

# Bioforsk Rapport

Vol. 8 Nr. 2 2013

## Analyser av næringsstoff og suspendert tørrstoff i turbide vannprøver

### Sammenligning av resultater fra fem ulike laboratorier

Tore Krogstad (UMB), Anne Falk Øgaard og Eva Skarbøvik (Bioforsk)  
Bioforsk Jord og miljø



[www.bioforsk.no](http://www.bioforsk.no)





*Tittel/Title:*

Analysen av næringsstoff og suspendert tørrstoff i turbide vannprøver - Sammenligning av resultater fra fem ulike laboratorier

*Forfatter(e)/Author(s):*

Tore Krogstad (UMB), Anne Falk Øgaard og Eva Skarbøvik (Bioforsk)

<i>Dato/Date:</i> 23. januar 2013	<i>Tilgjengelighet/Availability:</i> Åpen	<i>Prosjekt nr./Project No.:</i> 8252	<i>Saksnr./Archive No.:</i>
<i>Rapport nr./Report No.:</i> 8/2	<i>ISBN-nr./ISBN-no:</i> 978-82-17-01043-2	<i>Antall sider/Number of pages:</i> 27	<i>Antall vedlegg/Number of appendices:</i> 1

*Stikkord/Keywords:*

Vannanalyser, fosfor, suspendert stoff  
Water analyses, phosphorus, suspended solids

*Fagområde/Field of work:*

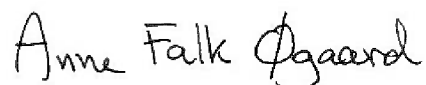
Vannovervåking  
Water monitoring

*Sammendrag:*

Denne rapporten viser resultater fra en undersøkelse hvor fem laboratorier har analysert en serie vannprøver for suspendert stoff, total fosfor, løst fosfat og total nitrogen. Vannprøvene hadde kjent innhold av suspendert stoff og totalfosfor. Resultatene viser at laboratoriene ikke klarer å måle akseptabelt for suspendert stoff og total fosfor sammenlignet med sann verdi (dårlig nøyaktighet). I de aller fleste tilfeller måles det for lave verdier. Analyser av parallelle prøver med identisk innhold viser at flere av laboratoriene også har dårlig presisjon i sine analyser, det vil si de har stor variasjon i analyseresultatene for identiske prøver. De samlede resultatene viser også stor variasjon i analyseverdier mellom laboratoriene. Undersøkelsen viser at uttak av representative prøver fra prøveflaskene er det svakeste punktet. Her finnes det ikke en god standard metodebeskrivelse. Det ser ut til at Norsk Standard for måling av totalfosfor i vannprøver kan være god nok hvis den utføres riktig, men for flere av laboratoriene ble det generelt målt for lave verdier.

Godkjent / Approved

Prosjektleder / Project leader



Jannes Stolte  
Forskningsleder

Anne Falk Øgaard  
Forsker



## Forord

---

Bioforsk rekvirerer en stor mengde vannanalyser for bestemmelse av partikler og næringsstoffer i vann. Resultatene inngår i overvåkningsprogram og forskning om bl.a. effekt av tiltak mot avrenning av næringsstoffer og partikler fra jord til vann. I den forbindelse er det viktig å oppnå pålitelige laboratorieanalyser av konsentrasjon av næringsstoffer og partikler i vann. I områder med mye landbruk vil vannet i bekker og elver ofte inneholde høye konsentrasjoner av suspendert stoff, noe som har vist seg å kunne medføre problemer for analyseringen.

For å bedre kunne vurdere kvaliteten av laboratorieanalyser av bl.a. fosfor og suspendert stoff i vannprøver ble det sendt identiske prøver til fem ulike laboratorier. De fem laboratoriene som er benyttet i denne undersøkelsen ble ikke informert om at prøvene inngikk i en test. De er anonyme i denne rapporten, og navn på disse vil heller ikke oppgis ved forespørsel.

Universitetet for miljø- og biovitenskap (UMB) har bistått i arbeidet, bl.a. med å preparere vannprøver som ble sendt til laboratoriene, vurdere resultater og skrive rapport.

Arbeidet er finansiert av interne midler i Bioforsk.

Ås 23.01.2013

Anne Falk Øgaard  
Prosjektleder



# Innhold

---

Sammendrag.....	7
1. Innledning.....	8
1.1 Betydningen av god kvalitet på analyseresultater .....	8
1.2 Utdringer ved analyser av turbide vannprøver .....	9
2. Metodikk .....	11
3. Resultat.....	12
3.1 Suspendert stoff (SS) .....	12
3.2 Total fosfor (TP).....	14
3.3 Totalt fosforinnhold i partiklene.....	16
3.4 Fosfat-P .....	18
3.5 Total nitrogen (TN) .....	19
3.6 Samlet vurdering av avvik i målingene .....	21
4. Konklusjon .....	23
5. Referanser.....	24
6. Vedlegg: Måleresultater fra laboratoriene.....	25





## Sammendrag

---

Denne rapporten viser resultater fra en undersøkelse hvor fem laboratorier har analysert en serie vannprøver for suspendert stoff, total fosfor, løst fosfat og total nitrogen. Vannprøvene hadde kjent innhold av suspendert stoff og totalfosfor. Resultatene viser at laboratoriene ikke klarer å måle akseptabelt for suspendert stoff og totalt fosfor sammenlignet med sann verdi (dårlig nøyaktighet). I de aller fleste tilfeller måles det for lave verdier. Analyser av parallelle prøver med identisk innhold viser at flere av laboratoriene også har dårlig presisjon i sine analyser, det vil si de har stor variasjon i analyseresultatene for identiske prøver. De samlede resultatene viser også stor variasjon i analyseverdier mellom laboratoriene. Undersøkelsen viser at uttak av representative prøver fra prøveflaskene er det svakeste punktet. Her finnes det ikke en god standard metodebeskrivelse. Det ser ut til at Norsk Standard for måling av totalfosfor i vannprøver kan være god nok hvis den utføres riktig, men for flere av laboratoriene ble det generelt målt for lave verdier.

# 1. Innledning

## 1.1 Betydningen av god kvalitet på analyseresultater

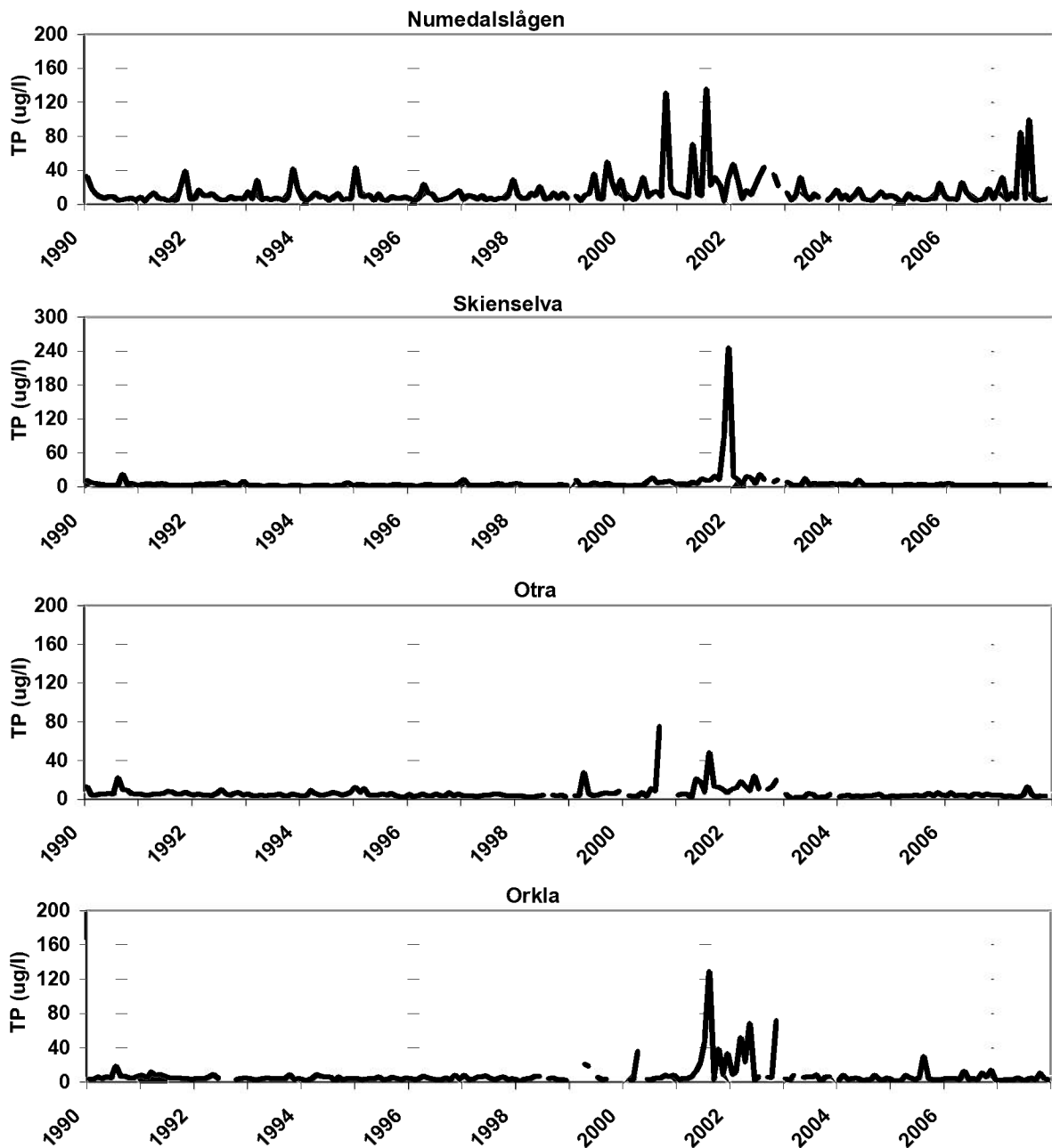
Både for forskning og forvaltning er det av stor betydning å få pålitelige analyseresultat for næringsstoffer og suspendert sediment. Næringsstoffene fosfor og nitrogen brukes i forbindelse med Vanndirektivet for å vurdere økologisk tilstand i vannforekomster (Direktoratsgruppa 2009). Hvis tilstanden er mindre god må det vurderes å iverksette tiltak for å bedre tilstanden i vannforekomsten. Slike tiltak er ofte kostbare, noe som understreker betydningen av gode overvåkingsdata. Videre kan kjemiske data benyttes til beregninger av tilførsler av næringsstoff og partikler fra elver og bekker til innsjøer og havområder (f.eks. Skarbøvik 2012a). Slike beregninger brukes i tiltaksanalyser for å vurdere avlastningsbehovet for f.eks. fosfor, noe som igjen danner grunnlaget for å foreslå tiltak (f.eks. Øygarden 2010, Lyche Solheim m.fl. 2001).

