



GENOPRETNING AF FEJLBEHÆFTEDE KVÆLSTOF- OG FOSFORANALYSER

Ferskvand

Teknisk rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 110

2018



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

[Tom side]

GENOPRETNING AF FEJLBEHÆFTEDE KVÆLSTOF- OG FOSFORANALYSER

Ferskvand

Teknisk rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 110

2018

Søren Erik Larsen
Jørgen Windolf
Henrik Tornbjerg
Carl Chr. Hoffmann
Martin Søndergaard
Gitte Blicher-Mathiesen

Aarhus Universitet, Institut for Bioscience



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Datablad

Serietitel og nummer:	Teknisk rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 110
Titel:	Genopretning af fejlbehæftede kvælstof- og fosforanalyser
Undertitel:	Ferskvand
Forfattere:	Søren Erik Larsen, Jørgen Windolf, Henrik Tornbjerg, Carl Chr. Hoffmann, Martin Søndergaard &, Gitte Blicher-Mathiesen
Institution:	Aarhus Universitet, Institut for Bioscience
Udgiver:	Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi ©
URL:	http://dce.au.dk
Udgivelsesår:	Februar 2018
Redaktion afsluttet:	Februar 2018
Faglig kommentering:	Brian Kronvang
Kvalitetssikring, DCE:	Poul Nordemann Jensen
Finansiel støtte:	Ingen
Bedes citeret:	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
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse
Sammenfatning:	På baggrund af prøver udtaget i vandløb, søer og drænvand til test af to analysemetoder, er der opstillet modeller til korrektion af analyserede koncentrationer af total kvælstof og total fosfor for prøver analyseret i 2016 og første kvartal af 2017. De to analysemetoder, det drejer sig om, er UV-oplukning (benævnt online) og autoklave (benævnt offline og den korrekte metode) til analyse af total kvælstof og total fosfor, og modellerne skal opstilles så online koncentrationer kan genoprettes, så de svarer til offline koncentrationer. Det viste sig at være svært at opnå gode korrektionsmodeller for især total fosfor for søer, modellerne gav et svagt fit til data. For total kvælstof i vandløb og dræn var det muligt at opstille en anvendelig korrektionsmodel med så stor præcision, at modellen kan anvendes på enkeltmålinger. Endelig for total fosfor i vandløb er der opstillet en korrektionsmodel, som er lidt mere usikker end for de tilsvarende koncentrationer af total kvælstof. Det anbefales, at de korrigerede fosforkoncentrationer kun anvendes på summeret niveau, f.eks. til årlig stoftransport på landsplan eller på større dele af landet.
Emneord:	Kvælstof, fosfor, organisk N, partikulært P, autoklave, UV-oplukning, online, offline, korrektionsligning, ortogonal regression, prædiktionsusikkerhed, 95% konfidensinterval, krydsvalidering, simuleringer, genopretning, stoftransport.
Layout:	Grafisk Værksted, AU Silkeborg
Foto forside:	Annette Baattrup-Pedersen
ISBN:	978-87-7156-314-6
ISSN (elektronisk):	2244-999X
Sideantal:	72
Internetversion:	Rapporten er tilgængelig i elektronisk format (pdf) som http://dce2.au.dk/pub/TR110.pdf

Indhold

Sammenfatning	5
Summary	8
1 Baggrund og formål	11
1.1 Måling af kvælstof og fosfor i dræn, vandløb og søer	11
1.2 Anvendte målemetoder i NOVANA ferskvand	11
1.3 Metodesammenligning og data til korrektion af fejlanalyser	12
1.4 Anvendelse af målte stofkoncentrationer	12
1.5 Formål med notat	12
2 Datagrundlag	14
3 Total N i vandløb	16
4 Total P i vandløb	26
4.1 Relativ fejl for N og relativ fejl for P er relaterede	31
5 Total N i dræn	32
6 Total P i dræn	37
7 Total N og organisk N i sø	41
8 Total P og partikulært P i sø	49
9 Vådområder	57
10 Vurdering af analysedata fra 2010-14	58
11 Diskussion	59
11.1 Total kvælstof, vandløb	59
11.2 Total fosfor, vandløb	60
11.3 Total kvælstof og fosfor, søer.	61
11.4 Dræn (LOOP)	61
12 Referencer	62
Bilag 1 Oversigt over stationer hvorfra datagrundlaget er tilvejebragt	63
Bilag 2 Bestilling fra Miljøstyrelsen (uddrag af bestilling af 22. december 2018)	71

[Tom side]

Sammenfatning

I det følgende er der for de punkter, som Miljøstyrelsen har angivet i bestillingen, givet nogle anbefalinger vedr. data fra 2016 og første kvartal 2017:

MST: For **TN i vandløbsprøver** bedes på baggrund af prøver udtaget til metodetest opstillet en model for korrektion af resultater på de enkelte analyseresultater således, at de korrigerede resultater kan indgå som grundlag for en reberegning af stoftransport. Det kan indledningsvist vurderes, om alle data fra metodetest skal indgå som datagrundlag for en korrektionsmodel. Såfremt der ikke med rimelig sikkerhed kan opstilles en model for korrektion på de enkelte analyseresultater, vurderes det, om der på anden vis og skala kan foretages en korrektion af N transporten.

DCE's anbefaling:

Det anbefales, at enkeltanalyser fra 2016 og første kvartal 2017 genoprettes med den angivne formel og kan anvendes selvstændigt. De enkelte genoprettede kvælstofanalyser kan derfor anvendes videre til beregning af stoftransport

MST: For **TP i vandløbsprøver** vurderes tilsvarende, om datagrundlaget vil kunne anvendes for en model for korrektion til anvendelse på de enkelte analyseresultater, og i givet fald opstilles en model. Såfremt der ikke med rimelig sikkerhed kan opstilles en model for korrektion på de enkelte analyseresultater, vurderes det, om der på anden vis og skala kan foretages en korrektion af P transporten.

DCE's anbefaling:

Det kan ikke anbefales, at genoprettede enkeltanalyser for total fosfor fra 2016 og første kvartal 2017 anvendes selvstændigt. Hertil vurderes usikkerheden at være for stor.

Det anbefales i stedet at anvende den fundne korrektionsligning til genopretning af totalfosfor i vandløb til beregning af fosfortransport på landsplan og på årsbasis samt formentlig på større dele af landet f. eks. til brug i HELCOM sammenhæng.

MST: For **TN og TP i søprøver** vurderes det, om der vil kunne opstilles modeller for korrektion af prøveresultaterne for den enkelte sø. Såfremt der ikke med rimelig sikkerhed kan opstilles en model for korrektion for de enkelte søer vurderes det, om der på anden vis og skala kan foretages en korrektion af N og P resultaterne. Såfremt det vurderes, at der ikke kan ske en korrektion af analyseresultaterne for 2016, bedes det vurderet, om der kan opstilles en model til korrektion af resultaterne for de første måneder i 2017.

DCE's anbefaling:

På baggrund af de her gennemførte statistiske analyser kan det p.t. ikke anbefales at anvende en standardkorrektion til at genoprette enkeltanalyser fra søer – det gælder såvel for 2016 som 2017 (1. kvartal) – og for TN og TP.

Det bør undersøges nærmere, hvorvidt en genopretning kan ske ved at inddrage andre supplerende undersøgelser og ved at anvende supplerende parametre undersøgt i søerne (eksempelvis koncentrationen af suspenderet stof).

MST: For **TN og TP i drænvand** og i målinger ved vådområder vurderes det, om der kan opstilles modeller for korrektion af prøveresultater, herunder vurderes om det kan ske for den konkrete lokalitet.

Såfremt det vurderes, at der ikke kan ske en korrektion af analyseresultaterne for 2016, bedes det vurderet, om der kan opstilles en model, til korrektion af resultaterne for de første måneder i 2017. Det kan i den forbindelse vurderes om det kan ske, hvis der accepteres en større usikkerhed.

DCE's anbefaling:

Det anbefales ikke at anvende genoprettede data fra vådområder (2016 og 2017). Dog vil det være muligt at anvende genoprettede kvælstofdata, såfremt målingerne har fundet sted i vandløb op- og nedstrøms et vådområde.

Det anbefales at anvende genoprettede enkeltanalyser for total kvælstof fra drænen, men ikke for total fosfor.

MST: **For 2010-2014** bedes AU vurdere og beskrive, hvilken afvigelse anvendelse af UV-oplukning som metode i disse år skønnes at have på **de beregnede årstransporter**. Vurderingen kan foretages under inddragelse af resultater af metodetest og ud fra parallelprøvetagning, samt f.eks. ud fra analyse af udviklingen i forholdet mellem uorganiske og totale næringsstof fraktioner. DCE bedes vurdere, om en eventuel korrektion skønnes at øge sikkerheden på en opgjort stoftransport og belastningsopgørelse.

DCE's vurdering:

En foreløbig beregning viser at stoftransporten af total kvælstof i 2016 på vandløbsmålestationer bliver øget med ca. 7% ved anvendelse af den fundne korrektionsligning for TN i vandløb.

En første vurdering af transport- og koncentrationsdata for total kvælstof, nitrat og organisk kvælstof i perioden 2010-2014 sammenlignet med en periode forud, viser at man på en lang række målestationer i vandløb ser et fald i koncentrationen af organisk N, hvilket vil resultere i at indholdet af nitrat udgør næsten hele andelen af total N. Det er det samme mønster som er set i 2016-17, hvor der er anvendt UV-oplukning.

På den baggrund er det DCE's vurdering at der ligeledes har været en utilstrækkelig oplukning af den organiske kvælstoffraktion i perioden 2010-14. En anvendelse af korrektionsligningen fundet for metodetesten for ALS laboratoriet men på 2010-14 data analyseret af Eurofins viser dog, at kvælstoftransporten ikke kan genoprettes konsistent på alle havstationer. Der er således meget der tyder på, at anvendelsen af korrektionsmodellen for total kvælstof fundet i analysen af metodetesten fra 2017 vil medføre en for stor korrektion af koncentrationerne og dermed af transporten af kvælstof i perioden 2010-2014.

For TP tyder foreløbige analyser på, at genoplukningsfejlen har været mindre i 2010-14 end hvad der er fundet i analysen af metodetesten fra 2017.

Men før en eventuel genopretning af total N og total P koncentrationer for perioden 2010-14 kan gennemføres bør der foretages en nærmere udredning af de anvendte laboratoriemetoder. Det vil endvidere være nødvendigt at gennemføre en tilsvarende metodetest i Eurofins, som var det anvendte analyselaboratorie i perioden 2010-14.

Under de forudsætninger vil en genopretning af data fra 2010-14 kunne fjerne metodebias for de målte total kvælstof koncentrationer. Da man anvender en model til at

genoprette total kvælstof koncentrationer med, så vil man addere en modelusikkerhed til analyseusikkerheden, men det vurderes, at denne modelusikkerhed er noget mindre end analyseusikkerheden. DCE vurderer derfor, at en sådan genopretning af data fra 2010-14 vil forbedre opgørelsen af stofudledningen, uden at det introducerer væsentlig yderligere usikkerhed.

Med hensyn til fosfor er situationen 2010-14 uafklaret, da foreløbige undersøgelser tyder på, at fejlen i 2010-14 har været mindre end i 2016/17.

Summary

In early 2017, the Danish Environmental Protection Agency (DEPA) discovered that the laboratory they had contracted for analyzing water samples from rivers, lakes and agricultural catchments had used an unauthorized method for analyzing total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) in 2016 and the beginning of 2017. The unauthorized method was an online (UV-radiation) method rather than the correct method – offline (or autoclave). The laboratory had informed the DEPA that the incorrect method had introduced a bias and that the concentrations of TN and TP would be underestimated compared to results from analyses using the correct method. The problem with the online method is that it insufficiently destroys the organic fraction of the TN and TP.

In June 2017, the DEPA contacted DCE to set up a program for the remaining part of 2017 with the aim of trying to “reconstruct” correct results of TN and TP for 2016 and the first part of 2017. This program contained approximately 50 sampling sites in rivers with monthly or bi-monthly sampling as well as sampling in a number of lakes. Each water sample was analyzed with the online and offline method and for rivers resulted in a dataset of nearly 400 pairs of online and offline concentrations for TN and 300 for TP, for lakes nearly 90 pairs of online and offline concentrations.

The datasets were analyzed using a number of different statistical methods, depending on the nature of the individual dataset.

Upon initiating the correction program, the DEPA informed DCE that the unauthorized method also had been used from 2010-14 – but by a different contracting laboratory.

The DEPA asked DCE to undertake a number of tasks regarding samples from 2016 and 2017:

1. Based on the dataset generated from rivers, DCE was asked to establish a model with the purpose of correcting each individual result of TN. If it was assessed that it was not possible to correct each individual result, DCE was asked to look at other possibilities and / or scales to correct the TN load calculation.

DCE recommendation:

It is recommended to correct each individual result of TN in rivers with the formula given (formula 1). The corrected results can be used for a TN load calculation. This recommendation is also valid for results from samples taken in drainage systems.

2. Based on the dataset generated from rivers, DCE was asked to establish a model with the purpose of correcting each individual result of TP. If it was assessed that it was not possible to correct each individual result, DCE was asked to look at other possibilities and / or scales to correct the TP load calculation.

DCE recommendation:

It is not recommended to use corrected individual results of TP in rivers.

Instead, it is recommended to use the formula found (formula 2) to correct TP concentrations for the calculation of a national TP load or aggregated to major catchments, i.e. different HELCOM areas.

3. For lakes, DCE was asked to assess whether it was possible to correct TN and TP for each individual lake. If it was assessed that it was not possible to correct the results for each individual lake, DCE was asked to look at other possibilities and / or scales to correct the TP and TN concentrations.

DCE recommendation:

Based on the statistical analysis, it is not recommended – for the time being – to correct individual results of TP and TN from lakes.

It should be investigated closer whether a correction can be made by including other supplementary tests and using supplementary parameters, such as suspended matter.

The DEPA also asked DCE to assess and describe what bias was introduced to the calculated yearly loads of TN and TP by using the online method in 2010-14. This assessment can be made by using results from tests of the method and intercalibrations between laboratories and in the development in the ratio between inorganic and total content of nutrients. DCE was asked to assess whether a correction for 2010-14 could be estimated to increase the certainty of the calculated total loads.

DCE assessment:

A preliminary calculation of the load of TN at the measuring points for 2016 shows that the TN load will increase 7% by using the established formula.

A first assessment of the loads and concentration data for TN, nitrate and organic N for 2010-14 compared to the previous period shows that, for a great number of measuring points, we see a drop in organic N concentration, which will result in total N consisting almost entirely of nitrate. The same pattern has been seen in 2016/17, where the online method was used.

Based on this, DCE assesses that during the period 2010-14 a method with insufficient destruction of the organic part of TN has also been used. When using the correction formula for 2016/17 on data from 2010-14, this shows that the load cannot be corrected consistently. There is an indication that by using the formula for TN found for 2016/17 on data from 2010-14, there will be an overcorrection of the concentrations and further an overcorrection of the calculated loads.

For TP, the preliminary analyses indicate that the bias was smaller in 2010-14 compared to 2016/17.

Before a correction of TN and TP concentrations for the period 2010-14 can be carried out, the laboratory methods used should be described in more detail. Furthermore, it will be necessary to carry out a similar test of methods as in 2017, but this time with the laboratory that was contracted in the period 2010-14.

Based on these preconditions, a correction of the data from 2010-14 will eliminate the bias introduced by the incorrect analysis method for TN. By using a model for the correction, a model uncertainty will be added to the uncertainty of the analysis method, but it is assessed that the uncertainty caused by the model is smaller than the

uncertainty of the analysis. DCE therefore assesses that a correction of the TN data from 2010-14 will improve the calculation of the TN load without introducing significant further uncertainty.

Concerning TP, the situation in 2010-14 is not clear, as the preliminary analysis indicates that the bias in 2010-14 was smaller than in 2016/17.

1 Baggrund og formål

1.1 Måling af kvælstof og fosfor i dræn, vandløb og søer

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

Den kemiske analyse af organisk N og partikulært P fordrer, at der sker en 'oplukning' heraf, hvorved der dannes analyserbare næringssalte. Standardmetoden for denne 'oplukning' har i mange år været, at man oxiderer (ilter) således at alt kvælstof kommer over på nitratform og alt fosfor over på ortofosfat form. Derefter analyseres prøverne for nitrat og fosfat, og resultatet benævnes total kvælstof (TN) og total fosfor (TP).

En sand måling af TN og TP kræver en fuldstændig oxidation. Det er i praksis ikke muligt, og TN og TP koncentrationer repræsenterer derfor altid et minimumsestimat. I de fleste prøver, og med en korrekt gennemført oxidation, kan man dog normalt nå bestemmelser, som er tæt på 100 procent af de sande værdier.

Der findes forskellige metoder til oxidation, men i praksis har to været anvendt i det nationale overvågningsprogram:

- 1) Oxidation ved opvarmning med et oxidationsmiddel (autoklavemetode). Denne metode omtales i dette notat som 'offline' metoden. Ved opvarmning med oxidationsmiddel kan man opnå en meget effektiv oxidation, specielt ved at anvende skrappe oxidationsmidler, lang tid og høje temperaturer. Det er denne metode som jf. metodeanvisninger skal anvendes ved analyser af ferskvandsprøver.
- 2) Oxidation ved bestråling med ultraviolet lys (UV-metode). Denne metode omtales i dette notat som 'online' metoden. For UV-metoden gælder, at den virker ved dels at excitere organiske stoffer, som absorberer lys i UV-området, så molekylerne går i stykker, og dels ved at der dannes frie iltradikaler, når vand UV-bestråles, som så oxiderer de organiske stoffer. Også for UV-metoden gælder, at tid og intensitet af behandling påvirker effektiviteten af oxidationen. Der er risiko for, at denne metode giver en utilstrækkelig destruktion / oplukning af prøverne, som må antages at medføre, at der analyseres for lavt et indhold af TN og TP. Fejlen omfatter ikke uorganiske fraktioner af kvælstof og fosfor som nitrat, ammonium og fosfat.

1.2 Anvendte målemetoder i NOVANA ferskvand

Analyselaboratoriet ALS har i 2016 og frem til foråret 2017 analyseret vandløbs-, sø- og drænvandsprøver. I foråret 2017 har laboratoriet erkendt, at der har været anvendt forkert metode ved analyse for TN og TP, dvs. online-metoden. Fejlen består i en utilstrækkelig destruktion / oplukning af prøverne, som må antages at medføre, at analyseresultaterne viser et for lavt indhold af

TN og TP. Fejlen omfatter ikke uorganiske fraktioner af kvælstof og fosfor som nitrat, ammonium og fosfat.

Analyselaboratoriet Eurofins har i perioden 2010 til 2015 analyseret bl.a. vandløbs- og søprøver. Miljøstyrelsen har i forbindelse med et serviceeftersyn henvendt sig til Eurofins for at få oplyst, hvilke metoder, de har anvendt tidligere. Eurofins har i første omgang oplyst, at de i perioden 2012-2014 har anvendt UV-oplukning (online) som metode ved oplukning af TN og TP i vandløbs- og søprøver. Efterfølgende har de oplyst, at det også gør sig gældende for 2010-2011.

1.3 Metodesammenligning og data til korrektion af fejlanalyser

MST har i samråd med DCE planlagt en omfattende prøvetagning i vandløb og søer fra marts 2017 og gennem resten af 2017, hvor vandprøverne analyseres hos ALS dels ved den fejlbehæftede metode (online) og dels ved den mere korrekte metode (offline), ovenfor refereret til som metodetest. Derudover er der udtaget parallelle prøver til analyse på det tidligere anvendte analyselaboratorium, Eurofins, hvor prøverne analyseres for den samme analysepakke som på ALS, og hvor TN og TP analyseres med den korrekte metode.

1.4 Anvendelse af målte stofkoncentrationer

Analyseresultaterne for TN og TP indsamlet fra vandløb og dræn anvendes i NOVANA til efterfølgende beregninger af stoftransporten. For de kystnære vandløbsstationer anvendes disse data efterfølgende til at opgøre den årlige afstrømning af N og P til danske kystnære vande samt den totale afstrømning fra Danmark.

Yderligere indgår disse data ved vurderinger af effekt af vådområder, søernes tilstand samt beregning af NP til- og fraførsler fra NOVANA søer.

1.5 Formål med notat

Med baggrund i ovenstående har Miljøstyrelsen anmodet DCE, Aarhus Universitet om at analysere mulighederne for at korrigere de fejlbehæftede analyseresultater i 2016 og 2017 for total kvælstof (TN) og total fosfor (TP), (jf. Bilag 2):

For TN i vandløbsprøver bedes på baggrund af prøver udtaget til metodetest opstillet en model for korrektion af resultater på de enkelte analyseresultater således, at de korrigerede resultater kan indgå som grundlag for en reberegning af stoftransport. Det kan indledningsvist vurderes, om alle data fra metodetest skal indgå som datagrundlag for en korrektionsmodel. Såfremt der ikke med rimelig sikkerhed kan opstilles en model for korrektion på de enkelte analyseresultater, vurderes det, om der på anden vis og skala kan foretages en korrektion af N transporten.

For TP i vandløbsprøver vurderes tilsvarende, om datagrundlaget vil kunne anvendes for en model for korrektion til anvendelse på de enkelte analyseresultater, og i givet fald opstilles en model. Såfremt der ikke med rimelig sikkerhed kan opstilles en model for korrektion på de enkelte analyseresultater, vurderes det, om der på anden vis og skala kan foretages en korrektion af P transporten.

For TN og TP i søprøver vurderes det, om der vil kunne opstilles modeller for korrektion af prøveresultaterne for den enkelte sø. Såfremt der ikke med rimelig sikkerhed kan opstilles en model for korrektion for de enkelte søer vurderes det, om der på anden vis og skala kan foretages en korrektion af N og P resultaterne. Såfremt det vurderes, at der ikke kan ske en korrektion af analyseresultaterne for 2016, bedes det vurderet, om der kan opstilles en model til korrektion af resultaterne for de første måneder i 2017.

For TN og TP i drænvand og i målinger ved vådområder vurderes det, om der kan opstilles modeller for korrektion af prøveresultater, herunder vurderes om det kan ske for den konkrete lokalitet. Såfremt det vurderes, at der ikke kan ske en korrektion af analyseresultaterne for 2016, bedes det vurderet, om der kan opstilles en model, til korrektion af resultaterne for de første måneder i 2017. Det kan i den forbindelse vurderes om det kan ske, hvis der accepteres en større usikkerhed,

For 2010-2014 bedes AU vurdere og beskrive, hvilken afvigelse anvendelse af UV-oplukning som metode i disse år skønnes at have på de beregnede års-transporter. Vurderingen kan foretages under inddragelse af resultater af metodetest og ud fra parallelprøvetagning, samt f.eks. ud fra analyse af udviklingen i forholdet mellem uorganiske og totale næringsstof fraktioner. DCE bedes vurdere, om en eventuel korrektion skønnes at øge sikkerheden på en opgjort stoftransport og belastningsopgørelse.

2 Datagrundlag

MST har i samråd med DCE gennemført en omfattende prøvetagning i vandløb og søer fra maj 2017 og gennem resten af 2017, hvor vandprøverne analyseres hos ALS dels ved den fejlbehæftede metode (online) og dels ved den korrekte metode (offline), ovenfor refereret til som metodetest. Der er i udvælgelsen af stationer til disse 'dobbelbestemmelser' søgt at sikre en repræsentativ fordeling i tid og rum samt af koncentrationsniveauer.

Datasættet i tabel 1 og 2 viser de markante forskelle, der er i mellem de tre medier. Mediankoncentrationer af TN er højest i drænvand og lavest i søerne, mens median TP koncentrationerne er lavest i drænvand. Ligeledes er der store forskelle i andelen af de uorganiske fraktioner (fosfat og nitrit+nitrat og ammonium). I drænvandet er næsten alt på uorganisk form af både N og P, mens en ringe del er på uorganisk form i søerne. Vandløbsvand udgør uorganisk N en ringe del, mens uorganisk P udgør ca halvdelen. Disse forskelle har betydning for, hvor godt de to forskellige metoder oplukker TP og TN i de tre forskellige medier.

I bilag 1 er anført en oversigt over de stationer, hvorfra analysedata har indgået. Det bemærkes, at data indledningsvist har været screenet for åbenlyse 'outliers', hvoraf der er fundet enkelte (10), der således ikke indgår i de efterfølgende analyser. Disse er også vist i bilag 1.

Tabel 1. Total kvælstof, datagrundlag. Tallene i parentes angiver hvor stor en procentandel organisk N udgør af TN.

Medie	TN_offline		OrgN_offline		TN_online		OrgN_online	
Vandløb	N=383		N=347		N=383		N=347	
	95%	10,45	95%	1,56 (67)	95%	9,90	95%	1,258 (62)
	75%	6,30	75%	0,990 (27)	75%	6,20	75%	0,735 (21)
	Gnms	4,71	Gnms	0,770 (22)	Gnms	4,46	Gnms	0,533 (18)
	50%	4,40	50%	0,714 (17)	50%	4,20	50%	0,464 (13)
	25%	2,50	25%	0,468 (10)	25%	2,30	25%	0,294 (6)
	5%	1,00	5%	0,090 (2,0)	5%	0,850	5%	-0,067 (-1,4)
Dræn	N=56		N=46		N=56		N=46	
	95%	18,75	95%	1,57 (15)	95%	18,17	95%	2,18 (22)
	75%	14,69	75%	1,05 (9,1)	75%	14,39	75%	0,696 (6,6)
	Gnms	10,40	Gnms	0,541 (5,7)	Gnms	10,29	Gnms	0,458 (4,0)
	50%	10,00	50%	0,497 (6,4)	50%	10,31	50%	0,160 (2,1)
	25%	5,65	25%	0,197 (3,4)	25%	5,20	25%	-0,006 (0,1)
	5%	4,10	5%	-1,46 (-12)	5%	3,60	5%	-0,339 (-4,3)
Søer	N=64		N=36		N=64		N=36	
	95%	6,20	95%	6,11 (99,8)	95%	4,90	95%	5,71 (99,8)
	75%	2,75	75%	1,66 (99,1)	75%	2,15	75%	1,29 (99,0)
	Gnms	2,06	Gnms	1,64 (90)	Gnms	1,68	Gnms	1,35 (88)
	50%	1,35	50%	1,09 (97)	50%	1,10	50%	0,971 (96)
	25%	0,900	25%	0,665 (86)	25%	0,725	25%	0,630 (81)
	5%	0,520	5%	0,106 (58)	5%	0,320	5%	0,136 (47)

Tabel 2. Beskrivelse af de fosfor data der er til rådighed for estimering af korrektionsligninger. Tallene i parentes angiver hvor stor en procentandel partikulært P udgør af TP.

