

**By- og Landskabsstyrelsens
Referencelaboratorium**

Stabilitet af uorganiske næringsalte

**Undersøgelser i marint vand samt oversigt for alle
vandtyper**

Stabilitet af uorganiske næringsalte

Undersøgelser i marint vand samt oversigt for alle vandtyper

 Tlf: 70 22 42 30
 Fax: 70 22 42 55
 E-mail: eurofins@eurofins.dk
 Web: www.eurofins.dk

Klient By- og Landskabsstyrelsen	Klientens repræsentant Lis Morthorst Munk
---	--

Projekt By- og Landskabsstyrelsen Referencelaboratorium	Projekt nr. 20414-14/20419-14
--	--------------------------------------

Forfattere Ulla Lund	Dato 6. marts 2009
	Godkendt af Nis Hansen

Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato
	Endelig rapport	UOL	NH	NH	06032009
	Udkast til rapport	UOL	NH	NH	21052008

Nøgleord Næringsalte, ammonium, opløst orthophosphat, nitrit+nitrat, silikat, stabilitet, frysning, -18°C, køling, 4°C, 20°C, krav til opbevaring, filtrering	Klassifikation <input checked="" type="checkbox"/> Åben <input type="checkbox"/> Intern <input type="checkbox"/> Tilhører klienten
--	---

Distribution Miljøcenter Ribe, Miljøcenter Odense Referencelaboratoriets Styringsgruppe Eurofins	Antal kopier
	2
	9 (fil)
	0

INDHOLDSFORTEGNELSE

1	INDLEDNING	1-1
2	KRAV TIL PRØVEOPBEVARING OG DATAKVALITET	2-1
2.1	Prøveopbevaring	2-1
2.2	Datakvalitet	2-2
3	FREMGANGSMÅDE	3-1
4	DATABEHANDLING	4-1
4.1	Analytisk variation	4-1
4.2	Beskrivelse af effekt af opbevaring	4-1
5	RESULTATER	5-1
5.1	Data fra prøvetagning	5-1
5.2	Temperatur	5-1
5.3	Ammonium	5-2
5.4	Nitrit + nitrat	5-6
5.5	Orthophosphat	5-8
5.6	Silikat	5-12
6	KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER	6-1
6.1	Ammonium	6-1
6.2	Nitrit+nitrat	6-2
6.3	Orthophosphat	6-3
6.4	Silikat	6-4
7	SAMMENFATNING – ALLE VANDTYPER	7-1
8	REFERENCER	8-1

BILAG

A	Databehandling: bestemmelse af analytisk variation	A-1
B	Rådata, marts 2008	B-1
	Ammonium	B-1
	Nitrit+nitrat	B-11
	Orthophosphat	B-16
	Silikat	B-21
C	Rådata fra supplerende undersøgelser for orthophosphat, november 2008	C-1

1 INDLEDNING

Referencelaboratoriet har siden 2005 undersøgt stabiliteten af uorganiske næringssalte i spildevand /1/, fersk overfladevand /2/, drikkevand og råvand til drikkevand /3/. Nærværende rapport indeholder de afsluttende undersøgelser af stabiliteten for uorganiske næringssalte. Undersøgelserne er foretaget i marint vand fra fem lokaliteter. Parametrene er ammonium, nitrit+nitrat, orthophosphat og silikat i marint vand, idet disse parametre anses for de mest ustabile. Tidligere undersøgelser omfattede tillige pH og alkalinitet, men disse er ikke aktuelle i marint vand.

2 KRAV TIL PRØVEOPBEVARING OG DATAKVALITET

2.1 Prøveopbevaring

Krav til prøveopbevaring i tekniske forskrifter og danske standarder er tidligere samlet af Referencelaboratoriet /4/. Disse krav dannede baggrund for udgivelse af metodetablade fra Referencelaboratoriet. Siden udgivelsen af /4/ er kommet en international standard, ISO 5667-3:2003 /5/. Krav i metodetablade og ISO 5667-3 er vist nedenfor. For marint vand findes desuden krav i teknisk anvisning for marin overvågning /6/.

Tabel 1 Krav til opbevaring af prøver i Referencelaboratoriets metodetablade

Parameter	Opbevaringstemperatur	Tid inden	
		filtrering	analyse
Ammonium, ej NOVANA	kølerum (max 4°C)	----	12 timer
Ammonium, NOVANA	kølerum (max 4°C)	8 timer	8 + 2 timer
	fryser	8 timer	5 døgn
Nitrit+nitrat	kølerum (max 4°C)	8 timer	8 + 2 timer
	fryser	8 timer	5 døgn
Opløst orthophosphat	kølerum (max 4°C)	8 timer	8 + 2 timer
	fryser	8 timer	5 døgn

Krav i metodetablade er baseret på krav i den tekniske anvisning for marin overvågning suppleret med sædvane for andre prøvetyper. Der tilsættes ikke syre eller andre konserveringsmidler. Der findes ikke metodetablade for silikat.

Tabel 2 Krav til opbevaring i ISO 5667-3:2003

Parameter	Opbevarings-temperatur	Konservering	Tid inden	
			filtrering	analyse
Ammonium	1 - 5°C	pH 1 – 2 med H ₂ SO ₄	on-site i.f.m. prøvetagning	21 dage
	-20°C	---	on-site i.f.m. prøvetagning	1 måned
Nitrat	1 - 5°C	---	---	24 timer
	---	pH 1 – 2 med HCl	---	7 dage
	-20°C	---	---	1 måned
Opløst orthophosphat	1 - 5°C	---	on-site i.f.m. prøvetagning	1 måned
	-20°C	---	on-site i.f.m. prøvetagning	1 måned
Opløste silikater	1 - 5°C	---	on-site i.f.m. prøvetagning	1 måned

Krav til opbevaring i den tekniske anvisning for marin overvågning er anført i Tabel 3. Analyse skal foregå umiddelbart efter filtrering.

Tabel 3 Krav til opbevaring i Teknisk anvisning for marin overvågning /6/

Parameter	Opbevaringstemperatur	filtrering	Tid inden
			analyse
Ammonium	0 - 4°C	8 timer	umiddelbart efter filtrering
			prøve, som er frosset efter filtrering, kan opbevares natten over*
Nitrit+nitrat	0 - 4°C	8 timer	umiddelbart efter filtrering
			prøve, som er frosset efter filtrering, kan opbevares natten over*
Opløst orthophosphat	0 - 4°C	8 timer	umiddelbart efter filtrering
			prøve, som er frosset efter filtrering, kan opbevares natten over*
Silikat	0 - 4°C	8 timer	umiddelbart efter filtrering
			prøve, som er frosset efter filtrering, kan opbevares natten over*

*: opbevaringstiden er i metodedatablade øget til 5 døgn efter aftale med Det Marine Fagdatacenter

Ved sammenligning af Tabel 1, Tabel 2 og Tabel 3 ses at ISO 5667-3 generelt giver længere opbevaringstid end den tekniske anvisning og metodedatabladene. Dog anvendes i ISO 5667-3 konservering med syre til ammonium, hvorfor forholdene ikke er direkte sammenlignelige.

2.2 Datakvalitet

De gældende krav til datakvalitet findes i Bekendtgørelse nr. 1353 /7/ og Teknisk anvisning for marin overvågning /6/. Kravene er summeret i Tabel 4.

Tabel 4 Krav til datakvalitet

	Enhed	Detektionsgrænse /6/	Standardafvigelse /7/ *	Gennemsnitlig afvigelse fra korrekt værdi /7/	Afvigelse fra nominel værdi (enkeltprøver) /7/
Ammonium	mg/L N	0,003	0,003 (5%)	± 2%	± 20%
Nitrit+nitrat	mg/L N	0,0015	0,003 (5%)	± 2%	± 20%
Orthophosphat	mg/L P	0,001	0,003 (5%)	± 2%	± 20%
Silicium	mg/L Si	0,006	0,01 (5%)	± 2%	± 20%

*: absolut værdi (relativ standardafvigelse) den højeste værdi gælder

Krav til analysekvalitet kan finde anvendelse til vurdering af om en eventuel ustabilitet er af en størrelsesorden, der kan accepteres.

3 **FREM GANGSMÅDE**

Undersøgelserne er udført i to omgange: en første undersøgelse, som omfattede alle analyseparametre og en supplerende undersøgelse for orthophosphat.

Begge undersøgelser omfattede nedenstående fem lokaliteter:

Sydlig Kattegat ved Bogense, 2 m under overfladen

Vadehavet ved Hjerting (55°30.74' N 8°20.67' Ø), 1 m under overfladen

Vadehavet ved Sandodden, ud for Esbjerg trafikhavn (55°27.83' N 8°25.29' Ø), 1 m under overfladen

Vejle Fjord nord (55°42.23' N 9°35.39' Ø), 0,4 m under overfladen

Vejle Fjord syd (55°41.63' N 9°35.71' Ø) 0,5 m under overfladen

Ved den supplerende undersøgelse blev yderligere analyseret prøver fra:

Lillebælt ved Middelfart, 1 m under overfladen

Sydfynske Øhav ved Skarø (55°01.78' N 10°25.31' Ø), 1 m under overfladen.

Fra hver lokalitet er udtaget en stikprøve på ca. 10 liter vand (5 liter ved den supplerende undersøgelse). Prøvetagning er foretaget af Miljøcenter Ribe (Vadehavet og Vejle Fjord), Miljøcenter Odense (Sydfynske Øhav) og Eurofins Miljø (Bogense og Middelfart).

Prøvetagningen ved den første undersøgelse er foretaget den 3. marts 2008 i tidsrummet mellem 06:52 og 10:04. Ved den supplerende undersøgelse er prøvetagning foretaget den 17. november mellem kl. 08:00 og 09:35. Stikprøverne er transporteret direkte til laboratoriet.

Prøven er opdelt på laboratoriet i delprøver à 100 mL som beskrevet nedenfor. Opdelingen i delprøver er foretaget i tidsrummet kl. 10:30 til 12:15 (første undersøgelse) og 10:30 – 13:15 (supplerende undersøgelse).

Undersøgelserne er foretaget på Eurofins Miljø's laboratorium i Vejen.

3.1.1 **Opdeling i delprøver**

Den første undersøgelse omfattede opbevaring af prøver både i filtreret og ufiltreret tilstand. Ved den supplerende undersøgelse er alene undersøgt prøver, der er filtreret straks ved ankomst til laboratoriet.

Ved den første undersøgelse er stikprøven fra hver lokalitet på laboratoriet opdelt som følger:

- Godt 2 liter af stikprøven er filtreret straks. Den filtrerede prøve er neddelt til 17 delprøver à ca. 100 mL.
- Den resterende stikprøve er neddelt til 27 delprøver à ca. 100 mL.

- Delprøverne (filtrerede og ufiltrerede) er straks sat til opbevaring således:
 - 8 ufiltrerede delprøver ved 20°C i mørke i BOD-rum (1 prøve er reserve).
 - 11 ufiltrerede delprøver i kølerum (1 prøve er reserve).
 - 11 filtrerede delprøver i kølerum (1 prøve er reserve).
 - 6 ufiltrerede delprøver i fryser (1 prøve er reserve).
 - 6 filtrerede prøver i fryser (1 prøve er reserve).
 - 2 ufiltrerede prøver er analyseret straks efter neddeling.

Ved den supplerende undersøgelse er stikprøven fra hver lokalitet opdelt således:

- Godt 3 liter af stikprøven er filtreret straks. Den filtrerede prøve er neddelt til 27 delprøver à ca. 100 mL.
- Delprøverne er straks sat til opbevaring således:
 - 8 filtrerede delprøver ved 20°C i mørke i BOD-rum (1 prøve er reserve).
 - 11 filtrerede delprøver i kølerum (1 prøve er reserve).
 - 6 filtrerede delprøver i fryser (1 prøve er reserve).
 - 2 filtrerede prøver er analyseret straks efter neddeling.

Stikprøven er opdelt i delprøver som beskrevet ovenfor, således at hver analyse udføres på en delprøve, som ikke tidligere har været åbnet. Dette vil være tilfældet under normale forhold i laboratoriet, hvorfor proceduren bedst muligt beskriver sædvanlige omstændigheder omkring opbevaring og analyse. Desuden sikrer proceduren at en eventuel kontaminering, herunder tilførsel af mikroorganismer, ikke føres videre fra det ene analysetidspunkt til det næste.

Delprøverne ved den første undersøgelse er analyseret for alle parametre, dvs. ammonium, nitrit+nitrat, orthophosphat og silikat. Ved den supplerende undersøgelse er alene analyseret for orthophosphat.

For de fleste prøvetyper (fersk overfladevand, spildevand, grundvand, drikkevand) foreskriver metodetablade, at ammonium skal analyseres på en ufiltreret prøve på grund af risikoen for kontaminering. Ammonium i marine prøver i NOVANA-programmet skal filtreres inden analyse i henhold til teknisk anvisning /6/ og metodetablade for ammonium i marint vand. I den første undersøgelse er ammonium analyseret både på filtreret og ufiltreret prøve med henblik på at dokumentere eventuel forskel.

Prøverne er opbevaret som beskrevet (dvs. i kølerum, BOD-rum eller fryser) indtil analyse.

Analyseforløbet er illustreret i nedenstående skema:

	Analysetidspunkt (tid efter neddeling)							Dag 2 kl ca.			sammen med rutineprøver på dag			
	ca. timer							08	16	24				
	0	1	3	5	8	12	16				3	4	8	15
Prøveopbevaring														
Straks efter neddeling, ufiltreret prøve	xx													
	xa xa													
Opbevaring i kølerum, ufiltreret prøve		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			
		xa	xa	xa	xa	xa	xa	xa	xa	xa	xa			
Opbevaring i kølerum, filtreret prøve		#	#	#	#	#	#	#	#	#	#			
Opbevaring ved 20°C, ufiltreret prøve		x	x	x	x	x	x	x						
Opbevaring ved 20°C, filtreret prøve		▣	▣	▣	▣	▣	▣	▣						
Opbevaring i fryser, ufiltreret prøve									o			o	o	o
Opbevaring i fryser, filtreret prøve									@			@	@	@

Hvert "x" (kun første undersøgelse) betyder:

- Udtagning af ufiltreret delprøve fra opbevaring i kølerum eller BOD-rum
- Filtrering af en passende mængde til analyse (ca. 60 mL)
- Analyse af ammonium, nitrit+nitrat, orthophosphat og silicium.

Hvert "xa" (kun første undersøgelse) betyder:

- Analyse af den ufiltrerede rest fra "x" for ammonium.

Hvert "#" betyder:

- Udtagning af filtreret delprøve fra opbevaring i kølerum
- Analyse af ammonium, nitrit+nitrat, orthophosphat og silicium.

Hvert "▣" (kun supplerende undersøgelse) betyder:

- Udtagning af filtreret delprøve fra opbevaring i BOD-rum
- Analyse af orthophosphat.

Hvert "o" (kun første undersøgelse) betyder:

- Optøning af ufiltreret delprøve fra fryser (vandbad ved ca. 30°C, omrystning ca. hvert 10. minut evt. oftere indtil alt er optøet. Det er vigtigt at prøven tages i arbejde straks den er optøet)
- Filtrering af en passende mængde til analyse (ca. 60 mL)
- Analyse af ammonium, nitrit+nitrat, orthophosphat og silicium.

Hvert "@" betyder:

- Optøning af filtreret delprøve fra fryser (vandbad ved ca. 30°C, omrystning ca. hvert 10. minut evt. oftere indtil alt er optøet. Det er vigtigt at prøven tages i arbejde straks den er optøet)
- Analyse af ammonium, nitrit+nitrat, orthophosphat og silicium.

Alle målinger er udført ved enkeltbestemmelse.

4 DATABEHANDLING

4.1 Analytisk variation

Til brug ved databehandling er foretaget dobbeltbestemmelse på den indledende prøve i alle serier, dvs. i alt fem prøver ved første undersøgelse og syv prøver ved den supplerende undersøgelse. De data, der ligger til grund for de estimerede standardafvigelser, er vist i bilag A. Standardafvigelserne er vist i Tabel 5.

De estimerede standardafvigelser indenfor serie er på samme niveau, som bestemt i laboratoriets interne kvalitetskontrol.

Imidlertid er der betydelig variation mellem analyseserier, hvorfor databehandlingen ikke kan foretages på basis af standardafvigelser indenfor serie. Derfor er fra intern kvalitetskontrol beregnet forholdet mellem den totale standardafvigelse, inkl. variation mellem analyseserier, og standardafvigelse indenfor en analyseserie. De estimerede standardafvigelser indenfor serie er multipliceret med denne faktor ved databehandlingen. Disse forhold er ligeledes vist i Tabel 5.

