

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

Stabilitet af næringssalte og alkalinitet i fersk overfladevand



Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

Strandesplanaden 110
DK-2665 Vallengbæk Strand

Stabilitet af næringssalte og alkalinitet i fersk overfladevand

December 2006

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

Klient		Klientens repræsentant			
Miljøstyrelsen		Lis Morthorst Munk			

Projekt		Projekt nr.			
Miljøstyrelsen Referencelaboratorium		20224-14			
Forfattere		Dato			
		29. december 2006			
Ulla Lund		Godkendt af			
		Kirsten Stuckert / Mikael Krysell			

	Endelig rapport	UOL	MIK	MIK	291206
	Udkast til rapport med supplerende undersøgelser	UOL	MIK	MIK	301106
	Udkast til rapport	UOL	KIS	KIS	070606
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato

Nøgleord	Klassifikation
Næringssalte, ammonium, opløst orthophosphat, nitrit+nitrat, alkalinitet, stabilitet, frysning, -18°C, køling, 4°C, 20°C, krav til opbevaring	☒ Åben ☐ Intern ☐ Tilhører klienten

Distribution	Antal kopier
Referencelaboratoriets Styringsgruppe	10
Eurofins	0

INDHOLDSFORTEGNELSE

1	INDLEDNING	1-1
2	EKSISTERENDE KRAV TIL PRØVEOPBEVARING	2-1
3	FREMGANGSMÅDE	3-1
3.1	Undersøgelser maj 2006	3-1
3.1.1	Opdeling i delprøver	3-1
3.2	Undersøgelser september – oktober 2006	3-2
3.2.1	Stikprøver	3-3
3.2.2	Delprøver	3-3
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	Temperatur	5-1
5.2	Ammonium	5-1
5.3	Nitrit + nitrat	5-4
5.4	Orthophosphat	5-5
5.4.1	Undersøgelser maj 2006	5-5
5.4.2	Undersøgelser september – oktober 2006	5-7
5.5	Alkalinitet	5-10
6	KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER	6-1
6.1	Ammonium	6-1
6.2	Nitrit+nitrat	6-1
6.3	Orthophosphat	6-2
6.4	Alkalinitet	6-3
6.5	Samlet konklusion	6-4
7	REFERENCER	7-1

BILAG

A	Rådata, maj 2006	A-1
B	Rådata, september - oktober 2006	B-1

1 INDLEDNING

Referencelaboratoriet undersøgte i 2005 stabiliteten af næringssalte og pH i spildevand /3/. Fremgangsmåden viste sig anvendelig og nærværende rapport indeholder de fortsatte undersøgelser af stabilitet. Parametrene er næringsstoffer og alkalinitet i fersk overfladevand, idet disse parametre anses for de mest ustabile. pH er ikke omfattet af nærværende undersøgelse da undersøgelserne i spildevand med stor tydelighed viste, at pH skal måles i felten.

Stabiliteten blev undersøgt af Referencelaboratoriet i en undersøgelse i seks vandløb og en sø beliggende i Ribe Amt. De opnåede resultater for orthophosphat betød, at en supplerende undersøgelse blev gennemført for tre af de først undersøgte stationer samt yderligere tre vandløb beliggende i Storstrøms Amt. Alle de nævnte undersøgelser er inkluderet i nærværende rapport.

2 KRAV TIL PRØVEOPBEVARING OG DATAKVALITET

2.1 Prøveopbevaring

Krav til prøveopbevaring i tekniske forskrifter og danske standarder er tidligere samlet af Referencelaboratoriet /1/. Disse krav dannede baggrund for udgivelse af metodetabla fra Referencelaboratoriet. Siden udgivelsen af /1/ er kommet en international standard, ISO 5667-3:2003 /2/. Krav i metodetabla og ISO 5667-3 er vist nedenfor. For ferskvand findes desuden krav i tekniske anvisninger for søer og vandløb /5/.

Tabel 1 Krav til opbevaring af prøver (ej marine) i Referencelaboratoriets metodetabla

Parameter	Opbevaringstemperatur	Tid inden	
		filtrering	analyse
Ammonium	kølerum (max 4°C)	----	12 timer
Nitrit+nitrat	kølerum (max 4°C)	12 timer	12 + 2 timer
Opløst orthophosphat	kølerum (max 4°C)	12 timer	12 + 2 timer

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

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

Parameter	Opbevaringstemperatur	Konservering	Tid inden	
			filtrering	analyse
Ammonium	1 - 5°C	pH 1 – 2 med H ₂ SO ₄	on-site i.f.m. prøve-tagning	21 dage
	-20°C	---	on-site i.f.m. prøve-tagning	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. prøve-tagning	1 måned
	-20°C	---	on-site i.f.m. prøve-tagning	1 måned
Alkalinitet	1 - 5°C	---	---	24 timer, helst analyse on-site i.f.m. prøvetagning

De tekniske anvisninger for søer og vandløb angiver ikke krav til tidspunkt for filtrering.

Tabel 3 Krav til opbevaring i Tekniske anvisninger for søer og vandløb /5/, /6/

Parameter	Opbevaringstemperatur	Tid inden analyse
Ammonium	0 - 4°C	24 timer
Nitrit+nitrat	0 - 4°C	16 timer (vandløb) 3 døgn (søer)
Opløst orthophosphat	0 - 4°C	24 timer
Alkalinitet	0 - 4°C	24 timer, dog højst 2 timer ved risiko for udfældning eller stor biologisk aktivitet

Ved sammenligning af Tabel 1, Tabel 2 og Tabel 3 ses at ISO 5667-3 generelt giver længere opbevaringstid end de tekniske anvisninger, som igen giver lidt længere opbevaringstid end 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. 637 og Teknisk anvisning for ferskvand. Bekendtgørelse nr. 637 er under revision, men der forventes ikke ændringer for de parametre, der er dækket af nærværende rapport. Kravene er summeret i Tabel 4.

Tabel 4 Krav til datakvalitet

	Enhed	Detektionsgrænse /5/, /6/	Standardafvigelse /4/ *	Gennemsnitlig afvigelse fra kor- rekt værdi /4/	Afgivelse fra nominel værdi (enkeltprøver) /4/
Ammonium	mg/L N	0,01	0,003 (5%)	± 2%	± 20%
Nitrit+nitrat	mg/L N	0,02	0,003 (5%)	± 2%	± 20%
Orthophosphat	mg/L P	0,005	0,003 (5%)	± 2%	± 20%
Alkalinitet	mmol/L	0,05	0,015 (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 FREMGANGSMÅDE

3.1 Undersøgelser maj 2006

Undersøgelsen er foretaget parallelt på fersk overfladevand fra syv forskellige lokaliteter, 6 vandløb og én sø. Lokaliteterne er: Bramming-Holsted Å (Sdr. Vong styrt), Sneum Å (Nørå Bro), Kongeå (Kongebroen ved Povlstrup), Stenderup Bæk (Stenderup-Tobøl landevej), Vejen Å (opstrøms Gamst Å), Gamst Møllebæk (S for Gamstgård) og Sønderskøv Mølleå.

Fra hver lokalitet er udtaget en stikprøve på ca. 25 liter ferskvand. Prøvetagningen er foretaget den 22. maj 2006 i tidsrummet mellem 07:15 og 07:45. Stikprøverne er transporteret til laboratoriet, hvortil de er ankommet senest kl. 08.

Prøven opdeles på laboratoriet i delprøver à 300 – 500 mL. Opdelingen i delprøver er afsluttet kl. 09:15.

Undersøgelserne foretages på Eurofins Miljø's laboratorium i Vejen.

3.1.1 Opdeling i delprøver

Stikprøven fra hver lokalitet er på laboratoriet opdelt som følger:

- delprøve til BOD og NVOC sættes til analyse samme dag iht. sædvanlig rutine.
- 9 delprøver anbringes ved 20°C i mørke i BOD-rum (1 prøve er reserve).
- 12 delprøver anbringes i kølerum (1 prøve er reserve).
- 12 delprøver nedfryses (2 prøver er reserve).
- 1 prøve analyseres 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. Hver delprøve analyseres for flere parametre.

Aktiviteten på laboratoriet er derefter opdelt efter om pågældende parameter filtreres eller ikke. Ammonium og alkalinitet filtreres ikke, mens nitrit+nitrat og orthophosphat filtreres. For hver delprøve filtreres derfor ca. 50 mL til analyse for nitrit+nitrat og orthophosphat. Resten af delprøven (ufiltreret) anvendes til analyse for ammonium og alkalinitet.

Prøver opbevaret i fryser analyseres en gang om dagen. Hver dag tages 2 prøver ud af fryseren. Prøverne behandles med hver sin optøningsprocedure:

- En prøve stilles til optøning på laboratoriebordet og analyseres når den er fuldstændig optøet.

- En prøve stilles til optøning i vandbad ved 20°C og rystes hvert 10. minut, eventuelt oftere, indtil den er helt optøet. Rystning foretages for at øge optøningshastigheden og for at sikre, at det yderste af prøven ikke bliver "meget" varmt mens det midterste er frosset. Prøven analyseres straks efter fuldstændig optøning.

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

Analyseforløbet er illustreret i nedenstående skema:

	Analysetidspunkt (tid efter prøvetagning)														
	ca. timer												dage		
	~ 1	2	4	6	8	12	16	20	24	32	40	48	3	4	7
Prøveopbevaring															
Straks efter neddeling	x*														
Opbevaring i kølerum		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x			
Opbevaring ved 20°C		x	x	x	x	x	x	x	x						
Opbevaring i fryser									xx**			xx**	xx**	xx**	xx**

* prøven analyseres yderligere for BOD og NVOC med henblik på at vurdere den biologiske aktivitet i prøven

** : to prøver tages ud af fryser og optøs på hver sin måde som beskrevet ovenfor

Bemærk, at hver kryds betyder:

- Udtagning af delprøve fra opbevaring i kølerum eller BOD-rum, henholdsvis optøning af prøver fra fryser.
- Filtrering af ca. 50 mL af delprøven.
- Analyse af filtrat for nitrit+nitrat og orthophosphat umiddelbart efter filtrering.
- Analyse af ammonium og alkalinitet umiddelbart efter at delmængde er hældt på filter.

3.2 Undersøgelser september – oktober 2006

Som følge af konstateret ustabilitet af orthophosphat i de undersøgte prøver ved undersøgelsen i maj 2006 gennemførte Referencelaboratoriet i september – oktober 2006 en supplerende undersøgelse.

Den opfølgende undersøgelse har til formål dels at be- eller afkræfte de resultater, der blev opnået i den første undersøgelse, og dels at søge at afklare årsagen til den dårlige stabilitet. På forhånd opereres med to teorier: enten udfældning sammen med jern eller optagelse i alger eller bakterier.

Den supplerende undersøgelse er foretaget parallelt på to sæt lokaliteter:

- To vandløb og en sø i Ribe Amt (Vejen Å, opstrøms for tilløb af Gamst Å, Sønder-skov Mølle-dam, og Bramming – Holsted Å, Sdr. Vong styrt), og
- Tre vandløb i Storstrøms Amt (Fribrødre Å ved Rodemark, Sakskøbing Å ved Krenkerup og Tingsted Å ved Tingsted).

Undersøgelserne i Ribe Amt er foretaget på Eurofins Miljø's laboratorium i Vejen, og undersøgelserne i Storstrøms Amt er foretaget af ROVESTA Miljø's laboratorium i Nykøbing F.

3.2.1 Stikprøver

Fra hver lokalitet udtages en stikprøve på ca. 20 liter fersk overfladevand. På laboratoriet opdeles stikprøven hurtigst muligt efter ankomst i tre hovedprøver på hver ca. 4 liter samt en delprøve til analyse af BOD og NVOC og yderligere en delprøve til analyse for jern:

- En hovedprøve opdeles i delprøver som beskrevet nedenfor uden yderligere behandling.
- En hovedprøve filtreres gennem 0,45 µm filter (filteret skiftes for hver 0,5 L evt. oftere hvis behov) og opdeles derefter i delprøver som beskrevet nedenfor.
- En hovedprøve filtreres gennem 0,45 µm filter (filteret skiftes for hver 0,5 L evt. oftere hvis behov), tilsættes 40 mL 4M svovlsyre (svarende til 1 mL pr. 100 mL prøve) og opdeles derefter i delprøver som beskrevet nedenfor.
- En delprøve på ca. 1 liter + ca. 250 mL sættes til analyse for BOD og NVOC med det samme iht. sædvanlig rutine.
- En delprøve på ca. 100 mL sættes til analyse for total jern (dvs. inkl. oplukning) iht. sædvanlig rutine.

De tre hovedprøver, som undersøges parallelt, anvendes til tre formål. En hovedprøve gentager den undersøgelse, som blev foretaget i maj 2006, hvor opbevaring fulgte retningslinierne i Referencelaboratoriets metodedatablade. I filtreret hovedprøve var hovedparten af alger og lignende fjernet, hvorfor denne prøve skulle vise sig mere stabil, såfremt indbygning i alger og bakterier var årsag til den manglende stabilitet. Den sidste hovedprøve er både filtreret og syrekonservet. Filtreringen fjerner jern, der er bundt i partikelform og syretilsætning sikrer, at resterende jern holdes på opløst form. Herved undersøges, om den manglende stabilitet skyldes udfældning sammen med jern.

Stikprøver fra Storstrøms Amt er udtaget den 25. september 2006 kl. 08:30. Stikprøverne er transporteret til laboratoriet, hvor de er forbehandlet som beskrevet ovenfor og opdelt i delprøver. Forbehandling og opdeling i delprøver er afsluttet kl. 10:45.

Stikprøver fra Ribe Amt er udtaget den 23. oktober 2006 kl. 07:45 – 8:00. Stikprøverne er transporteret til laboratoriet, hvor de er forbehandlet som beskrevet ovenfor og opdelt i delprøver. Forbehandling og opdeling i delprøver er afsluttet kl. 11:00.

3.2.2 Delprøver

Hver hovedprøve er opdelt i delprøver som beskrevet for undersøgelsen i maj 2006 (se afsnit 3.1.1). Prøverne er ligeledes analyseret som beskrevet her med den undtagelse, at optøning efter frysning kun er undersøgt ved den metode, som i den første undersøgelse havde vist sig hurtigst og mindst arbejdskrævende, dvs. optøning under omrystning hvert 10. minut i vandbad ved 20°C.

