



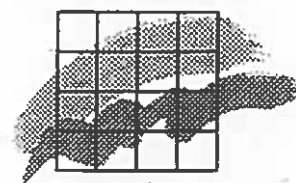
Kvalitetssikring af overvågnings- data

Retningslinier for kvalitetssikring af
ferskvandskemiske data i
Vandmiljøplanens Overvågningsprogram

Teknisk anvisning fra DMU, nr. 7

Lars M. Svendsen
Aage Rebsdorf
Afdeling for Ferskvandsøkologi

Miljøministeriet



Danmarks
Miljøundersøgelser

Kvalitetssikring af overvågnings- data

Retningslinier for kvalitetssikring af
ferskvandskemiske data i
Vandmiljøplanens Overvågningsprogram

Teknisk anvisning fra DMU, nr. 7

Lars M. Svendsen
Aage Rebsdorf
Afdeling for Ferskvandsøkologi

Miljøministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser
April 1994

Datablad

- Titel:** Kvalitetssikring af overvågningsdata
- Undertitel:** Retningslinier for kvalitetssikring af ferskvandskemiske data i Vandmiljøplanens Overvågningsprogram
- Forfattere:** Lars M. Svendsen, Aage Rebsdorf
Afdelingsnavn: Afdeling for Ferskvandsøkologi
- Serietittel og nummer:** Teknisk anvisning fra DMU nr. 7
- Udgiver:** Miljøministeriet,
Danmarks Miljøundersøgelser ©
Udgivelsesår: 1994
- Tegninger:** Kathe Møgelvang
ETB: Hanne T. Stephensen
- Bedes citeret:** Svendsen, L.M. & Rebsdorf, Aa. (1994): Kvalitetssikring af overvågningsdata. Retningslinier for kvalitetssikring af ferskvandskemiske data i Vandmiljøplanens Overvågningsprogram. Danmarks Miljøundersøgelser. 88 s. - Teknisk anvisning fra DMU nr. 7.
- Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse
- ISBN:** 87-7772-128-4
ISSN: 0905-7811
Papirkvalitet: Cyclus
Tryk: Silkeborg Bogtrykkeri
Oplag: 200
Sideantal: 88
Pris: 100,- kr. (inkl. 25% moms, ekskl. forsendelse).
- Købes hos:** Danmarks Miljøundersøgelser
Afdeling for Ferskvandsøkologi
Vejlsovej 25
DK-8600 Silkeborg
Tlf.nr. 89 20 14 00
Fax 89 20 14 14

Indhold

Forord 5

1. **Indledning 7**
2. **Feltarbejde 9**
 - 2.1 Udtagning af punktprøver 9
 - 2.2 Automatisk prøvetagning 10
 - 2.3 Feltnålinger 11
3. **Opbevaring af vand- og sedimentprøver inden måling 15**
4. **Validering af analysedata 17**
 - 4.1 Gennemgang af de enkelte variable 17
 - 4.2 Detektionsgrænser og præcision 29
 - 4.3 Generelle valideringsmetoder 32
5. **Validering af stoftransportberegninger 35**
6. **Kvalitetssikring af dataoverførsel 37**
 - 6.1 DMU's kontrolprocedure af STANDAT-filer 37
 - 6.2 DMU's kontrol af fremsendte data 41
7. **Referencer 43**
8. **Bilag 47**
 - 8.1 pH af stødpudeopløsninger ved forskellige temperaturer og med forskellige ion-styrker 49
 - 8.2 Holdbarhedsforsøg for kvælstof- og fosforfraktioner m.m ved opbevaring ved forskellige temperaturer 51
 - 8.3 Tabel over fri ammoniak i procent af total-ammonium ved forskellige pH-værdier og temperaturer 61
 - 8.4 Den hydrologiske reference 63
 - 8.5 Dataoverførsel på ferskvandsområdet. Kemiske og fysiske data fra vandløb 65
 - 8.6 Oversigt over almindeligste kemiske og fysiske variable 79
 - 8.7 Oversigt over almindeligste stoftransportvariable 81
 - 8.8 Eksempler på udskrifter i forbindelse med DMU's kontrol af fremsendte data 83

Forord

På et fagmøde om vandløbsovervågning hos DMU i november 1992 var et af emnerne validering af kemiske overvågningsdata fra vandløb og kilder. Forskellige fejlmuligheder og tvivlsspørgsmål blev gennemgået og diskuteret vedrørende pålideligheden og kvaliteten af de store datamængder, som ligger til grund for beskrivelsen og tolkningen af tilstanden og udviklingen i vandløb og kilder under Vandmiljøplanens overvågningsprogram. Der blev nedsat en arbejdsgruppe, som skulle forsøge at beskrive nogle fælles retningslinier for, hvordan man bedst muligt sikrer pålidelige data. Gruppens medlemmer blev følgende: Niels Henrik Tornbjerg, Fyns Amt; Peter Jensen, Sønderjyllands Amt; Søren Hald, Storstrøms Amt; Jytte Erfurt, DMU; Aage Rebsdorf, DMU; Lars M. Svendsen, DMU; samt efterfølgende Martin Søndergaard, DMU (sidstnævnte indgik i arbejdsgruppen for også at få inddraget validering af data vedrørende søkemien, som de øvrige i gruppen ikke rutinemæssigt arbejder med).

Bla. som følge af diskussionen på det efterfølgende fagmøde er der sket en forøgelse af indholdet, ikke mindst i form af et bilagsafsnit, som bl.a. indeholder oversigter og tabeller, herunder nogle centrale dele af den tidligere udsendte tekniske anvisning om "Dataoverførsel på ferskvandsområdet", samt resultaterne af forskellige henstandsforsøg til belysning af den optimale opbevaringsmåde for vandprøver inden analysen foretages.

Da prøvetagning og analysemetoder i søer er beskrevet samlet af *Kristensen m.fl. (1990)*, mens de samme emner for vandløb er behandlet i flere forskellige tekniske anvisninger, vil nærværende publikation primært fokusere på og tage udgangspunkt i prøvetagningsproblemer og datavalidering inden for overvågningen af vandløb og kilder. De fleste af de generelle retningslinier vil dog også være relevante for valideringen af overvågningsdata for søer.

Forfatterne opfordrer brugerne til at melde tilbage med forslag til ændringer og tilføjelser, som med fordel vil kunne indarbejdes i den næste udgave af anvisningen.

1. Indledning

Denne tekniske anvisning indeholder såvel generelle som specifikke retningslinier for, hvordan man opnår den nødvendige og tilstrækkelige kvalitet af de kemiske ferskvandsdata, der ligger til grund for nogle af de vurderinger og konsekvensberegninger, som amter og andre offentlige myndigheder benytter, bl.a. til prioritering af miljøindgreb.

Analyselaboratorierne har det specifikke ansvar for kvaliteten af deres analyser, således som det er udmøntet i offentlige krav til kvalitetssikring og kvalitetskontrol. Amterne/Københavns Kommune har det egentlige og overordnede ansvar for, om de data, som de anvender og som i henhold til Vandmiljøplanens Overvågningsprogram overføres til Danmarks Miljøundersøgelser (DMU), overholder de nødvendige krav til pålidelighed og nøjagtighed.

Hovedformålet med anvisningen er at sikre en ensartet og god kvalitet i hele arbejdet fra prøvetagning til rapportering af de kemiske data, som indgår i Vandmiljøhandlingsplanens Overvågningsprogram for ferskvand, således at man får optimalt udbytte heraf. Det drejer sig om følgende variable: Temperatur, surhedsgrad (pH), alkalinitet, konduktivitet, total kvælstof, opløst uorganisk fosfat, total fosfor, silikat og total jern. Det kan bl.a. sikres gennem anbefalinger af fælles retningslinier for, hvordan fejkilder minimeres, fejl afhjælpes, data valideres og behandles. Anvisningen søger at give:

- 1) et overblik over mulige fejkilder, der kan opstå i forbindelse med behandlingen af prøver. Det vil sige: fejl i felten, under opbevaring, ved analyse, ved beregning af analyseresultatet, ved angivelse af enheder, under indtastning af data (herunder faktorfejl) samt fejl i stoftransportberegninger og ved dataoverførsel til DMU
- 2) retningslinier for hvorledes disse fejkilder kan afhjælpes
- 3) en oversigt over den nøjagtighed, hvormed de forskellige kemiske variable kan bestemmes
- 4) en oversigt over tilladelig opbevaringstid og eventuelle konserveringsmetoder for vandprøver, før analyse foretages
- 5) en standardprocedure ved validering og behandling af kemiske data
- 6) checkliste ved test af indholdet af STANDAT-filer med kemidata før overførsel heraf til DMU
- 7) DMU's procedurer ved check af data fra amtskommunernes STANDAT filer

Det er forfatterens håb, at anvisningen vil bidrage til at skabe bedre overblik over de forskellige fejlkilder og til en mere systematisk arbejdsmetode for datavalideringen og dataoverførsel. Samtidig vil et bedre og bredere vurderingsgrundlag betyde, at man i enkelte konkrete tvivlsspørgsmål bedre kan beslutte, om nogle data eller datasæt kan benyttes eller skal kasseres. Anvisningen er disponeret kronologisk i forhold til den normale arbejdsgang. Den starter således med en gennemgang af fejlkilder, der kan opstå under feltarbejdet og slutter med et afsnit om dataoverførsel.

2. Feltarbejde

2.1. Udtagning af punktprøver

Forberedelse af prøvetagning

Ethvert prøvetagningsprogram bør koordineres med det laboratorium, der skal analysere prøverne. Alle forhold af betydning for en entydig og klar tolkning af analyseresultaterne skal noteres, f.eks. om den tid, der kan tillades at gå, inden analysen påbegyndes, om prøven skal opbevares i kølerum eller dybfryses, samt om analysen skal foretages på ufiltreret eller på en filtreret prøve. Såfremt enkelte af prøverne formodes at afvige væsentligt fra det "normale", f.eks. unormalt højt/lavt fosforindhold, er det en god ide at orientere laboratoriet herom.

Det er en gammel sandhed, at et analyseresultat aldrig kan blive bedre end den prøve, som skal analyseres. Det indebærer, at der altid må udvises den største omhu og omtanke for at sikre den bedst mulige og mest repræsentative prøvetagning, det vil bl.a. sige, at man skal være opmærksom på, at prøven ikke indeholder partikler, som ligger på bunden, eller som er koncentreret på vandoverfladen, f.eks. som et skumlag, der ikke er repræsentativt for hele vandmassen. En "dårlig" prøve, som man ikke er i stand til at kassere som fejlagtig fordi man mangler oplysninger, kan således gøre datatolkningen langt mere usikker.

Andre tekniske anvisninger

I de tekniske anvisninger, som Danmarks Miljøundersøgelser har udgivet i de senere år, er der givet enkeltheder om forhold af betydning for en hensigtsmæssig prøvetagning i vandløb (*Kronvang og Rebsdorf, 1989; Kronvang og Bruhn, 1990*) kilder og kildebække (*Rebsdorf og Thyssen, 1987*) og søer (*Peter Kristensen m.fl., 1990*). I det følgende gentages nogle af de vigtigste forholdsregler.

Praktiske forholdsregler

Udtagning af punktprøver i vandløb sker bedst med glas- eller polyethylenflasker, der umiddelbart før indsamlingen skylles i vandløbsvandet. Under prøvetagningen må det sikres, at flasken fyldes helt op, så der ikke er luft i flasken, når låget er skruet på. Flasken holdes under vandoverfladen for at undgå flydende organiske fragmenter i det strømmende vand og væk fra vandløbsbredden, hvor der kan være stillestående vand med andre koncentrationsforhold end i det strømmende tværsnit.

I små bække, herunder kildebække, hvor vanddybden ikke er tilstrækkelig til direkte neddykning af en flaske, kan prøven f.eks. udtages ved hjælp af en overskåret plasticflaske eller et plasticrør f.eks. et Kajakrør, der holdes horisontalt nede i vandløbet på en sådan måde, at man undgår at få bundmateriale med. Rørets nedre ende lukkes derefter forsigtigt med en gummiprop. Metoden bevirker, at man forholdsvis hurtigt får en repræsentativ prøve uden at få mere partikulært materiale med, end der naturligt findes i vandet. I kildebække kan der f.eks. findes udfældede okkerpartikler, der kan transportere hovedparten af kildens totalfosfor-mængde videre ud til vandløb og søer. En anden metode i små vandløb er at lave en lokal indsnævring af vand-

løbet for at øge dybden og udtage prøven umiddelbart opstrøms for indsnævringen. Indsnævringen skal placeres opstrøms for målestationens vandstandsskriver for ikke at påvirke vandstanden ved denne.

Til visse formål, f.eks. til Winkler-titrering af ilt samt til måling af pH skal der tages specielle forholdsregler i felten, se kapitel 2.3.

Mærkning af flasker Feltskema

Af allerstørste vigtighed ved enhver prøvetagning er tydelig og utvetydig mærkning af prøveflaskerne samt udfyldelse af feltskemaer på stedet med de nødvendige oplysninger om stationens nøjagtige placering, såfremt der er tale om en ny station (f.eks. ved hjælp af kortskitse, mærkningsstokke eller bøjler), dato, klokkeslet, vandtemperatur, vandstand, strømhastighed, vejrsmæssige og andre forhold, der kan være af betydning under den senere validering af analyseresultaterne. Prøvetagerens navn eller initialer bør også altid noteres.

Repræsentativitet

Danmarks Miljøundersøgelser har foretaget undersøgelser af, hvor repræsentativ en punktp prøve er for middelkoncentrationen i vandløbstværsnittet. De viser, at der normalt ikke er koncentrationsforskelle. I en undersøgelse foretaget i to vandløb (se tabel 2.1) viste det sig, at variationsbredden for total N og opløst fosfat ikke var større end analysernes normale reproducerbarhed på forskellige steder i tværsnittet, for partikulært fosfor dog måske lidt større. I en anden undersøgelse blev der i forbindelse med en unormalt stor afstrømning fundet et stigende koncentrationsniveau af partikulært fosfor mod bunden. Men selv i denne situation udgjorde den maksimale forskel dog mindre end 11% af middelkoncentrationen i tværsnittet.

Tabel 2.1 Variationskoefficienten CV, middelkoncentrationen \pm standardafvigelsen af total N, opløst PO₄-P og partikulært P i tværsnit af Gjern Å og Gudenå. n = antal prøver jævnt fordelt i vandløbstværsnittet.

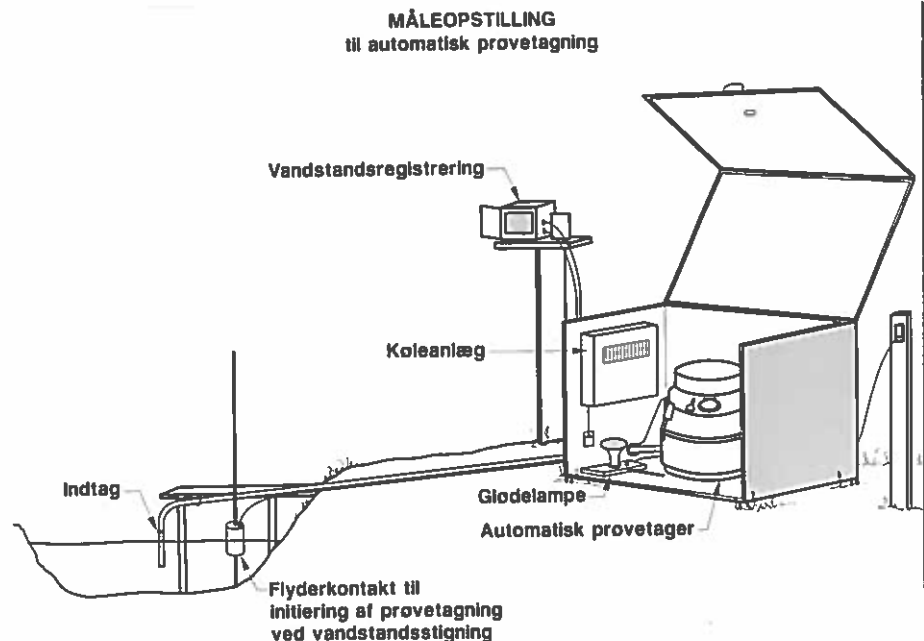
	Gjern Å ved Smingevad			Gudenå ved Tvilumbro
Vandføring (Q) og antal prøver (n)	Q=745 l s ⁻¹ n=8	Q=1620 l s ⁻¹ n=9	Q=3017 l s ⁻¹ n=9	Q=30770 l s ⁻¹ n=5
CV (%)	2.0	1.6	1.0	1.0
total-N, mg l ⁻¹	3,02 \pm 0,06	5,76 \pm 0,09	6,78 \pm 0,07	4,09 \pm 0,04
CV (%)	1.7	0	1.6	4.2
opløst PO ₄ -P, µg l ⁻¹	59 \pm 1	27 \pm 0	61 \pm 1	48 \pm 2
CV (%)	1.4	5.4	7.9	3.6
part. P, µg l ⁻¹	147 \pm 2	92 \pm 5	164 \pm 13	28 \pm 1

2.2 Automatisk prøvetagning

Opstilling

En automatisk prøvetager bør installeres i et isoleret termostats-tyret køleskab. Indtaget, der udgøres af en slange med isat stålrør, placeres hængende ned fra målebros eller andet stativ i en sådan

afstand fra bunden, at opsugning af bundmateriale under prøvetagningen forhindres (figur 2.1). Fordelen ved at anvende denne metode er, at flydende grøde m.v. kan drifte forbi indtaget. I små vandløb med lille vanddybde kan der være nødvendigt at fastspænde indtaget i en holder nedsat i vandløbsbunden. En bundplade under indtaget, til at holde på bundmaterialet, bør benyttes, og afstand fra indtag til bund bør være mindst 10 cm. En alternativ mulighed vil være lokalt at indsnævre vandløbet for at øge vanddybden jvf. kapitel 2.1.



Figur 2.1 Eksempel på opstilling af automatisk prøvetager til udtagning af vandprøver i vandløb (Kronvang & Bruhn, 1990).

Termostatering

Slangen ud til indtaget bør hælde mod vandløbet for at undgå stillestående vand i slangen mellem prøvetagninger (blanding af prøver, frysning). Ved helårsdrift - som f.eks. de intensive målestationer - bør der fremføres strøm til den termostaterede kasse, hvori prøvetageren står, således at temperaturen året rundt holdes på cirka 4°C. Dette vil hindre driftsforstyrrelser, som ellers optræder hyppigt, når temperaturen når under frysepunktet. Indtagsslangen bør isoleres (isoleringsmateriale eller nedgravning) for at undgå dels frysning og dels sollys, der fremmer algevækst i slangen. Ved brug af automatisk prøvetager til udtagning af vandprøver i forbindelse med stormafstrømning kan der i vandløbet installeres en flyderkontakt, der ved en forudbestemt vandstand initierer prøvetagningen (se figur 2.1). Slanges i pumpehus og til indtag bør skiftes regelmæssigt, specielt i sommerperioden, hvor der hurtigt dannes belægninger af alger og bakterier, der kan ændre den kemiske sammensætning. Ved længere tidsrum mellem udskiftning af prøveflasker skal man være opmærksom på de kemiske ændringer, der kan ske, inden prøverne analyseres (se kapitel 3).

2.3 Feltmålinger

Temperatur

Temperaturen er en vigtig variabel i sig selv, men den kan yderli-

gere benyttes som hjælpevariabel bl.a. til beregning af karbonatsystemets komponenter og pH, der som regel er målt på et laboratorium ved en anden temperatur end vandets temperatur ved prøvetagningen. Endvidere anvendes temperaturmålinger til beregning af koncentrationen af fri ammoniak og til beregning af iltmætningsprocenten.

Temperaturen måles med termometre (termistor- eller kviksølv-termometre) med skalainddelinger for hver 0,1°C. Termometeret skal hurtigt indstille sig på temperaturen. Med jævne mellemrum skal termometeret checkes over for et kalibreret termometer og en eventuel korrektion skal markeres tydeligt på termometeret. Der bør tilstræbes en målenøjagtighed på mindst ± 0,2°C, dog afhængig af formålet.

pH

Især ved søundersøgelser men også i vandløb, kan der være tilfælde, hvor pH ændrer sig meget hurtigt som følge af kraftig fotosynteseaktivitet eller respiration, og her vil det være en fordel at måle pH i felten. I mange situationer er det imidlertid diskutabelt, om feltmålinger giver bedre og sikrere resultater end laboratoriemålinger. Det gælder generelt, at elektrodens respons er meget langsom ved lave temperaturer. For pH-måling gælder endvidere, at felt-pH-metre som regel er mindre nøjagtige end laboratorie-pH-metre. En anden komplikation ved feltmåling af pH er, at man kun kan få den rigtige pH-værdi, hvis man justerer pH-meteret med stødpudeopløsninger, der har samme temperatur som det vand, der skal undersøges. Den temperaturknop, der i reglen findes på pH-meteret, korrigerer nemlig kun for selve elektrodens temperaturfølsomhed ifølge Nernsts ligning, men ikke for den mere betydningsfulde temperaturafhængighed som vandets og stødpudeopløsningernes pH-værdier har. I de fleste situationer vil man derfor få mere pålidelige pH-værdier ved hurtig transport til laboratoriet, hvor prøverne måles samme dag efter hurtig temperering til 20 eller 25°C. De mest anvendte stødpudeopløsningers pH-værdier ved forskellige temperaturer er vist i bilag 8.1.

Såfremt pH er målt i laboratoriet f.eks. ved 25°C, og man gerne vil vide, hvad pH var i felten f.eks. ved 5°C, kan man for vand af karbonattypen, dvs. normalt dansk ferskvand med pH over ca. 6,5, benytte følgende ligning (Davison, 1990):

$$\text{pH}_t = \text{pH}_a + 0,009 (a-t)$$

hvor t er den temperatur, der var i felten og a den temperatur, som pH blev målt ved i laboratoriet. pH ved 5°C er således 0,18 højere end den målte ved 25°C.

For vand med pH-værdier under 6,5, hvor det ikke alene er karbonatsystemet, der bestemmer pH's temperaturafhængighed, antages temperaturafhængigheden at være af mindre betydning. Davison m. fl. (1989) har fundet, at faktoren i aluminiumholdigt ferskvand var 0,005 (mod 0,009 ved pH-værdier over 6,5, se ovenfor) ved pH 4,7 - 4,8, svarende til aluminiumionernes dissociationsgrad ved forskellige temperaturer. Såfremt pH hoved-

sageligt bestemmes af indholdet af organiske syrer (humus), antages temperaturen dog ikke at have betydning for pH (*Davison m. fl. 1989*).

Opløst ilt

Iltelektroder anvendes i udstrakt grad til måling af opløst ilt i vandløb og søer, men lige som for pH-elektroder gælder det, at de fleste fabrikaters iltelektroder reagerer langsomt ved lave temperaturer. Ud fra koncentration af opløst ilt, den atmosfæriske iltens opløselighed i vand og den aktuelle vandtemperatur kan man bestemme iltmætningsprocenten ved den pågældende temperatur og omvendt kan man med kendskab til iltmætningsprocenten og vandtemperaturen bestemme koncentrationen af opløst ilt (*Dansk Standard, DS 2206, 1990*).

Det gælder stadig, at en omhyggeligt udført Winkleranalyse giver mere nøjagtige målinger end elektrodemåling, især ved lave koncentrationer og temperaturer. Til den mest nøjagtige kalibrering af iltelektroder anbefales det således at anvende vand, hvor iltkoncentrationen bestemmes ved Winkleranalyse (*Dansk Standard, DS 2205*).

Efter fiksering af den opløste ilt i felten kan man enten tilsætte syre straks eller vente, til prøverne kommer hjem. Fordelen ved at syre prøven med det samme er, at der ikke vil kunne opstå store positive fejl ved yderligere fiksering på grund af eventuelt indsugede luftbobler under og efter transporten. Den eneste ulempe ved syring i felten er det rent praktiske med en ekstra arbejdsproces under feltforhold.