Medie	TP_offline		PartP_offline		TP_online		PartP_online	
Vandløb	N=293		N=283		N=293		N=283	
	95%	0,210	95%	0,123 (90)	95%	0,200	95%	0,101 (88)
	75%	0,120	75%	0,068 (71)	75%	0,100	75%	0,052 (63)
	Gnms	0,100	Gnms	0,055 (55)	Gnms	0,087	Gnms	0,042 (47)
	50%	0,088	50%	0,045 (54)	50%	0,075	50%	0,034 (47)
	25%	0,063	25%	0,030 (40)	25%	0,053	25%	0,020 (32)
	5%	0,035	5%	0,016 (19)	5%	0,026	5%	0,005 (9)
Dræn	N=49		N=42		N=49		N=42	
	95%	0,300	95%	0,058 (40)	95%	0,280	95%	0,068 (58)
	75%	0,130	75%	0,005 (22)	75%	0,130	75%	0,010 (30)
	Gnms	0,092	Gnms	0,022 (2,8)	Gnms	0,090	Gnms	0,020 (6,1)
	50%	0,016	50%	0,001 (3,1)	50%	0,020	50%	0,002 (8,9)
	25%	0,009	25%	-0,001 (-6,7)	25%	0,010	25%	-0,001 (-14)
	5%	0,003	5%	-0,010 (-50)	5%	0,006	5%	-0,004 (-33)
Søer	N=87		N=60		N=87		N=36	
	95%	0,660	95%	0,515 (99)	95%	0,461	95%	0,385 (98)
	75%	0,200	75%	0,160 (96)	75%	0,180	75%	0,167 (95)
	Gnms	0,211	Gnms	0,129 (80)	Gnms	0,181	Gnms	0,099 (79)
	50%	0,089	50%	0,070 (89)	50%	0,074	50%	0,072 (88)
	25%	0,050	25%	0,036 (73)	25%	0,042	25%	0,032 (71)
	5%	0,016	5%	0,011 (48)	5%	0,014	5%	0,007 (47)

3 Total N i vandløb

Korrektionen for utilstrækkeligt oplukkede TN koncentrationer (TN_online) er estimeret til at blive

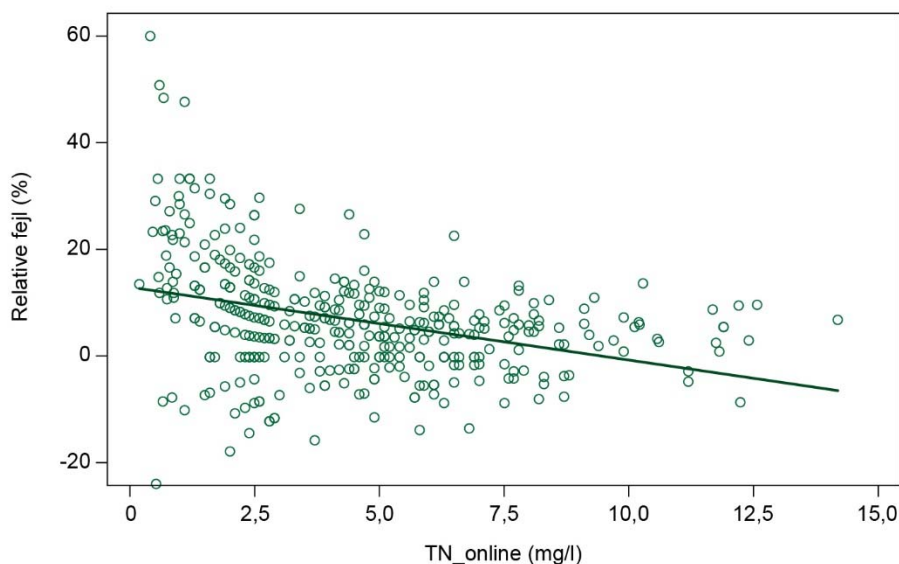
$$TN_{Korr} = 0,131541 + 1,035184 \cdot TN_{online} \quad (1).$$

I det følgende er der en gennemgang af hvordan man analytisk kommer frem til denne korrektionsligning.

Der er i alt 383 metodetests som kan anvendes til en estimering af korrektionsligningen. Et simpelt gennemsnit viser at utilstrækkeligt oplukkede TN koncentrationer er 0,252 mg N/l mindre end de korrekt oplukkede koncentrationer (TN_offline), og det svarer til en relativ fejl på 6,9%.

I figur 1 vises den relative fejl for TN som en funktion af TN-online koncentrationerne. Plottet viser at den relative fejl bliver mindre jo større TN_online er.

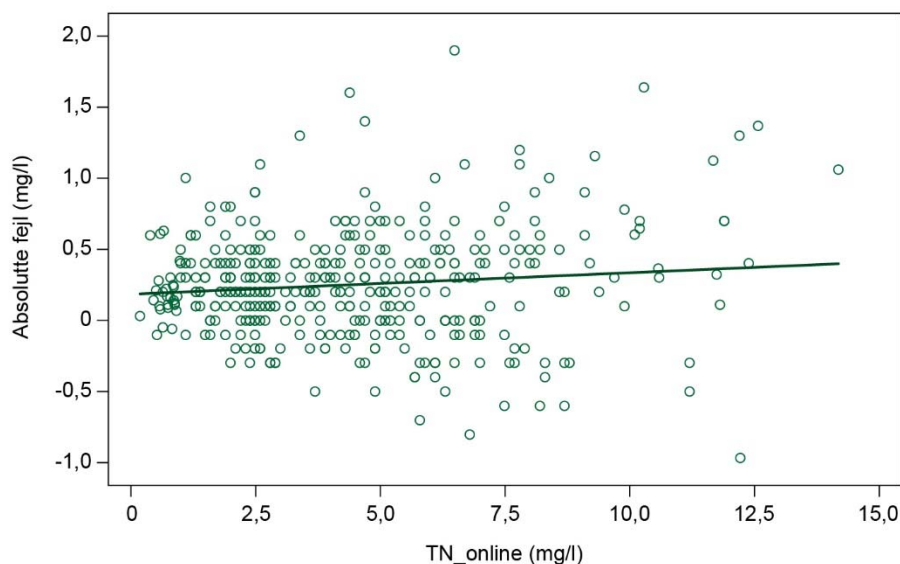
Figur 1. Den relative fejl beregnet som $(TN_{offline} - TN_{online}) / TN_{offline}$ plottet mod TN_online koncentrationer med et regressionsfit (linjen) indtegnet i grafen.



På tilsvarende vis kan man plotte bias (figur 2), det vil sige forskellen mellem TN_offline og TN_online koncentrationer som en funktion af TN_online koncentrationerne.

Plottet af forskellen mellem TN_offline og TN_online (figur 2) viser at forskellen bliver større med stigende værdi af TN_online så man kan ikke bare addere en fast størrelse til TN_online for at korrigere. Derfor vil vi anvende regressionsanalyse til at finde frem til en korrektionsligning. Til dette anvendes en ortogonal regressionsanalyse som består i at både responsen (TN_offline) og prædiktoren (TN_online) er målt med en målefejl. Denne regressionsmetode er især anvendelig til at teste om to laboratoriemetoder giver det samme resultat. En ortogonal regressionsanalyse vil estimere en hældningskoefficient som er en smule større end den hældningskoefficient man får ved standard lineær regressionsanalyse.

Figur 2. Den absolutte fejl (bias=TN_offline-TN_online) plottet mod TN_online koncentrationer og med et regressionsfit (linjen) til data.



I en ortogonal regression antager man normalt følgende:

- Fejlen på TN-offline og fejlen på TN_online er stokastisk uafhængige (to uafhængige analysemetoder).
- Begge fejl er konstante over målerange
- TN_offline og TN_online er lineært relateret.

Den første antagelse er opfyldt, da der er tale om to analysemetoder, som foretages separat og uafhængigt af hinanden. Linearitetsantagelsen i det sidste punkt vil der blive argumenteret for i det følgende og illustreret i forskellige figurer. Med hensyn til antagelsen i punkt 2, vil vi i den ortogonale regression, vi anvender i denne analyse, bruge fejl som i størrelsen afhænger af både størrelsen af TN_offline og TN_online, idet det viser sig at modelresidualerne bliver større med større værdier af både respons og prædiktør. Derved lægges der større vægt på residualer for de små TN koncentrationer. Normalt ville man logaritme transformere total kvælstofkoncentrationer, men i denne metodetest af TN i vandløb viser analysen på logaritme transformerede data en overtransformation for de laveste koncentrationer, så derfor er der valgt en tilgang til analysen med varianser i en Normalfordeling, som afhænger af koncentrationsværdierne.

Udgangsmodellen i regressionsanalysen er

$$TN_offline \sim N(a + b \cdot TN_online, (\sigma_1 \cdot TN_online)^2),$$

og

$$TN_online \sim N\left(\frac{(TN_offline - a)}{b}, (\sigma_2 \cdot TN_offline)^2\right).$$

Hvor $N()$ angiver en Normalfordeling, og a og b er henholdsvis parameteren for afskæring og parameteren for hældning. Hvis hældningen (b) er lig 1 og afskæringen (a) er lig 0 betyder det at online og offline metoderne måler ens (de samme koncentrationer). Viser de statistiske analyser derimod at b er forskellig fra 1 og a forskellig fra 0, så er en bias påvist og vi kan anvende den estimeret linje til at korrigere online koncentrationerne. I første omgang testes om $\sigma_1 = \sigma_2$. Ved at fitte modellen til data får man at

$$\hat{\sigma}_1 = 0,083539, SE \approx 0,00109.$$

$$\hat{\sigma}_2 = 0,083542, SE \approx 0,00155.$$

Hvilket betyder, at vi kan antage at de to variansparametre er statistisk ens.

Det vil sige, at den nye model er

$$TN_{offline} \sim N(a + b \cdot TN_{online}, (\sigma \cdot TN_{online})^2),$$

og

$$TN_{online} \sim N\left(\frac{(TN_{offline} - a)}{b}, (\sigma \cdot TN_{offline})^2\right).$$

Det næste er at teste om $a=0$ og $b=1$. Her anvendes Wald χ^2 -tests, og de har begge en testsandsynlighed på $< 0,0001$, således at begge hypoteser klart bliver afvist.

I ovennævnte analyser er alle TN koncentrationer over 10 mg/l angivet med 3 betydende cifre. Desværre er de online koncentrationer over 10 mg/l, som påtænkes korrigeret, kun angivet med to betydende cifre fra laboratoriet, så derfor er tilsvarende statistiske modeller analyseret med et datamateriale, hvor alle koncentrationer over 10 mg/l er afrundet til to betydende cifre. Ved anvendelse af dette datasæt får man at

$$\hat{a} = 0,131541,$$

$$\hat{b} = 1,035184,$$

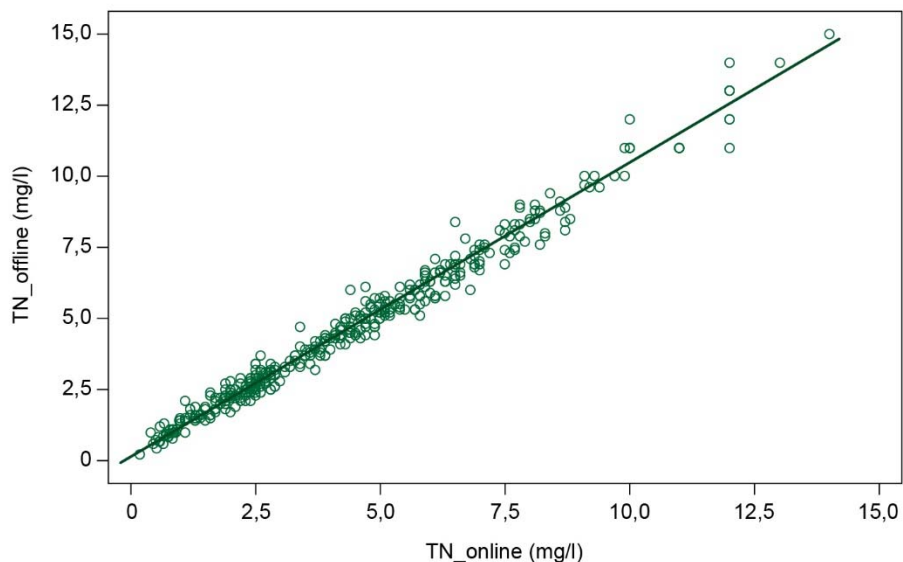
$$\hat{\sigma} = 0,083588.$$

Så derfor har vi testet om afskæring (a) og hældning (b) kan testes lig disse værdier ved anvendelse af datasættet uden afrunding af koncentrationer over 10 mg/l, og vi får Wald χ^2 -tests som begge klart kan accepterer disse to hypoteser (Testen for $a=0,131541$ har en $P=0,96$ og testen for $b=1,035184$ har en $P=0,91$). Så derfor ser korrektionsligningen ud som angivet i formel 1. Den endelige model har en $R^2=0,98$.

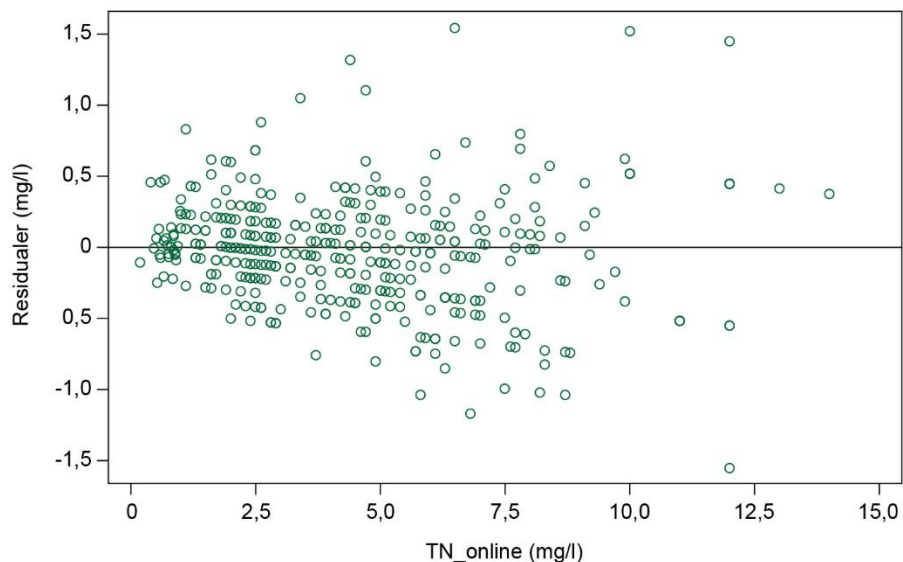
Figur 3 viser et plot af modellen (linjen) mod de observerede data i metodetesten. Figuren viser en særdeles god lineær sammenhæng mellem de to variable.

I figur 4 vises residualplottet. Residualplottet er ikke standardiseret, men i modelestimeringen tillægges data med lave koncentrationer større vægt end de tilsvarende data med høje koncentrationer. Så de store residualer til højre i plottet betyder mindre.

Figur 3. Graf med plot af korrektionsmodellen (linjen) sammen med observationer af koncentrationer fra online og offline metoden.



Figur 4. Residualer (TN_offline koncentrationer minus estimerede koncentrationer ved anvendelse af korrektionsmodellen) plottet mod TN_online koncentrationer på x-aksen.



Når korrektionsligningen anvendes til at korrigere en TN_online koncentration er der en prædiktionsusikkerhed ved anvendelse af ligningen. Den generelle formel for prædiktionsusikkerhed i regressionsanalyse er:

$$SE(Y_{n+1}) = \hat{\sigma} \cdot \sqrt{1 + 1/n + (X_{n+1} - \bar{X})^2 / \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

hvor Y_{n+1} er den nye offline koncentration som er prædikeret ud fra online koncentrationen X_{n+1} , n er antallet af metodetest som indgår i modelfitningen, $\hat{\sigma}$ er estimeret for variansparameteren i modellen, X_i er de online koncentrationer der indgår i modelfittet og $\bar{X}$ er gennemsnittet af disse.

For TN i vandløb er denne prædiktionsusikkerhed estimeret ved udtrykket:

$$SE(TN_{Korr}) = 0,083588 \cdot TN_online \cdot \sqrt{1 + 1/383 + (TN_online - 4,459841)^2 / 2910,90952}$$

Prædiktionsusikkerheden svarer altså til en usikkerhed på cirka 8,5%.

Et 95% konfidensinterval beregnes som

$$TN_{Korr} \pm t_{0,025} \cdot SE(TN_{Korr}).$$

Her er $t_{0,025}$ 2,5% fraktilen i en t – fordeling med 380 frihedsgrader. Denne værdi er tæt på 1,96. Så med andre ord så vil 95% konfidensintervallet være cirka 2 gange prædiktionsusikkerheden.

Et alternativ til at anvende Normalfordelingen ville være at gøre brug af en Gamma fordeling. Dette er forsøgt, men giver et signifikant svagere fit med en –log-likelihood værdi på 530,3 mod en –log-likelihood værdi på 174,3 for regressionen med Normalfordelte residualer.

For at krydsvalidere modellen har vi lavet 10 simuleringer, hvor en model med samme udseende som korrektionsligningen estimeres med 90% af det fulde datasæt (udvalgt ved simple random sampling) og de resterende 10% anvendes til at prædiktere og sammenligne prædiktioner mod målte TN_{offline} koncentrationer. Det har vi i alt gjort 10 gange. I tabel 3 vises nogle statistikker for residualerne (TN_{offline} -estimerede koncentration) i de 10 forskellige valideringssæt. Der er ikke nogle valideringer, der har udpræget større eller mindre prædiktionsspredning end modellen, hvor alle data anvendes. Desuden ser man også, at prædiktionsspredningen svarer fint overens med prædiktionsusikkerheden med en TN_{online} koncentration lig den gennemsnitlige online koncentration i datasættet, som er 4,46. I tabel 3 er 95% konfidensintervallet bestemt for en korrigeret koncentration på 4,75 mg N/l. Intervallet er bestemt ved $\pm 0,78$ mg/l, hvilket svarer fint til 2 gange prædiktionsspredningen som er 0,79 mg/l. Der ses heller ikke nogle afvigende værdier for bestemte valideringssæt med hensyn til residualerne og deres fordeling. Og ikke mindst så er der ikke tegn på hverken en generel under- eller overestimering.

Tabel 3. Statistikker for residualerne i de 10 forskellige valideringssæt.

Validering	Antal observationer	Gennemsnit af residualer	Største negative residual	Største positive residual	S_p
1	38	-0,032	-1,022	0,614	0,368
2	38	0,005	-0,540	1,337	0,364
3	38	-0,059	-0,863	0,595	0,279
4	38	0,062	-0,478	0,683	0,277
5	38	0,033	-1,022	1,323	0,494
6	38	-0,060	-1,183	1,498	0,449
7	38	-0,063	-1,043	1,095	0,416
8	38	0,140	-0,828	0,479	0,350
9	38	-0,049	-0,809	1,310	0,410
10	38	0,016	-0,720	0,877	0,311
Alle data	383	-0,031	-1,554	1,540	0,396

S_p er prædiktionsspredningen som er defineret ved ligningen

$$S_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (O_i - P_i)^2}{n}},$$

hvor O_i , P_i og n er henholdsvis observeret værdi, prædikeret værdi og antal observationer i det pågældende valideringssæt.

I tabel 4 er de estimerede parametre vist for hver enkelt af de 10 valideringssæt sammen med gennemsnit, standard afvigelse og CV for parameterestimererne beregnet over alle 10 valideringssæt. Ingen parametersæt afviger væsentligt mellem valideringssættene på nær for sæt 10, hvor afskæringen estimeres lidt højere end for de andre sæt. Men det er ikke en markant forskel. De gennemsnitlige parameter estimerer er stort set lig de tilsvarende estimerer beregnet for hele datasættet. Dog er variansparameteren i gennemsnit lidt større. CV er ganske lille, så der er en homogen og ensartet estimering af korrektionsligningen for TN i vandløb, og især hældningskoefficienten estimeres meget konstant over valideringssættene.

Tabel 4. Estimerede parametre vist for hver enkelt af de 10 valideringssæt.

Validering	Antal observationer	a (afskæring)	b (hældning)	σ (variensparameter)
1	345	0,131052	1,032738	0,083401
2	345	0,126221	1,034603	0,083711
3	345	0,126180	1,037547	0,083765
4	345	0,126425	1,034663	0,083360
5	345	0,129363	1,038015	0,097401
6	345	0,134326	1,037466	0,097161
7	345	0,140804	1,035273	0,097160
8	345	0,124795	1,035284	0,083442
9	345	0,127510	1,038447	0,097217
10	345	0,150172	1,030109	0,083281
Gennemsnit		0,131685	1,035415	0,088990
Standard afvigelse		0,008100	0,002610	0,007098
CV (%)		6,150704	0,252028	7,976040
Alle data	383	0,131541	1,035184	0,083588

Oplukningsfejlen i analysen af TN koncentrationen relaterer sig til det organiske N i vandprøven. Derfor var det oplagt at finde korrektionen ved udelukkende at analysere på den organiske N fraktion i prøverne, altså ved at fratrække nitrat-N og ammonium N koncentrationen fra TN koncentrationen. Idet uorganisk N typisk udgør hovedparten af total N (oftest >80%) har tidligere beregninger af den organiske N fraktion vist, at så er resultaterne forbundet med meget store usikkerheder – både ved beregning af opløst organisk N (Graeber et al., 2012) og ved beregning af total organisk N (Graeber, 2014). Usikkerheden på den beregnede organisk N fraktion er derfor større end usikkerheden alene på Total N og fraktionen kan i visse tilfælde med høj andel af uorganisk N i vandprøven endog blive negativ. Så derfor er korrektionsligningen analyseret for TN koncentrationer.

Der er foretaget et større antal supplerende analyser for at undersøge betydningen af stationstype, sæson, region og koncentrationsniveau på formen og størrelsen af korrektionen.

Disse analyser er foretaget i en standard regressionsanalyse og foretaget separat for at undgå for få observationer i de diverse kombinationsgrupper. Det vurderes at være af mindre betydning, at disse analyser foretages i modeller uden målefejl på begge variable.

For en række stationer er der gentagne målinger i metodeltesten, så derfor er det interessant om der er forskelle i residualvariansen mellem stationer. Dette er analyseret ved anvendelse af en "mixed" model med stationsid som en tilfældig variabel. Testen viser, at varianskomponenten svarende til stationsid ikke er signifikant, så derfor kan man se bort fra denne.

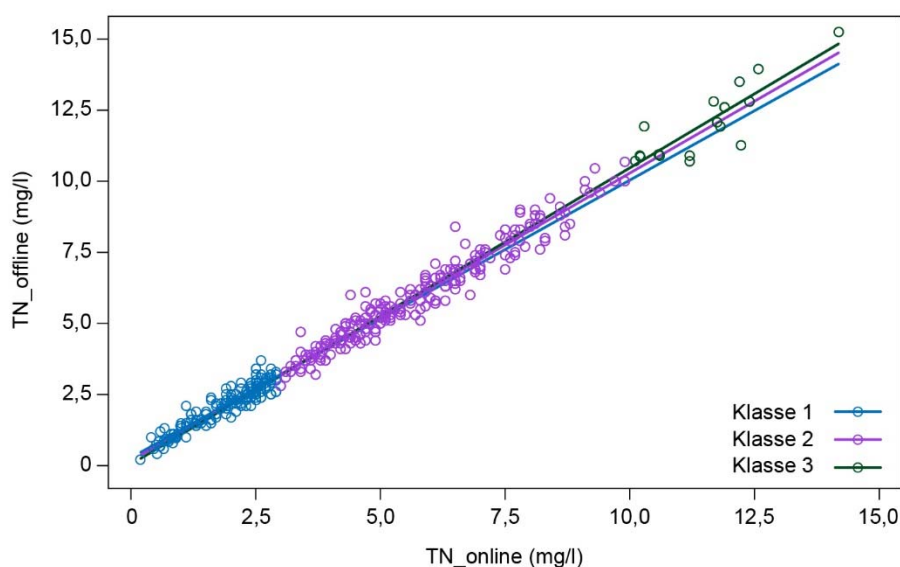
Varianskomponent estimater				
Komponent	Estimat	SE	Testværdi	P-værdi
Stationsid	0,001938	0,006304	0,31	0,3793
Residual	0,1443	0,01205	11,98	<0,0001

Dernæst har vi delt koncentrationer af TN_online op i tre klasser for at se om sammenhængen mellem TN_offline og TN_online er forskellig i de tre klasser.

De tre klasser er: 0-3 mg/l, 3-10 mg/l, > 10mg/l og testen viser ingen signifikant forskel i relationen mellem de tre klasser. Analysen er vist i det efterfølgende plot (Figur 5).

	DF	Type III SS	MS	F-værdi	P-værdi
klasse	2	0,0993828	0,0496914	0,34	0,7104
tn_online	1	139,2477369	139,2477369	958,94	<0,0001
tn_online*klasse	2	0,1093343	0,0546671	0,38	0,6865

Figur 5. Plot af kovariansanalysen med koncentrationsklasser. Der er estimeret en regressionslinje for hver koncentrationsklasse.



Til sammenligning har vi for modellen uden koncentrationsklasser en variansanalysetabel:

Variansanalyse tabel					
	DF	SS	MS	F-værdi	P-værdi
Model	1	2999,49639	2999,49639	20511,3	<0,0001
Restfejl	381	55,71612	0,14624		
Total	382	3055,21252			

På tilsvarende vis er det undersøgt, om sæsoner (kalendermåneder) har en forskellig sammenhæng mellem TN_offline og TN_online. Først vises antallet af observationer fordelt over kalendermåneder. Marts måned har suverænt flest observationer, og i januar, februar og juni er der slet ikke foretaget metodetests.