4 DATABASEHANDLING

4.1 Analytisk variation

Til databehandling for ammonium, nitrit+nitrat og orthophosphat undersøgt på Eurofins Miljø's laboratorium er anvendt den analytiske variation, der blev bestemt ved den første undersøgelse af opbevaring af spildevandsprøver /3/. Standardafvigelseerne er vist i Tabel 5. Standardafvigelsen for alkalinitet stammer fra laboratoriets interne kvalitetskontrol.

Tabel 5 Standardafvigelse inden for serie anvendt til beskrivelse af analytisk variation for undersøgelser foretaget på Eurofins Miljø's laboratorium /3/

Parameter	Enhed	Standardafvigelse inden for serie, s_w	Variationskoefficient inden for serie, CV_w
Ammonium	mg/L N	0,0026	
Nitrit+nitrat	mg/L N		1,2%
Orthophosphat	mg/L P	0,0023	
Alkalinitet	mmol/L		1%

Databehandling for orthophosphat målt på ROVESTA Miljø's laboratorium er foretaget med anvendelse af analytisk variation fra tredobbelbestemmelse på den indledende prøve i alle serier, dvs. i alt ni prøver. Variationen er en smule mindre end den, der er bestemt som gennemsnit over det sidste år i laboratoriets rapportering til amter. Standardafvigelsen er vist i Tabel 6.

Tabel 6 Standardafvigelse inden for serie anvendt til beskrivelse af analytisk variation for undersøgelser foretaget på ROVESTA Miljø's laboratorium

Parameter	Enhed	Standardafvigelse inden for serie, s_w	Variationskoefficient inden for serie, CV_w
Orthophosphat	mg/L P	0,00197	1,4%

4.2 Beskrivelse af effekt af opbevaring

Databehandlingen er foretaget ved en signifikantest af variationen mellem delprøver analyseret til forskellig tid i forhold til analytisk variation. Desuden er foretaget en signifikantest 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.

Sluttelig er for undersøgelser i oktober 2006 foretaget en signifikantest for gennemsnit for prøver opbevaret uden forbehandling i forhold til filtrering umiddelbart efter prøvetagning, henholdsvis filtrering umiddelbart efter prøvetagning og konservering med syre.

5 RESULTATER

Resultaterne for alle målinger for de undersøgte lokaliteter er vist i bilag A (maj 2006) og bilag B (september – oktober 2006).

5.1 Temperatur

Temperaturen under opbevaringsforsøgene er vist i Tabel 7. Temperaturerne under forløbet har været som planlagt.

Tabel 7 *Temperaturregistrering under opbevaringsforsøg.*

Periode	Fryser	Kølerum	BOD-rum
22/5 – 29/5 2006	-	1,3°C til 2,0°C	20,5°C til 20,8°C
25/9 til 2/10 2006	-20,5°C til -23,0°C	4,9°C til 5,2°C	19,3°C til 20,3°C
23/10 – 30/10 2006	- 16,1°C til -21,7°C	2,3°C til 3,2°C	19,8°C til 20,4°C

5.2 Ammonium

Spredningen mellem resultater målt på forskellige tidspunkter og efter opbevaring henholdsvis i kølerum, ved 20°C og i fryser med to optøningsprocedurer er vist i Tabel 8. Tabellen viser desuden de udførte signifikanstests, og der er ved stjerner angivet graden af signifikans.

I tabellen betyder "Fryser A" opbevaring i fryser og optøning på laboratoriebord i løbet af fire til seks timer. "Fryser B" betyder opbevaring i fryser og hurtig optøning i vandbad ved 20°C under hyppig omrystning.

Tabel 8 Variation mellem prøver analyseret for ammonium (mg/L N) på forskellige tidspunkter mellem 2 timer og op til 7 døgn (frysning) efter prøvetagning.

Lokalitet	Opbevaring	Gennemsnit	s mellem prøver, s(b)	F-test	Signifikans gennemsnit	spredning
Bramming-Holsted Å	Fryser A	0,242	0,00754	8,62		***
	Fryser B	0,244	0,00622	5,85		**
	Køl (4°C)	0,242	0,00767	7,14		***
	20°C	0,225	0,0122	15,1	***	***
Sneum Å	Fryser A	0,208	0,00918	12,8		***
	Fryser B	0,208	0,00342	1,77		
	Køl (4°C)	0,208	0,00660	4,10		**
	20°C	0,196	0,0173	34,0		***
Kongeå	Fryser A	0,127	0,0111	18,6		***
	Fryser B	0,113	0,0136	28,0		***
	Køl (4°C)	0,117	0,00507	1,94		
	20°C	0,113	0,0162	36,2		***
Stenderup Bæk	Fryser A	0,096	0,00245	0,91		
	Fryser B	0,097	0,00469	3,33		*
	Køl (4°C)	0,102	0,00875	9,75		***
	20°C	0,094	0,0112	9,57		***
Vejen Å	Fryser A	0,218	0,00655	6,50		**
	Fryser B	0,218	0,00629	5,99		**
	Køl (4°C)	0,219	0,0109	1,88		
	20°C	0,210	0,0123	26,5		***
Gamst Møllebæk	Fryser A	0,066	0,00221	0,74		
	Fryser B	0,064	0,00469	3,33		*
	Køl (4°C)	0,065	0,00238	0,49		
	20°C	0,059	0,0121	18,46		***
Sønderskov Mølledam	Fryser A	0,097	0,00330	1,65		
	Fryser B	0,096	0,00330	1,65		
	Køl (4°C)	0,100	0,00717	7,09		***
	20°C	0,105	0,0150	33,9		***
analytisk variation, s(w)			0,00257			

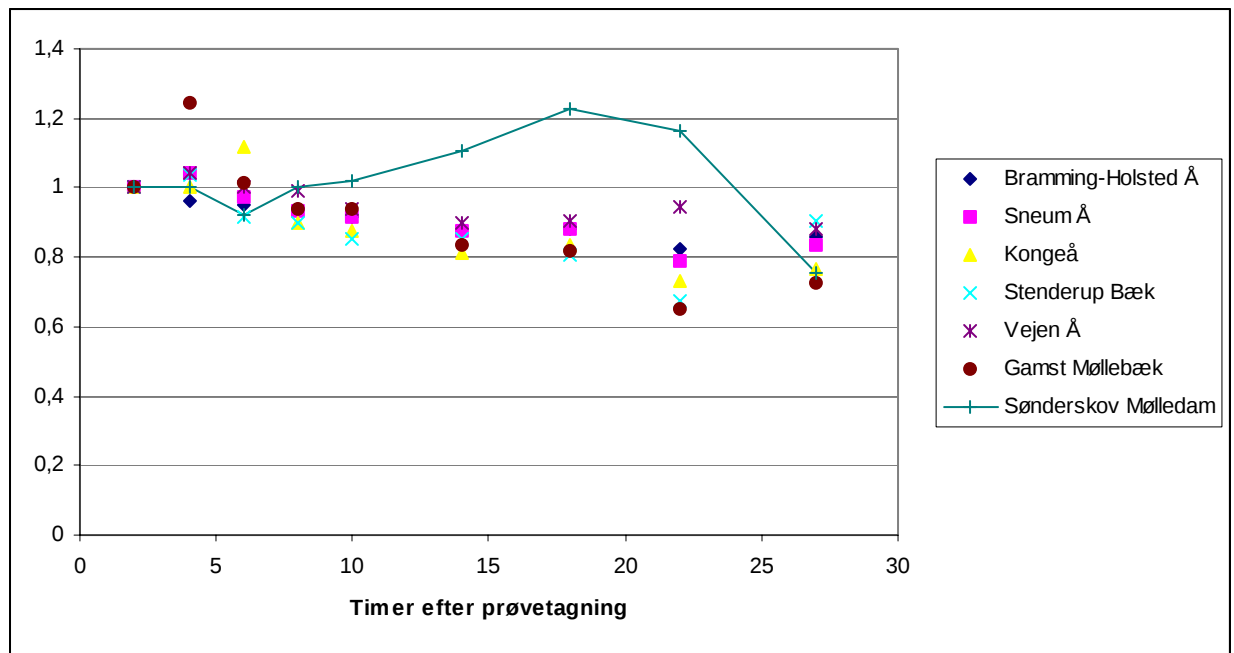
*: signifikans på 95% niveau

**: signifikans på 99% niveau

***: signifikans på 99,9% niveau

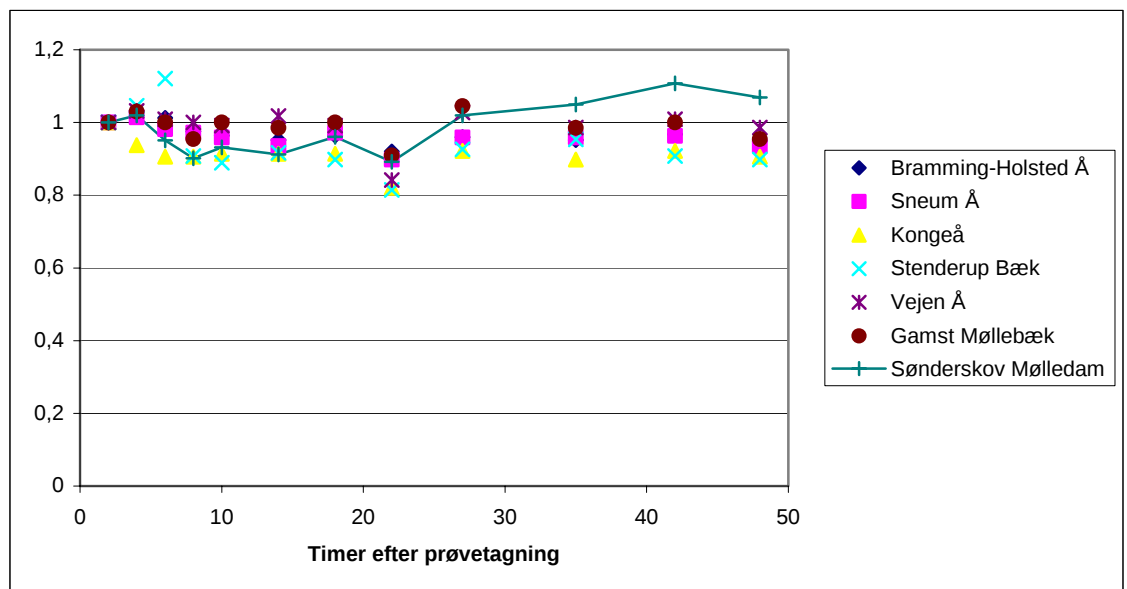
Som det ses af tabellen viser alle prøver, der er opbevaret ved 20°C, signifikant større variation, end der kan forklares ved spredning på analysen, og tillige væsentligt større variation end ved andre opbevaringsforhold. Udviklingen i koncentration er illustreret i Figur 1. Figuren viser koncentrationen af ammonium, normaliseret mod koncentration ved første måling efter prøvetagning.

Figur 1 viser, at koncentrationen falder i alle vandløbsprøver, og at faldet er nogenlunde ensartet i alle prøver. Efter godt et døgn er tabt ca. 20% af prøvens indhold af ammonium. I prøven fra Sønderskov Mølledam sker indledningsvis en stigning, men efter godt et døgn er koncentrationen også her ca. 20% under startkoncentrationen. Figuren viser tillige, at der inden for de første 4 – 6 timer kun sker begrænset ændring på op til 10%.



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

Prøver opbevaret i kølerum viser imidlertid også signifikant større variation end der kan forklares analytisk i fire af de syv prøver (Tabel 8). I de tre vandløbsprøver, hvor det er tilfældet, sker et fald på mellem 5 og 10% i løbet af 2 døgn, mens prøven fra Sønderskov Mølleddam viser tendens til samme mønster, som der ses ved opbevaring ved 20°C, men langsommere og med mindre udsving. Dette er illustreret i figur 2.



Figur 2 Koncentrationen af ammonium (normaliseret) som funktion af tiden efter prøvetagning ved opbevaring ved 4°C.

Tabel 8 viser, at der ikke er forskel i gennemsnit ved opbevaring i kølerum i op til 2 døgn og ved frysning i op til 7 døgn. Der er heller ikke tendens til at den ene opbevaringsmetode giver større spredning i resultaterne end den anden.

Resultaterne i Tabel 8 tyder heller ikke op, at der er forskel i hverken gennemsnit eller spredning på de to undersøgte procedurer til optøning af frosne prøver.

Stabiliteten i ferskvand er nogenlunde den samme, som tidligere blev vist i spildevand /3/.

5.3 Nitrit + nitrat

Spredningen mellem resultater for nitrit+nitrat målt på forskellige tidspunkter og efter opbevaring henholdsvis i kølerum, ved 20°C og i fryser med to optøningsprocedurer er vist i Tabel 9. Tabellen viser desuden de udførte signifikanstests, og der er ved stjerner angivet graden af signifikans. Betegnelserne "Fryser A" og "Fryser B" er anvendt som forklaret under ammonium.

Tabel 9 Variation mellem prøver analyseret for nitrit+nitrat (mg/L N) på forskellige tidspunkter mellem 2 timer og op til 7 døgn (frysning) efter prøvetagning.