3. Opbevaring af vand- og sedimentprøver inden måling.

I de fleste tilfælde kan man ved hurtig nedkøling og transport til analyselaboratoriet undgå at konservere prøverne, forudsat at prøverne kan analyseres så hurtigt, at der ikke sker væsentlige ændringer i deres kemiske sammensætning inden analysen foretages.

Det er imidlertid vanskeligt at give entydige regler for, hvordan man bedst sikrer sig, at et analyseresultat virkelig repræsenterer den koncentration af et givet stof, som vandprøven havde på prøvetagningstidspunktet, fordi der under transporten til laboratoriet og inden analysen bliver foretaget kan ske ændringer i dens sammensætning, især på grund af mikrobiologiske processer. I specielle tilfælde kan rent kemiske processer dog også spille en rolle, f.eks. for pH, jern og alkalinitet ved udfældning af calciumkarbonat og jernhydroxider samt afgivelse eller optagelse af opløselige gasser som kuldioxid og ilt.

Holdbarhedsforsøg

I bilag 8.2 er der vist resultater dels af nogle holdbarhedsforsøg for kvælstof- og fosforfraktioner i forskellige vandløbstyper, dels et holdbarhedsforsøg for nogle sedimentvariable (tørvægt, adsorberet P og jern-P). På grundlag heraf og ud fra forskellige litteraturreferencer anbefales de i tabel 3.1 angivne retningslinier fulgt. Generelt gælder det naturligvis, at analyserne bør foretages hurtigst muligt, også for de analyser, der kan tåle lang tids henstand, bl.a. fordi det er god laboratoriepraksis.

Såfremt man kommer ud for tilfælde, hvor man ikke kan overholde de angivne retningslinier, må man i hver enkelt tilfælde vurdere, om de pågældende prøver skal analyseres eller ej, eller hvis prøverne allerede er analyseret - om man skal kassere alle eller dele af resultaterne. Ud fra kendskab til den lokalitet, hvorfra prøven er taget, må man evt. fravælge visse ustabile variable, typisk pH, ammonium, opløst uorganisk fosfat og BOD, i modsætning til f.eks. nitrat, total N og total P der er mere robuste i forhold til retningslinierne i tabellen. Ved analyse af prøver, der er taget i felten med automatisk prøvetager i løbet af f.eks. en uge, kan man ikke i alle tilfælde overholde tabellens krav om henstandstid, men ved at have køling på prøvetagerne nedsættes risikoen for større ændringer i mængden af f.eks. nitrat, total N og total P. Der er af DMU og flere amter foretaget kontrolanalyser af fosfor- og kvælstoffraktioner for at undersøge, hvad længere henstandstider betyder for vandprøver fra forskellige typer af vandløb (se bilag 8.2).

Henstand skal altid ske mørkt og køligt, og afkølet til 0-4°C ved længere tids henstand. Dybfrysning og efterfølgende optøning kan anvendes for analyse af total N og nitrat og muligvis for total P (se dog bilag 8.2.2 vedr. havvandsprøver), men må frarådes ved analyse af andre variable.

Table 3.1 Prøvetagning, opbevaringsforhold og maksimale henstandstider i timer (h) eller døgn (d) for et udvalg af variable. Angivelserne er baseret på en eller flere referencer (Dansk Standard DS203, ISO/DIS 5667/3 og Standard Methods (1989)).

Variabel	Flasketype	Opbevaringsforhold	Maks. henstand før analyse
pH	P, G	0 - 4°	2-6h ⁽¹⁾
Alkalinitet	P, G	0 - 4°	24h ⁽²⁾
Konduktivitet	P, G	0 - 4°	snarest muligt
Opløst ilt, Winkler	G	fiksering i felt ⁽¹⁾ (se kap. 2.3)	3d
Farvetal	P, G	0 - 4°	snarest muligt
Ammonium - N	P, G	0 - 4°	højest 24h ⁽³⁾
Nitrit + nitrat - N	P, G	0 - 4°	3d ⁽³⁾
Total nitrogen	P, G	0 - 4°	3d ⁽³⁾
Opl. uorg. fosfat - P	P, BG	0 - 4°	24h ⁽³⁾
Total fosfor	P, BG	0 - 4°	24h ⁽³⁾
Silikat - Si	P	0 - 4°	snarest muligt ⁽³⁾
Total jern	P, BG	syrekonservering	
BOD ufortyndet	P, G	0 - 4°	1 - 2d
COD/TOC	P, G	0 - 4°	1d
COD/TOC	P, G	0 - 4°, syrekonserveret	7d
Susp. stofs tørstof	P, G	0 - 4°	24h
Susp. stofs glødetab	P, G	0 - 4°	24h
Klorofyl a	P, G	0 - 4°	24h

P = Polyetylen eller tilsvarende plastic typer

G = glas

BG = borsilikatglas

⁽¹⁾ DS 287 foreskriver 2 h, mens andre tillader længere opbevaringstider, alt afhængig af en vurdering af den aktuelle prøves stabilitet med hensyn til pH. Se kap. 2.3: Feltnålinger.

⁽²⁾ dog højst 2 h, hvis der er risiko for udfældning eller der er stor biologiske aktivitet (se DS 253)

⁽³⁾ se bilag 8.2

4. Validering af analysedata

Den nøjagtighed og præcision, som kan opnås ved en kemisk analyse af et stof er afhængig af rutine og dygtighed hos personen, der udfører analysen, af laboratoriebetingelserne, koncentrationen af stoffet, eventuelle interferenser eller kontaminationer, samt af detektionsgrænsen for og stabiliteten af det stof, der skal analyseres. Alle disse påvirkninger forstærkes, jo lavere koncentrationen af den pågældende variabel er.

I det følgende gennemgås de enkelte variable i Overvågningsprogrammet med angivelse af nogle typiske fejl og nogle metoder, der kan anvendes til at afsløre eller minimere dem (4.1). Detektionsgrænser og praktisk opnåelige præcisioner vil blive gennemgået (4.2) og endelig vil nogle generelle valideringsmetoder blive beskrevet (4.3).

4.1 Gennemgang af de enkelte variable

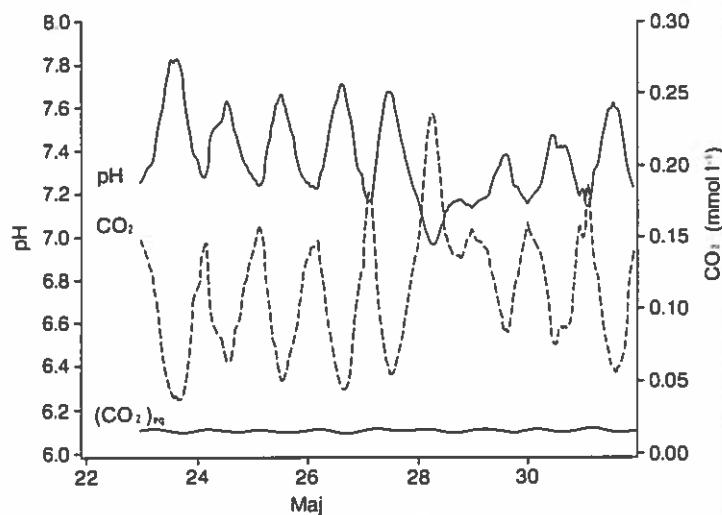
pH:

Biologisk aktivitet og pH-variationer

Bortset fra nogle sure vandløb og søer med pH-værdier ned til omkring 4, vil pH oftest ligge mellem 6 og 9, således at værdier uden for dette interval bør checkes for eventuelle indtastnings- eller målefejl. I eutrofe søer med højt indhold af planteplankton og stor primærproduktion kan pH dog nå op på 10-11 under ekstreme forhold. Døgnvariationer i koncentrationen af fri kuldioxid som følge af fotosyntese- og respirationsaktivitet medfører døgnvariationer i pH, hvilket man bør være opmærksom på ved planlægning af på hvilket tidspunkt prøver fra en bestemt station skal tages. Såfremt den biologiske aktivitet i vandet er ekstremt stor, som det kan være tilfældet om sommeren i prøver fra eutrofe søer og fra vandløb med kraftig grøde- eller algevækst (figur 4.1), er det nødvendigt at måle i felten, hvis laboratoriet ikke kan nå at måle pH inden for højst 6 timer (se kap. 2.3.).

Måling af pH i ionfattigt, surt vand

I ionfattigt vand er det særlig vanskeligt at opnå korrekte pH-målinger. Problemerne er grundigt gennemgået, og løsningsforslag beskrevet af Davison (1990), herunder daglig check af elektroden og kvalitetskontrol. I bilag 8.1 er der opført nogle egnede ionfattige stødpudeopløsninger. Et nyttigt check på, om elektroden er velfungerende, er at undersøge, om den er i stand til at måle pH korrekt i destilleret eller demineraliseret vand, mættet med atmosfærisk luft. Denne opløsning skal som følge af atmosfærens kuldioxidindhold have en pH på 5,5-5,6. Da nylygt aftappet destilleret og demineraliseret vand kan indeholde et stort overskud af fri kuldioxid og deraf følgende lavere pH, skal dette overskud fjernes, f.eks. ved gennembobling med atmosfærisk luft fra en tom sprøjteflaske. Det anbefales at foretage målingerne fra ionfattige vandtyper i laboratoriet for at sikre de bedste målebetingelser.



Figur 4.1 Eksempel på døgnavariationen i pH, fri CO_2 og den atmosfæriske ligevægtskoncentration af kuldioxid (CO_2)_{eq} i en periode med stærk grødevækst i Gryde Å gennem 9 dage i maj måned (Rebsdorf, Thyssen & Erlandsen, 1991).

Alkalinitet og stærk aciditet:

Samplot af pH og alkalinitet (og aciditet)

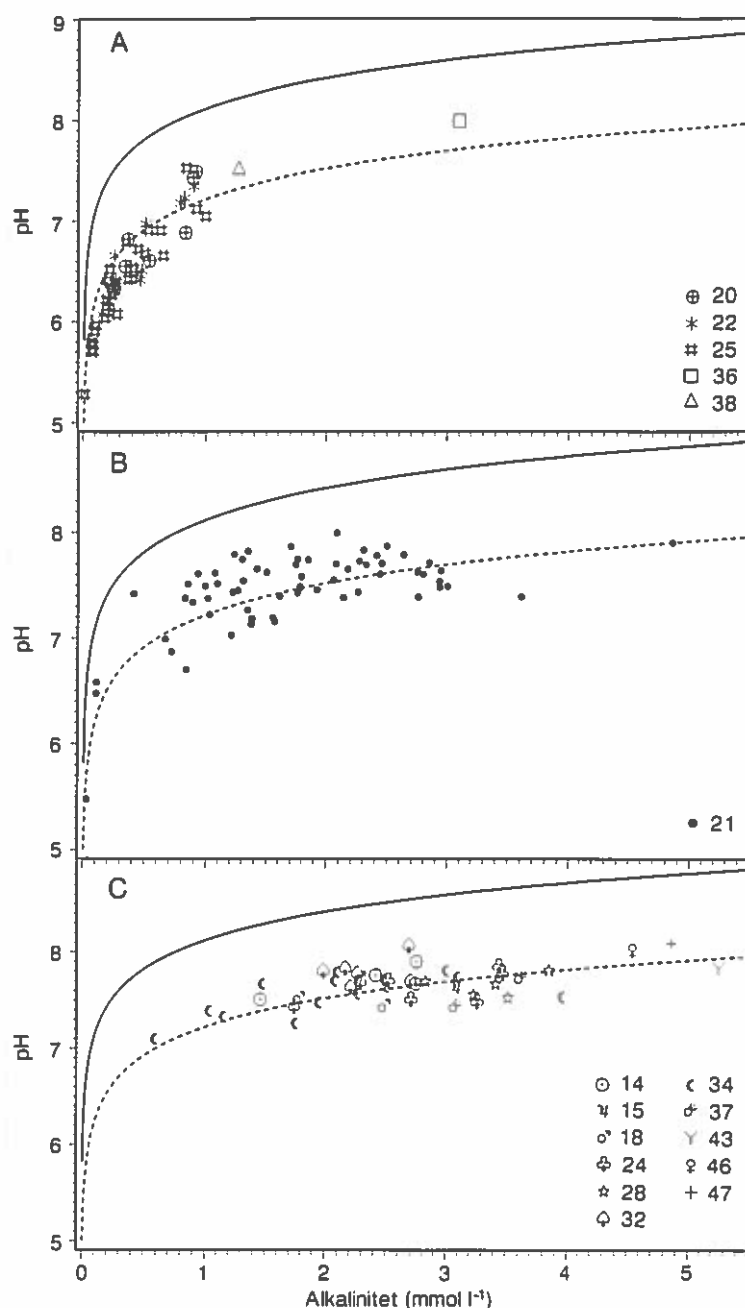
Da de ferske vandes pH i reglen er styret af kuldioxidssystemet for pH-værdier over ca. 6,5, er der en sammenhæng mellem den gennemsnitlige pH og alkalinitet i de fleste vandløb og søer. På figur 4.2 vises sammenhængen for 158 danske vandløb, dels vestjyske (figur 4.2A), dels vandløb i Gudenåsystemet (figur 4.2B) og endelig østjyske og fynske vandløb (figur 4.2C). I Gudenåsystemet er der i de fleste tilfælde højere pH-værdier ved samme alkalinitet end i de øvrige vandløb. Det skyldes, at en stor del af stationerne ligger nedstrøms søer, hvor pH i sommerperioden bliver forhøjet på grund af den fotosyntesebetingede fjernelse af kuldioxid. Samplot af pH og alkalinitet vil ved sammenligning med den viste sammenhæng kunne anvendes til at afsløre grove fejl enten i alkaliniteten eller pH-værdien.

Lav alkalinitet og stærk aciditet

Alkaliniteten defineres i Overvågningsprogrammet som totalalkaliniteten ved titrering med stærk syre til pH 4-5 efter Dansk Standard (DS 253). Såfremt alkaliniteten er mindre end $0,1 \text{ mmol l}^{-1}$, bør man imidlertid benytte sig af en Gran titrering som f.eks. beskrevet i Rebsdorf m.fl. (1988). Denne metode kan i øvrigt også anvendes til bestemmelse af stærk aciditet (= negativ alkalinitet) i sure vandprøver med pH ned til omkring 4. (Stærk aciditet må ikke forveksles med totalaciditet, som også indbefatter svage syrer som CO_2). Sammenhængen mellem pH og alkalinitet i 14 jyske søer er vist i figur 4.3, som vil kunne anvendes i datavalideringen for søer med lave alkaliniteter og sur til neutral reaktion.

Stærk aciditet = negativ alkalinitet

Gran alkalinitet kan være både positiv og negativ. I tilfælde af surt vand med "negativ alkalinitet" målt ved Gran titrering er det vigtigt ved resultatangivelsen og indtastningen at huske, at der skal tilføjes et minus før alkalinitetstallet, f.eks. pH = 4,40 og alkaliniteten TA = $-0,035 \text{ mmol l}^{-1}$.



Figur 4.2 Gennemsnitsværdier af pH og alkalinitet fra 158 danske vandløb grupperet efter nedbørsområder (Hedeselskabet, 1978). Værdierne i (a) stammer fra Vestjylland, (b) repræsenterer Gudenåsystemet og (c) repræsenterer 11 nedbørsområder i Østjylland og på Fyn. Den fuldt optrukne kurve viser pH/alkalinitetsforholdet for vand i ligevægt med atmosfærisk CO_2 ($p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$ atm). Den stiplede kurve viser forholdet for vand i ligevægt med et CO_2 -partialtryk på $10^{-2.6}$ atm eller 7,9 gange højere end det atmosfæriske partialtryk svarende til den gennemsnitlige pH-alkalinitetsrelation for alle 158 vandløb (Rebsdorf, Thyssen & Erlandsen, 1991).

Ved pH-værdier højere end 5,5 vil der næsten altid være positiv alkalinitet, og ved pH-værdier under 5 vil en Gran titrering i reglen give negativ værdi (figur 4.4). Såfremt disse betingelser ikke er opfyldt, er der grund til mistanke om forkert fortegn.

Enheds- og faktorfejl

Enheden for alkalinitet er mmol l^{-1} (DS 253) hvilket er identisk med den tidligere mest benyttede mækv l^{-1} eller meq l^{-1} (tabel 4.1).

Tabel 4.1: Omregningsfaktorer for nogle almindeligt anvendte enheder.

Alkalinitet:	mmol	mg CaCO ₃	mg HCO ₃ ⁻
1 mmol svarer til	1	50	61
1 mg CaCO ₃ svarer til	0,0200	1	1,220
1 HCO ₃ ⁻ (se tekst kap. 4.1)	0,0164	0,820	1

Konduktivitet:	mS m ⁻¹	µS cm ⁻¹
1 mS m ⁻¹ svarer til	1	10
1 µS cm ⁻¹ svarer til	0,1	1

Nitrat	mg NO ₃ ⁻	mg N	µmol N
1 mg NO ₃ ⁻ svarer til	1	0,226	16,13
1 mg N svarer til	4,427	1	71,39
1 µmol N svarer til	0,062	0,014	1

Nitrit	mg NO ₂ ⁻	mg N	µmol N
1 mg NO ₂ ⁻ svarer til	1	0,3045	21,74
1 mg N svarer til	3,285	1	71,39
1 µmol N svarer til	0,046	0,014	1

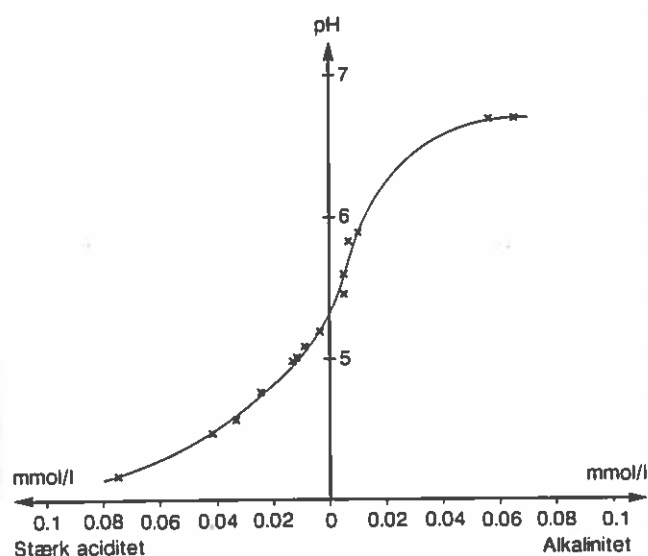
Ammonium	mg NH ₄ ⁺	mg NH ₃	mg N	µmol N
1 mg NH ₄ ⁺ svarer til	1	0,944	0,776	55,44
1 mg NH ₃ svarer til	1,059	1	0,822	58,72
1 mg N svarer til	1,288	1,216	1	71,39
1 µmol N svarer til	0,018	0,017	0,014	1

Fosfor	mg PO ₄	mg P	µmol P
1 mg PO ₄ svarer til	1	0,3263	10,53
1 mg P svarer til	3,065	1	32,29
1 µmol P svarer til	0,095	0,031	1

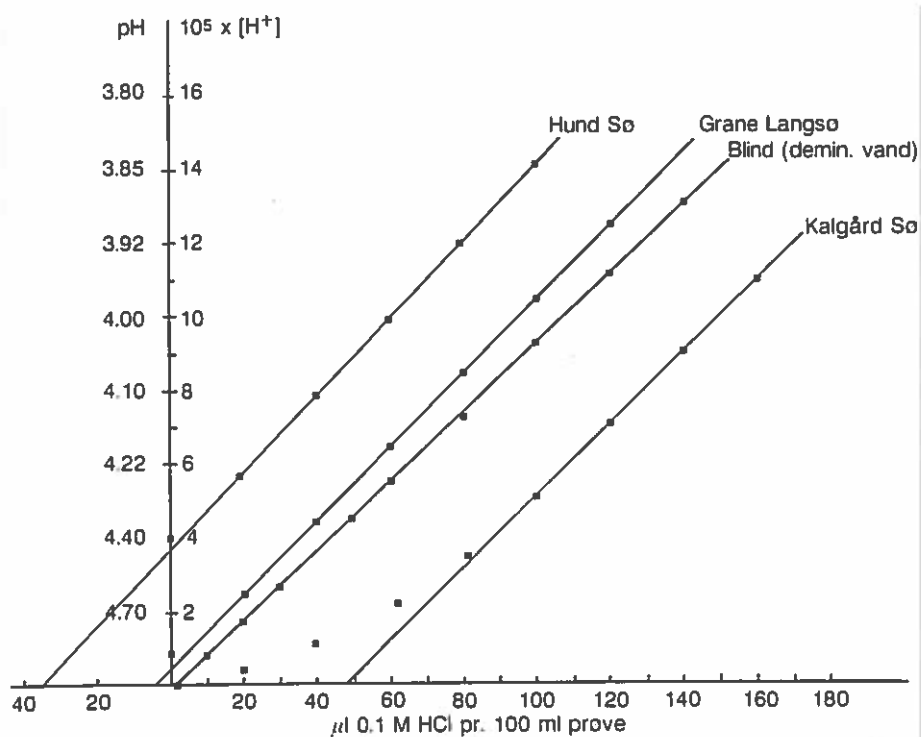
Silicium	mg SiO ₂	mg Si	µmol Si
1 mg SiO ₂ svarer til	1	0,4674	16,64
1 mg Si svarer til	2,139	1	35,61
1 µmol Si svarer til	0,060	0,028	1

Erfaringer har vist, at der undertiden forekommer faktorfejl på 2 eller ½. Fejlen kan skyldes, at der ved beregning af alkalinitet har været usikkerhed om, hvorvidt der er titreret 50 eller 100 ml prøve. Ved lave alkaliniteter anvendes undertiden enheden µmol l⁻¹, og nogle laboratorier omregner alkaliniteten til mg l⁻¹ HCO₃⁻ ved multiplikation med molekylvægten 61 for HCO₃⁻, hvilket er teoretisk urigtigt, idet totalalkaliniteten foruden HCO₃⁻

også omfatter CO_3 og OH^- og eventuelle andre basisk reagerende stoffer (se DS 253).



Figur 4.3 Gennemsnitlig pH og stærk aciditet henholdsvis alkalinitet i 14 jyske søer, baseret på 20-24 målinger fra hver sø fordelt over 3 år (1977 - 79) (Rebsdorf, 1983).



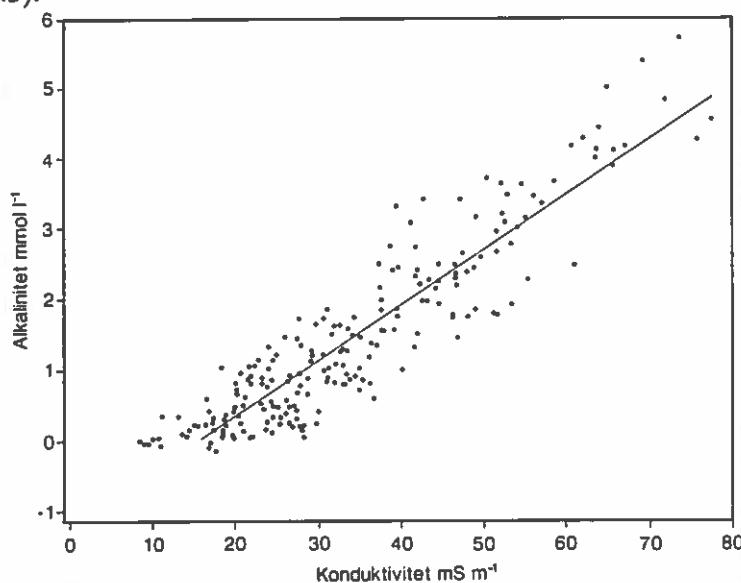
Figur 4.4 Gran plot titrering af prøver fra tre søer og en blindprøve. Hund Sø er sur ($\text{pH} = 4,40$) og har en negativ alkalinitet (= stærk aciditet) på $35 \mu\text{mol l}^{-1}$. Grane Langsø er svagt sur ($\text{pH} = 5,1$) med en negativ alkalinitet på $4 \mu\text{mol l}^{-1}$. Kalgård Sø er svagt alkalisk ($\text{pH} = \text{ca. } 6,7$) med en alkalinitet på $48 \mu\text{mol l}^{-1}$ ($= 0,048 \text{ mmol l}^{-1}$) (Rebsdorf m.fl., 1988). Resultaterne bør følgelig angives således:

	Alkalinitet
Hund Sø	$-0,035 \text{ mmol l}^{-1}$
Grane Langsø	$-0,004 \text{ mmol l}^{-1}$
Kalgård Sø	$0,048 \text{ mmol l}^{-1}$

Samplot af konduktivitet og alkalinitet

Konduktivitet:

Konduktiviteten er et konservativt mål for det samlede ionindhold, hvorfor der normalt ikke er de store tidsmæssige variationer ved den enkelte station. Konduktiviteten kan i nogle tilfælde bruges som et identitetsmærke på en bestemt lokalitet, det gælder især vandløb, hvor grundvandstilførselen er stor og punktudledningen er af mindre betydning. Såfremt en enkelt prøve i en tidsserie udviser en stor forskel fra de øvrige, kan der være begrundet mistanke om, at der er sket en ombytning eller forkert mærkning af prøven. Man kan f.eks. ved at plote konduktiviteten sammen med alkaliniteten eventuelt konstatere grove fejl i den ene eller anden af variableerne, idet der som regel er en relativt god sammenhæng ved konduktiviteter over ca. 1 mmol l⁻¹ (figur 4.5).