I Elvetilførselsprogrammet (Skarbøvik m.fl. 2012b) beregnes tilførsler til kysten fra større vassdrag i Norge. Det finnes data tilbake til 1990, noe som er relativt lange tidsserier for vannkvalitetsdata i Norge. Med unntak av perioden 1999-2004 ble samme laboratorium benyttet. Figur 1.1 viser tidsserier for totalfosfor for fire av elvene i programmet. I perioden med endret laboratorium er konsentrasjonene vesentlig høyere enn resten av tidsserien. Dette resulterte i en beslutning om å fjerne dataene fra 1999-2003 da trendanalyser skulle utføres (Stålnacke m.fl. 2009). Dette var også tilfelle for andre parametere disse årene. Slike tap av data i en tidsrekke er uheldig og lite kostnadseffektivt, og peker på behovet for ikke å endre laboratorium ved måleprogrammer med lange tidsserier.

I en undersøkelse av innsjøen Prespa på Balkan vurderte Skarbøvik m.fl. (2010) resultatene fra tre laboratorier som hadde analysert for totalfosfor (TP). Gjennomsnittlige TP-konsentrasjoner for fire ulike datasett og tre laboratorier er vist i tabell 1.1. Laboratorium nr. 1 utførte analyser av alle fire datasett mens de to andre utførte på to datasett hver. De største forskjellene mellom gjennomsnittskonsentrasjonene var på ca. 45 %. Dette gir en vesentlig forskjell i økologisk status i innsjøen avhengig av hvilket laboratorium som benyttes.

Tabell 1.1. Gjennomsnittskonsentrasjoner av totalfosfor (TP) fra fire ulike datasett fra innsjøen Prespa (Vest Balkan) fra tre ulike laboratorier (Lab 1-3). LOD = deteksjonsgrense.

Datasett (ant. prøver)	Lab 1 (LOD: 1 µg/l)	Lab 2 (LOD: 1,7 µg/l)	Lab 3 (LOD: 2 µg/l)	Avvik for Lab 2&3 fra Lab 1	% avvik
	µg/l TP	µg/l TP	µg/l TP	µg/l TP	%
1 (n=5)	26		39	-14	-35
2 (n=5)	26		47	-21	-44
3 (n=8)	63	34		29	46
4 (n=8)	123	93		30	24



Figur 1.1. Tidsserier fra fire elver i Elvetilførselsprogrammet, hvor det i perioden 1999-2003 ble benyttet et annet laboratorium enn i de øvrige årene. Det understrekes at det ikke er undersøkt hvilket laboratorium som leverte de mest nøyaktige analyseresultatene.

## 1.2 utfordringer ved analyser av turbide vannprøver

For bestemmelse av suspendert stoff (SS), totalt innhold av fosfor (TP), fosfat (Fosfat-P) og totalt innhold av nitrogen (TN) følger laboratoriene vanligvis prosedyrene beskrevet som Norsk standard (NS-EN 872, NS-EN ISO 6878, NS 4743). Erfaring over mange år har imidlertid vist at dersom vann inneholder partikler er usikkerheten i analyseresultatene stor. Hva er riktig analysering og kan man

stole på resultatene fra laboratoriene? Det er et stort behov for å få bedre klarhet i hvor store forskjellene kan være og hva som er årsaken til forskjellene. Vann med partikler er et vanskelig medium å analysere. Partikler sedimenterer ved ulik hastighet avhengig av størrelse og sedimenteringen starter med en gang prøveflaska settes på benken etter at den er ristet opp. Å ta ut en representativ prøve fra slikt vann er en stor utfordring. Det finnes ingen standard prosedyre på hvordan dette skal gjøres. For bestemmelse av partikkelmengde i vannet er prøveuttaket derfor av største betydning. For stoffer som er bundet til partiklene vil prøveuttaket også påvirke bestemmelsen av disse. I tillegg til usikkerhet i prøveuttak er det også usikkerheter i metodene som brukes. Er de kjemiske metodene for vannprøver gode nok når stoffene som skal bestemmes er bundet til partiklene og ikke finnes i løst form eller i lett nedbrytbart organisk materiale?

Denne undersøkelsen som inkluderer analyseresultater fra fem laboratorier er ment å teste nøyaktighet og presisjon på standard analysering av vann som inneholder partikler. Både i forskning og overvåkning tas vannprøver fra jordbruksbekker, skogsbekker, elver og vann. Disse prøvene inneholder varierende mengder jord og sedimenter. Flere laboratorier tilbyr sine tjenester for vannanalyser og det er viktig at resultatene i størst mulig grad er uavhengig av hvilke laboratorium som utfører analyseringen. Denne undersøkelsen vil være et ledd i å peke ut svakheter i analyseringen av slikt vann.

## 2. Metodikk

---

Vannprøver ble kunstig lagd ved å veie inn kjente mengder med jord og sediment i liters plastflasker som så ble fylt med 1 liter springvann. Tørket jord fra dyrka mark og tørka sediment fra Årungen, begge siktet <2mm, ble brukt.

### *Jord:*

19% leire og 63% silt (Elonen, 1971), og med et totalt innhold av fosfor på 892 mg/kg (Ultra clave og måling på ICP). P-AL 4,2 mg/100g (Egnér et al., 1960), Al-ox 1484, Fe-ox 7037 og P-ox 612 mg/kg (van Reeuwijk, 1995). Total C og total N henholdsvis 10900 og 900 mg/kg (LECO CHN-1000).

### *Sediment:*

40% leire og 58% silt, og med et totalt innhold av fosfor på 1459 mg/kg. P-AL 19,7 mg/100g, Al-ox 3505, Fe-ox 10998 og P-ox 1458 mg/kg. Total C og total N henholdsvis 25900 og 2910 mg/kg.

Vannprøvene ble lagd ut fra at totalinnholdet av fosfor skulle være 15, 50, 200 og 800 µg TP/L etter innblanding av jord og sediment. Hva dette tilsvarer i mengde jord og sediment er vist i tabell 2.1.

Tabell 2.1. Mengde jord og sediment tilsatt pr liter vann for å oppnå de gitte konsentrasjonene av total fosfor (TP).

	<b>TP</b>			
Vann (µg P/L)	<b>15</b>	<b>50</b>	<b>200</b>	<b>800</b>
Jord (mg/L)	16,8	56,1	224,2	896,9
Sediment (mg/L)	10,3	34,3	137,1	548,3

Tre vannprøver av hver tilsetningsmengde ble sendt til hver av fem laboratorier. Prøvene ble nummerert slik at det ikke skulle gå fram at det var samme tilsetning i flere flasker. Hvert laboratorium fikk tilsendt totalt 24 vannprøver, 12 iblandet jord og 12 iblandet sediment. Laboratoriene fikk ikke beskjed om at dette var en test.

