

Laboratorieanalyser av suspendert stoff, fosfor og nitrogen i turbide vannprøver – usikkerhet og metodeutfordringer

Av Tore Krogstad, Anne Falk Øgaard og Eva Skarbøvik

Tore Krogstad er professor i jordkjemi ved Institutt for plante og miljøvitenskap, UMB. Anne Falk Øgaard og Eva Skarbøvik er forskere ved Bioforsk Jord og miljø.

Summary

Laboratory analyses of suspended particulate matter, phosphorus, and nitrogen in turbid water samples – uncertainties and methodological challenges. This paper discusses the challenges related to analytical methods for nutrients in water samples with high concentrations of suspended sediment. A laboratory inter-comparison exercise was performed to analyse water samples with a known content of suspended particulate matter (SPM), total phosphorus (TP), and total nitrogen (TN). The study has revealed both poor accuracy and precision in the analytical results, with generally lower concentrations of TP and SPM than the assumed true values. For TN the discrepancy from the assumed true value was much smaller, and the precision was better. The results also showed a rather huge variation in results of SPM, TP, and orthophosphate from the five different laboratories tested. It is assumed that a main reason for these relatively poor analytical results is the challenge of preparing representative sub-samples from turbid water samples. For this important task there is presently no satisfactory standard method description.

Sammendrag

Denne undersøkelsen har satt fokus på utfordringene ved å analysere næringsstoffer i vannprøver

med høyt innhold av suspenderte partikler. I en blindtest har fem ulike laboratorier analysert vannprøver med kjent innhold av suspendert stoff (SS), total fosfor (TP) og total nitrogen (TN). Parametere undersøkt omfattet SS, TP, løst ortofosfat og TN. Resultatene viser dårlig nøyaktighet sammenlignet med antatt sann verdi. I de aller fleste tilfeller måles det for lave verdier for SS og TP. Analyser av parallelle prøver med identisk innhold viser at det også ofte er dårlig presisjon i disse analysene. For TN er avviket fra sann verdi mindre og det er bedre presisjon i målingene. De samlede resultatene viser også stor variasjon mellom laboratoriene i analyseverdier for SS, TP og løst ortofosfat. Det er sannsynlig at uttak av representative prøver fra prøveflaskene er det svakeste punktet. Her finnes det ikke en god standard metodebeskrivelse.

Innledning

Både for forskning og forvaltning er det av stor betydning å få pålitelige kjemiske data. Dette gjelder spesielt for mengden næringsstoffer og suspendert sediment i vannprøver. Konsentrasjonene av næringsstoffene fosfor (P) og nitrogen (N) brukes i forbindelse med Vanddirektivet 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 benyttes kjemiske data til beregninger av tilførsler av næringsstoff og partikler fra elver og bekker til innsjøer og havområder (f.eks. Skarbøvik og Haande, 2012). 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 et al., 2010; Solheim et al., 2001).

Det finnes en mengde feilkilder ved miljødata brukt i blant annet overvåkning, fra prøvetaking via analytiske metoder til tolkning av datasettet. I denne artikkelen settes søkelyset på de analytiske metodene. For bestemmelse av suspendert stoff (SS), totalt innhold av fosfor (TP), løst ortofosfat (fosfat-P) og totalt innhold av nitrogen (TN) følger laboratoriene vanligvis prosedyrene beskrevet som Norsk standard NS-EN 872(2005), NS-EN ISO 6878 (2004) og NS 4743 (1993).

Vann som drenerer fra jordbruksområder har ofte høy partikkelkonsentrasjon på grunn av erosjon på jordbruksarealene. I forbindelse med implementering av Vanddirektivet er det stort fokus på P tap fra jordbruksarealer og tiltak for å begrense tapene. For å kunne dokumentere effekten av tiltakene er det viktig at vannprøver med høy partikkelkonsentrasjon analyseres med tilfredsstillende nøyaktighet. Vann med partikler er et vanskelig medium å analysere. Partikler sedimenterer ved ulik hastighet avhengig av størrelse, og sedimenteringen starter med én gang prøveflaska settes på benken etter at den er ristet opp. For bestemmelse av partikkelmengde i vannet er prøveuttaket derfor av største betydning. Å ta ut en representativ prøve fra slikt vann er en stor utfordring, og det finnes ingen standard prosedyre for dette. For stoffer som er bundet til partiklene vil prøveuttaket også påvirke bestemmelsen av disse. I tillegg til usikkerhet i prøveuttak kan det også knyttes usikkerheter til de analytiske metodene som brukes.