Tabel 5 Standardafvigelse inden for serie anvendt til beskrivelse af analytisk variation

Parameter	Enhed	Standardafvigelse inden for serie, s_w	Variationskoefficient inden for serie, CV_w	s_t/s_w
Ammonium	$\mu\text{g/L N}$	0,23		4
Ammonium (ufiltreret)	$\mu\text{g/L N}$	0,76		4
Nitrit+nitrat	$\mu\text{g/L N}$		0,19%	8
Orthophosphat	$\mu\text{g/L P}$	0,29 (første undersøgelse) 0,15 (supplerende undersøgelse)		3
Silikat	$\mu\text{g/L Si}$		0,080%	12

Det bemærkes, at standardafvigelsen for ammonium i ufiltreret prøve er betydeligt højere end i filtreret prøve. Årsagen er formodentlig fint suspenderet materiale i prøverne, som i varierende grad spreder lyset ved den spektrofotometriske måling.

4.2 Beskrivelse af effekt af opbevaring

Databehandlingen til beskrivelse af prøvernes stabilitet er foretaget ved en signifikanstest af variationen mellem delprøver analyseret til forskellig tid i forhold til analytisk variation. Desuden er foretaget en signifikanstest for gennemsnit ved opbevaring i fryser eller ved 20°C i forhold til gennemsnit ved opbevaring på køl. Endelig er vurderet subjektivt om materialet udviser tendens til stigende eller faldende værdi.

Til undersøgelse af eventuel effekt af tidspunkt for filtrering af prøven, og for ammonium tillige for måling med og uden filtrering er foretaget signifikanstest for gennemsnit og mellem-prøve standardafvigelse for prøver opbevaret i kølerum og henholdsvis filtreret ved forsøgets start og umiddelbart inden analyse. For ammonium er på samme måde undersøgt eventuel forskel mellem filtreret og ufiltreret prøve. I alle tilfælde er prøver, som er filtreret umiddelbart inden analyse anvendt som basis.

5 RESULTATER

Resultaterne for alle målinger fra første undersøgelse for de undersøgte lokaliteter er vist i bilag B. Resultaterne fra de supplerende undersøgelser er vist i bilag C.

5.1 Data fra prøvetagning

Under prøvetagning blev der registreret informationer fra prøvetagningsstedet. Disse er vist i Tabel 6 for den første undersøgelse og i Tabel 7 for den supplerende undersøgelse.

Tabel 6 Registreringer fra prøvetagning ved undersøgelser i marts 2008

	Temperatur °C	Sigtdybde m	Salinitet ‰	Opløst oxygen mg/L O ₂	Fluorescens* µg/L
Bogense	7,1	-	4,6	-	-
Hjerting	5,2	0,9	28	10	3,2
Sandodden	5,2	0,9	27	11	3,2
Vejle nord	4,8	2,8	19	11	1,4
Vejle syd	5,1	4,0	22	11	1,8

*: mål for algeindhold

Tabel 7 Registreringer fra prøvetagning ved supplerende undersøgelse i november 2008

	Temperatur °C	Sigtdybde m	Salinitet ‰	Opløst oxygen mg/L O ₂	Fluorescens* µg/L
Bogense		-	21	-	-
Hjerting	7,8	0,5	24	7,6	0,9
Sandodden	7,9	0,8	26	7,8	0,8
Vejle nord	9,6	3,9	24	7,5	1,2
Vejle syd	9,1	3,5	24	8,0	1,1
Middelfart			20		
Sydfynske Øhav	8,3	5,7	19	10	0,8

*: mål for algeindhold

5.2 Temperatur

Temperaturen under opbevaringsforsøgene er vist i Tabel 8. Temperaturerne har været som planlagt under forløbet.

Tabel 8 Temperaturregistrering under opbevaringsforsøg.

Periode	Fryser	Kølerum	BOD-rum
3/3 til 4/3 2008			19,8 til 20,8 °C
3/3 til 5/3 2008		0,0 til 3,5 °C	
3/3 til 18/3 2008	-18 til -10 °C		
17/11 til 18/11 2008			19,6 til 20,9 °C
17/11 til 19/11 2008		3,1 til 5,2 °C	
17/11 til 1/12 2008	-20 til -17 °C		

5.3 Ammonium

5.3.1 Effekt af opbevaringstid og -temperatur

Spredningen mellem resultater målt på forskellige tidspunkter efter opbevaring henholdsvis i kølerum, ved 20°C og i fryser er vist i Tabel 9. Data er vist for prøver, der er filtreret inden analyse. Tabellen viser desuden de udførte signifikanstests, og der er ved stjerner angivet graden af signifikans.

Tabel 9 Variation mellem filtrerede prøver analyseret for ammonium ($\mu\text{g/L N}$) på forskellige tidspunkter fra 2-5 timer og op til 14 døgn (frysning) efter prøvetagning.

Lokalitet	Filtrerings-tidspunkt	Opbevaring	Gennemsnit	s mellem prøver, s(b)	Signifikans	
					gennemsnit	spredning
Bogense	umiddelbart inden analyse	Fryser	42,1	4,00		**
		Køl (4°C)	43,1	2,70		*
		20°C	43,2	3,49		*
	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	40,0	1,39		
		Køl (4°C)	40,5	1,17		
Hjerting	umiddelbart inden analyse	Fryser	66,7	2,61		*
		Køl (4°C)	68,4	2,30		*
		20°C	67,6	1,97		
	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	67,7	1,22		
		Køl (4°C)	66,6	1,04		
Sandodden	umiddelbart inden analyse	Fryser	64,3	8,83		***
		Køl (4°C)	67,8	1,15		
		20°C	68,2	2,62		*
	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	67,3	0,99		
		Køl (4°C)	67,6	1,98		
Vejle nord	umiddelbart inden analyse	Fryser	22,8	5,45	***	**
		Køl (4°C)	13,8	1,21		
		20°C	14,0	1,27		
	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	13,6	0,91		
		Køl (4°C)	12,7	0,57		
Vejle syd	umiddelbart inden analyse	Fryser	24,4	7,17		***
		Køl (4°C)	24,5	1,28		
		20°C	24,4	0,45		
	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	24,2	0,87		
		Køl (4°C)	24,5	1,78		
analytisk variation, s(t)				0,917		

*: signifikans på 95% niveau

**: signifikans på 99% niveau

***: signifikans på 99,9% niveau

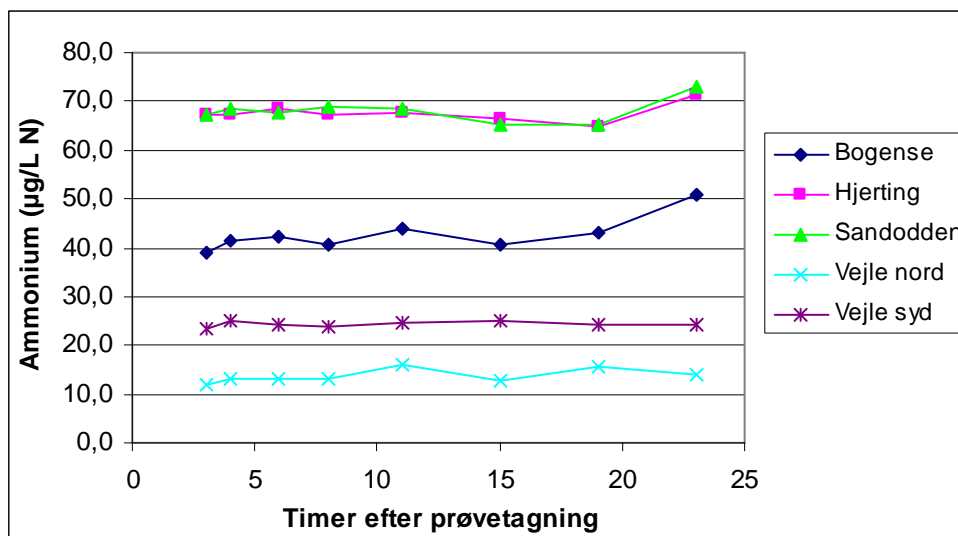
Tabel 9 viser, at prøver, der er opbevaret ved frysning før filtrering, har stor variation i de opnåede resultater. Spredningen er signifikant større end det skulle forventes ud fra analytisk variation. I et enkelt tilfælde ses tillige signifikant forskel på gennemsnit efter frysning sammenlignet med gennemsnit af prøver opbevaret i kølerum. Frysning af filtrerede prøver giver derimod ikke anledning til variation, der er større end det skulle forventes ud fra analytisk variation. Teknisk anvisning for marin overvågning og metodetablader for ammonium i marint vand anfører da også, at frysning kan anvendes til filtreret prøve.

Den store spredning skyldes ikke en udvikling i koncentration ved længere tids frysning, men dækker alene en stor tilfældig variation. Det vurderes, at denne tilfældige variation skyldes ustabilitet, fordi det ses samstemmende i alle ufiltrerede prøver, og fordi

det modsvarende ikke ses i filtrerede prøver. Det er sandsynligt, at den store variation skyldes omsætning i prøverne under optøning.

I to (Bogense og Sandodden) af de fem undersøgte prøver ses signifikant større spredning end det skulle forventes i prøver opbevaret ved 20 °C. I to tilfælde (Bogense og Hjerting) ses også større spredning end det skulle forventes ved opbevaring af ufiltreret prøve i kølerum, mens der ikke er signifikans for prøver, der er filtreret straks ved modtagelsen.

Resultaterne fra opbevaring ved 20 °C er illustreret i Figur 1.

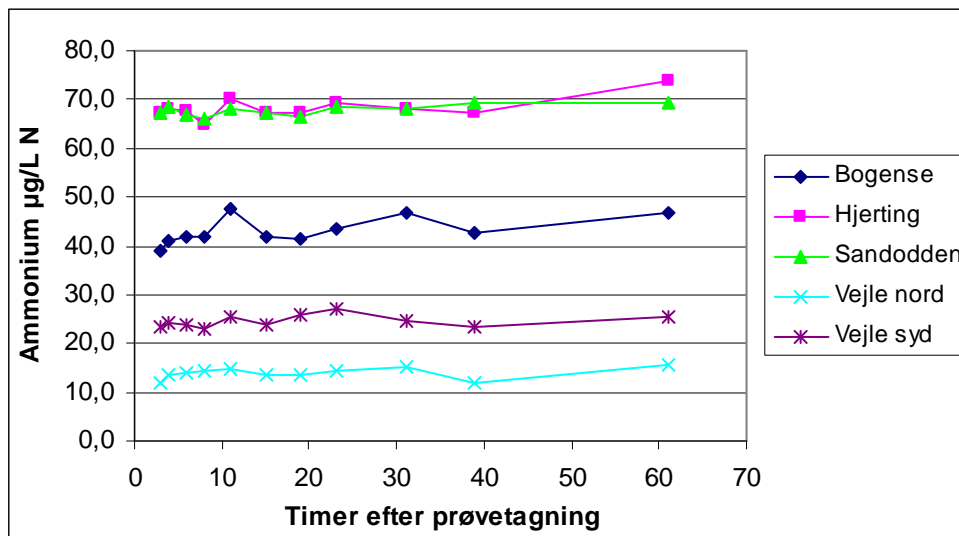


Figur 1 Koncentrationen af ammonium som funktion af tiden efter prøvetagning ved opbevaring ved 20 °C.

Figur 1 viser, at den målte koncentration er høj i de sidste prøver, som er analyseret ca. 23 timer efter prøvetagning. Det gælder for Bogense og Sandodden, hvor denne prøve medfører at spredningen er signifikant højere end forventet ud fra analytisk variation, og desuden for Hjerting, hvor spredningen dog ikke er signifikant.

Samlet set tyder data på, at op til 19 timers utilsigtet opbevaring ved 20 °C ikke har betydning for prøvernes stabilitet.

Tilsvarende resultater for prøver opbevaret i kølerum er vist i Figur 2.



Figur 2 Koncentrationen af ammonium som funktion af tiden efter prøvetagning ved opbevaring i kølerum ved 4 °C.

Figuren viser relativt høje måleværdier i den sidste prøve fra Hjerting. Denne prøve er analyseret 2½ døgn efter prøvetagning. Udelades denne værdi er spredningen ikke længere signifikant højere end den analytiske variation i prøven fra Hjerting, mens den stadig er signifikant højere i prøven fra Bogense. Signifikansen hænger sammen med den forholdsvis høje måleværdi i prøven analyseret 11 timer efter prøvetagning. Det vurderes, at dette skyldes en tilfældighed og ikke kan tilskrives manglende stabilitet af prøven.

Det vurderes, at prøverne er stabile i det mindste indtil 39 timer efter prøvetagning uanset om prøverne er filtreret straks ved modtagelse på laboratoriet eller umiddelbart inden analyse. De målte koncentrationer efter 39 timer varierer for prøver, der er filtreret umiddelbart inden analyse, mellem 100 og 103% af den først målte koncentration. Bogense ligger lidt højere med 109% af den første måleværdi. For prøver, der er filtreret ved modtagelse på laboratoriet, varierer de målte koncentrationer efter 39 timer mellem 97 og 104% af den først målte koncentration.

5.3.2 Effekt af filtrering og filtreringstidspunkt

Spredningen mellem resultater målt på forskellige tidspunkter ved opbevaring i kølerum og med filtrering henholdsvis ved modtagelse på laboratoriet, umiddelbart inden analyse og uden filtrering er vist i Tabel 10. Tabellen viser desuden de udførte signifikans-tests, og der er ved stjerner angivet graden af signifikans.

Tabel 10 Variation mellem prøver analyseret for ammonium ($\mu\text{g/L N}$) med filtrering på forskellige tidspunkter. Opbevaring i kølerum.

Lokalitet	Filtreringstidspunkt	Gennemsnit	s mellem prøver, s(b)	Signifikans	
				gennemsnit	spredning
Bogense	ufiltreret	44,2	1,66		
	umiddelbart inden analyse	43,1	2,70		*
	ved ankomst til laboratoriet	40,5	1,17		
Hjerting	ufiltreret	75,9	2,14	***	
	umiddelbart inden analyse	68,4	2,30		*
	ved ankomst til laboratoriet	66,6	1,04		
Sandodden	ufiltreret	76,6	2,32	***	
	umiddelbart inden analyse	67,8	1,15		
	ved ankomst til laboratoriet	67,6	1,98		
Vejle nord	ufiltreret	14,4	1,99		
	umiddelbart inden analyse	13,8	1,21		
	ved ankomst til laboratoriet	12,7	0,57	*	
Vejle syd	ufiltreret	25,5	1,67		
	umiddelbart inden analyse	24,5	1,28		
	ved ankomst til laboratoriet	24,5	1,78		
analytisk variation, s(t), filtrerede prøver			0,917		
analytisk variation, s(t), ufiltrerede prøver			3,05		

*: signifikans på 95% niveau

***: signifikans på 99,9% niveau

Tabel 10 viser, at den analytiske variation for ufiltrerede prøver er markant højere end for filtrerede prøver. Desuden ses, at måleværdierne fra to lokaliteter (Hjerting og Sandodden) er signifikant højere end for filtrerede prøver. Hjerting og Sandodden er karakteriseret ved et højere indhold af suspenderet materiale end de øvrige prøver, illustreret ved sigtdybden (Tabel 6). Disse to prøver var uklare, mens de øvrige prøver så klare ud ved visuel inspektion. Resultaterne tyder således ikke på, at der er reel risiko for kontaminering af prøverne under filtrering, og analysekvaliteten i ufiltreret prøve er klart dårligere end i filtreret prøve både med hensyn til præcision og risiko for systematisk afvigelse. Den tekniske anvisning for marin overvågning foreskriver analyse af ammonium i filtreret prøve.

I to tilfælde ses større variation i prøver, der er filtreret umiddelbart inden analyse, end der kan forklares analytisk (se afsnit 5.3.1). Dette ses ikke i prøver, der filtreret ved ankomst til laboratoriet.

I afsnit 5.3.1 er behandlet resultater fra prøver, der er opbevaret i fryser og som er henholdsvis filtreret inden frysning og efter optøning, umiddelbart inden analyse. Som beskrevet medfører frysning af en ufiltreret prøve markant forringelse af analysekvaliteten.

Det konkluderes derfor, at prøver til analyse for ammonium skal filtreres og at filtrering ved ankomst til laboratoriet sandsynligvis giver det sikreste resultat. Som beskrevet ovenfor er det dog sandsynligt, at filtrering op til 39 timer efter prøvetagning ikke vil forringe analysekvaliteten for prøver, som ikke fryses. Såfremt det er nødvendigt at fryse prøver, f.eks. til reserve i tilfælde af analysetekniske problemer, skal prøven filtreres inden frysning.