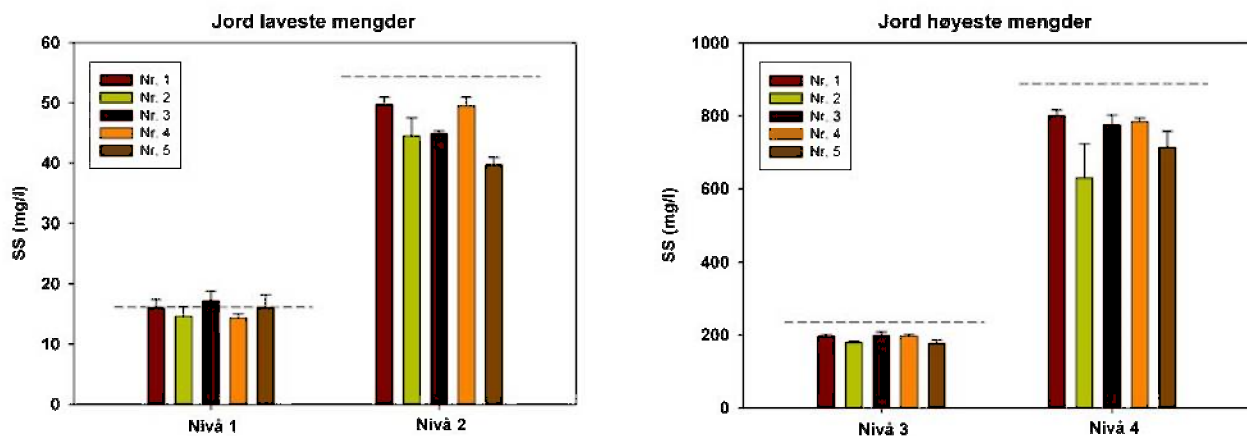
Hvert laboratorium fikk på denne måten 24 prøver med 4 forskjellige fosfornivåer og 3 paralleller innen hvert nivå. Dette gjorde det mulig å teste både nøyaktighet (hvor nær sann verdi analysen er) og presisjon (variasjon i målinger på parallelle prøver).

Prøveresultatene er i sin helhet gitt i vedlegg til rapporten.

## 3. Resultat

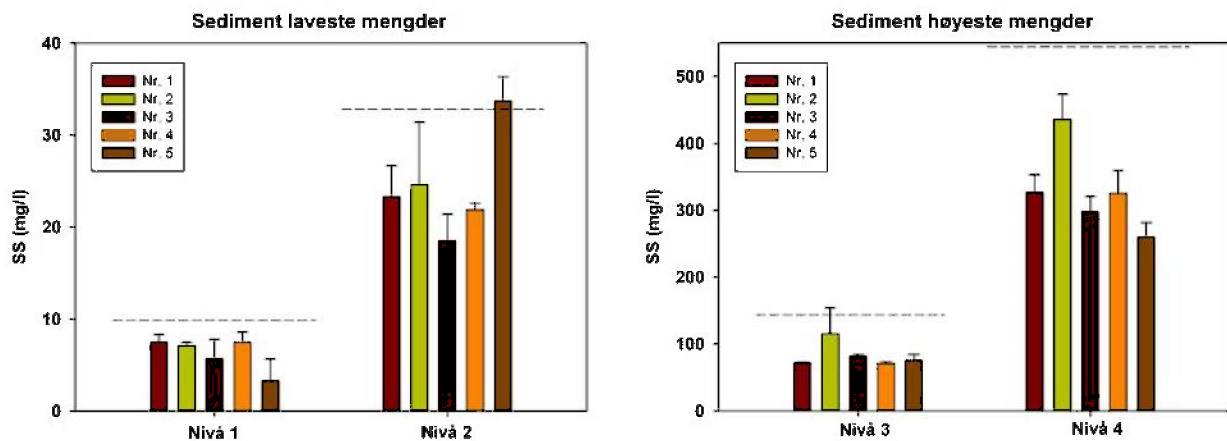
Resultatene presenteres i figurer og tabeller for å vise både spredningen i resultatene og avvik fra sann verdi når det gjelder SS og TP. I tillegg er det beregnet totalt innhold i jord og sediment ut fra målinger av SS og TP. Selv om laboratoriene ikke selv har utført denne beregningen er det tatt med fordi dette er en vanlig måte å beregne total P i suspendert stoff på. Disse beregnede verdiene vil i tillegg si noe om det er i prøveuttaket fra prøveflaska eller i den kjemiske ekstraksjonen det svikter når det måles avvikende TP verdi i forhold til sann verdi.

### 3.1 Suspendert stoff (SS)



Figur 3.1. Mengde suspendert stoff (SS) som er målt ved de fire tilsatte jordmengdene, gjennomsnitt av tre prøver. Stiplet linje angir sann verdi. Standardavviket av målingene er vist på søylene. Nr.1-5 viser de fem ulike laboratoriene.

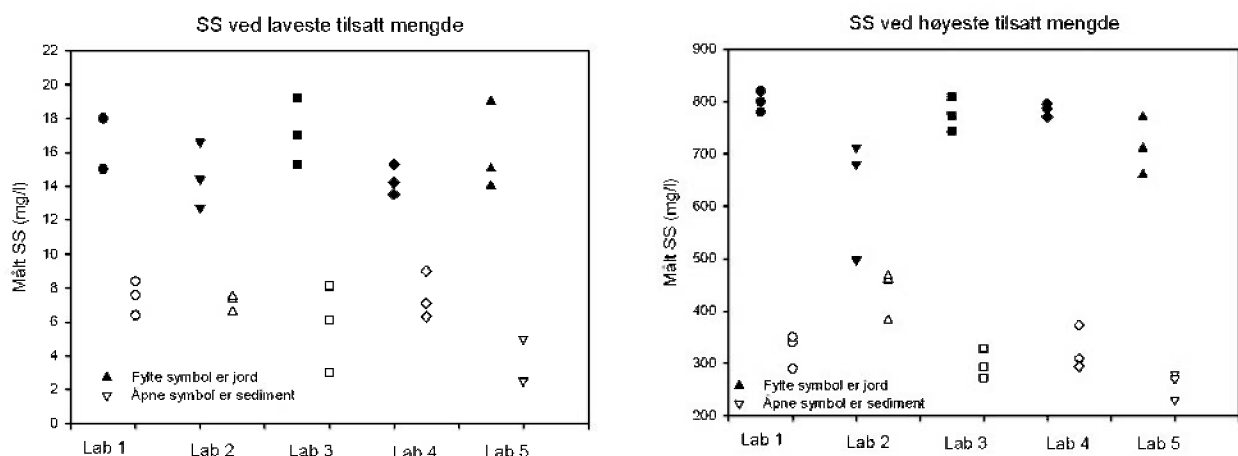
Figur 3.1 viser måleresultater for SS fra de fem ulike laboratoriene for vannprøvene tilsatt jord, mens figur 3.2 viser det tilsvarende for vannprøvene tilsatt sediment. Sann verdi er vist med stiplet linje i hvert av diagrammene. Jevnt over viser resultatene at laboratoriene måler for lave verdier på SS og det er store sprik mellom laboratorier og mellom enkeltmålinger innen laboratorier noe som vises ved store standardavvik. Laboratoriene viser også varierende presisjon avhengig av mengde partikler i vannet. Et eksempel er lab 2 som på nest høyeste mengde jord viser svært gode parallelle målinger, men med dårlig nøyaktighet. Samme laboratorium har store avvik i sine målinger på høyeste mengde jord og har opp til 45% for lav verdi i forholdt til sann verdi på en av målingene. Lab 1 og 4 er de som i snitt måler nærmest sann verdi, men for lave resultater.



Figur 3.2. Mengde suspendert stoff (SS) som er målt ved de fire tilsatte sedimentmengdene, gjennomsnitt av tre prøver. Stiplet linje angir sann verdi. Standardavviket av målingene er vist på søylene.

Resultatene for SS hvor sediment er tilsatt vannet viser samme hovedtrend som for jord, men det er enda større avvik fra sann verdi, større avvik mellom laboratorier og også større avvik mellom like prøver innen laboratoriene. For største tilsatte mengde sediment ble det registrert opp til 58% avvik fra sann verdi for lab 5. Dette laboratoriet har svært ujevne målinger og for nest laveste sedimenttilsetning måles omtrent riktig verdi.

For å gi et bedre inntrykk av spredningen i resultatene innen laboratorier er det i figur 3.3 vist resultatene for alle prøver ved laveste og høyeste mengde jord og sediment.



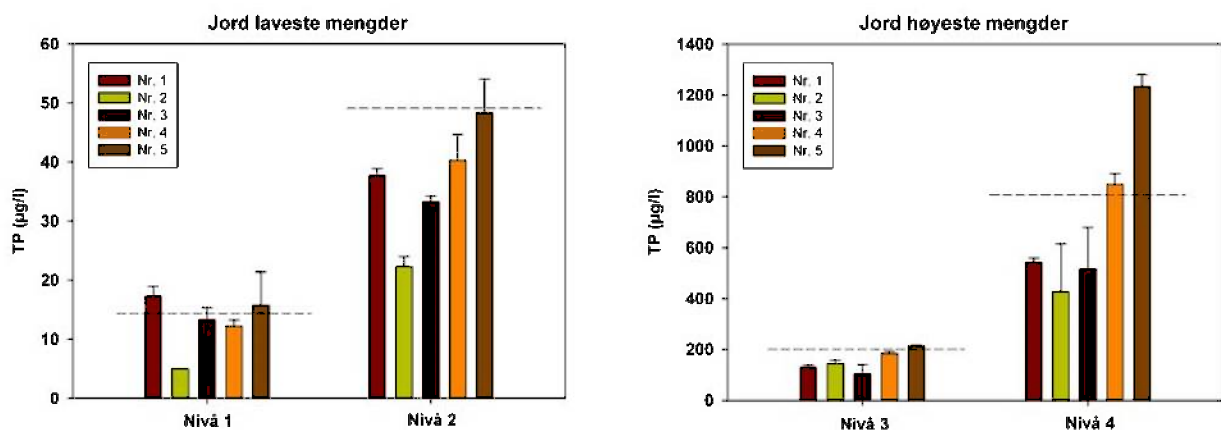
Figur 3.3. Enkeltresultater for suspendert stoff (SS) ved laveste (16,8 mg/l for jord og 10,3 mg/l for sediment) og høyeste (896,9 mg/l for jord og 548,3 mg/l for sediment) mengde tilsatt materiale.