Figur 4.5 Sammenhæng mellem alkalinitet og konduktivitet for danske vandløb (DMU, upubl.).

Enhedsfejl

Enheden for konduktivitet er mS m⁻¹ i følge *Dansk Standard, DS 288 (1974)* og den skal måles ved 25°C. Tidligere anvendtes $\mu\text{S cm}^{-1}$. Det er derfor vigtigt at kontrollere enheden og om nødvendigt konvertere til mS m⁻¹ (tabel 4.1).

Da konduktiviteten i ferskvand stiger ret kraftigt med temperaturen (ca. 1,9% pr. °C), er det vigtigt at angive måletemperaturen, såfremt konduktiviteten er målt ved andre temperaturer end standardtemperaturen.

Kvælstoffraktionerne:

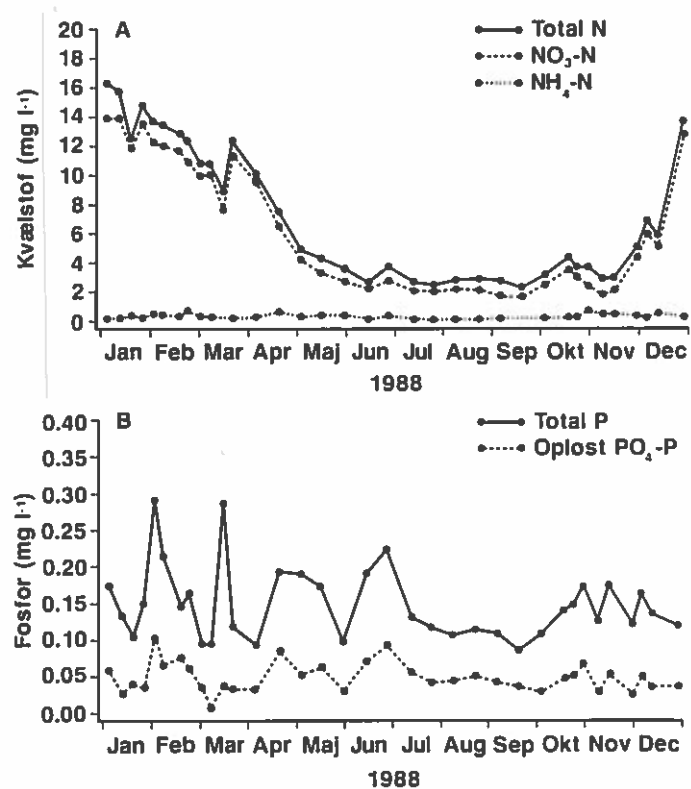
Enheden er mg l⁻¹ N

Det er vigtigt, at kvælstoffraktionerne altid angives i samme enhed: mg l⁻¹ N. Undertiden (især på analyser fra laboratorier, der analyserer drikkevand) angives nitrat som mg l⁻¹ NO₃. Omregningsfaktorerne er vist i tabel 4.1. Undertiden kan man observere, at summen af uorganiske N-fraktioner er større end total-N. Såfremt der praktisk taget ikke er noget organisk N i forhold til f.eks. en høj nitratkoncentration, så bør der imidlertid i knap 50% af analyserne rent statistisk tilsyneladende være mere uorganisk

end total-N, og såfremt de negative værdier ikke væsentligt overskrider den sædvanlige usikkerhed på målingerne (2-5 % for total N), er der derfor ikke grund til at skride ind. Hvis på den anden side summen af de uorganiske fraktioner konsekvent er højere end total-N, så må laboratoriet naturligvis kontaktes for at få undersøgt, hvor fejlen ligger. Mange laboratorier foretager i egen interesse denne kontrol. Her skal foreslås to metoder:

Total N større end summen af de uorganiske fraktioner

- (1) Såfremt summen af de uorganiske fraktioner minus $\sqrt{s_1^2 + s_2^2}$ er mindre end total N + s, hvor s_1 og s_2 er laboratoriets standardafvigelser på henholdsvis ammonium-N og nitrit-N + nitrat-N, og hvor s er standardafvigelsen på total N, er der ikke grund til at reagere, men hvis summen er større, bør man undersøge sagen nærmere og evt. kontakte laboratoriet, især hvis forskellen er stor, eller forholdet er et hyppigt tilbagevendende fænomen.
- (2) Lav en graf over sammenhængen mellem summen af fraktionerne og total N og vurder visuelt, om der er grund til at reagere (se figur 4.6A).



Figur 4.6 C-tid plot af koncentrationerne af total N og de uorganiske N-fraktioner (A) samt af total P og opløst fosfat-P (B) i Gelbæk (Kronvang og Bruhm, 1990).

Fejl i total N-analysen ved højt organisk indhold

Ved analyse af søvand og søafløb med højt indhold af organisk stof og samtidig højt indhold af organisk kvælstof har Danmarks Miljøundersøgelser konstateret, at total N-analysen i nogle tilfælde har givet for lave resultater. I ekstreme tilfælde op til 30-40% for lave. Det drejede sig om prøver, hvor COD var op til ca. 80 mg l⁻¹ svarende til ca. 30 mg l⁻¹ TOC, og organisk kvælstof op til ca. 7 mg l⁻¹ på grund af stor algebiomasse. Problemet kan løses enten ved at anvende en 4-5 gange højere persulfat-koncentration

og en tilsvarende højere NaOH-koncentration end angivet i foreskrifterne, eller ved at anvende et tilsvarende mindre rumfang vandprøve og benytte de sædvanlige reagenser. For at undgå at have to hold reagenser med risiko for forveksling af reagenserne anbefales det sidstnævnte alternativ. Det anbefales at genanalysere prøver med mindre prøvemængde såfremt koncentrationen af organisk kvælstof (Total N minus uorganisk N) overstiger 3-4 mg l⁻¹ N.

Ammoniak og ammonium:

Fri NH₃'s afhængighed af pH og temperatur

Ved bestemmelse af ammonium efter *Dansk Standard, DS 224 (1975)* bestemmes summen af fri ammoniak (NH₃) og ammonium (NH₄⁺) angivet i enheden mg l⁻¹ N. Ønsker man at kende indholdet af den fri ammoniak ved en bestemt temperatur, skal man kende både temperaturvariationen for pH og ammoniumdisociationen i ferskvand.

I vandløb hvor karbonatsystemet er fremherskende, dvs. hvor pH ligger over ca. 6,5, stiger pH med faldende vandtemperatur efter følgende ligning (se også kap. 2.3):

$$pH_t = pH_a + 0,009 (a-t)$$

hvor t er den ønskede temperatur (°C) og a er den temperatur, som pH er målt ved (*Davison, 1990*). Hvis pH er målt ved 25°, og man vil vide, hvad pH ville have været, hvis vandet f.eks. var 5° bliver pH₅ = pH₂₅ + 0,18.

Derefter kan den fri ammoniak bestemmes enten ud fra en tabel (bilag 8.3) over, hvor stor en andel den fri ammoniak udgør af total ammonium ([NH_x] = [NH₃] + [NH₄⁺]) eller ud fra følgende formler (*Emerson m.fl., 1975; Rebsdorf, 1978*):

$$pK = 0,09018 + 2729,92/(273,2 + t)$$

$$[NH_3] = [NH_x]/(1 + 10^{pK-pH})$$

hvor t er temperaturen (°C) og pH angives ved temperatur t. pK er den negative logaritme til ammoniumionens syrestyrkekonstant, dvs. $\frac{[H^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = K = 10^{-pK}$.

Fri NH₃ og fiskevand

Eftersom måleenheden normalt er mg l⁻¹ N, og grænseværdien for ammoniak i fiskevand angives i mg NH₃, skal man yderligere multiplicere med 1,216 for at få resultatet i mg l⁻¹ NH₃ (tabel 4.1).

Fosforfraktionerne:

Total P større end uorganisk P

Ligesom for kvælstoffraktionerne gælder, at total P generelt ikke må være mindre end summen af de uorganiske fraktioner, hvoraf kun den opløste uorganiske fosfat-P er inkluderet i Overvågningsprogrammet. Man kan checke den uorganiske P-fraktion og total P efter samme retningslinier som anbefalet under "kvælstoffraktionerne" punkt 1 og 2 (figur 4.6B).

Enheden er mg l^{-1} P. Undertiden (især på analyser fra laboratorieafdelinger, der analyserer drikkevand) angives fosfat som PO_4 . I tabel 4.1 er omregningsfaktorerne angivet. Endelig bør man sikre sig, at analysen af opløst uorganisk fosfat er foretaget på en filteret prøve.

Silikat:

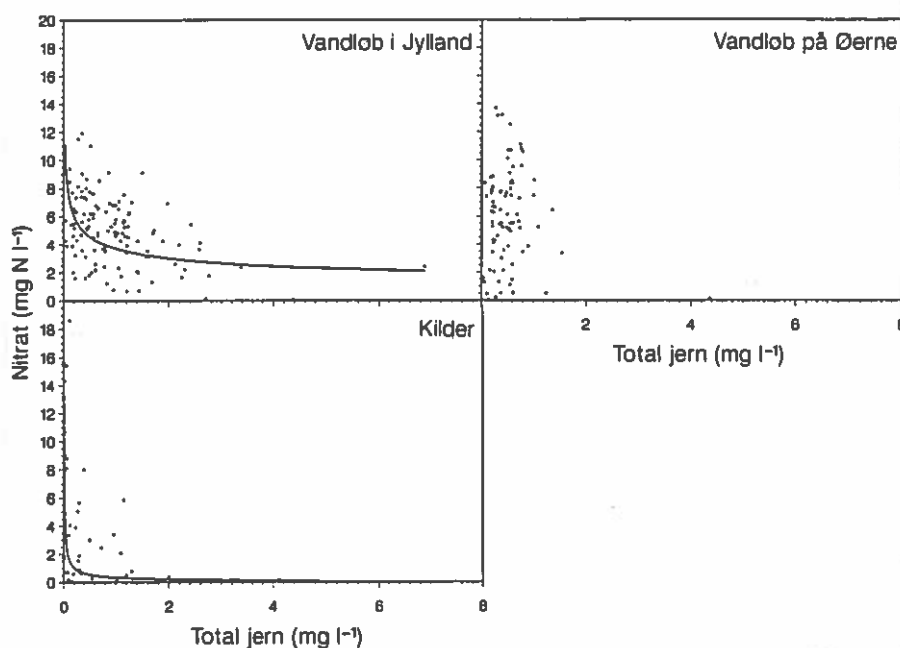
Enheden er mg l^{-1} Si, ikke SiO_2 . Omregningsfaktorerne er angivet i tabel 4.1.

Total jern:

To metoder

I koncentrationsområdet fra 0 - $1,5 \text{ mg l}^{-1}$ kan anvendes *Dansk Standard (DS 219)*, men ved højere koncentrationer op til ca. 12 mg l^{-1} anbefales bipyridylmetoden (*Rebsdorf m. fl., 1988*). Især i jyske vandløb ses der ofte en slags omvendt proportionalitet mellem total jern og nitrat samt mellem total jern og opløst fosfat (se figur 4.7 og 4.8).

Enheden er mg l^{-1} Fe.

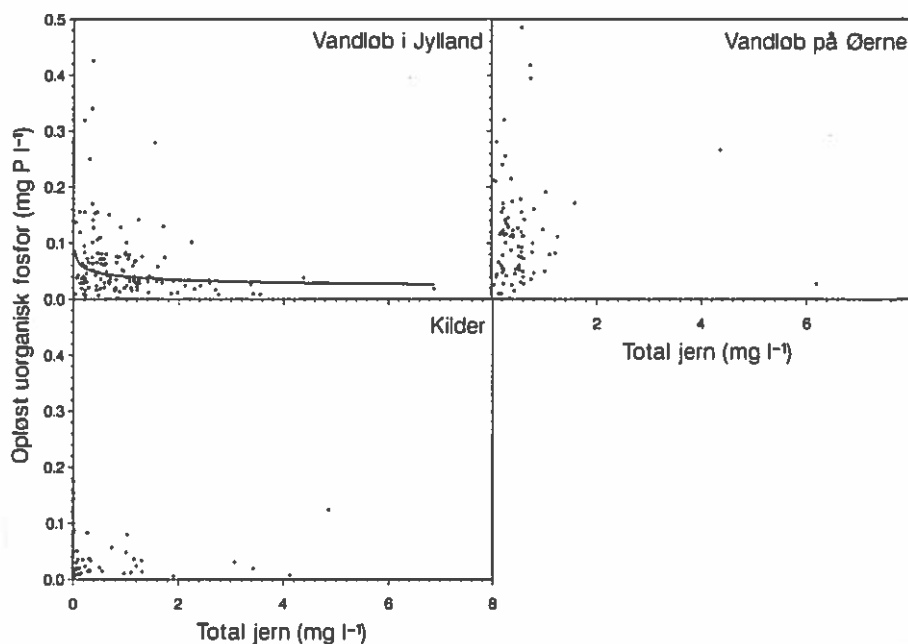


Figur 4.7 Samplot af koncentrationen af nitrat-N og total jern for jyske vandløb, vandløb på Øerne og alle kilder. I jyske vandløb og kilder er der fundet statistisk signifikante regressionsammenhænge ($p < 0.0001$) (*Kronvang m.fl., 1992*).

Biokemisk iltforbrug (BOD) ufortyndet:

Nyt metodeforslag til europærisk standard

Til måling af let omsætteligt organisk stof i vandløb har Århus Amt og Fyns Amt i en række år målt iltforbruget over 5 døgn i ufortyndede prøver uden tilsætning af podemateriale og nitrifikationshæmmer til beskrivelse af forureningstilstanden. Metoden er nu foreslået som europærisk standard (CEN/TC 230/WG1/TC2, 1992) og er blevet afprøvet ved en interlaboriesammenligning (*Vandkvalitetsinstituttet, 1992b*) med godt resultat.



Figur 4.8 Samplot af koncentrationen af opløst uorganisk fosfor og total jern for jyske vandløb, vandløb på Øerne og alle kilder. I jyske vandløb er der fundet en statistisk signifikante regressionssammenhænge ($p < 0.01$) (Kronvang m.fl., 1992).

Undersøgelsen viste bl.a., at BOD_5 og BOD_{2+5} ikke afviger signifikant fra hinanden (BOD_{2+5} betyder, at prøverne opbevares først 2 døgn ved højst 4°C og derpå 5 døgn ved 20°C), mens BOD_7 gav højere resultater.

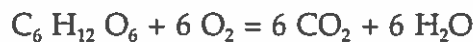
Metodens begrænsning ligger i, at iltforbruget højst må være 6 mg l^{-1} . Det betyder, at forureningstilstanden ved stationer, der erfaringsmæssigt har et stort iltforbrug, f. eks. på grund af spildevandsbelastning, ikke kan følges med denne metode, men må undersøges med den metode, der normalt anvendes på spildevand.

Enheden er $\text{mg l}^{-1} \text{ O}_2$.

Organisk stof (TOC og COD):

TOC og COD

Måling af organisk stof omfattende både det let omsættelige og de mere refraktære organiske stoffer som humusstoffer kan foretages ved kemisk oxidation og efterfølgende måling enten af den CO_2 , der dannes ved oxidationen af det organisk bundne kulstof (TOC), eller ved måling af den ved oxidationen forbrugte ilt (COD). Ved bestemmelse af total og opløst organisk stof anbefales det at anvende TOC, fordi man her kan undgå anvendelse af kviksølv og stærke syrer, som kræves ved anvendelse af COD-metoden. Ved bestemmelse af partikulært organisk stof kan man dog fortsat med fordel anvende COD, fordi man kan koncentrere det organiske stof på et glasfiberfilter, som derefter kan behandles med COD-kemikalierne uden brug af kviksølv. I de fleste tilfælde under aerobe forhold (Rebsdorf m.fl., 1988) kan man omregne TOC til COD ved multiplikation med $32/12 = 2,67$ svarende til den teoretiske glukosefaktor:



$$32 \text{ mg } O_2 \sim 12 \text{ mg } C$$

Enhederne er altså $\text{mg l}^{-1} O_2$ ved COD og $\text{mg l}^{-1} C$ ved TOC.

Suspenderet stof (SS eller TS, tørstof), suspenderet stofs gløderest (SS-GR) og glødetab (SS-GT):

Undgå forveksling af to metoder

Måles efter *Dansk Standard (DS 207)* og må ikke forveksles med måling af "Tørstof og gløderest" (*Dansk Standard, DS 204*), som bestemmes efter inddampning og tørring af en kendt prøvemængde af enten vand, slam eller sediment.

Enhederne er mg l^{-1} SS, SS-GT eller SS-GT. Suspenderet stofs gløderest og glødetab angives desuden ofte som % af SS.

4.2. Detektionsgrænser og præcision

Præcision

Præcisionen er et begreb, som beskriver størrelsen af den tilfældige fejl eller spredningen, i modsætning til nøjagtigheden ("accuracy") er et udtryk for den systematiske fejl ("bias"). Jo mindre spredningen er, desto bedre er præcisionen, der i reglen udtrykkes ved standardafvigelsen. *Vandkvalitetsinstituttet (1984); Jansen m.fl. (1985) og Naturvårdsverket (1987)* har beskrevet de forskellige definitioner og der henvises til disse referencer for nærmere uddybning. Her skal kun nævnes to formler til beregning af standardafvigelsen, den første (1) er den almindeligst kendte. Den anden (2) er mindre kendt, men den er nyttig i de ofte forekommede tilfælde, hvor man har en serie dobbeltanalyser inden for nogenlunde samme koncentrationsområde:

Standardafvigelse

$$(1) \quad s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

hvor x_i er måleværdien for den i -te analyse, \bar{x} er gennemsnittet af alle målingerne af prøven, og N er antallet af enkeltanalyser af den samme prøve.

Standardafvigelser på dobbeltanalyser

$$(2) \quad s = \sqrt{\frac{\sum (\Delta x_i)^2}{2M}}$$

hvor Δx_i er differensen mellem de to måleværdier af den i -te prøve, og M er antallet af dobbeltprøver, dvs. $2M=N$ er antallet af enkeltmålinger (*Doerffel, 1965*).

Detektionsgrænsen (DL) defineres som "den mindste koncentration af et stof, der kan angives med en specificeret grad af sikkerhed (normalt 95%) ved en bestemt analysemetode" (*Jansen m.fl., 1985*). For de metoder, hvor der kan fratrækkes en blindværdi, beregnes analysedetektingsgrænsen, DL, i praksis som:

$$DL = \text{baggrundsniveauet } (\bar{x}) + 3 * s$$

hvor \bar{x} er middelværdien og s er standardafvigelsen for gentagne blindprøvebestemmelser (Naturvårdsverket, 1987). Jansen m.fl. (1985) giver en mere teoretisk statistisk indføring af begreberne.

Der er i litteraturen angivet flere forskellige typer og definitioner af detektionsgrænser (Long & Winefordner, 1983; APHA, 1989). Således opererer APHA (1992) med fem forskellige typer: Instrumentdetektionsgrænsen (IDL), nedre detektionsgrænse (LLD), metodedetektionsgrænsen (MDL), "Limit of quantitation" (LOQ) og "Practical quantitation limit" (PQL).

Forskellige typer af detektionsgrænser

Metodedetektionsgrænsen (MDL) angives at være $3,14 \times s$, hvor s er standardafvigelsen beregnet ud fra 7 målinger af stoffet ved lave koncentrationer f.eks. blindprøver. Desuden er især LOQ (Limit of quantitation) og PQL (practical quantitation limit) af interesse. LOQ defineres som den koncentration af stoffet, som giver et signal, der er så meget større end blindværdien, at det kan påvises indenfor specificerede grænser af gode laboratorier ved rutineanalyser. Den er typisk $10 \times s$ over blindværdisignalet. PQL er foreslået som det laveste niveau, der kan måles imellem forskellige laboratorier indenfor specificerede grænser under rutineoperationer.

Det omtrentlige forhold mellem de tre grænser angives at være:

$$\text{MDL: LOQ: PQL} = 1: 2,5: 5$$

Det vil for eksempel sige, at hvis detektionsgrænsen for en metode (MDL) er $0,01 \text{ mg l}^{-1}$, bliver LOQ $0,025 \text{ mg l}^{-1}$ og PQL $0,05 \text{ mg l}^{-1}$.

Detektionsgrænser og præcisioner fra danske interkalibreringer

I tabel 4.2 er angivet de detektionsgrænser og præcisioner, som normalt er fundet ved interkalibreringer af ferskvandsanalyser (Vandkvalitetsinstituttet, 1992a). For lave koncentrationer (nær detektionsgrænsen) er de absolutte værdier for standardafvigelse af interesse, mens variationskoefficienten er mere relevant for højere koncentrationer (se tabelteksten til tabel 4.2). Endvidere er angivet "Normalt måleområde", som blot er at betragte som vejledende, og som kun kan bruges til at afsløre fejl i enheder eller kommafejl. Kolonnen "Antal betydende cifre" angiver det antal cifre, som DMU ønsker anvendt ved dataoverførsel under Overvågningsprogrammet.

I tabel 4.3 er anført nogle omtrentlige angivelser af usikkerheden og normalt måleinterval for sedimentanalyser under Overvågningsprogrammet for søer.

$$<a = \frac{1}{2} \cdot a$$

Såfremt et analyseresultat er angivet som $< a \text{ mg l}^{-1}$, anbefales det at indtaste $\frac{1}{2} \cdot a \text{ mg l}^{-1}$ som et rimeligt bud på den mest sandsynlige koncentration, men det kan altid diskuteres, hvad der er det mest rimelige bud.

Tabel 4.2 Vejledende talværdier for de detektionsgrænser (DL), standardafvigelse (s) og variationskoefficienter (CV %), som man normalt kan forvente ved analyse af ferskvand i henhold til interkalibreringer de senere år (*Vandkvalitetsinstituttet, 1992a*). Ved lave koncentrationer gælder s_r og s_L (standardafvigelsen hhv. inden for og mellem laboratorier), for højere koncentrationer gælder CV_r og CV_L (Variationskoefficienten i % hhv. inden for og mellem laboratorier), idet $CV = 100 \times \frac{s}{\bar{x}}$ hvor \bar{x} er gennemsnitskoncentrationen. CV anvendes i de tilfælde, hvor $\bar{x} \cdot \frac{CV}{100}$ er større end de i tabellen anførte s-værdier. Endvidere er angivet det normale antale betydende cifre samt anbefalede metoder.