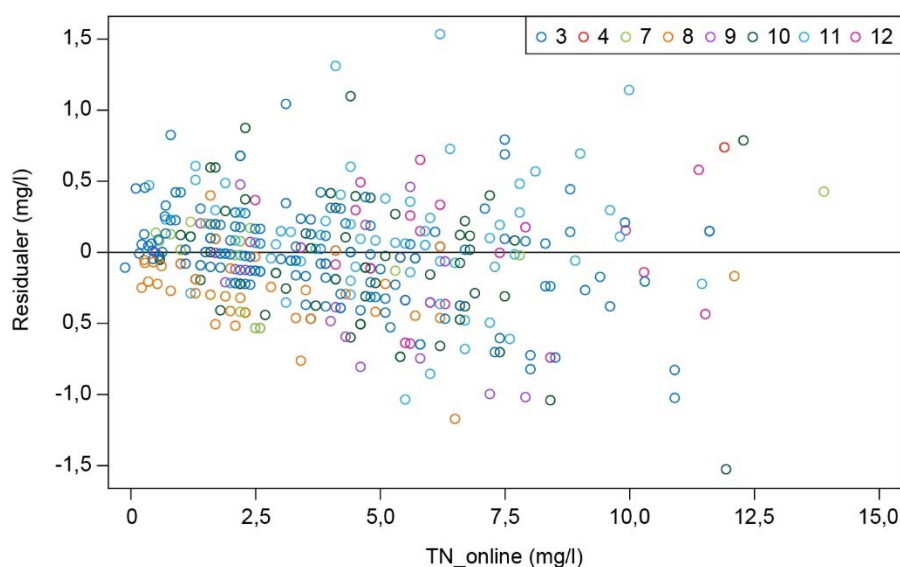
Måned	Antal obs.
3	133
4	1
7	16
8	39
9	21
10	60
11	85
12	28

Analysen af måneder viser, at der ikke er en signifikant forskel mellem månedssammenhænge. I analysen er data fra april ikke medtaget på grund af få data, samt en outlier for måned 9 er fjernet fra analysen. Denne september observation havde for stor betydning for parameterestimerterne.

	DF	Type III SS	MS	F-værdi	P-værdi
måned	6	1,386039	0,231007	1,76	0,1055
tn_online	1	1400,355480	1400,355480	10693,1	<0,0001
tn_online*måned	6	1,440340	0,240057	1,83	0,0917

I figur 6 vises residualplottet fra figur 4 med angivelse af, hvilke måneder residualerne hører til. Umiddelbart er det svært at se systematik i om nogle måneder bliver over eller under korrigeret. Dette residualplot bekræfter den statistiske analyse.

Figur 6. Samme residualplot somfra figur 4 med måneder markeret.



Fordelingen af observationer på georegioner:

Georegion	Antal obs.
ukendt	9
1	33
3	47
4	27
6	51
7	186
8	30

Georegion 2, 5 samt 9 har ingen observationer.

Her viser analysen en signifikant effekt af georegion, og det er georegion 4 (Nordjylland syd for Limfjorden), der er forskellig fra de andre. Forskellen består primært i et mindre estimat for afskæringen med y-aksen. Datamaterialet i denne region består kun af 27 metodedet. Der er kørt en ortogonal regression med to forskellige afskæringsparameter, en separat afskæringsparameter for region 4 og en afskæringsparameter for de resterende regioner, og analysen viser, at den separate afskæringsparameter for region 4 ikke er signifikant forskellig fra parameteren for de andre regioner, så derfor inddrages dette ikke i den endelige estimering af korrektionsligningen.

Regionstesten:

	DF	Type III SS	MS	F-værdi	P-værdi
Georegion	5	2,039566	0,407913	2,92	0,0135
tn_online	1	1332,062363	1332,062363	9527,94	<0,0001
tn_online*Georegion	5	3,494243	0,698849	5,00	0,0002

Til sidst analyseres, om stationstype har en effekt på sammenhængen mellem TN_offline og TN_online. Der er 3 typer af stationer, hvor rest er de stationer, som hverken er en havstation eller placeret i et typeopland. Resten består f.eks af naturoplande, søafløb, osv.

Stationstype	Antal obs.
Havstation	115
Rest	122
Typeopland	146

Analysen viser ingen effekt af stationstype på sammenhængen mellem TN_offline og TN_online:

	DF	Type III SS	MS	F-værdi	P-værdi
Stationstype	2	0,466733	0,233367	1,60	0,2036
tn_online	1	2587,023398	2587,023398	17717,6	<0,0001
tn_online*Stationstype	2	0,255949	0,127975	0,88	0,4171

Det store antal af statistiske tests for betydning af diverse variable (sæson, stationstype, etc.) forøger chancen for tilfældigvis at få en svag statistisk signifikans. I princippet burde signifikansniveauet sænkes, hvilket styrker beslutningen om ikke at differentiere mellem regionen Himmerland og resten af Danmark ved korrektionen af TN i vandløb.

4 Total P i vandløb

Korrektionen for utilstrækkeligt oplukkede TP koncentrationer (TP_online) i vandløb er mere kompliceret end for TN og er estimeret til at blive

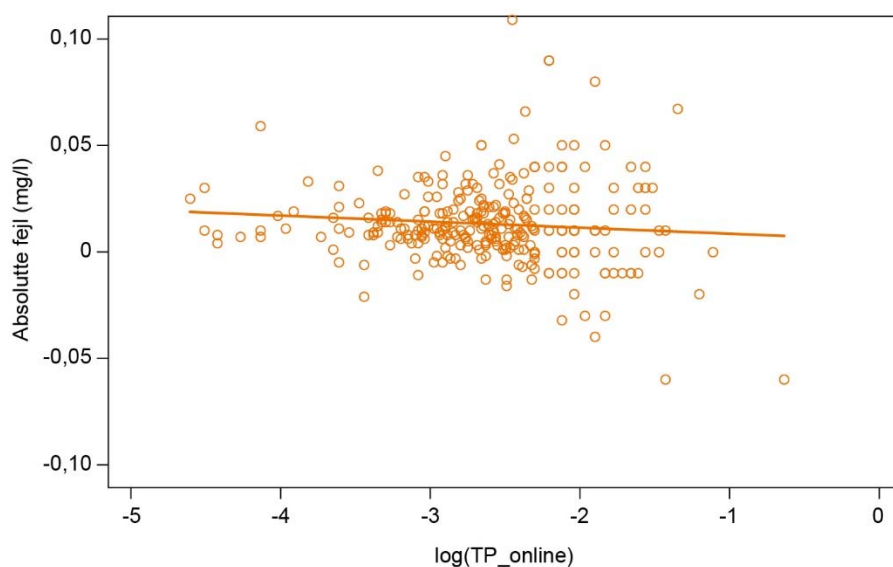
$$TP_{Korr} = \exp(-0,12548 + 0,88367 \cdot \log(TP_{online})) \quad (2).$$

Hvor *exp* og *log* står for henholdsvis den eksponentielle og den naturlige logaritme funktion. I det følgende er der en gennemgang af hvordan man kommer frem til denne korrektionsligning for TP.

For TP er der i alt 293 metodetests som kan anvendes til en estimering af korrektionsligningen. Et simpelt gennemsnit viser at utilstrækkeligt oplukkede TP koncentrationer er 0,0131 mg P/l mindre end de korrekt oplukkede koncentrationer (TP_offline), og det svarer til en relativ fejl på 14,0%.

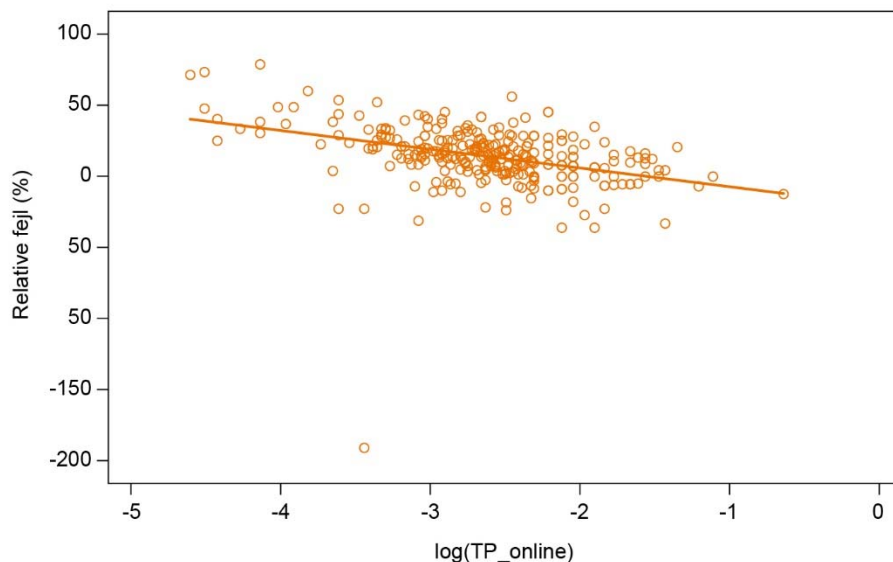
I figur 7 er vist forskellen mellem TP_offline og TP_online som en funktion af $\log(TP_{online})$. Plottet viser et svagt fald i fejlen med stigende koncentration af TP_online.

Figur 7. Den absolutte fejl (bias) beregnet som TP_offline minus TP_online som funktion af den naturlige logaritme til TP_online koncentrationerne. Den indtegnede linje er et regressionsfit til de viste data.



På samme vis viser et plot (Figur 8) af den relative fejl mod $\log(TP_{online})$ koncentrationer, at den relative fejl bliver mindre med større koncentrationer af TP_online og nærmer sig nul for de største koncentrationer.

Figur 8. Den relative fejl beregnet som $(TP_{offline} - TP_{online})/TP_{offline}$ som funktion af den naturlige logaritme til TP_{online} koncentrationerne. Den rette linje er et regressionsfit for de plottede data.



Derfor er der anvendt samme fremgangsmåde som for TN, det vil sige en orthogonal regressionsanalyse (helt med de samme modelantagelser som for TN i vandløb) og udgangsmodellen er

$$\log(TP_{offline}) \sim N(a + b \cdot \log(TP_{online}), \sigma_1^2),$$

og

$$\log(TP_{online}) \sim N\left(\frac{(\log(TP_{offline}) - a)}{b}, \sigma_2^2\right).$$

Bemærk at idet vi har logaritmetransformeret data, så har vi en model med konstant varians over den log-transformerede koncentrationsskala. Dog vil data fra de mindre koncentrationer stadigvæk have den største vægtning i den statistiske analyse. En række Wald χ^2 -tests viser at det kan accepteres at $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$

$$\hat{\sigma}_1 = 0,129800, SE \approx 0,00196.$$

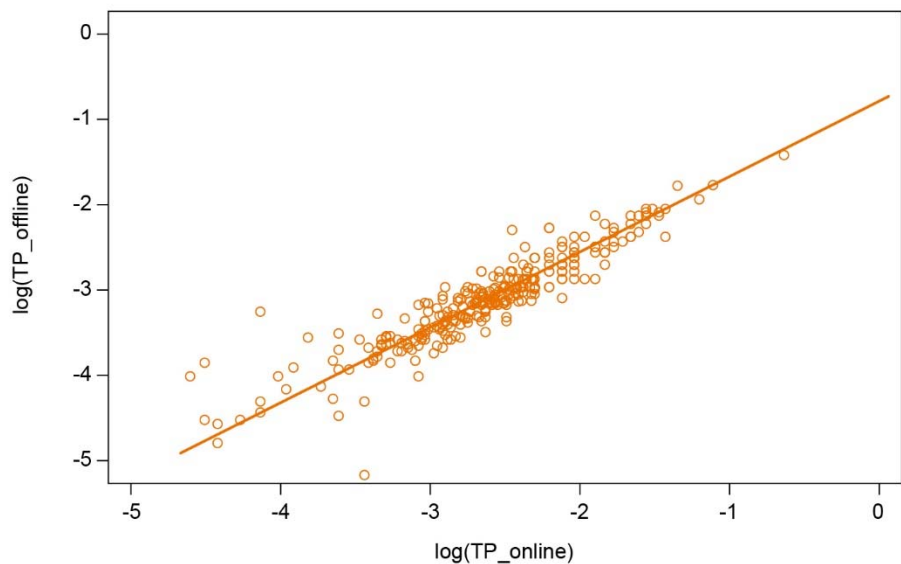
$$\hat{\sigma}_2 = 0,129804, SE \approx 0,00171.$$

Samt at det ikke kan accepteres at $b=1$ ($P < 0,0001$) samt at $a=0$ ($P=0,0015$), så derfor får vi korrektionsligningen som beskrevet ovenfor i formel 2. Og $\hat{\sigma} = 0,129803$. Den endelige model har en $R^2=0,84$.

Modellen er vist i figur 9 (for logaritme transformeret data):

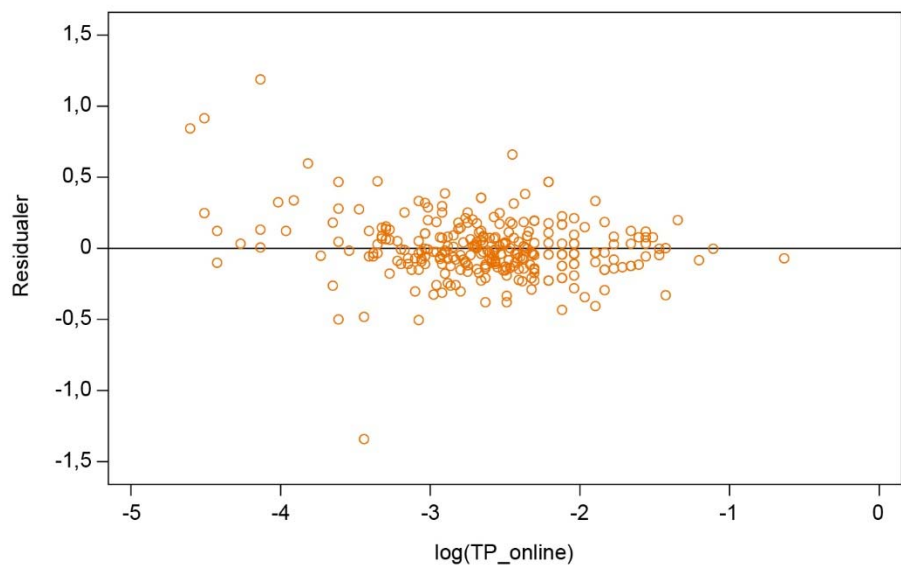
Modelfittet viser et godt lineær fit, på nær for de helt lave koncentrationer af TP, hvor modellen vil generere korrigerede koncentrationer, som på den originale skala er marginalt for små.

Figur 9. Grafen viser den estimerede model (linjen) plottet sammen med samhørende målte log-transformerede TP_offline og TP_online koncentrationer.



I Figur 10 er vist residualplottet i logaritme skala. Modellen har en tendens til korrigere for lidt for de meget lave koncentrationer og korrigere lidt for meget ved høje koncentrationer. De lave koncentrationer har altså behov for en større korrektion end en lineær model kan tilføre. Det vil højst sandsynligt kun dreje sig om en lille andel af data med dette problem og de lave koncentrationer bidrager med lidt til den samlede fosfortransport over et kalenderår.

Figur 10. Residualer beregnet i logaritmeskalaen (log(TP_offline) koncentrationer minus modelestimer) plottet mod log-transformerede TP_online koncentrationer.



Når korrektionsligningen anvendes til at korrigere en TP_online koncentration, er der en prædiktionsusikkerhed ved anvendelse af ligningen. Denne prædiktionsusikkerhed er estimeret ved udtrykket:

$$SE(\log(TP_{Korr})) = 0,2186 \cdot \sqrt{1 + 1/293 + (\log(TP_{online}) + 2,620946)^2 / 111,815955}$$

Et 95% konfidensinterval beregnes som

$$\exp\left(\log(TP_{Korr}) \pm t_{0,025} \cdot SE(\log(TP_{Korr}))\right).$$

Her har t -fordelingen 290 frihedsgrader. Værdien $t_{0,025}$ er tæt på 1,96.

Som for TN har vi foretaget en række simuleringer. For at krydsvalidere modellen har vi lavet 10 simuleringer, hvor en model med samme udseende som korrektionsligningen estimeres med 90% af det fulde datasæt (udvalgt ved simple random sampling), og de resterende 10% anvendes til at prædiktere og sammenligne prædiktioner mod målte TP_offline koncentrationer. Det har vi i alt gjort 10 gange. I den følgende tabel 5 vises nogle statistikker for residualerne i de 10 forskellige valideringssæt. Først vises residualerne i den transformerede skala. Denne tabel viser, at ingen simuleringer har udpræget større eller mindre prædiktionsspredning end for det fulde datasæt. Prædiktionsspredningen stemmer fint overens med prædiktionsusikkerheden og residualerne fordeler sig pænt omkring nul, med lige mange valideringssæt med gennemsnitlige negative som positive residualer.

Tabel 5. Statistikker for residualerne i de 10 forskellige valideringssæt.

Validering	Antal observationer	Gennemsnit af residualer	Største negative residual	Største positive residual	S_p
1	29	-0,0013	-0,504	0,355	0,181
2	29	0,0184	-0,498	1,190	0,272
3	29	0,0262	-0,152	0,337	0,126
4	29	-0,0985	-0,515	0,184	0,201
5	29	-0,0203	-1,366	0,661	0,332
6	29	0,0204	-0,504	0,473	0,251
7	29	-0,0063	-0,437	0,863	0,201
8	29	0,0156	-0,320	0,929	0,230
9	29	-0,0058	-0,485	0,594	0,207
10	29	0,0018	-0,335	0,328	0,139
Alle data	293	0,000002	-1,343	1,189	0,218

I tabel 6 har vi beregnet residualer ved anvendelse af korrektionsligningen angivet i formel 2, dvs. tilbagetransformeret med eksponentiel funktionen. Igen ser vi, at residualerne er jævnt fordelt omkring nul, og der er ikke tegn på over- eller underkorrektur. Med korrektionsligningen i formel 2 tilbagetransformerer vi til medianværdien i Log-normalfordelingen tilhørende. Og man kan endvidere se, at prædiktionsspredningen er omtrent 0,02 mg P/l og den varierer mellem 0,013 og 0,023 for de 10 valideringssæt. I tabel 24 har vi beregnet et 95% konfidensinterval for en korrigeret TP værdi på 0,100 mg P/l, og her trækker man 0,040 mg/l fra for at få nedre grænse i intervallet, og den værdi passer fint med 2 gange prædiktionsspredningen. Bemærk at konfidensintervaller vil være skæve på grund af tilbagetransformeringen.

Tabel 6. Beregnede residualer efter korrektionsligningen angivet i formel 2, dvs. til-bagetransformeret med eksponentiel funktionen.

Validering	Antal observationer	Gennemsnit af residualer	Største negative residual	Største positive residual	S_p
1	29	-0,0021	-0,038	0,036	0,0152
2	29	0,0014	-0,017	0,052	0,0133
3	29	0,0006	-0,025	0,025	0,0129
4	29	-0,0110	-0,057	0,025	0,0223
5	29	0,0035	-0,032	0,094	0,0229
6	29	0,0017	-0,044	0,065	0,0292
7	29	-0,0028	-0,048	0,020	0,0131
8	29	0,0029	-0,036	0,051	0,0162
9	29	0,0002	-0,031	0,035	0,0160
10	29	-0,0011	-0,028	0,025	0,0139
Alle data	293	0,00001	-0,070	0,094	0,0189

For at se hvilken effekt det har at transformere tilbage til middelværdien i Log-normalfordelingen, har vi multipliceret med en korrektionsfaktor beregnet ud fra variansestimateret i de transformerede data. I tabel 7 har vi beregnet residualer ud fra en tilbagetransformering til middelværdien. Denne tabel viser, at vi nu generelt kommer til at overkorrigere en smule, samt prædiktions-spredningen bliver generelt en anelse større.

Tabel 7. Beregnede residualer ud fra en tilbagetransformering til middelværdien.

Validering	Antal observationer	Gennemsnit af residualer	Største negative residual	Største positive residual	S_p
1	29	-0,0030	-0,042	0,035	0,0158
2	29	0,0009	-0,018	0,052	0,0223
3	29	-0,0003	-0,028	0,024	0,0133
4	29	-0,0121	-0,058	0,023	0,0231
5	29	0,0030	-0,032	0,094	0,0227
6	29	0,0009	-0,046	0,064	0,0288
7	29	-0,0037	-0,049	0,020	0,0134
8	29	-0,0005	-0,037	0,050	0,0163
9	29	-0,0006	-0,032	0,034	0,0160
10	29	-0,0020	-0,029	0,024	0,0142
Alle data	293	-0,0008	-0,072	0,093	0,0190

I tabel 8 er parameter estimater vist for hver enkelt af de 10 valideringssæt sammen med gennemsnit, standard afvigelse og CV for parameterestimaterne beregnet over alle 10 valideringssæt. Ingen parametersæt afviger væsentligt mellem valideringssættene på nær for sæt 5, hvor afskæringen og hældning estimeres lidt mindre end for de andre sæt. Dette kan især ses for CV for afskæringsestimaterne, som er på næsten 21%. Stadigvæk estimeres hældningen meget konstant over valideringssættene. De gennemsnitlige parameter estimater er meget lig estimaterne beregnet på baggrund af det fulde datasæt.

Tabel 8. Parameter estimater vist for hver enkelt af de 10 valideringssæt sammen med gennemsnit, standard afvigelse og CV for parameterestimaterne beregnet over alle 10 valideringssæt.

Validering	Antal observationer	a (afskæring)	b (hældning)	σ (variansparameter)
1	264	-0,11313	0,888333	0,130143
2	264	-0,12899	0,883027	0,108694
3	264	-0,11997	0,886762	0,130491
4	264	-0,10988	0,885901	0,129982
5	264	-0,1925	0,857332	0,108093
6	264	-0,12518	0,884558	0,130087
7	264	-0,09723	0,894213	0,129978
8	264	-0,1118	0,889478	0,129688
9	264	-0,13165	0,881097	0,129909
10	264	-0,11685	0,887033	0,130419
Gennemsnit		-0,12472	0,883773	0,125748
Standard afvigelse		0,025868	0,009966	0,009151
CV (%)		-20,741	1,127661	7,277158
Alle data	293	-0,12548	0,88367	0,129803

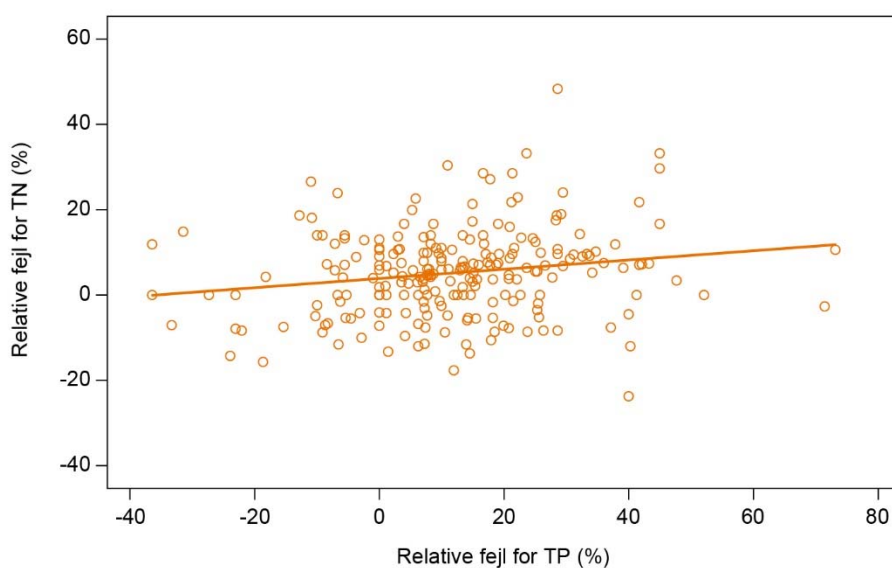
For TP er der heller ikke lavet en separat analyse på det partikulære indhold af P. Det anses også, at partikulært P er usikkert bestemt i vandløb ved at fratrække orthofosfat fra TP.

For TP har vi ligesom for TN set på, om relationen mellem TP_offline og TP_online afhænger af sæson, region, stationstype, samt om stationsid har en effekt på variansen i residualerne. Alle tests viser, at de forskellige komponenter ikke har nogle signifikante indflydelser, så derfor er der arbejdet videre med en korrektionsligning for alle data.

4.1 Relativ fejl for N og relativ fejl for P er relaterede

Til sidst i analysen af metodetesten for vandløb vises i figur 11 et plot med den relative fejl for TN mod den relative fejl for TP. Plottet viser en forholdsvis svag stigning, hvilket betyder, at store relative fejl i TN også betyder store relative fejl i TP, men sammenhængen er ikke fuldkommen entydig og stærk.

Figur 11. Plot med den relative fejl for TN mod den relative fejl for TP. De relative fejl er beregnet som (offline-online)/offline. Den indtegnede rette linje er regressionsfittet for de plottede relative fejl.



5 Total N i dræn

Korrektionen for utilstrækkeligt oplukkede TN koncentrationer (TN_{online}) i drænvand er estimeret til at blive

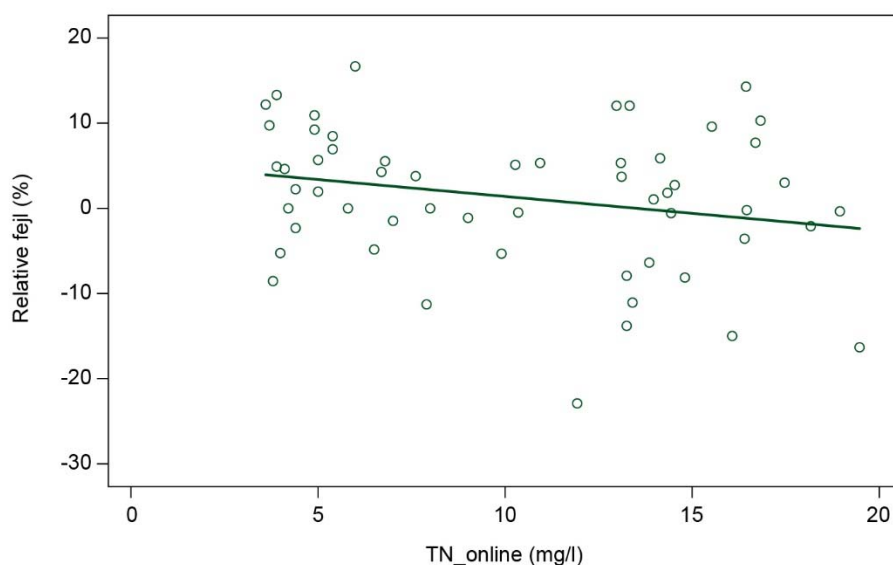
$$TN_{Korr} = \exp(0,02237 + \log(TN_{online})) \quad (3).$$

I det følgende er der en gennemgang af, hvordan man kommer frem til denne korrektionsligning.