Både ved laveste og høyeste tilsetning er det stor variasjon for like prøver innen samme laboratorium både for jord og sediment. Tallmessig gjør det seg størst utslag ved høyeste tilsetning. For eksempel har lab 2 en variasjon fra 500 til over 700 mg SS/L på samme konsentrasjon av jord.

Sett både jord og sedimenter under ett er det metodiske feil som er hovedårsaken til for lave verdier. SS bestemmes ved å samle partiklene på et filter. Noe partikkelmateriale slipper gjennom filtrene ved filtrering, men erfaringsmessig tettes filtret raskt og effekten av partikkeltap må forventes å avta ved økende mengde partikler i prøven. De til dels svært store avvikene må skyldes at uttaket av prøver fra prøveflaskene ikke er representativt for prøven i flasken. Enten ristes prøvene for dårlig opp før uttak eller så klarer man ikke å ta ut korrekt prøve på grunn av sedimentering eller ujevn fordeling av partiklene i prøveflaska. Undersøkelse av lagrede reservevannprøver tyder på at partiklene i sedimentprøvene har i større grad vært aggregert enn partiklene i jordprøvene, slik at disse har sedimentert raskere etter oppristing. Dette kan forklare de relativt lavere SS verdier for vannprøver laget av sediment sammenlignet med vannprøver laget av jord.

### 3.2 Total fosfor (TP)

Fosfor er i stor grad bundet til mineralpartiklene i vannet. Det forventes derfor at for lave verdier målt på SS også vil vise seg i for lave verdier målt på TP. I figurene 3.4 og 3.5 er resultatene for total fosfor vist for henholdsvis tilsatt jord og sediment til vannet.

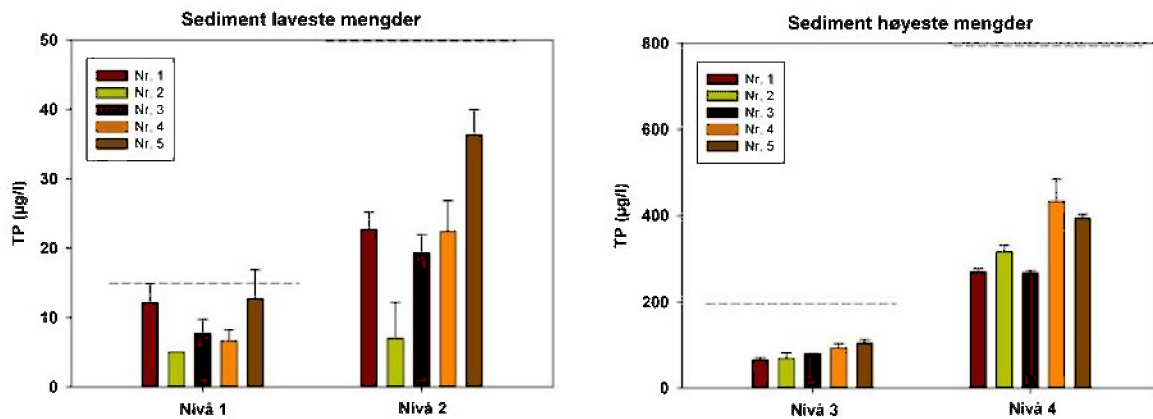


Figur 3.4. Mengde totalt fosfor (TP) som er målt ved de fire tilsatte jordmengdene, gjennomsnitt av tre prøver. Stiplet linje angir sann verdi. Standardavviket av målingene er vist på søylene. For lab 2 er halve verdi av angitt "mindre enn" verdi ved laveste tilsetning brukt i figuren.

Det er store avvik mellom laboratoriene og mellom enkeltmålinger innen laboratoriene noe som vises ved store standardavvik. Det generelle bildet er at laboratoriene måler for lave verdier for TP noe som mest sannsynlig skyldes for lavt uttak av partikler, jfr. lave verdier for måling av SS



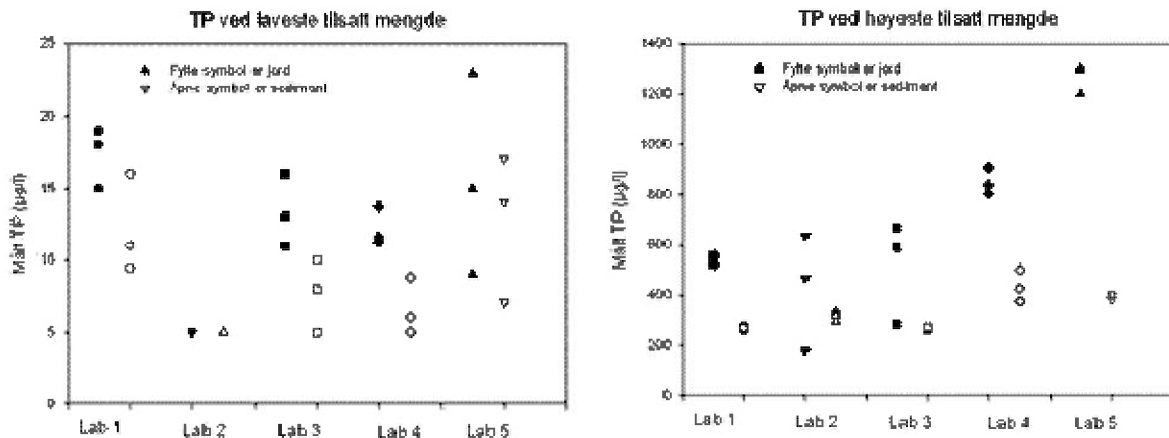
sammenlignet med sanne verdier. Lab 2 angir TP som  $<10 \mu\text{g/L}$  for laveste tilsatte mengde. Halve verdien er brukt i figuren. Lab 5 måler meget bra på 3 av prøvene, men har et meget stort avvik på måling på største konsentrasjon av TP, noe som viser at laboratoriet ikke har full kontroll med metoden. Lab 4 er det laboratoriet som samlet ligger nærmest sann verdi for TP når det er jord som er partiklene i vannet.



Figur 3.5. Mengde totalt fosfor (TP) som er målt ved de fire tilsatte sedimentmengdene, gjennomsnitt av tre prøver. Stiplet linje angir sann verdi. Standardavviket av målingene er vist på søylene. For lab 2 er halve verdi av angitt "mindre enn" verdi ved laveste tilsetning brukt i figuren.

Alle laboratoriene måler for lave verdier i forhold til sann verdi. For alle tilsetninger av sediment har alle negative avvik av størrelsesorden 50-70%, men avvik opp til 90% forekommer for lab 2. Avvikene er vesentlig større for tilsatt sediment enn for prøvene tilsatt jord (figur 3.4), og langt utover det som kan aksepteres. For høyeste tilsatte sedimentmengde varierer gjennomsnittet på målingene fra 268  $\mu\text{g/L}$  (lab 3) til 433  $\mu\text{g/L}$  (lab 4), mens sann verdi er 800  $\mu\text{g/L}$ . En forklaring er feile uttak av prøvene som dermed inneholder for lite partikler. Dette er i samsvar med målingene av SS som også viste større avvik for sedimenter enn for jord.

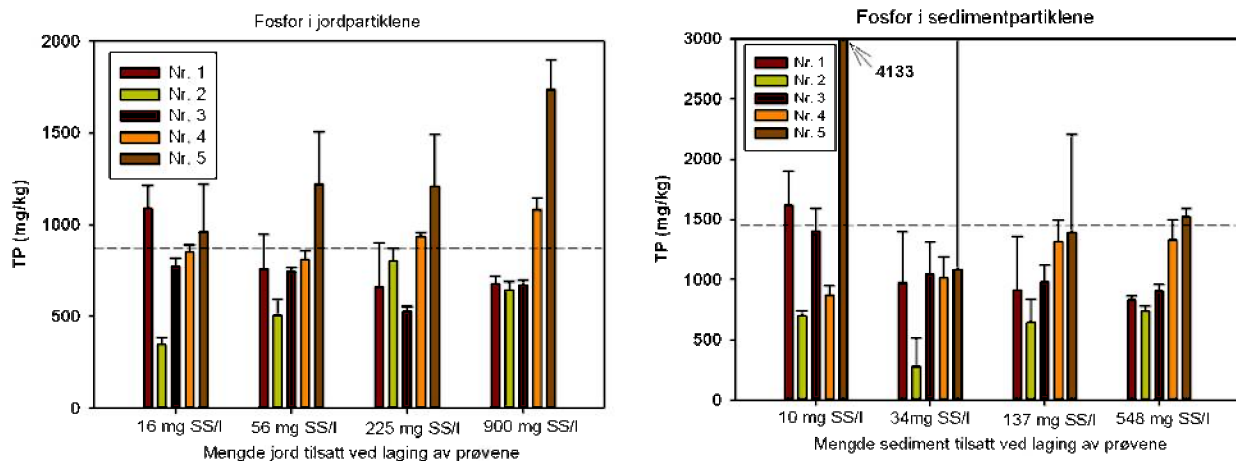
For å gi et bedre inntrykk av spredningen i resultatene innen laboratorier er det i figur 3.6 vist resultatene for alle prøver ved laveste og høyeste mengde jord og sediment. Spredningen i resultatene følger i store trekk spredningen i mengde suspendert stoff. Presisjon i målingene er i de fleste tilfeller langt dårligere enn det som er akseptabelt.