Variabel	Normalt måleområde ⁽¹⁾	Detektionsgrænser (DL)	s_r	s_L	CV _r %	CV _L %	Antal betydende cifre ⁽²⁾	Anbefalet metode (DS=Dansk Standard)
pH	4 - 11	-	0,04	0,11	-	-	2-3	DS 287
Alkalinitet, mmol l ⁻¹	0,1 - 6	0,05	0,03	0,08	1	2	3	DS 253
Alkalinitet, mmol l ⁻¹	-0,1 - 0,2	0,005	0,003	0,01	3	10	3	Rebsdorf m.fl. (1988)
Konduktivitet, m S m ⁻¹	5 - 100	1,0	0,4	1,0	1	5	2-3	DS 288
Opløst ilt, titr. mg l ⁻¹	0 - 30	0,1	0,05	0,2	1-2	4-8	2-3	DS 2205
Opløst ilt, elektr. mg l ⁻¹	0 - 30	0,1	0,05	0,3	1-3	3-21 ⁽³⁾	2-3	DS 2206
Farvetal, mg l ⁻¹ Pt	5 - 500	5	2		5-10	20-50 ⁽⁴⁾	2	DS 289, 2 udg.
Ammonium, mg l ⁻¹ N	0 - 2	0,01	0,004	0,01	1-2	5	3	DS 224
Nitrit + nitrat, mg l ⁻¹ N	0 - 25	0,02	0,005	0,03	2-3	5-6	3	DS 222
Total nitrogen, mg l ⁻¹ N	0 - 25	0,06	0,03	0,06	3-5	5-10	3	DS 221
Opl. uorg. fosfat, mg l ⁻¹ P	0 - 2	0,005	0,002	0,004	1-2	2-3	3	DS 291
Total fosfor, mg l ⁻¹ P	0 - 2	0,01	0,005	0,01	2-3	3-6	3	DS 292
Silikat, mg l ⁻¹ Si	0 - 10	0,05	0,02		1-2		2	Rebsdorf m.fl. (1988)
Total jern, mg l ⁻¹ Fe	0 - 10	0,05	0,02		2		3	Rebsdorf m.fl. (1988) el. DS 219
BOD ufortyndet, mg l ⁻¹ ⁽⁵⁾	0 - 6	0,5	0,1-0,2	0,3-0,5	3-10	10-20	3	CEN (1992)
COD, mg l ⁻¹ O ₂	10 - 70	5	2	4	2-5	5-10	2	Rebsdorf m.fl. (1988)
TOC, mg l ⁻¹ C	3 - 25	0,5	0,1		1-2		3	Div. TOC-app.
Suspenderet stof, mg l ⁻¹	2 - 80	2	1	2	10-20	20	3	DS 207
Susp. stofs glødetab, mg l ⁻¹ ⁽⁷⁾	2 - 40	2	1	2			3	DS 207

De angivne metoder kan være modificeret, især med hensyn til automatiserede metoder. Disse metoder bør kunne dokumenteres at give mindst lige så pålidelige resultater som de oprindelige manuelle metodebeskrivelser.

⁽¹⁾ Denne kolonne beskriver vejledende grænser. Såfremt de overskrides væsentligt, er der højest sandsynligt tale om fejl, herunder f.eks. faktorfejl eller enhedsfejl.

⁽²⁾ Ved lave koncentrationer kan antal betydende cifre nedskæres, så der er overensstemmelse med det antal decimaler, som standardafvigelsen er angivet med. Af hensyn til databehandlingen ønsker DMU i nogle tilfælde et større antal betydende cifre og decimaler, end metoden berettiger til, og som DS angiver.

⁽³⁾ Den høje CV_L skyldes formentlig, at lave iltkoncentrationer er svære at måle med elektrode

⁽⁴⁾ Den høje CV_L skyldes formentlig, at den benyttede metodik (DS 289, 1. udg.) ikke var entydig. Den nye 2. udgave er endnu ikke interkalibreret, men vil formentlig give bedre resultater.

⁽⁵⁾ Tallene stammer fra et nyt forslag til europæisk standard vedr. BOD i ufortyndede prøver (CEN, 1992; *Vandkvalitetsinstituttet, 1992b*).

⁽⁶⁾ Ved bestemmelse af partikulært COD på glasfiberfiltre kan detektionsgrænsen og standardafvigelsen blive mindre afhængigt af den mængde prøve, der filtreres.

⁽⁷⁾ Suspenderet stofs glødetab kan også angives som % af suspenderet stof.

Tabel 4.3 Sædvanlig præcision for sedimentanalyser (Rebsdorf m.fl., 1988) med angivelse af variationskoefficienter inden for DMU (CV, i %), minimum-maximum værdier (mg pr. g tørstof) og anbefalet antal af decimaler ved sedimentanalyser. Hvor intet andet er angivet, er der tale om total-koncentrationer.

Parameter	CV, , %	Normalt måleområde (min-max)	Antal betydende cifre ⁽¹⁾
Tørstof (%)	1 - 3	2 - 90	2-3
Glødetab (%)	5 - 12	0 - 90	2-3
Jern	4 - 6	0 - 200	2-3
Calcium	5 - 10	0 - 300	2-3
Kvælstof	5 - 10	0 - 35	3
Fosfor	5 - 10	0 - 15	3
Ads-P	10 - 15	0 - 2	2-3
Fe-P	5 - 10	0 - 10	2-3
Ca-P	8 - 12	0 - 5	2-3
Org/res-P	10 - 15	0 - 5	2

⁽¹⁾ Ved lave værdier kan antal betydende cifre nedskæres, så der bliver overensstemmelse med, hvad variationskoefficienterne berettiger til.

4.3. Generelle valideringsmetoder

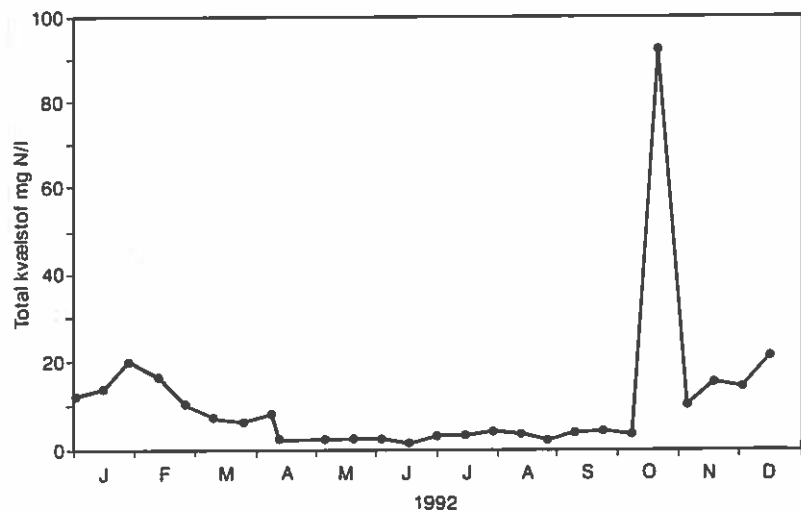
Følgende samplot kan anvendes til afsløring af mistænkelige værdier:

C - C plot, se tabel 4.4, figur 4.2, 4.3, 4.5, 4.7 og 4.8

C - tid plot, se figur 4.1, 4.6 og 4.9

C - Q plot, se figur 4.10 og 4.11

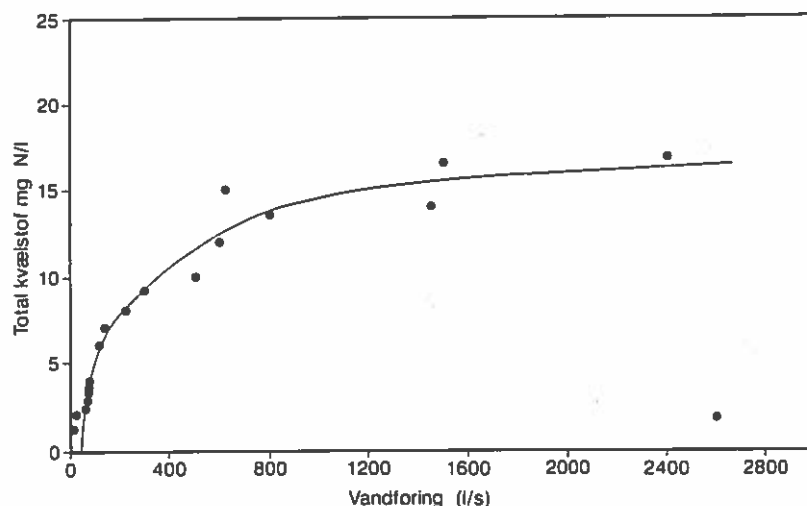
Årsmiddeltidsserier, se figur 4.12



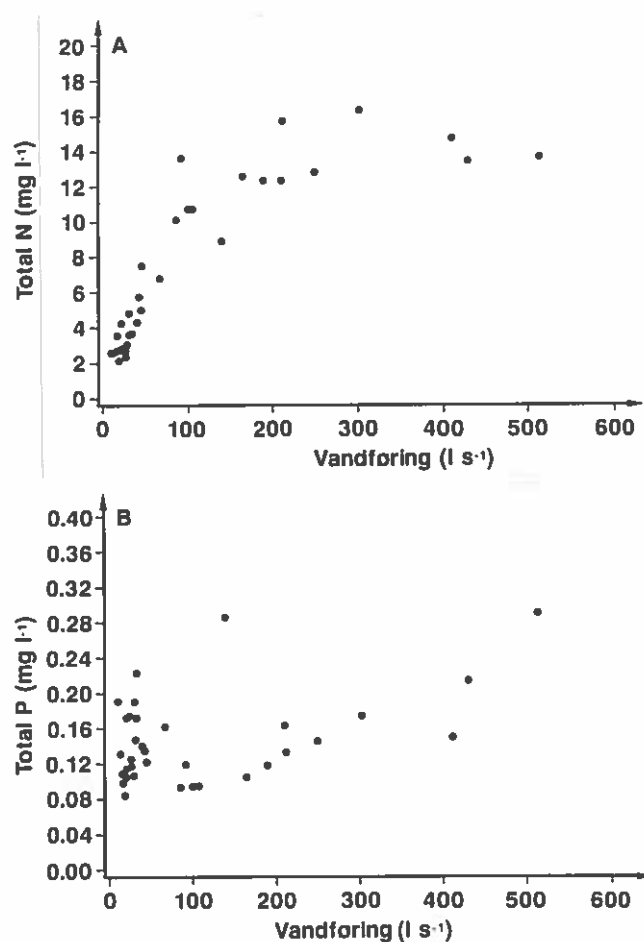
Figur 4.9 C/tid-graf. Bemærk ekstremværdien på 92 mg/l (Hald, 1993).

For total P vil det ofte være en fordel at lave C-Q plot opdelt for stormflow og baseflow for at undersøge om høje værdier af total P optræder under stormflow, hvor der ofte er en stor partikulær transport af P.

Der kan næppe opstilles helt klare regler for, hvornår en mistænkelig værdi skal forkastes eller ej. Generelt anvendes næsten alle data, som ikke umiddelbart kan tilskrives en skrivefejl enten



Figur 4.10 C/Q-graf. Bemærk den lave værdi på ca. 2 mg/l ved høj vandføring (Hald, 1993).



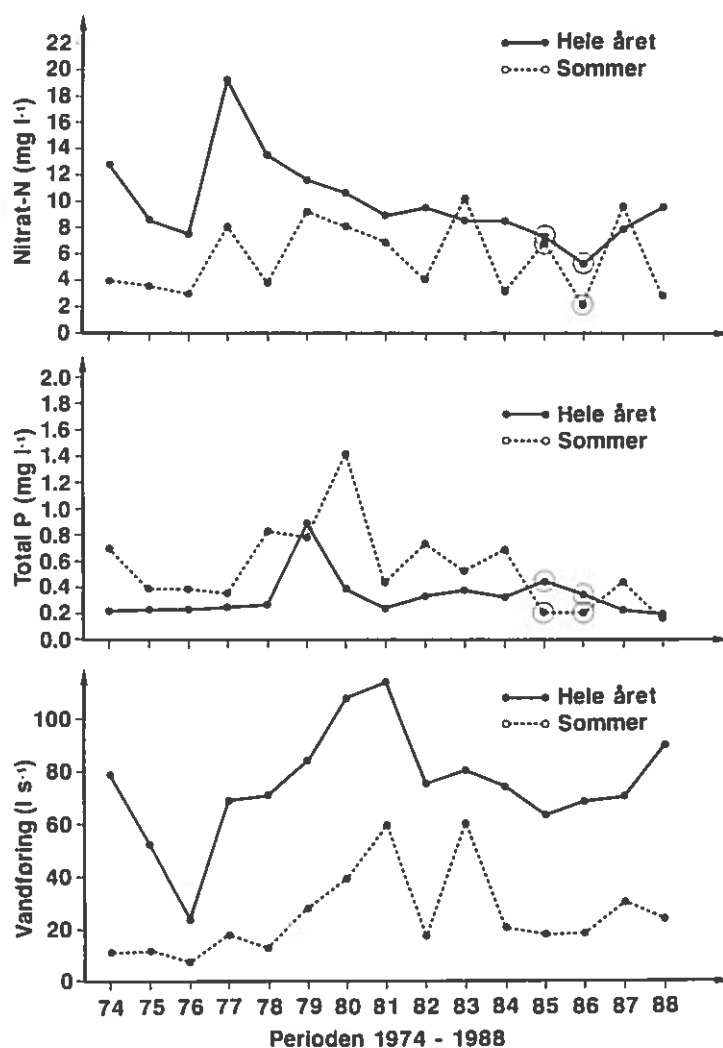
Figur 4.11 Sammenhænge mellem de målte koncentrationer af total N og vandføring (A) og total P og vandføring (B) i 1988 (Kronvang og Bruhn, 1990).

på laboratoriet eller ved indtastningsfejl i det pågældende amt. Forholdene i forbindelse med prøveudtagningen spiller ofte en vigtig rolle ved vurderingen af en analyseværdi. Er en prøve f.eks. udtaget under høj vandføring, og der er en bemærkning om, at vandet ved prøveudtagningen var uklart, vil det generelt være rimeligt at antage, at fosforindholdet er højt. Modsat virker det mistænkeligt, hvis der pludselig er et højt indhold af totalfosfor ved moderat/lav vandføring, hvilket kunne skyldes, at der

ved prøveudtagningen ved et uheld er taget noget sediment med i prøven.

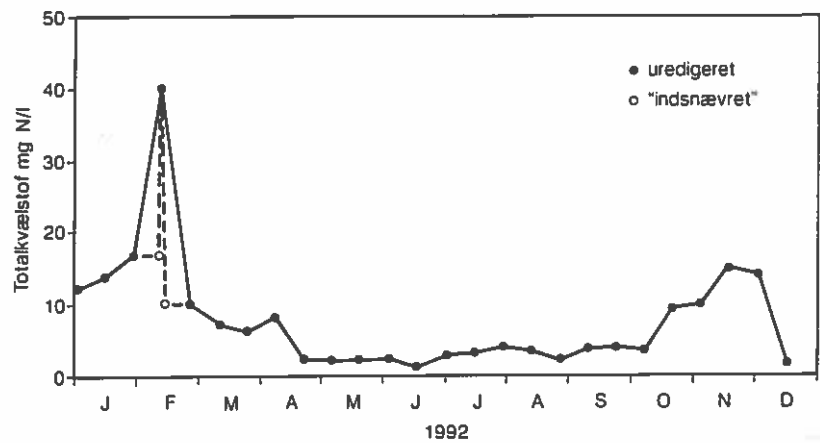
En "ekstremværdi" som f.eks. kan være forårsaget af grødeskæring, uheld på renseanlæg m.m. kan i visse tilfælde "indsnævres". Indsnævringen foregår typisk ved, at der indtastes et sæt skønnede analyseværdier på hver side af ekstremværdien, se figur 4.13. De skønnede værdier tildeles den nærmest foregående og nærmest efterfølgende "normale" værdi. Metoden bør dog kun anvendes i særlige tilfælde. Faren ved metoden består i, at den kan føre til underestimering af gennemsnitskoncentrationen og transporten, fordi man ved punktprøvetagning let risikerer at miste enkelte naturligt høje værdier, som tidsmæssigt kan være forekommet mellem to prøvetagninger.

Det er vigtigt, at der i et følgebrev til de indrapporterede stoftransportdata til DMU gøres opmærksom på de stationer og tidspunkter, hvor der er foretaget indsnævninger, samt hvor snævre (antal dage, timer) de enkelte intervaller er.



Figur 4.12 Vandføringsvægtet middelkoncentration af nitrat-N (A) og total P (B) og middelvandføring (C) for året og sommermånederne maj-september i perioden 1974-88.

○ = ikke et helt års målinger (Kronvang og Bruhn, 1990).



Figur 4.13 Indsnævring af en ekstremhændelse (Hald, 1993).

Tabel 4.4 Oversigt over, hvilke kemiske variable der kan samplottes til kontrol af mistænkelige værdier i forbindelse med kemiske variable for kilder og vandløb. I sidste kolonne angives med +, hvor der med fordel kan plottes flere stationer mod hinanden for samme parametre målt samme dag.

Parameter	C-C plot	Samplotte flere stationer
pH	Alkalinitet	
Alkalinitet	Konduktivitet	+
Nitrat + nitrit	Total N	+
Total N	Summen af uorganisk N	+
Opløst uorg. P	Total P	+
Total jern	Nitrat, opl. uorg. P	+
Ammonium - N	BOD	+
Farvetal	Jern, evt. pH	

5. Validering af stoftransportberegninger

Metoder til stoftransportberegning er behandlet i den tekniske anvisning "Metoder til bestemmelse af stoftransport i vandløb" (Kronvang & Bruhn, 1990) og omtales ikke i denne rapport. I dette kapitel behandles emnet kun i relation til, hvordan mistænkelige analyseværdier skal behandles i relation til stoftransport.

En analyseværdi bør aldrig kasseres med mindre det helt sikkert kan erkendes, at der er tale om prøvetagnings- eller analysefejl. Det skal derfor altid være den sidste løsning at fjerne en værdi. Kasseres en analyseværdi/feltnåling skal den fjernes fuldstændigt fra basen.

Hvis en høj værdi med sikkerhed kan relateres til slamflugt, ulovlig udledning, grødeskæring eller kortvarig høj spildevandsbelastning, begrænses perioden for hvilken den pågældende måling anvendes ved stoftransportberegningen til f.eks. nogle få timer. Det bør dog under alle omstændigheder vurderes, hvilken betydning, det har for stoftransporten (måned/år), om værdien fjernes, eller perioden den gælder for indsnævres.

Såfremt der mangler koncentrationsdata for et stof for mere end to måneder i træk, beregnes der ikke stoftransport for disse måneder, ligesom årstransporten ikke beregnes for dette stof. Stoftransporten overføres dog til DMU for de resterende måneder.

Intensive stationer

Til bestemmelse af den "sande" fosfortransport blev der pr. 1.1.93 oprettet 14 intensive stationer med kontinuert prøvetagning. I forbindelse med de intensive stationer, er den aftalte prøvetagningsstrategi en prøve pr. time, der typisk puljes til 3 prøver pr. dag (dvs. 8 delprøver pr. prøve). Ved de intensive stationer skal der iagttages særlig opmærksomhed til såvel længere henstandstid for prøverne (op til en uge), til hvorledes prøverne puljes, hvordan stoftransporten beregnes samt problemer ved stoftransportberegning når der mangler en eller flere delprøver/prøver.

Feltopbevaring af intensive prøver

Til forebyggelse af henstandsproblemer anbefales feltopbevaring ved temperaturer < 5°C, hvilket kan ske ved montering af køleaggregat i ISCO feltkasse. Alternativt kan prøvetageren nedgraves i jorden.

Stoftransportberegning for intensive stationer

Stoftransporten vil typisk beregnes som middelkoncentrationen over en periode (f.eks. 1 uge) ganget den totale vandføring i den samme periode. I døgn med høje vandføringer og stofkoncentrationer kan der beregnes en særskilt stoftransport for et døgn (eller anden relevant tidsperiode).

DMU vil på baggrund af det første måleårs erfaringer (1993-94) udarbejde et notat, der beskriver metoder til stoftransportberegning for intensive stationer og procedurer for fremgangsmåde i tilfælde af manglende målinger i en kortere eller længere periode.

Foreløbige resultater for intensive stationer

Foreløbige resultater fra 9 stationer i 1993 viser, at sammenholdes total fosfortransporten beregnet ud fra sædvanlig punktprøvetagningsstrategi, sker der i mediantilfældet på årsbasis en underestimering på 34% sammenholdt med intensiv prøvetagning. Der er dog stor spredning for de enkelte stationer fra 322%'s underestimering til 2% overestimering. De største afvigelser forekommer i forbindelse med udskylning af tilbageholdt partikulært materiale på vandløbsbunden i perioden august til oktober (Svendsen *et al.*, 1993). Til gengæld er der i mediantilfældet konstateret, at opløst fosfortransporten overestimeres med 11% ved punktprøvetagning sammenlignet med intensiv prøvetagning.

6. Kvalitetssikring af dataoverførsel

I dette kapitel gennemgås i afsnit 6.1 DMU's check procedure vedrørende STANDAT-filernes format og indhold, der gives en liste med typiske fejl i STANDAT-filer, konsekvensen af disse og hvordan de kan undgås. I afsnit 6.2 gennemgås DMU's kontrol procedure af data i STANDAT-filerne.

6.1 DMU's kontrolprocedure af STANDAT-filer

Overførsel af de amtskommunale data for vandkemi og stoftransport fra kilder, vandløb og søer foregår via en STANDAT-fil, som sendes til DMU. DMU's indlæsningsprogram er indrettet således, at det forudsættes at de fremsendte STANDAT-filer overholder STANDAT-formatet (*Miljøstyrelsen, 1990*) samt den tekniske anvisning for dataoverførsel på ferskvandsområder (*Kristensen, 1992*)

STANDAT-filerne indhold læses og undersøges før der foretages en kontrol af dataene i STANDAT-filen. Der foretages:

- Test af STANDAT-filens format (læsning af header og definitionsdelen)
- Udskrift med oversigt over stations- og prøveoplysninger i filen, herunder laves en oversigt over analyser og feltmålinger, over STANDAT-koder for variable, enheder og metoder samt antallet af observationer for de enkelte kombinationer.
- Udskrift med en oversigt over stationer i STANDAT-filen og det checkes om stationerne findes i DMU's database.
- Udskrift for hver station med alle variabel-værdier.

Det har vist sig, at der ofte forekommer en række fejl og mangler i de fremsendte STANDAT-filer, der betyder at hele STANDAT-filen, nogle stationer, en gruppe variable eller enkelte variable i filen ikke kan indlæses, eller at stationer og variable bliver blandet sammen. Konsekvensen heraf er en stor manuel indsats for at vurdere og rette data eller i værste fald at filen må fremsendes påny. Samtidig med er der ikke er sikkerhed for at alle fejl som f.eks ombytning af variable bliver opdaget. I tabel 6.1 findes en oversigt over typisk fejl og konsekvensen heraf. Denne liste bør anvendes som en checkliste før fremsendelse af STANDAT-file til DMU. I oversigten er det angivet hvordan fejlene kan hindres eller afhjælpes.

Tabel 6.1 Oversigt over fejl, konsekvenserne heraf og løsning af fejl i forbindelse med overførsel af amtskommunale data til DMU.