5.4 Nitrit + nitrat

5.4.1 Effekt af opbevaringstid og -temperatur

Spredningen mellem resultater for nitrit+nitrat målt på forskellige tidspunkter efter opbevaring henholdsvis i kølerum, ved 20°C og i fryser er vist i Tabel 11. Tabellen viser desuden de udførte signifikanstests, og der er ved stjerner angivet graden af signifikans.

Tabel 11 Variation mellem prøver analyseret for nitrit+nitrat ($\mu\text{g/L N}$) på forskellige tidspunkter fra 2-5 timer og op til 14 døgn (frysning) efter prøvetagning.

Lokalitet	Filtrerings-tidspunkt	Opbevaring	Gennemsnit	CV mellem prøver, CV(b)	Signifikans	
					gennemsnit	spredning
Bogense	umiddelbart inden analyse	Fryser	3590	5,20%		**
		Køl (4°C)	3720	3,04%		
		20°C	3720	3,33%		
	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	3690	5,01%		*
		Køl (4°C)	3740	2,85%		
Hjerting	umiddelbart inden analyse	Fryser	559	11,0%		***
		Køl (4°C)	560	1,99%		
		20°C	608	2,41%		
	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	605	1,68%		
		Køl (4°C)	612	1,82%		
Sandodden	umiddelbart inden analyse	Fryser	532	16,2%	***	***
		Køl (4°C)	680	2,19%		
		20°C	687	2,52%		
	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	693	2,13%		
		Køl (4°C)	698	1,81%		
Vejle nord	umiddelbart inden analyse	Fryser	223	6,39%	*	**
		Køl (4°C)	236	2,11%		
		20°C	238	2,19%		
	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	240	3,03%		
		Køl (4°C)	240	1,59%		
Vejle syd	umiddelbart inden analyse	Fryser	382	16,4%	***	***
		Køl (4°C)	487	2,02%		
		20°C	494	2,72%		
	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	495	2,06%		
		Køl (4°C)	497	1,26%		
analytisk variation, CV(t)				1,52%		

*: signifikans på 95% niveau

**: signifikans på 99% niveau

***: signifikans på 99,9% niveau

Tabel 11 viser, at prøver, der er opbevaret ved frysning før filtrering, har stor variation i de opnåede resultater. Spredningen er signifikant større end det skulle forventes ud fra analytisk variation. I prøver fra tre lokaliteter ses tillige signifikant forskel på gennemsnit efter frysning sammenlignet med gennemsnit af prøver opbevaret i kølerum. Frysning af filtrerede prøver giver med én undtagelse ikke anledning til variation, der er større end det skulle forventes ud fra analytisk variation. Teknisk anvisning for marin overvågning og metodedatablad for nitrit+nitrat anfører da også, at frysning kan anvendes til filtreret prøve.

Den store spredning skyldes ikke en udvikling i koncentration ved længere tids frysning, men dækker alene en stor tilfældig variation. Det vurderes, at denne tilfældige variation skyldes ustabilitet, fordi det ses samstemmende i alle ufiltrerede prøver, og fordi det modsvarende ikke ses i filtrerede prøver.

Opbevaring i kølerum i op til 61 timer eller ved 20 °C i op til 24 timer giver ikke anledning til større variation mellem prøver end der kan forklares ved analytisk variation.

Samlet set vurderes, at opbevaring ved 20°C i op til 24 timer, på køl i op til 61 timer ikke medfører ændring i prøvens indhold af nitrit+nitrat. Disse resultater viser samme stabilitet, som tidligere blev vist i rensed spildevand /1/, fersk overfladevand /2/ og drikkevand og grundvand /3/. Det er muligt at opnå længere tids stabilitet ved frysning af prøverne, men frysning kan alene ske for prøver, der er filtreret straks efter modtagelse på laboratoriet.

5.4.2 Effekt af filtreringstidspunkt

Spredningen mellem resultater målt på forskellige tidspunkter ved opbevaring i kølerum og med filtrering henholdsvis ved modtagelse på laboratoriet og umiddelbart inden analyse er vist i Tabel 12. Tabellen viser desuden de udførte signifikanstests, og der er ved stjerner angivet graden af signifikans.

Tabel 12 Variation mellem prøver analyseret for nitrit+nitrat ($\mu\text{g/L N}$) med filtrering på forskellige tidspunkter. Opbevaring i kølerum.

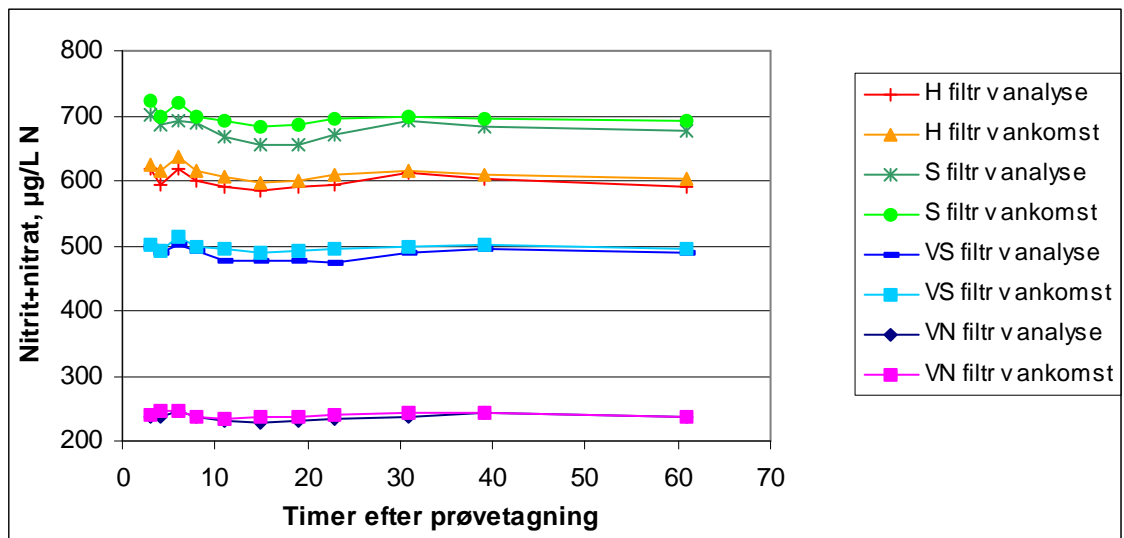
Lokalitet	Filtreringstidspunkt	Gennemsnit	CV mellem prøver, CV(b)	Signifikans	
				gennemsnit	spredning
Bogense	umiddelbart inden analyse	3720	3,04		
	ved ankomst til laboratoriet	3740	2,85		
Hjerting	umiddelbart inden analyse	600	1,99		
	ved ankomst til laboratoriet	612	1,82	*	
Sandodden	umiddelbart inden analyse	680	2,19		
	ved ankomst til laboratoriet	698	1,81	**	
Vejle nord	umiddelbart inden analyse	236	2,11		
	ved ankomst til laboratoriet	240	1,59	*	
Vejle syd	umiddelbart inden analyse	488	2,02		
	ved ankomst til laboratoriet	497	1,26	*	
analytisk variation, CV(t)			1,52%		

*: signifikans på 95% niveau

** : signifikans på 99% niveau

Der ses i Tabel 12 en tendens til at det målte gennemsnit er højere for prøver, der er filtreret straks efter ankomst til laboratoriet end for prøver, der er filtreret i forbindelse med start af analysen. Forskellen er signifikant for fire af de fem lokaliteter. Der er en tendens til lavere spredning mellem prøver, hvor prøverne er hensat til opbevaring efter filtrering i forhold til prøver, der først er filtreret umiddelbart inden analyse, men forskellen er ikke signifikant. Ingen af de observerede spredninger er større end der kan forklares ved analytisk variation.

Udviklingen i koncentration som funktion af tiden efter prøvetagning er vist i Figur 3 for de fire lokaliteter, hvor gennemsnit for prøver, der er filtreret ved ankomst til laboratoriet, er signifikant højere end for prøver, hvor filtrering er sket i forbindelse med analysen.



H: Hjerting; S: Sandodden; VS: Vejle syd; VN: Vejle nord

Figur 3 Koncentrationen af nitrit+nitrat som funktion af tiden efter prøvetagning ved opbevaring i kølerum ved 4 °C. Figuren viser både prøver, der er filtreret ved ankomst til laboratoriet, og prøver, hvor filtrering er udført umiddelbart inden analyse.

Som det fremgår følger prøverne fra de fire lokaliteter nogenlunde parallelle forløb uanset tidspunkt for filtrering. Der er ikke fundet en forklaring på forskellen, som på intet tidspunkt er større end 5% af måleværdien.

I afsnit 5.4.1 er behandlet resultater fra prøver, der er opbevaret i fryser og som er henholdsvis filtreret inden frysning og efter optøning, umiddelbart inden analyse. Som beskrevet medfører frysning af en ufiltreret prøve markant forringelse af analysekvaliteten.

Det vurderes, at den observerede forskel mellem resultater ved filtrering ved prøvemodtagelse og umiddelbart inden analyse er af begrænset praktisk betydning, men prøver, der er hensat til opbevaring efter filtrering giver formodentlig det mest retvisende resultat. Prøver, der skal opbevares i fryser, skal ubetinget filtreres inden frysning.

5.5 Orthophosphat

5.5.1 Effekt af opbevaringstid og -temperatur

Spredningen mellem resultater for orthophosphat målt på forskellige tidspunkter efter opbevaring henholdsvis i kølerum, ved 20°C og i fryser er vist i Tabel 13 for de første forsøg og i Tabel 14 for de supplerende forsøg. Tabellen viser desuden de udførte signifikanstests, og der er ved stjerner angivet graden af signifikans.

Tabel 13 Variation mellem prøver analyseret for orthophosphat ($\mu\text{g/L P}$) på forskellige tidspunkter fra 2-5 timer og op til 14 døgn (frysning) efter prøvetagning den 3. marts.

Lokalitet	Filtrerings-tidspunkt	Opbevaring	Gennemsnit	s mellem prøver, s(b)	Signifikans	
					gennem-snit	spredning
Bogense	umiddelbart inden analyse	Fryser	37,0	2,51		*
		Køl (4°C)	40,3	4,31		**
		20°C	39,2	3,92		**
	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	41,5	2,20		*
		Køl (4°C)	40,4	4,42		**
Hjerting	umiddelbart inden analyse	Fryser	24,1	1,06		
		Køl (4°C)	24,9	1,56		
		20°C	24,9	1,36		
	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	25,1	0,89		
		Køl (4°C)	24,3	1,53		
Sandodden	umiddelbart inden analyse	Fryser	21,9	3,09		**
		Køl (4°C)	24,6	1,80		
		20°C	24,3	1,32		
	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	24,9	1,47		
		Køl (4°C)	24,6	1,73		
Vejle nord	umiddelbart inden analyse	Fryser	13,7	1,60		
		Køl (4°C)	13,1	1,27		
		20°C	13,4	1,62		
	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	13,8	1,00		
		Køl (4°C)	13,8	1,60		
Vejle syd	umiddelbart inden analyse	Fryser	14,5	2,31		*
		Køl (4°C)	16,0	1,49		
		20°C	15,9	1,20		
	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	16,5	1,27		
		Køl (4°C)	15,8	1,50		
analytisk variation, s(t)				0,869		

*: signifikans på 95% niveau

** : signifikans på 99% niveau

Ved den første undersøgelse (Tabel 13) viser prøver fra Bogense større variation, end der kan forklares analytisk, uanset opbevaringsform. Udviklingen sker parallelt for prøver opbevaret ved 20 °C og opbevaret i kølerum, både ved filtrering ved ankomst til laboratoriet og umiddelbart inden analyse. Det er ikke tilfældet ved den supplerende undersøgelse (Tabel 14). Forløbet for prøver opbevaret i kølerum er vist i Figur 4. Figuren viser for klarhedens skyld alene resultater for prøver fra Bogense, Hjerting og Vejle Nord.

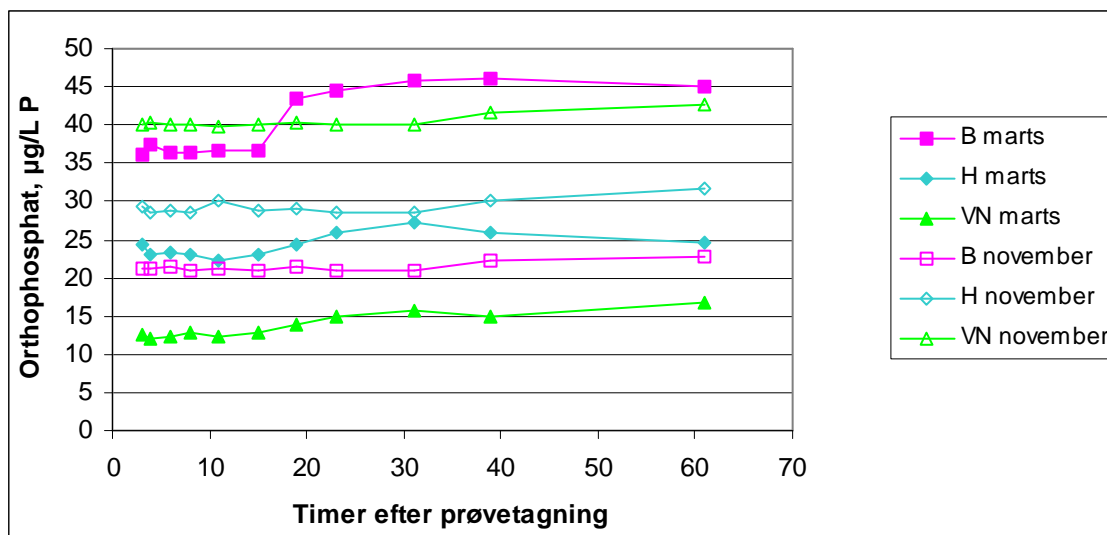
Tabel 14 Variation mellem prøver analyseret for orthophosphat ($\mu\text{g/L P}$) på forskellige tidspunkter fra 2-5 timer og op til 14 døgn (frysning) efter prøvetagning den 17. november.

Lokalitet	Filtrerings-tidspunkt	Opbevaring	Gennemsnit	s mellem prøver, s(b)	Signifikans	
					gennemsnit	spredning
Bogense	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	21,6	0,394		
		Køl (4°C)	21,4	0,588		
		20°C	21,1	1,12		*
Hjerting	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	29,2	0,781		
		Køl (4°C)	29,3	1,02		*
		20°C	27,6	1,93	*	**
Sandodden	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	28,2	3,25		***
		Køl (4°C)	26,6	0,570		
		20°C	25,4	1,72		**
Vejele nord	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	40,6	0,556		
		Køl (4°C)	40,5	0,837		
		20°C	40,4	1,02		*
Vejele syd	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	43,0	0,969		
		Køl (4°C)	42,5	0,614		
		20°C	42,3	0,942		
Middelfart	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	30,2	1,77		**
		Køl (4°C)	30,8	0,557		
		20°C	30,3	0,761		
Sydfynske Øhav	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	26,5	0,412		
		Køl (4°C)	26,3	0,460		
		20°C	26,1	0,567		
analytisk variation, s(t)				0,446		

*: signifikans på 95% niveau

** : signifikans på 99% niveau

***: signifikans på 99,9% niveau



B: Bogense; H: Hjerting; VN: Vejele nord

Figur 4 Koncentrationen af orthophosphat som funktion af tiden efter prøvetagning ved opbevaring i kølerum ved 4 °C. Figuren viser prøver, der er filtreret ved ankomst til laboratoriet.

Figur 4 viser en tydelig udvikling i koncentrationen af orthophosphat i prøver fra Bogense fra marts efter 15 timers opbevaring. Stigningen er på 8 - 9 $\mu\text{g/L}$, hvilket svarer til godt 20% af den oprindelige koncentration. I de øvrige prøver fra marts ses også an-

tydning af udvikling i koncentration på 1 – 2 µg/L, men det medfører ikke en samlet variation, der er større, end der kan forklares med variation på analysen. I prøver fra november ses en tilsvarende antydning af stigning efter ca. 30 timers opbevaring, men heller ikke denne stigning medfører en samlet variation, der er statistisk signifikant større, end der kan forklares analytisk. Den mulige stigning ligger indenfor det acceptable (± 12 µg/L afvigelse for enkeltresultater) i henhold til bekendtgørelse nr. 1353 og svarer i størrelse til 1 – 2 gang kravet til detektionsgrænse. I de to forsøgsrækker indtræffer stigningen på forskellige tidspunkter, men samtidig for alle prøver i den enkelte forsøgsrække. Det kunne tyde på en analyseteknisk forklaring, hvilket dog ikke kan bekræftes ved inspektion af kontrolprøver. Samlet set vurderes den observerede stigning som uden praktisk betydning.