Figur 3.6. Enkeltresultater for total P (TP) ved laveste (15 µg P/l) og høyeste (800 µg P/l) mengde tilsatt jord og sediment. For Lab 2 ved laveste tilsatte mengde er alle resultater angitt <10 µg/L.

### 3.3 Totalt fosforinnhold i partiklene

Ved å beregne det totale fosforinnholdet i jord og sediment på basis av målte verdier for SS og TP, kan en undersøke om en del av feilen i målte TP verdier skyldes at den kjemiske metoden for å bestemme TP ikke er god nok for partikkelbelastet vann. Resultatene av disse beregningene er vist i figur 3.7.



Figur 3.7. Beregnet fosforinnhold i partiklene ved de fire tilsatte mengdene, gjennomsnitt av tre prøver. Stiplet linje angir sann verdi. Standardavviket av målingene er vist på søylene.

Som det går fram av figur 3.7 er det meget store variasjoner mellom laboratoriene med hensyn til målt TP. Avviket fra sann verdi er også stort for de fleste laboratorier både for jord og sediment. I utgangspunktet burde målte verdier for TP/SS være det samme uavhengig av mengde materiale i

vannprøven. Resultatene viser at i praksis er dette ikke alltid tilfelle. På jord måler lab 5 for høye verdier og spesielt ved høyeste tilsetning måles det et P-innhold som ligger langt over sann verdi. Dette laboratoriet har også meget dårlig presisjon på sine målinger. Lab 4 er det som ligger nærmest sann verdi i gjennomsnitt for sine målinger.

For sediment er avviket fra sann verdi for de fleste målingene større enn for jord. Variasjonene innen lab er også større og lab 5 har også her svært store variasjoner i sine målinger. Med unntak av lab 4 og 5 måler de andre laboratoriene alt for lave verdier i gjennomsnitt for TP ved de høyeste tilsetningene av sediment. Spesielt lab 2 har svært store problemer med sine målinger ut fra disse resultatene. Ut fra den kjemiske karakteristikken av materialet inneholder sedimentet vesentlig mer oksalatløselig Fe og Al enn jorda. Dette indikerer at fosforet er sterkere bundet til sedimentpartiklene enn til jordpartiklene. Det kreves derfor sterkere ekstraksjon for å løse ut fosforet fra sedimentene enn i jorda. Ved bruk av Norsk standard for total P i vann baserer oppslutningen seg på bruk av kaliumperoksodisulfat hvor svovelsyre som dannes under oppslutningen løser ut P fra mineralpartiklene. Erfaringer har vist at dersom sedimentkonsentrasjonen blir høy er denne oppslutningen for svak til at alt fosfor løses ut. Ved jord- og vannlaboratoriet ved Institutt for plante og miljøvitenskap, UMB er det derfor satt en øvre grense på 400 mg mineralpartikler pr. liter vann ved bruk av Norsk standard. Prøver over denne grensen fortynnes før oppslutning.

Total P og SS baserer seg på forskjellige uttak fra samme prøveflaske. Ved beregningen av fosforinnhold i partiklene forutsettes det at uttaket til begge målingene har samme systematiske feil. Dette er imidlertid ikke sikkert, men beregningene er gjort ved bruk av en vanlig prosedyre for å beregne fosforinnholdet i partiklene på. Avviket fra sann verdi er sannsynligvis en kombinasjon av feil knyttet både til uttak av prøve og den kjemiske oppslutningen. Siden TP/SS forholdet er nær sann verdi eller over for nesten alle analyseverdiene fra lab 4 og 5, tyder dette på at Norsk Standard for TP kan være god nok hvis den utføres riktig.

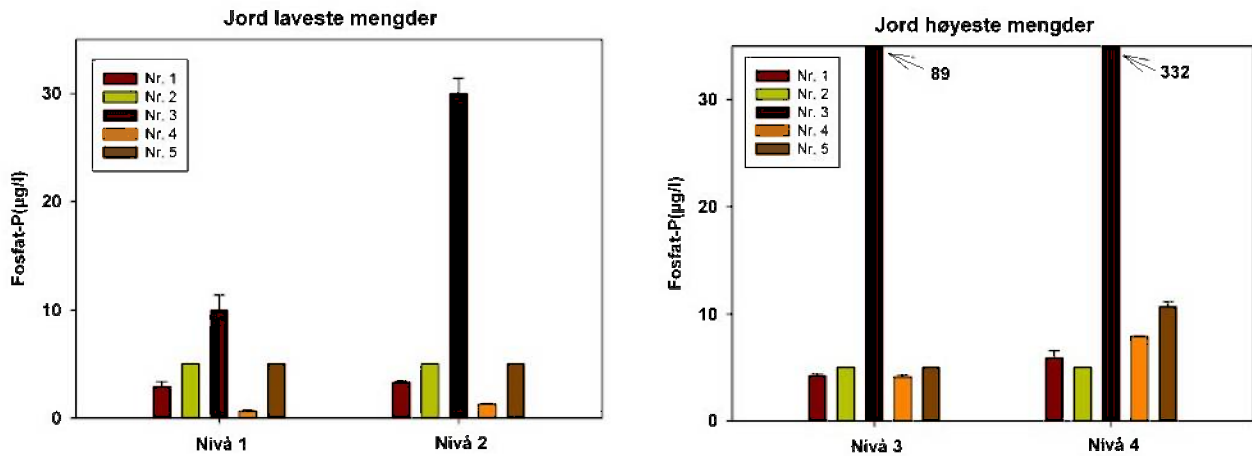
Variasjonskoeffisienten (CV) er et mål på middelavviket i prosent av gjennomsnittet av målingene på parallelle prøver, og gir et uttrykk for presisjonen i målingene. Som det framgår av tabell 3.1 er det laboratoriene 1 og 4 som totalt sett har lavest gjennomsnittlig CV (%) for SS, TP og P-innhold i partiklene.

Tabell 3.1. CV(%) for suspendert stoff (SS), total P (TP) og P-innhold i partiklene (TP/SS) i gjennomsnitt for alle konsentrasjonene i henholdsvis jord og sedimenter. Laveste CV(%) innen hver gruppe er farget med grønt.

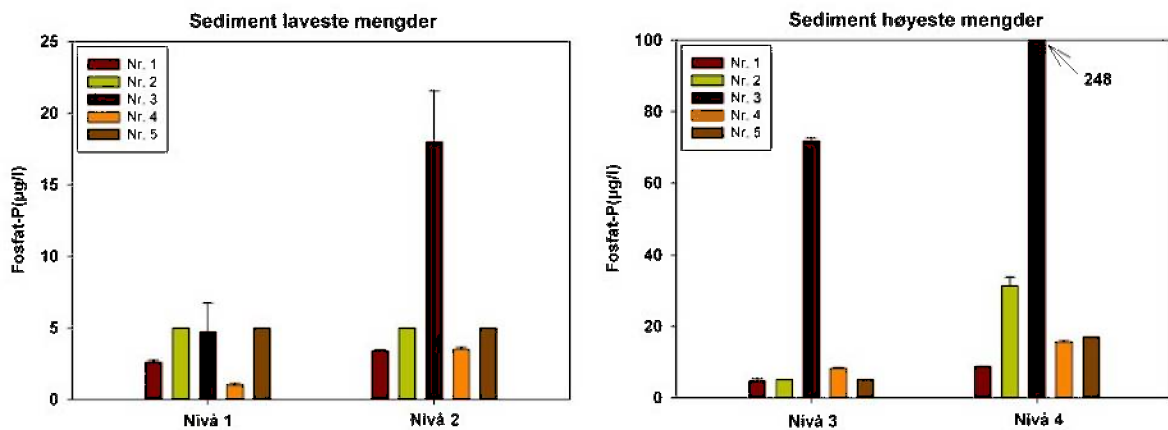
Lab nr.	SS		TP		TP/SS		Middel
	Jord	Sediment	Jord	Sediment	Jord	Sediment	
1	3,95	8,73	5,63	11,21	7,02	8,91	7,6
2	8,69	18,85	15,42	15,95	15,62	14,04	14,8
3	4,61	15,90	21,51	10,67	20,89	7,18	13,5
4	3,03	8,08	7,17	16,78	5,59	9,91	8,4
5	7,07	15,91	13,63	13,32	13,30	15,96	13,2

### 3.4 Fosfat-P

Både jorda og sedimentet har lavt innhold av vannløselig P, men økt tilsetning av partikler i vannet vil også øke innholdet av løst P. Selv om det ikke forventes at denne økningen er stor, bør laboratoriene ha en analyseteknikk som oppfanger dette. Resultatene for fosfat-P er vist i figurene 3.8 og 3.9.