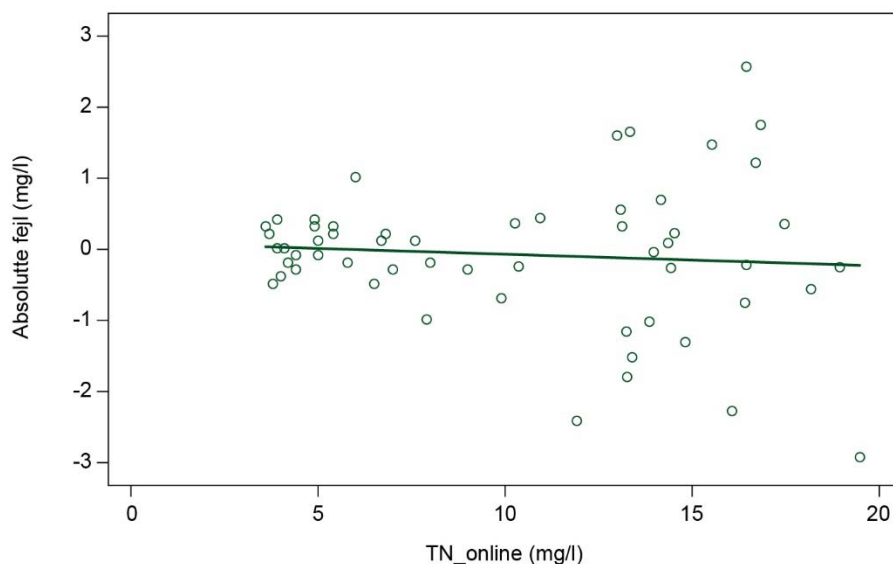
Der er i alt 56 metodetests, som kan anvendes til en estimering af korrektionsligningen. Et simpelt gennemsnit viser, at utilstrækkeligt oplukkede TN koncentrationer er 0,109 mg N/l mindre end de korrekt oplukkede koncentrationer (TN_{offline}), hvilket svarer til en relativ fejl på 1,28%. Fejlen for drænvand er altså betydeligt mindre end for vandløb og det kan tilskrives den noget mindre andel af organisk N i drænvand.

I figur 12 vises et plot af den relative fejl mod TN_{online} koncentrationer og i figur 13 det tilsvarende plot med forskellen mellem TN_{offline} og TN_{online} koncentrationer mod TN_{online} koncentrationer. De to figurer viser at det er nødvendigt at logaritme transformere før der estimeres en korrektionsligning.

Figur 12. Graf med den relative fejl beregnet som (TN_{offline}-TN_{online})/TN_{offline} plottet mod TN_{online} værdier. Linjen er regressionsfittet til data.



Figur 13. Den absolutte fejl (bias=TN-offline-TN_online) plottet mod TN_online koncentrationer med tilhørende regressionsfit (linjen) for de plottede data.



Igennem en række ortogonale regressionsmodeller (se modelantagelser i afsnittet om TN i vandløb) finder vi frem til at udgangsmodellen

$$\log(TN_{offline}) \sim N(a + b \cdot \log(TN_{online}), \sigma_1^2),$$

og

$$\log(TN_{online}) \sim N\left(\frac{(\log(TN_{offline}) - a)}{b}, \sigma_2^2\right),$$

kan reduceres til en model med følgende udseende:

$$\log(TN_{offline}) \sim N(a + \log(TN_{online}), \sigma^2),$$

og

$$\log(TN_{online}) \sim N(\log(TN_{offline}) - a, \sigma^2),$$

Estimering af de to variansparametre giver

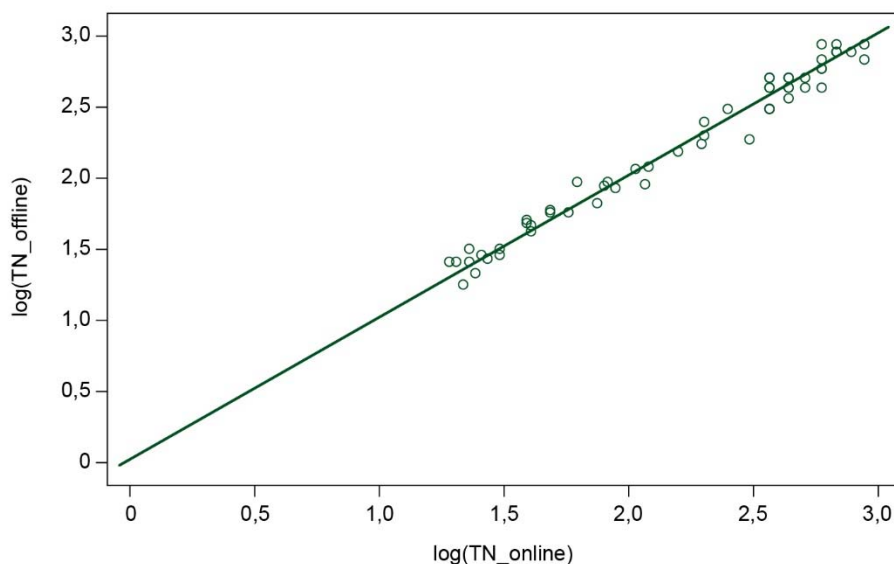
$$\hat{\sigma}_1 = 0,033367, SE \approx 0,000787.$$

$$\hat{\sigma}_2 = 0,033367, SE \approx 0,000765.$$

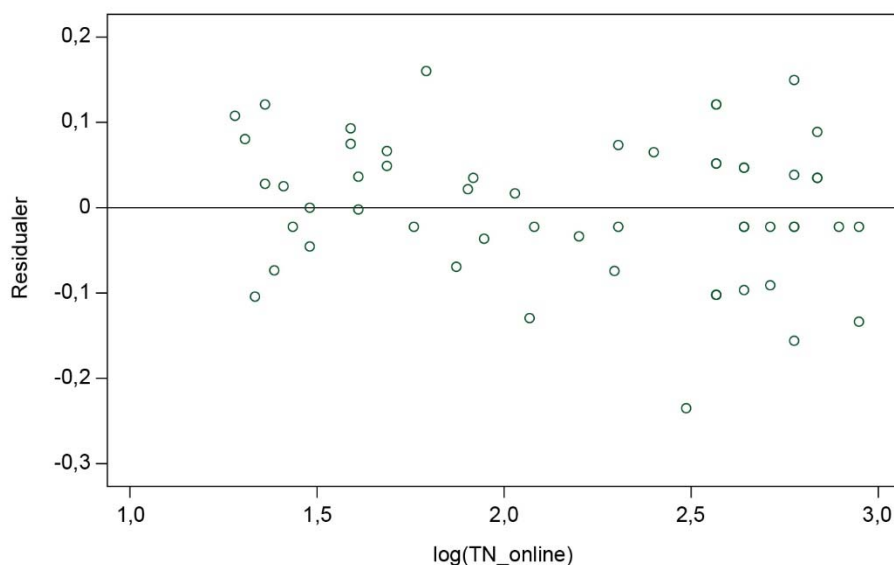
Og testen for $b=1$ har $P=0,058$ og testen for $a=0$ har $P=0,037$. Vi vælger at estimere den endelige model i det datasæt med afrundede koncentrationer over 10 mg N/l og får ligningen i formel 3 med et fælles variansparameterestimat $\hat{\sigma} = 0,033374$ og en $R^2=0,98$. Afskæringsparameteren a kan nemlig testes lig 0,02237 ($P=0,50$) i det data sæt uden afrunding for koncentrationer større end 10 mg/l.

Figur 14 viser en rimelig god lineær sammenhæng, og i figur 15 er vist residualplottet for korrektionsligningen. Som forventet vil variansen på residualerne stige med stigende koncentrationstværdier, men de store residualer til højre i plottet tillægges mindre vægt i analysen.

Figur 14. Grafen viser korrektionsmodellen (linjen) for de log-transformerede koncentrationer af TN_offline og TN_online. I grafen er de tilhørende log-transformerede data som har estimeret modellen indtegnet.



Figur 15. Residualer beregnet i logaritmeskalaen (log(TN_offline) koncentrationer minus modelestimer) plottet mod log(TN_online) koncentrationer.



Når korrektionsligningen anvendes til at korrigere en TN_online koncentration, er der en prædiktionsusikkerhed ved anvendelse af ligningen. Denne prædiktionsusikkerhed er estimeret ved udtrykket:

$$SE(\log(TN_{Korr})) = 0,0816 \cdot \sqrt{1 + 1/56}.$$

Et 95% konfidensinterval beregnes som

$$\exp\left(\log(TN_{Korr}) \pm t_{0,025} \cdot SE(\log(TN_{Korr}))\right).$$

Her er $t_{0,025}$ 2,5% fraktilen i en t -fordeling med 53 frihedsgrader. Denne værdi er tæt på 2,00.

I en krydsvalidering af modellen har vi lavet 10 simuleringer, hvor en model med samme udseende som korrektionsligningen estimeres med 2/3 af det fulde datasæt (udvalgt ved simple random sampling) og de resterende 1/3

anvendes til at prædiktere og sammenligne prædiktioner mod målte TN_off-line koncentrationer. Det har vi i alt gjort 10 gange. I tabel 9 vises nogle statistikker for residualerne i den logaritme transformerede skala for de 10 forskellige valideringssæt. Der er ikke nogle valideringer, der har væsentligt større eller mindre prædiktionsspredning end modellen, hvor alle data anvendes. Det ses ligeledes, at prædiktionsspredningen svarer fint overens med prædiktionsusikkerheden for modellen for log(TN_online). Der er heller ikke ud til at være nogle afvigende residualværdier for bestemte valideringssæt og heller ikke for deres fordeling. Og ikke mindst - så er der ikke tegn på hverken en generel under- eller overestimering.

Tabel 9. Statistikker for residualerne i den logaritme transformerede skala for de 10 forskellige valideringssæt.

Validering	Antal observationer	Gennemsnit af residualer	Største negative residual	Største positive residual	S _p
1	14	-0,0016	-0,130	0,149	0,0730
2	14	0,0045	-0,101	0,122	0,0684
3	14	0,0164	-0,101	0,164	0,0688
4	14	0,0236	-0,150	0,155	0,0825
5	14	-0,0034	-0,236	0,149	0,0982
6	14	0,0029	-0,102	0,161	0,0694
7	14	-0,0038	-0,130	0,120	0,0721
8	14	-0,0408	-0,245	0,070	0,0963
9	14	-0,0279	-0,242	0,101	0,0949
10	14	-0,0120	-0,132	0,146	0,0731
Alle data	56	~0	-0,235	0,160	0,0809

I tabel 10 er vist residualerne efter at modellen er tilbagetransformeret med eksponentialfunktionen. Her er der en svag tendens til at modellen overkorrigere lidt (negative residualer) med i gennemsnit 0,037 mg/l. Prædiktionsspredningen er omtrent 1 mg N/l og varierer mellem 0,6 og 1,25 for de 10 valideringssæt.

Tabel 10. Residualerne efter at modellen er tilbagetransformeret med eksponentialfunktionen.

Validering	Antal observationer	Gennemsnit af residualer	Største negative residual	Største positive residual	S _p
1	14	0,105	-1,32	2,63	0,914
2	14	-0,089	-1,30	0,721	0,635
3	14	0,184	-0,683	1,09	0,575
4	14	0,234	-2,27	2,73	1,167
5	14	-0,088	-2,58	2,62	1,224
6	14	-0,101	-1,33	1,07	0,687
7	14	0,050	-1,31	1,69	0,826
8	14	-0,574	-2,70	0,669	1,178
9	14	-0,493	-2,66	0,672	1,247
10	14	-0,047	-1,33	2,59	0,954
Alle data	56	-0,037	-2,57	2,64	0,963

I tabel 11 har vi tilbagetransformeret modellen til middelværdien i Log-normalfordelingen, men dette gør at vi får lidt mere negativ bias, så derfor anvender vi korrektionsligningen givet i formel 3.

Tabel 11. Tilbagetransformerede modelværdier til middelværdien i Log-normalfordelingen.

Validering	Antal observationer	Gennemsnit af residualer	Største negative residual	Største positive residual	S_p
1	14	0,099	-1,33	2,62	0,913
2	14	-0,094	-1,31	0,713	0,637
3	14	0,178	-0,688	1,09	0,573
4	14	0,228	-2,27	2,73	1,166
5	14	-0,093	-2,59	2,62	1,224
6	14	-0,107	-1,34	1,07	0,689
7	14	0,045	-1,31	1,69	0,826
8	14	-0,580	-2,70	0,663	1,182
9	14	-0,499	-2,66	0,666	1,251
10	14	-0,053	-1,34	2,58	0,954
Alle data	56	-0,043	-2,58	2,63	0,963

Tabel 12 viser parameter estimer for hver af de ti valideringssæt sammen med gennemsnit, standard afvigelse og CV. Denne tabel viser at især afskæringen er bestemt med en vis variation mellem valideringssættene (CV=20%), hvorimod variansparameteren er yderst præcist bestemt. De gennemsnitlige parameterestimer viser god overensstemmelse med estimer beregnet ved anvendelse af hele datasættet.

Tabel 12. Parameter estimer for hver af de ti valideringssæt sammen med gennemsnit, standard afvigelse og CV.

Validering	Antal observationer	a (afskæring)	b (hældning)	σ (variensparameter)
1	42	0,022763	-	0,033453
2	42	0,021244	-	0,033489
3	42	0,018281	-	0,03349
4	42	0,016477	-	0,033365
5	42	0,023219	-	0,033132
6	42	0,021642	-	0,033483
7	42	0,02331	-	0,033459
8	42	0,03257	-	0,033201
9	42	0,029352	-	0,033205
10	42	0,025375	-	0,033454
Gennemsnit		0,023423	-	0,033373
Standard afvigelse		0,004781	-	0,00014
CV (%)		20,41162	-	0,418493
Alle data	56	0,02237	-	0,033374

6 Total P i dræn

Korrektionen for utilstrækkeligt oplukkede TP koncentrationer (TP_online) i drænvand er mere kompliceret end for TN og er estimeret til at blive

$$TP_{Korr} = \exp(1,025744 \cdot \log(TP_{online})) \quad (4).$$

Hvor *exp* og *log* står for henholdsvis den eksponentielle og den naturlige logaritme funktion.

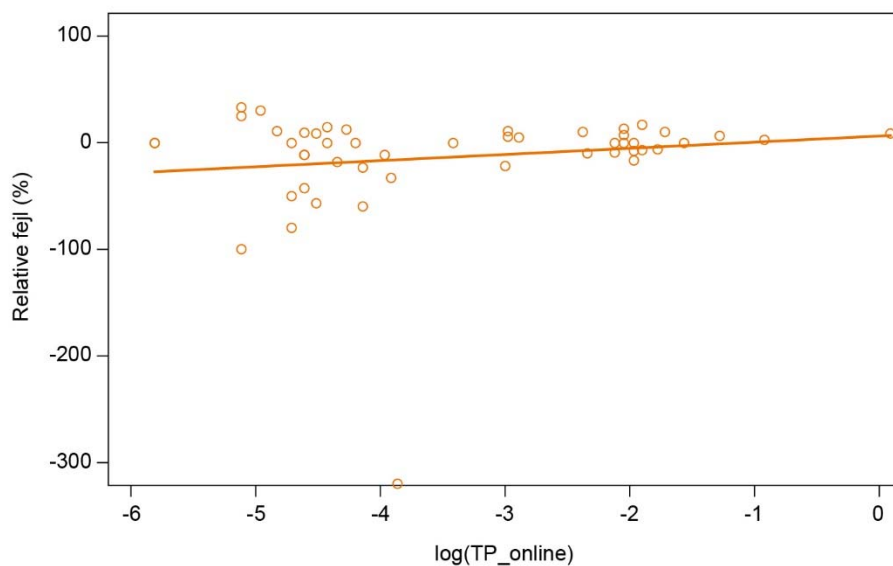
Betydningen af denne formel er en korrektion, hvor TP_online koncentrationen skal nedskrives for at få en TP_offline koncentration, så derfor giver denne korrektion ikke særligt meget mening, set i lyset af en forventning om at TP_online koncentrationer generelt burde være lavere end TP_offline koncentrationer. Da metodetesten næsten udelukkende dækker det lave koncentrationsinterval for total fosfor kan det ikke afvises, at der ved høje koncentrationer af total fosfor i dræn, som forefindes under regnhændelser, skal foretages en korrektion, som på det foreliggende datagrundlag ikke kan estimeres.

Det er således svært at finde en meningsfyldt korrektion, fordi forskellen mellem online og offline metoden sandsynligvis overdøves af laboratorieusikkerheder, det vil sige fejlen ved oplukningen overdøves af laboratorieusikkerheden. Eller så findes der eventuelt et metode problem ved anvendelsen af offline metoden (autoklave) for lave TP koncentrationer. Men andelen af partikulært fosfor i dræn TP koncentrationer er kun i gennemsnit knap 3% (tabel 2) så derfor vil man ikke forvente den store forskel mellem offline og online koncentrationer af TP i dræn. I det følgende er der dog en gennemgang af hvordan man statistisk kommer frem til denne korrektionsligning for TP.

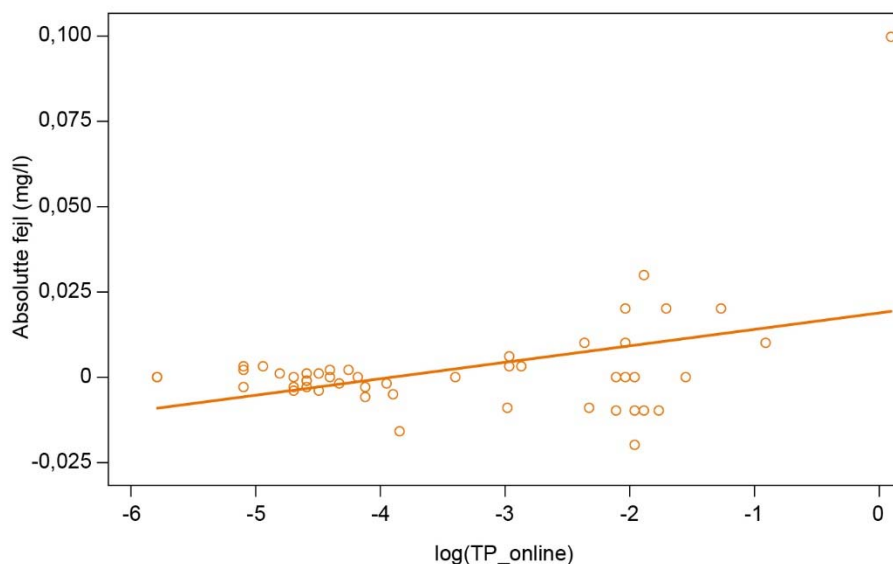
For TP er der i alt 49 metodetests, som kan anvendes til en estimering af korrektionsligningen. Et simpelt gennemsnit viser, at utilstrækkeligt oplukkede TP koncentrationer er 0,0024 mg P/l mindre end de korrekt oplukkede koncentrationer (TP_offline), dog er den gennemsnitlige relative fejl på -13,4%. Den negative relative fejl afspejles også i den estimerede korrektionsligning.

Figur 16 viser den relative fejl som funktion af logaritme transformerede TP_online koncentrationer. Og figur 17 den absolutte fejl også som en funktion af logaritme transformerede TP_online koncentrationer.

Figur 16. Graf med den relative fejl beregnet som $(TP_{\text{offline}} - TP_{\text{online}})/TP_{\text{offline}}$ plottet mod logaritme transformerede TP_{online} værdier. Linjen er regressionsfittet til data.



Figur 17. Den absolutte fejl (bias) beregnet som TP_{offline} minus TP_{online} som funktion af den naturlige logaritme til TP_{online} koncentrationerne. Den indtegnede linje er et regressionsfit til de viste data.



De to figurer viser, at den overvejende del af metodetestene har en TP_{online} som er større end TP_{offline} .

Samme rækkefølge af ortogonale modeller som for TP i vandløb leder os frem til den givne korrektionsligning (formel 4). Variansparameterestimer er estimeret til:

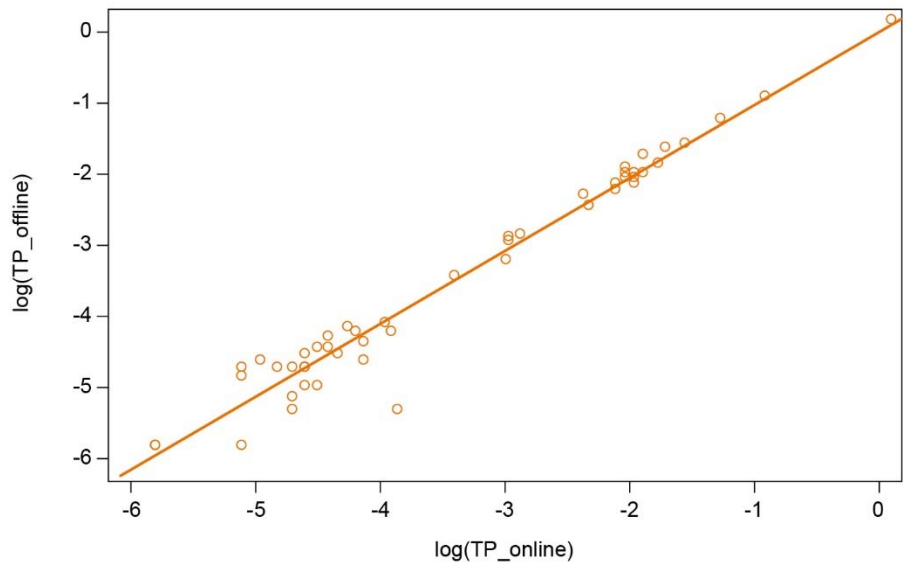
$$\hat{\sigma}_1 = 0,158309, SE \approx 0,00532.$$

$$\hat{\sigma}_2 = 0,158314, SE \approx 0,00563.$$

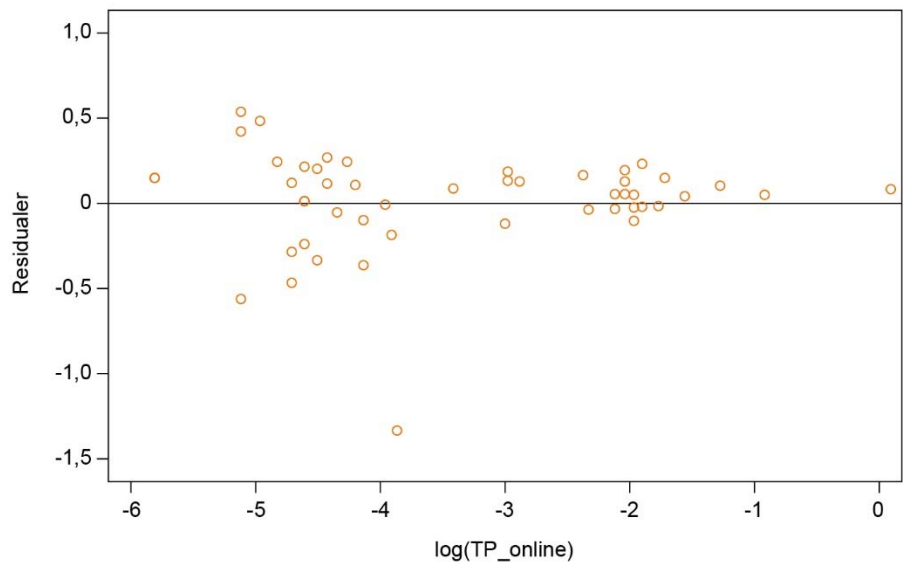
Og testen for $b=1$ har $P=0,0013$ og testen for $a=0$ har $P=0,15$. De to variansestimater er næsten ens og den fælles variansparameter estimeres til $\hat{\sigma} = 0,158579$ og modellen har en $R^2=0,96$.

Figur 18 viser modelfittet på logaritmetransformerede data, og figur 19 viser residualplottet på den originale skala. Residualplottet viser en noget skæv fordeling med en stor residual. Der er generelt også problemer med denne korrektion som nævnt ovenfor, og derfor bør man ikke korrigere for TP i drænvand.

Figur 18. Grafen viser den estimerede korrektionsligning (linjen) plottet sammen med log-transformerede TP_offline og TP_online koncentrationer, sammen med de data som er anvendt ved modelestimeringen.



Figur 19. Residualer beregnet i logaritmeskalaen (log(TP_offline) koncentrationer minus modelestimer) plottet mod log-transformerede TP_online koncentrationer.



Når korrektionsligningen anvendes til at korrigere en TP_online koncentration, er der en prædiktionsusikkerhed ved anvendelse af ligningen. Denne prædiktionsusikkerhed er estimeret ved udtrykket:

$$SE(\log(TP_{Korr})) = 0,2923 \cdot \sqrt{1 + 1/49 + (\log(TP_{online}) + 3,410996)^2 / 98,863280}$$

Et 95% konfidensinterval beregnes som

$$\exp\left(\log(TP_{Korr}) \pm t_{0,025} \cdot SE(\log(TP_{Korr}))\right).$$

Her er $t_{0,025}$ 2,5% fraktilen i en t – fordeling med 46 frihedsgrader. Denne værdi er tæt på 2,01

Der er ikke foretaget simuleringstest for TP i drænvand, da vi ikke kan se, at TP_online koncentrationerne skal korrigeres med de foreliggende data fra metodeltesten.

7 Total N og organisk N i sø

En korrektion for utilstrækkeligt oplukkede TN koncentrationer (TN_online) i søer er estimeret til at blive

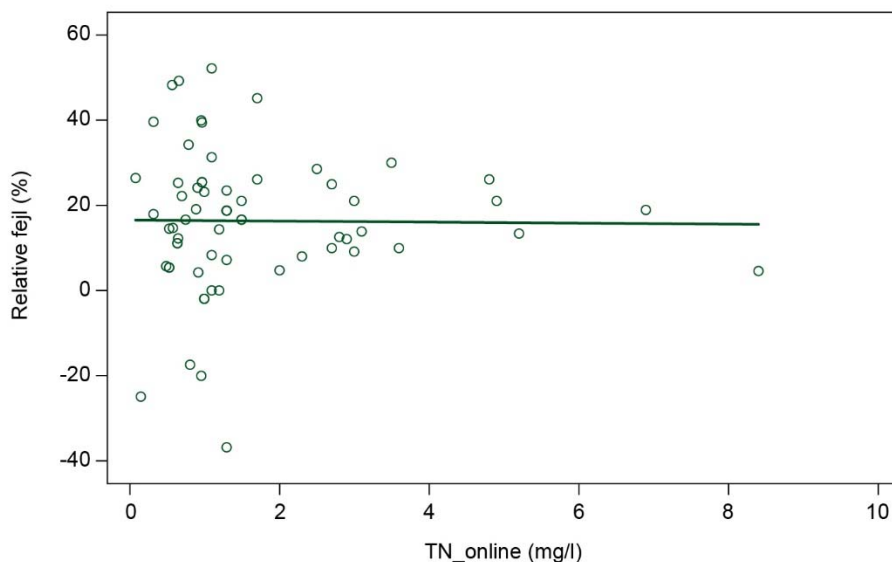
$$TN_{Korr} = 1,221867 \cdot TN_{online} \quad (5).$$

Formlen angiver, at online koncentrationerne skal korrigeres med lidt over 22%. I det følgende er der en gennemgang af, hvordan denne korrektionsligning er fremkommet.