PROBLEM		KONSEKvens	LØSNING
Fejl i hele databasen og stationsrelaterede fejl:			
1	a) Hele den amtskommunale database er fremsendt til DMU, men der er kun angivet Hydrologisk Reference (HR) for overvågningsstationerne. b) Forkert format på HR.	De forskellige stationer kan ikke identificeres og STANDAT-filen vil ikke kunne indlæses	a) Der skal være stationsidentifikation for samtlige stationer i STANDAT-filen b) Format fremgår af bilag nr. 8.4 ¹
2	Der mangler stationsnummer på en eller flere af stationerne i STANDAT-filen.	Stationerne kan ikke identificeres, og bliver ikke indlæst	Der skal være angivet et af de stationsnumre, der er angivet i bilag nr. 8.4 ¹
3	Flere stationer har fået samme stationsnummer	Data fra to stationer lægges oveni hinanden	Check at ethvert stationsnummer er fuldstændig entydigt
4	Manglende stationsnummer er opgivet som "-"	Indlæsningsprogram kan ikke indlæse stationen	Manglende stationsnummer skal angives som en blank, dvs. " "
5	Manglende angivelse af amtsnummer, og data sendt med internt stationsnummer	DMU kan ikke konverterer amts stationsnummer til DMU-nummer, data kan ikke indlægges	Sørg altid for at amtsnummeret findes i STANDAT-filens header
Fejl i forbindelse med grupper og del-struktur i STANDAT-filen:			
1	Opgivet forkert STANDAT-emne, dvs. at kildekemi er sendt som stoftransport (gruppe 8000000) eller som feltnålinger (gruppe 4230)	Data fra stationen kan ikke indlæses det vil kræve nyt indlæsningsprogram	Data skal overføres under de respektive emner og formater, som er beskrevet i bilag 8.5 s. 1-10
2	Tilsyns- og prøveoplysninger er udfyldt uden tilhørende analyse	Der forventes tilhørende analyse-/måledata, som ikke er anført i STANDAT-filen. Stationen kan ikke indlæses uden manuel rettelse	Der skal altid være angivet analyse-/måledata, når der er angivet tilsyns- og prøveoplysninger ²

¹ Den Hydrologiske Reference er i sig selv ikke nok til identifikation af en station i 1993

² Der er ingen grund til at udfylde STANDAT-filen med nuller

PROBLEM		KONSEKVENNS	LØSNING
3	Angivet analyseværdi samtidig med variabelkoden opgives som 0 (nul)	Det angives, at der ikke er analyseresultater, men de findes. Den variable bliver ikke indlæst	Når der findes analysedata må variabelkoden ikke være 0 (nul)
4	Analysegruppen oprettet, men der opgives ingen værdier	Indlæsningsprogrammet melder fejl	Der skal altid være analyseværdier, når en analysegruppe ² er oprettet
5	Feltnålinger (f.eks vandføring og temperatur) er angivet som analyse eller analyser (f.eks Fe) angivet som feltnålinger	Dataene bliver fejlplaceret i DMU's database	Check, at feltnålinger og analysen ikke sammenblendes
Fejl relateret til variable:			
1	Anvendt forkert variabel kode, f.eks angivet koden for Fe, men det skulle være alkalinitet eller der er ombyttet variable	Fejlen kan være svær at opdage i visse tilfælde	I bilag 8.6 er angivet hvilke variable koder, der skal anvendes til de respektive parametre for overvågningsvariable
2	Forkerte enheder på analyser, f.eks opgives alkalinitet som mg l ⁻¹ fremfor mmol l ⁻¹ , eller enheder mangler helt	Kræver manuel rettelse, hvis fejlen opdages, og hvis der mangler enheder gives fejlmelding	I bilag 8.6 opgives hvilke enheder, der skal anvendes til de enkelte variable
3	Mangler analysemetode, laboratorium, udstyr og prøvetype. Er en oplysning DMU ønsker	Oplysning mangler	Check, at alle oplysninger er udfyldt for samtlige variable
5	Samme prøve sendt flere gange	Prøven kan ikke indlægges, der kan kun indlæses 1 prøve pr. station pr. dato pr. klokkeslet	Kontroller at data for en prøve kun medtages en gang
6	Negative værdier opgivet med "-" i attribut feltet	Værdien indlæses som positiv i databasen	Check, at der ikke optræder "-" i attributfeltet
Fejl relateret til dybder:			
1	Dybder mangler		DMU ønsker samtlige dybder oplyst, eller en gennemsnitsdybde for hver prøve
2	Total dybden angivet i felt 1050	Dette angiver måledybden, og vil blive indlagt som måledybden	Total dybden skal angives i felt 1035

PROBLEM		KONSEKVENNS	LØSNING
3	Dybden opgivet som 0 (nul), sigt- dybde, 2 gange sigt- dybde mv.		Den eksakte måle- dybde skal opgives
4	Sigt- dybde sendt både i PROFIL-file og KEMI-file		Bør kun sendes en gang
5	Der mangler angivelse af dybde og amtet oplyser at alle prøver er taget i overfladen	DMU kan ikke vur- derer i hvilken dybde prøven er taget	Der skal være til- knyttet en dybde til hver prøve
6	Dybde opgivet som negativ værdi		Dybden skal an- gives som positiv værdi
Fejl relateret til stoftransporten:			
1	Opgivet forkert enhedskode for stof f.eks. kg/døgn (std enhed 14) bør være kg (std enhed 92)	Værdierne bliver an- vendt med forkerte en- heder i DMU's databa- se	De enheder, der skal anvendes ved stoftransporter, findes i bilag nr. 8.7
2	Vandtransport opgivet med forkert enheds-kode: f.eks. kg/døgn (std enhed 14) bør være l/sek (std. enhed 55) eller m ³ (std enhed 98)	Værdierne bliver an- vendt med forkerte en- heder i DMU's databa- se	De enheder, der skal anvendes i forbindelse med vandføringer, fin- des i bilag nr. 8.7
3	Anvendt forkert variabelkode for vandtransport (55), som er det gamle SERR-nummer	Vandføringen kan ikke indlæses i DMU's data- base	Variabelkoderne, der skal anvendes findes i bilag nr. 8.7
4	Stoftransporten angivet som 0 (nul) selv om den ikke har været målt/beregnet.	Stoftransport lagres som nul og vil indgå som nul i f.eks årstrans- porterne	Stoftransporten for denne periode skal ikke overføres
5	Stoftransporten opgivet som mang- lende i måneder, hvor den vitter- ligt har været nul (vandtransport- ten har været nul)	De manglende måneder vil blive udeladt af f.eks periode eller års- transportberegninger selv om de burde indgå som 0 (nul)	I måneder med stoftransport=0 (nul) skal dette angives som 0 (nul)
6	Manglende beregningsmetode	Hindrer kontrol og senere efterbehandling af stoftransporten	Husk at opgive den anvendt stoftrans- portbereg- ningsmetode
7	Anvendelse af forkert datoformat f.eks 01/ 1/1991	Giver fejl ved indlæs- ning	Korrekte datofor- mat er: 01/01/1991

I bilag 8.5 findes de centrale afsnit fra den tekniske anvisning "Dataoverførsel på ferskvandsområdet" (Kristensen, 1992) vedrørende vandkemi og stoftransport vedrørende opbygning og indhold af STANDAT-filer.

6.2 DMU's kontrol af fremsendte data

Efter indlæsning af STANDAT-fil og kontrol af STANDAT-fil-formatet oprettes eventuelt nye målestationer og nye STANDAT-variable. Endvidere checkes følgende variable, der erfaringsmæssigt volder problemer:

- er silikat angivet som Si eller SiO₂?
- er opløst (filtreret) ortofosfat og total fosfor ombyttet?
- er nitrat og nitrat+nitrit ombyttet?
- er ledningsevnen (KOND) opgivet som mS/m eller µS/cm?
- hvilken enhed er måneds- og årsvandføringerne angivet i?
- hvilken enhed er stoftransporterne angivet i?

Der foretages herefter en kontrol af de data, der er lagt ind i databasen fra STANDAT-filerne:

- kontrol af om alle overvågningsstationer fra et amt er overført samt en liste over antal prøvetagninger de enkelte år under Overvågningsprogrammet (eksempel i bilag 8.8.1). Endvidere udskrives for hver station en oversigt over alle variable med angivelse af antal måling for hver variabel for de år, der er modtaget overvågningsdata fra (eksempel i bilag 8.8.2)
- test på om antallet af målinger (N) af en variabel afviger et år. Er $N_{j-0,5} < N_i < N_{j+2}$ udskrives dette og markeres med en * (eksempel i bilag 8.8.2), hvor N er antallet af målinger for en bestemt variabel et år (i og j er forskellige år).
- test på om gennemsnitsværdien (X) for en variabel afviger et år. Er $X_{j-0,5} < X_i < X_{j+2}$ udskrives dette og markeres med en # (eksempel i bilag 8.8.2), hvor X er middelværdien for en bestemt variabel et år (i og j forskellige år).
- Hver variabel checkes for om den ligger indenfor en MAX/-MIN grænse, som DMU har fastsat som standard for hver variabel. Målinger for parametre der falder udenfor disse grænser angives på en udskrift med bemærkningen "Større end .." eller "Mindre end ...", jvf. eksempel i bilag 8.8.3. For måledata fra 1993 og de efterfølgende år vil max. og min. grænserne for de enkelte variable for hver station blive fastsat ud fra de foregående års højeste og laveste validerede værdier for den pågældende station for hver variabel.
- For hver variabel checkes om den enkelte værdi i årets måleserie afviger med mere end 3 standardafvigelser på resten af årets måleserie. På udskriften angives dette som "Ekstrem værdi", jvf. bilag 8.8.3.
- Såfremt summen af de opløste fraktioner af kvælstof (NO₂₃-N + NH₄-N) er højere end total N (og tilsvarende for fosfor) udskrives disse data med en fejlmeddelelse, som det fremgår af de sidste 4 linier i bilag 8.8.4. For data fra 1993 og efterfølgende år vil der blive taget højde for måleusikkerheden på N- og P-fraktionerne, således som det er beskrevet i afsnit 4.1 under "Kvælstoffraktionerne".
- En check på om en variabel har mistænkelige værdier, f.eks mange værdier i træk der er ens eller nul. Der udskrives en meddelelse om at en variable, f.eks konduktiviteten (KOND), har "specielle værdier", som angivet i bilag 8.8.4.

- Det checkes for stoftransporten om summen af værdierne for del-perioder er lig med summen for hele perioden (f.eks om summen af månedtransporterne er lig med sommer/årstransporter), som angivet i bilag 8.8.5.
- Check af om de vandføringsvægtede koncentrationer er lig med middelkoncentrationen for perioden (f.eks om årsmiddel total N-koncentrationen er lig total N-årstransporten divideret med års-vandtransporten) som vist i bilag 8.8.5. Endvidere checkes om årstransporten er lig med årstransporten angivet på vandløbsskemaerne.

De omtalte udskrifter i bilag 8.8 sendes til amterne, der validerer dataene påny.

7. Referencer

CEN (1992): Water quality - Determination of biochemical oxygen demand after n days (BOD_n) - method for undiluted samples.

Dansk Standard, DS 288 (1974): Vandundersøgelse. Måling af konduktivitet. Dansk Standardiseringsråd, København.

Dansk Standard, DS 289 (1. udg. 1974, 2. udg. 1992): Vandundersøgelse. Bestemmelse af farvetal. Dansk Standardiseringsråd, København.

Dansk Standard, DS 219 (1975): Vandundersøgelse. Bestemmelse af jern. Dansk Standardiseringsråd, København.

Dansk Standard, DS 224 (1975): Vandundersøgelse. Bestemmelse af ammonium-nitrogen. Dansk Standardiseringsråd, København.

Dansk Standard, DS 253 (1977): Vandundersøgelse. Alkalinitet. Dansk Standardiseringsråd, København.

Dansk Standard, DS/R 254 (1977): Vandundersøgelse. 5-døgns biokemisk oxygenforbrug (BOD). Dansk Standardiseringsråd, København.

Dansk Standard, DS 204 (1980): Vandundersøgelse. Tørstof og gløderest. Dansk Standardiseringsråd, København.

Dansk Standard, DS 203 (1982): Vandundersøgelse. Prøvetagning af spildevand til kemisk analyse. Teknisk vejledning. Dansk Standardiseringsråd, København.

Dansk Standard, DS 207 (1985): Vandundersøgelse. Suspenderet stof og gløderest. Dansk Standardiseringsråd, København.

Dansk Standard, DS 2205 (1990): Vandundersøgelse. Opløst oxygen. Titrimetrisk metode. Dansk Standardiseringsråd, København.

Dansk Standard, DS 2206 (1990): Vandundersøgelse. Bestemmelse af opløst oxygen. Elektrometrisk metode. Dansk Standardiseringsråd, København.

Davison, W. (1990): A practical guide to pH measurement in freshwaters - Trends in analytical chemistry 9: 80-83.

Davison, W., Woof, C. & Tipping, E. (1989): Effects of temperature, filtration and container material on storage of an acid stream. Analyse 114: 587-590.

Doerffel, K. (1965): Beurteilung von Analysenverfahren und- engeb- misse, 2. Auflage. Springer-Verlag. 98 s. (eller: Z. für analyt. Chemie 185: 1-98 (1962).

Emerson, K., Russo, R.C., Lunde, R.E. & Thurston, R.V. (1975): Aqueous ammonia equilibrium calculations: Effect of pH and temperature. *J. Fish. Res. Board Can.* 31: 2379-2383.

Hald, S. (1993): Personlig meddelelse. Storstrøms Amt.

Hedeselskabet (1978): Afstrømningsmålinger i Danmark 1917-70. 10. Beretning. Hydrometriske Undersøgelser, Slagelse. 132 s.

ISO/DIS 5667/3 (1983): Water quality - sampling part 3: Guidance on the preservation and handling of samples.

Jansen, J. la Cour, Jacobsen, J., Sender, A.K. & Jensen, V.B. (1985): Anvendelse af analyseresultater ved vandkontrol. Miljøministeriet, Miljøstyrelsen. Miljøprojekt nr. 63.

Kristensen, P., (1992): Dataoverførsel på ferskvandsområdet. Teknisk anvisning fra Danmarks Miljøundersøgelser, Miljøministeriet: 24 pp plus 5 bilag

Kristensen, P., Søndergaard, M., Jeppesen, E., Mortensen, E. & Rebsdorf, Aa. (1990): Overvågningsprogram. Prøvetagning og analysemetoder i søer. Danmarks Miljøundersøgelser, Afdeling for Ferskvandsøkologi. 32 s.

Kronvang, B. & Rebsdorf, Aa. (1988): Overvågningsprogram. Vandkvalitet i vandløb. Prøvetagning og analysemetoder. Miljøstyrelsens Ferskvandslaboratorium 1988: 19 sider. Teknisk rapport nr. 19. Publ. nr. 91. Genoptrykt 1989, Danmarks Miljøundersøgelser.

Kronvang, B. & Bruhn, A.J. (1990): Overvågningsprogram. Metoder til bestemmelse af stoftransport i vandløb. Danmarks Miljøundersøgelser 1990: 22 sider + Appendix og eksempelsamling.

Kronvang, B., Erfurt, J., Erlandsen, M., Friberg, N., Græsbøll, P., Rebsdorf, Aa. & Svendsen, L.M. (1992): Ferske vandområder: Vandløb og kilder. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1991. Danmarks Miljøundersøgelser. 122 s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 62.

Long, G.L. & Winefordner, J.D. (1983): Limit of detection - a closer look at the IUPAC definition. *Anal. Chem.* 55, 712A - 724A.

Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen, Odense (1992): Rapport: Forsøg med køling og frysning af åvandsprøver.

Miljøstyrelsen, 1990: STANDAT V 1.1. Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 1

Naturvårdsverket (1987): Intern kvalitetskontrol. Handbok för vattenlaboratorier. Rapport 3372. 38 s.

Rebsdorf, Aa. (1978): Beregning af procent uioniseret ammoniak i ferskvand ved forskellige pH-værdier og temperaturer. *Vand* 9: 97-98.

Rebsdorf, Aa. (1983): Are Danish lakes threatened by acid rain? In: Ecological Effects of Acid Deposition. Nat. Swed. Environ. Project. Bd. Report PM 1636: 287-297.

Rebsdorf, Aa. & Thyssen, N. (1987): Overvågningsprogram. Vandkvalitet i kilder og kildebække. Miljøstyrelsens Ferskvandslaboratorium 1987: 8 sider. Teknisk rapport nr. 17. Publ. nr. 83.

Rebsdorf, Aa., Søndergaard, M. & Thyssen, N. (1988): Overvågningsprogram. Vand- og sedimentanalyser i ferskvand. Særlige kemiske analyse- og beregningsmetoder. Miljøstyrelsens Ferskvandslaboratorium 1988: 59 sider. Teknisk rapport nr. 21. Publ. nr. 98. Genoptrykt 1989, DMU.

Rebsdorf, Aa., Thyssen, N. & Erlandsen, M. (1991): Regional and temporal variation in pH, alkalinity and carbon dioxide in Danish streams, related to soil type and land use. Freshwater Biology, 25: 419-435.

Standard Methods (1989): Standard Methods for the examination of water and wastewater (eds. Clesceri, L.S., Greenboy, A.E. & Trussel, R.R.) 17. ed. American Public Health Association, Washington D.C.

Svendsen, L.M., Erfurt, J., Friberg, N., Græsbøll, P., Kronvang, B., Larsen, S.E. & Rebsdorf, Aa. (1993): Ferske vandområder - Vandløb og kilder. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1992. Danmarks Miljøundersøgelser. 142 s. - Faglig rapport fra DMU, nr. 88.

Vandkvalitetsinstituttet (1992a): Kompendium over metoder til vandanalyser 2:1992. Vandkvalitetsinstituttet, ATV, Hørsholm.

Vandkvalitetsinstituttet (1992b): Interlaboratory comparison No. 46: 1992: BOD₅, BOD₇, BOD₂₊₅ and COD_{cr}, NVOC and DOC in fresh surface water. 160 s.

Wiggers, L. 1993: Fosforanalyser - betydning af henstand af prøverne. Notat LWN/AB, Århus Amt, 7.9.1993. 3 s.

Århus Amt, Miljøkontoret (1992): Notat - Konserveringsforsøg med havvand

8. Bilag

- 8.1 pH af stødpudeopløsninger ved forskellige temperaturer og med forskellige ion-styrker
- 8.2 Holdbarhedsforsøg for kvælstof- og fosforfraktioner m.m ved opbevaring ved forskellige temperaturer
- 8.3 Tabel over fri ammoniak i procent af total-ammonium ved forskellige pH-værdier og temperaturer
- 8.4 Den hydrologiske reference
- 8.5 Dataoverførsel på ferskvandsområdet. Kemiske og fysiske data fra vandløb
- 8.6 Oversigt over almindeligste kemiske og fysiske variable
- 8.7 Oversigt over almindeligste stoftransportvariable
- 8.8 Eksempler på udskrifter i forbindelse med DMU's kontrol af fremsendte data

8.1 Bilag

Tabel 8.1. Temperaturafhængigheden for 3 pH-stødpudeopløsninger (efter Dansk Standard, DS 287, 1978)

t°C	pH		
	Ftalat ⁽¹⁾	Fosfat ⁽²⁾	Borat ⁽³⁾
0	4,00	6,98	9,46
5	4,00	6,95	9,40
10	4,00	6,92	9,33
15	4,00	6,90	9,28
20	4,00	6,88	9,23
25	4,01	6,87	9,18
30	4,02	6,85	9,14
35	4,02	6,84	9,10
40	4,04	6,84	9,07

(1) 0,05M $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$

(2) 0,025M KH_2PO_4 +0,025M Na_2HPO_4

(3) 0,01M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Ved måling i ionfattigt, surt vand anbefales det (Davison, 1990) at anvende en af følgende ionfattige opløsninger:

pH ved 25°C

0,0001 M saltsyre	4,00 - 4,05
0,00005 M svovlsyre	4,00 - 4,05
0,01 M ftalat*	4,12 ± 0,01

* fremstilles ved fortynding af ovenfor nævnte 0,05 M ftalat.

Bilag 8.2.

Holdbarhedsforsøg for kvælstof- og fosforfraktioner ved opbevaring ved forskellige temperaturer.

I dette bilag gennemgås resultaterne af nogle forsøg, der beskriver, hvorledes vandprøvers indhold af især kvælstof- og fosforfraktioner kan ændre sig ved henstand ved stuetemperatur, i kølerum og ved dybfrysning.

Oversigt over henstandsforsøg foretaget af Fyns Amt, Århus Amt, Stadsingeniørens Direktorat, København og Danmarks Miljøundersøgelser, Afdeling for Ferskvandsøkologi.

	Prøvetype	Behandlings- og opbevaringsmåde	Variable
Fyns Amt (Bilag 8.2.1)	Åvand 8 prøver	Henstand ved 4°C i 1 og 2 døgn Dybfrysning	NH_4^+ , $NO_2^- + NO_3^-$, opl. PO_4^{3-}
Århus Amt (Bilag 8.2.2)	Havvand	Filtrering Henstand ved 4°C Henstand ved ca. 20°C Dybfrysning	NH_4^+ , $NO_2^- + NO_3^-$, opl. PO_4^{3-} TN, TP, Si
DMU, Ferskvands- økologi (Bilag 8.2.3)	Åvand incl. søafløb	Filtrering Henstand ved 4°C Henstand ved ca. 20°C	NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , TN, opl. PO_4^{3-} , TP
		Dybfrysning	opl. PO_4^{3-} , TP
Århus Amt (Bilag 8.2.4)	Åvand	Henstand ved 4° og 20°C i 3, 5 og 7 døgn	opl. PO_4^{3-} , TP
Stadsingeniørens Direktorat, Køben- havn (Bilag 8.2.5)	Tilløb til Damhussø- en	Dybfrysning i 7, 14 og 21 dage Langsom optøning	$NO_2^- + NO_3^-$, opl. PO_4^{3-} , TP, TN, Si, Fe, Ca
DMU, Ferskvands- økologi (Bilag 8.2.6)	Søsediment	Henstand i 4 uger i kø- lerum	Tørstof, Ads-P, Fe-P

Bilag 8.2.1

Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen i Odense gennemførte i 1992 et holdbarhedsforsøg med 8 åvandsprøver for at belyse effekten af dybfrysning og 1 og 2 døgn henstand i køleskab (*Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen, Odense, 1992*). Forsøget viste følgende:

- der sker ingen ændringer af analyseresultaterne ved at dele en prøve i to delprøver
- dybfrysning og påfølgende optøning i koldt vandbad bevirker ofte et kraftigt fald i opløst fosfat samt et mindre fald i ammoniumkoncentrationen, mens nitrit+nitratindholdet ikke ændres
- opbevaring i køleskab ved 4°C ændrer ikke nitrit+nitrat eller opløst fosfat efter 1 og 2 døgn henstand, mens der måles et fald i koncentrationen efter 2 døgn henstand for ammonium. Et døgn henstand kan dog accepteres for ammonium.

Tablet 8.2.1. Gennemsnitlig ændring i koncentrationen ved henstand og dybfrysning.

	Koncentra- tionsområde	Gennemsnitlig ændring i koncentrationen (mg l ⁻¹) ved henstand og dybfrysning. Standardaf- vigelser i parentes.		
	mg l ⁻¹	1 døgn 4°C	2 døgn 4°C	dybfrysning
Ammonium-N	0,01 - 0,37	-0,007 (0,015)	-0,018 (0,015)	-0,012 (0,013)
Nitrit+nitrat-N	1,7 - 5,2	+0,10 (0,15)	+0,03 (0,08)	+0,03 (0,06)
Opl. fosfat-P	0,05 - 0,22	-0,001 (0,007)	+0,002 (0,008)	-0,061 (0,031)

Bilag 8.2.2

Århus Amt gennemførte i januar 1992 et forsøg med filtrering, nedkøling og frysning af havvands-prøver for at undersøge virkningen af forskellige behandlingsmåder på stabiliteten af forskellige kvælstof- og fosforfraktioner samt silikat (*Århus Amt, Miljøkontoret, 1992*). Rapporten konkluderer følgende:

Ammonium:	Generelt koncentrationsfald allerede efter henstand 1 døgn på køl og ved frysning. Frysning medfører store ændringer og må frarådes.
Nitrit+nitrat:	Koncentrationerne ændres ikke væsentligt, hverken ved henstand 1 døgn eller ved frysning.
Total kvælstof:	Samme som for nitrit+nitrat. Da prøvernes TN-koncentrationer i reglen lå nær detektionsgrænsen, kan eventuelle små reelle forskelle imidlertid ikke spores på grund af stor relativ usikkerhed på målingerne.
Opløst fosfat:	Ved henstand 1 døgn er der ingen ændring. Ved frysning risikerer man et fald i koncentrationen.
Total fosfor:	Prøverne blev først analyseret efter 1 døgn henstand på køl. Fryseforsøget viste, at koncentrationen faldt ved frysning.
Silikat:	Frysning frarådes, fordi der kan ske stigning i koncentrationen.