Lokalitet	Opbevaring	Gennemsnit	s mellem prøver, s(b)	F-test	Signifikans gennem- snit	spredning
Bramming-Holsted Å	Fryser A	4,54	0,0741	1,85		
	Fryser B	4,51	0,0427	0,62		
	Køl (4°C)	4,53	0,0755	1,93		
	20°C	4,54	0,0513	0,88		
Sneum Å	Fryser A	3,56	0,0670	2,46		
	Fryser B	3,53	0,0332	0,61		
	Køl (4°C)	3,54	0,0401	0,89		
	20°C	3,56	0,0507	1,40		
Kongeå	Fryser A	3,87	0,0321	0,48		
	Fryser B	3,86	0,0950	4,21		*
	Køl (4°C)	3,88	0,0388	0,70		
	20°C	3,87	0,0199	0,18		
Stenderup Bæk	Fryser A	5,10	0,102	2,76		
	Fryser B	5,05	0,0569	0,88		
	Køl (4°C)	4,95	0,331	31,0		***
	20°C	5,14	0,0942	2,34		
Vejen Å	Fryser A	3,13	0,0645	2,96		
	Fryser B	3,12	0,0337	0,81		
	Køl (4°C)	3,13	0,0344	0,84		
	20°C	3,12	0,0258	0,48		
Gamst Møllebæk	Fryser A	3,46	0,0208	0,25		
	Fryser B	3,41	0,0486	1,41		
	Køl (4°C)	3,41	0,0366	0,80		
	20°C	3,41	0,0325	0,63		
Sønderskov Mølledam	Fryser A	2,53	0,0264	0,76		
	Fryser B	2,53	0,0183	0,36		
	Køl (4°C)	2,53	0,0332	1,19		
	20°C	2,54	0,0229	0,56		
analytisk variation, CV(w)			1,2%			

*: signifikans på 95% niveau

***: signifikans på 99,9% niveau

Tabel 9 viser, at opbevaring under de undersøgte forhold generelt ingen betydning har for koncentrationen af nitrit+nitrat. Der ses ingen effekt af opbevaring i fryser i op til syv døgn, ligesom optøningsproceduren ikke påvirker resultaterne. Der er svag signifikans for større spredning end der kan forklares analytisk i prøven fra Kongeå, med der er ingen udvikling i data (Bilag A) og variationen antages at være tilfældig og forårsaget af det beskedne analyser af frosne prøver.

En af de estimerede spredninger fra prøve opbevaret på køl, fra Stenderup Bæk, er signifikant større end den analytiske variation. Imidlertid er der ingen tendens til at værdierne enten stiger eller falder med tiden og den fundne signifikans anses derfor for et artefakt.

Samlet set vurderes, at opbevaring ved 20°C i op til 24 timer, på køl i op til 48 timer og i fryser i op til syv døgn ikke medfører ændring i prøvens indhold af nitrit+nitrat. Disse resultater viser samme stabilitet, som tidligere blev vist i rensed spildevand /3/.

5.4 Orthophosphat

5.4.1 Undersøgelser maj 2006

Karakteristika for prøverne, målt ved biokemisk oxygenforbrug (BOD) og ikke-flygtigt organisk kulstof (NVOC) er vist i Tabel 10.

Tabel 10 Karakteristika for de undersøgte prøver.

	BOD	NVOC
	mg/L O ₂	mg/L C
Bramming-Holsted å	3,0	7,1
Sneum å	2,6	9,0
Kongeå	2,3	5,6
Stenderup bæk	1,1	7,9
Vejen Å	2,5	8,7
Gamst Møllebæk	0,87	4,4
Sønderskov Mølledam	3,8	3,5

Spredningen mellem resultater for orthophosphat målt på forskellige tidspunkter og efter opbevaring henholdsvis i kølerum, ved 20°C og i fryser med to optøningsprocedurer er vist i Tabel 11. Tabellen viser desuden de udførte signifikanstests, og der er ved stjerner angivet graden af signifikans. Betegnelserne "Fryser A" og "Fryser B" er anvendt som forklaret under ammonium.

Tabel 11 Variation mellem prøver analyseret for orthophosphat (mg/L P) på forskellige tidspunkter mellem 2 timer og op til 7 døgn (frysning) efter prøvetagning.

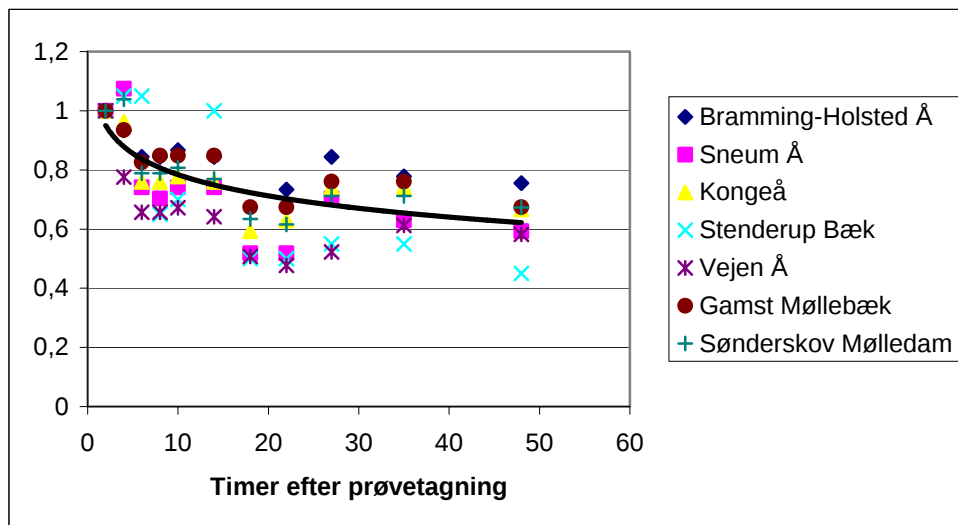
Lokalitet	Opbevaring	Gennemsnit	s mellem prøver, s(b)	F-test	Signifikans gennem- snit	spredning
Bramming- Holsted Å	Fryser A	0,018	0,00171	0,57	***	
	Fryser B	0,016	0,00171	0,57	***	
	Køl (4°C)	0,038	0,00417	3,38		**
	20°C	0,038	0,00325	2,05		
Sneum Å	Fryser A	0,007	0,00252	1,23	***	
	Fryser B	0,008	0,00191	0,71	***	
	Køl (4°C)	0,020	0,00476	4,40		***
	20°C	0,018	0,00403	3,15		*
Kongeå	Fryser A	0,021	0,00443	3,80	***	*
	Fryser B	0,019	0,00275	1,47	***	
	Køl (4°C)	0,041	0,00669	8,69		***
	20°C	0,040	0,00591	6,79		***
Stenderup Bæk	Fryser A	0,005	0,00082	0,13	***	
	Fryser B	0,005	0,00082	0,13	***	
	Køl (4°C)	0,015	0,00493	4,71		***
	20°C	0,013	0,00321	2,00		
Vejen Å	Fryser A	0,019	0,00342	2,26	***	
	Fryser B	0,016	0,00216	0,91	***	
	Køl (4°C)	0,043	0,00974	18,4		***
	20°C	0,040	0,00668	8,65		***
Gamst Mølle- bæk	Fryser A	0,021	0,00661	8,47	***	***
	Fryser B	0,021	0,00443	3,80	***	*
	Køl (4°C)	0,037	0,00496	4,77		***
	20°C	0,037	0,00815	12,9		***
Sønderskov Mølledam	Fryser A	0,024	0,00772	11,6	***	***
	Fryser B	0,026	0,00670	8,72	***	***
	Køl (4°C)	0,040	0,00707	9,71		***
	20°C	0,039	0,00505	4,94		***
analytisk variation, s(w)			0,00227			

*: signifikans på 95% niveau

***: signifikans på 99,9% niveau

Tabellen viser, at der er signifikant indflydelse fra opbevaring under de fleste forhold. Mest markant er effekten af frysning, hvor koncentrationen falder med omkring en faktor to. Effekten indtræder fra første måling på frossen prøve, dvs. et døgn efter prøvetagning (Bilag A). Derefter er der på nogle af prøverne en tendens til faldende koncentration med tiden, hvor prøven er opbevaret i fryser, hvilket giver sig udslag i signifikant større spredning end der kan forklares analytisk.

Tabel 11 viser desuden signifikant større spredning end forventet ud fra analyseusikkerhed ved opbevaring på køl og ved 20°C for de fleste prøver. Udviklingen i koncentration sker parallelt ved de to temperaturer. Udviklingen i koncentration er illustreret ved data fra opbevaring i kølerum i Figur 3.



Figur 3 Koncentrationen af orthophosphat (normaliseret) som funktion af tiden efter prøvetagning ved opbevaring i kølerum.

Figuren viser et forholdsvis hurtigt fald i koncentrationen af orthophosphat, efterfulgt af en mere langsom udvikling, men fortsat faldende koncentration.

Den tidligere undersøgelse i spildevand /3/ viste ingen ændring i koncentrationen af orthophosphat ved opbevaring i kølerum i op til 36 timer efter prøvetagning.

5.4.2 Undersøgelser september – oktober 2006

Karakteristika for prøverne, målt ved biokemisk oxygenforbrug (BOD), ikke-flygtigt organisk kulstof (NVOC) og total jern (total Fe), er vist i Tabel 12.

Tabel 12 Karakteristika for de undersøgte prøver.

	BOD	NVOC	total Fe
	mg/L O ₂	mg/l C	mg/L
Fribrødre Å	0,58	4,5	0,101
Sakskøbing Å	1,75	11	0,177
Tingsted Å	1,74	9,0	0,824
Bramming-Holsted Å	2,00	7,37	0,955
Vejen Å	2,77	7,67	1,29
Sønderkov Mølleå	1,57	2,97	0,293

Spredningen mellem resultater for orthophosphat målt på forskellige tidspunkter og efter opbevaring henholdsvis i kølerum, ved 20°C og i fryser er vist i tabeller nedenfor. Tabel 13, Tabel 14 og Tabel 15 viser data fra Storstrøms Amt, dvs. fra lokaliteter med forholdsvis lille indhold af opløst jern. Tilsvarende viser Tabel 16, Tabel 17 og Tabel 18 data fra Ribe Amt, dvs. med forholdsvis højt indhold af opløst jern. Hver tabel viser data for én lokalitet med varierende forbehandling af prøven. Tabellerne viser desuden de udførte signifikanstests, og der er ved stjerner angivet graden af signifikans.

Tabel 13 Variation mellem prøver fra Fribrødre Å (Storstrøms Amt) analyseret for orthophosphat (mg/L P) på forskellige tidspunkter mellem 2 timer og op til 7 døgn (frysning) efter prøvetagning.

Forbehandling	Opbevaring	Gennemsnit	s mellem prøver s(b)	Opløst jern, mg/L	gennemsnit	Signifikans spredning	effekt af syrekonservering
Ingen	Fryser	0,195	0,00845	0,021	***	**	
	Køl (4°C)	0,229	0,00373	0,040			
	20°C	0,229	0,00415	0,038			
Filtrering	Fryser	0,197	0,0141	0,021	***	***	
	Køl (4°C)	0,231	0,00402	0,039			
	20°C	0,230	0,00425	0,037			
Filtrering og syrekonservering	Fryser	0,227	0,00396	0,053			
	Køl (4°C)	0,230	0,00320	0,052			
	20°C	0,228	0,00380	0,053			
analytisk variation, CV(w)			1,4%				

** : signifikans på 99% niveau

***: signifikans på 99,9% niveau

Tabel 14 Variation mellem prøver fra Saksøbing Å (Storstrøms Amt) analyseret for orthophosphat (mg/L P) på forskellige tidspunkter mellem 2 timer og op til 7 døgn (frysning) efter prøvetagning.

Forbehandling	Opbevaring	Gennemsnit	s mellem prøver s(b)	Opløst jern, mg/L	gennemsnit	Signifikans spredning	effekt af syrekonservering
Ingen	Fryser	0,067	0,00563	0,054	***	**	
	Køl (4°C)	0,087	0,00255	0,110			
	20°C	0,086	0,00251	0,102			
Filtrering	Fryser	0,067	0,0101	0,055	***	***	
	Køl (4°C)	0,087	0,00129	0,108			
	20°C	0,088	0,00373	0,106		*	
Filtrering og syrekonservering	Fryser	0,086	0,00543	0,127		**	
	Køl (4°C)	0,089	0,00226	0,132			*
	20°C	0,088	0,00251	0,128			
analytisk variation, s(w)			0,00197				

*: signifikans på 95% niveau

** : signifikans på 99% niveau

***: signifikans på 99,9% niveau

Tabel 15 Variation mellem prøver fra Tingsted Å (Storstrøms Amt) analyseret for orthophosphat (mg/L P) på forskellige tidspunkter mellem 2 timer og op til 7 døgn (frysning) efter prøvetagning.

Forbehandling	Opbevaring	Gennemsnit	s mellem prøver s(b)	Opløst jern, mg/L	gennemsnit	Signifikans spredning	effekt af syrekonservering
Ingen	Fryser	0,181	0,0151	0,035	***	***	
	Køl (4°C)	0,214	0,00305	0,067			
	20°C	0,211	0,00422	0,057			
Filtrering	Fryser	0,189	0,0148	0,039	***	***	
	Køl (4°C)	0,216	0,00290	0,072			
	20°C	0,215	0,00284	0,067			
Filtrering og syrekonservering	Fryser	0,218	0,00140	0,099			
	Køl (4°C)	0,218	0,00312	0,095			**
	20°C	0,219	0,00570	0,095		*	**
analytisk variation, CV(w)			1,4%				

*: signifikans på 95% niveau

** : signifikans på 99% niveau

***: signifikans på 99,9% niveau

Tabel 13 - Tabel 15 viser, at for de pågældende prøver, med forholdsvis lavt indhold af opløst jern, giver opbevaring på køl i op til 2 døgn eller ved 20 grader i op til 1 døgn ingen ændring i indholdet af opløst orthophosphat. Dette gælder når prøverne henstilles direkte efter prøvetagning, når prøverne er filtreret inden henstilling og når prøverne yderligere er konserveret ved syretilsætning.

Frysning af prøverne medfører fald i koncentrationen af opløst orthophosphat i alle tre prøver og ved alle typer af forbehandling med undtagelse af konservering ved syretilsætning. For prøver, der ikke er syrekonserveret, medfører frysning samtidig øget spredning på resultaterne og fald i koncentrationen af opløst jern. Det er derfor sandsynligt, at faldet i opløst orthophosphat skyldes udfældning sammen med jern.

Tilsætning af syre til prøverne medfører en lille stigning i den målte koncentration af orthophosphat, med undtagelse af de frosne prøver, hvor selve fryseprocessen har medført fald i koncentration af orthophosphat. Stigningen er mellem 0 og 0,008 mg/L (mellem 0% og 4%), og den er signifikant i tre af de seks sammenligninger. Undersøgelser har efterfølgende vist, at der sker frigivelse af 0,002 – 0,004 mg/L P ved filtrering af syrekonserveret prøve. Der synes således at ske en lille frigivelse af orthophosphat ved syrekonservering, formodentlig ved spaltning af polyphosphater.

