fra sommerhalvåret. Den relative middelfejl på TN-analyserne, baseret på de to års indsamlede datasæt, var på henholdsvis 14,6 % (2015) og 16,3 % (2017). Der er redegjort for disse analyser og angivet forslag til formler til korrektion af TN-koncentrationerne i Larsen m.fl. (2020). I Larsen m.fl. (2020) blev det pointeret, at korrektioner foretaget på enkelprøveniveau vil betyde, at der i nogle tilfælde korrigeres for meget og i andre tilfælde for lidt, men at den gennemsnitlige fejl for det samlede sæt data vil reduceres. De anbefalede korrektionsformler af TN-prøver ved analyser af søprøver foretaget af henholdsvis Eurofins og ALS er vist i tabel 1.

I forhold til analyser af TP-koncentrationer viste middelfejlen for de to analyseår 2015 og 2017 sig at være ret forskellige (henholdsvis 4,9 % og 14,8 %). Der var imidlertid ikke nogen faglig forklaring på, at analyserne fra de to år skulle være forskellige. Det blev som konsekvens her af derfor vurderet, at det var for usikkert at anbefale en korrektion af TP på baggrund af disse to års parallelprøvetagninger.

Tabel 1. Korrektionsligninger for total kvælstof (TN) i søer for 2007-2014 og 2016/17 (første kvartal) målt ved henholdsvis autoklave (TN_{AU})- og UV (TN_{UV})-metoden. Gengivet fra Larsen m.fl. (2020)

Korrektionsligning	
Data fra Eurofins (2007-2014), formel 1	$TN_{AU} = \exp(0,174335 + 1,027402 * \log TN_{UV})$
Data fra ALS (2016/17), formel 2	$TN_{AU} = 1,221867 * TN_{UV}$

Perioden, hvor der var mistanke om brug af forkert analysemetode, blev i første omgang afgrænset til 2007-2014 samt 2016 og første kvartal af 2017. Efterfølgende er det i forbindelse med korrektion af TN i vandløbsprøver blevet yderligere afdækket, i hvilke perioder de enkelte laboratorier har anvendt UV-metoden (Larsen m.fl., 2021a, b). Her blev det sandsynliggjort, at der også i de første to kvartaler 2015 er behov for korrektion af prøver analyseret af Eurofins (tabel 2).

Table 2. Oversigt over laboratorier og anvendte analysemetoder i søer for perioden 2007-2017. Data er trukket ud fra ODA.

År	Eurofins		ALS		Andre laboratorier	
	Antal prøver	Metode	Antal prøver	Metode	Antal prøver	Metode/bemærkning
2007	1440	Autoklave	164	Autoklave	747	AnalyCen har anvendt UV-metoden på 340 prøver (Larsen m.fl., 2021a)
2008	829	Autoklave	112	1. kvartal autoklave derefter UV-metode	317	AnalyCen har anvendt UV-metoden på 5 prøver (Larsen m.fl., 2021a)
2009	967	UV	175	UV	320	
2010	975	UV	96	UV	39	
2011	1354	UV	14	UV	0	
2012	1421	UV	0		2	
2013	1520	UV	15	UV	1	
2014	1451	UV	43	UV	0	
2015	976	UV i 1. og 2. kvartal derefter Autoklave	30	UV	0	
2016	145	Autoklave	1170	UV	0	
2017	119	Autoklave	1128	UV i 1. kvartal derefter Autoklave	0	

I en henvendelse fra 7. juli 2021 (se bilag 1) anmoder Miljøstyrelsen (MST), med baggrund i det tidligere notat om forskelle mellem autoklave- og UV-metoden ved analyser af vandprøver samt den seneste viden erhvervet gennem arbejdet med korrektion af vandløbsdata, Aarhus Universitet om i et notat at redegøre for:

1. Aarhus Universitets faglige anbefaling vedrørende korrektion af data for totalkvælstof i søer, herunder hvilken metode, der bør anvendes, hvis det vurderes, at data skal korrigeres, samt hvilken periode korrektionen skal udføres for.
2. Tidsplan og proces for en eventuel korrektion
3. Konsekvenser for tidligere rapporter, særligt rapporter som danner grundlag for tilstandsvurderinger og beregning af indsatsbehov til vandområdeplanerne samt NOVANA rapporten for søer.

Erfaringer vedrørende brug af autoklavemetoden fra de øvrige medier vandløb og kystvande bør inddrages i arbejdet.

Dette notat er en besvarelse på denne anmodning.