Formålet med denne undersøkelsen har derfor vært å teste nøyaktighet og presisjon på standard analysing av vann som inneholder

partikler. Flere kommersielle laboratorier tilbyr sine tjenester for vannanalyser og det er viktig at resultatene i størst mulig grad er uavhengig av hvilke laboratorium som utfører analyseringen. Fem laboratorier ble testet i denne undersøkelsen. For å gjøre resultatet mer realistisk ble ikke laboratoriene varslet om at dette var en test, før etter at resultatene fra undersøkelsen forelå. Laboratoriene er anonyme og det vil ikke gis opplysninger om disse ved forespørsel. Hensikten med undersøkelsen er ikke å evaluere laboratoriene, men å få økt informasjon om usikkerheten ved disse analysene for derved, i neste omgang, å foreslå forbedringer av metodikken og metodebeskrivelsene.

Metode

Vannprøver ble kunstig lagd ved å veie inn definerede mengder med enten jord eller sediment i liters plastflasker som så ble fylt med 1 liter springvann. Springvannet som ble brukt ble ikke analysert ved tillaging av prøvene. I ettertid er tilsvarende springvann målt til å inneholde $<2 \mu\text{g TP/L}$ og $1,22 \text{ mg TN/L}$. Det ble brukt tørket jord fra dyrka mark og tørka sediment fra Årungen, begge siktet $<2\text{mm}$.

Innhold av leire, silt og sand i jord og sedimentprøver ble analysert i hht. Elonon (1971). Totalt innhold av fosfor ble målt på ICP etter oppslutning i Ultra clave med konsentrert HNO_3 ; og totalt innhold av karbon og nitrogen ble analysert på en LECO CHN-1000. Som referanse-materiale ved totalbestemmelse av P og N ble internasjonalt klassifiserte referanseprøver av jord og sediment (2 av hvert materiale) med totalinnhold på samme nivå som materialene som måles brukt. Plantetilgjengelig P (P-AL) ble analysert etter metoden til Egnér et al. (1960). Oksalat ekstraherbart aluminium (Al), jern (Fe) og P ble bestemt ved bruk av metoden beskrevet i van Reeuwijk (1995).

Jordprøvene besto av 19 % leire, 63 % silt og 18 % sand og sedimentprøvene besto av 40 % leire, 58 % silt og 2 % sand. Totalt innhold av fosfor i jord- og sedimentprøvene var på hhv. 892 og 1459 mg/kg. Totalt innhold av karbon og nitrogen i jordprøvene var på henholdsvis 10900

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

Tabell 1. Mengde jord eller sediment tilsatt pr liter vann for å oppnå de gitte konsentrasjonene av total fosfor (TP).

og 900 mg/kg, og i sedimentprøvene på henholdsvis 25900 og 2910 mg/kg. P-AL i jord var 4,2 mg/100g og i sediment 19,7 mg/100g. Oksalat-ekstraherbart Al (Al-ox), Fe (Fe-ox) og P (P-ox) i jordprøvene var hhv. 1484, 7037 og 612 mg/kg. Tilsvarende tall for sedimentprøvene var 3505, 10998 og 1458 mg/kg.

Innveide jord- og sedimentmengder ga vannprøver med et totalinnhold av fosfor på 15, 50, 200 og 800 µg TP/L. Hva dette tilsvarer i mengde jord og sediment er vist i tabell 1.

Tre vannprøver av hver tilsetningsmengde med jord og sediment ble sendt til hver av de fem laboratoriene. 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