Bilag 8.2.3.

Danmarks Miljøundersøgelser har foretaget forskellige holdbarhedsforsøg for kvælstof- og fosforfraktioner i vandløbsprøver og en enkelt søprøve. Eksempler herpå er vist nedenfor i form af tabel 8.2.2 og 8.2.3 og figur 8.2.1 og 8.2.2. Der kan drages følgende konklusioner af forsøgene:

Tabel 8.2.2. Holdbarhedsforsøg for kvælstoffraktioner i vandløbs- og søprøver opbevaret i kølerum ved ca. 4°C. Koncentrationer er angivet i mg l⁻¹.

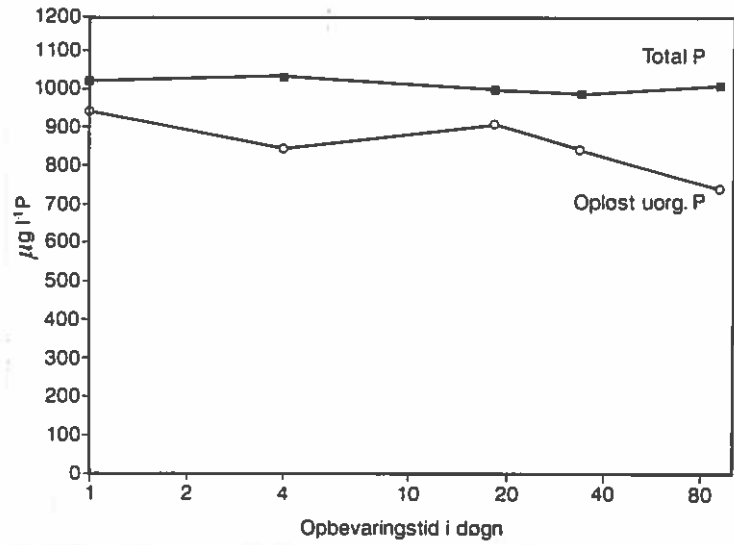
	henstand døgn	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	TN
Skærbæk (naturvandløb)	0	0,01			
	1	0,00	0,003	1,06	1,06
	2	0,01			1,03
	7	0,01	0,002	1,06	1,08
Hund Sø (sur skovsø)	0	0,44			
	1	0,41	0,11	0,11	0,52
	2	0,40			0,47
	7	0,42	0,09	0,09	0,51
Gudenå (svagt belastet)	0	0,05			
	1	0,04	0,016	3,14	3,20
	2	0,04			3,21
	7	0,06	0,016	3,17	3,25
Gelbæk (landbrugspåvirket)	0	0,17			
	1	0,15	0,039	15,0	15,5
	2	0,15			15,5
	7	0,15	0,041	15,6	16,1
Tilløb til Søbygård Sø (spildevandsbelastet)	0	0,69			
	1	0,65	0,073	5,95	6,67
	2	0,62			6,74
	7	0,56	0,111	6,23	6,90
Afløb fra Søbygård Sø (hypereutrof sø)	0	0,04			
	1	0,05	0,031	3,77	3,85
	2	0,10			3,87
	7	0,26	0,39	3,81	4,11

Til belysning af holdbarheden af opløst fosfat udtog Danmarks Miljøundersøgelser den 29/11 1993 vandløbsprøver i 10 l plastdunke. Samme dag blev der foretaget analyse af opløst fosfat-P. Derefter blev dunkene sat i kølerum. Efter 1, 2, 3, 7 og 14 døgns henstand blev der hver af gangene filtreret en delprøve fra dunkene (efter omrystning). Endvidere blev den delprøve, der blev filtreret efter 2 døgns henstand, igen målt døgn 3 for at se, om den nedgang i koncentrationen, som tilsyneladende var i gang, kunne tilskrives en fremadskridende udfældning af den opløste fraktion (se kolonne 3' i tabel 8.2.3).

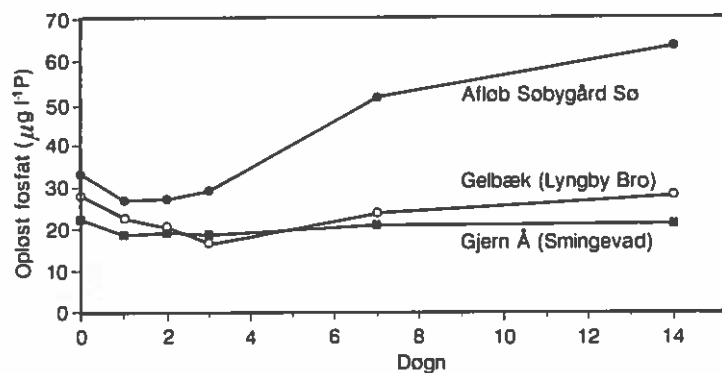
Resultater

Af tabel 8.2.4 og figur 8.2.2 ses det, at der sker en mindre nedgang (fra 5 til 11 µg/l) de første 3 dage, men at der derefter sker en stigning igen til noget nær den oprindeligt målte koncentration. I afløbet fra Søbygård Sø, som er hypereutrof, stiger koncentrationen endda til et langt højere niveau. koncentrations-

stigningerne kan muligvis skyldes mineralisering af organisk materiale, herunder bl.a. af alger i prøver fra Søbygård Sø's afløb.



Figur 8.2.1. Dybfrysning af spildevandsbelastet vandløbsprøve 3 - 90 døgn, efterfulgt af skånsom optøning over 3 døgn i kølerum.



Figur 8.2.2. Holdbarhedsforsøg for opløst uorganisk P i vandløbsvand, opbevaret i kølerum ved ca. 4°C.

Tablet 8.2.3 Holdbarhedsforsøg for opløst fosfat-P i vandløbsprøver opbevaret i kølerum ved ca. 4°C. Koncentrationer i µg l⁻¹ P. Kolonne 3' er forklaret i teksten.

Henstand i døgn	0	1	2	3'	3	7	14
Gelbæk v. Lyngby Bro	28	23	21	19	17	24	28
	29	23	21	19	17	22	28
Gjern Å v. Smingevad	23	19	20	21	18	19	21
	23	19	20	-	18	22	21
Gjern Å v. Domdalsvej	26	22	23	21	21	25	29
	26	21	22	20	22	26	29
Afløb Søbygård Sø	34	27	27	27	29	51!	63!
	32	26	28	28	29	52!	64!

I de 4 prøver sker der et fald i koncentrationen af opløst fosfat-P i de første 3 døgn, derefter en stigning. Faldet skyldes sandsynligvis udfældning eller adsorption på de suspenderede partikler, mens den efterfølgende stigning formentlig skyldes mineralisering, f.eks. af døde alger i afløbet fra Søbygård Sø.

Konklusion

- Ammonium og nitrat bør måles så hurtigt som muligt, helst på prøvetagningsdagen, men i biologisk mere stabile vandprøver vil koncentrationen dog ikke ændre sig væsentligt de første to dage ved henstand i kølerum.
- Nitrat og total N har en betydelig bedre holdbarhed ved henstand (Den angivne stigning i nitrat og total N i tabel 8.2.2 fra 1-2 til 7 dages henstand i næsten alle prøverne, formodes at være en systematisk målefejl på 7. dagen).
- Forsøg med henstand og dybfrysning har været udført for total P og opløst uorganisk fosfat. Dybfrysning påvirker ikke i væsentlig grad total P, men for opløst uorganisk fosfat bevirkede de et uacceptabelt stort koncentrationsfald (figur 8.2.1).
- Problemerne omkring holdbarheden af opløst fosfat-P trænger til yderligere belysning.

Bilag 8.2.4

Århus Amt har i samarbejde med Miljø- og Levnedsmiddelkontrollen i Silkeborg foretaget forsøg over betydningen af henstand af en vandløbsprøve for koncentrationer af total fosfor og opløst fosfat (Wiggers, 1993). Prøverne blev opbevaret i op til en uge ved henholdsvis 5°C og 20°C i såvel plast- som glasflasker. Resultatet af forsøget er vist i tabel 8.2.4, og hovedkonklusionen er, at der er tendens til fald i opløst fosfat og måske en svag, men usikker tendens til stigning i total P. Endvidere synes temperaturen ikke at påvirke resultatet. Derimod er der en forholdsvis stor variation i begyndelseskoncentrationerne af både total P og opløst fosfat, og med hensyn til plast kontra glas, kan der måske være en svag tendens til stigning i koncentrationen af total P i de prøver, der blev opbevaret i plast. Alt i alt giver forsøget dog ikke det endelige svar på spørgsmålet om acceptable henstandsforhold.

Tabel 8.2.4 Koncentration af total P og opløst orto-P i $\mu\text{g l}^{-1}$ i en vandløbsprøve efter henstand i op til en uge ved 5° og 20°C i plast- eller glasflasker.

Dato	5°C						20°C					
	Plast		Plast		Glas		Plast		Plast		Glas	
	Total-P	Ortho-P	Total-P	Ortho-P	Total-P	Ortho-P	Total-P	Ortho-P	Total-P	Ortho-P	Total-P	Ortho-P
06.08.93	67	61	81	82	64	56	70	59	69	59	64	57
	67	61	81	82	67	59	71	56	70	58	63	61
09.08.93	70	53	78	53	67	56	66	52	77	53	70	51
	70	61	80	51	73	57	66	51	77	53	71	51
11.08.93	71	51	54	77	69	49	77	54	70	54	69	53
	77	52	84	77	70	47	77	53	73	-	69	51
13.08.93	74	47	90	63	70	46	72	47	86	56	67	45
	77	52	93	59	70	49	81	42	86	55	70	47

Bilag 8.2.5

Miljøkontoret, Stadsingeniørens Direktorat i København har beskrevet resultaterne af et forsøg med dybfrysning af recipientprøver (Andersen, L. 1991). Der blev foretaget forsøg med en prøve udtaget i tilløbet til Damhussøen.

Prøverne blev udtaget i 4 dunke, hvoraf den ene blev analyseret straks, og de tre øvrige efter 7, 14 og 21 døgns opbevaring ved -18°C . Optøningen blev foretaget ved stuetemperatur over 1 døgn. Resultaterne er vist i tabel 8.2.5.

Det ses, at de fleste af de målte variable ikke ændrer sig den første uge bortset fra silikatkoncentrationen, som falder straks. Total P er aftagende, mens fosfat overraskende har en stigende tendens.

Tabel 8.2.5 Gennemsnitskoncentrationer (hvert tal er gennemsnit af 5 enkeltanalyser) af en prøve fra Damhussøen målt dels umiddelbart efter prøvetagning og dels efter 7, 14 og 21 døgns opbevaring ved -18°C . Standardafvigelsen er angivet i parentes.

Variabel	Døgn i dybfryser			
	0	7	14	21
Total N, mg l ⁻¹	0,89 (0,07)	0,83 (0,04)	0,92 (0,08)	0,96 (0,19)
Nitrit+nitrat-N, mg l ⁻¹	0,32 (0,00)	0,32 (0,01)	0,31 (0,02)	0,32 (0,01)
Total P, µg l ⁻¹	191 (2)	187 (2)	188 (3)	176 (5)
Opløst fosfat-P, µg l ⁻¹	121 (2)	122 (2)	128 (0)	132 (3)
Silikat-Si, mg l ⁻¹	3,45 (0,01)	2,91 (0,00)	2,89 (0,00)	2,74 (0,00)
Total jern, mg l ⁻¹	0,52 (0,02)	0,50 (0,06)	0,77 (0,03)	0,65 (0,01)
Total calcium, mg l ⁻¹	51,8 (2,8)	51,5 (0,8)	52,6 (8,3)	48,3 (1,2)

Bilag 8.2.6

Tabel 8.2.6 viser et eksempel på ændringer i sediment fra Søbygård Sø (som er stærk fosforbelastet) efter 4 ugers henstand. Indholdet af Ads-P (let adsorberbart P) reduceres betydeligt, mens ændringer i Fe-P (jernbundet P) procentuelt er mindre og ligger inden for analyseusikkerheden.

Tabel 8.2.6 Ændringer i sedimentets tørvægt, koncentration af Ads-P og Fe-P efter 4 ugers henstand i lukkede glas under køl og i mørke. Analyser fra Søbygård Sø januar 1986. I parentes er angivet den procentuelle ændring.

Sediment- dybde (cm)	Start-koncentration			Efter 4 uger		
	Tørvægt (%)	Ads-P (mg P g tv ⁻¹)	Fe-P	Tørvægt (%)	Ads-P (mg P g tv ⁻¹)	Fe-P
0-1	6,9	0,310	4,12	6,8 (-1)	0,116 (-63)	4,58(+11)
1-2	9,8	0,174	5,42	9,7 (-1)	0,134 (-23)	5,70 (+ 5)
2-4	10,7	0,095	8,29	10,7 (0)	0,061 (-36)	7,45 (-10)
4-6	11,8	0,089	8,03	11,8 (0)	0,032 (-64)	8,16 (+ 2)
6-8	12,8	0,042	8,88	12,6 (-2)	0,016 (-62)	9,02 (+ 2)
8-10	14,0	0,021	9,45	13,7 (-2)	0,009 (-57)	10,38 (+10)

Bilag 8.3a Fri, uioniseret ammoniak-N i procent af total ammonium-N ved forskellige pH-værdier og temperaturer (0-14 °C)

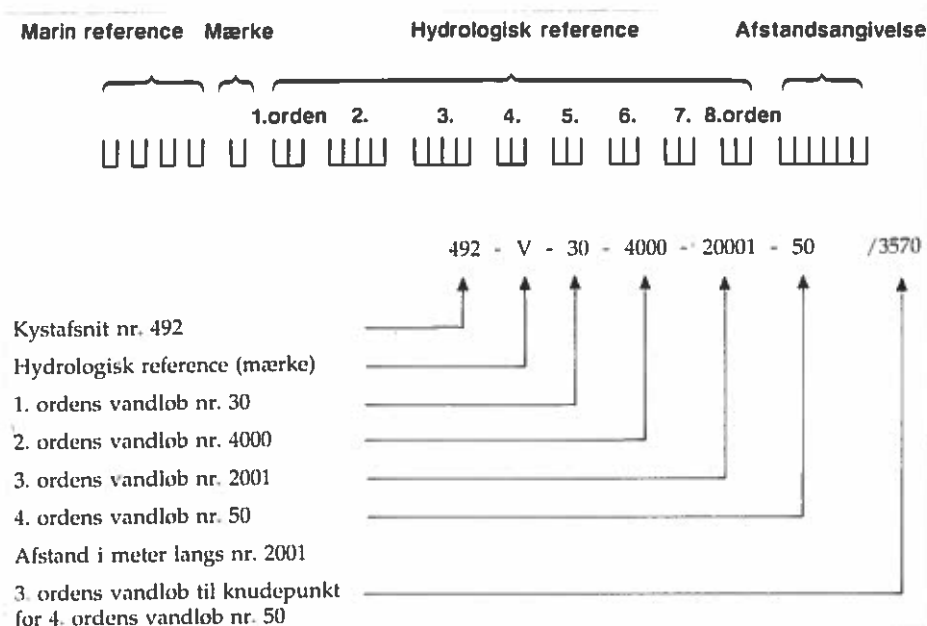
pH	Temperatur, °C														
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
6.0	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.01	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.03
6.1	.01	.01	.01	.01	.01	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.03	.03	.03	.03
6.2	.01	.01	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.03	.03	.03	.03	.03	.04	.04
6.3	.02	.02	.02	.02	.02	.02	.03	.03	.03	.03	.04	.04	.04	.05	.05
6.4	.02	.02	.02	.03	.03	.03	.03	.04	.04	.04	.05	.05	.05	.06	.06
6.5	.03	.03	.03	.03	.04	.04	.04	.05	.05	.05	.06	.06	.07	.07	.08
6.6	.03	.04	.04	.04	.05	.05	.05	.06	.06	.07	.07	.08	.09	.09	.10
6.7	.04	.04	.05	.06	.06	.06	.07	.07	.08	.09	.09	.10	.11	.12	.13
6.8	.05	.06	.06	.07	.07	.08	.09	.09	.10	.11	.12	.13	.14	.15	.16
6.9	.07	.07	.09	.08	.09	.10	.11	.12	.13	.14	.15	.16	.17	.19	.20
7.0	.06	.09	.10	.11	.11	.12	.13	.15	.16	.17	.19	.20	.22	.23	.25
7.1	.10	.11	.12	.13	.14	.16	.17	.18	.20	.22	.23	.25	.27	.29	.32
7.2	.13	.14	.15	.17	.18	.20	.21	.23	.25	.27	.29	.32	.34	.37	.40
7.3	.16	.16	.19	.21	.23	.25	.27	.29	.32	.34	.37	.40	.43	.47	.50
7.4	.21	.22	.24	.27	.29	.31	.34	.37	.49	.43	.46	.50	.54	.59	.63
7.5	.26	.28	.31	.33	.36	.39	.43	.46	.50	.54	.58	.63	.68	.74	.79
7.6	.33	.36	.39	.42	.46	.49	.54	.58	.63	.68	.73	.79	.86	.92	1.00
7.7	.41	.45	.49	.53	.57	.62	.67	.73	.79	.85	.92	1.00	1.08	1.16	1.25
7.8	.52	.56	.61	.66	.72	.78	.85	.92	.99	1.07	1.16	1.25	1.35	1.46	1.57
7.9	.65	.71	.77	.83	.90	.98	1.06	1.15	1.24	1.35	1.45	1.57	1.69	1.83	1.97
8.0	.82	.89	.96	1.05	1.14	1.23	1.33	1.44	1.56	1.69	1.82	1.97	2.12	2.29	2.47
8.1	1.03	1.12	1.21	1.31	1.43	1.54	1.67	1.81	1.96	2.12	2.28	2.47	2.66	2.87	3.09
8.2	1.29	1.40	1.52	1.65	1.79	1.94	2.10	2.27	2.45	2.65	2.86	3.08	3.33	3.58	3.86
8.3	1.62	1.76	1.91	2.07	2.24	2.43	2.63	2.84	3.07	3.31	3.57	3.85	4.15	4.47	4.81
8.4	2.03	2.20	2.39	2.59	2.80	3.04	3.28	3.55	3.83	4.13	4.46	4.80	5.17	5.56	5.98
8.5	2.54	2.76	2.99	3.24	3.51	3.79	4.10	4.43	4.78	5.15	5.55	5.97	6.42	6.90	7.41
8.6	3.18	3.44	3.73	4.04	4.37	4.73	5.10	5.51	5.94	6.40	6.89	7.40	7.95	8.54	9.15
8.7	3.97	4.30	4.65	5.04	5.44	5.88	6.34	6.84	7.36	7.92	8.52	9.14	9.81	10.51	11.25
8.8	4.94	5.35	5.79	6.26	6.76	7.29	7.95	8.46	9.10	9.77	10.49	11.25	12.04	12.88	13.77
8.9	6.14	6.65	7.18	7.75	8.36	9.01	9.69	10.42	11.19	12.00	12.86	13.76	14.70	15.70	16.74
9.0	7.61	8.22	8.88	9.57	10.30	11.08	11.90	12.77	13.69	14.65	15.66	16.72	17.83	18.99	20.19
9.1	9.40	10.14	10.92	11.75	12.63	13.56	14.54	15.57	16.64	17.77	18.95	20.15	21.46	22.79	24.16
9.2	11.55	12.44	13.37	14.36	15.40	16.49	17.64	18.84	20.09	21.39	22.74	24.14	25.59	27.09	28.62
9.3	14.12	15.17	16.27	17.43	18.65	19.91	21.24	22.61	24.04	25.51	27.04	28.61	30.22	31.87	33.55
9.4	17.15	18.37	19.66	21.00	22.39	23.84	25.34	26.89	29.49	30.13	31.81	33.53	35.28	37.06	38.86
9.5	20.67	22.06	23.55	25.07	26.64	28.27	29.94	31.65	33.40	35.19	37.00	38.84	40.70	42.57	44.45
9.6	24.70	26.30	27.94	29.64	31.38	33.16	34.98	36.83	38.70	40.60	42.51	44.43	45.35	46.27	50.18
9.7	29.23	30.99	32.80	34.65	36.54	38.45	40.38	42.33	44.29	46.25	48.21	50.16	52.10	54.02	55.91
9.8	34.21	36.12	38.06	40.03	42.02	44.02	46.02	48.02	50.02	52.00	53.96	55.49	57.79	59.66	61.49
9.9	39.56	41.58	43.62	45.67	47.71	49.75	51.77	53.77	55.75	57.69	59.60	61.47	63.29	65.06	66.78
10.0	45.18	47.26	49.34	51.41	53.46	55.48	57.47	59.42	61.33	63.19	65.00	66.76	68.46	70.10	71.67
10.1	50.92	53.01	55.08	57.12	59.12	61.07	62.98	64.83	66.63	68.37	70.04	71.66	73.21	74.69	76.11
10.2	56.63	58.68	60.69	62.64	64.54	66.39	66.17	69.89	71.54	73.12	74.64	76.09	77.48	78.79	80.04
10.3	62.16	64.13	66.03	67.86	69.62	71.32	72.94	74.50	75.99	77.40	78.75	80.06	81.24	82.38	83.47
10.4	67.43	69.27	70.99	72.66	74.26	75.79	77.24	78.62	79.94	81.18	82.35	83.46	84.50	85.46	86.41
10.5	72.27	73.92	75.49	76.99	78.41	79.76	81.04	82.24	83.39	84.45	85.45	86.40	87.28	88.11	86.89
10.6	76.64	78.11	79.50	80.81	82.06	83.22	84.32	85.36	86.33	87.24	88.09	88.88	89.63	90.32	90.97
10.7	80.51	81.79	83.00	84.13	85.20	86.20	87.13	88.01	88.83	89.59	90.30	90.96	91.58	92.16	92.69
10.8	83.87	84.97	86.01	86.97	87.87	88.72	89.50	90.23	90.91	91.55	92.14	92.69	93.19	93.67	94.11
10.9	86.75	87.68	88.55	89.37	90.12	90.92	91.48	92.08	92.65	93.17	93.65	94.10	94.52	94.90	95.26
11.0	89.18	89.96	90.69	91.36	91.99	92.57	93.11	93.61	94.07	94.50	94.89	95.26	95.60	95.91	96.20
11.1	91.21	91.86	92.46	93.02	93.53	94.01	94.45	94.85	95.23	95.58	95.90	96.20	96.47	96.72	96.96
11.2	92.89	93.42	93.92	94.37	94.79	95.18	95.54	95.87	96.17	96.46	96.71	96.95	97.17	97.36	97.57
11.3	94.27	94.70	95.11	95.48	95.82	96.13	96.42	96.69	96.94	97.16	97.37	97.57	97.74	97.91	98.06
11.4	95.39	95.75	96.07	96.37	96.65	96.90	97.14	97.35	97.55	97.73	97.90	98.06	99.20	98.33	98.45