2 Faglige anbefaling

Anbefalingen om korrektion af TN-prøver i Larsen m.fl. (2020) blev givet med forbehold for, at UV-analysemetoden, der blev anvendt i perioden 2007-2014 for hver enkelt prøve er sammenlignelig med den UV-analysemetode, der blev anvendt i 2015, og hvorpå korrektionsligningerne mellem resultaterne af autoklave- og UV-metoden kunne udregnes. I henvendelsen fra MST vurderes det, at der kan tages udgangspunkt i, at det er de samme laboratorier og metoder, der har været anvendt for vandløbs- og søprøver i perioden 2009-2015 (se bilag 1).

Med denne vurdering kan det dermed anbefales, at der gennemføres korrektioner af TN-koncentration i søprøver i perioden 2007-2017. I tabel 3 er det udspecificeret for hvilke år og hvilke laboratorier formlerne fra Larsen m.fl. (2020), gengivet i tabel 1, anbefales anvendt. Det anbefales, at korrektionen foretages således, at prøver analyseret af Eurofins korrigeres ved formel 1 og prøver analyseret af ALS korrigeres med formel 2 (tabel 1).

I forbindelse med korrektion af vandløbsprøver pågik en yderligere udredning af hvilke perioder, der er påvirket af skift i analysemetode. I den forbindelse blev det sandsynliggjort, at der også i første og andet kvartal 2015 er behov for korrektion af prøver analyseret af Eurofins (Larsen m.fl., 2021 a, b). Derudover antages det, at ALS også i 2015, i lighed med perioden både før og efter, har benyttet UV-metoden, hvorfor det anbefales at korrigerer ALS-prøver fra denne periode med ligning 2. Det bemærkes, at MST i deres henvendelse ikke har taget stilling til analyser for perioden 2007-2008, og som angivet i tabel 2 og 3, samt i Larsen m.fl. 2021a, vides det ikke, hvilken analysemetode laboratorierne, som foretog analyserne i denne periode, har anvendt. Der er derfor p.t. ikke baggrund for at foretage korrektioner for disse to år, med mindre der er tale om ALS-analyser (2.-4. kvartal 2008), eller prøver analyseret af AnalyCen i 2007-2008 (se tabel 2).

Tabel 3. Oversigt over anbefalede korrektioner for sø-prøver 2007 til 1. kvartal 2017 analyseret af hhv. Eurofins, ALS og øvrige laboratorier. De relevante korrektionsligninger kan ses af tabel 1.

År	Eurofins	ALS	Øvrige laboratorier
2007	Ingen korrektion	Ingen korrektion	AnalyCen-analyser korrigeres med formel 1. Data fra øvrige laboratorier korrigeres ikke
2008	Ingen korrektion	Korrigeres fra og med 2. kvartal med formel 2	AnalyCen-analyser korrigeres med formel 1. Data fra øvrige laboratorier korrigeres ikke
2009	Korrigeres med formel 1	Korrigeres med formel 2	Ingen korrektion
2010	Korrigeres med formel 1	Korrigeres med formel 2	Ingen korrektion
2011	Korrigeres med formel 1	Korrigeres med formel 2	Ingen korrektion
2012	Korrigeres med formel 1	Korrigeres med formel 2	Ingen korrektion
2013	Korrigeres med formel 1	Korrigeres med formel 2	Ingen korrektion
2014	Korrigeres med formel 1	Korrigeres med formel 2	Ingen korrektion
2015	Korrigeres med formel 1 i 1. og 2. kvartal	Korrigeres med formel 2	Ingen korrektion
2016	Ingen korrektion	Korrigeres med formel 2	Ingen korrektion
2017	Ingen korrektion	Korrigeres med formel 2 i 1. kvartal	Ingen korrektion

TN-data fra vandløbsprøver i perioden 2007-2014 samt 2015 har været genstand for supplerende analyser (Larsen m.fl., 2021a og b). På baggrund af disse, blev der anvist en metode til yderligere korrektion af TN-prøver fra vandløb ved at anvende information om de organiskbundne N-former. Baggrunden er at fejlen, der opstår ved anvendelsen af UV-metoden knytter sig til det organiske stof. Derfor kan man, hvis der er foretaget analyser af de uorganiske kvælstofformer (nitrat, nitrit, ammonium), beregne den organiske del af TN og ved at se på forholdet mellem TN og organisk N over en længere årrække beregne, hvad koncentrationen af TN i prøverne burde have været, hvis indholdet af organisk N var analyseret korrekt. Korrektionen kan derved foretages direkte på de organiske N-fraktioner (Larsen m.fl. 2021a). Størsteparten af de søprøver, hvor der er foretaget analyser ved både autoklave- og UV-metoden, omfatter imidlertid kun analyser af totalkvælstof og ikke de uorganiske kvælstofformer. Det vil derfor for de fleste prøvers vedkommende ikke være muligt at anvende samme fremgangsmåde som for vandløbsprøverne. Vi vurderer derfor, at metoden anvendt til korrektioner i vandløb ikke er aktuell at anvende for søprøverne.