Prøven fra Bogense i marts havde en salinitet på 4,6‰ og er således taget, hvor udstrømmende ferskvand kun er svagt opblandet i marint vand. Det vurderes derfor, at den observerede ændring er et udtryk for sammenblanding af to vandtyper, og at den ikke bør lægges til grund for krav til opbevaring af marine prøver. Prøve udtaget i november havde 21‰ salinitet og er dermed mere repræsentativ for marint vand.

Prøver, der er opbevaret ved 20°C, viser ved undersøgelsen i marts ikke variation, der er større, end det kan forklares ved den analytiske variation. Ved undersøgelsen i november ses statistisk signifikant variation for fire af de syv prøver. Denne variation kan forklares alene ved data fra den sidste undersøgte prøve, der er analyseret ca. 28 timer efter prøvetagning og ca. 8 timer efter foregående prøve.

For prøver, der er frosset uden filtrering, ses signifikant større variation mellem prøver, end der kan forklares analytisk, for tre af de fem lokaliteter (se Tabel 13). For prøven fra Bogense i marts ses tillige stor variation for prøver, der er filtreret inden frysning, og det samme er tilfældet for prøver fra Sandodden og Middelfart ved den supplerende undersøgelse (Tabel 14). Typen af variation er ikke entydig, men er formodentlig tilfældig, muligvis med en tendens til fald i koncentration med stigende opbevaringstid.

Samlet set vurderes, at opbevaring ved 20°C i op til 20 timer ikke medfører ændring i prøvens indhold af orthophosphat. Ved opbevaring i kølerum ses ikke statistisk signifikante ændringer. Der kan observeres antydning af stigende koncentration efter nogen tids opbevaring, men det vurderes at denne er uden praktisk betydning. Resultaterne viser dermed samme stabilitet, som tidligere blev vist i rensset spildevand /1/ og filtrerede prøver af fersk overfladevand /2/. Ved opbevaring i fryser tyder resultaterne på, at det bør ske efter filtrering, og resultaterne for prøver fra Bogense (marts), Sandodden (november) og Middelfart (november) antyder, at frysning ikke i alle tilfælde er en egnet opbevaringsform.

5.5.2 Effekt af filtreringstidspunkt

Spredningen mellem resultater målt på forskellige tidspunkter ved opbevaring i kølerum og med filtrering henholdsvis ved modtagelse på laboratoriet og umiddelbart inden analyse er vist i Tabel 12. Tabellen viser desuden de udførte signifikanstests, og der er ved stjerner angivet graden af signifikans.

Tabel 15 Variation mellem prøver analyseret for orthophosphat ($\mu\text{g/L P}$) med filtrering på forskellige tidspunkter. Opbevaring i kølerum.

Lokalitet	Filtreringstidspunkt	Gennemsnit	s mellem prøver, s(b)	Signifikans	
				gennemsnit	spredning
Bogense	umiddelbart inden analyse	40,3	4,31		**
	ved ankomst til laboratoriet	40,4	4,42		**
Hjerting	umiddelbart inden analyse	24,9	1,56		
	ved ankomst til laboratoriet	24,3	1,53		
Sandodden	umiddelbart inden analyse	24,6	1,80		
	ved ankomst til laboratoriet	24,6	1,73		
Vejle nord	umiddelbart inden analyse	13,1	1,27		
	ved ankomst til laboratoriet	13,8	1,60		
Vejle syd	umiddelbart inden analyse	16,0	1,49		
	ved ankomst til laboratoriet	15,8	1,50		
analytisk variation, s(t)			0,869		

** : signifikans på 99% niveau

Som det ses er der ikke forskel på gennemsnit eller spredning ved de to tidspunkter for filtrering, når prøverne opbevares i kølerum. For prøverne fra Bogense er spredningen større end forventet ud fra analytisk variation, men effekten er uafhængig af om prøverne er filtreret ved modtagelsen på laboratoriet eller umiddelbart før analyse.

Effekten af frysning er omtalt i afsnit 5.5.1. Som det fremgår tyder resultaterne på, at frysning af ufiltreret prøve kan betyde større spredning end der kan forklares ved analytisk variation, og at også frysning efter filtrering i visse tilfælde kan medføre forringet analysekvalitet.

Det vurderes samlet, at tidspunktet for filtrering sandsynligvis har betydning for resultaterne hvis prøverne fryses, men at det i øvrigt ikke har betydning. Frysning kan i visse tilfælde medføre øget variation, selv ved filtrering inden frysning.

5.6 Silikat

5.6.1 Effekt af opbevaringstid og -temperatur

Spredningen mellem resultater for silikat målt på forskellige tidspunkter efter opbevaring henholdsvis i kølerum, ved 20°C og i fryser er vist i Tabel 16. Tabellen viser desuden de udførte signifikanstests, og der er ved stjerner angivet graden af signifikans.

Tabel 16 Variation mellem prøver analyseret for silikat ($\mu\text{g/L Si}$) på forskellige tidspunkter fra 2-5 timer og op til 14 døgn (frysning) efter prøvetagning.

Lokalitet	Filtrerings-tidspunkt	Opbevaring	Gennemsnit	CV mellem prøver, CV(b)	Signifikans	
					gennemsnit	spredning
Bogense	umiddelbart inden analyse	Fryser	2500	29,0%	***	***
		Køl (4°C)	5610	2,73%		*
		20°C	5620	1,75%		
	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	4860	27,0%		***
		Køl (4°C)	5650	2,47%		*
Hjerting	umiddelbart inden analyse	Fryser	882	8,05%		***
		Køl (4°C)	900	1,24%		
		20°C	907	1,41%		
	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	926	2,74%		*
		Køl (4°C)	909	1,21%		
Sandodden	umiddelbart inden analyse	Fryser	838	16,8%	**	***
		Køl (4°C)	1050	1,82%		
		20°C	1050	1,43%		
	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	1090	2,58%		*
		Køl (4°C)	1070	1,27%		
Vejle nord	umiddelbart inden analyse	Fryser	558	7,04%		***
		Køl (4°C)	585	1,87%		
		20°C	586	1,53%		
	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	608	2,95%		*
		Køl (4°C)	597	1,12%		
Vejle syd	umiddelbart inden analyse	Fryser	846	13,6%	***	***
		Køl (4°C)	1070	1,70%		
		20°C	1070	1,63%		
	ved ankomst til laboratoriet	Fryser	1100	2,37%		*
		Køl (4°C)	1090	1,22%		
analytisk variation, CV(t)				0,96%		

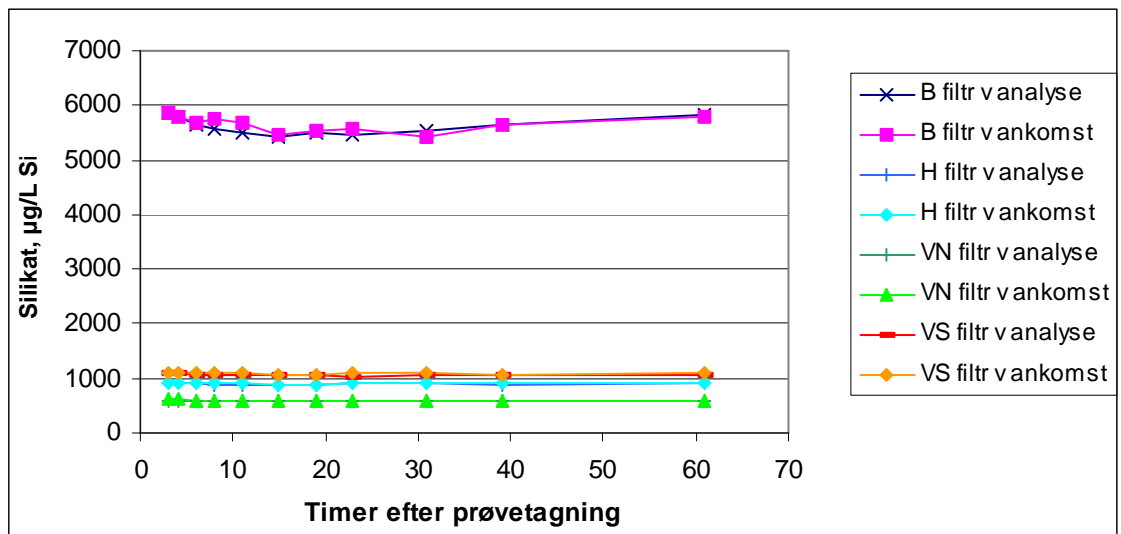
*: signifikans på 95% niveau

** : signifikans på 99% niveau

***: signifikans på 99,9% niveau

Som det fremgår af tabellen er silikat i frosne prøver, der først er filtreret efter optøning, konsekvent lavere end i prøver opbevaret i kølerum eller ved 20°C, og forskellen er signifikant for tre af de fem lokaliteter. Samtidig er spredningen mellem frosne prøver signifikant større end det skulle forventes ud fra analytisk variation uanset tidspunkt for filtrering. For prøver, der er filtreret ved ankomst til laboratoriet, er effekten dog væsentlig mindre end for prøver, der først er filtreret efter optøning. Frysning anbefales ikke i ISO 5667-3 /5/ for prøver til bestemmelse af silikat. Teknisk anvisning for marin overvågning /6/ tillader frysning efter filtrering for uorganiske næringssalte, hvortil silikat hører.

Prøver fra Bogense, der er opbevaret i kølerum, viser højere spredning end der kan forklares analytisk. Variationen i koncentration for prøver opbevaret i kølerum er vist i Figur 5. Data for Sandodden er ikke medtaget, da disse er sammenfaldende med data fra Vejle syd.



B: Bogense; H: Hjerting; VN: Vejle nord; VS: Vejle syd

Figur 5 Koncentrationen af silikat som funktion af tiden efter prøvetagning ved opbevaring i kølerum ved 4 °C. Figuren viser både prøver, der er filtreret ved ankomst til laboratoriet, og prøver, hvor filtrering er udført umiddelbart inden analyse.

Figuren viser, at koncentrationen i prøver fra Bogense er lavere i perioden fra ca. 15 til ca. 30 timer efter prøvetagning end under resten af forsøget. Forskellen er 7-8% af værdien ved forsøgets start. For de øvrige lokaliteter er koncentrationen tilnærmelsesvis konstant under hele forsøget.

Prøver opbevaret ved 20 °C viser samme forløb som prøver opbevaret i kølerum. Det giver ikke anledning til, at spredningen for prøver fra Bogense er signifikant større end analytisk variation, hvilket kan forklares ved at undersøgelsen ved 20 °C kun omfatter en del af forløbet.

Samlet set vurderes, at opbevaring ved 20 °C i op til 24 timer og i kølerum i op til 61 timer giver acceptabel stabilitet. Prøver til bestemmelse af silikat kan eventuelt fryses efter filtrering, men der må påregnes øget usikkerhed på målingen.

5.6.2 Effekt af filtreringstidspunkt

Spredningen mellem resultater målt på forskellige tidspunkter ved opbevaring i kølerum og med filtrering henholdsvis ved modtagelse på laboratoriet og umiddelbart inden analyse er vist i Tabel 17. Tabellen viser desuden de udførte signifikanstests, og der er ved stjerner angivet graden af signifikans.

Tabel 17 Variation mellem prøver analyseret for silikat ($\mu\text{g/L Si}$) med filtrering på forskellige tidspunkter. Opbevaring i kølerum.

Lokalitet	Filtreringstidspunkt	Gennemsnit	CV mellem prøver, CV(b)	Signifikans	
				gennemsnit	spredning
Bogense	umiddelbart inden analyse	5610	2,73%		*
	ved ankomst til laboratoriet	5650	2,47%		*
Hjerting	umiddelbart inden analyse	900	1,24%		
	ved ankomst til laboratoriet	909	1,21%		
Sandodden	umiddelbart inden analyse	1050	1,82%		
	ved ankomst til laboratoriet	1070	1,27%	**	
Vejle nord	umiddelbart inden analyse	585	1,87%		
	ved ankomst til laboratoriet	597	1,12%	**	
Vejle syd	umiddelbart inden analyse	1070	1,62%		
	ved ankomst til laboratoriet	1090	1,22%	**	
analytisk variation, CV(t)			0,96%		

*: signifikans på 95% niveau

** : signifikans på 99% niveau

Tabellen viser, at der er en tendens til at det målte gennemsnit er højere for prøver, der er filtreret straks efter ankomst til laboratoriet end for prøver, der er filtreret i forbindelse med start af analysen. Forskellen er 1 - 2% af måleværdien og er signifikant for tre lokaliteter. Som det fremgår af Figur 5 ovenfor (side 5-14) er forskellen meget vanskelig at erkende, og den vurderes til at være uden praktisk betydning.

Der er en tendens til lavere spredning mellem prøver, hvor prøverne er hensat til opbevaring efter filtrering i forhold til prøver, der først er filtreret umiddelbart inden analyse, men forskellen er ikke signifikant. De observerede spredninger er kun større, end der kan forklares ved analytisk variation, for prøver fra Bogense, og det gælder her både for prøver, der er filtreret ved modtagelsen, og prøver, der er filtreret umiddelbart inden analyse.

Tidspunktet for filtrering af prøver har stor betydning hvis prøverne fryses. Dette er beskrevet i afsnit 5.6.1. Prøver, der ikke er filtreret, er meget ustabile ved frysning, hvilket ses ved signifikant større spredning mellem prøver end det skulle forventes ud fra analytisk variation, og i mange tilfælde også ved signifikant lavere gennemsnit end for prøver, der er opbevaret i kølerum. Prøver, der er filtreret inden frysning giver også signifikant større spredning end det skulle forventes, men effekten er væsentligt mindre end for prøver, der først er filtreret efter optøning.

Samlet set har tidspunkt for filtrering væsentligst betydning, hvis prøverne skal fryses. Frysning er ikke en ideel opbevaringsform for prøver til bestemmelse af silikat, og frysning kan ikke anvendes til ufiltrerede prøver. Der er en tendens til lavere spredning for prøver, der er filtreret inden opbevaring, men tendensen er ikke signifikant.

6 **KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER**

Nedenstående anbefalinger er givet ud fra et overordnet ønske om så vidt muligt at have identiske krav til opbevaring og behandling af prøver til alle uorganiske næringsstoffer i marint vand, og så vidt det er muligt, at have samme behandling af de enkelte parametre i flere prøvetyper. Koncentrationen af næringsssalte i marint vand er imidlertid ofte meget lave i forhold til øvrige prøvetyper (fersk overfladevand, grundvand, drikkevand og spildevand). Dette tilsiger et minimum af prøvehåndtering og kort opbevaring.

For spildevand, fersk overfladevand, drikkevand og grundvand er anbefalet en maksimal opbevaringstid på køl i 36 timer efter prøvetagning. For marint vand anbefales af forsigtighedshensyn en maksimal opbevaringstid på 24 timer, hvilket giver mulighed for at alle marine prøver modtaget på en given dag, kan analyseres i én analyseserie, men det vil ikke være muligt at samle prøver fra to dage. Det er en øgning i forhold til de nuværende bestemmelser i Referencelaboratoriets metodedatablade (8+2 timer).

Tidspunkt for filtrering af prøven kan i begrænset omfang have betydning for analyseresultatet, og det anbefales derfor, at marine prøver filtreres ved ankomst til laboratoriet og højst 8 timer efter prøvetagning. Tidsfristen er uændret i forhold til nuværende metodedatablade og Teknisk Anvisning /6/.

Nærværende rapport har vist, at det under laboratorieforhold er muligt at foretage filtrering uden kontaminering af prøven. Filtrering er imidlertid et kritisk punkt, da mange filtre enten optager eller afgiver næringsssalte, og da prøven er i kontakt med luften i forholdsvis lang tid og med forholdsvis stor overflade. Filtrering skal derfor foregå under kontrollerede forhold og fortrinsvis i et laboratorium. Metodedatabladene indeholder krav om validering af filtreringsproceduren. Denne validering skal foregå under samme forhold, som anvendes for prøver.