Tabel 16 Variation mellem prøver fra Bramming-Holsted Å (Ribe Amt) analyseret for orthophosphat (mg/L P) på forskellige tidspunkter mellem 2 timer og op til 7 døgn (frysning) efter prøvetagning.

Forbehandling	Opbevaring	Gennemsnit	s mellem prøver s(b)	Opløst jern, mg/L	gennemsnit	Signifikans spredning	effekt af syrekonservering
Ingen	Fryser	0,018	0,00164		***		
	Køl (4°C)	0,031	0,00379			*	
	20°C	0,029	0,00132				
Filtrering	Fryser	0,019	0,00089	0,214	***		
	Køl (4°C)	0,028	0,00134	0,258			
	20°C	0,028	0,00099	0,230			
Filtrering og syrekonservering	Fryser	0,033	0,00089	0,266	***		
	Køl (4°C)	0,036	0,00057	0,265			***
	20°C	0,036	0,00064	0,266			***
analytisk variation, s(w)			0,00227				

*: signifikans på 95% niveau

***: signifikans på 99,9% niveau

Tabel 17 Variation mellem prøver fra Vejen Å (Ribe Amt) analyseret for orthophosphat (mg/L P) på forskellige tidspunkter mellem 2 timer og op til 7 døgn (frysning) efter prøvetagning.

Forbehandling	Opbevaring	Gennemsnit	s mellem prøver s(b)	Opløst jern, mg/L	gennemsnit	Signifikans spredning	effekt af syrekonservering
Ingen	Fryser	0,031	0,00311		***		
	Køl (4°C)	0,046	0,00630			***	
	20°C	0,044	0,00139				
Filtrering	Fryser	0,030	0,00173	0,225	***		
	Køl (4°C)	0,043	0,00159	0,258			
	20°C	0,044	0,00191	0,256			
Filtrering og syrekonservering	Fryser	0,044	0,00000	0,261	***		
	Køl (4°C)	0,048	0,00094	0,265			
	20°C	0,047	0,00116	0,267			***
analytisk variation, s(w)			0,0026				

***: signifikans på 99,9% niveau

Tabel 18 Variation mellem prøver fra Sønderkov Mølleddam (Ribe Amt) analyseret for orthophosphat (mg/L P) på forskellige tidspunkter mellem 2 timer og op til 7 døgn (frysning) efter prøvetagning.

Forbehandling	Opbevaring	Gennemsnit	s mellem prøver s(b)	Opløst jern, mg/L	gennemsnit	Signifikans spredning	effekt af syrekonservering
Ingen	Fryser	0,057	0,00288		***		
	Køl (4°C)	0,070	0,00609			***	
	20°C	0,069	0,00192				
Filtrering	Fryser	0,059	0,00261	0,054	***		
	Køl (4°C)	0,069	0,00212	0,061			
	20°C	0,069	0,00164	0,060			
Filtrering og syrekonservering	Fryser	0,067	0,00164	0,066	***		
	Køl (4°C)	0,073	0,00114	0,067			
	20°C	0,072	0,00141	0,066			**
analytisk variation, s(w)			0,0023				

** : signifikans på 99% niveau

*** : signifikans på 99,9% niveau

Tabel 16 - Tabel 18 omfatter tre af de samme prøver, som blev undersøgt i maj 2006, og hvor resultaterne er opsummeret i Tabel 11. Tabellerne viser for de delprøver, der er behandlet på samme måde som maj 2006 (ingen forbehandling), tilsvarende resultater: prøverne er tydeligt ustabile ved opbevaring på køl og i fryser. Denne gang ses dog ikke samme variation i resultaterne for prøver opbevaret ved 20°C. Prøvernes indhold af opløst jern er højt: omkring 0,2 mg/L i de to år og omkring 0,06 mg/L i Sønderkov Mølleddam. Indholdet er som forventet væsentligt højere end i prøverne fra Storstrøms Amt, hvor koncentrationen af opløst jern var mellem 0,03 og 0,1 mg/L. Koncentrationen af opløst jern blev ved en misforståelse ikke målt i de prøver, der ikke er forbehandlet.

De prøver, der er filtreret ved starten af forsøget og derefter er opbevaret i henhold til forsøgsplanen, viser i lighed med prøverne fra Storstrøms Amt signifikant fald i koncentrationen af opløst orthophosphat ved opbevaring i fryser (mellem 0,01 og 0,02 mg/L) med ellers ingen tegn på ustabilitet. Det samme er tilfældet for prøver, der er både filtreret og syrekonservet, hvor koncentrationsændringen dog er væsentligt lavere, mellem 0,003 og 0,006 mg/L. I prøver, der ikke er syrekonservet, ses samtidig et fald i koncentrationen af opløst jern.

Prøver, der både er filtreret og syrekonservet inden forsøgets start, giver lidt højere koncentration af orthophosphat, end de prøver, der er forbehandlet alene ved filtrering. Forskellen er mellem 0,002 og 0,007 mg/L, svarende til mellem 4% og 24%. Forskellen er signifikant i fire af de seks sammenligninger. Filtrering af blindprøver tilsat syre viser ingen frigivelse af orthophosphat fra de anvendte filtre. I prøver med meget lavt indhold af opløst orthophosphat, dvs. prøver fra Bramming-Holsted Å, har syretilsætningen således haft en mærkbar indflydelse på koncentrationen, mens det ikke har haft betydende indflydelse for øvrige lokaliteter. Afgivelsen har ikke betydning for konklusionerne af denne undersøgelse.

5.5 Alkalinitet

Spredningen mellem resultater for alkalinitet målt på forskellige tidspunkter og efter opbevaring henholdsvis i kølerum, ved 20°C og i fryser med to optøningsprocedurer er vist i Tabel 19. Tabellen viser desuden de udførte signifikanstests, og der er ved stjerner angivet graden af signifikans. Betegnelserne "Fryser A" og "Fryser B" er anvendt som forklaret under ammonium.

Tabel 19 Variation mellem prøver analyseret for alkalinitet (mmol/L) på forskellige tidspunkter mellem 2 timer og op til 7 døgn (frysning) efter prøvetagning.

Lokalitet	Opbevaring	Gennemsnit	s mellem prøver, s(b)	F-test	Signifikans gennem- snit	spredning
Bramming- Holsted Å	Fryser A	1,17	0,101	75,0	*	***
	Fryser B	1,18	0,0592	25,4	**	**
	Køl (4°C)	1,27	0,00996	0,62		
	20°C	1,25	0	0	***	
Sneum Å	Fryser A	0,910	0,0122	1,81		
	Fryser B	0,883	0,0110	1,55	***	
	Køl (4°C)	0,919	0,00916	0,99		
	20°C	0,906	0,00982	1,18		
Kongeå	Fryser A	1,60	0,135	71,4	***	***
	Fryser B	1,69	0,103	37,3	***	***
	Køl (4°C)	2,06	0,0113	0,30		
	20°C	2,04	0,00641	0,10	***	
Stenderup Bæk	Fryser A	0,740	0,0216	8,51		***
	Fryser B	0,725	0,0131	3,28	***	*
	Køl (4°C)	0,757	0,0107	1,98		
	20°C	0,741	0,00158	0,05	***	
Vejen Å	Fryser A	1,77	0,109	37,9	***	***
	Fryser B	1,74	0,0998	32,8	***	**
	Køl (4°C)	2,01	0,0172	0,74		
	20°C	1,98	0,00463	0,05	***	
Gamst Mølle- bæk	Fryser A	1,87	0,238	162	***	***
	Fryser B	1,96	0,224	131	***	***
	Køl (4°C)	2,50	0,0263	1,10		
	20°C	2,50	0,0116	0,22		
Sønderskov Mølledam	Fryser A	1,66	0,163	96,0	***	***
	Fryser B	1,64	0,214	170	***	**
	Køl (4°C)	2,15	0,0137	0,41		
	20°C	2,14	0,0139	0,42	*	
analytisk variation, CV(w)			1%			

*: signifikans på 95% niveau

**: signifikans på 99% niveau

***: signifikans på 99,9% niveau

Som det fremgår af tabellen er alkaliniteten i frosne prøver konsekvent lavere end i prøver opbevaret i kølerum eller ved 20°C, og forskellen er i de fleste tilfælde signifikant. Samtidig er spredningen mellem frosne prøver signifikant større end det skulle forventes ud fra analytisk variation. Frysning er da heller ikke en anbefalet metode til opbevaring af prøver til bestemmelse af alkalinitet.

Opbevaring ved 20°C medfører lidt lavere gennemsnit – op til 2 % - end opbevaring i kølerum og forskellen er i de fleste tilfælde signifikant. Forskellene er imidlertid små, og der er ikke tegn på faldende koncentration med tiden.

Der er ingen effekt af opbevaringstid ved opbevaring i kølerum.

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 fersk overfladevand, og så vidt det er muligt, at have samme behandling af de enkelte parametre i flere prøvetyper.

6.1 **Ammonium**

Undersøgelsen viser:

- Der er signifikant fald i koncentration ved opbevaring ved 20°C.
- Ved opbevaring i kølerum (4°C) kan et mindre fald forekomme. Der er observeret signifikant fald i fire ud af syv tilfælde. Faldet er af størrelsesorden 5 – 10% efter 48 timer.
- Der ses ingen ændring ved opbevaring i fryser i op til syv døgn.

Metodedatablad og standard siger:

- Metodedatablad: højst 12 timer i kølerum (max. 4°C).
- ISO 5667-3: syrekonservering og derefter højst 21 dage ved 1 - 5°C. Alternativt frysning og opbevaring op til 1 måned.

På den baggrund anbefales:

- Hurtig nedkøling af prøver i forbindelse med prøvetagning for at reducere tidsrum med temperatur over 4°C mest muligt.
- Metodedatablad ændres til analyse for ammonium senest 36 timer efter prøvetagning.
- Stor påpasselighed med temperatur under opbevaring. Såfremt prøver ved et uheld har været udsat for temperatur over normal kølerumstemperatur, dvs. ca. 4°C, bør ikke rapporteres resultater af ammonium.
- I metodedatablad indføres mulighed for opbevaring i fryser for reserveprøve til eventuel gentagelse af analyse.

De anbefalede ændringer vil betyde samme krav til opbevaring for fersk overfladevand og for rensat spildevand.

6.2 **Nitrit+nitrat**

Undersøgelsen viser:

- Tidspunkt for analyse har ingen betydning for analyseresultatet for prøver opbevaret ved 20°C i op til 27 timer, ved 4°C i op til 48 timer eller ved frysning i op til syv døgn.

Metodedatablad og standard siger:

- Metodedatablad: højst 12 timer (inden filtrering) + 2 timer (efter filtrering) i kølerum (max. 4°C).
- ISO 5667-3: højst 24 timer. Alternativt syrekonservering og derefter højst 21 dage ved 1 - 5°C eller frysning og opbevaring op til 1 måned.

På den baggrund anbefales:

- Metodedatablad ændres til analyse for nitrit+nitrat senest 36 timer efter prøvetagning.
- Det anbefales tillige at fjerne særligt krav til filtreringstidspunkt i metodedatablad, jvf. tidligere undersøgelser for rensset spildevand /3/.

De anbefalede ændringer vil betyde samme krav til opbevaring for fersk overfladevand og for rensset spildevand.

6.3 *Orthophosphat*

Undersøgelsen viser:

- Frysning medfører en markant ændring i indholdet af orthophosphat med mindre prøven er syrekonservet. Ændringen er mellem 0,01 og 0,03 mg/L, hvilket svarer til mellem 10% og 60% af prøvens indhold. Ændringen optræder allerede efter opbevaring i et døgn og der er i nogle prøver en tendens til faldende koncentration derefter. I visse prøver sker tillige et signifikant fald i prøver, der er filtreret og syrekonservet. Dette fald er dog væsentligt mindre (højst 8%) end det ses i prøver, der ikke er syrekonservet.
- For prøver, der henstår uden behandling (filtrering eller filtrering+konservering med syre), falder koncentrationen i prøver fra Ribe Amt (højt indhold af jern) med tiden ved opbevaring ved 4°C og i mange tilfælde tillige ved opbevaring ved 20°C. Det observerede fald er af størrelsesorden 20% i løbet af 6 – 14 timer efterfulgt af en mere langsom udvikling. Der ses intet signifikant fald i prøver fra Storstrøms Amt (lavt jernindhold). Forskellen i holdbarhed kan formodentlig henføres til forskelle i jernindhold i prøverne.
- Indledende filtrering af prøven, som derefter henstår og analyseres i løbet af de følgende døgn, medfører, at der ikke sker signifikant ændring af koncentrationen af orthophosphat for prøver opbevaret ved 4°C og 20°C. Den indledende filtrering havde til formål at fjerne alger mv. fra prøven. Forskellen mellem denne serie og serien af ubehandlede prøver kan således betyde, at indbygning i alger mv. har betydning for faldet i orthophosphat-koncentration.
- Syrekonservering af prøverne (efter filtrering) medførte i syv ud af 12 tilfælde en lille øgning i koncentrationen af orthophosphat. Prøverne er filtreret efter syrekonservering og nogle af de anvendte filtre er vist at afgive orthophosphat til syrekonserverede prøver. En del af øgningen må dog tilskrives spaltning af po-

lyphosphater, men bidraget herfra er for de fleste prøvers vedkommende neglignibelt.

- Ved syrekonservering efter filtrering er prøverne stabile under næsten alle forhold. Dog ses i frosne prøver fra Ribe Amt et fald i koncentration, som er signifikant. Ændringen, mellem 0,003 og 0,006 mg/L, er dog væsentligt mindre end uden syretilsætning.

Metodedatablad og standard siger:

- Metodedatablad: højst 12 timer (inden filtrering) + 2 timer (efter filtrering) i kølerum (max. 4°C).
- ISO 5667-3: syrekonservering og derefter højst 1 måned ved 1 - 5°C. Alternativt frysning og opbevaring op til 1 måned.

På den baggrund anbefales:

- Prøver til bestemmelse af opløst orthophosphat i fersk overfladevand må ikke fryses.
- Prøverne filtreres i felten, da koncentrationen allerede efter få timer falder med omkring 20% i visse vandprøver. Det fald er meget stort set i forhold til krav til analysekvalitet (i gennemsnit højst 2% afvigelse fra korrekt indhold og højst 20% afvigelse på enkeltprøver).