De supplerende analyser af TN-data fra vandløbsprøver omfattede også prøver fra sø afløb, som i princippet kunne indgå som baggrund for korrektioner. Vandprøver fra sø afløb kan dog ikke nødvendigvis sidestilles med vandprøver fra søen. Målestationer fra sø afløb kan godt ligge i nogen afstand fra søen og det centrale punkt i søen, hvorfra søprøven normalt tages, ligesom der også kan strømme vand til afløbet, efter det har forladt søen.

Dette notat omhandler korrektion af TN, men afslutningsvis skal det bemærkes, at en lignende problemstilling efter al sandsynlighed også gælder for TP-analyser gennemført i den samme periode. I Larsen m.fl. (2020) var det ikke muligt at finde gode korrektionsmuligheder på baggrund af de eksisterende data, fordi disse viste væsentligt forskellige forskelle i korrektionsniveau mellem de to år, hvor der kunne opstilles korrektionsligninger. Det anbefales, at vurdere forhold vedr. TP-analyser nærmere.

3 Tidsplan og proces for en eventuel korrektion

Når den endelige beslutning om korrektion af TN-resultaterne fra søprøver er taget forventes en korrektion og ændringer af data i databaserne at kunne foretages i løbet af 1-2 uger.

Af hensyn til den videre anvendelse af de korrigerede TN-data vil det være hensigtsmæssigt, at den endelige beslutning om korrektion tages hurtigst muligt. De korrigerede data forventes herefter at kunne være tilgængelig i databaserne kort tid efter. Hermed forventes det at være muligt blandt andet at anvende de korrigerede TN-data i den årlige NOVANA-rapportering, der omfatter data til og med 2020.

4 Konsekvenser for tidligere rapporter

Analyser af TN i søer er anvendt og præsenteret i en række rapporter gennem de senere år. Således anvendes og vises der i alle NOVANA-rapporter resultater af TN-analyser. Siden problemstillingen omkring de ukorrekte TN-analyser blev kendt, er resultaterne fra 2016 og de første måneder af 2017 udeladt i de årlige NOVANA-rapporter, fordi man vidste disse var fejlbehæftede. Endvidere er det angivet, at resultater af TP- og TN-analyser i perioden 2007-2015 må tages med forbehold, fordi der var formodning om, at disse også var fejlbehæftede, men at analyser af disse data var i gang med henblik på eventuelt af gennemføre korrektioner.

Ud over de årlige NOVANA-rapporteringer er TN-data også anvendt i mange andre rapporter og analyser. Dette gælder flere udregninger gennemført i forbindelse med vandrammedirektivets implementering i Danmark. De seneste rapporter og notater er her: Søndergaard (2020), hvor TN-koncentrationer indgik i en analyse af kvartiler i forskellige søtyper; Søndergaard m.fl. (2020), hvor de empiriske sammenhænge mellem indløbs- og søkoncentrationer også omfatter analyser af TN; Søndergaard m.fl. (2020), hvor forskellige biologiske kvalitetselementer vurderes i forhold både indhold af fosfor og kvælstof i de ikke interkalibrerede danske søtyper, samt Søndergaard m.fl. 2019, hvor en analyse af anvendelsen af fysisk-kemiske kvalitetselementer til understøttelse af økologisk tilstandsvurdering i søer også omfattede TN-koncentrationer.

Hvis TN-koncentrationerne korrigeres tilbage til 2009, vil det påvirke alle de beregninger og sammenstillinger, hvori TN-data har indgået. Det er ikke muligt at præcist at afgøre i hvor høj grad analyser og resultater vil blive påvirket af en korrektion, men den gennemsnitlige TN-fejl på de to års datasæt fra 2015 og 2017 var, som ovenfor nævnt, på henholdsvis 14,6 % og 16,3 % (Larsen m.fl., 2020). En præcis beregning af hvordan disse analyser og resultater påvirkes, vil kræve en genberegning ved anvendelsen af de korrigerede rådata for TN.

5 Referencer

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

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

Larsen, S.E., Tornbjerg, H., Thodsen, H., Kronvang, B. & Blicher-Mathiesen, G. 2021a. Analyse af organisk kvælstof koncentrationer i vandløb i to perioder med henblik på at udvikle en korrektionsformel for perioden 2009-2014. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 115 s. – Fagligt notat nr. 2021|29 https://dce.au.dk/fileadmin/dce.au.dk/Udgivelser/Notater_2021/N2021_29.pdf.