Figur 3.8. Mengde fosfat-P som er målt ved de 4 tilsatte jordmengdene, gjennomsnitt av 3 prøver. Standardavviket av målingene er vist på søylene. For lab 2 og 5 er halve verdi av angitt "mindre enn" verdi brukt i figuren.



Figur 3.9. Mengde fosfat-P som er målt ved de 4 tilsatte sedimentmengdene, gjennomsnitt av 3 prøver. Standardavviket av målingene er vist på søylene. For lab 2 og 5 er halve verdi av angitt "mindre enn" verdi brukt i figuren med unntak for lab 2 ved høyeste mengde sediment.

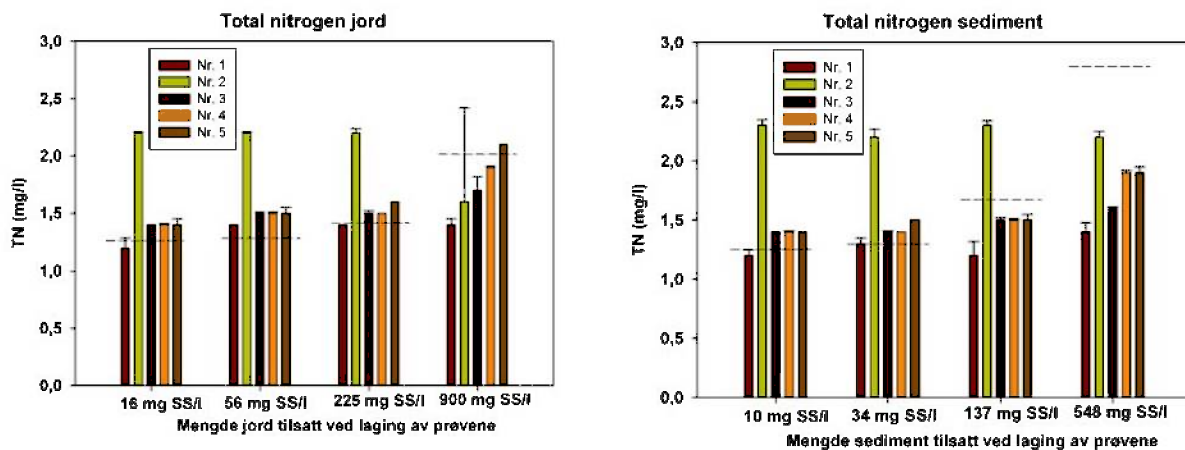
Det er store forskjeller mellom laboratoriene i målt verdi av fosfat-P. Det er ingen sann verdi for fosfat-P i prøvene. Både lab 2 og lab 5 oppgir resultatene som "mindre enn" 10 µg P/L. I overvåkningssammenheng hvor det inngår vannprøver både fra dyrkede og ikke dyrkede arealer er det behov for å kunne måle løst P i et stort konsentrasjonsområde. Det er spesielt viktig å ha metodikk som er så følsom at konsentrasjoner vesentlig lavere enn 10 µg P/L kan måles med stor

sikkerhet. Rapporteringen fra disse to laboratoriene viser at de ikke har metodikk som egner seg til vannprøver med lave fosfat-konsentrasjoner.

Laboratoriene 1, 3 og 4 måler alle en økning i fosfat-P med økende tilsetning av jord og sediment. Lab 3 måler imidlertid konsentrasjoner som ligger svært høyt og langt over det som kan forventes i vann med de tilsatte partiklene. Årsaken er at analysen ble utført på utfiltrert prøve, og analysen innebærer en syretilsetning som gir frigjøring av partikkelbundet fosfat. Lab 1 og 4 måler konsentrasjoner som virker fornuftige ut fra vår erfaring med tilsvarende materialer. Dvs. at konsentrasjonen selv ved høyeste tilsetning ligger lavere enn 20 µg P/L.

### 3.5 Total nitrogen (TN)

Total nitrogen i prøvene tilsatt ulike mengder jord og sediment er vist i figur 3.10.



Figur 3.10. Mengde total nitrogen (TN) som er målt ved de fire tilsatte sedimentmengdene, gjennomsnitt av tre prøver. Stiplet linje angir sann verdi. Standardavviket av målingene er vist på søylene.

En stor andel av TN i prøvene stammet fra springvannet som ble brukt til prøvelagingen. TN er også oftest i mindre grad knyttet til partiklene enn TP og måleresultatene forventes dermed å være mindre styrt av metoden for uttak av prøver fra flasker. Imidlertid vises det for lave målinger også for TN ved høyeste partikkelkonsentrasjon. Dette skyldes mest sannsynlig for lavt uttak av partikler, fordi ved denne høye partikkelkonsentrasjonen utgjør partikkelbundet N en betydelig andel av TN i prøven. Med unntak av lab 2 som måler høyere konsentrasjoner enn de andre laboratoriene er forskjellen mellom laboratorier relativt liten (figur 8). Standardavviket i målingene for TN er vesentlig lavere enn for TP, noe som viser at laboratoriene har større presisjon i målingen av TN enn TP.

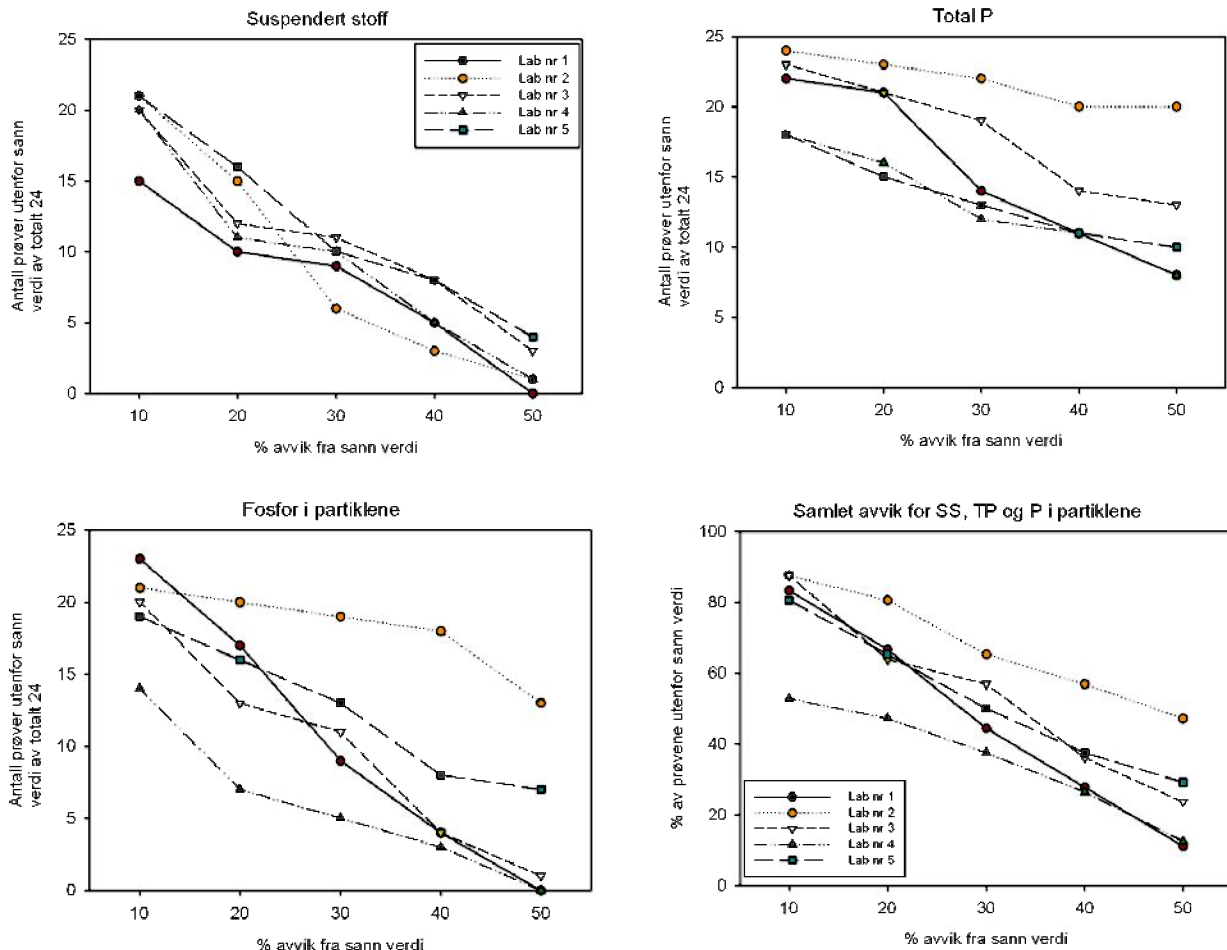
Tabell 3.2. CV(%) for total N i gjennomsnitt for alle konsentrasjonene i henholdsvis jord og sedimenter. Laveste CV(%) innen hver gruppe er farget med grønt.