De nedenstående anbefalinger omfatter mulighed for opbevaring af filtreret reserveprøve i fryser. Filtrering inden frysning anbefales, idet frysning af ufiltreret prøve medfører stor spredning mellem målingerne for stort set alle kombinationer af parameter og lokalitet. Det er valgt alene at anbefale frysning for reserveprøve selv om frysning af filtreret prøve i de fleste tilfælde har vist fuldt tilfredsstillende analysekvalitet. Grunden er et forsigtighedsprincip, idet enhver unødigt håndtering af prøver medfører øget usikkerhed på resultatet, og det er uden vanskelighed muligt at overholde tidsfristen for analyse af prøve opbevaret på køl.

Tidsfristen for opbevaring af restprøver i fryser sættes til 1 måned, idet denne frist er gældende i ISO-standard for prøvehåndtering /5/. Nærværende undersøgelse omfatter et tidsrum på 15 dage efter prøvetagning. Det vurderes, at den væsentligste risiko for ændring i prøven ligger under nedfrysning og optøning, hvorfor den internationale standard tidsfrist anvendes. Det er en øgning i forhold til de nuværende bestemmelser i Referencelaboratoriets metodedatablade, hvor frysning i op til 5 døgn tillades for filtrerede marine prøver.

6.1 **Ammonium**

Undersøgelsen viser:

- Analyse på ufiltreret prøve giver større variation og for prøver indeholdende suspenderet materiale tillige højere gennemsnit end prøver, der er filtreret.

- Resultaterne tyder ikke på, at filtrering medfører kontaminering af prøverne.
- Resultaterne tyder på, at prøver til bestemmelse af ammonium i marint vand bør filtreres ved ankomst til laboratoriet.
- De undersøgte prøver er stabile ved opbevaring ved 20°C i op til 19 timer efter prøvetagning.
- Ved opbevaring i kølerum (4°C) er prøverne stabile i mindst 39 timer efter prøvetagning, hvilket gælder uanset om prøverne er filtreret ved ankomst til laboratoriet eller umiddelbart inden analyse.
- Der ses ingen ændring ved opbevaring i fryser under hele forsøget (15 døgn), såfremt prøverne er filtreret ved ankomst til laboratoriet. Prøver, der først filtreres på analysetidspunktet, viser stor variation og i et tilfælde tillige øget måleværdi efter opbevaring i fryser.

Metodedatablad og standard siger:

- Metodedatablad (ej NOVANA): højst 12 timer i kølerum (max. 4°C).
- Metodedatablad (NOVANA): højst 8 timer inden filtrering og analyse højst 2 timer efter filtrering. Alternativt frysning efter filtrering og opbevaring i op til 5 døgn.
- ISO 5667-3: filtrering on-site før konservering, syrekonservering og derefter højst 21 dage ved 1 - 5°C. Alternativt frysning efter filtrering og opbevaring op til 1 måned.

På den baggrund anbefales:

- Ammonium i marint vand samles i ét metodedatablad.
- I metodedatablad kræves filtrering ved ankomst til laboratoriet, dog senest 8 timer efter prøvetagning, og analyse senest 24 timer efter prøvetagning. Opbevaring indtil analyse på køl (0 - 4°C).
- I metodedatablad ændres mulighed for opbevaring i fryser til kun at gælde for filtreret reserveprøve til eventuel gentagelse af analyse, og tidsfristen øges til 1 måned.

6.2 **Nitrit+nitrat**

Undersøgelsen viser:

- Tidspunkt for filtrering kan muligvis betyde et fald i måleværdien med op til 5%, hvis filtrering afventer tidspunktet for analyse. Forsøgene viser, at der er forskel mellem prøve, der er filtreret ved ankomst til laboratoriet, og prøve, der først er filtreret umiddelbart inden analyse, ved alle tidsrum mellem prøvetagning og analyse. Forskellen ses således allerede hvor tidsrummet mellem filtrering ved modtagelse og filtrering ved analyse er ca. 1 time og forskellens størrelse har ingen sammenhæng med analysetidspunktet.

- Tidspunkt for analyse har ingen betydning for analyseresultatet for prøver opbevaret ved 20°C eller 4°C under hele forsøget. Undersøgelserne varede 24 timer efter prøvetagning for opbevaring ved 20°C og 61 timer efter prøvetagning for opbevaring ved 4°C.
- Der ses ingen ændring ved opbevaring i fryser under hele forsøget (15 døgn), såfremt prøverne er filtreret ved ankomst til laboratoriet. Prøver, der først filtreres på analysetidspunktet, viser stor variation og de fleste tilfælde tillige fald i måleværdien.

Metodedatablad og standard siger:

- Metodedatablad: højst 8 timer (inden filtrering) + 2 timer (efter filtrering) i kølerum (max. 4°C). Alternativt frysning efter filtrering og opbevaring i op til 5 døgn.
- ISO 5667-3: højst 24 timer ved 1 - 5°C. Alternativt syrekonservering og derefter højst 7 dage eller frysning og opbevaring op til 1 måned.

På den baggrund anbefales:

- Metodedatablad ændres til analyse for nitrit+nitrat senest 24 timer efter prøvetagning. Opbevaring indtil analyse på køl (0 - 4°C) .
- I metodedatablad ændres formulering af filtreringstidspunkt til filtrering ved ankomst til laboratoriet, dog senest 8 timer efter prøvetagning.
- I metodedatablad ændres mulighed for opbevaring i fryser til kun at gælde for filtreret reserveprøve til eventuel gentagelse af analyse, og tidsfristen øges til 1 måned.

6.3 *Orthophosphat*

Nedenstående resultater er sammenfattet ud fra en vurdering af, at én prøve (Bogense i marts) ikke er repræsentativ, idet prøvens salinitet viser, at den er udtaget hvor et ferskvandsudløb møder marint vand. Resultaterne fra denne prøve er derfor ikke taget i betragtning. Undersøgelsen viser:

- Resultaterne tyder på, at det ikke har betydning om prøver til bestemmelse af orthophosphat i marint vand filtreres ved ankomst til laboratoriet eller umiddelbart inden analyse, med mindre prøven skal fryses.
- De undersøgte prøver er stabile ved opbevaring ved 20°C i mindst 20 timer efter prøvetagning.
- Ved opbevaring i kølerum (4°C) ses ikke signifikant ændring under hele forsøget (61 timer efter prøvetagning), hvilket gælder uanset om prøverne er filtreret ved ankomst til laboratoriet eller umiddelbart inden analyse. Der er tendens til stigning på 1 – 2 µg/l P efter nogen tids opbevaring: 15 timer efter prøvetagning for undersøgelsen i marts og 30 timer efter prøvetagning for undersøgelsen i november.
- Der ses for ni ud af tolv undersøgelser ingen ændring ved opbevaring i fryser under hele forsøget (15 døgn), såfremt prøverne er filtreret ved ankomst til laboratoriet. For de øvrige tre lokaliteter ses større variation end der kan forklares

analytisk. Prøver, der først filtreres på analysetidspunktet, viser alle stor variation.

Metodedatablad og standard siger:

- Metodedatablad: højst 8 timer (inden filtrering) + 2 timer (efter filtrering) i kølerum (max. 4°C). Alternativt frysning efter filtrering og opbevaring i op til 5 døgn.
- ISO 5667-3: filtrering on-site og opbevaring op til 1 måned ved 1 - 5°C. Alternativt frysning efter filtrering og opbevaring op til 1 måned.

De nedenstående anbefalinger er givet på baggrund af en vurdering af, at de ændringer, der er observeret ved opbevaring i kølerum, er uden praktisk betydning. Ved opbevaring af filtreret prøve i fryser ses større variation, end det kan forklares ved variation på analysen, ved tre ud af tolv prøvetagninger. Dette indikerer en risiko for afvigende resultater. Det vurderes, at dette forhold bør have mindre vægt, i forhold til den fordel det er, at have mulighed for re-analyse af frosne prøver. Anbefalinger:

- Metodedatablad ændres til analyse for orthophosphat senest 24 timer efter prøvetagning. Opbevaring indtil analyse på køl (0 - 4°C).
- I metodedatablad ændres formulering af filtreringstidspunkt til filtrering ved ankomst til laboratoriet, dog senest 8 timer efter prøvetagning.
- I metodedatablad ændres mulighed for opbevaring i fryser til kun at gælde for filtreret reserveprøve til eventuel gentagelse af analyse, og tidsfristen øges til 1 måned. I metodedatablad beskrives, at opbevaring ved frysning indebærer en større usikkerhed på resultatet end opbevaring på køl i højst 36 timer.

6.4 Silikat

Undersøgelsen viser:

- Resultaterne tyder på, at det kun har ubetydelig indflydelse på resultatet om prøver til bestemmelse af silikat i marint vand filtreres ved ankomst til laboratoriet eller umiddelbart inden analyse.
- Tidspunkt for analyse har ingen betydning for analyseresultatet for prøver opbevaret ved 20°C eller 4°C under hele forsøget. Undersøgelserne varede 24 timer efter prøvetagning for opbevaring ved 20°C og 61 timer efter prøvetagning for opbevaring ved 4°C.
- Prøver opbevaret i fryser udviser alle større variation end der kan forklares analytisk. Variationen er for de fleste lokaliteters vedkommende signifikant større i prøver, der er frosset uden filtrering, end i prøver, der er filtreret inden frysning.

Standard siger:

- Filtrering on-site og opbevaring op til 1 måned ved 1 - 5°C.

Ved opbevaring af filtreret prøve i fryser ses i alle tilfælde større variation, end det kan forklares ved variation på analysen. Dette indikerer en risiko for afvigende resultater. Det vurderes, at dette forhold bør have mindre vægt, i forhold til den fordel det er, at have mulighed for re-analyse af frosne prøver. Anbefalinger:

- Der udarbejdes et metodedatablad for silikat i marint vand med krav om filtrering ved ankomst til laboratoriet, dog senest 8 timer efter prøvetagning, og analyse inden 24 timer efter prøvetagning. Opbevaring indtil analyse på køl (0 - 4°C).
- I metodedatabladet gives mulighed for opbevaring af reserveprøve for silikat i op til 1 måned på køl. Dette er i overensstemmelse med krav til opbevaring i ISO 5667-3.

7 SAMMENFATNING – ALLE VANDTYPER

Nærværende kapitel sammenfatter konklusionerne for alle de udførte undersøgelser for opbevaring og filtrering af prøver til bestemmelse af næringssalte /1/, /2/ og /3/ og afsluttes med en samlet anbefaling til indholdet i metodedatablade for næringssalte.

Alle tidsrum, der er anført i rapporterne er regnet fra den pågældende prøve er udtaget og til analyse af prøven er afsluttet. De anbefalede tidsrum mellem prøvetagning og analyse, er ligeledes tidsrummet fra den enkelte prøve er udtaget og til prøven er analyseret. Det samme gælder i de tilfælde, hvor der er tidsfrist for filtrering. Det betyder i praksis, at prøverne skal være afleveret på laboratoriet væsentligt før udløbet af tidsfristerne, således at laboratoriet ikke alene kan tage de pågældende prøver i arbejde, men også afslutte analysen indenfor tidsfristen. For at opnå dette anbefales det at indføre tidsfrister for ankomst til laboratoriet. Følgende frister anbefales:

- Alle prøver skal ankomme til laboratoriet senest 12 timer før udløb af frist for analyse.
- Prøver, der skal filtreres på laboratoriet indenfor en fastsat tidsfrist, skal dog ankomme til laboratoriet senest 1 time før udløb af tidsfrist for filtrering.

Undersøgelsernes opbygning er udviklet løbende og særlig er den samlede opbevaringstid øget i de seneste undersøgelser i forhold til den første. Yderligere var frysning ikke omfattet af de første undersøgelser for spildevand. Undersøgelsernes omfang for de enkelte prøvetyper er vist i Skema 1.

Skema 1 Opbevaringstid og opbevaringsforhold.

	Filtrering		Spildevand	Fersk overfladevand	Grundvand	Drikkevand	Marint vand
20 °C	Filtrering	NH ₄	ingen	ingen	ingen / on-line i felten ved prøvetagning	ingen	umiddelbart inden analyse
		NO ₂₊₃	umiddelbart inden analyse	umiddelbart inden analyse			
		PO ₄			Ikke undersøgt	Ikke undersøgt	
	Total opbevaringstid		25 – 28 timer	25 – 27 timer	25 – 27 timer	25 – 27 timer	23 – 29 timer
Køl	Filtrering	NH ₄	ingen	ingen	ingen / on-line i felten ved prøvetagning	ingen	ingen / ved modtagelse på laboratoriet / umiddelbart inden analyse
		NO ₂₊₃	op til 9 timer inden analyse / umiddelbart inden analyse	umiddelbart inden analyse			Ikke undersøgt
		PO ₄		ved modtagelse på laboratoriet / umiddelbart inden analyse / syrekonservering af filtreret prøve			
	Total opbevaringstid		NH ₄ : 32 timer (6 prøver), 48 timer (to prøver) NO ₂₊₃ , PO ₄ : 32 timer	49 – 51 timer	48 – 51 timer	48 – 51 timer	60 – 63 timer
Frost	Filtrering	NH ₄	Ikke undersøgt	ingen	ingen / on-line i felten ved prøvetagning	ingen	ved modtagelse på laboratoriet / umiddelbart inden analyse
		NO ₂₊₃		umiddelbart inden analyse			
		PO ₄		ved modtagelse på laboratoriet / umiddelbart inden analyse / syrekonservering af filtreret prøve	Ikke undersøgt	Ikke undersøgt	
	Total opbevaringstid		-	7 dage	14 dage	14 dage	14 dage

Undersøgelserne af stabilitet ved 20 °C er udført af lene med det formål at simulere en situation med uhensigtsmæssig prøveopbevaring under transport. Undersøgelserne ved denne temperatur omfatter derfor ikke effekten af tidspunkt for eventuel filtrering. Resultaterne af undersøgelserne er vist i oversigt i Skema 2. Hvor opbevaringstiden har vist sig forskellig for forskellige prøvetyper er den korteste opbevaringstid vist i skemaet.

Skema 2 Resultater af stabilitetsundersøgelser og undersøgelser af filtreringstidspunkt

		NH ₄	NO ₂ +3	PO ₄
20 °C	Filtreringstidspunkt	Ikke undersøgt		
	Opbevaringstid (undersøgt i ca. 24 timer)	Faldende koncentration i spildevand og fersk overfladevand. Grundvand, drikkevand og marint vand stabilt i 19 timer.	Generelt stabilt indenfor det undersøgte tidsrum.	Stabilt i 20 timer.
Køl	Filtreringstidspunkt	Kun undersøgt i marint vand. Opbevaring af ufiltreret prøve medfører øget variation	Uden betydning i spildevand. Opbevaring af ufiltreret prøve af marint vand medfører muligvis et lille tab	Uden betydning i spildevand. I ferskvandsprøver med højt jernindhold sker meget hurtigt udfældning.
	Opbevaringstid (undersøgt i ca. 48 timer)	Højst ± 10% ændring indenfor 36 timer efter prøvetagning	Generelt stabilt indenfor det undersøgte tidsrum.	Spildevand, filtreret fersk overfladevand og marint vand stabilt indenfor det undersøgte tidsrum. Muligvis stigning på 1-2 µg/L P i marint vand efter 15 – 30 timers opbevaring. Filtreret, syrekonservet fersk overfladevand stabilt indenfor det undersøgte tidsrum, med tendens til en lille koncentrationsforøgelse i forhold til ikke-konservet prøve (0 - 8 µg/L).
Frost	Filtreringstidspunkt	Filtreringstidspunkt undersøgt i marint vand. Opbevaring af ufiltreret prøve medfører øget variation. Grundvand og drikkevand undersøgt ufiltreret.	Filtreringstidspunkt undersøgt i marint vand. Opbevaring af ufiltreret prøve medfører øget variation. Grundvand og drikkevand undersøgt ufiltreret.	Undersøgt i marint vand og fersk overfladevand. Opbevaring af ufiltreret marint prøve medfører øget variation. Frysning er uegnet til fersk overfladevand uanset filtreringstidspunkt.
	Opbevaringstid (undersøgt i 7 – 14 dage)	Spildevand ikke undersøgt. Fersk overfladevand, grundvand, drikkevand og filtreret marint vand stabile i det undersøgte tidsrum.	Spildevand ikke undersøgt. Fersk overfladevand, grundvand, drikkevand og filtreret marint vand stabile i det undersøgte tidsrum.	Spildevand ikke undersøgt. Frysning er uegnet til fersk overfladevand. Grundvand, drikkevand og filtreret marint vand stabile i det undersøgte tidsrum.