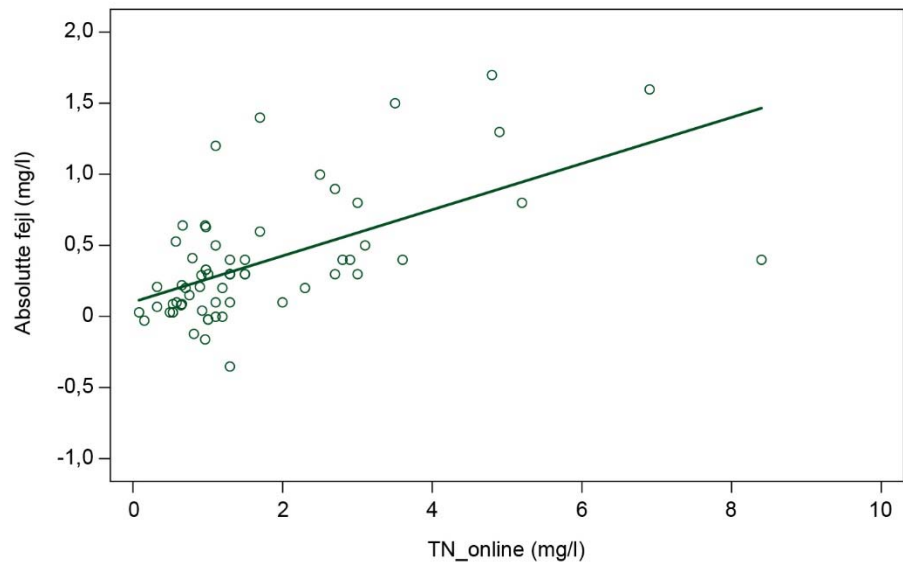
Der er i alt 64 metodetests i søer, som kan anvendes til en estimering af korrektionsligningen. Et simpelt gennemsnit viser, at utilstrækkeligt oplukkede TN koncentrationer er 0,376 mg N/l mindre end de korrekt oplukkede koncentrationer (TN_offline), og det svarer til en gennemsnitlig relativ fejl på 16,3%. Fejlen for sømålinger er væsentligt større end for både vandløb og drænvand, og det hænger fint sammen med at der er betydeligt mere organisk N i søvand.

Figur 20 og figur 21 viser henholdsvis den relative og den absolutte fejl som funktion af TN_online. Vi vælger at anvende sammen statistiske tilgang som for TN i vandløb, men supplere med en analyse af organisk N for offline og online målinger. Baggrunden for at lave en separat analyse af organisk N er at undersøge, om forskellen mellem de to analysemetoder kommer til udtryk alene i den organiske del.

Figur 20. Den relative fejl beregnet som $(TN_{offline} - TN_{online})/TN_{offline}$ plottet mod TN_online koncentrationer med et regressionsfit (linjen) indtegnet i grafen.



Figur 21. Den absolutte fejl (bias= $TN_{offline}-TN_{online}$) plottet mod TN_{online} koncentrationer og med et regressionsfit (linjen) til data.



Igennem en række ortogonale regressionsmodeller (se modelantagelse i kapitel 3) finder vi frem til at udgangsmodellen

$$TN_{offline} \sim N(a + b \cdot TN_{online}, (\sigma_1 \cdot TN_{online})^2),$$

og

$$TN_{online} \sim N\left(\frac{(TN_{offline} - a)}{b}, (\sigma_2 \cdot TN_{offline})^2\right),$$

kan reduceres til en model med følgende udseende:

$$TN_{offline} \sim N(b \cdot TN_{online}, (\sigma \cdot TN_{online})^2),$$

og

$$TN_{online} \sim N\left(\frac{TN_{offline}}{b}, (\sigma \cdot TN_{offline})^2\right).$$

Estimering af de to variansparametre giver

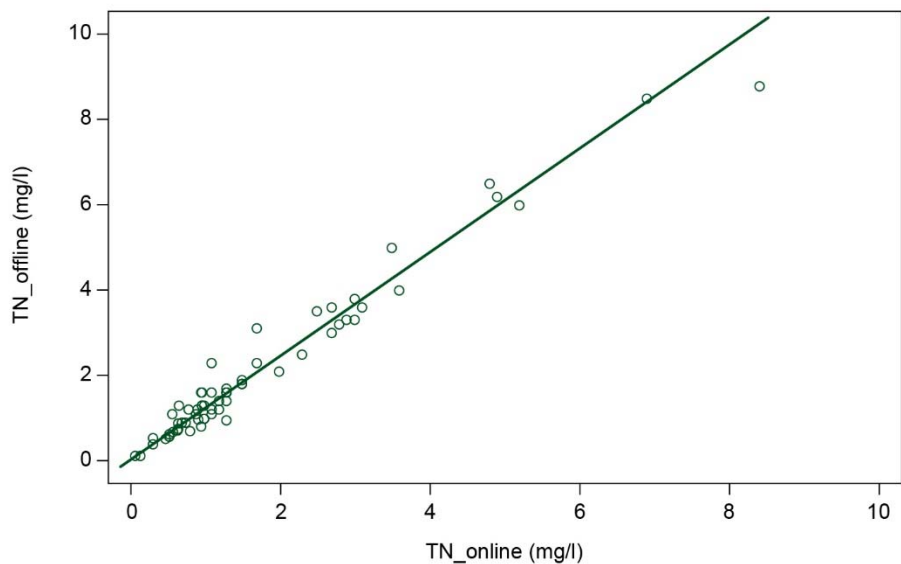
$$\hat{\sigma}_1 = 0,155275, SE \approx 0,00502.$$

$$\hat{\sigma}_2 = 0,155269, SE \approx 0,00906.$$

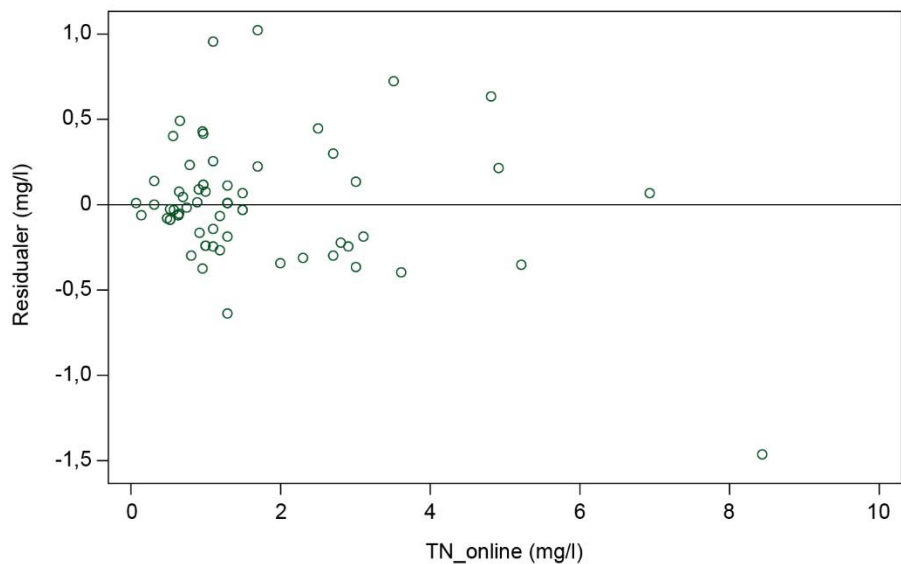
Og testen for $a=0$ har $P=0,45$ og testen for $b=1$ har $P<0,0001$. Korrektionsligningen er givet i formel 5 og har et fælles variansestimat $\hat{\sigma} = 0,128499$ og en $R^2=0,96$.

I figur 22 vises, hvordan modelfittet er i forhold til observationer, og generelt får man et ganske udmærket lineært fit til data. Det samme viser residualplottet i figur 23.

Figur 22. Graf med plot af korrektionsmodellen (linjen) sammen med observationer af koncentrationer fra online og offline metoden.



Figur 23. Residualer (TN_offline koncentrationer minus estimerede koncentrationer ved anvendelse af korrektionsmodellen) plottet mod TN_online koncentrationer på x-aksen.



Når korrektionsligningen anvendes til at korrigere en TN_online koncentration, er der en prædiktionsusikkerhed ved anvendelse af ligningen. Denne prædiktionsusikkerhed er estimeret ved udtrykket:

$$SE(TN_{Korr}) = 0,128499 \cdot TN_{online} \cdot \sqrt{1 + 1/64 + (TN_{online} - 1,683453)^2 / 157,006038}$$

Formlen viser at prædiktionsusikkerheden er 13-14% alt efter størrelsen af TN_online koncentrationen. Et 95% konfidensinterval beregnes som

$$TN_{Korr} \pm t_{0,025} \cdot SE(TN_{Korr}).$$

Her er $t_{0,025}$ lig 2,5% fraktilen i en t – fordeling med 61 frihedsgrader. Denne værdi er tæt på 2,00.

Der er gennemført en krydsvalidering af korrektionsmodellen (tabel 13) ved at lave 10 simuleringer, hvor en model med samme udseende som korrektionsligningen estimeres med 80% af det fulde datasæt (udvælges ved simple

random sampling), og de resterende 20% anvendes til at prædiktere og sammenligne prædiktioner mod målte TN_offline koncentrationer. Prædiktionsspredningerne er noget forskellige (0,200-0,600), som er et udtryk for, at der er nogle enkelte store residualer. Det ses ligeledes, at prædiktionsspredningen svarer til prædiktionssikkerheden for en TN_online koncentration på knap 3 mg N/l. Der ses heller ikke nogle afvigende residualværdier for bestemte valideringssæt og heller ikke for deres fordeling. Og ikke mindst så er der ikke tegn på hverken en generel under- eller overestimering.

Tabel 13. Resultater fra krydsvalidering af korrektionsmodellen

Validering	Antal observationer	Gennemsnit af residualer	Største negative residual	Største positive residual	S_p
1	12	0,154	-0,266	1,051	0,365
2	12	-0,057	-1,439	0,649	0,484
3	12	-0,098	-0,479	0,404	0,285
4	12	0,158	-0,061	0,700	0,265
5	12	0,055	-0,635	1,027	0,403
6	12	-0,073	-0,432	0,217	0,203
7	12	0,054	-0,304	0,704	0,276
8	12	-0,006	-0,372	0,728	0,353
9	12	0,107	-0,379	0,962	0,459
10	12	-0,112	-1,576	1,000	0,608
Alle data	64	-0,008	-1,516	1,012	0,362

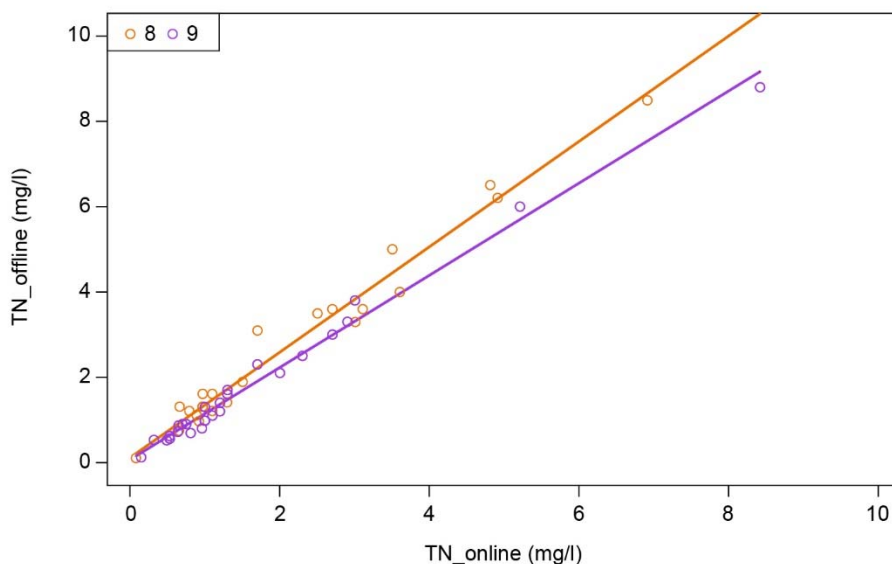
Tabel 14 viser, at parameter estimater fra de 10 simuleringer ikke varierer særligt meget, og især hældingsestimatet er bestemt præcist. Og de gennemsnitlige parameter estimater er stort set lig estimaterne for modelkørslen med det fulde datasæt.

Tabel 14. Parameter estimater fra de 10 simuleringer.

Validering	Antal observationer	a (afskæring)	b (hældning)	σ (variansparameter)
1	52	-	1,205	0,129088
2	52	-	1,219	0,129716
3	52	-	1,24591	0,129314
4	52	-	1,208404	0,128092
5	52	-	1,219124	0,107062
6	52	-	1,243902	0,12961
7	52	-	1,227559	0,12907
8	52	-	1,220522	0,10732
9	52	-	1,216505	0,10836
10	52	-	1,235196	0,128857
Gennemsnit		-	1,224112	0,122649
Standard afvigelse		-	0,013886	0,010413
CV (%)		-	1,134348	8,489692
Alle data	64	-	1,228122	0,128499

For søer har vi også set på, om relationen er forskellig med hensyn til hvilken måned metodeltesten er foretaget i – figur 24. For TN har vi desværre kun to måneder (august og september) med tilstrækkeligt data til at indgå i analysen. Resultatet er vist i følgende figur. Der er signifikant forskel på de to hældningsestimater.

Figur 24. Metodetest fordelt på de to måneder (august og september), hvor datagrundlaget var tilstrækkeligt. Der er fittet en regressionslinje for hver af de to måneder.



Analysen af TN for søer er suppleret med en analyse af organisk N. Dette er relevant for søer fordi organisk N fraktionen udgør i gennemsnit 90% i søer.

Korrektionen estimeres til at være

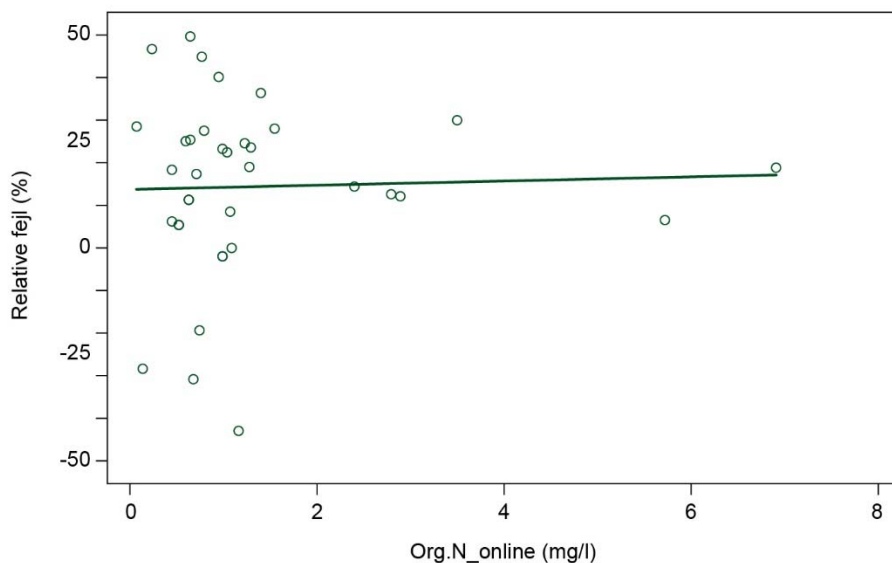
$$Org.N_{Korr} = 1,212274 \cdot Org.N_{online} \quad (6),$$

med $\hat{\sigma} = 0,131302$ og en $R^2=0,97$. Korrektionsligningen er stort set ens med ligningen for TN.

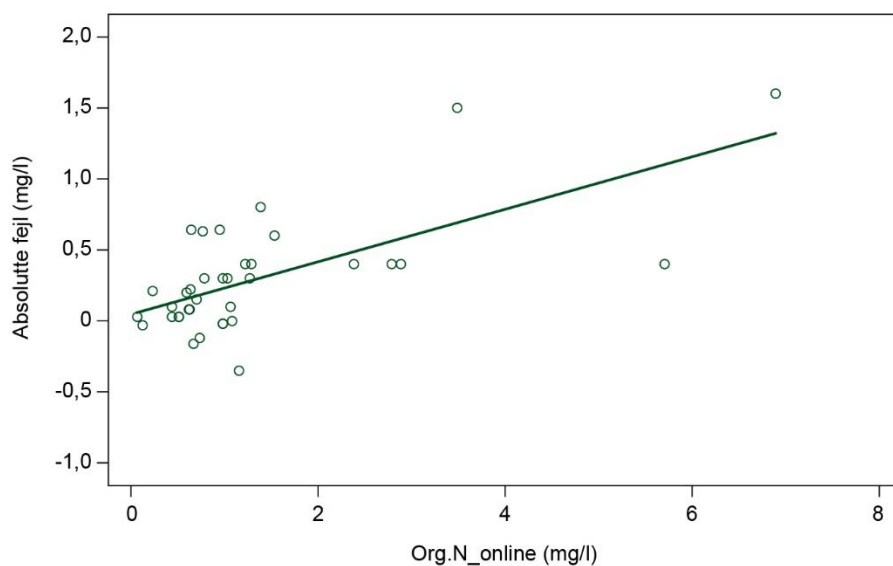
Der er i alt 36 metodetests i søer, som kan anvendes til en estimering af korrektionsligningen. Et simpelt gennemsnit viser, at Org.N koncentrationer er 0,294 mg N/l mindre i TN_online analysen end i TN_offline analysen, og det svarer til en relativ fejl på 14,5%. Desværre er der færre observationer i denne analyse end for TN. Dog er korrektionen næsten lig med korrektionen for TN.

På tilsvarende vis har vi medtaget figurer med den relative (figur 25) og absolutte (figur 26) fejl. Og vi anvender samme statistiske metode som for TN i sødata.

Figur 25. Den relative fejl beregnet som $(Org.N_{offline} - Org.N_{online})/Org.N_{offline}$ plottet mod Org.N_online koncentrationer med et regressionsfit (linjen) indtegnet i grafen.

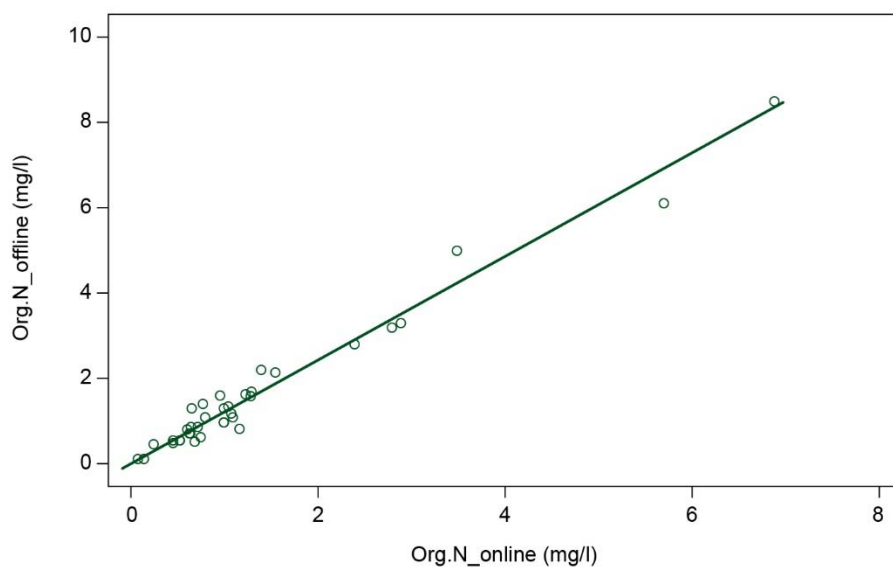


Figur 26 Den absolutte fejl (bias= $\text{Org.N}_{\text{offline}} - \text{Org.N}_{\text{online}}$) plottet mod $\text{Org.N}_{\text{online}}$ koncentrationer og med et regressionsfit (linjen) til data.

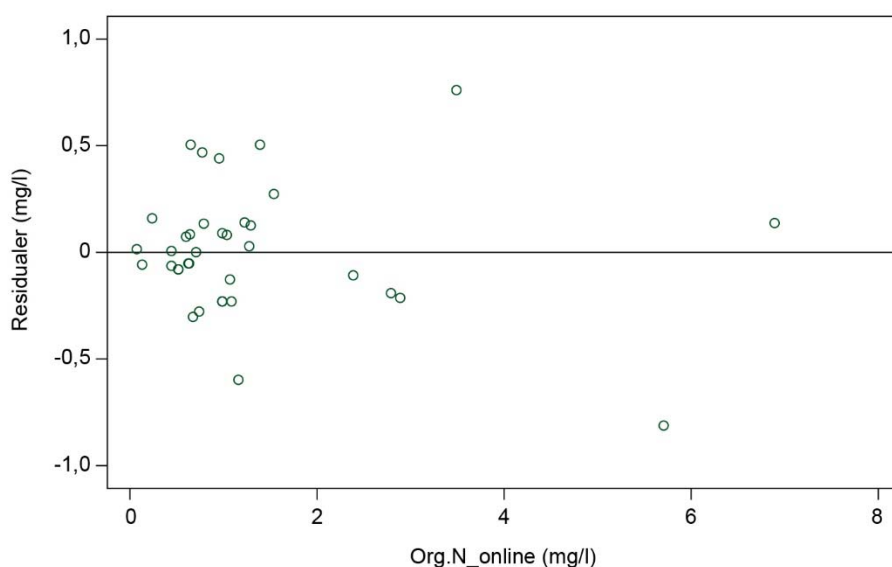


I figur 27 og 28 er vist modellen sammen med data og residualer plottet mod organisk N for online koncentrationer. Disse figurer viser stort set det samme som for TN analysen, også med et færre antal observationer.

Figur 27. Graf med plot af korrektionsmodellen (linjen) sammen med observationer af organisk N koncentrationer fra online og off-line metoden.



Figur 28. Residualer (Org.N_offline koncentrationer minus estimerede koncentrationer ved anvendelse af korrektionsmodellen) plottet mod Org.N_online koncentrationer på x-aksen.



Når korrektionsligningen anvendes til at korrigere en Org.N_online koncentration er der en prædiktionsusikkerhed ved anvendelse af ligningen. Denne prædiktionsusikkerhed er estimeret ved udtrykket:

$$SE(Org.N_{Korr}) = 0,131302 \cdot Org.N_{online} \cdot \sqrt{1 + 1/36 + (Org.N_{online} - 1,345103)^2 / 48,423700}$$

Et 95% konfidensinterval beregnes som

$$Org.N_{Korr} \pm t_{0,025} \cdot SE(Org.N_{Korr}).$$

Her er $t_{0,025}$ 2,5% fraktilen i en t – fordeling med 33 frihedsgrader. Denne værdi er tæt på 2,03.

I en krydsvalidering af modellen har vi lavet 10 simuleringer (tabel 15), hvor en model med samme udseende som korrektionsligningen estimeres med 2/3 af det fulde datasæt (udvalgt ved simple random sampling) og de resterende 1/3 anvendes til at prædiktere og sammenligne prædiktioner mod målte Org.N_offline koncentrationer. I tabel 15 vises nogle statistikker for residualerne for de 10 forskellige valideringssæt. Prædiktionsspredningen varierer en del mellem valideringssættene, alt efter hvilke data der indgår i de datasæt som anvendes til beregning af residualer. Og det ses ligeledes at prædiktionsspredningen for det fulde datasæt svarer fint overens med prædiktionsusikkerheden for en Org.N-online koncentration på omtrent 2,5 mg N/l. Der ses heller ikke nogle afvigende residualværdier for bestemte valideringssæt og heller ikke for deres fordeling. Og ikke mindst så er der ikke tegn på hverken en generel under- eller overestimering.

Tabel 15. Resultat af krydsvalidering af modellen med 10 simuleringer.

Validering	Antal observationer	Gennemsnit af residualer	Største negative residual	Største positive residual	S_p
1	9	-0,043	-0,601	0,464	0,328
2	9	0,014	-0,590	0,506	0,327
3	12	-0,031	-0,708	0,480	0,263
4	10	0,173	-0,245	0,531	0,328
5	9	-0,132	-0,328	0,055	0,202
6	7	-0,215	-0,953	0,065	0,391
7	10	-0,085	-0,646	0,612	0,350
8	8	-0,100	-0,307	0,049	0,143
9	9	-0,024	-0,848	0,737	0,469
10	8	0,060	-0,091	0,444	0,172
Alle data	36	0,008	-0,812	0,759	0,297

I tabel 16 kan man se, at estimatet for hældningskoefficienten er konsistent bestemt over de 10 valideringssæt. CV for variansparameteren er 14%, så det er lidt mere end i de foregående analyser, så der er mere usikkerhed angående en konsistent bestemmelse af variansparameteren. De gennemsnitlige parameter estimater er stort set lig estimaterne for modelkørslen med det fulde datasæt.

Tabel 16. Estimatet for hældningskoefficient m.m.

Validering	Antal observationer	a (afskæring)	b (hældning)	σ (variansparameter)
1	27	-	1,215403	0,129607
2	27	-	1,206412	0,107991
3	24	-	1,193994	0,157227
4	26	-	1,168516	0,108794
5	27	-	1,246602	0,132373
6	29	-	1,236937	0,156646
7	26	-	1,254372	0,131251
8	28	-	1,251409	0,156136
9	27	-	1,218501	0,130684
10	28	-	1,205392	0,156084
Gennemsnit		-	1,219754	0,136679
Standard afvigelse		-	0,027709	0,019179
CV (%)		-	2,271705	14,03224
Alle data	36	-	1,212274	0,131302

8 Total P og partikulært P i sø

Hvis der skal anvendes en korrektion for utilstrækkeligt oplukkede TP koncentrationer (TP_online), er korrektionen estimeret til at blive

$$TP_{Korr} = \exp(0,189729 + \log(TP_{online})) \quad (7).$$

Hvor *exp* og *log* står for henholdsvis den eksponentielle og den naturlige logaritme funktion. I det følgende er der en gennemgang af hvordan man kommer frem til denne korrektionsligning for TP.