Lab nr.	Total N	
	Jord	Sediment
1	2,73	5,83
2	13,73	2,32
3	2,35	0,65
4	0,65	0,58
5	1,59	1,38

Som vist i tabell 3.2 er CV (%) mye lavere for TN enn for SS og TP vist i tabell 3.1. Dette viser at det er vanskelig å få god presisjon på målinger av vann med sedimenter og på fosfor som er bundet til sedimentene. For TN er presisjon på målingene for de fleste laboratoriene meget god, og spesielt lave variasjonskoeffisienter på målingene fra lab 4.

### 3.6 Samlet vurdering av avvik i målingene

I figur 3.11 er det vist samlet for alle laboratoriene avvikene i forhold til hvor langt de er fra sann verdi.

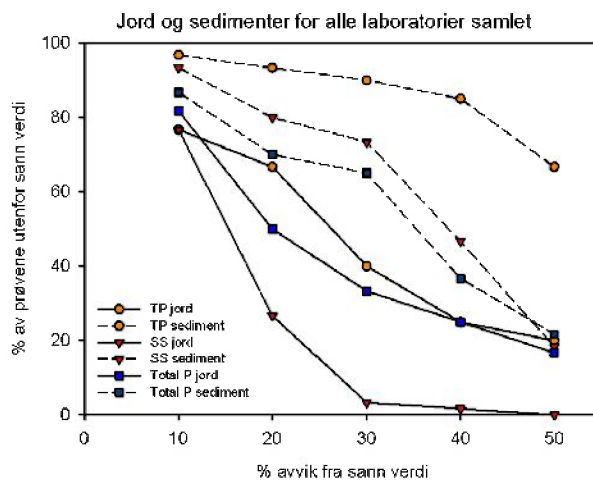


Figur 3.11. Antall målinger av suspendert stoff (SS), totalfosfor (TP) og fosfor i partiklene av totalt 24 (jord og sediment) som er utenfor et avvik fra sann verdi på henholdsvis 10, 20, 30, 40 og 50%, samt % av prøvene samlet for alle målinger utenfor de samme prosentgrensene.

Som det framgår av figur 3.11 er det store forskjeller mellom laboratoriene når det gjelder hvor store og mange avvik de har i forhold til sanne verdier. Best analysering gjør de som ligger nærmest x-aksen i figurene. Det viser færrest prøver utenfor de angitte grensene. For SS skiller lab 1 seg litt fra de andre ved å ligge lavt i figuren, men selv dette laboratoriet har 15 av 24 målinger med mer enn 10 % avvik fra sann verdi. For TP kommer laboratoriene 4 og 5 noe bedre ut enn de andre, mens lab 2 har hele 20 av 24 målinger som avviker mer enn 50% fra sann verdi. For måling av fosfor i partiklene skiller lab 4 seg ut som det som har færrest målinger utenfor sann verdi og ingen utenfor 50 % avvik fra sann verdi.

Samlet vurdert ved å se på det totale antall analyser og deres avvik fra sann verdi, skiller lab 4 seg ut ved å ha vesentlig færre målinger utenfor sann verdi sammenlignet med de andre laboratoriene. Men dette laboratoriet hadde likevel ca. 53 % av målingene med større avvik enn 10 % fra sann verdi og ca. 12 % av prøvene utenfor 50 % avvik. Lab 1 skiller seg også noe ut fra de andre i positiv retning ved å ha totalt noe færre målinger utenfor sann verdi. I negativ retning har lab 2 flest målinger totalt sett utenfor sann verdi og har hele 47 % av målingene med et avvik som er større enn 50 % fra sann verdi.

Totalt sett i denne testen har det vært vanskeligere å få gode resultater på vann tilsatt sediment enn vann tilsatt jord. Dette er vist i figur 3.12.



Figur 3.12. Prosent av målingene av SS, TP og fosfor i partiklene i vann tilsatt jord og sediment som er utenfor et avvik fra sann verdi på henholdsvis 10, 20, 30, 40 og 50 %.

Som figur 3.12 viser er det vesentlig flere prøver av vann tilsatt sediment som ligger utenfor sann verdi enn vann tilsatt jord. Sedimentet inneholder mer leire enn jorda og har fosfor sterkere bundet. Begge disse forholdene vil påvirke resultatene. Det ser ut til at partiklene i sedimentprøvene i større grad har vært aggregert enn partiklene i jordprøvene, slik at disse har sedimentert raskere etter oppristing og dermed vanskeliggjort representativt prøveuttak fra flasker. Sterkere bundet fosfor stiller dessuten strengere krav til oppslutningsmetoden som må være så sterk at alt fosfor løses. Ved bruk av Norsk standard for total P i vann stilles det spørsmål til om denne metoden er god nok når det er mye sediment i prøven og når fosforet i tillegg er sterkt bundet. Disse forholdene antas å være hovedårsaken til forskjellene som framkommer i figuren.

I en reell avrennings situasjon vil de minste partiklene oftest dominere i vannet. Disse holder seg lengst flytende og inneholder mest næringsstoffer. Partikkelholdige vannprøver vil derfor ofte ha en karakterisering som ligner på de tillagde prøvene i denne testen. Som resultatene viser er det store utfordringer metodisk for å kunne måle med god nok nøyaktighet og presisjon. Det er behov for vesentlige metodeforbedringer.



## 4. Konklusjon

---

Sammenligningen av laboratorier har ført til følgende konklusjoner:

- Den generelle vurderingen er at laboratoriene ikke klarer å måle akseptabelt for suspendert stoff, totalt fosfor og for fosforinnhold i partiklene sammenlignet med sann verdi (dårlig nøyaktighet). I de aller fleste tilfeller måles det for lave verdier.
- Det er store variasjoner mellom laboratoriene, langt utover det som er akseptabelt.
- Det er store variasjoner innen laboratoriene på analyser av parallelle prøver med samme tilsetning (dårlig presisjon).
- Testen avslører store mangler i måling av løst fosfor (fosfat-P), både metodisk ved at følsomheten er dårlig og i nøyaktighet.
- Valg av laboratorium vil i meget stor grad styre resultatene og konklusjonene som trekkes på basis av disse.
- I overvåkingssammenheng er disse resultatene svært alarmerende. Det vil være svært vanskelig å bruke slike resultater til å se effekten av tiltak mot fosfortap når analyseringen er så usikker og når resultatene er så avhengig av hvilke laboratorium som utfører målingene.
- Av de deltagende laboratoriene er det lab 4 som samlet kommer best ut, med lab 1 som nest best. Men også disse to har store avvik i noen av sine målinger. Lab 2 gjør det generelt dårligst, mens lab 3 og 5 er i en mellomstilling.
- Testen viser at det er svært viktig med en grundig gjennomgang av eksisterende metoder for vann med partikler, spesielt for de metodene som er knyttet til partikkelinnhold og partikkelbundne stoffer.

Som nevnt innledningsvis er det viktig for Bioforsk som et forskningsinstitutt å kunne levere pålitelige resultater. Mens denne undersøkelsen viser at det kan være grunnleggende utfordringer med standardmetodikken for bl.a. fosfor, er det også klart at de ulike laboratoriene kommer ulikt ut i sammenligningen. Det bør derfor gjøres nøye vurderinger av valg av laboratorium, og endring av laboratorium i programmer med lengre måleserier bør unngås i så stor grad som mulig.

## 5. Referanser

---

- Direktoratsgruppa 2009. Vanndirektivet: Veileder 01:2009. Klassifisering av miljøtilstand i vann. Økologisk og kjemisk klassifiseringssystem for kystvann, innsjøer og elver i henhold til vannforskriften. 188 s.
- Elonen, P. (1971). Particle-size analysis of soil. *Acta Agralia Fennica* 122:1-122.
- NS-EN 872:2005. Vannundersøkelse – Bestemmelse av suspendert stoff – Metode med filtrering gjennom glassfiberfiltre. Standard Norge, Oslo.
- NS-EN ISO 6878:2004. Vannundersøkelse – Bestemmelse av fosfor – Spektrofotometrisk metode med ammoniummolybdat. Standard Norge, Oslo.
- NS 4743:1993. Vannundersøkelse – Bestemmelse av nitrogen etter oksidasjon med peroksoedisulfat. Standard Norge, Oslo.
- Skarbøvik, E. og Haande, S. 2012a. Overvåking Vansjø/Morsa 2010-2011. Resultater fra overvåkingen i perioden oktober 2010-oktober 2011. Bioforsk rapport 7(44): 121 s.
- Skarbøvik, E., Stålnacke, P., Austnes, K., Selvik, J.R., Aakerøy, P.A., Tjomsland, T., Høgåsen, T. and Beldring, S. 2012b. Riverine inputs and direct discharges to Norwegian coastal waters – 2011. Klif rapport TA-2986/2012; SPFO-1134/2012; NIVA-rapport 6439-2012; 66 s.
- Skarbøvik, E., Shumka, S. Mukaetov, D., and Nagothu, U.S. 2010. Harmonised monitoring of Lake Macro Prespa as a basis for Integrated Water Resources Management. *Irrig Drainage Syst* (2010) 24: 223–238.
- Solheim, A.L., Vagstad, N., Kraft, P., Løvstad, Ø., Skoglund, S., Turtumøygard, S, og Selvik, J.R. 2001. Tiltaksanalyse for Morsa (Vansjø-Hobøl-vassdraget) – Sluttrapport. NIVA Rapp. 4377-2001, 104 s.
- Stålnacke, P., Haaland, S., Skarbøvik, E., Turtumøygard, S., Nytrø, T.E., Selvik, J.R., Høgåsen, T., Tjomsland, T., Kaste, Ø. and Enerstvedt, K.E. 2009. Revision and assessment of Norwegian RID data 1990-2007. Bioforsk Report Vol. 4 No. 138. SFT report TA-2559/2009. 20p.
- Van Reeuwijk, L.P. (1995). Procedures for soil analysis. Technical Paper 9, International Soil Reference and Information Centre (ISRIC), Wageningen. ISBN 90-6672-052-2
- Øygarden, L. Borch, H., Skarbøvik, E., Bechmann, M, Øgaard, A.F. 2010. Fornytt tiltaksanalyse for jordbrukstiltak i Morsa. Bioforsk-rapport 99/2010, 67 s. Egnér, H., Riehm, H. & Domingo, W.R. (1960). Untersuchungen über die chemische Boden-Analyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Boden. *Kungliga Lantbrukshögskolans Annaler* 26:199-215.