Disse resultater leder til følgende generelle konklusioner:

- **Temperatur under transport og eventuel henstand i automatisk prøvetager:** for ammonium i spildevand og fersk overfladevand må der udvises stor omhu for at sikre hurtig nedkøling til kølerumstemperatur og bevaring af denne under transport. Øvrige parametre og prøvetyper viser ikke følsomhed for korte utilsigtet opbevaring ved temperatur over kølerumstemperatur
- **Tidspunkt for filtrering med henblik på opbevaring i kølerum:** Orthophosphat i fersk overfladevand er meget følsom for filtreringstidspunkt, og et retvisende resultat kan kun forventes ved filtrering i forbindelse med prøvetagning. I marint vand ses øget variation for ammonium, hvis prøven henstår ufiltreret og først filtreres i forbindelse med analysen. For nitrit+nitrat i marint vand medfører henstand af ufiltreret prøve muligvis et lille (op til 5%) fald. Filtreringstidspunktet er uden betydning i spildevand og er ikke undersøgt i grundvand og drikkevand.

- **Opbevaringstid i kølerum:** Spildevand, grundvand, drikkevand, filtreret fersk overfladevand og filtreret marint vand er rimeligt stabile i de undersøgte tidsrum, dvs. 32 timer for spildevand og mindst 48 timer for øvrige prøvetyper. Der er følgende bemærkninger hertil: for ammonium ses op til 10% ændring i nogle prøver og for orthophosphat i filtreret marint vand er set stigninger på 1-2 µg/L efter 15 – 30 timers opbevaring.
- **Mulighed for opbevaring af reserveprøve:** Reserveprøve kan alene anvendes såfremt det er nødvendigt at gentage en analyse. Frysning er egnet til længere opbevaring af reserveprøve for alle næringsalte i grundvand, drikkevand og filtreret marint vand, samt ammonium og nitrit+nitrat i fersk overfladevand. Frysning er ikke undersøgt for spildevand og frysning er uegnet til orthophosphat i fersk overfladevand. Orthophosphat i fersk overfladevand har vist sig stabilt i mindst 48 timer ved syrekonservering efter filtrering, med en lille stigning (0 – 8 µg/L P) i koncentration, formodentlig som følge af spaltning af polyphosphater.

Referencelaboratoriets undersøgelser for spildevand omfattede ikke undersøgelser af opbevaring ved frysning. For ammonium og nitrit+nitrat viser alle undersøgelser, at frysning er en egnet opbevaringsform, og det anbefales derfor, at frysning af reserveprøve også tillades for spildevand. Orthophosphat i fersk overfladevand viste utilfredsstillende resultater ved opbevaring i fryser. Referencelaboratoriets undersøgelser tydede på, at årsagen var udfældning sammen med jern. Der er ikke grund til at tro, at analysekvaliteten for orthophosphat i spildevand vil være påvirket i større omfang end i marint vand, hvorfor frysning af reserveprøve tillige anbefales for orthophosphat.

Som nævnt i afsnit 6 anbefales det at tillade frysning af reserveprøve i op til 1 måned da risikoen ved frysning primært er ændringer under nedfrysning og optøning og da ISO 5667-3 /5/ anfører 1 måned som opbevaringstid for næringsalte i frosne prøver.

For silikat er frysning ikke en mulighed til opbevaring af reserveprøve. Silikat er undersøgt i marint vand og prøverne har vist sig stabile under hele forsøget. ISO 5667-3 /5/ anfører 1 månedes stabilitet for filtreret prøve opbevaret i kølerum. Det anbefales derfor at tillade forlænget opbevaring i kølerum for reserveprøve.

Undersøgelserne viser, at det er vanskeligt at finde en velegnet metode til opbevaring af reserveprøve for orthophosphat i fersk overfladevand. Syrekonservet prøve har vist sig stabil, men undersøgelsen dækker kun 48 timer, hvilket er for kort til at have relevans for reserveprøver. Konserveringsmetoden stammer fra DS 291 /9/ og standarden angiver ikke en maksimal opbevaringstid. Nyere standarder, f.eks. ISO 5667-3 /5/, anvender ikke syrekonservering. ISO 5667-3 anfører opbevaring på køl i 1 måned. Syrekonservering indebærer tillige en mulighed for spaltning af polyphosphater og dermed en forøgelse af måleværdien, sådan som undersøgelserne også viser. Undersøgelserne viser dog også, at øgningen i de fleste tilfælde er ubetydelig. På den baggrund er det valgt at anbefale opbevaring af reserveprøve for orthophosphat i fersk overfladevand ved syrekonservering i højst 1 måned.

Det anbefalede tidsrum for opbevaring ved kølerumstemperatur er sat til 36 timer, for marine prøver af forsigtighedshensyn dog 24 timer. 36 timer er valgt, da undersøgelserne understøtter dette, og fordi tidsrummet er tilstrækkelig langt til at undgå analyse på skiftehold af spildevand, fersk overfladevand, grundvand og drikkevand. Det bør dog bemærkes, at der kan forekomme op til 10% ændring af ammoniumkoncentrationen, hvorfor analyse bør foretages hurtigst muligt.

En oversigt over anbefalingerne i alle udførte undersøgelser for næringsstoffer er vist nedenstående i Skema 3 sammen med eksisterende krav til filtrering og konservering ved frysning. Eksisterende krav, der stadig anbefales, er angivet med kursiv. Oversigten er ikke på alle punkter identisk med anbefalingerne i de enkelte rapporter (/1/, /2/, /3/), da det samlede overblik over alle prøvetyper har medført erkendelse, som ikke var muligt ved vurdering af den enkelte prøvetype.

Oversigten for ammonium er desuden baseret på Referencelaboratoriets undersøgelser over filtrering /8/, der viser, at filtrering under laboratorieforhold er mulig uden kontaminering af prøven.

I metodedatabladene indføres desuden en generel bestemmelse om, at prøverne skal ankomme til laboratoriet senest 12 timer før udløb af frist for analyse, og at prøver, der skal filtreres på laboratoriet indenfor en tidsfrist, skal ankomme til laboratoriet senest 1 time inden udløb af tidsfristen.

Skema 3 *Anbefalinger vedrørende filtrering og opbevaring af prøver til bestemmelse af næringssalte.*

Alle tidsangivelser er regnet fra prøvetagning til den pågældende operation (filtrering eller analyse) er afsluttet.

Opbevaring betyder opbevaring ved kølerumstemperatur med mindre andet er angivet.

	Renset spildevand	Fersk overfladevand	Marint vand	Grundvand og drikkevand
Ammonium	Filtreres inden analyse. Opbevaring inden analyse: højst 36 timer		Filtreres ved ankomst til laboratoriet og <i>senest 8 timer efter prøvetagning</i> . Opbevaring inden analyse: højst 24 timer	Opbevaring inden analyse: højst 36 timer
	Reserveprøve kan fryses. Opbevaring i højst 1 måned		<i>Filtreret reserveprøve kan fryses</i> . Opbevaring i højst 1 måned	Reserveprøve kan fryses. Opbevaring i højst 1 måned
	Hurtig nedkøling af prøven efter prøvetagning. Stor påpasselighed med at sikre kølerumstemperatur under transport og opbevaring			
Nitrit+nitrat / Nitrat	<i>Filtreres inden analyse</i> . Opbevaring inden analyse: højst 36 timer		<i>Filtreres ved ankomst til laboratoriet og senest 8 timer efter prøvetagning</i> . Opbevaring inden analyse: højst 24 timer	Opbevaring inden analyse: højst 36 timer
	Reserveprøve kan fryses. Opbevaring i højst 1 måned		<i>Filtreret reserveprøve kan fryses</i> . Opbevaring i højst 1 måned	Reserveprøve kan fryses. Opbevaring i højst 1 måned
Nitrit				Opbevaring inden analyse: højst 24 timer
Opløst orthophosphat	<i>Filtreres inden analyse</i> . Opbevaring inden analyse: højst 36 timer	Filtreres i forbindelse med prøvetagning. Opbevaring inden analyse: højst 36 timer	<i>Filtreres ved ankomst til laboratoriet og senest 8 timer efter prøvetagning</i> . Opbevaring inden analyse: højst 24 timer	
	Reserveprøve kan fryses. Opbevaring i højst 1 måned	Prøven må ikke fryses. Reserveprøve kan syrekonserves i henhold til DS 291 og opbevares i højst 1 måned.	<i>Filtreret reserveprøve kan fryses</i> . Opbevaring i højst 1 måned. Risiko for øget usikkerhed ved frysning.	
Silikat			Filtreres ved ankomst til laboratoriet og senest 8 timer efter prøvetagning. Opbevaring inden analyse: højst 24 timer Reserveprøve kan opbevares på køl i højst 1 måned	

8 *REFERENCER*

- /1/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Stabilitet af næringssalte og pH i spildevand. Rapport 2006.
- /2/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Stabilitet af næringssalte og alkalinitet i fersk overfladevand. Rapport 2006.
- /3/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Stabilitet af næringssalte, alkalinitet og pH i drikkevand og råvand. Rapport 2007.
- /4/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Rådgivning ved revision af Bekendtgørelse nr. 637. Sammenstilling af data fra præstationsprøvninger 1990 – 2001. Rapport 2002.
- /5/ ISO 5667-3: Water quality – Sampling. Part 3 Guidance on the preservation and handling of water samples. 2003.
- /6/ Teknisk anvisning for marin overvågning. 2.2. Vandkemiske parametre, 2004.
- /7/ Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 1353: Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v., 12. december 2006.
- /8/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Filtrering af vandprøver til bestemmelse af ammonium. Rapport 2008.
- /9/ DS 291: Vandundersøgelse – Orthophosphatphosphor. Fotometrisk metode. 1985.

B I L A G

B I L A G A

Databehandling - bestemmelse af analytisk variation

Undersøgelser, marts 2008

	Ammonium µg/L N				Ammonium (ufiltr) µg/L N				Nitrit+nitrat µg/L N			
	var	x-bar			var	x-bar			rel var	x-bar		
Bogense	39,1		39,10		40,8	42,7	1,805	41,75	3843,3	3850,4	1,7E-06	3846,9
Hjerting	67,3	67,2	0,005	67,25	74,3	74,0	0,045	74,15	617,1	619,7	8,8E-06	618,4
Sandodden	67,3	67,2	0,005	67,25	74,2	74,3	0,005	74,25	701,7	699,6	4,5E-06	700,7
Vejle nord	11,8	11,6	0,020	11,70	12,6	12,2	0,080	12,40	237,8	237,9	8,8E-08	237,9
Vejle syd	23,5	22,9	0,180	23,20	25,7	24,3	0,980	25,00	500,2	499,0	2,9E-06	499,6
x-doublebar			41,99					45,51				
df			4				5				5	
analytisk s(w)			0,23				0,76					
analytisk CV(w)			0,55%				1,7%				0,19%	

A-1

	Orthophosphat µg/L P				Silikat µg/L Si			
	var	x-bar			rel var	x-bar		
Bogense	36,3	37,2	0,4050	36,75	5853	5854	1,5E-08	5853,5
Hjerting	24,1	24,0	0,0018	24,05	919,7	920,4	2,9E-07	920,1
Sandodden	23,7	23,6	0,0013	23,67	1071	1071	2,1E-07	1070,9
Vejle nord	12,2	12,1	0,0098	12,17	601,6	601,9	1,3E-07	601,8
Vejle syd	15,1	15,1	0,0018	15,10	1099	1097	2,6E-06	1097,7
x-doublebar				22,35				
df			5				5	
analytisk s(w)			0,29					
analytisk CV(w)			1,3%				0,080%	

Undersøgelser november 2008

	Orthophosphat $\mu\text{g/L P}$		var	x-bar
Bogense	21,34	21,26	0,0032	21,30
Middelfart	30,58	30,47	0,00605	30,53
Hjerting	29,91	28,91		
Sandodden	26,58	26,89	0,04805	26,735
Vejle nord	40,3	40,0	0,048	40,17
Vejle syd	42,22	42,32	0,005	42,27
Sydfynske Øhav	26,35	25,92	0,092	26,14
x-doublebar				31,73
df			6	
analytisk s(w)			0,149	
analytisk CV(w)			0,47%	

B I L A G B

Rådata, marts 2008

Ammonium

Lokalitet Bogense
 Prøvetagning kl 03-03-2008 08:35
 Analyseparameter Ammonium, µg/l N
 Prøve filtreret umiddelbart inden analyse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		39,1	
03-03-2008	13.30		40,9	41,6
03-03-2008	15.30		41,8	42,1
03-03-2008	17.30		41,9	40,7
03-03-2008	20.30		47,4	43,8
04-03-2008	00.30		41,9	40,7
04-03-2008	04.30		41,5	42,9
04-03-2008	08.30	42,5	43,5	50,7
04-03-2008	16.30		46,6	
05-03-2008	00.30		42,6	
05-03-2008	22.00	40,6	46,8	
06-03-2008	23.00	39,2		
10-03-2008	18.00	39,2		
18-03-2008	00.30	48,8		

Lokalitet Bogense
 Prøvetagning kl 03-03-2008 08:35
 Analyseparameter Ammonium, µg/l N
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		39,4
03-03-2008	13.30		40,4
03-03-2008	15.30		39,8
03-03-2008	17.30		40,7
03-03-2008	20.30		43,0
04-03-2008	00.30		39,8
04-03-2008	04.30		39,1
04-03-2008	08.30	40,1	41,7
04-03-2008	16.30		40,8
05-03-2008	00.30		736*
05-03-2008	22.00	42,3	40,0
06-03-2008	23.00	38,6	
10-03-2008	18.00	39,7	
18-03-2008	00.30	39,4	

*: analysefejl

Lokalitet Bogense
Prøvetagning kl 03-03-2008 08:35
Analyseparameter Ammonium, µg/l N
Ufiltreret prøve

Analyse dato	Prøver opbevaret: Analyse kl	i kølerum (4°C) Resultat
03-03-2008	12.30	41,8
03-03-2008	13.30	43,4
03-03-2008	15.30	45,4
03-03-2008	17.30	41,7
03-03-2008	20.30	45,4
04-03-2008	00.30	43,5
04-03-2008	04.30	43,3
04-03-2008	08.30	45,0
04-03-2008	16.30	45,8
05-03-2008	00.30	43,9
05-03-2008	22.00	46,9
06-03-2008	23.00	
10-03-2008	18.00	
18-03-2008	00.30	

Lokalitet Hjerting
 Prøvetagning kl 03-03-2008, 08:59
 Analyseparameter Ammonium, µg/l N
 Prøve filtreret umiddelbart inden analyse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		67,3	
03-03-2008	13.30		68,3	67,2
03-03-2008	15.30		67,6	68,6
03-03-2008	17.30		65,0	67,2
03-03-2008	20.30		70,1	67,7
04-03-2008	00.30		67,2	66,5
04-03-2008	04.30		67,3	64,8
04-03-2008	08.30	66,1	69,5	71,2
04-03-2008	16.30		68,3	
05-03-2008	00.30		67,3	
05-03-2008	22.00	63,3	74,0	
06-03-2008	23.00	155,3*		
10-03-2008	00.00	67,8		
18-03-2008	00.30	69,4		

*: analysefejl

Lokalitet Hjerting
 Prøvetagning kl 03-03-2008, 08:59
 Analyseparameter Ammonium, µg/l N
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		66,7
03-03-2008	13.30		67,5
03-03-2008	15.30		67,4
03-03-2008	17.30		65,7
03-03-2008	20.30		67,6
04-03-2008	00.30		67,1
04-03-2008	04.30		65,0
04-03-2008	08.30	68,5	65,6
04-03-2008	16.30		66,7
05-03-2008	00.30		65,2
05-03-2008	22.00	69,3	67,9
06-03-2008	23.00	66,7	
10-03-2008	00.00	66,4	
18-03-2008	00.30	67,5	

Lokalitet Hjerding
Prøvetagning kl 03-03-2008, 08:59
Analyseparameter Ammonium, µg/l N
Ufiltreret prøve

Analyse dato	Prøver opbevaret: Analyse kl	i kølerum (4°C) Resultat
03-03-2008	12.30	74,2
03-03-2008	13.30	76,0
03-03-2008	15.30	77,6
03-03-2008	17.30	75,0
03-03-2008	20.30	77,8
04-03-2008	00.30	76,7
04-03-2008	04.30	74,7
04-03-2008	08.30	74,0
04-03-2008	16.30	72,0
05-03-2008	00.30	77,1
05-03-2008	22.00	79,5
06-03-2008	23.00	
10-03-2008	00.00	
18-03-2008	00.30	