For TP i søer er der i alt 87 metodetests, som kan anvendes til en estimering af korrektionsligningen. Et simpelt gennemsnit viser, at utilstrækkeligt oplukkede TP koncentrationer er 0,0301 mg P/l mindre end de korrekt oplukkede koncentrationer (TP_offline), hvilket svarer til en relativ fejl på 14,8%. Dette minder i høj grad om den relative fejl, som var for TP målinger i vandløb, men målt i koncentrationer er fejlen cirka 3 gange så stor. For TP i søer er der indledningsvis fjernet 3 outliers, fordi deres TP_offline værdier var mistænksomme, og det vurderes, at disse værdier er fejlbehæftede.

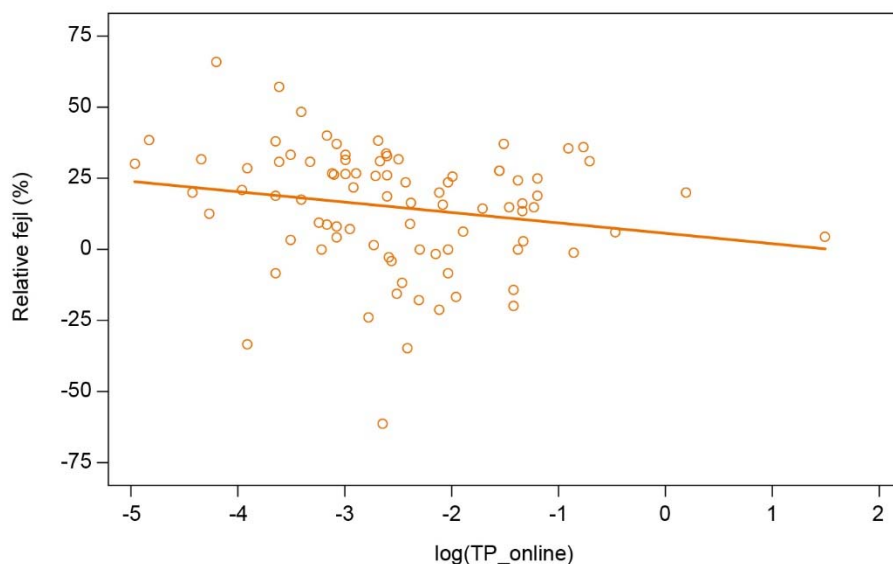
Vi antager samme model som tidligere for logaritme transformerede data. Estimering af de to variansparametre giver

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_1 &= 0,130802, SE \approx 0,00326. \\ \hat{\sigma}_2 &= 0,130796, SE \approx 0,00316.\end{aligned}$$

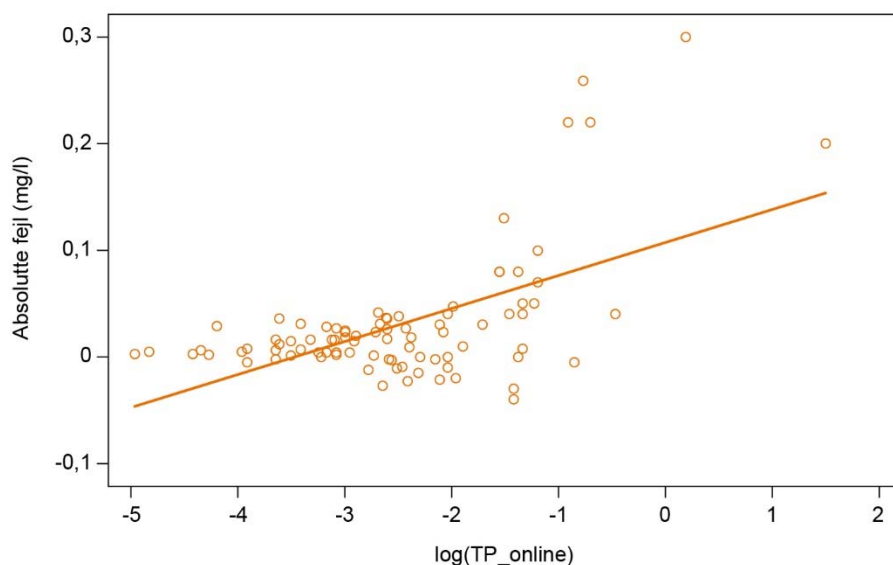
Og testen for $b=1$ har $P=0,10$ og testen for $a=0$ har $P<0,0001$. Korrektionsligningen er givet i formel 7 og har et fælles variansestimat lig $\hat{\sigma} = 0,130947$ og en $R^2=0,95$.

I figur 29 og 30 er vist plot af de relative og absolutte fejl. Især plottet af den absolutte fejl viser problemer med det lineære fit, hvilket også gælder for plottet med modelfit (figur 31). Der er en lille tendens til at modellen ikke kan bidrage med nok korrektion for de lave TP koncentrationer, det samme som var tilfældet for TP i vandløb. Figur 30 viser det samme billede som figur 17 (grafen med den absolutte fejl for TP i dræn) og det er uvist om forløbet af de absolutte fejl (bias) er et udtryk for laboratoriesikkerheden eller om de viser problemer med autoklave metoden (offline koncentrationer) for især de lave TP koncentrationer. Der er behov for en mere detaljeret analyse af dette samt et større kendskab til autoklavemetoden og dens effektivitet med hensyn til oplukning af det partikulære P.

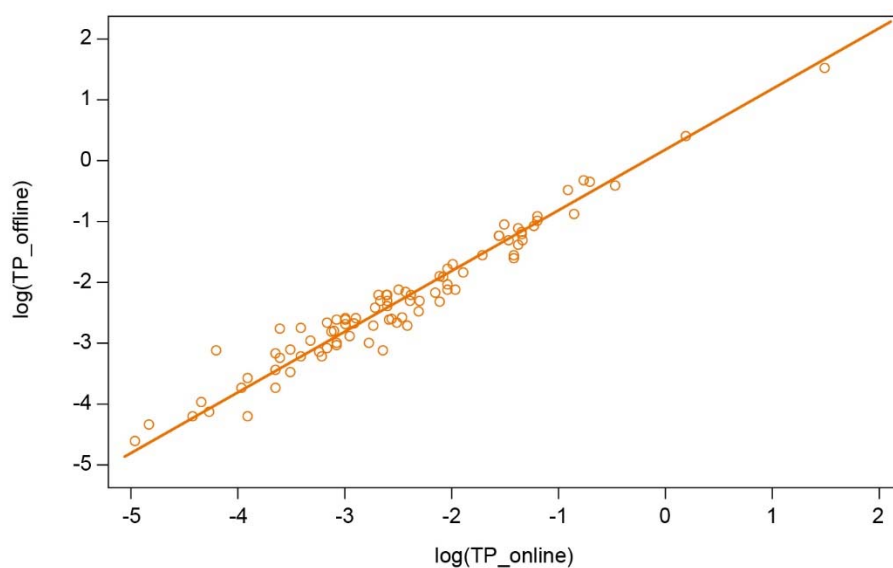
Figur 29. Graf med den relative fejl beregnet som $(TP_{\text{offline}} - TP_{\text{online}}) / TP_{\text{offline}}$ plottet mod logaritme transformerede TP_{online} værdier. Linjen er regressionsfittet til data.



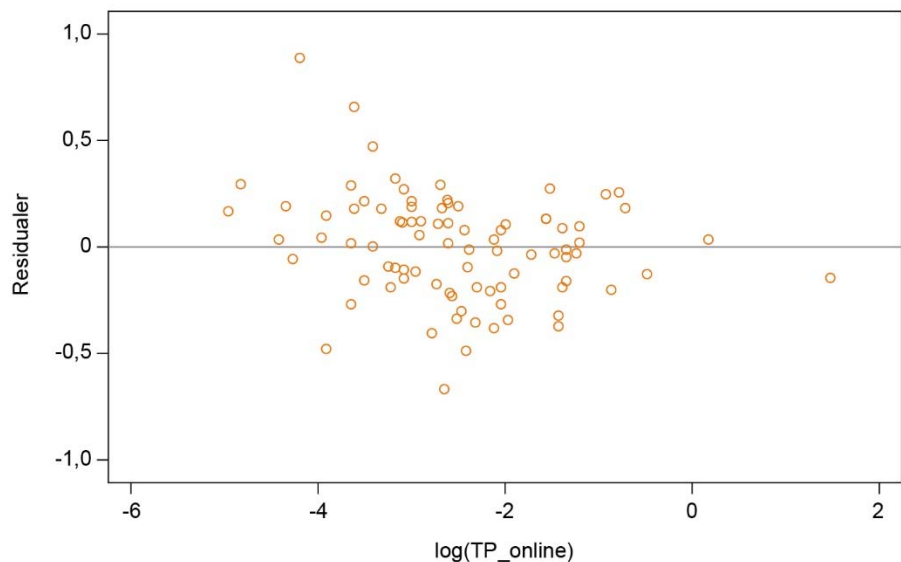
Figur 30. Den absolutte fejl (bias) beregnet som TP_{offline} minus TP_{online} som funktion af den naturlige logaritme til TP_{online} koncentrationerne. Den indtegnede linje er et regressionsfit til de viste data.



Figur 31. Grafen viser den estimerede korrektionsligning (linjen) plottet sammen med log-transformerede TP_{offline} og TP_{online} koncentrationer, sammen med de data som er anvendt ved modelestimeringen.



Figur 32. Residualer beregnet i logaritmiskalaen (log(TP_offline) koncentrationer minus modelestimer) plottet mod log-transformerede TP_online koncentrationer.



Hvis korrektionsligningen anvendes til at korrigere en TP_online koncentration er der en prædiktionsusikkerhed ved anvendelse af ligningen. Denne prædiktionsusikkerhed er estimeret ved udtrykket:

$$SE(\log(TP_{Korr})) = 0,2487 \cdot \sqrt{1 + 1/87}.$$

Et 95% konfidensinterval beregnes som

$$\exp(\log(TP_{Korr}) \pm t_{0,025} \cdot SE(\log(TP_{Korr}))).$$

Her er $t_{0,025}$ 2,5% fraktilen i en t – fordeling med 84 frihedsgrader. Denne værdi er tæt på 1,99.

Krydsvalidering af korrektionsmodellen ved 10 simuleringer (tabel 17), hvor 80% af data anvendes til modelestimeringer og de resterende 20% til beregning af residualer for logaritme transformerede data, viser ingen over- eller underestimering samt prædiktionsspredninger, som ikke er meget forskellige fra prædiktionsspredningen for det fulde datasæt. Prædiktionsspredningen svarer også fuldkommen til prædiktionsusikkerheden i den transformerede skala.

Tabel 17. Resultater fra krydsvalidering af korrektionsmodellen ved 10 simuleringer på logaritmetransformerede data.

Validering	Antal observationer	Gennemsnit af residualer	Største negative residual	Største positive residual	S_p
1	17	-0,0375	-0,676	0,314	0,264
2	17	-0,1173	-0,500	0,233	0,243
3	17	0,1660	-0,269	0,690	0,272
4	17	-0,0341	-0,675	0,466	0,261
5	17	0,0465	-0,373	0,258	0,183
6	17	-0,0435	-0,381	0,173	0,183
7	17	-0,0129	-0,480	0,293	0,221
8	17	-0,0134	-0,407	0,246	0,195
9	17	0,0575	-0,394	0,332	0,229
10	17	0,0026	-0,668	0,887	0,368
Alle data	87	~0	-0,668	0,886	0,247

Efter tilbage transformering til medianværdien i log-normalfordelingen (tabel 18) viser en af simuleringerne en stor prædiktionsspredning, som skyldes, at det er en metodeltest med høje TP koncentrationer (over 1 mg P/l). Endvidere er der en svag tendens til overestimering af korrigerede partikulær P koncentrationer.

Tabel 18. Transformede data til medianværdien i log-normalfordelingen.

Validering	Antal observationer	Gennemsnit af residualer	Største negative residual	Største positive residual	S_p
1	17	-0,0051	-0,092	0,039	0,0321
2	17	-0,0083	-0,105	0,150	0,0531
3	17	-0,0047	-0,549	0,180	0,1452
4	17	0,0012	-0,092	0,159	0,0489
5	17	0,0030	-0,083	0,141	0,0459
6	17	-0,0450	-0,765	0,113	0,4358
7	17	-0,0081	-0,081	0,035	0,0290
8	17	0,0061	-0,081	0,135	0,0415
9	17	0,0080	-0,043	0,142	0,0407
10	17	-0,0066	-0,052	0,028	0,0279
Alle data	87	-0,0080	-0,719	0,163	0,0865

Ved tilbage transformering til middelværdien får vi en større overestimering, så derfor har vi valgt en korrektionsligning som transformeres tilbage til medianværdien.

Tabel 19. Tilbagetransformering til middelværdi.

Validering	Antal observationer	Gennemsnit af residualer	Største negative residual	Største positive residual	S_p
1	17	-0,0067	-0,095	0,032	0,0318
2	17	-0,0097	-1,095	1,449	0,0532
3	17	-0,0084	-0,594	0,176	0,1526
4	17	-0,0007	-0,095	0,154	0,0480
5	17	0,0013	-0,089	0,137	0,0460
6	17	-0,0493	-0,811	0,107	0,2009
7	17	-0,0093	-0,083	0,033	0,0298
8	17	0,0046	-0,083	0,131	0,0409
9	17	0,0068	-0,046	0,138	0,0401
10	17	-0,0072	-0,054	0,027	0,0283
Alle data	87	-0,0096	-0,765	1,579	0,0908

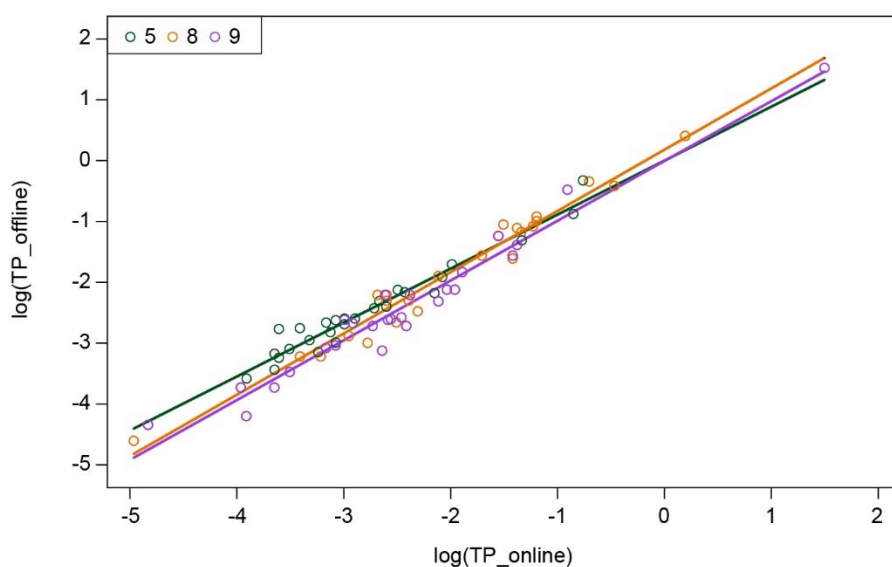
Tabel 20 viser, at parameterestimerer er bestemt rimeligt ens i de 10 valideringssæt. CV for afskæring er 8% og CV for varians er 6%. De gennemsnitlige parameter estimerer beregnet over de 10 simuleringer er meget tæt på at være lig med parameter estimererne for modelestimeringen med anvendelse af de fulde datasæt.

Tabel 20. Parameterestimer for afskæring og CV

Validering	Antal observationer	a (afskæring)	b (hældning)	σ (variansparameter)
1	69	0,197053	-	0,13064
2	69	0,21264	-	0,131105
3	69	0,157283	-	0,130667
4	69	0,196397	-	0,130688
5	69	0,180642	-	0,131847
6	69	0,198221	-	0,131843
7	69	0,192248	-	0,131361
8	69	0,192343	-	0,1317
9	69	0,178494	-	0,131259
10	69	0,189224	-	0,107607
Gennemsnit		0,189455	-	0,128872
Standard afvigelse		0,014792	-	0,007486
CV (%)		7,807924	-	5,809099
Alle data	87	0,189729	-	0,130947

Også for TP har vi set på effekten af måned og det er vist i figur 33. Her har måned ingen signifikant effekt på korrektionsligningens udseende. Der var 3 måneder (maj, august og september) med tilstrækkeligt data.

Figur 33. Metodetest fordelt på de tre måneder (maj, august og september), hvor datagrundlaget var tilstrækkeligt. Grafen viser de regressionsligninger man opnår ved at anvende månedsspecifikke data.



Analysen af TP i søer er ligeledes suppleret med en analyse af partikulært P.

Korrektionsligningen for den partikulære P andel i TP er estimeret til at blive

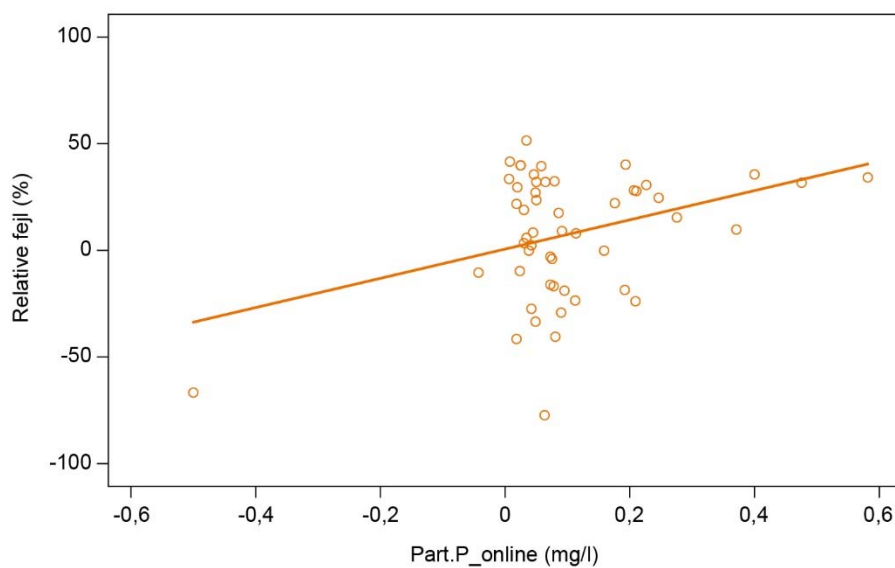
$$Part.P_{Korr} = 0,00201 + 1,105053 \cdot Part.P_{online} \quad (8),$$

med $\hat{\sigma} = 0,135594$ og en $R^2=0,88$.

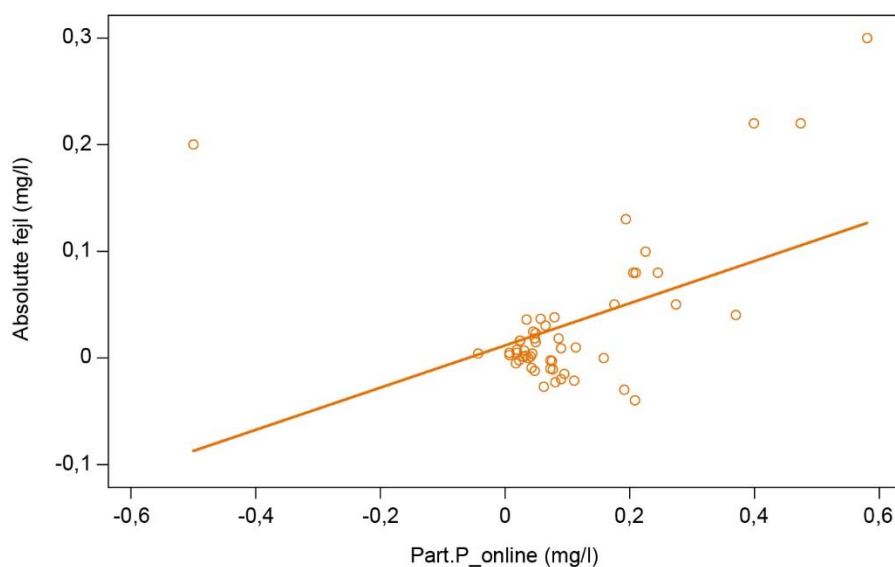
For partikulært P i søer er der i alt 60 metodetests, som kan anvendes til en estimering af korrektionsligningen. Et simpelt gennemsnit viser, at Part.P fraktionen i utilstrækkeligt oplukkede TP koncentrationer er 0,0297 mg P/l mindre end i de korrekt oplukkede koncentrationer (TP_offline), og det svarer til en relativ fejl på 8,8%.

Korrektionsmodellen er analyseret ved anvendelse af en række ortogonale regressionsmodeller som for de foregående analyser. Og i de efterfølgende figurer (34-37) har vi vist den relative fejl, den absolutte fejl og residualerne. Figureerne viser generelt et dårligt lineært fit især for de store koncentrationer.

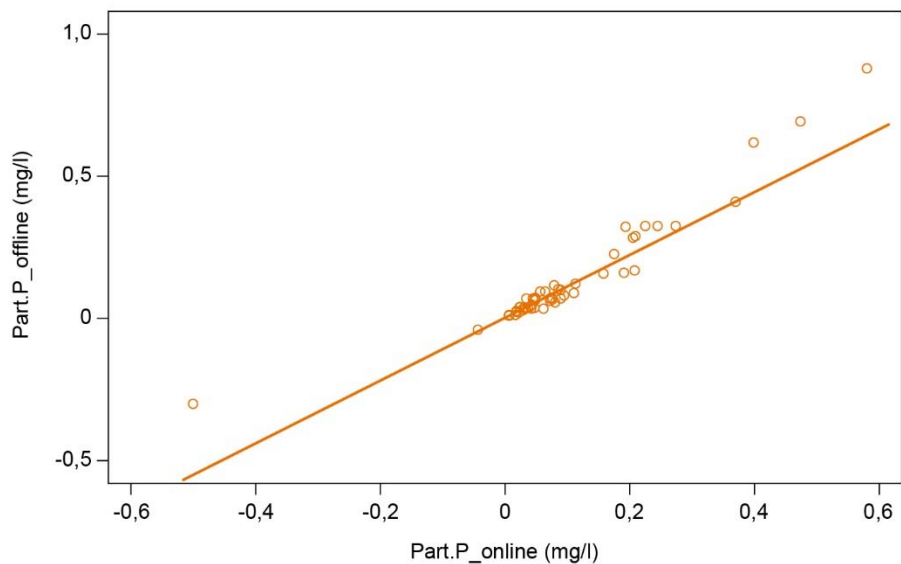
Figur 34. Graf med den relative fejl beregnet som $(\text{Part.P_offline} - \text{Part.P_online}) / \text{Part.P_offline}$ plottet Part.P_online værdier. Linjen er regressionsfittet til data.



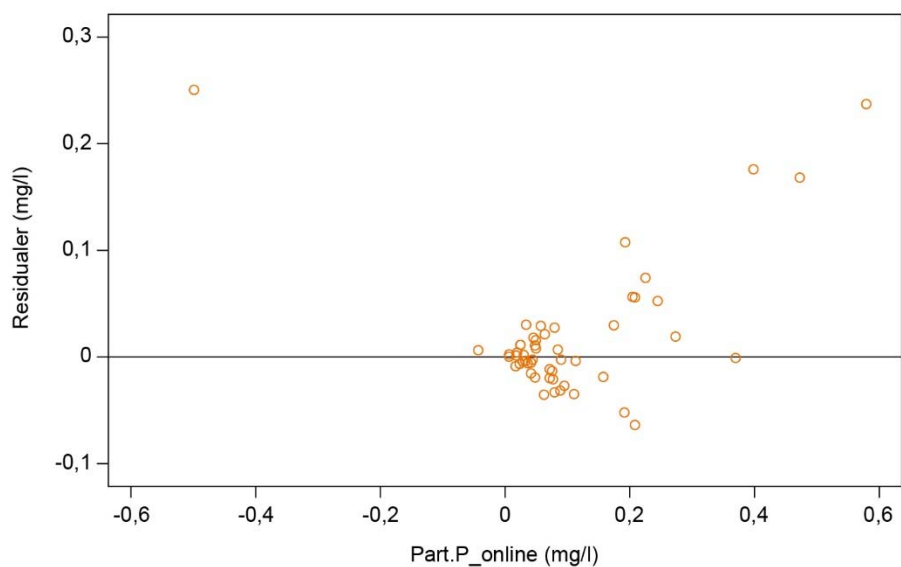
Figur 35. Den absolutte fejl (bias) beregnet som Part.P_offline minus Part.P_online som funktion af Part.P_online koncentrationerne. Den indtegnede linje er et regressionsfit til de viste data.



Figur 36. Grafen viser den estimerede korrektionsligning (linjen) plottet sammen med log-transformerede Part.P_offline og Part.P_online koncentrationer, sammen med de data som er anvendt ved modelestimeringen.



Figur 37. Residualer beregnet som (Part.P_offline) koncentrationer minus modelestimer) plottet mod Part.P_online koncentrationer.



Når korrektionsligningen anvendes til at korrigere en Part.P_online koncentration er der en prædiktionsusikkerhed ved anvendelse af ligningen. Denne prædiktionsusikkerhed er estimeret ved udtrykket:

$$SE(Part.P_{Korr}) = 0,135594 \cdot Part.P_{online} \cdot \sqrt{1 + 1/60 + (Part.P_{online} - 0,099350)^2 / 1,1960670}$$

Et 95% konfidensinterval beregnes som

$$Part.P_{Korr} \pm t_{0,025} \cdot SE(Part.P_{Korr}).$$

Her er $t_{0,025}$ 2,5% fraktilen i en t – fordeling med 57 frihedsgrader. Denne værdi er tæt på 2,00.

Vores krydsvalidering af modellen for partikulært P lider under et dårligt modelfit for høje koncentrationer.

Krydsvalideringen består af 10 simuleringer med 75% af data til at estimere modeller og de resterende 25% til at beregne residualer. Der tegn på at vi har en underestimering ved anvendelse af modellen.

Tabel 21. Resultater af krydsvalidering med 10 simuleringer.

Validering	Antal observationer	Gennemsnit af residualer	Største negative residual	Største positive residual	S_p
1	15	0,0024	-0,036	0,054	0,0247
2	15	0,0180	-0,052	0,238	0,0685
3	11	0,0341	-0,061	0,242	0,0809
4	14	0,0255	-0,056	0,263	0,0856
5	11	-0,0040	-0,020	0,011	0,0096
6	14	0,0039	-0,033	0,073	0,0259
7	13	0,0478	-0,002	0,246	0,0974
8	13	0,0081	-0,070	0,219	0,0688
9	14	-0,0032	-0,035	0,027	0,0173
10	10	0,0007	-0,019	0,019	0,0103
Alle data	60	0,0173	-0,064	0,251	0,0614

Tabel 22 med parameterestimer viser ligeledes at de er usikkert bestemt med CV'er på 30-32% for afskæring og varians. Hældningen er derimod sikkert bestemt. Gennemsnittet af variansparameteren beregnet over de 10 simuleringer er noget større end variansparameteren beregnet ved anvendelse af de fulde datasæt, og det stammer fra om man har nogle af de store dataværdier med i valideringssættet. Gennemsnittet af afskæringsparameteren er ret tæt på estimatet for afskæringen på det fulde datasæt.