Såfremt filtrering afventer ankomst til laboratoriet, hvilket typisk vil være mellem fire og otte timer efter prøvetagning, må et fald på 20 – 30% imødeses for visse vandprøver

Konservering med syre vil ikke løse problemet, idet prøverne skal filtreres inden konservering for at undgå frigivelse af orthophosphat fra bundfald, der går i opløsning ved syretilsætning.

- Prøver til bestemmelse af orthophosphat analyseres senest 36 timer efter prøvetagning.

Opbevaring ved 4°C og ved 20°C gav ikke ændring i koncentration ved de tidligere undersøgelser for rensat spildevand /3/, hvorfor kravet til filtreringstidspunkt for orthophosphat i ferskvand vil være strengere end kravet i spildevand.

6.4 Alkalinitet

Undersøgelsen viser:

- Tidspunkt for analyse har ingen betydning for analyseresultatet for prøver opbevaret ved 4°C i op til 48 timer.
- Der er ikke tegn på udvikling i koncentration ved opbevaring ved 20°C i op til 27 timer. Den gennemsnitlige koncentration er dog marginalt, højst 2%, mindre end for prøver opbevaret ved 4°C.
- Frysning medfører som forventeligt et tab i måleværdien for alkalinitet.

Standard siger:

- Analyse helst on-site i forbindelse med prøvetagning og højst efter 24 timer.

På den baggrund anbefales:

- Anbefalet opbevaringsform (på køl, $<4^{\circ}\text{C}$) og opbevaringstid (højst 24 timer) i standarden, DS/EN ISO 5667-3:2004 følges.

6.5 Samlet konklusion

De udførte undersøgelser tyder på, at de tilladte tidsrum for opbevaring inden analyse kan øges for ammonium og nitrit+nitrat i fersk overfladevand i forhold til de nuværende krav i Referencelaboratoriets metodedatablade. Tidsrummet er øget til 36 timer i lighed med anbefalingen for spildevand.

For orthophosphat viser resultaterne, at selv opbevaring i få timer inden filtrering kan medføre fald i koncentration for visse prøver. Prøverne skal filtreres i felten, da gældende krav til datakvalitet ellers ikke kan overholdes for alle ferskvandsprøver. Tidsrummet for opbevaring inden analyse øges til 36 timer i lighed med anbefalingen for spildevand.

7 *REFERENCER*

- /1/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Rådgivning ved revision af Bekendtgørelse nr. 637. Sammenstilling af data fra præstationsprøvninger 1990 – 2001. Rapport 2002.
- /2/ ISO 5667-3: Water quality – Sampling. Part 3 Guidance on the preservation and handling of water samples. 2003.
- /3/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium: Stabilitet af næringssalte og pH i spildevand. Rapport 2006.
- /4/ Miljø- og energiministeriets bekendtgørelse nr. 637: Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v., 30. juni 1997.
- /5/ Teknisk anvisning. NOVANA vandløb, Vandkemi og stoftransport, 2005.
- /6/ NOVANA, Undersøgelser i søer, Teknisk Anvisning fra DMU nr. 22, 2005.

B I L A G

B I L A G A

Rådata, maj 2006

Lokalitet Bramming-Holsted å, Sdr. Vong styrt
 Prøvetagning kl 22 maj 2006 7.45
 Analyseparameter Ammonium, mg/L N

Prøver opbevaret:		i fryser A	i fryser B	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
22-05-06	9.30			0,249	
22-05-06	11.30			0,257	0,240
22-05-06	13.30			0,252	0,237
22-05-06	15.30			0,243	0,234
22-05-06	17.30			0,240	0,228
22-05-06	21.30			0,237	0,220
23-05-06	01.30			0,240	0,219
23-05-06	05.30			0,229	0,205
23-05-06	10.10	0,246	0,253	0,239	0,214
23-05-06	18.00			0,237	
24-05-06	01.30			0,241	
24-05-06	9:30	0,245	0,243	0,236	
26-05-06	11.10	0,231	0,239		
29-05-06	11.20	0,247	0,241		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Sneum å, Nørå bro
 Prøvetagning kl 22 maj 2006 7.30
 Analyseparameter Ammonium, mg/L N

Prøver opbevaret:		i fryser A	i fryser B	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
22-05-06	9.30			0,216	
22-05-06	11.30			0,219	0,225
22-05-06	13.30			0,212	0,210
22-05-06	15.30			0,210	0,202
22-05-06	17.30			0,207	0,198
22-05-06	21.30			0,202	0,189
23-05-06	01.30			0,210	0,190
23-05-06	05.30			0,194	0,170
23-05-06	10.10	0,212	0,207	0,207	0,180
23-05-06	18.00			0,207	
24-05-06	01.30			0,208	
24-05-06	9:30	0,213	0,209	0,202	
26-05-06	11.10	0,194	0,211		
29-05-06	11.20	0,212	0,203		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Kongeå, Kongeåbroen ved Poulstrup
 Prøvetagning kl 7.30
 Analyseparameter Ammonium, mg/L N

Prøver opbevaret:		i fryser A	i fryser B	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
22-05-2006	9.30			0,128	
22-05-2006	11.30			0,120	0,128
22-05-2006	13.30			0,116	0,143
22-05-2006	15.30			0,116	0,115
22-05-2006	17.30			0,117	0,112
22-05-2006	21.30			0,117	0,104
23-05-2006	01.30			0,117	0,107
23-05-2006	05.30			0,105	0,094
23-05-2006	10.10	0,121	0,120	0,118	0,098
23-05-2006	18.00			0,115	
24-05-2006	01.30			0,118	
24-05-2006	0:00	0,135	0,122	0,116	
26-05-2006	11.10	0,114	0,093		
29-05-2006	11.20	0,137	0,118		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Stenderup bæk, Stenderup-Tobøl l.vej
 Prøvetagning kl 22 maj 2006 kl 7.15
 Analyseparameter Ammonium, mg/L N

Prøver opbevaret:		i fryser A	i fryser B	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
22-05-2006	9.30			0,108	
22-05-2006	11.30			0,113	0,112
22-05-2006	13.30			0,121	0,099
22-05-2006	15.30			0,098	0,097
22-05-2006	17.30			0,096	0,092
22-05-2006	21.30			0,099	0,092
23-05-2006	01.30			0,097	0,087
23-05-2006	05.30			0,088	0,073
23-05-2006	10.10	0,096	0,095	0,100	0,098
23-05-2006	18.00			0,103	
24-05-2006	01.30			0,098	
24-05-2006	09.30	0,096	0,095	0,097	
26-05-2006	11.10	0,093	0,104		
29-05-2006	11.20	0,099	0,094		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Sønderskov Mølledam
 Prøvetagning kl 22-05-2006 7.30
 Analyseparameter Ammonium, mg/L N

Prøver opbevaret: Analyse dato Analyse kl	i fryser A Resultat	i fryser B Resultat	i kølerum (4°C) Resultat	ved 20°C Resultat
22-05-2006 9.15			0,102	
22-05-2006 11.30			0,104	0,102
22-05-2006 13.30			0,097	0,094
22-05-2006 15.30			0,092	0,102
22-05-2006 17.30			0,095	0,104
22-05-2006 21.30			0,093	0,113
23-05-2006 01.30			0,098	0,125
23-05-2006 05.30			0,091	0,119
23-05-2006 10.10	0,095	0,095	0,104	0,077
23-05-2006 18.00			0,107	
24-05-2006 01.30			0,113	
24-05-2006 09.30	0,100	0,100	0,109	
26-05-2006 11.10	0,093	0,092		
29-05-2006 11.20	0,099	0,096		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Vejen Å, Nedre del, opst Gamst å
 Prøvetagning kl 22 maj 2006 kl 7.45
 Analyseparameter Ammonium, mg/L N

Prøver opbevaret: Analyse dato Analyse kl	i fryser A Resultat	i fryser B Resultat	i kølerum (4°C) Resultat	ved 20°C Resultat
22-05-2006 9.30			0,221	
22-05-2006 11.30			0,228	0,230
22-05-2006 13.30			0,223	0,221
22-05-2006 15.30			0,221	0,219
22-05-2006 17.30			0,219	0,208
22-05-2006 21.30			0,225	0,199
23-05-2006 01.30			0,219	0,200
23-05-2006 05.30			0,186	0,209
23-05-2006 10.10	0,221	0,227	0,227	0,195
23-05-2006 18.00			0,218	
24-05-2006 01.30			0,223	
24-05-2006 09.30	0,222	0,217	0,218	
26-05-2006 11.10	0,208	0,212		
29-05-2006 11.20	0,220	0,217		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Gamst Møllebæk, S for Gamstgård
 Prøvetagning kl 22 maj 2006 7.30
 Analyseparameter Ammonium, mg/L N

Prøver opbevaret: Analyse dato Analyse kl	i fryser A Resultat	i fryser B Resultat	i kølerum (4°C) Resultat	ved 20°C Resultat
22-05-2006 9.30			0,066	
22-05-2006 11.30			0,068	0,082
22-05-2006 13.30			0,066	0,067
22-05-2006 15.30			0,063	0,062
22-05-2006 17.30			0,066	0,062
22-05-2006 21.30			0,065	0,055
23-05-2006 01.30			0,066	0,054
23-05-2006 05.30			0,060	0,043
23-05-2006 10.10	0,065	0,066	0,069	0,048
23-05-2006 18.00			0,065	
24-05-2006 01.30			0,066	
24-05-2006 09.30	0,067	0,066	0,063	
26-05-2006 11.10	0,064	0,057		
29-05-2006 11.20	0,069	0,067		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Bramming-Holsted å, Sdr. Vong styrt
 Prøvetagning kl 22. maj 2006, kl. 7.45
 Analyseparameter Nitrit+nitrat mg/L N

Prøver opbevaret: Analyse dato Analyse kl	i fryser A Resultat	i fryser B Resultat	i kølerum (4°C) Resultat	ved 20°C Resultat
22-05-2006 9.30			4,49	
22-05-2006 11.30			4,67	4,60
22-05-2006 13.30			4,62	4,57
22-05-2006 15.30			4,47	4,48
22-05-2006 17.30			4,46	4,59
22-05-2006 21.30			4,50	4,54
23-05-2006 01.30			4,49	4,47
23-05-2006 05.30				
23-05-2006 10.10	4,63	4,57	4,63	4,56
23-05-2006 18.00			4,50	
24-05-2006 01.30			4,58	
24-05-2006 9.30	4,46	4,48	4,47	
26-05-2006 11.10	4,56	4,48		
29-05-2006 11.20	4,50	4,50		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Sneum å, Nørå bro
 Prøvetagning kl 22. maj 2006, kl. 7.30
 Analyseparameter Nitrit+nitrat mg/L N

Prøver opbevaret: Analyse dato Analyse kl	i fryser A Resultat	i fryser B Resultat	i kølerum (4°C) Resultat	ved 20°C Resultat
22-05-2006 9.30			3,49	
22-05-2006 11.30			3,59	3,64
22-05-2006 13.30			3,58	3,62
22-05-2006 15.30			3,48	3,54
22-05-2006 17.30			3,60	3,56
22-05-2006 21.30			3,50	3,52
23-05-2006 01.30			3,54	3,51
23-05-2006 05.30				
23-05-2006 10.10	3,59	3,57	3,55	3,53
23-05-2006 18.00			3,55	
24-05-2006 01.30			3,53	
24-05-2006 9.30	3,46	3,53	3,52	
26-05-2006 11.10	3,61	3,50		
29-05-2006 11.20	3,57	3,50		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Kongeå, Kongeåbroen ved Poulstrup
 Prøvetagning kl 22. maj 2006, kl. 7.30
 Analyseparameter Nitrit+nitrat mg/L N

Prøver opbevaret:	i fryser A	i fryser B	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato Analyse kl Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
22-05-2006 9.30			3,85	
22-05-2006 11.30			3,96	3,88
22-05-2006 13.30			3,93	3,86
22-05-2006 15.30			3,86	3,84
22-05-2006 17.30			3,85	3,89
22-05-2006 21.30			3,86	3,87
23-05-2006 01.30			3,84	3,84
23-05-2006 05.30				
23-05-2006 10.10	3,85	3,93	3,86	3,88
23-05-2006 18.00			3,86	
24-05-2006 01.30			3,91	
24-05-2006 9.30	3,06	3,73	3,86	
26-05-2006 11.10	3,86	3,93		
29-05-2006 11.20	3,91	3,84		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Sønderkov Mølledam
 Prøvetagning kl 22. maj 2006, kl. 7.30
 Analyseparameter Nitrit+nitrat mg/L N

Prøver opbevaret:	i fryser A	i fryser B	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato Analyse kl Resultat	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
22-05-2006 9.15			2,46	
22-05-2006 11.30			2,56	2,57
22-05-2006 13.30			2,59	2,56
22-05-2006 15.30			2,52	2,51
22-05-2006 17.30			2,54	2,55
22-05-2006 21.30			2,53	2,53
23-05-2006 01.30			2,53	2,52
23-05-2006 05.30			2,30	3,08
23-05-2006 10.10	2,55	2,54	2,56	2,56
23-05-2006 18.00			2,54	
24-05-2006 01.30			2,52	
24-05-2006 09.30	2,49	2,52	2,51	
26-05-2006 11.10	2,54	2,51		
29-05-2006 11.20	2,52	2,55		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Stenderup bæk, Stenderup-Tobøl l.vej
 Prøvetagning kl 22. maj 2006, kl. 7.15
 Analyseparameter Nitrit+nitrat mg/L N

Prøver opbevaret: Analyse dato Analyse kl	i fryser A Resultat	i fryser B Resultat	i kølerum (4°C) Resultat	ved 20°C Resultat
22-05-2006 9.30			5,05	
22-05-2006 11.30			5,08	5,21
22-05-2006 13.30			5,10	5,11
22-05-2006 15.30			5,10	5,01
22-05-2006 17.30			5,10	5,07
22-05-2006 21.30			5,22	5,30
23-05-2006 01.30			5,13	5,13
23-05-2006 05.30				
23-05-2006 10.10	5,15	5,07	5,17	5,14
23-05-2006 18.00			4,33	
24-05-2006 01.30			4,27	
24-05-2006 09.30	4,95	5,10	4,94	
26-05-2006 11.10	5,15	5,61		
29-05-2006 11.20	5,16	4,99		

i fryser A: optøning på laboratorieborde

i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Vejen Å, Nedre del, opst Gamst å
 Prøvetagning kl 22. maj 2006, kl. 7.45
 Analyseparameter Nitrit+nitrat mg/L N