Lokalitet Sandodden
 Prøvetagning kl 03-03-2008 10:04
 Analyseparameter Ammonium, µg/l N
 Prøve filtreret umiddelbart inden analyse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		67,3	
03-03-2008	13.30		68,4	68,6
03-03-2008	15.30		66,9	67,6
03-03-2008	17.30		65,9	69,1
03-03-2008	20.30		68,2	68,5
04-03-2008	00.30		67,4	65,4
04-03-2008	04.30		66,4	65,4
04-03-2008	08.30	68,8	68,4	73,1
04-03-2008	16.30		68,3	
05-03-2008	00.30		69,5	
05-03-2008	22.00	53,4	69,3	
06-03-2008	23.00	70,6		
10-03-2008	18.00	72,4		
18-03-2008	00.30	56,1		

Lokalitet Sandodden
 Prøvetagning kl 03-03-2008 10:04
 Analyseparameter Ammonium, µg/l N
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		67,8
03-03-2008	13.30		67,8
03-03-2008	15.30		67,1
03-03-2008	17.30		66,1
03-03-2008	20.30		70,7
04-03-2008	00.30		66,9
04-03-2008	04.30		66,6
04-03-2008	08.30	68,8	72,0
04-03-2008	16.30		66,4
05-03-2008	00.30		65,6
05-03-2008	22.00	67,3	66,8
06-03-2008	23.00	67,7	
10-03-2008	18.00	66,3	
18-03-2008	00.30	66,6	

Lokalitet Sandodden
Prøvetagning kl 03-03-2008 10:04
Analyseparameter Ammonium, µg/l N
Ufiltreret prøve

Analyse dato	Prøver opbevaret: Analyse kl	i kølerum (4°C) Resultat
03-03-2008	12.30	74,3
03-03-2008	13.30	76,3
03-03-2008	15.30	81,1
03-03-2008	17.30	75,1
03-03-2008	20.30	76,8
04-03-2008	00.30	74,2
04-03-2008	04.30	75,7
04-03-2008	08.30	79,4
04-03-2008	16.30	78,7
05-03-2008	00.30	74,0
05-03-2008	22.00	77,1
06-03-2008	23.00	
10-03-2008	18.00	
18-03-2008	00.30	

Lokalitet Vejle nord
 Prøvetagning kl 03-03-2008 07:14
 Analyseparameter Ammonium, µg/l N
 Prøve filtreret umiddelbart inden analyse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		11,7	
03-03-2008	13.30		13,4	13,3
03-03-2008	15.30		13,8	13,3
03-03-2008	17.30		14,4	13,1
03-03-2008	20.30		14,9	15,9
04-03-2008	00.30		13,4	12,7
04-03-2008	04.30		13,5	15,6
04-03-2008	08.30	17,7	14,3	13,9
04-03-2008	16.30		15,0	
05-03-2008	00.30		11,8	
05-03-2008	22.00	18,8	15,4	
06-03-2008	23.00	22,0		
10-03-2008	18.00	24,3		
18-03-2008	00.30	31,4		

Lokalitet Vejle nord
 Prøvetagning kl 03-03-2008 07:14
 Analyseparameter Ammonium, µg/l N
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		
03-03-2008	13.30		13,0
03-03-2008	15.30		12,3
03-03-2008	17.30		11,6
03-03-2008	20.30		13,3
04-03-2008	00.30		12,9
04-03-2008	04.30		12,4
04-03-2008	08.30	14,4	12,9
04-03-2008	16.30		13,5
05-03-2008	00.30		12,2
05-03-2008	22.00	13,9	12,7
06-03-2008	23.00	276*	
10-03-2008	18.00	12,3	
18-03-2008	00.30	13,9	

Lokalitet Vejle nord
Prøvetagning kl 03-03-2008 07:14
Analyseparameter Ammonium, µg/l N
Ufiltreret prøve

Analyse dato	Prøver opbevaret: Analyse kl	i kølerum (4°C) Resultat
03-03-2008	12.30	12,4
03-03-2008	13.30	13,7
03-03-2008	15.30	16,5
03-03-2008	17.30	12,1
03-03-2008	20.30	18,7
04-03-2008	00.30	15,0
04-03-2008	04.30	13,5
04-03-2008	08.30	13,5
04-03-2008	16.30	15,9
05-03-2008	00.30	12,8
05-03-2008	22.00	14,2
06-03-2008	23.00	
10-03-2008	18.00	
18-03-2008	00.30	

Lokalitet Vejle syd
 Prøvetagning kl 03-03-2008 06:52
 Analyseparameter Ammonium, µg/l N
 Prøve filtreret umiddelbart inden analyse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		23,2	
03-03-2008	13.30		24,4	24,9
03-03-2008	15.30		23,8	24,1
03-03-2008	17.30		22,9	23,8
03-03-2008	20.30		25,4	24,8
04-03-2008	00.30		23,8	24,9
04-03-2008	04.30		25,9	24,3
04-03-2008	08.30	22,7	27,0	24,1
04-03-2008	16.30		24,5	
05-03-2008	00.30		23,4	
05-03-2008	22.00	21,5	25,4	
06-03-2008	23.00	17,5		
10-03-2008	18.00	23,8		
18-03-2008	00.30	36,5		

Lokalitet Vejle syd
 Prøvetagning kl 03-03-2008 06:52
 Analyseparameter Ammonium, µg/l N
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		23,2
03-03-2008	13.30		24,2
03-03-2008	15.30		23,7
03-03-2008	17.30		23,0
03-03-2008	20.30		24,6
04-03-2008	00.30		23,9
04-03-2008	04.30		24,1
04-03-2008	08.30	25,3	28,7
04-03-2008	16.30		24,3
05-03-2008	00.30		22,6
05-03-2008	22.00	24,5	26,8
06-03-2008	23.00	22,9	
10-03-2008	18.00	24,0	
18-03-2008	00.30	24,1	

Lokalitet Vejle syd
Prøvetagning kl 03-03-2008 06:52
Analyseparameter Ammonium, µg/l N
Ufiltreret prøve

Analyse dato	Prøver opbevaret: Analyse kl	i kølerum (4°C) Resultat
03-03-2008	12.30	25,0
03-03-2008	13.30	26,0
03-03-2008	15.30	25,6
03-03-2008	17.30	21,3
03-03-2008	20.30	26,4
04-03-2008	00.30	25,7
04-03-2008	04.30	25,6
04-03-2008	08.30	26,6
04-03-2008	16.30	28,0
05-03-2008	00.30	24,4
05-03-2008	22.00	26,1
06-03-2008	23.00	
10-03-2008	18.00	
18-03-2008	00.30	

Nitrit+nitrat

Lokalitet Bogense
 Prøvetagning kl 03-03-2008 08:35
 Analyseparameter Nitrit+nitrat, µg/l N
 Prøve filtreret umiddelbart inden analyse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		3846,9	
03-03-2008	13.30		3910,4	3902,0
03-03-2008	15.30		3822,3	3861,8
03-03-2008	17.30		3774,0	3709,1
03-03-2008	20.30		3575,0	3607,3
04-03-2008	00.30		3579,5	3568,5
04-03-2008	04.30		3693,0	3673,6
04-03-2008	08.30	3654,3	3584,3	3695,9
04-03-2008	16.30		3746,4	
05-03-2008	00.30		3677,4	
05-03-2008	22.00	3618,9	3730,7	
06-03-2008	23.00	3310,0		
11-03-2008	23.30	3821,2		
18-03-2008	00.30	3539,4		

Lokalitet Bogense
 Prøvetagning kl 03-03-2008 08:35
 Analyseparameter Nitrit+nitrat, µg/l N
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		3844,2
03-03-2008	13.30		3722,2
03-03-2008	15.30		3900,2
03-03-2008	17.30		3905,1
03-03-2008	20.30		3758,2
04-03-2008	00.30		3567,3
04-03-2008	04.30		3678,3
04-03-2008	08.30	3664,1	3659,3
04-03-2008	16.30		3693,3
05-03-2008	00.30		3708,3
05-03-2008	22.00	3750,5	3663,8
06-03-2008	23.00	3383,0	
11-03-2008	23.30	3821,5	
18-03-2008	00.30	3834,3	

Lokalitet Hjerting
 Prøvetagning kl 03-03-2008, 08:59
 Analyseparameter Nitrit+nitrat, µg/l N
 Prøve filtreret umiddelbart inden analyse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		618,4	
03-03-2008	13.30		593,7	629,3
03-03-2008	15.30		618,6	626,1
03-03-2008	17.30		600,0	606,7
03-03-2008	20.30		591,5	601,6
04-03-2008	00.30		585,0	590,6
04-03-2008	04.30		589,5	596,1
04-03-2008	08.30	496,0	592,9	603,5
04-03-2008	16.30		612,5	
05-03-2008	00.30		603,7	
05-03-2008	22.00	551,6	591,7	
06-03-2008	23.00	504,9		
11-03-2008	23.30	630,6		
18-03-2008	00.30	613,3		

Lokalitet Hjerting
 Prøvetagning kl 03-03-2008, 08:59
 Analyseparameter Nitrit+nitrat, µg/l N
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		624,6
03-03-2008	13.30		614,2
03-03-2008	15.30		637,3
03-03-2008	17.30		614,0
03-03-2008	20.30		606,0
04-03-2008	00.30		598,3
04-03-2008	04.30		601,3
04-03-2008	08.30	595,5	608,4
04-03-2008	16.30		616,0
05-03-2008	00.30		608,3
05-03-2008	22.00	598,0	604,5
06-03-2008	23.00	602,8	
11-03-2008	23.30	610,3	
18-03-2008	00.30	620,6	

Lokalitet Sandodden
 Prøvetagning kl 03-03-2008 10:04
 Analyseparameter Nitrit+nitrat, µg/l N
 Prøve filtreret umiddelbart inden analyse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		700,7	
03-03-2008	13.30		685,7	708,4
03-03-2008	15.30		693,4	710,4
03-03-2008	17.30		688,1	689,8
03-03-2008	20.30		667,6	679,0
04-03-2008	00.30		656,7	664,4
04-03-2008	04.30		656,4	674,5
04-03-2008	08.30	557,1	671,8	679,8
04-03-2008	16.30		693,0	
05-03-2008	00.30		683,9	
05-03-2008	22.00	485,4	677,7	
06-03-2008	23.00	673,0		
11-03-2008	23.30	475,8		
18-03-2008	00.30	470,8		

Lokalitet Sandodden
 Prøvetagning kl 03-03-2008 10:04
 Analyseparameter Nitrit+nitrat, µg/l N
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		722,3
03-03-2008	13.30		697,6
03-03-2008	15.30		721,5
03-03-2008	17.30		697,5
03-03-2008	20.30		693,7
04-03-2008	00.30		684,0
04-03-2008	04.30		685,0
04-03-2008	08.30	679,3	694,9
04-03-2008	16.30		699,5
05-03-2008	00.30		694,4
05-03-2008	22.00	682,4	690,9
06-03-2008	23.00	688,2	
11-03-2008	23.30	703,1	
18-03-2008	00.30	714,1	

Lokalitet Vejle nord
 Prøvetagning kl 03-03-2008 07:14
 Analyseparameter Nitrit+nitrat, µg/l N
 Prøve filtreret umiddelbart inden analyse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		237,9	
03-03-2008	13.30		237,0	244,3
03-03-2008	15.30		245,4	244,2
03-03-2008	17.30		237,8	240,1
03-03-2008	30.30		231,1	235,0
04-03-2008	00.30		228,9	231,2
04-03-2008	04.30		229,6	233,0
04-03-2008	08.30	234,7	234,1	237,4
04-03-2008	16.30		236,1	
05-03-2008	00.30		241,6	
05-03-2008	22.00	233,9	237,5	
06-03-2008	23.00	201,9		
11-03-2008	23.30	228,7		
18-03-2008	00.30	214,2		

Lokalitet Vejle nord
 Prøvetagning kl 03-03-2008 07:14
 Analyseparameter Nitrit+nitrat, µg/l N
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		238,6
03-03-2008	13.30		246,4
03-03-2008	15.30		245,5
03-03-2008	17.30		238,2
03-03-2008	30.30		234,3
04-03-2008	00.30		237,3
04-03-2008	04.30		237,3
04-03-2008	08.30	234,7	239,8
04-03-2008	16.30		243,3
05-03-2008	00.30		242,6
05-03-2008	22.00	235,4	237,7
06-03-2008	23.00	237,7	
11-03-2008	23.30	239,1	
18-03-2008	00.30	252,5	

Lokalitet Vejle syd
 Prøvetagning kl 03-03-2008 06:52
 Analyseparameter Nitrit+nitrat µg/l N
 Prøve filtreret umiddelbart inden analyse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		499,6	
03-03-2008	13.30		490,2	513,0
03-03-2008	15.30		502,5	507,9
03-03-2008	17.30		492,5	500,2
03-03-2008	20.30		478,4	483,8
04-03-2008	00.30		476,1	477,9
04-03-2008	04.30		478,4	483,7
04-03-2008	08.30	478,7	473,6	489,4
04-03-2008	16.30		489,4	
05-03-2008	00.30		495,9	
05-03-2008	22.00	381,0	489,0	
06-03-2008	23.00	312,7		
11-03-2008	23.30	393,1		
18-03-2008	00.30	345,4		

Lokalitet Vejle syd
 Prøvetagning kl 03-03-2008 06:52
 Analyseparameter Nitrit+nitrat µg/l N
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		500,1
03-03-2008	13.30		493,4
03-03-2008	15.30		512,6
03-03-2008	17.30		499,5
03-03-2008	20.30		495,3
04-03-2008	00.30		488,4
04-03-2008	04.30		491,5
04-03-2008	08.30	487,2	495,5
04-03-2008	16.30		497,5
05-03-2008	00.30		500,1
05-03-2008	22.00	487,5	495,3
06-03-2008	23.00	492,6	
11-03-2008	23.30	498,3	
18-03-2008	00.30	511,8	

Orthophosphat

Lokalitet Bogense
 Prøvetagning kl 03-03-2008 08:35
 Analyseparameter Orthophosphat, µg/l P
 Prøve filtreret umiddelbart inden analyse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		36,8	
03-03-2008	13.30		37,9	37,5
03-03-2008	15.30		36,4	36,6
03-03-2008	17.30		36,0	36,5
03-03-2008	20.30		36,6	37,0
04-03-2008	00.30		35,8	36,9
04-03-2008	04.30		43,5	44,5
04-03-2008	08.30	38,8	43,4	45,3
04-03-2008	16.30		45,8	
05-03-2008	00.30		45,5	
05-03-2008	22.00	38,4	45,1	
06-03-2008	23.00	37,3		
11-03-2008	23.30	32,6		
18-03-2008	00.30	37,8		

Lokalitet Bogense
 Prøvetagning kl 03-03-2008 08:35
 Analyseparameter Orthophosphat, µg/l P
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		36,0
03-03-2008	13.30		37,5
03-03-2008	15.30		36,4
03-03-2008	17.30		36,4
03-03-2008	20.30		36,6
04-03-2008	00.30		36,6
04-03-2008	04.30		43,5
04-03-2008	08.30	42,1	44,4
04-03-2008	16.30		45,7
05-03-2008	00.30		46,1
05-03-2008	22.00	43,9	44,9
06-03-2008	23.00	43,1	
11-03-2008	23.30	39,4	
18-03-2008	00.30	39,0	

Lokalitet Hjerting
 Prøvetagning kl 03-03-2008, 08:59
 Analyseparameter Orthophosphat, µg/l P
 Prøve filtreret umiddelbart inden analyse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		24,1	
03-03-2008	13.30		23,6	23,9
03-03-2008	15.30		23,7	23,8
03-03-2008	17.30		23,7	26,7
03-03-2008	20.30		23,0	24,1
04-03-2008	00.30		24,0	23,8
04-03-2008	04.30		24,4	25,0
04-03-2008	08.30	23,8	26,7	26,9
04-03-2008	16.30		27,5	
05-03-2008	00.30		26,5	
05-03-2008	22.00	24,4	26,3	
06-06-2008	23.00	22,5		
10-03-2008	18.00	25,2		
18-03-2008	00.30	24,8		

Lokalitet Hjerting
 Prøvetagning kl 03-03-2008, 08:59
 Analyseparameter Orthophosphat, µg/l P
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		24,5
03-03-2008	13.30		22,9
03-03-2008	15.30		23,3
03-03-2008	17.30		23,1
03-03-2008	20.30		22,4
04-03-2008	00.30		23,1
04-03-2008	04.30		24,4
04-03-2008	08.30	26,5	26,0
04-03-2008	16.30		27,2
05-03-2008	00.30		25,9
05-03-2008	22.00	25,2	24,5
06-06-2008	23.00	25,1	
10-03-2008	18.00	24,0	
18-03-2008	00.30	24,8	