Tabel 22. Parameterestimer med afskæring, hældning og varians.

Validering	Antal observationer	a (afskæring)	b (hældning)	σ (variansparameter)
1	45	0,002294	1,113612	0,136616
2	45	0,002128	1,103159	0,245545
3	49	0,002444	1,089585	0,300783
4	46	0,00151	1,128372	0,298707
5	49	0,001843	1,119943	0,165573
6	46	0,0014	1,111777	0,165582
7	47	0,000572	1,093279	0,20305
8	47	0,001952	1,135884	0,245718
9	46	0,002571	1,102985	0,165385
10	50	0,001821	1,102117	0,136703
Gennemsnit		0,001854	1,110071	0,206366
Standard afvigelse		0,000588	0,014821	0,062593
CV (%)		31,71335	1,335168	30,33099
Alle data	60	0,00201	1,105053	0,1335594

9 Vådområder

Der er ikke lavet metodeltest direkte på prøver udtaget ved vådområder.

De vådområder der er blevet overvåget i 2016 består alle af moselignende partier eller indeholder småsøer, og en enkelt er en stor sø. De fleste områder havde en kraftig primærproduktion, da de blev besigtiget i maj-juni måned. Som nævnt for søer er der også for vådområder en betydelig sæsonmæssig variation i total fosfor og total kvælstof koncentration i udløbet fra disse vådområder. Trods stor tilbageholdelse af nitrat via denitrifikation kan der i vækstsæsonen foregå udvaskning af organisk N og P via alger, og ved afslutning af vækstsæsonen kan der være en periode med tab af organisk N og P grundet planternes henfald.

I enkelte tilfælde måles der i vandløb op- og nedstrøms et vådområde. Her vil genoprettede data for kvælstoftransporten (se formlen for vandløb) kunne anvendes i beregningerne.

For andre vådområdeprojekter kan der være særlige forhold, der gør sig gældende hvorfor der må laves en individuel vurdering om genoprettede data kan anvendes

10 Vurdering af analysedata fra 2010-14

Det er sent i forløbet blevet oplyst fra Miljøstyrelsen, at der også i perioden 2010-14 har været anvendt UV-oplukningsmetoden.

Der er i dette afsnit alene set på den samlede stoftransport – primært for kvælstof.

DCE har set på, hvordan kvælstofstoftransporten på stationsniveau i perioden 2010-14 har set ud sammenlignet med en periode forud. Det skal understreges at der er tale om en helt overordnet og første vurdering af data og problemets mulige omfang, som skal underbygges ved en nærmere analyse. Vurderingen er derfor heller ikke dokumenteret yderligere i dette notat.

Den foreløbige vurdering er imidlertid, at man på en lang række stationer ser et fald i koncentrationen af organisk N i denne periode med den konsekvens, at indholdet af nitrat udgør næsten hele andelen af total N – det samme mønster som er set i 2016-17, hvor der også er anvendt UV-oplukning. En anvendelse af samme formel, som er anvendt for 2016, kan genoprette niveauet for en hel del stationer, men dette ser ikke ud til at være tilfældet for alle stationer. Samlet set ser det ud til at formlen overkorrigerer og dermed er fejlen altså mindre i 2010-14. Man kan derfor ikke umiddelbart anvende den genopretningsformel, der er fundet for 2016-17.

På den baggrund er det DCE's vurdering, at det ser ud som om der også i perioden 2010-14 har været en utilstrækkelig oplukning af den organiske kvælstoffraktion.

På tilsvarende vis er transporten af totalfosfor for perioden 2010-2014 sammenlignet med perioden forud og her er tendensen mindre tydelig. En foreløbige vurdering tyder på, at oplukningsfejlen i perioden 2010-14 er mindre end de 14%, der er fundet i 2016-17. Der er også for TP tale om en overordnet og første vurdering af data og problemets omfang, som skal underbygges ved en nærmere analyse. Vurderingen er derfor heller ikke dokumenteret yderligere i dette dokument.

Før en eventuel genopretning af koncentrationer og stoftransporterne for 2010-14 vil kunne ske bør der foretages en nærmere udredning af de anvendte metoder i perioden samt ønskeligt at gennemføre den samme metodetest for Eurofins (var analyselaboratorium i 2010-14) som der er gennemført for ALS for 2016-17.

Det skal tilføjes at denne foreløbige vurdering tyder på at der også kan være introduceret fejl i analyser allerede i 2009, men dette skal undersøges nærmere.

11 Diskussion

Til brug for denne analyse har der gennem en del af året været foretaget analyse med såvel UV-metoden som den korrekte metode (autoclave-metoden) – kaldet metodetesten - på en række vandløbsstationer. De vandløbsstationer, som har indgået i testen, er udvalgt så der er en passende dækning af regioner samt typer af vandløb. Datagrundlaget for analysen af N og P på vandløbsstationer er derfor robust. Også et pænt antal søer indgår i analyserne, men det er ikke vurderet, hvorvidt de repræsenterer alle søtyper. Endvidere er der primært prøver fra sommerperioden (maj-september), hvor den organiske andel af N og P normalt er størst, og det gør det vanskeligt at vurdere en eventuel sæsoneffekt. Endelig indgår også data fra metodetest på vandprøver udtaget i dræn. I tabel 23 er der givet en oversigt over effekten af de foreslåede korrektionsligninger, hvis de anvendes i de forskellige medier. Som et eksempel så er den korrigerede TN koncentration i vandløb ved anvendelse af korrektionsligningen (1) lig 4,75 mg/l ved en målt online koncentration på 4,46 mg/l. Koncentrationen 4,46 mg/l svarer til den gennemsnitlige online koncentration for de data som modellen er estimeret på baggrund af (tabel 1). Den gennemsnitlige offline koncentration i datasættet er 4,71 mg/l (tabel 1) og den værdi ligger særdeles tæt på de 4,75 mg/l (1% forskel) så modellen rammer tæt, men man kan ikke forvente at de to værdier vil være 100% ens.

Tabel 23. Tabel som viser anvendelse af de foreslåede korrektionsligninger for gennemsnitlige online koncentrationer. Den procentvise forskel fra korrigeret til u-korrigeret koncentrationer er beregnet sammen med et 95% konfidensinterval for prædiktionen angivet både i procent og i mg/l. Der er ikke vist beregninger for TP i drænvand da konklusionen for disse er at der ikke skal korrigeres.

Vandmedie	Online mg / l	Korrigeret mg / l	Forskel %	95% konfidensinterval for prædiktionen %	Konfidens- intervallet i mg/l
Vandløb TN	4,46	4,75	6,47	+/- 16,4	[3,97;5,53]
Dræn TN	10,3	10,53	2,26	-15,7 til 18,5	[8,88;12,48]
Sø TN	1,68	2,05	22,16	+/- 25,9	[1,52;2,58]
Sø org N	1,35	1,64	21,23	+/- 27,0	[1,20;2,08]
Vandløb TP	0,087	0,102	17,18	-39,4 til 59,3	[0,062;1,62]
Sø TP	0,181	0,219	20,89	-43,4 til 67,7	[0,124;0,367]
Sø part P	0,099	0,111	12,54	+/-27,3	[0,081;0,141]

Diskussionen er alene relateret til 2016-17, hvor der ligger et analysegrundlag i form af metodetest.

11.1 Total kvælstof, vandløb

I Blicher-Mathiesen 2017 er det vist, at mere end 80 % af en årsbelastning på målestationer udgøres af nitrat. Da fejlen ved at anvende UV-metoden er knyttet til den organiske fraktion er det forventeligt at fejlen set i relation til total-kvælstof beregningerne vil være relativ lille.

Det er i den statistiske analyse vist, at den relative fejl udgør knap 7 %.

Den statistiske analyser viser endvidere, at der ikke er fundet forskelle mellem regioner, årstider eller for stationstyper (havbelastning, typeoplande), der kunne betyde, at der skulle foretages en mere differentieret beregning.

Der kan derfor gennemføres en forholdsvis simpel genopretning af data fra 2016 og starten af 2017 ud fra formlen:

$$TN_{Korr} = 0,131541 + 1,035184 \cdot TN_{online}$$

Der er foretaget en analyse af usikkerheden (prædiktionsusikkerheden) ved at anvende ligningen. Denne analyse vil imidlertid indeholde både usikkerhed på selve analysen (i laboratoriet) og så genopretningen, som ikke kan adskilles. Den samlede usikkerhed er estimeret til ca. 8 % og det vurderes, at laboratorieusikkerheden udgør langt den største del og at kun en mindre del af denne usikkerhed relaterer sig til genopretningen.

Der er gennemført en foreløbig beregning af stoftransporten på målestationer for 2016, som ikke er vist i dette notat, idet det vil indgå i den samlede beregnede stoftransport senere på foråret 2018. Det foreløbige estimat viser, at den korigerede samlede stoftransport på målestationer bliver øget med ca. 7 % ift. en lignende beregning på baggrund af de fejlbehæftede analyser. Målestationerne dækker godt 50 % af afstrømningen fra hele landet

For den anden halvdel af landet modelberegnes stoftransporten. I denne modellering indgår en række forskellige parametre og fejlen på analyseresultaterne vil kun påvirke modelberegningen i mindre grad. Det betyder, at genopretningen på den samlede totale kvælstofafstrømning vil være noget mindre end de 7 % som foreløbig er fundet på målestationerne.

11.2 Total fosfor, vandløb

Den relative fejl ved at anvende UV-oplukningen en betydelig større for fosfor end for kvælstof, ca. 14 %

Den statistiske analyse viser ligesom for kvælstof, at der ikke er signifikant indflydelse fra region, årstid eller stationstype.

Den fundne formel for genopretning af fosformålingerne er betydelig mere kompliceret end for kvælstof:

$$TP_{Korr} = \exp(-0,12548 + 0,88367 \cdot \log(TP_{online})) \quad (2).$$

Prædiktionsusikkerheden er beregnet til 10,2 %, og som for kvælstof består den af en usikkerhed på laboratorieanalysen og en usikkerhed ved anvendelse af formelen.

Der er således en betydelig større fejl ved at anvende UV-metoden samt generelt en større usikkerhed ved at genoprette totalfosforanalyserne.

Dette bør afspejle sig i det aggregeringsniveau, som data præsenteres på (station, store oplande, hele landet).

Til brug for beregning af en samlet fosforafstrømning 2016 og 2017 er det nødvendigt at der også ligger en usikkerhedsvurdering på punktkilderne fra Fagdatacenter for Punktkilder.

11.3 Total kvælstof og fosfor, søer.

Søernes indhold af organisk bundet fosfor og kvælstof udgør ofte den største andel af både totalfosfor og totalkvælstof. Derfor vil en ufuldstændig oplukning under analysen af totalfosfor og totalkvælstof føre til ukorrekte lave koncentrationer af både totalfosfor og totalkvælstof.

Derudover er der en betydelig sæsonmæssig variation – både i de totale og opløste fraktioner af fosfor og kvælstof, samt formentlig også i den andel den refraktære (svært nedbrydelige) del, udgør. Det betyder, at en ufuldstændig oplukning i forskellig grad hen over året og eventuelt også på tværs af forskellige søtyper må forventes at påvirke fejlen på totalfosfor- og totalkvælstofkoncentrationer. Det vil gøre det vanskeligt at finde frem til en ”standardkorrektion”, som kan dække alle typer af prøver

Den metodetest af de forskellige analysemetoder, som er gennemført i en række søer for at afdække problemets omfang, er ikke gennemført på de samme søer, hvorfra der i 2016 og starten af 2017 har været anvendt en forkert analysemetode. Søer (og år) er ikke nødvendigvis sammenlignelige og det tilføjer endnu et usikkerhedsmoment i forhold til tolkningen og en eventuel ”genopretning” af de fejlbehæftede data.

11.4 Dræn (LOOP)

Der er for total fosfor fundet en gennemsnitlig negativ relative afvigelse (dvs. at online måler højere koncentration end offline), hvilket ikke er et sandsynligt resultat, idet resultater med online metoden generelt forventes at ligge lavere end offline (hvilket de også gør for alle andre typer af vandprøver). Der er formentlig tale om at den generelle analyseusikkerhed på drænvandet overskygger fejlen ved at anvende UV-oplukningen. Da metodetesten næsten udelukkende dækker det lave koncentrationsinterval for total fosfor kan det ikke afvises, at der ved høje koncentrationer af total fosfor i dræn, som findes under regnhændelser, skal foretages en korrektion, som på det foreliggende datagrundlag ikke kan estimeres.

For TN målt i drænvand udgør den gennemsnitlige relative fejl cirka 1,3%. Den estimerede genopretningsmodel er

$$TN_{Korr} = \exp(0,02237 + \log(TN_{online})).$$

Prædiktionsusikkerheden er i størrelsesorden 9%.

12 Referencer

ALS (2017). Analyse af total kvælstof og total fosfor i søer og vandløb. 27/6/2017. (https://www.alsglobal.dk/news/Analyse-af-Total-kvaelstof-og-Total-fosfor-i-soer-og-vandloeb_855)

Blicher-Mathiesen, G. Tornbjerg, H Jørgen Windolf, Hans Thodsen, Hans Estrup Andersen, Niels Bering Ovesen og Brian Kronvang. Nitrat N-udledning for typeoplande og havbelastningsoplande med målt kontinuert tidsserie 1990-2016. DCE notat 2017.

EUROFINS (2017). Ændring på metodereference for analysen Total fosfor (P) i vandprøver. (<https://www.eurofins.dk/miljoe/om-os/kvalitet-og-akkreditering/total-p-i-vandproever/>)

Graeber, D., Gelbrecht, J., Kronvang, B., Gücker, B. Pusch, BMP and Zwirnmann, E: 2012. Technical Note: Comparison between a direct and the standard, indirect method for dissolved organic nitrogen determination in freshwater environments with high dissolved inorganic nitrogen concentrations. Biogeosciences, 9, 4873–4884,

Graeber, D., Gücker, B., Zwirnmann, E., Kronvang, B., Weih, C. and Gelbrecht, J. 2012. Dialysis is superior to anion exchange for removal of dissolved inorganic nitrogen from freshwater samples prior to dissolved organic nitrogen determination. Environ. Chem. 2012, 9, 529–536

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

Bilag 1 Oversigt over stationer hvorfra data- grundlaget er tilvejebragt

stationsnummer	ObsstedNr	Observationsstednavn	Vandløbs- navn	Type	Antal analyser					
					Total-N			Total -P		
					ALS		Euro- fins	ALS		Euro- fins
					online	offline	offline	online	offline	offline
NOR50	13000013	HOVEDDRÆNSTATION	ODDERBÆK	Drænvand	0	0	0	0	10	0
FYN3007552	47000041	DRÆN 2 (LILLEBÆK)		Drænvand	8	11	0	6	11	0
FYN3007556	47000045	DRÆN 6 (LILLEBÆK)		Drænvand	5	7	0	4	7	0
STO1.23.00	62000061	Charlottenlund D103		Drænvand	10	12	0	8	12	0
STO1.25.00	62000063	Kragminde D105		Drænvand	9	16	0	8	17	0
STO1.26.00	62000064	Skeltofte D106		Drænvand	10	14	0	8	14	0
STO1.27.00	62000065	Egelund D107		Drænvand	9	15	0	8	16	0
80.12.19.01	.			GRUMO	0	0	0	1	1	0
STO1.020100999	.			Jordvand	0	0	0	0	0	0
ARH03.010100	21000752	SORTHOLMVEJ		Jordvand	0	0	0	1	1	0
ARH03.020100	21000752	SORTHOLMVEJ		Jordvand	0	0	0	1	1	0
ARH03.030100	21000752	SORTHOLMVEJ		Jordvand	0	0	0	1	1	0
FYN40.50100	47000033	FREDSKOVVEJ		Jordvand	0	0	0	1	1	0
FYN40.60100	47000033	FREDSKOVVEJ		Jordvand	0	0	0	1	1	0
STO1.020100	62000014	LILLE ROSNING		Jordvand	0	0	2	1	1	2
STO1.030100	62000014	LILLE ROSNING		Jordvand	0	0	0	1	1	0
STO1.050100	62000014	LILLE ROSNING		Jordvand	0	0	1	1	1	0
STO1.060100	62000014	LILLE ROSNING		Jordvand	0	0	1	1	1	1
04B37	.			Sø	0	0	0	1	1	0
ARH70905	.			Sø	1	3	1	1	3	1
ARH90901	.			Sø	0	0	0	1	1	0
ARH90903	.			Sø	0	0	0	1	1	0
ARH90906	.			Sø	0	0	0	1	1	0
ARH90915	.			Sø	2	3	2	2	3	2
ARH90918	.			Sø	2	6	2	2	6	2
ARH90948	.			Sø	0	0	0	1	1	0
ARH90965	.			Sø	0	0	0	1	1	0
FRB1960	.			Sø	2	3	2	2	3	2
FYN3508030002	.			Sø	0	0	0	1	1	0
KBH1916	.			Sø	0	0	0	1	1	0
NOR80101	.			Sø	2	3	2	2	3	2
NOR81103	.			Sø	2	4	2	2	4	2
NOR82303	.			Sø	4	6	4	5	7	4
NOR84910	.			Sø	2	3	1	2	3	1
NOR84911	.			Sø	2	10	3	2	10	3
OTP-55	.			Sø	0	0	0	1	1	0
RKB17C40	.			Sø	0	0	0	1	1	0
RKB18C40	.			Sø	0	0	0	1	1	0
SJYS049001	.			Sø	2	3	2	2	3	2
VEJ8888011	.			Sø	0	0	0	1	1	0
VEJ8888020	.			Sø	0	0	0	1	1	0
VEJ8888022	.			Sø	2	3	2	2	3	2
VSJBRL1	.			Sø	2	3	2	2	3	2
VSJGYR1	.			Sø	1	4	2	1	4	2

VSJVDD1	.		Sø	0	0	1	0	0	1
NOR85108	10000160	KLOSTERENG LER- GRAV NORD	Sø	2	4	2	2	4	2
RKB8040	16000065	SKØR SØ	Sø	2	4	2	2	4	2
RKB8060	16000067	TRANEMOSE	Sø	2	10	2	2	10	2
ARH90994	21006077	Stormose v. Funder	Sø	2	3	2	2	3	2
RIB3150-0001	30000001	FÅRESØ	Sø	2	3	2	2	3	2
RIB3370-0001	31000009	KVIE SØ	Sø	4	12	3	3	11	3
SJYS002001	37000026	RYGBJERGSØ ST 1	Sø	0	0	0	1	1	0
SJYS004001	37000126	VEDBØL SØ AMT ST 2	Sø	2	3	2	2	3	2
SJYS004001	37000218	VEDBØL SØ 3 STEDER	Sø	2	3	2	2	3	2
SJYS027001	41000001	AGSØ ST 1	Sø	0	0	0	1	1	0
FYN0608300002	44000010	VOMME SØ	Sø	2	3	2	2	3	2
FYN0708100001	44000018	KOBBERMOSE ST AMT	Sø	0	0	0	1	1	0
FYN0708110001	44000019	GAMMELMØLLE ST AMT	Sø	0	0	0	1	1	0
FYN3508026001	44000424	Nørreballe Nor	Sø	2	3	2	2	3	2
FYN0108300001	46000009	SØBO SØ ST AMT	Sø	2	3	2	2	3	2
FYN4208400001	46000480	Wedellsborg Hoved	Sø	2	3	2	2	3	2
96-SOE-071	46000670	Strandsø på Sommer Odde, Båge	Sø	0	0	0	1	1	0
96-SOE-070	46000672	Vestermose nordbassin, Båge	Sø	0	0	0	1	1	0
FYN3508025001	47000012	KELDSNOR	Sø	4	12	3	2	10	3
FYN1108130001	47000017	SØRUP SØ AMTST.1	Sø	0	0	0	1	1	0
FYN0908200001	47000025	GUDME SØ ST AMT	Sø	0	0	0	1	1	0
FYN3508025001	47000847	Keldsnor sedi 1	Sø	4	12	3	2	10	3
FRB1923	48000001	ST.GRIB SØ	Sø	2	6	2	2	6	2
FRB1690	49000042	ARRESØ	Sø	0	0	8	0	0	8
KBH1644	50000029	FURESØEN DYBESTE STED AMT ST	Sø	0	0	0	1	1	0
VSJMAD1	51000057	MADE SØ AMT ST	Sø	0	0	0	1	1	0
VSJSOM1	51000491	Sømosse	Sø	2	4	2	2	4	2
ROS1742	52000013	GUNDSØMAGLE SØ ST AMT	Sø	2	3	2	2	3	2
KBH5012	53000113	LILLE VEJLESØ DYBE- STE STED	Sø	2	3	1	2	3	1
VSJTIS1	55000012	TISSØ AMT ST 1	Sø	2	3	2	3	4	2
VSJRAA1	55000477	Sø i Rævemose	Sø	0	0	0	1	1	0
VSJBAV1	57000017	BAVELSE SØ	Sø	0	0	2	0	0	2
STO51.20.50	62000009	VESTERBORGSØ	Sø	0	0	0	1	1	0
STO54.01.70	64000001	HEJREDE SØ,MARIBO	Sø	2	4	1	2	4	1
STO54.55.30	64000002	NØRRESØ ST.1,NORD	Sø	0	0	2	0	0	2
STO54.35.10	64000017	RØGBØLLE SØ, SYDB	Sø	0	0	1	0	0	1
STO54.46.30	64000178	Søndersø, Nord for Skelsnæs	Sø	0	0	2	0	0	2
NOR7000099	7000099	Gåser Å. Fra Loftbro til Limfjorden.	Vandløb	0	0	0	1	1	0
NOR7000333	7000333	Syd for Nefovej	Vandløb	0	0	0	1	1	0
VIB2716-00025	9000001	BROMØLLE	STORÅ LUND Vandløb	5	8	1	6	9	1
NOR912	9000173	RIMMEN	FJORDKA- NAL Vandløb	1	1	0	0	0	0
VIB3162-00010	9000557	Gl. Aalborgvej Ved 31 Km Sten. (Nordjyll	Svanborg Grøft Vandløb	1	1	0	0	0	0

NOR9000814	9000814	Ved Roergård NS vejbro	Vandløb	1	1	0	0	0	0
NOR9000815	9000815	Ved Sækkelundsvej	Vandløb	1	1	0	0	0	0
NOR9000816	9000816	Ved Lynghøj NS vejbro	Vandløb	1	1	0	0	0	0
VIB2896-00048	9001146	Ca. 100 m opstrøms ud- løb i Lund Fjord	SenÅ Vandløb	1	1	0	0	0	0
NOR1003	10000011	V. LODSHOLM BRO	ROMDRUP Å Vandløb	4	7	1	4	7	1
VIB2460-00012	12000001	AMSTERDAM	VEJERSLEV BÆK Vandløb	0	0	0	1	1	0
NOR130060	13000010	V. TREND	TREND Å Vandløb	3	7	1	3	7	1
NOR600	13000011	FARSØ BROEN	ODDERBÆK Vandløb	0	0	0	1	1	0
NOR61	13000011	FARSØ BROEN	ODDERBÆK Vandløb	6	12	1	5	13	1
NOR8	14000036	ROLD SKOV	KILDEBÆK ROLD 8 Vandløb	1	1	0	0	0	0
NOR1511	15000034	VED TRENBAKKE	VALSGÅRD BÆK Vandløb	0	0	0	1	1	0
VIB1730-00006	16000030	HULEBRO	LYBY- GRØNNING Vandløb	6	11	2	6	11	2
VIB1972-00018	16000070	VIUM MØLLE	GRØFT VIUM MØL- LEÅ Vandløb	6	8	2	6	8	2
RKB8080003	16000207	OS UDLØB I NISSUM BREDNING	RESENKÆR Å Vandløb	0	0	0	1	1	0
VIB1836-00014	16000550	Østergård	Hinnerup Å Vandløb	2	2	0	0	0	0
VIB1910-00002	16000630	200M Før Limfjorden	Afløbskanal Grynderup Vandløb	2	2	0	0	0	0
VIB1438-00004	17000004	GL. HVAM	Sø HVAM BÆK Vandløb	5	8	1	5	8	1
VIB1410-00014	17000007	SKIVE-HOBRO LANDE- VEJ	SIMESTED Å Vandløb	3	9	2	3	9	2
VIB1296-00022	18000887	Ved Vansøgårdsvej	Afløb Vansø/Tjele Vandløb	0	0	0	1	1	0
VIB1299-00006	18000892	Afløb fra mose	Å Tilløb midt øst Vandløb	0	0	0	1	1	0
VIB0910-00026	19000012	JORDBRO MØLLE	JORDBRO Å Vandløb	0	0	0	1	1	0
VIB0930-00004	19000015	BÆKGÅRD	LÅNUM BÆK Vandløb	5	8	1	4	8	1
VIB0826-00018	20000021	FLYNDERSØMØLLE	KOHOLM Å Vandløb	1	1	0	0	0	0
VIB0700-00140	20000025	KARUP	KARUP Å Vandløb	1	1	0	0	0	0
ARH90293	21000030	SOPHIENDAL	KNUD Å Vandløb	1	1	0	0	0	0
ARH92043	21000040	ST 2, 300M NEDSTR. KÆMPESMØLLE	NIMDRUP BÆK Vandløb	1	1	0	0	0	0
ARH90280	21000065	FULDBRO MØLLE	TÅNING Å Vandløb	1	1	0	1	1	0
VIB0036-00006	21000446	MØLLEBRO	BORRE Å Vandløb	1	1	0	0	0	0
ARH70216	21000467	MOTORSVEJBRO A10	GUDENÅ Vandløb	6	11	3	5	11	3
VIB0080-00060	21000487	VED ENGBRO	MAUSING MØLLEBÆK Vandløb	4	8	2	4	8	3
ARH90094	21000572	TILLØB N.VÆNGE SØ	KNUD Å, VÆNGE TIL- LØB Vandløb	1	1	0	0	0	0
ARH90269	21000591	RYE BRO	SALTEN Å Vandløb	1	1	0	0	0	0
ARH90332	21000643	EMBORG BRO	GUDENÅ Vandløb	1	1	0	0	0	0
ARH90318	21000648	Afløb Ballen Rens., os Nr. Vissing-Veng vej	HYLTE BÆK Vandløb	1	1	0	0	0	0
ARH90301	21000665	BENS. MØLLEVAD BRO	KNUD Å Vandløb	1	1	0	0	0	0
ARH90302	21000666	OPST. RAVN SØ	KNUD Å Vandløb	1	1	0	0	0	0