Prøver opbevaret: Analyse dato Analyse kl	i fryser A Resultat	i fryser B Resultat	i kølerum (4°C) Resultat	ved 20°C Resultat
22-05-2006 9.30			3,14	
22-05-2006 11.30			3,17	3,12
22-05-2006 13.30			3,16	3,10
22-05-2006 15.30			3,11	3,13
22-05-2006 17.30			3,18	3,12
22-05-2006 21.30			3,18	3,11
23-05-2006 01.30			3,10	3,09
23-05-2006 05.30			3,07	3,39
23-05-2006 10.10	3,16	3,17	3,12	3,17
23-05-2006 18.00			3,08	
24-05-2006 01.30			3,12	
24-05-2006 09.30	3,03	3,11	3,11	
26-05-2006 11.10	3,14	3,10		
29-05-2006 11.20	3,17	3,10		

i fryser A: optøning på laboratorieborde

i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Gamst Møllebæk, S for Gamstgård
 Prøvetagning kl 22. maj 2006, kl. 7.30
 Analyseparameter Nitrit+nitrat mg/L N

Prøver opbevaret: Analyse dato Analyse kl	i fryser A Resultat	i fryser B Resultat	i kølerum (4°C) Resultat	ved 20°C Resultat
22-05-2006 9.30			3,47	
22-05-2006 11.30			3,44	3,42
22-05-2006 13.30			3,41	3,46
22-05-2006 15.30			3,41	3,40
22-05-2006 17.30			3,46	3,39
22-05-2006 21.30			3,38	3,36
23-05-2006 01.30			3,41	3,39
23-05-2006 05.30			3,08	2,05
23-05-2006 10.10	3,48	3,47	3,39	3,43
23-05-2006 18.00			3,42	
24-05-2006 01.30			3,36	
24-05-2006 09.30	3,26	3,38	3,36	
26-05-2006 11.10	3,44	3,42		
29-05-2006 11.20	3,47	3,36		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Bramming-Holsted å, Sdr. Vong styrt
 Prøvetagning kl 22 maj 2006 7.45
 Analyseparameter Orthophosphat, mg/L P

Prøver opbevaret:		i fryser A	i fryser B	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
22-05-2006	9.30			0,045	
22-05-2006	11.30			0,042	
22-05-2006	13.30			0,038	0,039
22-05-2006	15.30			0,038	0,038
22-05-2006	17.30			0,039	0,039
22-05-2006	21.30			0,038	0,038
23-05-2006	01.30			0,030	0,030
23-05-2006	05.30			0,033	0,035
23-05-2006	10.10	0,019	0,017	0,038	0,038
23-05-2006	18.00			0,035	
24-05-2006	01.30				
24-05-2006	09.30	0,018	0,014	0,034	
26-05-2006	11.10	0,020	0,016		
29-05-2006	11.20	0,016	0,018		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Sneum å, Nørå bro
 Prøvetagning kl 22 maj 2006 7.30
 Analyseparameter Orthophosphat, mg/L P

Prøver opbevaret:		i fryser A	i fryser B	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
22-05-2006	9.30			0,027	
22-05-2006	11.30			0,029	
22-05-2006	13.30			0,020	0,022
22-05-2006	15.30			0,019	0,020
22-05-2006	17.30			0,020	0,020
22-05-2006	21.30			0,020	0,019
23-05-2006	01.30			0,014	0,015
23-05-2006	05.30			0,014	0,010
23-05-2006	10.10	0,007	0,009	0,019	0,018
23-05-2006	18.00			0,017	
24-05-2006	01.30				
24-05-2006	09.30	0,010	0,005	0,016	
26-05-2006	11.10		0,009		
29-05-2006	11.20	0,005	0,007		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Kongeå, Kongeåbroen ved Poulstrup
 Prøvetagning kl 7.30
 Analyseparameter Orthophosphat, mg/L P

Prøver opbevaret:	i fryser A	i fryser B	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
22-05-2006 9.30			0,054	
22-05-2006 11.30			0,052	0,051
22-05-2006 13.30			0,041	0,042
22-05-2006 15.30			0,041	0,041
22-05-2006 17.30			0,042	0,041
22-05-2006 21.30			0,041	0,041
23-05-2006 01.30			0,032	0,034
23-05-2006 05.30			0,034	0,031
23-05-2006 10.10	0,026	0,022	0,040	0,040
23-05-2006 18.00			0,040	
24-05-2006 01.30				
24-05-2006 09.30	0,024	0,018	0,036	
26-05-2006 11.10	0,017	0,016		
29-05-2006 11.20	0,018	0,021		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Stenderup bæk, Stenderup-Tobøl l.vej
 Prøvetagning kl 22 maj 2006 kl 7.15
 Analyseparameter Orthophosphat, mg/L P

Prøver opbevaret:	i fryser A	i fryser B	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
22-05-2006 9.30			0,020	
22-05-2006 11.30			0,021	0,020
22-05-2006 13.30			0,021	0,013
22-05-2006 15.30			0,013	0,013
22-05-2006 17.30			0,014	0,014
22-05-2006 21.30			0,020	0,013
23-05-2006 01.30			0,010	0,010
23-05-2006 05.30			0,010	
23-05-2006 10.10	0,005	0,006	0,011	0,011
23-05-2006 18.00			0,011	
24-05-2006 01.30				
24-05-2006 09.30	0,005	0,005	0,009	
26-05-2006 11.10	0,006	0,004		
29-05-2006 11.20	0,004	0,005		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Sønderskov Mølledam
 Prøvetagning kl 22-05-2006 7.30
 Analyseparameter Orthophosphat, mg/L P

Prøver opbevaret: Analyse dato Analyse kl	i fryser A Resultat	i fryser B Resultat	i kølerum (4°C) Resultat	ved 20°C Resultat
22-05-2006 9.15			0,052	
22-05-2006 11.30			0,054	0,029
22-05-2006 13.30			0,041	0,042
22-05-2006 15.30			0,041	0,042
22-05-2006 17.30			0,042	0,042
22-05-2006 21.30			0,040	0,042
23-05-2006 01.30			0,033	0,035
23-05-2006 05.30			0,032	
23-05-2006 10.10	0,029	0,031	0,037	0,040
23-05-2006 18.00			0,037	
24-05-2006 01.30				
24-05-2006 09.30	0,031	0,031	0,035	
26-05-2006 11.10	0,015	0,017		
29-05-2006 11.20	0,019	0,024		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Vejen Å, Nedre del, opst Gamst å
 Prøvetagning kl 22 maj 2006 kl 7.45
 Analyseparameter Orthophosphat, mg/L P

Prøver opbevaret: Analyse dato Analyse kl	i fryser A Resultat	i fryser B Resultat	i kølerum (4°C) Resultat	ved 20°C Resultat
22-05-2006 9.30			0,067	
22-05-2006 11.30			0,052	0,050
22-05-2006 13.30			0,044	0,043
22-05-2006 15.30			0,044	0,042
22-05-2006 17.30			0,045	0,044
22-05-2006 21.30			0,043	0,041
23-05-2006 01.30			0,034	0,030
23-05-2006 05.30			0,032	0,031
23-05-2006 10.10	0,022	0,019	0,035	0,039
23-05-2006 18.00			0,041	
24-05-2006 01.30				
24-05-2006 09.30	0,020	0,015	0,039	
26-05-2006 11.10	0,018	0,014		
29-05-2006 11.20	0,014	0,016		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Gamst Møllebæk, S for Gamstgård
 Prøvetagning kl 22 maj 2006 7.30
 Analyseparameter Orthophosphat, mg/L P

Prøver opbevaret: Analyse dato Analyse kl	i fryser A Resultat	i fryser B Resultat	i kølerum (4°C) Resultat	ved 20°C Resultat
22-05-2006 9.30			0,046	
22-05-2006 11.30			0,043	0,054
22-05-2006 13.30			0,038	0,038
22-05-2006 15.30			0,039	0,038
22-05-2006 17.30			0,039	0,039
22-05-2006 21.30			0,039	0,037
23-05-2006 01.30			0,031	0,029
23-05-2006 05.30			0,031	0,028
23-05-2006 10.10	0,028	0,024	0,035	0,032
23-05-2006 18.00			0,035	
24-05-2006 01.30				
24-05-2006 09.30	0,024	0,025	0,031	
26-05-2006 11.10	0,016	0,016		
29-05-2006 11.20	0,014	0,018		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Bramming-Holsted å, Sdr. Vong styrt
 Prøvetagning kl 22 maj 2006 7.45
 Analyseparameter Alkalinitet, mmol/L

Prøver opbevaret:		i fryser A	i fryser B	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
22-05-2006	09.30			1,27	
22-05-2006	11.30			1,27	1,25
22-05-2006	13.30			1,26	1,25
22-05-2006	15.30			1,26	1,25
22-05-2006	17.30			1,26	1,25
22-05-2006	21.30			1,26	1,25
23-05-2006	01.30			1,26	1,25
23-05-2006	05.30			1,26	1,25
23-05-2006	10.10	1,26	1,23	1,26	1,25
23-05-2006	18.00			1,28	
24-05-2006	01.30			1,29	
24-05-2006	09.30	1,24	1,22	1,26	
26-05-2006	11.10	1,04	1,11		
29-05-2006	11.20	1,14	1,14		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Sneum å, Nørå bro
 Prøvetagning kl 22 maj 2006 7.30
 Analyseparameter Alkalinitet, mmol/L

Prøver opbevaret:		i fryser A	i fryser B	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat	Resultat
22-05-2006	09.30			0,923	
22-05-2006	11.30			0,912	0,903
22-05-2006	13.30			0,915	0,906
22-05-2006	15.30			0,911	0,906
22-05-2006	17.30			0,913	0,903
22-05-2006	21.30			0,913	0,899
23-05-2006	01.30			0,915	0,902
23-05-2006	05.30			0,916	0,929
23-05-2006	10.10	0,916	0,884	0,914	0,898
23-05-2006	18.00			0,935	
24-05-2006	01.30			0,939	
24-05-2006	09.30	0,923	0,894	0,919	
26-05-2006	11.10	0,896	0,868		
29-05-2006	11.20	0,903	0,887		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Kongeå, Kongeåbroen ved Poulstrup
 Prøvetagning kl 7.30
 Analyseparameter Alkalinitet, mmol/L

Prøver opbevaret: Analyse dato Analyse kl	i fryser A Resultat	i fryser B Resultat	i kølerum (4°C) Resultat	ved 20°C Resultat
22-05-2006 09.30			2,07	
22-05-2006 11.30			2,06	2,05
22-05-2006 13.30			2,05	2,04
22-05-2006 15.30			2,05	2,04
22-05-2006 17.30			2,06	2,04
22-05-2006 21.30			2,05	2,03
23-05-2006 01.30			2,05	2,04
23-05-2006 05.30			2,06	2,04
23-05-2006 10.10	1,79	1,80	2,05	2,03
23-05-2006 18.00			2,08	
24-05-2006 01.30			2,08	
24-05-2006 09.30	1,47	1,75	2,06	
26-05-2006 11.10	1,57	1,60		
29-05-2006 11.20	1,57	1,60		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Stenderup bæk, Stenderup-Tobøl l.vej
 Prøvetagning kl 22 maj 2006 kl 7.15
 Analyseparameter Alkalinitet, mmol/L

Prøver opbevaret: Analyse dato Analyse kl	i fryser A Resultat	i fryser B Resultat	i kølerum (4°C) Resultat	ved 20°C Resultat
22-05-2006 09.30			0,759	
22-05-2006 11.30			0,751	0,741
22-05-2006 13.30			0,752	0,740
22-05-2006 15.30			0,745	0,742
22-05-2006 17.30			0,750	0,744
22-05-2006 21.30			0,746	0,739
23-05-2006 01.30			0,755	0,742
23-05-2006 05.30			0,761	0,742
23-05-2006 10.10	0,750	0,737	0,753	0,740
23-05-2006 18.00			0,765	
24-05-2006 01.30			0,781	
24-05-2006 09.30	0,761	0,718	0,771	
26-05-2006 11.10	0,711	0,735		
29-05-2006 11.20	0,736	0,710		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Sønderskov Mølledam
 Prøvetagning kl 22-05-2006 7.30
 Analyseparameter Alkalinitet, mmol/L

Prøver opbevaret: Analyse dato Analyse kl	i fryser A Resultat	i fryser B Resultat	i kølerum (4°C) Resultat	ved 20°C Resultat
22-05-2006 09.15			2,15	
22-05-2006 11.30			2,15	2,14
22-05-2006 13.30			2,15	2,13
22-05-2006 15.30			2,14	2,13
22-05-2006 17.30			2,15	2,13
22-05-2006 21.30			2,14	2,17
23-05-2006 01.30			2,15	2,13
23-05-2006 05.30			2,15	2,14
23-05-2006 10.10	1,62	1,88	2,15	2,13
23-05-2006 18.00			2,17	
24-05-2006 01.30			2,19	
24-05-2006 09.30	1,90	1,76	2,15	
26-05-2006 11.10	1,55	1,45		
29-05-2006 11.20	1,57	1,47		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Vejen Å, Nedre del, opst Gamst å
 Prøvetagning kl 22 maj 2006 kl 7.45
 Analyseparameter Alkalinitet, mmol/L

Prøver opbevaret: Analyse dato Analyse kl	i fryser A Resultat	i fryser B Resultat	i kølerum (4°C) Resultat	ved 20°C Resultat
22-05-2006 09.30			2,01	
22-05-2006 11.30			2,00	1,98
22-05-2006 13.30			2,00	1,98
22-05-2006 15.30			1,99	1,98
22-05-2006 17.30			2,00	1,98
22-05-2006 21.30			2,00	1,98
23-05-2006 01.30			2,00	1,97
23-05-2006 05.30			2,00	1,97
23-05-2006 10.10	1,88	1,85	1,99	1,98
23-05-2006 18.00			2,03	
24-05-2006 01.30			2,05	
24-05-2006 09.30	1,83	1,79	2,01	
26-05-2006 11.10	1,63	1,62		
29-05-2006 11.20	1,75	1,71		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