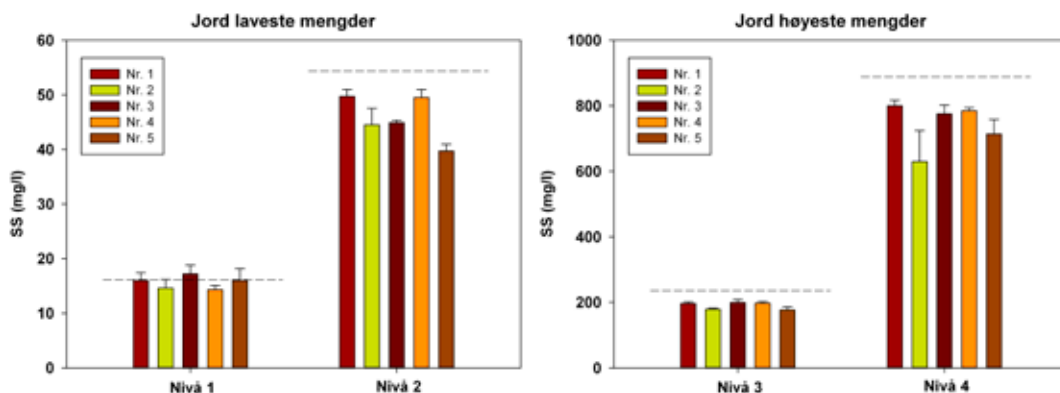
analysen er) og presisjon (variasjon i målinger på parallelle prøver).

Det ble rekvirert følgende analyser: Suspensert stoff (SS), total fosfor (TP), løst fosfat og total nitrogen (TN).

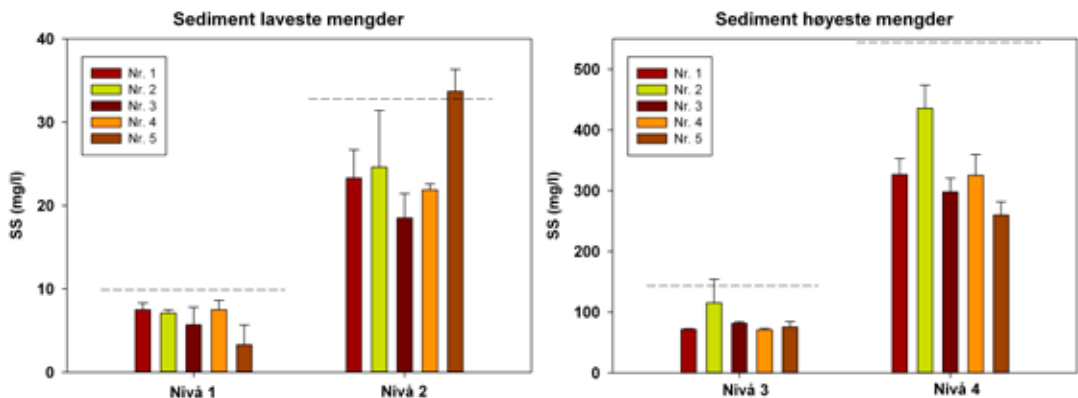
Resultat og diskusjon

Suspendert stoff (SS)

Figur 1 viser måleresultater for SS fra de fem ulike laboratoriene for vannprøvene tilsatt jord, mens figur 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 av SS og det er store sprik mellom laboratorier og mellom enkeltmålinger innen laboratorier. Laboratoriene viser også varierende presisjon avhengig av mengde partikler i vannet. 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



Figur 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 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. Nr. 1-5 viser de fem ulike laboratoriene.

sediment ble det registrert opp til 58% avvik fra sann verdi for ett av laboratoriene.

Sett både jord og sedimenter under ett er det sannsynlig at det er 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 derfor 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 prøveflasken. Prøvene inneholdt en relativ stor andel store partikler som sedimenterer raskt. Prøvene laget av jord inneholdt 18 % sand, mens visuell bedømming av prøvene viste at partiklene i vannprøvene med sediment var aggregert i ganske stor grad. Aggregerte partikler som sedimenterte raskt kan forklare at SS-verdiene i vannprøver laget av sediment var lavere enn i vannprøver laget av jord til tross for kun 2 % sand og lavere innhold silt enn det som ble målt i jordprøven.

Vannprøver innhentet under avrenningsepisoder i jordbruksbekker inneholder også en del større partikler, enten i form av sand eller aggregerte leirpartikler. Det er vist at sedimenter som