Bilag 8.3b Fri, uioniseret ammoniak-N i procent af total ammonium-N ved forskellige pH-værdier og temperaturer (15-30 °C)

pH	Temperatur, °Celsius															
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
6.0	.03	.03	.03	.03	.04	.04	.04	.05	.05	.05	.06	.06	.07	.07	.07	.08
6.1	.03	.04	.04	.04	.05	.05	.05	.06	.06	.07	.07	.08	.08	.09	.09	.10
6.2	.04	.05	.05	.05	.06	.06	.07	.07	.08	.08	.09	.10	.10	.11	.12	.13
6.3	.05	.06	.06	.07	.07	.08	.08	.09	.10	.11	.11	.12	.13	.14	.15	.16
6.4	.07	.07	.08	.09	.09	.10	.11	.11	.12	.13	.14	.15	.16	.18	.19	.20
6.5	.09	.09	.10	.11	.12	.13	.13	.14	.16	.17	.18	.19	.21	.22	.24	.25
6.6	.11	.12	.13	.14	.15	.16	.17	.18	.20	.21	.23	.24	.26	.28	.30	.32
6.7	.14	.15	.16	.17	.18	.20	.21	.23	.25	.26	.28	.30	.33	.35	.37	.40
6.8	.17	.19	.20	.22	.23	.25	.27	.29	.31	.33	.36	.38	.41	.44	.47	.50
6.9	.22	.23	.25	.27	.29	.31	.34	.36	.39	.42	.45	.49	.52	.55	.59	.63
7.0	.27	.29	.32	.34	.37	.39	.42	.46	.49	.53	.56	.61	.65	.70	.74	.80
7.1	.34	.37	.40	.43	.46	.50	.53	.57	.62	.66	.71	.76	.82	.87	.94	1.00
7.2	.43	.46	.50	.54	.58	.62	.67	.72	.77	.83	.89	.96	1.02	1.10	1.17	1.26
7.3	.54	.58	.63	.68	.73	.78	.84	.91	.97	1.04	1.12	1.20	1.29	1.38	1.47	1.58
7.4	.68	.73	.79	.85	.92	.99	1.06	1.14	1.22	1.31	1.41	1.51	1.61	1.73	1.85	1.98
7.5	.86	.92	.99	1.07	1.15	1.24	1.33	1.43	1.53	1.64	1.76	1.89	2.02	2.17	2.32	2.48
7.6	1.08	1.16	1.25	1.34	1.44	1.55	1.67	1.79	1.92	2.06	2.21	2.37	2.53	2.71	2.90	3.10
7.7	1.35	1.45	1.57	1.68	1.81	1.95	2.09	2.24	2.41	2.58	2.77	2.96	3.17	3.39	3.62	3.87
7.8	1.69	1.82	1.96	2.11	2.27	2.44	2.62	2.81	3.01	3.23	3.46	3.70	3.96	4.23	4.52	4.82
7.9	2.12	2.29	2.46	2.64	2.84	3.05	3.27	3.51	3.76	40.3	4.31	4.61	4.93	5.27	5.62	6.00
8.0	2.66	2.86	3.08	3.31	3.55	3.81	4.09	4.38	4.69	5.02	5.37	5.74	6.13	6.54	6.98	7.44
8.1	3.32	3.57	3.84	4.13	4.43	4.75	5.09	5.45	5.83	6.24	6.67	7.12	7.60	8.10	8.63	9.19
8.2	4.15	4.46	4.79	5.14	5.51	5.91	6.32	6.77	7.24	7.73	8.25	8.80	9.38	9.99	10.63	11.29
8.3	5.17	5.55	5.95	6.38	6.84	7.32	7.83	8.37	8.94	9.54	10.17	10.83	11.53	12.26	13.02	13.82
8.4	6.42	6.89	7.38	7.91	8.46	9.05	9.67	10.32	11.00	11.72	12.48	13.27	14.09	14.95	15.85	16.79
8.5	7.95	8.52	9.12	9.75	10.42	11.13	11.87	12.65	13.47	14.32	15.21	16.15	17.12	18.12	19.17	20.26
8.6	9.80	10.49	11.22	11.98	12.78	13.62	14.50	15.42	16.38	17.38	18.43	19.51	20.63	21.79	23.00	24.23
8.7	12.04	12.86	13.72	14.63	15.57	16.56	17.59	18.67	19.79	20.94	22.14	23.38	24.66	25.97	27.32	28.71
8.8	14.69	15.67	16.68	17.74	18.85	19.99	21.18	22.42	23.69	25.01	26.36	27.75	29.18	30.64	32.12	33.64
8.9	17.82	18.95	20.13	21.35	22.62	23.93	25.28	26.67	28.10	29.57	31.07	32.60	34.15	35.73	37.34	38.96
9.0	21.45	22.74	24.09	25.47	26.90	28.37	29.87	37.41	32.98	34.58	36.20	37.84	39.50	41.18	42.86	44.55
9.1	25.58	27.04	28.54	30.09	31.66	33.27	34.91	36.57	38.25	39.96	41.67	43.39	45.12	46.84	48.57	50.28
9.2	30.20	31.81	33.46	35.14	36.84	38.56	40.30	42.06	43.82	45.58	47.35	49.11	50.86	52.59	54.31	56.01
9.3	35.26	37.00	38.77	40.55	42.34	44.14	45.95	47.75	49.54	51.33	53.10	54.85	56.58	58.28	59.95	61.58
9.4	40.68	42.51	44.35	46.20	48.04	49.87	51.69	53.50	55.28	57.04	58.77	60.46	62.13	63.75	65.33	66.87
9.5	46.33	48.21	50.08	51.94	53.78	55.60	57.39	59.15	60.88	62.57	64.21	65.82	67.37	68.88	70.34	71.76
9.6	52.08	53.96	55.81	57.64	59.43	61.19	62.91	64.58	66.21	67.79	69.32	70.79	72.22	73.59	74.91	76.18
9.7	57.78	59.60	61.39	63.14	64.84	66.50	68.10	69.65	71.15	72.60	73.98	75.32	76.60	77.82	78.99	80.10
9.8	63.27	65.00	66.69	68.32	69.90	71.42	72.88	74.29	75.64	76.93	78.17	79.35	80.47	81.54	82.56	83.52
9.9	68.44	70.05	71.59	73.08	74.51	75.88	77.19	78.44	79.63	80.76	81.84	82.87	83.84	84.76	85.63	86.45
10.0	73.19	74.64	76.04	77.37	78.63	79.84	80.99	82.08	83.11	84.09	85.02	85.99	86.72	87.50	88.24	88.93
10.1	77.46	78.75	79.98	81.14	82.25	83.29	84.28	85.22	86.10	86.94	87.72	88.46	89.15	89.81	90.42	91.00
10.2	81.23	82.35	83.41	84.42	85.36	86.26	87.10	87.89	88.64	89.34	89.99	90.61	91.19	91.73	92.24	92.72
10.3	84.49	85.45	86.36	87.21	88.01	88.77	89.47	90.14	90.76	91.34	91.88	92.39	92.87	93.32	93.74	94.13
10.4	87.27	88.09	88.85	89.57	90.24	90.87	91.45	92.00	92.52	93.00	93.44	93.86	94.25	94.62	94.96	95.28
10.5	89.62	90.30	90.94	91.53	92.09	92.61	93.09	93.54	93.96	94.35	94.72	95.06	95.38	95.68	95.95	96.21
10.6	91.57	92.14	92.66	93.15	93.61	94.04	94.43	94.90	95.14	95.46	95.76	96.04	96.30	96.54	96.76	96.97
10.7	93.19	93.65	94.08	94.48	94.86	95.20	95.53	95.83	96.10	96.36	96.60	96.83	97.04	97.23	97.41	97.58
10.8	94.51	94.89	95.24	95.57	95.87	96.15	96.41	96.66	96.88	97.09	97.28	97.46	97.63	97.79	97.93	98.07
10.9	95.59	95.90	96.18	96.45	96.69	96.92	97.13	97.32	97.51	97.67	97.83	97.97	98.11	98.23	98.35	98.46
11.0	96.47	96.71	96.94	97.16	97.35	97.54	97.71	97.86	98.01	98.14	98.27	98.38	98.49	98.59	98.68	98.77
11.1	97.17	97.37	97.56	97.73	97.89	98.03	98.17	98.30	98.41	98.52	98.62	98.71	98.80	98.88	98.95	99.02
11.2	97.74	97.90	98.05	98.19	98.31	98.43	98.54	98.64	98.73	98.82	98.90	98.97	99.04	99.11	99.17	99.22
11.3	98.20	98.33	98.44	98.55	98.66	98.75	98.84	98.92	98.99	99.06	99.12	99.18	99.24	99.29	99.34	99.38
11.4	98.56	98.67	98.76	98.85	98.93	99.00	99.07	99.14	99.20	99.25	99.30	99.35	99.39	99.43	99.47	99.51

Bilag 8.4

Den hydrologiske reference



Opbygning af den hydrologiske reference og eksempel på nummerering af et vandløb er vist på ovenstående figur.

Ved indberetning i STANDAT-format skal referencenummeret skrives i et fast format.

- I FIELD 1400 angives referencenummeret med 25 pladser. Da mærket altid står på 5. plads i nummeret efter den marine dels fire pladser, betyder det, at der kan forekomme tomme pladser i den marine del, når der er tale om referencer, hvor marine del kun er på 2. eller 3. ordens niveau. Disse pladser må ikke lukkes eller udfyldes med 0 (nul).
- I FIELD 388 angives afstanden til vandløbets knudepunkt i meter.

Det ovenstående eksempel på hydrologiske reference for et vandløb vil i STANDAT format se således ud:

```
I FIELD 1400 492 V30400020015000000000  
I FIELD 388 3570
```

For nærmere beskrivelse af den hydrologiske reference henvises i øvrigt til Miljøstyrelsens og Danmarks Miljøundersøgelers notat af 16 feb. 1990, Miljøstyrelsens notat af 29 nov. 1991, og Miljøstyrelsens notat af 20 feb. 1992.

Bilag 8.5 Dataoverførsel på ferskvandsområdet

Kemiske og fysiske data fra vandløb

I forbindelse med tilsyn udtages der prøver fra en række vandløbsstationer. Disse vandløbsstationer dokumenteres entydigt under standat-emne 00004200 *Vandløbskontrol*. Der angives endvidere dato og tid for tilsynet. Der kan ved tilsynet udføres en række *Feltmålinger*, standat-emne 00004230, f.eks. vandtemperatur og måling af vandføring. Der udtages en vandprøve, som beskrives under standat-emnet 00004240 *Vandprøver*, og vandprøven analyseres for en række kemiske og fysiske variable, standat-emne 00004241 *Vandprøver analyse*.

Standat-emne 00004200 Vandløbskontrol

Under dette emne overføres oplysninger om vandløbsstationen og dato og tid for tilsynet.

GROUP 00004200 DAT VANDLØBSKONTROL
FIELD 00001460 Vandløbs navn. Evt. synonymnavne
FIELD 00001459 Stationens navn.
FIELD 00001458 Beliggenhed. Nærmere beskrivelse af stationens beliggenhed.
FIELD 00001457 Vandløbssystem. Navnet på hoved-vandløbet, som udmunder i marin recipient.
FIELD 00001456 Marin recipient. Navnet på den marin recipient.
FIELD 00000151 Kode for beliggenhedsamt. STD00001
FIELD 00001455 Amtets stationsnummer.
FIELD 00001454 HHU nummer. Hedeselskabets Hydrometriske Undersøgelser's nummer på vandstandsstation. xx.yy.
FIELD 00001453 DDH stednummer. Det Danske Hedeselskabs stednummer, 6 cifre.
FIELD 00001452 DMU FEVØ stationsnummer.
FIELD 00001400 Hydrologisk-reference.
FIELD 00000388 Afstand til vandløbets knudepunkt.
FIELD 00000445 Tilsynsdato.
FIELD 00000595 Starttidspunkt klokke-time. 0 - 23.
FIELD 00000596 Starttidspunkt minuttal. 0 - 59.
FIELD 00000600 Slutdato
FIELD 00000597 Sluttidspunkt klokke-time. 0 - 23.
FIELD 00000598 Sluttidspunkt minuttal. 0 - 59.
FIELD 00000142 Initialer for sagsmedarbejder.

De vigtigste felter under dette emne er et stationsnummer (FIELD 1455, 1454, 1453 eller 1452), tilsynsdato (FIELD 445) og tidspunkt (FIELD 596). Data kan også overføres med hydrologisk reference og afstand (FIELD 1400 og 388), bemærk at der eksisterer et fast format for den hydrologiske reference ved EDB-overførsel (bilag 8.4). Vandløbs- og stationsnavn (FIELD 1460 og 1459) samt amt (FIELD 151) bør for dokumentation af data også udfyldes. Ved overførsel af tidsproportionale blandingsprøver udfyldes endvidere slutdato og sluttidspunkt (FIELD 597, 598 og 600).

Standat-emne 00004230 Vandløbskontrol feltmålinger

Under dette emne overføres målinger, som er udført i felten, i forbindelse med tilsyn f.eks. måling af vandtemperatur.

GROUP 00004230 VANDLØBSKONTROL FELTMÅLINGER

FIELD 00000095 Kode for målevariable STD00019
FIELD 00000100 Kode for måleenhed STD00016
FIELD 00000101 Kode for målemetode STD00018
FIELD 00000622 Resultat (værdi)
FIELD 00001114 Attributter til måleresultat (<>~!)
FIELD 00001111 Valideret af. Initialer

Koder for målevariable, -enhed og -metode samt resultat bør altid anføres. Bemærk at der findes en kode 00 for ikke oplyst. Attributter angives ved f. eks. større end, mindre end en værdi. En af de målevariable som oftest er angivet med forkert enhedskode er ledningsevne. Ledningsevne bør såvidt muligt opgives i mSiemens pr meter (mS m^{-1}). I bilag 8.6 er angivet en oversigt over de mest almindelige målevariable, og hvilken enhed DMU ønsker dem overført i.

Standat-emne 00004240 Vandløbskontrol vandprøver

Under dette emne overføres oplysninger om vandprøven, som er udtaget ved tilsynet.

GROUP 00004240 DAT VANDLØBSKONTROL VANDPRØ- VER

FIELD 00000601 Laboratorium STD00032
FIELD 00000605 Kode for prøvetype STD00034
FIELD 00001045 Kode for prøvetagningsudstyr STD00024
FIELD 00001046 Kode for evt. serietype
FIELD 00001733 Antal prøver
FIELD 00001048 Tidsinterval (minutter)
FIELD 00001111 Valideret af. Initialer

Laboratorium (FIELD 601), samt koder for prøvetype og prøvetagningsudstyr (FIELD 605 & 1045) bør altid udfyldes. Prøvetyper vil normalt være kode 0001 = enkeltprøve. Ved overførsel af tidsproportionale blandingsprøver udfyldes endvidere antal prøver og tidsinterval (FIELD 1733 og 1048).

Standat-emne 00004241 Vandløbskontrol vandprøver analyse

Dette emne er underordnet emne 4240, og under emnet overføres analyseresultater fra vandprøven.

GROUP 00004241 DAT VANDLØBSKONTROL VANDPRØ- VER ANALYSE

FIELD 00000601 Kode for laboratorium STD00032
FIELD 00000095 Kode for analysevariable STD00019
FIELD 00000100 Kode for enhed STD00016
FIELD 00000101 Kode for analysemetode STD00018
FIELD 00000622 Resultat (værdi)
FIELD 00001114 Attributter til resultat (<>~!)

Koder for analysevariable, -enhed og -metode samt resultat bør altid anføres. Bemærk at der findes en kode 00 for ikke oplyst. Kode for laboratorium (FIELD 601) kan angives her i stedet for emne 4240, vandløbskontrol vandprøver. Attributter angives ved større end, mindre end en værdi osv. Attributten ! anvendes, hvor værdien er udeladt af stoftransportberegningen. I bilag 8.6 er angivet en oversigt over de mest almindelige analysevariable, og hvilken enhed DMU ønsker dem overført i.

Eksempel på samlet STANDAT-definitionsdel til overførsel af vandkemiske og fysiske variable fra vandløb.

DEFINITION

GROUP 00004200 DAT VANDLØBSKONTROL
FIELD 00001460 Vandløbsnavn. Evt. synonymnavne
FIELD 00001459 Stationens navn.
FIELD 00001458 Beliggenhed. Nærmere beskrivelse af stationens beliggenhed.
FIELD 00001457 Vandløbssystem. Navnet på hoved-vandløbet, som udmunder i marin recipient.
FIELD 00001456 Marin recipient. Navnet på den marin recipient.
FIELD 00000151 Kode for beliggenhedsamt. STD00001
FIELD 00001455 Amtets stationsnummer.
FIELD 00001454 HHU nummer. Hedeselskabets Hydrometriske Undersøgelser's nummer på vandstandsstation. xx.yy.
FIELD 00001453 DDH stednummer. Det Danske Hedeselskabs stednummer, 6 cifre.
FIELD 00001452 DMU FEVØ stationsnummer.
FIELD 00001400 Hydrologisk-reference.
FIELD 00000388 Afstand til vandløbets knudepunkt.
FIELD 00000445 Tilsynsdato.
FIELD 00000595 Starttidspunkt klokke-time. 0 - 23.
FIELD 00000596 Starttidspunkt minuttal. 0 - 59.
FIELD 0000600 Slutdato¹
FIELD 00000597 Sluttidspunkt klokke-time. 0 - 23.
FIELD 00000598 Sluttidspunkt minuttal. 0 - 59.
FIELD 00000142 Initialer for sagsmedarbejder.

GROUP 00004230 DAT VANDLØBSKONTROL FELTMÅLINGER
FIELD 00000095 Kode for målevariable STD00019
FIELD 00000100 Kode for måleenhed STD00016
FIELD 00000101 Kode for målemetode STD00018
FIELD 00000622 Resultat (værdi)
FIELD 00001114 Attributter til måleresultat (<>~!)
FIELD 00001111 Valideret af. Initialer
END GROUP

GROUP 00004240 DAT VANDLØBSKONTROL VANDPRØVER
FIELD 00000601 Laboratorium STD00032
FIELD 00000605 Kode for prøvetype STD00034
FIELD 00001045 Kode for prøvetagningsudstyr STD00024
FIELD 00001046 Kode for evt. serietype
FIELD 00001733* Antal prøver
FIELD 00001048 Tidsinterval (minutter)
FIELD 00001111 Valideret af. Initialer

GROUP 00004241 DAT VANDLØBSKONTROL VANDPRØVER ANALYSE
FIELD 00000601 Kode for laboratorium STD00032
FIELD 00000095 Kode for analysevariable STD00019
FIELD 00000100 Kode for enhed STD00016

FIELD 00000101 Kode for analysemetode STD00018
FIELD 00000622 Resultat (værdi)
FIELD 00001114 Attributter til resultat (<>~!)
END GROUP
END GROUP
END GROUP
END DEFINITION

¹ Ved intensive stationer

* Bemærk: Antal prøver indberettes nu på FIELD 1733 imod tidligere FIELD 1047. Denne ændring skyldes, at det tidligere FIELD 1047 højst kunne indeholde en værdi på 99.

Stoftransportdata fra vandløb

De beregnede stoftransportdata fra vandløbsstationerne overføres med stationsoplysninger under standat-emne 80000000 og oplysninger om tidsperiode og værdien af stoftransportberegningen under standat-emne 80000003.

Standat-emne 80000000 Vandløbskontrol

Under dette emne overføres oplysninger om vandløbsstationen.

GROUP 80000000 DAT VANDLØBSKONTROL
FIELD 00001460 Vandløbsnavn. Evt. synonymnavn
FIELD 00001459 Stationens navn.
FIELD 00001458 Beliggenhed. Nærmere beskrivelse af stationens beliggenhed.
FIELD 00001457 Vandløbssystem. Navnet på hoved-vandløbet, som udmunder i marine recipient.
FIELD 00001456 Marin recipient. Navnet på den marinerecipient.

FIELD 00000151 Kode for beliggenhedsamt. STD00001
FIELD 00001455 Amtets stationsnummer.
FIELD 00001454 HHU nummer. Hedeselskabets Hydrometriske Undersøgelser's nummer på vandstandsstation. xx.yy.
FIELD 00001453 DDH stednummer. Det Danske Hedeselskabs stednummer, 6 cifre.
FIELD 00001452 DMU FEVØ stationsnummer.
FIELD 00001400 Hydrologisk-reference.
FIELD 00000388 Afstand til vandløbets knudepunkt.

De vigtigste felter under dette emne er et stationsnummer (FIELD 1455, 1454, 1453 eller 1452). Data kan også overføres med hydrologisk reference og afstand (FIELD 1400 og 388), bemærk at der eksisterer et fast format for den hydrologiske reference ved EDB-overførsel (se bilag 8.4). Vandløbs- og stationsnavn (FIELD 1460 og 1459) samt amt (FIELD 151) bør for dokumentation af data også udfyldes.

Standat-emne 80000003 Stoftransport

Under dette emne angives oplysninger om tidsperiode, hvilken variable, der er beregnet stoftransport for, samt enhed, metode og værdi af stoftransportberegningen.

**GROUP 80000003 DAT VANDLØBSKONTROL STOF-
TRANSPORT**
FIELD 00000599 Startdato.
FIELD 00000595 Starttidspunkt klokke-time. 0-23.
FIELD 00000596 Starttidspunkt minuttal. 0-59.
FIELD 00000600 Slutdato.
FIELD 00000597 Sluttidspunkt klokke-time. 0-23.
FIELD 00000598 Sluttidspunkt minuttal. 0-59.
FIELD 00000095 Kode for analysevariable STD00019.
FIELD 00000100 Kode for måleenhed STD00016.

FIELD 00001467 Kode for beregningsmetode STD00088.
FIELD 00000622 Resultat (værdi).
FIELD 00001114 Attributter til resultat (<>~)

Der bør altid overføres oplysninger om perioden i form af hhv. start- og slutdato (FIELD 599 og 600). Start- og sluttidspunkt (klokken) kan udelades såfremt perioderne dækker over et helt antal dage, f.eks. måneds-, sommer- og årstransport. Måneds-transport angives med eksempelvis startdato lig med 920101 og slutdato lig med 920131 eller 920201.

Koder for analysevariable FIELD 0095 er de samme som ved overførsel af koncentrationsresultater. Måleenheden vil normalt være enten 0092 = kg, 0093 = ton, 0098 = m³, eller 0055 = l s⁻¹. Enhedskoderne med periodeangivelse f.eks. kg/måned, ton/år bør ikke anvendes. Vandtransport i f.eks. 10³ m³ angives med 0098 = m³ i enhedsfeltet og værdi i resultatfeltet (FIELD 622).

Det er fornuftigt at lagre og overføre stoftransportdata i sammenlignelige enheder. Opgøres fosfortransporten for en periode i kg, bør vandtransporten i den tilsvarende periode angives i 10³ m³ (og ikke i l/s). Herved kan rigtigheden af værdierne checkes, da fosfortransport divideret med vandtransport er lig med fosforkoncentration i mg P l⁻¹.

Kode for stoftransportberegningemetode angives i FIELD 1467. Normalt anvendes 0002 = C-lineær interpolation, og enkelte gange 0001 = trapez integration.

I bilag 8.7 er angivet en oversigt over de almindeligste stoftransportvariable og den enhed, som DMU ønsker dem overført i.

Eksempel på STANDAT-definitionsdel til overførsel af stoftransportdata fra vandløb.

DEFINITION

GROUP 80000000 DAT VANDLØBSKONTROL

FIELD 00001460 Vandløbsnavn. Evt. synonymnavne
FIELD 00001459 Stationens navn.
FIELD 00001458 Beliggenhed. Nærmere beskrivelse af stationens beliggenhed.
FIELD 00001457 Vandløbssystem. Navnet på hoved-vandløbet, som udmunder i marin recipient.
FIELD 00001456 Marin recipient. Navnet på den marinerecipient.

FIELD 00000151 Kode for beliggenhedsamt. STD00001
FIELD 00001455 Amtets stationsnummer.
FIELD 00001454 HHU nummer. Hedeselskabets Hydrometriske Undersøgelser's nummer på vandstandsstation. xx.yy.
FIELD 00001453 DDH stednummer. Det Danske Hedeselskabs stednummer, 6 cifre.
FIELD 00001452 DMU FEVØ stationsnummer.
FIELD 00001400 Hydrologisk-reference.
FIELD 00000388 Afstand til vandløbets knudepunkt.