Lokalitet Sandodden
 Prøvetagning kl 03-03-2008 10:04
 Analyseparameter Orthophosphat, µg/l P
 Prøve filtreret umiddelbart inden analyse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		23,7	
03-03-2008	13.30		23,3	23,6
03-03-2008	15.30		23,1	23,4
03-03-2008	17.30		23,5	23,9
03-03-2008	20.30		22,6	23,0
04-03-2008	00.30		23,7	23,7
04-03-2008	04.30		24,5	25,4
04-03-2008	08.30	23,5	26,9	26,7
04-03-2008	16.30		27,2	
05-03-2008	00.30		27,7	
05-03-2008	22.00	21,1	25,0	
06-03-2008	23.00	26,5		
11-03-2008	23.30	18,8		
18-03-2008	00.30	19,8		

Lokalitet Sandodden
 Prøvetagning kl 03-03-2008 10:04
 Analyseparameter Orthophosphat, µg/l P
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		24,0
03-03-2008	13.30		23,1
03-03-2008	15.30		23,1
03-03-2008	17.30		23,3
03-03-2008	20.30		22,6
04-03-2008	00.30		24,0
04-03-2008	04.30		24,7
04-03-2008	08.30	27,1	26,9
04-03-2008	16.30		27,7
05-03-2008	00.30		26,6
05-03-2008	22.00	25,2	24,8
06-03-2008	23.00	24,4	
11-03-2008	23.30	24,5	
18-03-2008	00.30	23,1	

Lokalitet Vejle nord
 Prøvetagning kl 03-03-2008 07:14
 Analyseparameter Orthophosphat, µg/l P
 Prøve filtreret umiddelbart inden analyse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		12,2	
03-03-2008	13.30		11,8	11,9
03-03-2008	15.30		12,0	12,0
03-03-2008	17.30		12,3	12,5
03-03-2008	30.30		11,9	12,0
04-03-2008	00.30		12,6	14,7
04-03-2008	04.30		13,7	15,5
04-03-2008	08.30	16,0	14,6	15,0
04-03-2008	16.30		15,3	
05-03-2008	00.30		14,7	
05-03-2008	22.00	28,1*	13,5	
06-03-2008	23.00	12,6		
11-03-2008	23.30	13,5		
18-03-2008	00.30	12,7		

*: analysefejl

Lokalitet Vejle nord
 Prøvetagning kl 03-03-2008 07:14
 Analyseparameter Orthophosphat, µg/l P
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		12,6
03-03-2008	13.30		12,1
03-03-2008	15.30		12,4
03-03-2008	17.30		12,8
03-03-2008	30.30		12,3
04-03-2008	00.30		12,9
04-03-2008	04.30		14,0
04-03-2008	08.30	15,3	15,0
04-03-2008	16.30		15,8
05-03-2008	00.30		14,9
05-03-2008	22.00	13,5	16,7
06-03-2008	23.00	14,1	
11-03-2008	23.30	13,5	
18-03-2008	00.30	12,6	

Lokalitet Vejle syd
 Prøvetagning kl 03-03-2008 06:52
 Analyseparameter Orthophosphat, µg/l P
 Prøve filtreret umiddelbart inden analyse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		15,1	
03-03-2008	13.30		14,5	14,9
03-03-2008	15.30		14,9	14,8
03-03-2008	17.30		14,9	15,4
03-03-2008	20.30		14,7	14,9
04-03-2008	00.30		15,1	16,1
04-03-2008	04.30		16,5	17,1
04-03-2008	08.30	18,4	17,4	17,8
04-03-2008	16.30		18,7	
05-03-2008	00.30		18,0	
05-03-2008	22.00	14,7	16,8	
06-03-2008	23.00	12,8		
11-03-2008	23.30	13,3		
18-03-2008	00.30	13,2		

Lokalitet Vejle syd
 Prøvetagning kl 03-03-2008 06:52
 Analyseparameter Orthophosphat, µg/l P
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		15,7
03-03-2008	13.30		14,8
03-03-2008	15.30		14,6
03-03-2008	17.30		15,0
03-03-2008	20.30		14,3
04-03-2008	00.30		15,3
04-03-2008	04.30		14,0
04-03-2008	08.30	18,3	17,7
04-03-2008	16.30		18,2
05-03-2008	00.30		17,8
05-03-2008	22.00	16,5	16,7
06-03-2008	23.00	16,9	
11-03-2008	23.30	15,9	
18-03-2008	00.30	14,9	

Silikat

Lokalitet Bogense
 Prøvetagning kl 03-03-2008 08:35
 Analyseparameter Silikat, µg/l
 Prøve filtreret umiddelbart inden analyse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		5854	
03-03-2008	13.30		5777	5814
03-03-2008	15.30		5626	5663
03-03-2008	17.30		5572	5589
03-03-2008	20.30		5485	5580
04-03-2008	00.30		5410	5518
04-03-2008	04.30		5502	5548
04-03-2008	08.30	3158	5460	5611
04-03-2008	16.30		5547	
05-03-2008	00.30		5633	
05-03-2008	22.00	2900	5836	
06-03-2008	23.00	2862		
11-03-2008	23.30	2193		
18-03-2008	00.30	1371		

Lokalitet Bogense
 Prøvetagning kl 03-03-2008 08:35
 Analyseparameter Silikat, µg/l
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		5852
03-03-2008	13.30		5777
03-03-2008	15.30		5677
03-03-2008	17.30		5736
03-03-2008	20.30		5664
04-03-2008	00.30		5451
04-03-2008	04.30		5540
04-03-2008	08.30	4859	5568
04-03-2008	16.30		5426
05-03-2008	00.30		5639
05-03-2008	22.00	5562	5794
06-03-2008	23.00	5412	
11-03-2008	23.30	2610	
18-03-2008	00.30	5861	

Lokalitet Hjerting
 Prøvetagning kl 03-03-2008, 08:59
 Analyseparameter Silikat, µg/l
 Prøve filtreret umiddelbart inden analyse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		920,1	
03-03-2008	13.30		911,5	927,7
03-03-2008	15.30		903,9	909,4
03-03-2008	17.30		895,2	910,1
03-03-2008	20.30		894,5	905,6
04-03-2008	00.30		883,2	890,0
04-03-2008	04.30		885,3	893,5
04-03-2008	08.30	914,4	899,0	915,5
04-03-2008	16.30		909,8	
05-03-2008	00.30		894,8	
05-03-2008	22.00	851,5	903,8	
06-03-2008	23.00	774,7		
11-03-2008	23.30	911,2		
18-03-2008	00.30	958,2		

Lokalitet Hjerting
 Prøvetagning kl 03-03-2008, 08:59
 Analyseparameter Silikat, µg/l
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		923,6
03-03-2008	13.30		930,8
03-03-2008	15.30		910,0
03-03-2008	17.30		909,9
03-03-2008	20.30		906,7
04-03-2008	00.30		895,7
04-03-2008	04.30		897,3
04-03-2008	08.30	914,4	914,8
04-03-2008	16.30		911,9
05-03-2008	00.30		898,0
05-03-2008	22.00	913,3	902,6
06-03-2008	23.00	911,0	
11-03-2008	23.30	920,7	
18-03-2008	00.30	971,1	

Lokalitet Sandodden
 Prøvetagning kl 03-03-2008 10:04
 Analyseparameter Silikat, µg/l
 Prøve filtreret umiddelbart inden analyse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		1071	
03-03-2008	13.30		1072	1077
03-03-2008	15.30		1051	1056
03-03-2008	17.30		1054	1059
03-03-2008	20.30		1038	1054
04-03-2008	00.30		1018	1029
04-03-2008	04.30		1013	1042
04-03-2008	08.30	877,4	1045	1060
04-03-2008	16.30		1059	
05-03-2008	00.30		1040	
05-03-2008	22.00	777,7	1055	
06-03-2008	23.00	1066		
11-03-2008	23.30	723,3		
18-01-1900	00.30	746,0		

Lokalitet Sandodden
 Prøvetagning kl 03-03-2008 10:04
 Analyseparameter Silikat, µg/l
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		1089
03-03-2008	13.30		1094
03-03-2008	15.30		1071
03-03-2008	17.30		1068
03-03-2008	20.30		1065
04-03-2008	00.30		1052
04-03-2008	04.30		1055
04-03-2008	08.30	1072	1074
04-03-2008	16.30		1066
05-03-2008	00.30		1052
05-03-2008	22.00	1073	1065
06-03-2008	23.00	1071	
11-03-2008	23.30	1084	
18-01-1900	00.30	1137	

Lokalitet Vejle nord
 Prøvetagning kl 03-03-2008 07:14
 Analyseparameter Silikat, µg/l
 Prøve filtreret umiddelbart inden analyse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		601,8	
03-03-2008	13.30		599,9	601,4
03-03-2008	15.30		585,3	587,3
03-03-2008	17.30		589,0	589,4
03-03-2008	20.30		579,7	583,0
04-03-2008	00.30		570,1	576,7
04-03-2008	04.30		568,6	575,4
04-03-2008	08.30	595,4	582,1	591,0
04-03-2008	16.30		587,8	
05-03-2008	00.30		574,8	
05-03-2008	22.00	595,7	591,1	
06-03-2008	23.00	502,3		
11-03-2008	23.30	553,6		
18-03-2008	00.30	542,7		

Lokalitet Vejle nord
 Prøvetagning kl 03-03-2008 07:14
 Analyseparameter Silikat, µg/l
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		607,3
03-03-2008	13.30		610,3
03-03-2008	15.30		597,5
03-03-2008	17.30		597,3
03-03-2008	20.30		595,8
04-03-2008	00.30		590,0
04-03-2008	04.30		588,2
04-03-2008	08.30	601,2	600,1
04-03-2008	16.30		598,2
05-03-2008	00.30		591,9
05-03-2008	22.00	599,9	595,8
06-03-2008	23.00	598,7	
11-03-2008	23.30	600,9	
18-03-2008	00.30	640,2	

Lokalitet Vejle syd
 Prøvetagning kl 03-03-2008 06:52
 Analyseparameter Silikat, µg/l
 Prøve filtreret umiddelbart inden analyse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		1098	
03-03-2008	13.30		1091	1107
03-03-2008	15.30		1071	1078
03-03-2008	17.30		1075	1077
03-03-2008	20.30		1057	1069
04-03-2008	00.30		1050	1054
04-03-2008	04.30		1047	1057
04-03-2008	08.30	1064	1044	1080
04-03-2008	16.30		1072	
05-03-2008	00.30		1054	
05-03-2008	22.00	867,0	1077	
06-03-2008	23.00	694,6		
11-03-2008	23.30	832,0		
18-03-2008	00.30	772,8		

Lokalitet Vejle syd
 Prøvetagning kl 03-03-2008 06:52
 Analyseparameter Silikat, µg/l
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat
03-03-2008	12.30		1106
03-03-2008	13.30		1117
03-03-2008	15.30		1091
03-03-2008	17.30		1089
03-03-2008	20.30		1087
04-03-2008	00.30		1074
04-03-2008	04.30		1073
04-03-2008	08.30	1092	1091
04-03-2008	16.30		1087
05-03-2008	00.30		1075
05-03-2008	22.00	1094	1088
06-03-2008	23.00	1096	
11-03-2008	23.30	1089	
18-03-2008	00.30	1151	

B I L A G C

***Rådata fra supplerende undersøgelser for orthophosphat,
november 2008***

Lokalitet Bogense
 Prøvetagning kl 17-11-2008 08.30
 Analyseparameter Orthophosphat, µg/l P
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
17-11-2008	13.30		21,30	
17-11-2008	14.30		21,16	21,37
17-11-2008	16.30		21,45	22,53
17-11-2008	18.30		20,92	21,31
17-11-2008	21.30		21,16	21,07
18-11-2008	01.30		21,05	21,27
18-11-2008	05.30		21,45	21,44
18-11-2008	13.30	21,18	20,97	18,83
18-11-2008	21.30		21,01	
19-11-2008	05.30		22,35	
19-11-2008	21.30	21,93	22,72	
20-11-2008	21.30	21,82		
24-11-2008	21.30	21,21		
01-12-2008	22.15	21,97		

Lokalitet Hjerting
 Prøvetagning kl 17-11-2008 09.35
 Analyseparameter Orthophosphat, µg/l P
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
17-11-2008	13.30		29,41	
17-11-2008	14.30		28,57	28,78
17-11-2008	16.30		28,71	26,71
17-11-2008	18.30		28,66	28,81
17-11-2008	21.30		30,18	28,90
18-11-2008	01.30		28,76	28,55
18-11-2008	05.30		29,02	27,64
18-11-2008	13.30	28,95	28,53	23,59
18-11-2008	21.30		28,51	
19-11-2008	05.30		30,21	
19-11-2008	21.30	29,96	31,72	
20-11-2008	21.30	29,78		
24-11-2008	21.30	27,99		
01-12-2008	22.15	29,14		

Lokalitet Sandodden
 Prøvetagning kl 17-11-2008 09.05
 Analyseparameter Orthophosphat, µg/l P
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
17-11-2008	13.30		26,74	
17-11-2008	14.30		26,61	26,36
17-11-2008	16.30		26,38	26,71
17-11-2008	18.30		26,38	26,24
17-11-2008	21.30		26,21	26,26
18-11-2008	01.30		26,13	25,99
18-11-2008	05.30		26,93	24,67
18-11-2008	13.30	26,36	25,84	21,83
18-11-2008	21.30		26,02	
19-11-2008	05.30		27,51	
19-11-2008	21.30	33,96	27,56	
20-11-2008	21.30	27,20		
24-11-2008	21.30	26,24		
01-12-2008	22.15	27,32		

Lokalitet Vejle nord
 Prøvetagning kl 17-11-2008 09.05
 Analyseparameter Orthophosphat, µg/l P
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
17-11-2008	13.30		40,17	
17-11-2008	14.30		40,22	40,16
17-11-2008	16.30		40,08	40,32
17-11-2008	18.30		39,97	40,35
17-11-2008	21.30		39,91	42,13
18-11-2008	01.30		40,00	40,33
18-11-2008	05.30		40,32	40,82
18-11-2008	13.30	40,24	40,09	38,68
18-11-2008	21.30		40,09	
19-11-2008	05.30		41,58	
19-11-2008	21.30	41,15	42,56	
20-11-2008	21.30	41,08		
24-11-2008	21.30	39,85		
01-12-2008	22.15	40,71		

Lokalitet Vejle syd
 Prøvetagning kl 09-11-2008 09.00
 Analyseparameter Orthophosphat, µg/l P
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
17-11-2008	13.30		42,27	
17-11-2008	14.30		42,21	42,16
17-11-2008	16.30		42,22	43,39
17-11-2008	18.30		42,12	42,39
17-11-2008	21.30		42,13	42,49
18-11-2008	01.30		42,35	42,47
18-11-2008	05.30		42,68	42,83
18-11-2008	13.30	42,45	42,36	40,36
18-11-2008	21.30		41,98	
19-11-2008	05.30		43,75	
19-11-2008	21.30	44,52	43,67	
20-11-2008	21.30	43,16		
24-11-2008	21.30	41,95		
01-12-2008	22.15	42,89		

Lokalitet Middelfart
 Prøvetagning kl 17-11-2008 09.35
 Analyseparameter Orthophosphat, µg/l P
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
17-11-2008	13.30		30,53	
17-11-2008	14.30		30,73	30,51
17-11-2008	16.30		30,77	30,52
17-11-2008	18.30		30,32	30,45
17-11-2008	21.30		30,96	30,70
18-11-2008	01.30		30,36	30,38
18-11-2008	05.30		30,90	30,85
18-11-2008	13.30	30,51	30,36	28,60
18-11-2008	21.30		31,83	
19-11-2008	05.30		31,56	
19-11-2008	21.30	32,00	29,93	
20-11-2008	21.30	30,99		
24-11-2008	21.30	30,46		
01-12-2008	22.15	27,28		

Lokalitet Sydfynske Øhav
 Prøvetagning kl 17-11-2008 08.00
 Analyseparameter Orthophosphat, µg/l P
 Prøve filtreret straks ved modtagelse

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
17-11-2008	13.30		26,14	
17-11-2008	14.30		26,04	25,84
17-11-2008	16.30		26,22	26,34
17-11-2008	18.30		26,02	26,01
17-11-2008	21.30		26,82	26,35
18-11-2008	01.30		25,81	25,94
18-11-2008	05.30		26,43	26,86
18-11-2008	13.30	26,11	25,98	25,03
18-11-2008	21.30		25,60	
19-11-2008	05.30		27,06	
19-11-2008	21.30	26,98	26,80	
20-11-2008	21.30	26,89		
24-11-2008	21.30	26,23		
01-12-2008	22.15	26,23		