Lokalitet Gamst Møllebæk, S for Gamstgård
 Prøvetagning kl 22 maj 2006 7.30
 Analyseparameter Alkalinitet, mmol/L

Prøver opbevaret: Analyse dato Analyse kl	i fryser A Resultat	i fryser B Resultat	i kølerum (4°C) Resultat	ved 20°C Resultat
22-05-2006 09.30			2,51	
22-05-2006 11.30			2,51	2,49
22-05-2006 13.30			1,98	2,50
22-05-2006 15.30			2,49	2,48
22-05-2006 17.30			2,48	2,50
22-05-2006 21.30			2,48	2,50
23-05-2006 01.30			2,47	2,50
23-05-2006 05.30			2,48	2,52
23-05-2006 10.10	1,96	2,10	2,48	2,49
23-05-2006 18.00			2,54	
24-05-2006 01.30			2,55	
24-05-2006 09.30	2,17	2,20	2,50	
26-05-2006 11.10	1,69	1,74		
29-05-2006 11.20	1,67	1,80		

i fryser A: optøning på laboratoriebord
 i fryser B: optøning i vand ved 20°C

B I L A G B

Rådata, september - oktober 2006

Lokalitet Fribrødre Å
 Prøvetagning kl 25-09-2006 08:30
 Analyseparameter Ortho P, mg/L
 Forbehandling Ingen

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
25-09-2006	10.45		0,226	
25-09-2006	11.45		0,227	0,225
25-09-2006	13.45		0,228	0,229
25-09-2006	15.45		0,228	0,225
25-09-2006	17.45		0,226	0,227
25-09-2006	21.45		0,229	0,230
26-09-2006	01.45		0,234	0,237
26-09-2006	05.45		0,237	0,233
26-09-2006	09.45	0,207	0,228	0,226
26-09-2006	17.45		0,225	
26-09-2006	01.45		0,235	
27-09-2006	09.45	0,199	0,228	
28-09-2006	09.45	0,188		
29-09-2006	09.45	0,192		
02-10-2006	09.45	0,187		

Lokalitet Fribrødre Å
 Prøvetagning kl 25-09-2006 08:30
 Analyseparameter Opløst Jern, mg/L
 Forbehandling Ingen

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
25-09-2006	10.45		0,045	
25-09-2006	11.45		0,038	0,040
25-09-2006	13.45		0,042	0,040
25-09-2006	15.45		0,038	0,035
25-09-2006	17.45		0,045	0,039
25-09-2006	21.45		0,046	0,038
26-09-2006	01.45		0,038	0,037
26-09-2006	05.45		0,039	0,037
26-09-2006	09.45	0,019	0,037	0,038
26-09-2006	17.45		0,037	
26-09-2006	01.45		0,040	
27-09-2006	09.45	0,023	0,039	
28-09-2006	09.45	0,020		
29-09-2006	09.45	0,021		
02-10-2006	09.45	0,021		

Lokalitet Fibrødre Å
 Prøvetagning kl 25-09-06 08:30
 Analyseparameter Ortho P, mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
25-09-06	10.45		0,229	
25-09-06	11.45		0,225	0,226
25-09-06	13.45		0,228	0,228
25-09-06	15.45		0,227	0,227
25-09-06	17.45		0,228	0,227
25-09-06	21.45		0,230	0,228
26-09-06	01.45		0,238	0,236
26-09-06	05.45		0,233	0,237
26-09-06	09.45	0,221	0,228	0,229
26-09-06	17.45		0,234	
26-09-06	01.45		0,237	
27-09-06	09.45	0,199	0,230	
28-09-06	09.45	0,186		
29-09-06	09.45	0,193		
02-10-06	09.45	0,188		

Lokalitet Fibrødre Å
 Prøvetagning kl 25-09-06 08:30
 Analyseparameter Opløst Jern, mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
25-09-06	10.45		0,044	
25-09-06	11.45		0,039	0,038
25-09-06	13.45		0,037	0,036
25-09-06	15.45		0,036	0,036
25-09-06	17.45		0,037	0,041
25-09-06	21.45		0,042	0,040
26-09-06	01.45		0,039	0,036
26-09-06	05.45		0,041	0,037
26-09-06	09.45	0,027	0,039	0,035
26-09-06	17.45		0,037	
26-09-06	01.45		0,040	
27-09-06	09.45	0,020	0,038	
28-09-06	09.45	0,021		
29-09-06	09.45	0,018		
02-10-06	09.45	0,020		

Lokalitet Fribrødre Å
 Prøvetagning kl 25-09-2006 08:30
 Analyseparameter Ortho P, mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer og syrekonservering

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
25-09-2006	10.45		0,228	
25-09-2006	11.45		0,229	0,224
25-09-2006	13.45		0,229	0,228
25-09-2006	15.45		0,230	0,227
25-09-2006	17.45		0,226	0,226
25-09-2006	21.45		0,230	0,227
26-09-2006	01.45		0,234	0,236
26-09-2006	05.45		0,231	0,232
26-09-2006	09.45	0,226	0,229	0,226
26-09-2006	17.45		0,225	
26-09-2006	01.45		0,236	
27-09-2006	09.45	0,223	0,226	
28-09-2006	09.45	0,225		
29-09-2006	09.45	0,233		
02-10-2006	09.45	0,228		

Lokalitet Fribrødre Å
 Prøvetagning kl 25-09-2006 08:30
 Analyseparameter Opløst Jern, mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer og syrekonservering

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
25-09-2006	10.45		0,056	
25-09-2006	11.45		0,058	0,050
25-09-2006	13.45		0,050	0,055
25-09-2006	15.45		0,057	0,059
25-09-2006	17.45		0,057	0,064
25-09-2006	21.45		0,056	0,050
26-09-2006	01.45		0,048	0,052
26-09-2006	05.45		0,048	0,052
26-09-2006	09.45	0,047	0,047	0,043
26-09-2006	17.45		0,051	
26-09-2006	01.45		0,050	
27-09-2006	09.45	0,063	0,048	
28-09-2006	09.45	0,051		
29-09-2006	09.45	0,049		
02-10-2006	09.45	0,055		

Lokalitet Sakskøbing Å
 Prøvetagning kl 25-09-2006 08:30
 Analyseparameter Ortho P, mg/L
 Forbehandling Ingen

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
25-09-2006	10.45		0,087	
25-09-2006	11.45		0,085	0,084
25-09-2006	13.45		0,086	0,089
25-09-2006	15.45		0,093	0,084
25-09-2006	17.45		0,086	0,086
25-09-2006	21.45		0,086	0,087
26-09-2006	01.45		0,089	0,091
26-09-2006	05.45		0,090	0,088
26-09-2006	09.45	0,076	0,085	0,084
26-09-2006	17.45		0,088	
27-09-2006	01.45		0,086	
27-09-2006	09.45	0,067	0,085	
28-09-2006	09.45	0,064		
29-09-2006	09.45	0,067		
02-10-2006	09.45	0,061		

Lokalitet Sakskøbing Å
 Prøvetagning kl 25-09-06 08:30
 Analyseparameter Opløst Jern mg/L
 Forbehandling Ingen

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
25-09-06	10.45		0,122	
25-09-06	11.45		0,113	0,111
25-09-06	13.45		0,121	0,104
25-09-06	15.45		0,118	0,104
25-09-06	17.45		0,109	0,103
25-09-06	21.45		0,115	0,105
26-09-06	01.45		0,106	0,100
26-09-06	05.45		0,108	0,097
26-09-06	09.45	0,066	0,103	0,094
26-09-06	17.45		0,102	
27-09-06	01.45		0,103	
27-09-06	09.45	0,059	0,102	
28-09-06	09.45	0,049		
29-09-06	09.45	0,048		
02-10-06	09.45	0,046		

Lokalitet Sakskøbing Å
 Prøvetagning kl 25-09-06 08:30
 Analyseparameter Ortho P, mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
25-09-06	10.45		0,087	
25-09-06	11.45		0,087	0,084
25-09-06	13.45		0,086	0,085
25-09-06	15.45		0,086	0,087
25-09-06	17.45		0,085	0,087
25-09-06	21.45		0,088	0,089
26-09-06	01.45		0,089	0,096
26-09-06	05.45		0,088	0,089
26-09-06	09.45	0,080	0,086	0,087
26-09-06	17.45		0,089	
27-09-06	01.45		0,088	
27-09-06	09.45	0,072	0,086	
28-09-06	09.45	0,061		
29-09-06	09.45	0,054		
02-10-06	09.45	0,067		

Lokalitet Sakskøbing Å
 Prøvetagning kl 25-09-06 08:30
 Analyseparameter Opløst Jern mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
25-09-06	10.45		0,119	
25-09-06	11.45		0,106	0,104
25-09-06	13.45		0,111	0,109
25-09-06	15.45		0,108	0,114
25-09-06	17.45		0,112	0,111
25-09-06	21.45		0,114	0,109
26-09-06	01.45		0,105	0,102
26-09-06	05.45		0,102	0,101
26-09-06	09.45	0,075	0,105	0,102
26-09-06	17.45		0,108	
27-09-06	01.45		0,107	
27-09-06	09.45	0,061	0,103	
28-09-06	09.45	0,050		
29-09-06	09.45	0,041		
02-10-06	09.45	0,047		

Lokalitet Sakskøbing Å
 Prøvetagning kl 25-09-2006 08:30
 Analyseparameter Ortho P, mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer og syrekonservering

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
25-09-2006	10.45		0,091	
25-09-2006	11.45		0,086	0,086
25-09-2006	13.45		0,090	0,093
25-09-2006	15.45		0,090	0,086
25-09-2006	17.45		0,088	0,086
25-09-2006	21.45		0,091	0,091
26-09-2006	01.45		0,091	0,090
26-09-2006	05.45		0,089	0,088
26-09-2006	09.45	0,086	0,086	0,088
26-09-2006	17.45		0,090	
27-09-2006	01.45		0,093	
27-09-2006	09.45	0,086	0,086	
28-09-2006	09.45	0,087		
29-09-2006	09.45	0,092		
02-10-2006	09.45	0,077		

Lokalitet Sakskøbing Å
 Prøvetagning kl 25-09-2006 08:30
 Analyseparameter Opløst Jern mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer og syrekonservering

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
25-09-2006	10.45		0,149	
25-09-2006	11.45		0,128	0,125
25-09-2006	13.45		0,137	0,131
25-09-2006	15.45		0,139	0,133
25-09-2006	17.45		0,133	0,139
25-09-2006	21.45		0,140	0,130
26-09-2006	01.45		0,126	0,121
26-09-2006	05.45		0,124	0,120
26-09-2006	09.45	0,125	0,121	0,129
26-09-2006	17.45		0,128	
27-09-2006	01.45		0,130	
27-09-2006	09.45	0,130	0,125	
28-09-2006	09.45	0,132		
29-09-2006	09.45	0,135		
02-10-2006	09.45	0,114		

Lokalitet Tingsted Å
 Prøvetagning kl 25-09-2006 08:30
 Analyseparameter Ortho P, mg/L
 Forbehandling Ingen

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
25-09-2006	10.45		0,217	
25-09-2006	11.45		0,212	0,204
25-09-2006	13.45		0,213	0,213
25-09-2006	15.45		0,212	0,209
25-09-2006	17.45		0,210	0,212
25-09-2006	21.45		0,214	0,210
26-09-2006	01.45		0,220	0,219
26-09-2006	05.45		0,217	0,215
26-09-2006	09.45	0,207	0,212	0,210
26-09-2006	17.45		0,212	
27-09-2006	01.45		0,216	
27-09-2006	09.45	0,182	0,210	
28-09-2006	09.45	0,174		
29-09-2006	09.45	0,176		
02-10-2006	09.45	0,167		

Lokalitet Tingsted Å
 Prøvetagning kl 25-09-2006 08:30
 Analyseparameter Opløst Jern mg/L
 Forbehandling Ingen

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
25-09-2006	10.45		0,083	
25-09-2006	11.45		0,068	0,064
25-09-2006	13.45		0,079	0,068
25-09-2006	15.45		0,075	0,066
25-09-2006	17.45		0,068	0,061
25-09-2006	21.45		0,065	0,059
26-09-2006	01.45		0,065	0,046
26-09-2006	05.45		0,061	0,045
26-09-2006	09.45	0,050	0,066	0,044
26-09-2006	17.45		0,055	
27-09-2006	01.45		0,056	
27-09-2006	09.45	0,033	0,061	
28-09-2006	09.45	0,032		
29-09-2006	09.45	0,031		
02-10-2006	09.45	0,027		

Lokalitet Tingsted Å
 Prøvetagning kl 25-09-06 08:30
 Analyseparameter Ortho P, mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
25-09-06	10.45		0,216	
25-09-06	11.45		0,218	0,213
25-09-06	13.45		0,214	0,212
25-09-06	15.45		0,214	0,213
25-09-06	17.45		0,214	0,216
25-09-06	21.45		0,216	0,214
26-09-06	01.45		0,220	0,220
26-09-06	05.45		0,221	0,218
26-09-06	09.45	0,214	0,213	0,213
26-09-06	17.45		0,215	
27-09-06	01.45		0,220	
27-09-06	09.45	0,192	0,213	
28-09-06	09.45	0,174		
29-09-06	09.45	0,184		
02-10-06	09.45	0,184		

Lokalitet Tingsted Å
 Prøvetagning kl 25-09-06 08:30
 Analyseparameter Opløst Jern mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
25-09-06	10.45		0,083	
25-09-06	11.45		0,079	0,068
25-09-06	13.45		0,079	0,068
25-09-06	15.45		0,070	0,067
25-09-06	17.45		0,067	0,076
25-09-06	21.45		0,072	0,070
26-09-06	01.45		0,071	0,064
26-09-06	05.45		0,069	0,062
26-09-06	09.45	0,058	0,072	0,059
26-09-06	17.45		0,065	
27-09-06	01.45		0,067	
27-09-06	09.45	0,040	0,067	
28-09-06	09.45	0,033		
29-09-06	09.45	0,033		
02-10-06	09.45	0,030		

Lokalitet Tingsted Å
 Prøvetagning kl 25-09-2006 08:30
 Analyseparameter Ortho P, mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer og syrekonservering