ARH90303	21000682	OPST. BÅDEHAVN	REMSTRUP Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
ARH90535	21000745	AFLØB BRYRUP LANGSØ	BRYRUP Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
VEJ211057	21000752	SORTHOLMVEJ	HORNDROP BÆK	Vandløb	4	13	2	4	13	2
ARH90680	21000759	OS RENSNINGSAN- LÆG	JAVNGYDE BÆK	Vandløb	6	13	2	5	12	2
VIB0380-00001	21000784	RINDSHOLM	GRUNDEL BÆK	Vandløb	1	1	0	0	0	0
VIB0096-00002	21000786	250 M OS. SØEN	HAURBÆK	Vandløb	3	11	3	4	12	3
ARH90058	21000861	T.T.THORSØ FRA RU- STRUP SKOV	RUSTRUP SKOV BÆK	Vandløb	1	1	0	0	0	0
VEJ211156	21000872	ØLHOLM	ØLHOLM BÆK	Vandløb	1	1	0	0	0	0
ARH90600	21000873	OPST. HOLMSBÆK	HOLMSBÆK	Vandløb	1	1	0	0	0	0
ARH92007	21002630	Ved østenden af Vessø	Dambæk	Vandløb	1	1	0	0	0	0
ARH90446	21004230	Vest for Lykkensprøve		Vandløb	1	1	0	0	0	0
RKB5150017	22000043	ELLEBÆK BRO	ELLEBÆK	Vandløb	5	8	1	5	8	1
RKB6073601	22000047	HESTBÆK BRO	HESTBÆK	Vandløb	0	0	0	2	2	0
RKB5020017	22000050	HVODAL	RÅSTED LILLE Å	Vandløb	0	0	0	2	2	0
RKB5490033	22000053	GAMMEL SUNDS	SUNDS MØLLEBÆK	Vandløb	4	8	0	3	8	1
RKB5250001	22000054	BJERREGÅRD	SAVSTRUP Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
RKB5000049	22000194	RORVIG BRO	STORÅ	Vandløb	1	1	0	0	0	0
RKB5000034A	22001541	Laksestien		Vandløb	1	1	0	0	0	0
RKB5140029A	22001542	NS. Munkbrovej		Vandløb	1	1	0	0	0	0
ARH100062	23000002	STUBBE BRO	HAVMØLLE Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
ARH100595	23000994	V for Møllebro		Vandløb	1	1	0	0	0	0
ARH60030	24000050	GRENÅ BY, BRO VED HAVN	GRENÅEN	Vandløb	0	0	0	1	1	0
ARH60294	24000061	SØ FOR FELD- BÆKGÅRD	FELDBÆK	Vandløb	4	13	4	4	13	4
VEJ250018	25000018	TYKSKOV	SKJERN Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
RKB2000012	25000097	GJALDBÆK BRO	SKJERN Å	Vandløb	3	7	1	3	7	1
RKB2510006	25000275	VEJBRO NØ FOR ÅMEJL		Vandløb	1	1	0	0	0	0
RKB2020071	25000362	BAVNSGÅRD		Vandløb	1	1	0	0	0	0
RKB9100405	25000483	Kyving Bro		Vandløb	0	0	0	1	1	0
RKB2410011	25000716	VED KIRKEGÅRDEN	RIND Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
RKB2412807	25001614	Donsig Bro i Skærbæk		Vandløb	1	1	0	0	0	0
VEJ01-0336	25003188	ns Kulsø	Skjern å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
RKB3000002	25003596	Stadilvej ved bro		Vandløb	1	1	0	0	0	0
RKB2000063A	25003597	Sandfeldvej		Vandløb	1	1	0	0	0	0
RKB2000080	25003598	ns. Mes Sø		Vandløb	1	1	0	0	0	0
ARH110070	26000080	MUSEUMSBRO		Vandløb	6	12	2	5	11	2
ARH110155	26000096	A 15	LYNGBY- GÅRDS Å	Vandløb	2	2	0	0	0	0
ARH120118	27000035	NØLEV ASSEDRUP BRO		Vandløb	1	1	0	0	0	0
VEJ270071	27000045	ST. HANSTED BRO	HANSTED Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
VEJ280033	28000001	KØRUP BRO	BYGHOLM Å	Vandløb	5	10	1	4	9	1

VEJ280034	28000002	VEJBRO VEST FOR KORNING	GESAGER Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
VEJ290033	29000009	300 m ns Årup Mølle Dambrug	ROHDEN Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
RIB0650-00610	31000031	AFLØB FRA KVIE SØ	KVIE SØ, AFLØB	Vandløb	0	0	0	1	1	0
VEJ320115	32000022	NEDERBRO	HØJEN Å	Vandløb	5	10	1	5	10	1
VEJ340059	34000019	ALPEDALEN (S.F.EL-MEHØJ)	KOLDING Å	Vandløb	0	0	0	1	1	0
RIB0992-00191	35000011	V. A11	SMØRPØT BÆK SØGÅRD	Vandløb	4	8	2	3	8	2
VEJ360199	36000018	T.T.SØGÅRD SØ, S5	SØ, TILLØB S5	Vandløb	4	5	1	3	5	1
VEJ370040	37000011	MØLLEBRO	SOLKÆR Å	Vandløb	2	2	0	0	0	0
SJY0003703	37000034	HADERSLEV	HADERSLEV MØLLE-STRØM	Vandløb	8	13	2	6	12	2
SJY0003815	38000020	T.T. JELS OVERSØ	BLÅ Å (LILLEÅ)	Vandløb	6	10	1	6	10	1
SJY383-0150	38000047	S FOR ENDERUPSKOV	GELS Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
SJY383-6050	38000097	BEVTOFT	GELS Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
SJY382-5300	38000107	PETERSHOLM	GRAM Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
SJY0003909	39000001	BRØNS V.FORSØGS-DAMBRUG	BRØNS Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
SJY0003911	39000002	VADEHAVET	REJSBY Å	Vandløb	4	10	1	3	9	1
SJY0004110	41000012	T.T.GENNER BUGT	ELSTED BÆK	Vandløb	1	1	0	1	1	0
SJY0004114	41000020	BLANSSKOV	BLÅ Å - BOVRUP BÆK	Vandløb	1	1	0	0	0	0
SJY4111	41000024	LÅDDENBØG - NØRRE-SKOV	GRØNNE-BÆK	Vandløb	1	1	0	1	1	0
SJY0004242	42000012	BASSEKLINT	BOLBRO BÆK	Vandløb	6	12	3	6	12	3
SJY4242	42000012	BASSEKLINT	BOLBRO BÆK	Vandløb	0	0	0	1	1	0
SJY0004234	42000016	RØRKÆR	GRØNÅ	Vandløb	3	10	1	2	9	1
SJY0004214	42000021	EMMERSKE	VIDÅ	Vandløb	1	1	0	0	0	0
SJY423-2525	42000074	ARNDROP		Vandløb	2	2	0	0	0	0
SJY422-2000	42000097	ØST FOR BRO, VEJEN FRA HØJER	SEJERBÆK	Vandløb	1	1	0	0	0	0
SJY424-2000	42000366	Øst for bro ved vejen fra Ting	Søderup å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
SJY424-6000	42000379	Øst for bro ved vejen fra Fres	Uge Bæk	Vandløb	1	1	0	0	0	0
SJY425-0050	42000449	Nord for bro, vejen fra Sæd ti	Vindtved Kanal	Vandløb	1	1	0	0	0	0
SJY425-2525	42001011	Gerrebækvej		Vandløb	1	1	0	0	0	0
FYN2100755	43000246	Nybro		Vandløb	1	1	0	0	0	0
FYN2600825	45000005	STAVIS BRO (ST 8.25)	STAVIS Å	Vandløb	6	10	1	5	10	1
FYN0107160	45000034	ARRESKOV SØ, TILLØB 5	ARRESKOV SØ, TILLØB 5	Vandløb	0	0	0	1	1	0

FYN0107110	45000035	ARRESKOV SØ, TILLØB 1	ARRESKOV SØ, TILLØB 1	Vandløb	4	10	2	3	9	2
FYN0110120	45000043	1.20	LINDVED Å	Vandløb	0	0	1	0	0	1
FYN0105350	45000045	AFLØB ARRESKOV SØ	ODENSE Å	Vandløb	1	1	0	1	1	0
FYN0300345	45000058	3.45	GEELS Å	Vandløb	6	10	1	5	10	1
FYN0107145	45000090	SOLLERUP	RISLEBÆK	Vandløb	1	1	0	1	1	0
FYN1501400	46000019	SØHOLM SØ, AFLØB	SØHOLM SØ, AFLØB	Vandløb	1	1	0	0	0	0
FYN1200686	47000001	ST 6.86	HUNDS-TRUP Å	Vandløb	7	12	1	7	12	1
FYN3007530	47000033	FREDSKOVVEJ	LILLEBÆK	Vandløb	7	13	1	6	13	1
FYN1000180	47000036	1.80	VEJSTRUP Å	Vandløb	5	10	1	5	10	1
FRB1444	48000004	ØRNEVEJ	ESRUM Å	Vandløb	5	11	1	5	11	1
FRB1396	48000007	V. HANEBJERGGÅRD	HØJBRO Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
FRB1873	48000010	PARKVEJ	SØBORG KANAL	Vandløb	1	1	0	0	0	0
FRB1696	49000054	ARRESØDAL SLUSE	ARRESØ KANAL	Vandløb	5	11	1	4	11	1
FRB1320	49000057	PUMPESTATION	LYNGBY Å	Vandløb	6	11	1	5	11	1
FRB1324	49000061	SØSTERBRO MØLLE	ÆBELHOLT Å	Vandløb	6	14	1	5	13	1
FRB1348	49000094	Ns Alsønderup Enge	PØLE Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
FRB6305	49000146	STORE HESSEMOSE		Vandløb	1	1	0	0	0	0
KBH4005	50000045	VASEVEJ	DUMPE-DALSREN-DEN	Vandløb	1	1	0	0	0	0
KBH4000	50000046	FISKEBÆK BRO	FISKEBÆK	Vandløb	1	1	0	0	0	0
KBH1994	50000048	CAROLINE MATHILDE-VEJ	KIGHANE-RENDEN	Vandløb	1	1	0	0	0	0
KBH1625	50000051	STAMPEN MØLLE	MØLLEÅ	Vandløb	6	11	1	5	10	1
KBH4010	50000055	OPSTRØMS FURESØ	VEJLESØ KANAL	Vandløb	1	1	0	0	0	0
FRB1485	50000057	NIVE MØLLE	USSERØD Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
VSJ530015	51000001	MARKE BRO	SVINNINGE Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
ROS1788	51000026	V. KRAGEBRO	ELVERDAM-SÅEN	Vandløb	0	0	0	1	1	0
ROS84	51000245	V. FLÆKKEBAKKE	Ejby Å (Kvl.107)	Vandløb	1	1	0	0	0	0
ROS40	51000261	LANGTVED LANDEVEJ	Garverren-den (Privat)	Vandløb	1	1	0	0	0	0
FRB1261	52000025	V. HØRUP, LINDE-BJERG	GRÆSE Å	Vandløb	6	12	1	5	12	1
FRB1180	52000033	S FOR TØRSLEV	MADEMOSE Å	Vandløb	6	11	1	6	12	1
ROS733	52000068	STOREMØLLEBRO	LANGVAD Å	Vandløb	0	0	0	1	1	0
FRB6419	52000934	T.t. Skenkelsø	Vejlborenden	Vandløb	0	0	0	1	1	0
KBH1591	53000010	PILEMØLLEN	LL. VEJLE Å	Vandløb	6	12	1	5	12	1
KBH1587	53000011	VEJLEBROVEJ	ST. VEJLE Å	Vandløb	6	10	1	5	10	1
KBH1588	53000135	NEDSTRØMS THORS-BROVEJ	LL. VEJLE Å	Vandløb	0	0	0	1	1	0
ROS9301	53000618	øst for Lille Skensved		Vandløb	1	1	0	0	0	0

VSJ280015	54000002	DYSSEGÅRD	FLADMOSE Å	Vandløb	6	11	1	5	10	1
VSJ280055	54000009	V.F. BILLINGE BANKE	HULBYREN- DEN	Vandløb	1	1	0	0	0	0
VSJ280010	54000111	Tørremølle Bro	Tørremølle Rende	Vandløb	1	1	0	0	0	0
VSJ280030	54000377	50 m OS Skælskør ren- seanlæg	Spegerborg- rende	Vandløb	2	2	0	0	0	0
VSJ340015	55000018	BROMØLLE	ÅMOSE Å	Vandløb	0	0	0	1	1	0
VSJ350015	55000025	HALLEBY BRO	HALLEBY Å	Vandløb	0	0	0	1	1	0
VSJ350011	55000143	N for Egebjerg	T.t.Madesø	Vandløb	0	0	0	1	1	0
VSJ350013	55000145	S for Trustrup	T.t.Madesø	Vandløb	0	0	0	1	1	0
VSJ250030	56000001	FÅRDRUP	BJERGE Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
VSJ260045	56000002	JOHANNESDAL	SEERDRUP Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
VSJ210020	56000003	SKRÆTHOLM	TUDEÅ	Vandløb	1	3	2	1	1	2
VSJ240015	56000005	VALBYGÅRD	TUDEÅ	Vandløb	4	13	3	4	11	3
VSJ240030	56000008	NÆSBY FED	TUDEÅ	Vandløb	1	1	0	0	0	0
VSJ170098	57000044	HULEBÆKSHUS	HULEBÆK	Vandløb	1	1	0	0	0	0
VSJ120065	57000048	SNESLEV	SNESLEV LILLE Å	Vandløb	1	2	1	1	1	1
VSJ170015	57000050	NÆSBY BRO	SUSÅ	Vandløb	1	1	2	2	2	2
STO19.10.60	57000052	JØRGENSEMINDE	FLADSÅ	Vandløb	1	2	1	1	1	1
STO19.10.80	57000053	RETTESTRUP	FLADSÅ	Vandløb	1	1	1	1	1	1
STO23.14.28	57000054	N. F. BØGESKOV	JYDEBÆK	Vandløb	1	1	0	0	0	0
STO24.20.25	57000055	NS. HARRESTED Å	SALTØ Å	Vandløb	1	2	1	1	1	1
STO23.01.80	57000058	S.F.HOLLØSE BRO	SUSÅ	Vandløb	1	2	1	1	1	1
STO23.55.52	57000059	STORKEBJERG	TORPE KA- NAL	Vandløb	1	2	1	1	1	1
VSJ140093	57000063	OS HARALDSTED BY	HARALD- STED Å	Vandløb	1	3	2	1	1	2
VSJ150015	57000066	LILLE-SVENSTRUP	RINGSTED Å	Vandløb	1	2	1	1	1	1
VSJ140015	57000068	VÆRKEVAD BRO	VIGERSDAL Å	Vandløb	0	1	1	1	1	1
VSJ160045	57000080	Parnasgård	HORSE- BØGBÆK- KEN	Vandløb	0	1	1	0	0	1
VSJ160050	57000081	BRO VED HJORTENÆS	Ørbæk Rende	Vandløb	0	1	1	1	1	1
VSJ160010	57000085	BULBRO	TUELÅ	Vandløb	1	2	1	1	1	1
VSJ120060	57000139	VEJBRO VED FRED- S-GÅRDE	LILLEÅ	Vandløb	1	1	0	0	0	0
STO23.01.05	57000147	OS RUDBJERG GÅRD	HULEÅ	Vandløb	0	1	1	1	1	1
STO19.50.20	57000507	KYLLEBÆK HUSE		Vandløb	1	1	0	0	0	0
VSJ190020	57000643	Ting Jellinge Bro		Vandløb	1	1	0	0	0	0
VSJ110015_NYK	57000664	Pindsobro		Vandløb	1	1	0	0	0	0
VSJ120025_NYK	57000673	Vetterslev, Ny bro		Vandløb	1	1	0	0	0	0
VSJ160003	57001002	Vejbro, Slagelsevej		Vandløb	0	1	1	1	1	1
STO23.01.9B	57001169	Phønix-krydset		Vandløb	2	2	0	0	0	0
ROS1128	59000005	V. KROGBÆKS BRO		Vandløb	1	1	0	0	0	0
STO20.20.40	60000024	BORRESHOVED	FAKSE Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
STO18.60.20	60000027	N.F. BROSKOV	HULEBÆK	Vandløb	7	10	1	7	10	1
STO16.70.05	60000029	PUMPESTATION INDV.	KØNG Å	Vandløb	0	0	0	1	1	0
STO16.10.40	60000032	PUMPESTATION	NÆS Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0

STO20.10.40	60000035	TRANEGÅRD	TRANE- GÅRD LILLE Å	Vandløb	5	14	4	6	12	4
STO18.80.30	60000036	TUBÆK MØLLE	TUBÆK	Vandløb	5	10	2	5	10	2
STO20.30.50	60000037	RIDEBRO	VIVEDE MØLLEÅ	Vandløb	1	1	0	0	0	0
STO15.30.20	60000099	STENSBY SKOV	LOLLIKE- BÆK	Vandløb	0	1	1	1	1	1
STO18.30.09	60000100	SV FOR KLUDEEGEN	HERREDS- BÆK	Vandløb	0	1	1	1	1	1
STO08.50.30	61000012	TINGSTED	TINGSTED Å	Vandløb	0	0	1	1	1	1
STO10.30.42	61000013	RODEMARK	FRIBRØDRE Å	Vandløb	1	4	4	2	2	4
STO10.50.40	61000399	Vålse Vig		Vandløb	1	1	0	0	0	0
STO01.20.10	62000012	BORGE BRO	HALSTED Å	Vandløb	1	1	0	0	0	0
STO01.15.15	62000014	LILLE ROSNING	HØJVADS RENDE	Vandløb	7	14	1	6	14	1
STO02.50.35	62000015	LILLE KØBELEV	MARRE- BÆKS- RENDE	Vandløb	4	11	2	5	11	2
STO01.30.60	62000017	PUMPESTATION INDV.	RYDE Å	Vandløb	0	1	1	1	1	1
STO07.50.30	63000006	PUMPESTATION	AVL. 48L	Vandløb	1	1	0	0	0	0
STO06.10.20	63000007	KRENKERUP	SAKSKØ- BING Å	Vandløb	4	7	2	4	7	2
STO04.60.30	64000025	STRÆDESKOV (32L)	NÆLDE- VADS Å	Vandløb	1	2	2	1	1	2
STO03.90.50	65000001	KRAMNITZE PUMPE- STATION	HOVEDKA- NAL, 39	Vandløb	0	1	1	1	1	1
BRKV4	67000018	250 m opstrøms vej Gud- hjem-Svaneke	Kobbe Å	Vandløb	0	0	0	1	1	0

Metodetests som er udelukket fra analyserne

Station	Dato	Bemærkning
ARH70216	20170907	Det ser ud til at disse to metodetests er byttet om.
ARH60294	20170907	
ARH110070	20170726	Outlier i TP analysen.
STO02.50.35	20170822	Outlier i TP analysen.
ARH90680	20171122	Outlier i TP analysen.
STO20.10.40	20171122	Outlier i TP analysen.
FYN3508025001	20170328	To metodetests på datoen som begge ser fejlagtige ud.
FRB1923	20170921	To metodetest på samme dato, hvoraf den ene ser fejlagtig ud.
NOR82303	20170814	To metodetest på samme dato, hvoraf den ene ser fejlagtig ud.
NOR82303	20170726	To metodetest på samme dato, hvoraf den ene ser fejlagtig ud.

Bilag 2 Bestilling fra Miljøstyrelsen (uddrag af bestilling af 22. december 2018)

8. Projektbeskrivelse og detaljeret beskrivelse af problemstillingen

Miljøstyrelsen vil anmode Aarhus Universitet om at besvare nedenstående: Med udgangspunkt i resultaterne fra parallelprøvetagningen mellem to analysemetoder, jf. nedenstående, ønsker MST en analyse af mulighed for at korrigere de fejlbehæftede resultater i 2016 og 2017 for total kvælstof (TN) og total fosfor (TP).

For TN i vandløbsprøver bedes på baggrund af prøver udtaget til metodeltest opstillet en model for korrektion af resultater på de enkelte analyseresultater således, at de korrigerede resultater kan indgå som grundlag for en reberegning af stoftransport. Det kan indledningsvist vurderes, om alle data fra metodeltest skal indgå som datagrundlag for en korrektionsmodel. Såfremt der ikke med rimelig sikkerhed kan opstilles en model for korrektion på de enkelte analyseresultater, vurderes det, om der på anden vis og skala kan foretages en korrektion af N transporten.

For TP i vandløbsprøver vurderes tilsvarende, om datagrundlaget vil kunne anvendes for en model for korrektion til anvendelse på de enkelte analyseresultater, og i givet fald opstilles en model. Såfremt der ikke med rimelig sikkerhed kan opstilles en model for korrektion på de enkelte analyseresultater, vurderes det, om der på anden vis og skala kan foretages en korrektion af P transporten.

For TN og TP i søprøver vurderes det, om der vil kunne opstilles modeller for korrektion af prøveresultaterne for den enkelte sø. Såfremt der ikke med rimelig sikkerhed kan opstilles en model for korrektion for de enkelte søer vurderes det, om der på anden vis og skala kan foretages en korrektion af N og P resultaterne. Såfremt det vurderes, at der ikke kan ske en korrektion af analyseresultaterne for 2016, bedes det vurderet, om der kan opstilles en model til korrektion af resultaterne for de første måneder i 2017.

For TN og TP i drænvand og i målinger ved vådområder vurderes det, om der kan opstilles modeller for korrektion af prøveresultater, herunder vurderes om det kan ske for den konkrete lokalitet.

Såfremt det vurderes, at der ikke kan ske en korrektion af analyseresultaterne for 2016, bedes det vurderet, om der kan opstilles en model, til korrektion af resultaterne for de første måneder i 2017. Det kan i den forbindelse vurderes om det kan ske, hvis der accepteres en større usikkerhed,

For 2010-2014 bedes AU vurdere og beskrive, hvilken afvigelse anvendelse af UV-oplukning som metode i disse år skønnes at have på de beregnede årstransporter. Vurderingen kan foretages under inddragelse af resultater af metodeltest og ud fra parallelprøvetagning, samt f.eks. ud fra analyse af udviklingen i forholdet mellem uorganiske og totale næringsstof fraktioner. DCE bedes vurdere, om en eventuel korrektion skønnes at øge sikkerheden på en opgjort stoftransport og belastningsopgørelse.

MST leverer datagrundlag fra metodeltest og fra parallelanalyser til anvendelse i forbindelse med AU's analyse af mulighed for korrektion i 2016-2017.

Besvarelse af ovenstående bestilling ønskes leveret i form af et teknisk notat.

Teknisk set ønskes herudover DCE's forslag til håndtering af korrigerede data i ODA samt forslag til håndtering af eventuel reberegnet stoftransport. Der ønskes et tilbud på en udvikling af ODA til håndtering af dette samt på en automatisk reberegning af stoftransport i ODA.

9. Evt. andre relevante oplysninger, som kan have relevans for universitets opgaveløsning

Baggrund:

Analyselaboratoriet ALS har i 2016 og frem til foråret 2017 analyseret vandløbs-, sø- og drænvandsprøver. I foråret 2017 har laboratoriet erkendt, at der har været anvendt forkert metode ved analyse for TN og TP. Fejlen består i en utilstrækkelig destruktion/oplukning af prøverne, som må antages at medføre, at der analyseres for lavt et indhold af TN og TP. Fejlen omfatter ikke uorganiske fraktioner af kvælstof og fosfor som nitrat, ammonium og fosfat.

MST har i samråd med DCE planlagt en omfattende prøvetagning i vandløb og søer fra maj 2017 og gennem resten af 2017, hvor vandprøverne analyseres hos ALS dels ved den fejlbehæftede metode og dels ved den korrekte metode, ovenfor refereret til som metodeltest. Derudover er der udtaget parallelle prøver til analyse på det tidligere anvendte analyselaboratorium, Eurofins, hvor prøverne analyseres for den samme analysepakke som på ALS, og hvor TN og TP analyseres med den korrekte metode.

Analyseresultaterne for TN og TP ligger til grund for opgørelsen af den årlige afstrømning af N og P fra Danmark.

Derudover anvendes resultaterne i forvaltningsmæssig sammenhæng i vandområdeplanerne, i HELCOM sammenhæng mv. Belastningsopgørelser fra 2016-2017 er ikke anvendt ved de foreliggende vandområdeplaner.

Analyselaboratoriet Eurofins har i perioden 2010 til 2015 analyseret bl.a. vandløbs- og søprøver. Miljøstyrelsen har i forbindelse med serviceeftersynet og den seneste opmærksomhed på laboratoriefejl henvendt sig til Eurofins for at få oplyst, hvilke metoder, de har anvendt tidligere. Eurofins har i første omgang oplyst, at de i perioden 2012-2014 har anvendt UV-oplukning som metode ved oplukning af TN og TP i vandløbs- og søprøver. Efterfølgende har de oplyst, at det også gør sig gældende for 2010-2011.

[Tom side]

GENOPRETNING AF FEJLBEHÆFTEDE KVÆLSTOF- OG FOSFORANALYSER

Ferskvand

På baggrund af prøver udtaget i vandløb, søer og drænvand til test af to analysemetoder, er der opstillet modeller til korrektion af analyserede koncentrationer af total kvælstof og total fosfor for prøver analyseret i 2016 og første kvartal af 2017. De to analysemetoder, det drejer sig om, er UV-oplukning (benævnt online) og autoklave (benævnt offline og den korrekte metode) til analyse af total kvælstof og total fosfor, og modellerne skal opstilles så online koncentrationer kan genoprettes, så de svarer til offline koncentrationer. Det viste sig at være svært at opnå gode korrektionsmodeller for især total fosfor for søer, modellerne gav et svagt fit til data. For total kvælstof i vandløb og dræn var det muligt at opstille en anvendelig korrektionsmodel med så stor præcision, at modellen kan anvendes på enkeltmålinger. For total fosfor i dræn er det ikke nødvendigt at korrigeres og det anbefales, at man anvender de målte koncentrationer. Endelig for total fosfor i vandløb er der opstillet en korrektionsmodel, som er lidt mere usikker end for de tilsvarende koncentrationer af total kvælstof. Det anbefales, at de korrigerede fosforkoncentrationer kun anvendes på summeret niveau, f.eks. til årlig stoftransport på landsplan eller på større dele af landet.