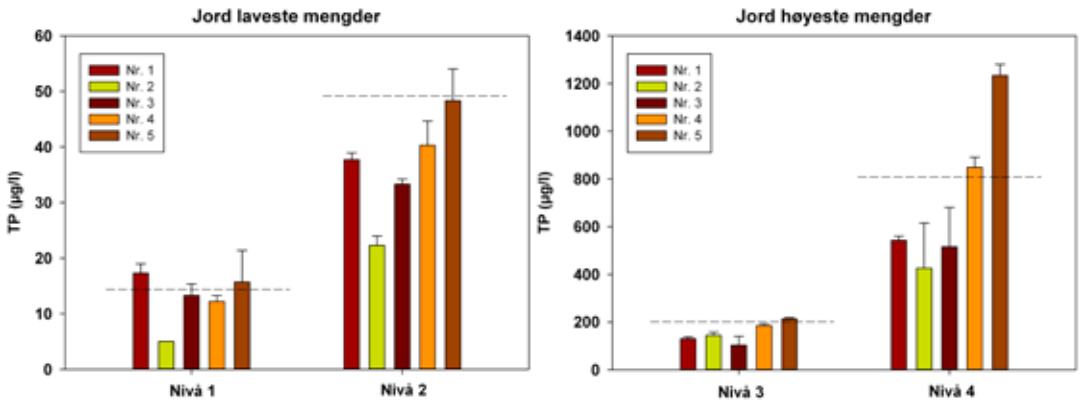
er fanget opp i fangdammer i jordbruksbekker inneholder en betydelig andel sand og aggregert leire (Braskerud et al., 2000). Dette betyr at det er nødvendig med en metodikk for prøveuttak som kan takle vannprøver med partikler som sedimenterer raskt.

Total fosfor (TP)

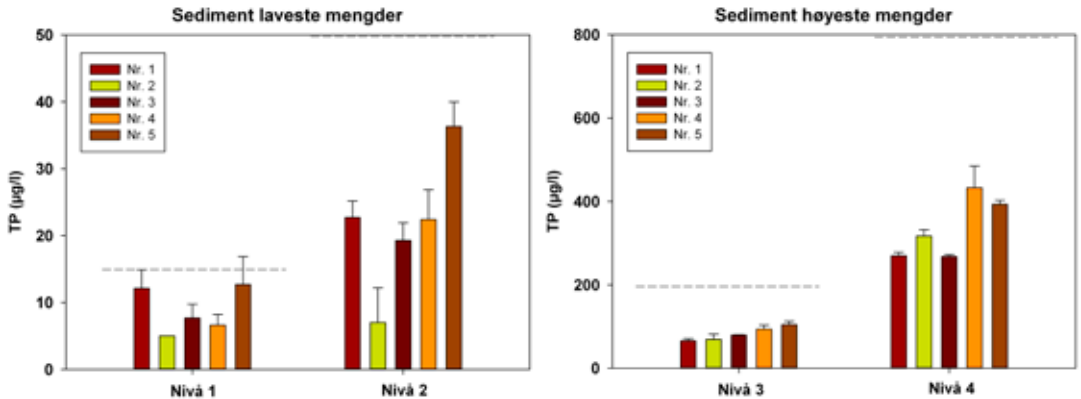
Fosfor er i stor grad bundet til mineralpartiklene i vannet. Et riktig måleresultat forutsetter derfor et representativt partikkeluttak fra prøveflasken. I figurene 3 og 4 er resultatene for TP vist for henholdsvis tilsatt jord og sediment til vannet.

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.

Alle laboratoriene måler for lave verdier i forhold til sann verdi med noen få unntak på vann tilsatt jord. For tilsetninger av sediment har alle laboratorier negative avvik av størrelsesorden 50-70%; men avvik opp mot 90% forekommer. Avvikene er vesentlig større for vannprøvene tilsatt sediment enn for prøvene tilsatt jord, figur 3 og 4. For høyeste tilsatte sedimentmengde varierer gjennomsnittet på målingene fra 268 $\mu\text{g/L}$ til 433 $\mu\text{g/L}$, mens sann verdi er 800 $\mu\text{g/L}$. Dette



Figur 3. 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. Nr.1-5 viser de fem ulike laboratoriene.