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
25-09-2006	10.45		0,217	
25-09-2006	11.45		0,218	0,216
25-09-2006	13.45		0,215	0,221
25-09-2006	15.45		0,215	0,216
25-09-2006	17.45		0,215	0,214
25-09-2006	21.45		0,217	0,216
26-09-2006	01.45		0,222	0,231
26-09-2006	05.45		0,224	0,224
26-09-2006	09.45	0,217	0,217	0,217
26-09-2006	17.45		0,217	
27-09-2006	01.45		0,223	
27-09-2006	09.45	0,220	0,216	
28-09-2006	09.45	0,217		
29-09-2006	09.45	0,219		
02-10-2006	09.45	0,219		

Lokalitet Tingsted Å
 Prøvetagning kl 25-09-2006 08:30
 Analyseparameter Opløst Jern mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer og syrekonservering

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
25-09-2006	10.45		0,102	
25-09-2006	11.45		0,105	0,105
25-09-2006	13.45		0,099	0,106
25-09-2006	15.45		0,095	0,089
25-09-2006	17.45		0,091	0,093
25-09-2006	21.45		0,091	0,089
26-09-2006	01.45		0,092	0,091
26-09-2006	05.45		0,101	0,098
26-09-2006	09.45	0,092	0,092	0,093
26-09-2006	17.45		0,090	
27-09-2006	01.45		0,090	
27-09-2006	09.45	0,102	0,089	
28-09-2006	09.45	0,103		
29-09-2006	09.45	0,097		
02-10-2006	09.45	0,099		

Lokalitet Bramming-Holsted å. Sdr. Vong styrt
 Prøvetagning kl 23/10-06 Kl 8.00
 Analyseparameter Ortho P, mg/L
 Forbehandling Ingen

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
23-10-2006	11.15		0,042	
23-10-2006	13.30		0,031	0,031
23-10-2006	15.30		0,031	0,031
23-10-2006	17.30		0,028	0,028
23-10-2006	19.30		0,029	0,028
23-10-2006	23.30		0,028	0,028
24-10-2006	3.30		0,033	0,029
24-10-2006	7.30		0,029	0,029
24-10-2006	11.30	0,020	0,030	0,030
24-10-2006	19.30		0,029	
25-10-2006	03.30		0,030	
25-10-2006	11.30	0,019	0,030	
26-10-2006	11.30	0,016		
27-10-2006	11.30	0,019		
30-10-2006	11.30	0,017		

Lokalitet Bramming-Holsted å. Sdr. Vong styrt
 Prøvetagning kl 23/10-06 Kl 8.00
 Analyseparameter Ortho P, mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
23-10-06	11.15		0,030	
23-10-06	13.30		0,030	0,030
23-10-06	15.30		0,030	0,029
23-10-06	17.30		0,027	0,027
23-10-06	19.30		0,029	0,028
23-10-06	23.30		0,027	0,028
24-10-06	3.30		0,028	0,028
24-10-06	7.30		0,029	0,028
24-10-06	11.30	0,020	0,029	0,027
24-10-06	19.30		0,026	
25-10-06	03.30		0,027	
25-10-06	11.30	0,019	0,029	
26-10-06	11.30	0,018		
27-10-06	11.30	0,018		
30-10-06	11.30	0,018		

Lokalitet Bramming-Holsted å. Sdr. Vong styrt
 Prøvetagning kl 23/10-06 Kl 8.00
 Analyseparameter Jern mg/l
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
23-10-06	11.15		0,262	
23-10-06	13.30		0,262	0,280
23-10-06	15.30		0,269	0,262
23-10-06	17.30		0,252	0,025
23-10-06	19.30		0,258	0,257
23-10-06	23.30		0,254	0,252
24-10-06	3.30		0,249	0,247
24-10-06	7.30		0,261	0,258
24-10-06	11.30	0,204	0,260	0,257
24-10-06	19.30		0,253	
25-10-06	03.30		0,255	
25-10-06	11.30	0,230	0,263	
26-10-06	11.30	0,208		
27-10-06	11.30	0,216		
30-10-06	11.30	0,212		

Lokalitet Bramming-Holsted å. Sdr. Vong styrt
 Prøvetagning kl 23/10-06 Kl 8.00
 Analyseparameter Ortho P, mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer og syrekonservering

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
23-10-2006	11.15		0,037	
23-10-2006	13.30		0,036	0,037
23-10-2006	15.30		0,035	0,035
23-10-2006	17.30		0,035	0,036
23-10-2006	19.30		0,036	0,036
23-10-2006	23.30		0,035	0,036
24-10-2006	3.30		0,036	0,036
24-10-2006	7.30		0,036	0,036
24-10-2006	11.30	0,033	0,036	0,037
24-10-2006	19.30		0,035	
25-10-2006	03.30		0,036	
25-10-2006	11.30	0,034	0,036	
26-10-2006	11.30	0,032		
27-10-2006	11.30	0,032		
30-10-2006	11.30	0,032		

Lokalitet Bramming-Holsted å. Sdr. Vong styrt
 Prøvetagning kl 23/10-06 Kl 8.00
 Analyseparameter Jern mg/l
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer og syrekonservering

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
23-10-2006	11.15		0,262	
23-10-2006	13.30		0,267	0,262
23-10-2006	15.30		0,269	0,268
23-10-2006	17.30		0,263	0,262
23-10-2006	19.30		0,261	0,263
23-10-2006	23.30		0,264	0,264
24-10-2006	3.30		0,265	0,265
24-10-2006	7.30		0,271	0,276
24-10-2006	11.30	0,265	0,268	0,269
24-10-2006	19.30		0,260	
25-10-2006	03.30		0,265	
25-10-2006	11.30	0,266	0,268	
26-10-2006	11.30	0,265		
27-10-2006	11.30	0,267		
30-10-2006	11.30	0,268		

Lokalitet Vejen å, Nedr.del 174 m opstr. Gamst å
 Prøvetagning kl 23/10 2006 KI 7.45
 Analyseparameter Ortho P, mg/L
 Forbehandling Ingen

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
23-10-2006	11.15		0,064	
23-10-2006	13.30		0,046	0,046
23-10-2006	15.30		0,046	0,045
23-10-2006	17.30		0,048	0,042
23-10-2006	19.30		0,044	0,044
23-10-2006	23.30		0,043	0,044
24-10-2006	3.30		0,044	0,042
24-10-2006	7.30		0,044	0,044
24-10-2006	11.30	0,036		0,043
24-10-2006	19.30		0,042	
25-10-2006	03.30		0,042	
25-10-2006	11.30	0,031	0,042	
26-10-2006	11.30	0,030		
27-10-2006	11.30	0,028		
30-10-2006	11.30	0,029		

Lokalitet Vejen å, Nedr.del 174 m opstr. Gamst å
 Prøvetagning kl 23/10 2006 KI 7.45
 Analyseparameter Ortho P, mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
23-10-06	11.15		0,044	
23-10-06	13.30		0,046	0,045
23-10-06	15.30		0,045	0,045
23-10-06	17.30		0,041	0,041
23-10-06	19.30		0,043	0,043
23-10-06	23.30		0,042	0,043
24-10-06	3.30		0,042	0,042
24-10-06	7.30		0,044	0,044
24-10-06	11.30	0,033	0,045	0,047
24-10-06	19.30		0,042	
25-10-06	03.30		0,042	
25-10-06	11.30	0,030	0,042	
26-10-06	11.30	0,029		
27-10-06	11.30	0,029		
30-10-06	11.30	0,029		

Lokalitet Vejen å, Nedr.del 174 m opstr. Gamst å
 Prøvetagning kl 23/10 2006 KI 7.45
 Analyseparameter Jern, mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
23-10-06	11.15		0,258	
23-10-06	13.30		0,262	0,261
23-10-06	15.30		0,263	0,260
23-10-06	17.30		0,259	0,254
23-10-06	19.30		0,257	0,253
23-10-06	23.30		0,251	0,258
24-10-06	3.30		0,256	0,248
24-10-06	7.30		0,262	0,258
24-10-06	11.30	0,209	0,261	0,256
24-10-06	19.30		0,254	
25-10-06	03.30		0,263	
25-10-06	11.30	0,267	0,254	
26-10-06	11.30	0,213		
27-10-06	11.30	0,205		
30-10-06	11.30	0,231		

Lokalitet Vejen å, Nedr.del 174 m opstr. Gamst å
 Prøvetagning kl 23/10 2006 KI 7.45
 Analyseparameter Ortho P, mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer og syrekonservering

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
23-10-2006	11.15		0,048	
23-10-2006	13.30		0,049	0,048
23-10-2006	15.30		0,047	0,047
23-10-2006	17.30		0,048	0,046
23-10-2006	19.30		0,049	0,048
23-10-2006	23.30		0,048	0,048
24-10-2006	3.30		0,047	0,045
24-10-2006	7.30		0,049	0,048
24-10-2006	11.30	0,044	0,050	0,048
24-10-2006	19.30		0,047	
25-10-2006	03.30		0,048	
25-10-2006	11.30	0,044	0,048	
26-10-2006	11.30	0,044		
27-10-2006	11.30	0,044		
30-10-2006	11.30	0,044		

Lokalitet Vejen å, Nedr.del 174 m opstr. Gamst å
 Prøvetagning kl 23/10 2006 KI 7.45
 Analyseparameter Jern, mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer og syrekonservering

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
23-10-2006	11.15		0,266	
23-10-2006	13.30		0,271	0,266
23-10-2006	15.30		0,268	0,268
23-10-2006	17.30		0,264	0,263
23-10-2006	19.30		0,266	0,265
23-10-2006	23.30		0,268	0,265
24-10-2006	3.30		0,260	0,274
24-10-2006	7.30		0,275	0,267
24-10-2006	11.30	0,269	0,266	0,266
24-10-2006	19.30		0,259	
25-10-2006	03.30		0,262	
25-10-2006	11.30	0,218	0,253	
26-10-2006	11.30	0,270		
27-10-2006	11.30	0,273		
30-10-2006	11.30	0,273		

Lokalitet Sønderskov Mølledam
 Prøvetagning kl 23-10-2006. 7.45
 Analyseparameter Ortho P, mg/L
 Forbehandling Ingen

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
23-10-2006	11.15		0,088	
23-10-2006	13.30		0,072	0,072
23-10-2006	15.30		0,072	0,072
23-10-2006	17.30		0,067	0,067
23-10-2006	19.30		0,069	0,069
23-10-2006	23.30		0,068	0,068
24-10-2006	3.30		0,068	0,068
24-10-2006	7.30		0,070	0,068
24-10-2006	11.30	0,058	0,069	0,068
24-10-2006	19.30		0,065	
25-10-2006	03.30		0,066	
25-10-2006	11.30	0,059	0,066	
26-10-2006	11.30	0,059		
27-10-2006	11.30	0,053		
30-10-2006	11.30	0,054		

Lokalitet Sønderskov Mølledam
 Prøvetagning kl 23-10-2006. 7.45
 Analyseparameter Ortho P, mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
23-10-06	11.15		0,070	
23-10-06	13.30		0,072	0,071
23-10-06	15.30		0,072	0,072
23-10-06	17.30		0,066	0,067
23-10-06	19.30		0,068	0,069
23-10-06	23.30		0,068	0,068
24-10-06	3.30		0,068	0,069
24-10-06	7.30		0,070	0,069
24-10-06	11.30	0,062	0,071	0,068
24-10-06	19.30		0,066	
25-10-06	03.30		0,067	
25-10-06	11.30	0,060	0,068	
26-10-06	11.30	0,059		
27-10-06	11.30	0,056		
30-10-06	11.30	0,056		

Lokalitet Sønderskov Mølledam
 Prøvetagning kl 23-10-2006. 7.45
 Analyseparameter Opløst jern, mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
23-10-06	11.15		0,064	
23-10-06	13.30		0,063	0,064
23-10-06	15.30		0,062	0,062
23-10-06	17.30		0,061	0,059
23-10-06	19.30		0,059	0,058
23-10-06	23.30		0,060	0,060
24-10-06	3.30		0,060	0,056
24-10-06	7.30		0,063	0,059
24-10-06	11.30	0,055	0,061	0,060
24-10-06	19.30		0,060	
25-10-06	03.30		0,061	
25-10-06	11.30	0,054	0,061	
26-10-06	11.30	0,053		
27-10-06	11.30	0,054		
30-10-06	11.30	0,052		

Lokalitet Sønderkov Mølledam
 Prøvetagning kl 23-10-2006. 7.45
 Analyseparameter Ortho P, mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer og syrekonservering

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
23-10-2006	11.15		0,073	
23-10-2006	13.30		0,073	0,073
23-10-2006	15.30		0,073	0,072
23-10-2006	17.30		0,072	0,072
23-10-2006	19.30		0,073	0,073
23-10-2006	23.30		0,073	0,069
24-10-2006	3.30		0,071	0,071
24-10-2006	7.30		0,075	0,073
24-10-2006	11.30	0,067	0,074	0,073
24-10-2006	19.30		0,071	
25-10-2006	03.30		0,072	
25-10-2006	11.30	0,067	0,073	
26-10-2006	11.30	0,066		
27-10-2006	11.30	0,070		
30-10-2006	11.30	0,066		

Lokalitet Sønderkov Mølledam
 Prøvetagning kl 23-10-2006. 7.45
 Analyseparameter Opløst jern, mg/L
 Forbehandling Filtrering, 0,45 mikrometer og syrekonservering

Prøver opbevaret:		i fryser	i kølerum (4°C)	ved 20°C
Analyse dato	Analyse kl	Resultat	Resultat	Resultat
23-10-2006	11.15		0,066	
23-10-2006	13.30		0,067	0,066
23-10-2006	15.30		0,067	0,068
23-10-2006	17.30		0,066	0,067
23-10-2006	19.30		0,065	0,066
23-10-2006	23.30		0,064	0,065
24-10-2006	3.30		0,066	0,065
24-10-2006	7.30		0,067	0,065
24-10-2006	11.30	0,066	0,066	0,065
24-10-2006	19.30		0,072	
25-10-2006	03.30		0,071	
25-10-2006	11.30	0,067	0,068	
26-10-2006	11.30	0,066		
27-10-2006	11.30	0,065		
30-10-2006	11.30	0,066		