## 6. Vedlegg: Måleresultater fra laboratoriene

Lab. nr.	Prøvetype	Nummer	Tilsatt jord	Tilsatt P	Målte verdier			
			mg/L	(µg TP/L)	SS mg/L	TP (µg /L)	Fosfat-P (µg /L)	TN (mg/L)
1	Jord	112	16,5	14,7	18	18	2,6	1,1
		118	16,5	14,7	15	15	2,6	1,3
		124	16,6	14,8	15	19	3,6	1,3
		4	55,7	49,7	48	39	3,4	1,4
		10	56	50,0	50	36	3,4	1,4
		16	56	50,0	51	38	3,1	1,4
		22	224,4	200,2	200	120	3,9	1,4
		28	224,4	200,2	200	140	4,3	1,4
		34	224	199,8	190	130	4,3	1,4
	40	896,6	799,8	780	550	6,3	1,5	
	46	896,7	799,9	820	520	5	1,4	
	52	897	800,1	800	560	6,5	1,4	
	130	10,3	15,0	7,6	9,4	2,7	1,2	
	136	10,1	14,7	6,4	11	2,4	1,2	
	142	10,1	14,7	8,4	16	2,7	1,3	
	58	33,9	49,5	28	26	3,4	1,3	
	64	34,2	49,9	22	22	3,3	1,3	
	70	34,2	49,9	20	20	3,5	1,4	
	76	137,4	200,5	71	72	5,6	1,4	
82	137	199,9	71	64	4,4	1,2		
88	137,2	200,2	73	60	4,2	1,1		
94	548,1	799,7	340	280	8,8	1,3		
100	548,6	800,4	290	260	8,6	1,4		
106	548,2	799,8	350	270	8,6	1,5		

2	Jord	110	16,6	14,8	16,6	<10	<10	2,26
		116	16,9	15,1	14,4	<10	<10	2,24
		122	16,6	14,8	12,7	<10	<10	2,24
		2	56,8	50,7	40,8	23	<10	2,26
		8	56	50,0	48,2	24	<10	2,25
		14	56,3	50,2	44,6	20	<10	2,23
		20	223,7	199,5	176	126	<10	2,16
		26	224,5	200,3	177	145	<10	2,17
		32	224,2	200,0	184	160	<10	2,26
	38	896,6	799,8	680	466	<10	2,15	
	44	896,8	799,9	712	635	<10	2,17	
	50	897,1	800,2	497	177	<10	0,42	
	128	10,1	14,7	7,3	<10	<10	2,30	
	134	10,1	14,7	6,6	<10	<10	2,19	
	140	10,2	14,9	7,5	<10	<10	2,28	
	56	34	49,6	22,9	<10	<10	2,06	
	62	33,9	49,5	17,3	<10	<10	2,22	
	68	33,9	49,5	33,7	11	<10	2,17	
	74	137	199,9	131	80	<10	2,22	
80	137,1	200,0	62	51	<10	2,31		
86	137,1	200,0	153	76	<10	2,32		
92	548,4	800,1	459	297	32	2,19		
98	548,5	800,3	382	334	34	2,30		
104	548,6	800,4	466	320	28	2,22		

Lab. nr.	Prøvetype	Nummer	Tilsatt jord	Tilsatt P	Målte verdier			
			mg/L	(µg TP/L)	SS mg/L	TP (µg /L)	Fosfat-P (µg /L)	TN (mg/L)
3	Jord	109	17,0	15,16	19,2	16	12	1,40
		115	16,9	15,07	15,3	11	9	1,39
		121	16,5	14,72	17	13	9	1,40
		1	56,0	49,95	45	32	29	1,45
		7	56,1	50,04	44,3	34	29	1,48
		13	56,0	49,95	45,4	34	32	1,47
		19	224,7	200,43	188,8	151	131	1,48
		25	224,5	200,25	211,6	61	52	1,44
		31	224,5	200,25	197,8	97	85	1,46
		37	897,0	800,12	808	288	247	1,56
	43	897,1	800,21	743,3	670	274	1,83	
	49	897,1	800,21	774,3	590	475	1,81	
	Sediment	127	10,2	14,88	8,1	10	7	1,39
		133	10,1	14,74	3	5	2	1,39
		139	10,3	15,03	6,1	8	5	1,38
		55	34,1	49,75	22,6	23	23	1,42
		61	33,7	49,17	17	17	15	1,41
		67	34,1	49,75	15,9	18	16	1,40
		73	137,0	199,88	79,2	80	73	1,49
		79	137,1	200,03	79,9	79	71	1,47
85		137,1	200,03	85,5	80	71	1,51	
91		548,0	799,53	293	263	246	1,62	
97	548,0	799,53	272,6	267	245	1,64		
103	548,0	799,53	328,2	274	252	1,64		

4	Jord	113	16,8	14,99	15,3	13,7	0,6	1,40
		119	16,7	14,90	13,5	11,6	0,7	1,40
		125	16,8	14,99	14,2	11,3	0,4	1,43
		5	56,7	50,58	47,9	35,6	1,3	1,49
		11	55,8	49,77	49,3	39,1	1,2	1,46
		17	56,5	50,40	51,4	46,1	1,3	1,47
		23	224,5	200,25	195,4	194,8	4,0	1,53
		29	224,0	199,81	204,5	179,9	4,3	1,53
		35	224,1	199,90	191,6	177,8	3,9	1,53
		41	897,3	800,39	786,7	904,9	7,9	1,92
	47	896,8	799,95	795,3	836,9	8,0	1,89	
	53	896,8	799,95	770,8	803,8	7,9	1,92	
	Sediment	131	10,5	15,32	6,3	5,0	0,9	1,39
		137	10,1	14,74	9,0	8,8	1,0	1,41
		143	10,3	15,03	7,1	6,0	1,2	1,41
		59	34,7	50,63	22,9	28,7	3,7	1,41
		65	34,7	50,63	21,2	19,6	3,4	1,41
		71	34,2	49,90	21,7	18,9	3,4	1,41
		77	136,9	199,74	73,1	104,6	8,1	1,52
		83	136,9	199,74	71,7	80,2	8,5	1,50
89		136,9	199,74	67,5	95,2	8,1	1,52	
95		548,2	799,82	309,4	425,4	15,0	1,89	
101	548,6	800,41	293,8	373,1	16,1	1,85		
107	548,3	799,97	373,0	500,4	15,7	1,85		

Lab. nr.	Prøvetype Nummer	Tilsatt jord		Tilsatt P	Målte verdier			
		mg/L	(µg TP/L)	SS mg/L	TP (µg /L)	Fosfat-P (µg /L)	TN (mg/L)	
5	Jord	111	16,8	14,99	19	23	<10	1,5
		117	17,3	15,43	14	15	<10	1,4
		123	16,5	14,72	15	9	<10	1,4
		3	56,2	50,13	38	49	<10	1,5
		9	56,8	50,67	41	41	<10	1,5
		15	56,4	50,31	40	55	<10	1,6
		21	224,4	200,16	170	210	<10	1,6
		27	224,1	199,90	170	210	<10	1,6
		33	224	199,81	190	220	<10	1,6
		39	896,7	799,86	710	1200	11	2,1
	45	897,4	800,48	660	1300	11	2,1	
	51	897,3	800,39	770	1200	10	2,1	
	Sediment	129	10,4	15,17	<5	7	<10	1,4
		135	10,1	14,74	<5	17	<10	1,4
		141	10,3	15,03	5	14	<10	1,4
		57	34,2	49,90	35	41	<10	1,5
		63	33,9	49,46	36	36	<10	1,5
		69	34,7	50,63	30	32	<10	1,5
		75	137,5	200,61	85	110	<10	1,5
		81	137,2	200,17	63	93	<10	1,5
87		137,2	200,17	78	110	<10	1,6	
93		548,3	799,97	230	380	17	2,0	
99	548,3	799,97	280	400	17	1,9		
105	548,5	800,26	270	400	17	1,9		