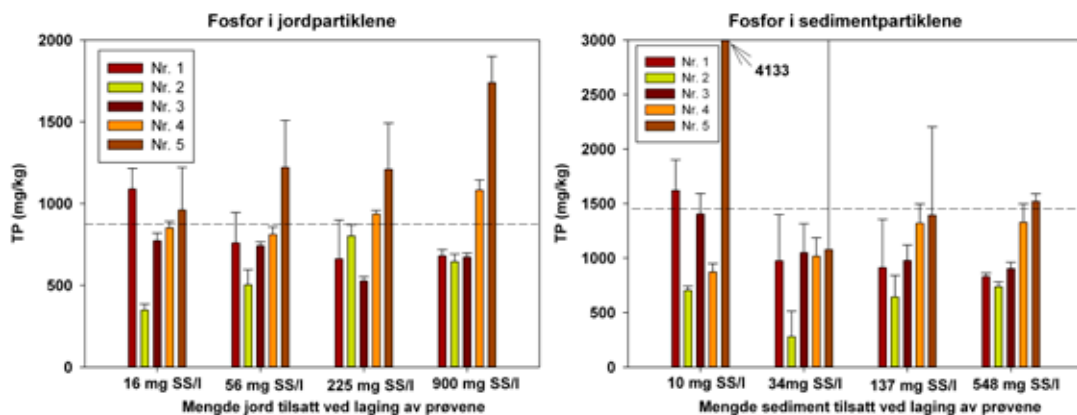
Figur 4. Mengde totalt fosfor (TP) som er målt ved de fire tilsatte sedimentmengdene, gjennomsnitt av tre prøver. Stiplet linje angir sann verdi. Standardavviket av målingene er vist på søylene. For lab 2 er halve verdi av angitt "mindre enn" verdi ved laveste tilsetning brukt i figuren. Nr.1-5 viser de fem ulike laboratoriene.

er i samsvar med målingene av SS som også viste større avvik for sedimenter enn for jord. Som nevnt over kan forklaringen være en større grad av aggregering av partikler i vannprøver med sediment og at det dermed var vanskeligere å ta ut representative prøver fra vann med suspendert sediment enn fra vann med suspenderte jordpartikler.

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 utgangspunktet burde målte verdier for TP/SS være det samme uavhengig av mengde materiale i vannprøven under forutsetning av at partikkelfordelingen i prøven er konstant. Som det framgår av figur 5 er ikke dette alltid tilfelle; avviket fra antatt sann verdi er stort for de fleste laboratoriene både for jord og sediment, og det er også store variasjoner mellom de ulike laboratoriene.



Figur 5. 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. Nr.1-5 viser de fem ulike laboratoriene.

For prøvene som er laget av bunnsediment fra Årungen er avviket fra sann verdi for de fleste målingene større enn for jord. En årsak til dette kan være at en del av fosforet er sterkere bundet til sedimentpartiklene enn til jordpartiklene, slik at ekstraksjonen er for svak for dette materialet. Ut fra den kjemiske karakteristikken av materialet inneholder sedimentet vesentlig mer Fe-ox og Al-ox enn jorda. Dette indikerer at fosforet er sterkere bundet til sedimentpartiklene enn til jordpartiklene. I tillegg kan aggregatene i sedimentet gi en fysisk barriere for ekstraksjonen av TP ved at disse ikke fullt ut dispergeres under opplutningen. Ved bruk av Norsk standard for TP i vann baserer opplutningen seg på bruk av kaliumperoksodisulfat, hvor svovelsyre som dannes under opplutningen løser ut P fra mineralpartiklene. Erfaringer har vist at dersom sedimentkonsentrasjonen blir høy har denne opplutningen for liten kapasitet 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 opplutning for dermed å øke kapasiteten til metoden.

Analysene av TP og SS er utført 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. Avviket fra sann verdi er derfor sannsynligvis en kombinasjon av feil knyttet både til uttak av prøve og den kjemiske opplutningen. Siden TP/SS-forholdet for jordpartiklene avviker lite fra TP målt på jorda eller måles høyere ved et par av laboratorier, kan det tyde på at Norsk Standard for TP er god nok for denne type partikkelmateriale hvis metoden utføres riktig. Det er dermed mest sannsynlig at feilen skyldes et lite representativt uttak av vann fra prøven.

Presisjon ved måling av suspendert stoff (SS) og total fosfor (TP)

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 2 varierer CV(%) betydelig fra laboratorium til laboratorium både for TP, SS og TP/SS-forholdet. CV(%) er til dels høy og viser at det er vanskelig å få god presisjon på målinger av vann med sedimenter og på fosfor som er bundet til sedimentene.