GROUP 80000003 DAT VANDLØBSKONTROL STOF-TRANSPORT

FIELD 00000599 Startdato.
FIELD 00000595 Starttidspunkt klokke-time. 0-23.
FIELD 00000596 Starttidspunkt minuttal. 0-59.
FIELD 00000600 Slutdato.
FIELD 00000597 Sluttidspunkt klokke-time. 0-23.
FIELD 00000598 Sluttidspunkt minuttal. 0-59.
FIELD 00000095 Kode for analysevariable STD00019.
FIELD 00000100 Kode for måleenhed STD00016.
FIELD 00001467 Kode for beregningsmetode STD00088.
FIELD 00000622 Resultat (værdi).
FIELD 00001114 Attributter til resultat (<>~!)
END GROUP
END GROUP
END DEFINITION

Stoftransport

Normalt beregnes stoftransport med metoden "(-lineær interpolation" som har nummer 02 i STANDAT kodelisten STD0088. Stoftransport beregnet på grundlag af de intensivt målte vandanalyser overføres med en anden metode-kode. Her anvendes koden 6 for metoden "Tidsproportional puljet", hvis transporten beregnes som en middelkoncentration over en given periode (eks. uge) gange vandafstrømningen i samme periode summeret op for hele året.

Kemiske og fysiske data fra søer

I forbindelse med tilsyn udtages der prøver fra en række søstationer. Disse søstationer dokumenteres entydigt under standat-emne 00004300 *Søkontrol*. Der angives endvidere dato og tid for tilsynet. Der kan ved tilsynet udføres en række *Felt-/profilmålinger*, standat-emne 00004341, f.eks. vandtemperatur og måling af iltindhold. Der udtages en vandprøve, som beskrives under standat-emnet 00004320 *Vandprøver*, og vandprøven analyseres for en række kemiske og fysiske variable, standat-emne 00004321 *Vandprøver analyse*.

Standat-emne 00004300 Søkontrol

Under dette emne overføres oplysninger om søstationen og dato og tid for tilsynet.

GROUP 00004300 DAT SØKONTROL
FIELD 00001460 Søens navn. Evt. synonymnavne
FIELD 00001459 Stationens navn.
FIELD 00001458 Beliggenhed. Nærmere beskrivelse af stationens beliggenhed.
FIELD 00001457 Vandløbssystem. Navnet på hoved-vandløbet, som udmunder i marin recipient.
FIELD 00001456 Marin recipient. Navnet på den marin recipient.
FIELD 00000151 Kode for beliggenhedsamt. STD00001
FIELD 00001455 Amtets stationsnummer.
FIELD 00001454 HHU nummer. Hedeselskabets Hydrometriske Undersøgelser's nummer på vandstandsstation. xx.yy.
FIELD 00001453 DDH stednummer. Det Danske Hedeselskabs stednummer, 6 cifre.
FIELD 00001452 DMU FEVØ stationsnummer.
FIELD 00001035 Total dybde
FIELD 00001400 Hydrologisk-reference.
FIELD 00000388 Afstand til vandløbets knudepunkt.
FIELD 00000445 Tilsynsdato.
FIELD 00000595 Starttidspunkt klokke-time. 0 - 23.
FIELD 00000596 Starttidspunkt minuttal. 0 - 59.
FIELD 00000597 Sluttidspunkt klokke-time. 0 - 23.
FIELD 00000598 Sluttidspunkt minuttal. 0 - 59.
FIELD 00001042 Sigtdybde (m)
FIELD 00000142 Initialer for sagsmedarbejder.

De vigtigste felter under dette emne er et stationsnummer (FIELD 1455, 1454, 1453 eller 1452), tilsynsdato (FIELD 445) og tidspunkt (FIELD 595) samt stationens totaldybde (FIELD 1035) og sigtdybden (FIELD 1042). Data kan også overføres med hydrologisk reference og afstand (FIELD 1400 og 388), bemærk at der eksisterer et fast format for den hydrologiske reference ved EDB-overførsel (se bilag 8.4). Søens- og stationsnavn (FIELD 1460 og 1459) samt amt (FIELD 151) bør for dokumentation af data også udfyldes.

NB! Bemærk at stationernes totaldybde angives her (FIELD 1035).

Standat-emne 00004341 Søkontrol felt-/profilmålinger

Under dette emne overføres målinger, som er udført i felten, i forbindelse med tilsyn f.eks. måling af vandtemperatur.

GROUP 00004341 DAT	SØKONTROL FELT-/PROFILMÅLINGER
FIELD 00001050	Måledybde (m).
FIELD 00000095	Kode for målevariable STD00019
FIELD 00000100	Kode for måleenhed STD00016
FIELD 00000101	Kode for målemetode STD00018
FIELD 00000622	Resultat (værdi)
FIELD 00001114	Attributter til måleresultat (<>~!)
FIELD 00001111	Valideret af. Initialer

Måledybde og koder for målevariable, -enhed og -metode samt resultat bør altid anføres. Bemærk at der findes en kode 00 for ikke oplyst enhed og metode. Attributter angives ved f. eks. større end, mindre end en værdi. En af de målevariable som oftest er angivet med fejl enhedskode er ledningsevne. Ledningsevne bør såvidt muligt opgives i mSiemens pr meter (mS m^{-1}). I bilag 8.6 er angivet en oversigt over de mest almindelige målevariable, og hvilken enhed som DMU ønsker dem overført i.

Standat-emne 00004320 Søkontrol vandprøver

Under dette emne overføres oplysninger om vandprøven, som er udtaget ved tilsynet.

GROUP 00004320 DAT	SØKONTROL VANDPRØVER
FIELD 00000601	Kode for laboratorium STD00032
FIELD 00001045	Kode for prøvetagningsudstyr STD00024
FIELD 00000605	Kode for prøvetype STD00034
FIELD 00001046	Kode for evt. serietype
FIELD 00001050	Dybde (m). Gennemsnitsdybde ved blandingsprøve.
FIELD 00001047	Antal prøver.
FIELD 00001049	Øvrige dybder. Alle dybder som en blandingsprøve er sammensat af, f.eks. 0.2 2.0 4.0 (adskilt med mellemrum)
FIELD 00001048	Tidsinterval (minutter)
FIELD 00001111	Valideret af. Initialer

Laboratorium (FIELD 601), og koder for prøvetagningsudstyr (FIELD 1045) bør altid udfyldes.

Prøvetyper vil normalt være kode enten 0001 = enkeltprøve eller 0004 = blandingsprøve. Ved enkeltprøve udfyldes kun dybde (FIELD 1050), mens ved blandingsprøve angives gennemsnitsdybden i dybdefeltet (FIELD 1050) og antal af prøver i FIELD 1047 og dybderne for disse i FIELD 1049. I FIELD 1049 bør de enkelte dybder angives med mellemrum f.eks. 0.2 2.0 4.0. FIELD 1046 og 1048 anvendes normalt ikke og bør derfor ikke indgå i definitiondelen.

Standat-emne 00004321 Søkontrol vandprøver analyser

Dette emne er underordnet emne 4320, og under emnet overføres analyseresultater fra vandprøven.

**GROUP 00004321 DAT SØKONTROL VANDPRØVER
ANALYSE**

FIELD 00000601 Kode for laboratorium STD00032
FIELD 00000095 Kode for analysevariable STD00019
FIELD 00000100 Kode for enhed STD00016
FIELD 00000101 Kode for analysemetode STD00018
FIELD 00000622 Resultat (værdi)
FIELD 00001114 Attributter til resultat (<>~!)

Koder for analysevariable, -enhed og -metode samt resultat bør altid anføres. Bemærk at der findes en kode 00 for ikke oplyst. Kode for laboratorium (FIELD 601) kan angives her i stedet for i emne 4320, søkontrol vandprøver. Attributter angives ved større end, mindre end en værdi osv. I bilag 8.6 er angivet en oversigt over de mest almindelige analysevariable, og hvilken enhed DMU ønsker dem overført i.

Eksempel på samlet STANDAT-definitionsdel til overførsel af vandkemiske og fysiske variable fra søer.

DEFINITION

GROUP 00004300 DAT SØKONTROL
FIELD 00001460 Søens. Evt. synonymnavne
FIELD 00001459 Stationens navn.
FIELD 00001458 Beliggenhed. Nærmere beskrivelse af stationens beliggenhed.
FIELD 00001457 Vandløbssystem. Navnet på hoved-vandløbet, som udmunder i marin recipient.
FIELD 00001456 Marin recipient. Navnet på den marin recipient.
FIELD 00000151 Kode for beliggenhedsamt. STD00001
FIELD 00001455 Amtets stationsnummer.
FIELD 00001454 HHU nummer. Hedeselskabets Hydrometriske Undersøgelser's nummer på vandstandsstation. xx.yy.
FIELD 00001453 DDH stednummer. Det Danske Hedeselskabs stednummer, 6 cifre.
FIELD 00001452 DMU FEVØ stationsnummer.
FIELD 00001035 Total dybde
FIELD 00001400 Hydrologisk-reference.
FIELD 00000388 Afstand til vandløbets knudepunkt.
FIELD 00000445 Tilsynsdato.
FIELD 00000595 Starttidspunkt klokke-time. 0 - 23.
FIELD 00000596 Starttidspunkt minuttal. 0 - 59.
FIELD 00000597 Sluttidspunkt klokke-time. 0 - 23.
FIELD 00000598 Sluttidspunkt minuttal. 0 - 59.
FIELD 00001042 Sigtdybde (m)
FIELD 00000142 Initialer for sagsmedarbejder.

GROUP 00004341 DAT SØKONTROL FELT-/PROFILMÅLINGER

FIELD 00001050 Måledybde (m).
FIELD 00000095 Kode for målevariable STD00019
FIELD 00000100 Kode for måleenhed STD00016
FIELD 00000101 Kode for målemetode STD00018
FIELD 00000622 Resultat (værdi)
FIELD 00001114 Attributter til måleresultat (<>~!)
FIELD 00001111 Valideret af. Initialer
END GROUP

GROUP 00004320 DAT SØKONTROL VANDPRØVER

FIELD 00000601 Laboratorium STD00032
FIELD 00001045 Kode for prøvetagningsudstyr STD00024
FIELD 00000605 Kode for prøvetype STD00034
FIELD 00001046 Kode for evt. serietype
FIELD 00001050 Dybde (m). Gennemsnitsdybde ved blandingsprøve.
FIELD 00001047 Antal prøver.
FIELD 00001049 Øvrige dybder. Alle dybder som en blandingsprøve er sammensat af, f.eks. 0.2 2.0 4.0 (adskilt med mellemrum)
FIELD 00001048 Tidsinterval (minutter)
FIELD 00001111 Valideret af. Initialer

GROUP 00004321 DAT SØKONTROL VANDPRØVER ANALYSE

FIELD 00000601 Kode for laboratorium STD00032
FIELD 00000095 Kode for analysevariable STD00019
FIELD 00000100 Kode for enhed STD00016

FIELD 00000101 Kode for analysemetode STD00018
FIELD 00000622 Resultat (værdi)
FIELD 00001114 Attributter til resultat (<>~!)
END GROUP
END GROUP
END GROUP
END DEFINITION

Bilag 8.6

Oversigt over almindeligste kemiske og fysiske variable

Variabelnavn	Standatkode STD00019	anbefalet enhed STD00016
Konduktivitet	0011	mS/m = 0024
pH	0041	ingen = 0003
Alkalinitet, total	0291	mmol/l = 0009 mækv/l = 0008
Farvetal-Pt	0061	mg/l = 0001
Iltindhold	0251	mg/l = 0001
Iltmætning	0252	procent= 0004
Vandføring (døgn)	9903	m ³ /sek = 0150
Øjeblikks-vandføring	9905	m ³ /sek = 0150
Temperatur (vand)	9902	°C = 0029
Biokemisk iltf. ufortyndet	2709	mg/l = 0001
Biokemisk iltforbr. BI5	0501	mg/l = 0001
Biok.iltf.filtr. BI5	0502	mg/l = 0001
Biok.iltf.modif. BI5	0503	mg/l = 0001
Biok.iltf. BI7	0506	mg/l = 0001
Kem.iltf. COD total	0551	mg/l = 0001
Kem.iltf. COD, SS	0553	mg/l = 0001
Kem.iltf.CODtotal,modf.	0554	mg/l = 0001
Kem.iltf. KIF, total	0576	mg/l = 0001
Kem.iltf. KIF, filtr	0577	mg/l = 0001
Suspenderet stof	0127	mg/l = 0001
Glødetab af susp.stof	0147	mg/l = 0001
Ammoniak-ammonium-N1012		mg/l = 0001
Nitrit+nitrat-N	1191	mg/l = 0001
Totalkvælstof	1211	mg/l = 0001
Ortofosfat-P, filtr.	1304	mg/l = 0001
Ortofosfat-P, total	1302	mg/l = 0001
Totalfosfor	1376	mg/l = 0001
Totalfosfor, filtr.	1377	mg/l = 0001
Kalcium	1551	mg/l = 0001
Jern	2041	mg/l = 0001
Silicium-Si,filtr.	2111	mg/l = 0001
Klorofyl a	7501	myg/l = 0020
Salinitet	0101	promille = 0036
Vandstand DNN	2710	meter = 63
Vandstand Lokal	2711	meter = 63

Bilag 8.7

Oversigt over almindeligste stoftransportvariable

Variabelnavn	Standatkode STD00019	anbefalet enhed STD00016
Vandtransport	9903	m ³ = 0098
Biokemisk iltforbr.BI5	0501	kg = 0092
Kem.iltf. COD total	0551	kg = 0092
Suspenderet stof	0127	kg = 0092
Ammoniak-ammonium-N1012		kg = 0092
Nitrit+nitrat-N	1191	kg = 0092
Totalkvælstof	1211	kg = 0092
Ortofosfat-P, filtr.	1304	kg = 0092
Ortofosfat-P, total	1302	kg = 0092
Totalfosfor	1376	kg = 0092
Totalfosfor, filtr.	1377	kg = 0092
Kalcium	1551	kg = 0092
Jern	2041	kg = 0092
Silicium-Si,filtr.	2111	kg = 0092

Bilag 8.8 Eksempler på udskrifter i forbindelse med DMU's kontrol af fremsendte data

Bilag 8.8.1 Oversigt over vandløbsstationer og antal prøvetagninger i fire år i Vejle Amt til kontrol af antal målinger.

STATIONER I VEJLE AMT

AQUA-STNR	VANDLØBSNAVN	ANTAL PRØVETAGNINGER			
		1989	1990	1991	1992
210077	MATTRUP Å, LILLEBRO	16	19	18	18
210089	GUDEN Å, VOERVADSBRO	17	18	19	19
210090	GUDEN Å, MØLLERUP	12	12	12	12
210872	ØLHOLM BÆK, ØLHOLM BÆK, NY STA	0	0	0	0
250018	SKJERN Å, TYKSKOV	17	19	18	18
250019	OMME Å, FARRE	18	18	18	18
250020	HOLTUM Å, HYGILD	17	18	18	18
250021	BRANDE Å, HESSELBJERGE	17	19	18	18
270004	LILLE-HANSTED Å, HANSTED	25	25	25	25
270045	HANSTED Å, ST. HANSTED BRO	13	11	13	12
280001	BYGHOLM Å, KØRUP BRO	26	25	25	25
290007	RÅRUP Å, ÅSTRUP	0	0	0	0
290008	ROHDEN Å, N.S. ÅRUP MØLLE DAMB	27	25	25	26
320001	VEJLE Å, HARALDSKER	17	18	20	19
320002	VEJLE Å, REPSGÅRDSLUND	17	19	19	19
320004	GREJS Å, GREJSDALENS PLANTESKO	18	17	18	18
320013	VEJLE Å, AFLØB ENGELSHOLM SØ	19	19	18	12
320014	NØRUP BÆK, Ø.F.NØRUP	28	26	26	12
320015	ENGELSHOLM SØ, TILLØB E4, T.T.	17	8	7	0
320016	ENGELSHOLM SØ, TILLØB E5, S.V.	28	19	19	12
320017	ENGELSHOLM BÆK, N.Ø.FOR ENGELS	20	23	13	10
320018	GREJS Å, AFLØB FÅRUP SØ	19	19	19	18
320019	SAKSDAL BÆK, N.Ø.FOR OLLERUPGÅ	18	18	17	18
320020	LILDFROST BÆK, OS FÅRUP SØ	18	18	17	18
320022	HØJEN Å, NEDERBRO	26	26	25	25
320030	SØDOVER BÆK, V.F.SØDOVER	0	12	12	12
320031	ENGELSHOLM SØ, TILLØB E8, ANDE	0	26	25	11
320032	ENGELSHOLM SØ, TILLØB E9, T.T.	0	12	12	0
320033	ENGELSHOLM SØ, TILLØB E10, T.T	0	10	12	0
320034	FÅRUP SØ, TILLØB F5, T.T.FÅRUP	0	8	2	0
330004	SPANG Å, BREDSTRUP	28	26	25	25
340002	VESTER-NEBEL Å, ELKERHOLM	28	25	25	25
340004	ALMIND Å, OS DONS MØLLE	28	23	26	25
340016	ALMIND Å, AFLØB DONS NØRRESØ,	18	13	0	0
340017	DONS NØRRESØ, TILLØB N4, T.T.D	12	12	12	12
340018	ALMIND Å, T.T. DONS NØRRESØ, N	6	10	12	12
340019	KOLDING Å, ALPEDALEN (S.F.ELME	11	12	12	12
340022	BORLEV BÆK, BORLEV BÆK, NY STA	0	0	0	0
360001	KONGE Å, HOLTGÅRD	31	25	25	25
360015	VAMDRUP Å, AFLØB SØGÅRD SØ, S2	10	18	16	17
360016	HJARUP Å, TILLØB SØGÅRD SØ, S3	17	18	19	18
360017	SØGÅRD SØ, TILLØB S4, TILLØB S	12	12	12	0
360018	SØGÅRD SØ, TILLØB S5, T.T.SØGÅ	9	12	11	9
370011	SOLKÆR Å, MØLLEBRO	28	26	27	25

Bilag 8.8.2 Oversigt over antal målinger pr. variabel i fire år for Fårup Sø, kilder. Et * angiver at gennemsnitsværdien for den pågældende variabel for et flere år er mistænkelig. En # angiver at antal målinger af den pågældende variabel er mistænkelig for et eller flere år.

320025 FÅRUP SØ, KILDER
FÅRUP SØ, KILDER, FÅ3

VARIABLE	MIDDEL-VÆRDI (ANTAL DATOER)		1989		1990		1991		1992	
Q	.	(0)	.	(0)	.	(0)	.	(0)	.	(0)
TEMPV	9.500	(3)	8.600	(2)	7.850	(4)	8.875	(4)		
PH	7.963	(4)	7.365	(2)	7.630	(4)	7.570	(4)		
TA	2.915	(4)	.	(0)	.	(0)	.	(0)	.	(0)
KOND	48.625	(4)	46.000	(1)	47.150	(4)	46.550	(2)	*	
FARVE	.	(0)	.	(0)	.	(0)	.	(0)	.	(0)
NO23N	3.527	(4)	4.669	(3)	5.852	(4)	6.051	(4)		
PO4P_F	0.063	(4)	0.020	(3)	0.036	(4)	0.025	(4)	#	
PTOT	0.108	(4)	0.085	(3)	0.122	(3)	0.090	(4)		
FE	0.344	(4)	0.800	(3)	1.153	(4)	0.808	(4)	#	
NO2N	0.002	(4)	0.002	(3)	0.002	(4)	0.001	(4)		
NO3N	3.525	(4)	4.667	(3)	5.850	(4)	6.050	(4)		
NTOT	4.025	(4)	4.900	(3)	6.200	(4)	6.500	(4)		
PO4P	0.095	(4)	0.069	(3)	0.063	(4)	0.065	(4)		

Bilag 8.8.3 Oversigt over mistænkelige værdier for Taderød Bæk med hensyn til:

- "ekstrem værdi": værdien afviger mere end 3 standardafvigelser fra middelværdien af de øvrige værdier af den pågældende variable
- "større end ..": en værdi overskrider en standard max. værdi for den pågældende variable (tilsvarende for min.-værdier)
- "NTOT mindre end": summen af de opløst kvælstoffraktioner er større end total N (tilsvarende test ved fosfor)

510030 TADERØD BÆK
OS. TADRE MØLLE

År 1989
DDH/stednummer 510127

MISTÆNKELIGE VÆRDIER

DATA	TID	VARIABEL	VÆRDI			
891122	-99	TEMPV	0.000	°C	EKSTREM VÆRDI	
890516	-99	NH4N	0.001	mg/l	EKSTREM VÆRDI	
891016	-99	NO23N	3.900	mg/l	EKSTREM VÆRDI	
891016	-99	NTOT	6.500	mg/l	EKSTREM VÆRDI	
890529	-99	PTOT	5.100	mg/l	STØRRE END	5.000
890724	-99	PO4P_F	7.000	mg/l	STØRRE END	5.000
890724	-99	PTOT	7.400	mg/l	STØRRE END	5.000
890821	-99	PTOT	5.700	mg/l	STØRRE END	5.000
890918	-99	PO4P_F	5.500	mg/l	STØRRE END	5.000
890918	-99	PTOT	5.800	mg/l	STØRRE END	5.000
891002	-99	PTOT	7.100	mg/l	STØRRE END	5.000
891107	-99	PTOT	5.100	mg/l	STØRRE END	5.000
890529	-99	NTOT	18.000	mg/l	NTOT MINDRE END NH4N+NO23N	18.050
890724	-99	NTOT	26.000	mg/l	NTOT MINDRE END NH4N+NO23N	26.043
890821	-99	NTOT	16.000	mg/l	NTOT MINDRE END NH4N+NO23N	16.050
890918	-99	NTOT	17.000	mg/l	NTOT MINDRE END NH4N+NO23N	17.044

Bilag 8.8.4 Eksempel på at en mistænkelig værdi angives som "speciel værdi". Konduktiviteten (KOND) har været angivet som konstant ved flere målinger i træk eller som nul.

40004 VARBRO Å
PRIVAT BRO

År 1989
HHU nummer

MISTÆNKELIGE VÆRDIER

DATO	TID	VARIABEL	VÆRDI		
891218	1335	TA	1.510	mmol/l	EKSTREM VÆRDI
890227	1240	NO23N	7.920	mg/l	EKSTREM VÆRDI
890227	1240	NTOT	9.660	mg/l	EKSTREM VÆRDI
891218	1335	PO4P_F	0.200	mg/l	EKSTREM VÆRDI
891218	1335	PTOT	0.800	mg/l	EKSTREM VÆRDI
891218	1335	COD	60.000	mg/l	EKSTREM VÆRDI

Specielle værdier for KOND

Bilag 8.8.5 Eksempel på check af stoftransporter. I den øverste del af tabellen angives for nogle perioder at summen af månedsstoftransporten er forskellige fra den angivne periode stoftransport. I den nedre del af skemaet angives at den vandføringsvægtede koncentration er forskellige fra middelkoncentrationen for perioden.

210519 BRYRUP LANGSØ, VESTL.TILLØB
BRYRUP LANGSØ, VESTL.TILLØB

År 1989
HHU nummer

PERIODE-CHECK I STOFTRANSPORT

STARTDATO	SLUTDATO	VARIABEL	VÆRDI		
19890101	19891231	NH4N_ST	0.003 TON	SUM AF MÅNEDER	0.003
19890501	19890930	NH4N_ST	1.000 KG	SUM AF MÅNEDER	1.340
19890101	19891231	PO4PF_ST	0.003 TON	SUM AF MÅNEDER	0.003
19890501	19890930	PO4PF_ST	1.000 KG	SUM AF MÅNEDER	1.230
19890501	19890930	PTOT_ST	2.000 KG	SUM AF MÅNEDER	2.060
19890101	19891231	Q_ST	0.063 10E6 m3	SUM AF MÅNEDER	0.079
19890501	19890930	Q_ST	26.438 10E3 m3	SUM AF MÅNEDER	29.117

Q-VÆGTET KONC. MOD MIDDEL-KONC.

STARTDATO	SLUTDATO	VARIABEL	STOF-ST	Q_ST	STOF-ST/Q_ST	KONC
19890201	19890228	PO4PF_ST	0.070	7.258	0.010	0.025