Larsen, S.E., Tornbjerg, H., Thodsen, H., Kronvang, B. & Blicher-Mathiesen, G. 2021b. Analyse af organisk kvælstof koncentrationer i vandløb med henblik på at udvikle en korrektionsformel for 2015. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 19 s. – Fagligt notat nr. 2021|39 https://dce.au.dk/fileadmin/dce.au.dk/Udgivelser/Notater_2021/N2021_39.p

Søndergaard, M., Nielsen, A., Levi, E.E., Johansson, L.S., Sørensen, P.B. & Trolle, D. 2020. Empiriske sømodeller for sammenhænge mellem indløbs- og søkoncentrationer af fosfor og kvælstof. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 32 s. - Videnskabelig rapport nr. 376 <http://dce2.au.dk/pub/SR376.pdf>

Søndergaard, M. 2020. Sammenhænge mellem klorofylkoncentrationer og indhold af totalfosfor og totalkvælstof i danske søtyper ved analyse af kvartiler. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 7 s – Fagligt notat nr. 2020|74. https://dce.au.dk/fileadmin/dce.au.dk/Udgivelser/Notatet_2020/N2020_74.pdf

Søndergaard M., Jeppesen E., Johansson L.S. 2020. Anvendelsen af biologiske kvalitetselementer i ikke-interkalibrerede søtyper. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 144 s. - Videnskabelig rapport nr. 365 <http://dce2.au.dk/pub/SR365.pdf>

Søndergaard, M., Johansson, L.S., Levi, E., Olesen, A. & Davidson, T. 2019. Anvendelsen af fysisk-kemiske kvalitetselementer til understøttelse af økologisk tilstandsvurdering i søer. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 74 s. - Videnskabelig rapport nr. 330. <https://dce2.au.dk/pub/SR330.pdf>

Bilag 1. Bestilling fra MST modtaget 07-07-2021

Notat om mulighed og anbefaling vedrørende korrektion af total kvælstof for sørprøver i perioden 2007-2017

Med baggrund i de tidligere notater om forskelle mellem autoklave- og UV-metoden samt den seneste viden erhvervet gennem arbejdet med korrektion af vandløbsdata anmodes Aarhus Universitet om i et notat redegøre for:

1. Aarhus Universitets faglige anbefaling vedrørende korrektion af data for total kvælstof i søer, herunder hvilken metode, der bør anvendes, hvis det vurderes, at data skal korrigeres, samt hvilken periode korrektionen skal udføres for.
2. Tidsplan og proces for en eventuel korrektion
3. Konsekvenser for tidligere rapporter, særligt rapporter som danner grundlag for tilstandsvurderinger og beregning af indsatsbehov til vandområdeplanerne samt NOVANA rapporten for søer.

Erfaringer vedrørende brug af autoklavemetoden fra de øvrige medier vandløb og kystvande bør inddrages i arbejdet.

Baggrund

Aarhus Universitet har besluttet af korrigere data for organisk kvælstof i vandløbsprøver i perioden 2009-2015. Det er sket på baggrund af to notater "Analyse af organisk kvælstof koncentrationer i vandløb i to perioder med henblik på at udvikle en korrektionsformel for perioden 2009-2014" og "Analyse af organisk kvælstof koncentrationer i vandløb i 2015 og 2016-2020 med henblik på at udvikle en korrektionsformel for 2015".

AU har tidligere anbefalet, at der kunne ske en korrektion af data for TN analyseret efter UV-metoden tilbage i tid, hvis de anvendte metoder er sammenlignelige med de metoder korrektionsligningerne er baseret på, og at der er fuld klarhed over, hvilken metode et laboratorium har anvendt til analysen før der korrigeres (Forskelle i målt koncentration af total kvælstof og totalfosfor i ferskvand ved at anvende de to oplukningsmetoder til organisk stof: autoklave- og UV-metode, fagligt notat fra DCE nr. 3, 2020).

I forbindelse med arbejdet med TN data for vandløb er der sket en udredning af laboratorierne brug af oplukningsmetoder for ferskvandsprøver. I perioden 2009-2014 er der konstateret væsentlige afvigelser af især de organiske kvælstofkoncentrationer, sammenlignet med både perioden før og perioden efter. DCE har ikke kunnet fastslå, at der kan være andre naturlige og/eller menneskeskabte årsager til de observerede anomalier i perioden 2009-2014, end anvendelse af UV-metoden i stedet for autoklavemetoden.

For søer udestår en endelig afklaring af om Aarhus Universitet vil anbefale at korrigere data for total kvælstof i perioden 2007-2017.

AU beskriver i notatet "Vurdering af mulige konsekvenser for øvrige produkter af genopretningen af TN-analyser i perioden 2009-2015", at der "med udgangspunkt i den nuværende viden kan det overvejes, om ikke data for

søer kan genoprettes med de korrektioner DCE har anbefalet i Larsen m.fl. 2020 (men som endnu ikke er implementeret for søer)".

MST vurderer, at der kan tages udgangspunkt i at det er de samme laboratorier og metoder, der har været anvendt for vandløbs- og sø-prøver i perioden 2009-2015.

Bestillingen skal ses på baggrund af ovenstående.