Fosfat-P

Med jord og sediment som P-kilde var det i denne undersøkelsen ingen kjent sann verdi for løst fosfat-P, fordi vi ikke vet hvor mye fosfat som

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

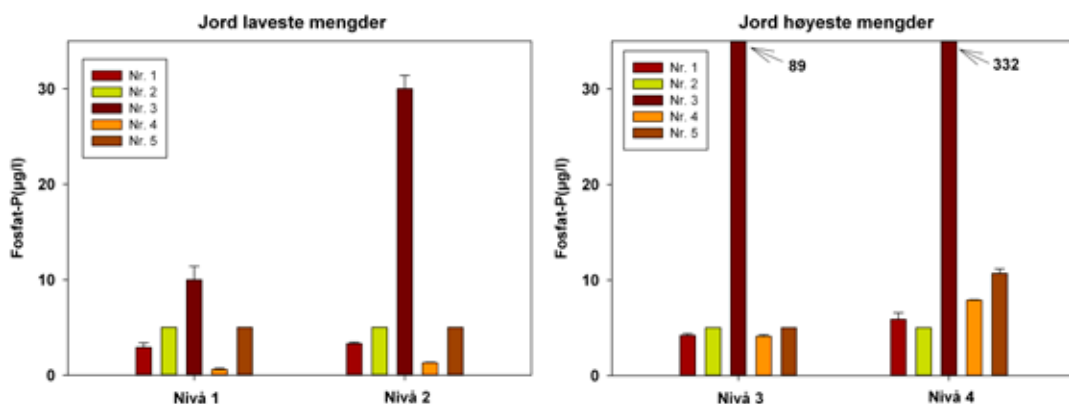
Tabell 2. CV (%) for suspendert stoff (SS), total P (TP) og P-innhold i partiklene (TP/SS) i gjennomsnitt for alle konsentrasjonene i henholdsvis jord og sedimenter. Laveste CV (%) innen hver gruppe er farget med grønt.

faktisk frigjøres fra jord og sediment. Resultatet av analysene viser store forskjeller mellom laboratoriene i målt verdi, figur 6 og 7. Både lab 2 og lab 5 oppgir resultatene som $<10 \mu\text{g P/L}$. Ved laboratorium 3 ble det ved en misforståelse målt fosfat-P på filtrert prøve. Analysen innebærer en syretilsetning som gir frigjøring av partikkelbundet fosfat, og det er dette som er årsaken til de høye analyseresultatene fra dette laboratoriet. Laboratoriene 1 og 4 målte begge en økning i løst fosfat-P med økende tilsetning av jord og sediment. Dette er i tråd med det som kan forventes: Både jord og sedimentet vil sannsynligvis ha 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

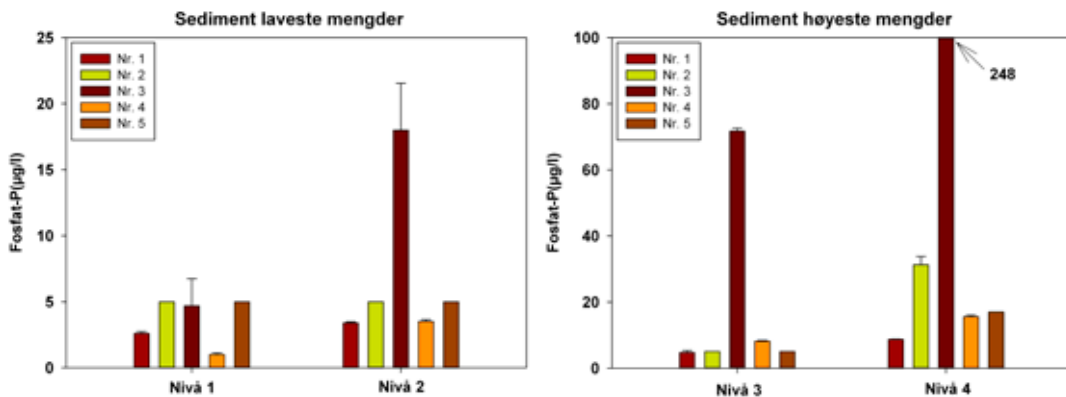
stor, bør laboratoriene ha en analyseteknikk som oppfanger dette. Resultatene for fosfat-P er vist i figurene 6 og 7.

Total nitrogen (TN)

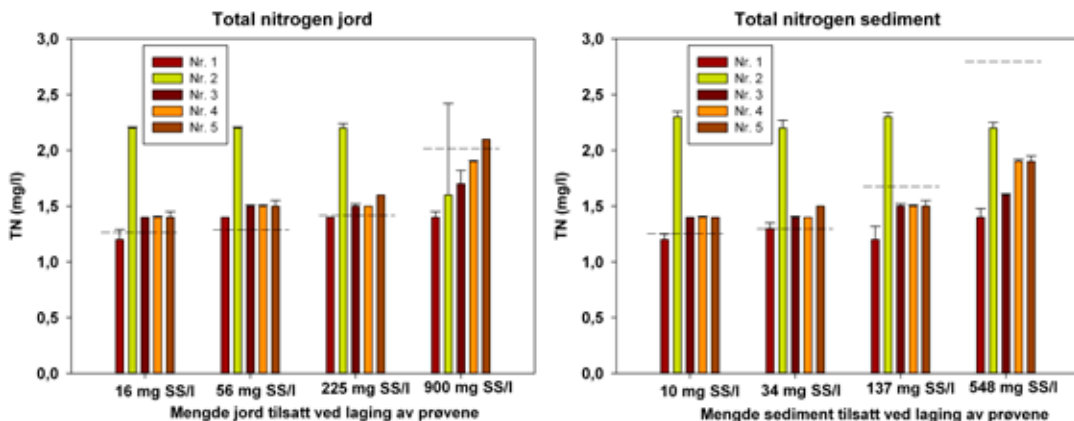
En stor andel av TN i prøvene stammet fra springvannet som ble brukt til prøvelagingen. TN er også oftest i mindre grad knyttet til partiklene enn TP og måleresultatene forventes dermed å være mindre styrt av metoden for uttak av prøver fra flasker. Imidlertid vises det for lave målinger også for TN 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



Figur 6. Mengde fosfat-P som er målt ved de fire tilsatte jordmengdene, gjennomsnitt av tre prøver. Standardavviket av målingene er vist på søylene. For lab 2 og 5 er halve verdi av angitt "mindre enn" verdi brukt i figuren. Nr.1-5 viser de fem ulike laboratoriene.



Figur 7. Mengde fosfat-P som er målt ved de fire tilsatte sedimentmengdene, gjennomsnitt av tre 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. Nr.1-5 viser de fem ulike laboratoriene.



Figur 8. Mengde total nitrogen (TN) som er målt ved de fire tilsatte jord/sedimentmengdene, gjennomsnitt av tre prøver. Stiplet linje angir sann verdi. Standardavviket av målingene er vist på søylene. Nr.1-5 viser de fem ulike laboratoriene.

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.

Som vist i tabell 3 er CV (%) mye lavere for TN enn for SS og TP, jf. tabell 2. For TN er presisjon på målingene for de fleste laboratoriene meget god.

Usikkerhet

Det vil alltid være noe usikkerhet knyttet til gjennomføringen av slike tester, men slik denne testen er utført vurderes usikkerheten i tillagingen av prøver som liten. Både jorda og sedimentet som ble brukt i testen er tørket og siktet. Homogeniteten av dette materialet vurderes som god. Det er et materiale som er representativt for partikler i avrenningsvann fra jorder, bekker og elver i erosjonsutsatte områder med marine avsetninger.

Ved tillagingen av vannprøvene ble det brukt springvann. Dette sikrer et saltinnhold i prøvene

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

Tabell 3. CV(%) for total N i gjennomsnitt for alle konsentrasjonene i henholdsvis jord og sedimenter. Laveste CV(%) innen hver gruppe er farget med grønt.

som er mer realistisk og sammenlignbart med avrenningsvann ute. Med deionisert vann i stedet for springvann ville aggregerte jord/sedimentpartikler bli dispergert i større grad, og dermed i mindre grad gjenspeile naturlige vannprøver fra leiområder. Partikkelmengden i de tillagede vannprøvene spente fra lavt til meget høyt. Denne spennvidden er realistisk for avrenningsprøver fra jordbruksområder med erosjon.

En viss usikkerhet ligger i innveilingen av små mengder jord og sediment med tanke på at det kan bli noe ulikt forhold mellom partikkelfraksjoner fra en prøve til en annen. Dette vil ikke gi seg utslag i måling av SS, men kan påvirke målingen av TP da fosfor er mest knyttet til de små partikkelfraksjonene. Ved de høyeste innveilingsmengdene ansees denne feilkilden som meget liten.

Det er en viss usikkerhet i angivelse av sann verdi for TN i prøvene i og med at analysene av springvannet ikke er på det vannet som ble brukt i tillaging av prøvene. Det antas imidlertid at innholdet av total nitrogen i springvannet er rimelig stabilt og at verdien som er brukt i beregning av sann verdi avviker lite fra riktig verdi.

En kritikk mot slike tester er at det kun er et øyeblikksbilde og at det ikke nødvendigvis viser laboratorienes kvalitet over tid. Prøvene er imidlertid sendt til analyse som ordinære vannprøver og resultatene presentert her er de kunden fikk rapportert fra laboratoriene. Resultatene er gitt kunden med den sikkerhet laboratoriene mener er forsvarlig ut fra den metodikk som anvendes på denne type prøver.

Konklusjon

Denne undersøkelsen har vist at det er store utfordringer knyttet til laboratorieanalyser av næringsstoff i vann med høyt innhold av suspendert stoff. Ingen av de fem laboratoriene i undersøkelsen målte akseptable verdier for suspendert stoff, totalt fosfor eller fosforinnhold i partiklene sammenlignet med antatt sann verdi (dårlig nøyaktighet). Det var også store variasjoner innen enkelte av laboratoriene på analyser av parallelle prøver med samme tilsetning (dårlig presisjon). Videre har undersøkelsen avslørt store mangler i måling av løst fosfor (fosfat-P), både metodisk ved at følsomheten er dårlig og i forhold til nøyaktighet.

Totalt sett i denne testen har det vært vanskeligere å få gode resultater på vann tilsatt sediment enn vann tilsatt jord. Partiklene i sedimentprøvene var i større grad aggregert enn partiklene i jordprøvene, slik at disse har sedimentert raskere etter oppristing og dermed vanskeliggjort representativt prøveuttak fra flasker. Dette er et problem både når analyseringen foregår manuelt, men kanskje i større grad når laboratoriene har automatisert metodene og prøveuttaket skjer fra prøvekaruseller tilkoblet instrumentene. Sedimentet inneholder mer leire enn jorda og fosforet er derfor sannsynligvis sterkere bundet. Sterkere bundet fosfor stiller strengere krav til oppløsningsmetoden som må være så sterk at alt fosfor løses. Det bør stilles spørsmål om metoden i Norsk standard for TP i vann er god nok når det er mye sediment i prøven og når fosforet i tillegg er sterkt bundet. Det anbefales derfor å sette en øvre grense på 400 mg SS/L vann når Norsk standard for TP i vann brukes.

Partikkelholdige vannprøver vil ofte ha en karakterisering som ligner på de tillagde prøvene i denne testen. I overvåkingssammenheng er disse resultatene svært alarmerende. For det første er det sannsynlig at dagens analyser av fosfor i turbide vannprøver viser for lave verdier. For det annet vil valg av laboratorium i stor grad styre resultatene og konklusjonene som trekkes på basis av disse. Videre er det en utfordring at enkelte laboratorier har lav presisjon; dette vil bl.a. medføre at tidsanalyser basert på måleresultatene vil være tvilsomme.

Undersøkelsen viser at det er store metodiske utfordringer for å kunne analysere denne type vannprøver med god nok nøyaktighet og presisjon. Det er behov for vesentlige forbedringer av eksisterende metoder for vann med partikler, spesielt for de metodene som er knyttet til partikkelinnhold og partikkelbundne stoffer.

Referanser

Braskerud, B.C., Lundekvam, H. & Krogstad, T. 2000. The impact of hydraulic load and aggregation on sedimentation of soil particles in constructed wetlands. *J. Environ. Qual.* 29: 2013-2020.

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.

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.

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 glassfiber-filtre. Standard Norge, Oslo.

NS-EN ISO 6878:2004. Vannundersøkelse – Bestemmelse av fosfor – Spektrofotometrisk metode med ammonium-molybdat. Standard Norge, Oslo.

NS 4743:1993. Vannundersøkelse – Bestemmelse av nitrogen etter oksidasjon med peroksoedisulfat. Standard Norge, Oslo.

Skarbøvik, E. & Haande, S. 2012. Overvåking Vansjø/Morsa 2010-2011. Resultater fra overvåkingen i perioden oktober 2010-oktober 2011. *Bioforsk rapport* 7(44): 121 s.

Solheim, A.L., Vagstad, N., Kraft, P., Løvstad, Ø., Skoglund, S., Turtumøygard, S. & Selvik, J.R. 2001. Tiltaksanalyse for Morsa (Vansjø-Hobøl-vassdraget) – Sluttrapport. NIVA Rapp. 4377-2001, 104 s.

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. Fornyet tiltaksanalyse for jordbrukstiltak i Morsa. *Bioforsk-rapport* 99/2010, 67 s.