

# Enkel metode til måling af nitrat i vandløb

Måling af nitrat i vandløb og dræn er et vigtigt redskab til at følge udviklingen i N-transport og effekt af tiltag, der skal reducere tab af kvælstof. Prøvetagning med Sorbisense-metoden® tilbyder langtids passiv prøvetagning som et alternativ til traditionelle vandprøver. Metoden er billigere og enklere at anvende på steder, hvor der kræves mange punktprøver med traditionelle metoder.

HUBERT DE JONGE, SOFIE G. W. VAN'T VEEN, BRIAN KRONVANG & PETER MORTENSEN

## Udfordringer ved måling af nitrat i vandløb

Målinger af næringsstoffer i dræn og vandløb kan være en ganske omfangsrig opgave, fordi koncentrationer og vandføringer kan svinge meget afhængigt af lokalitet og årstid. Undersøgelser fra Aarhus Universitet /1/ viser, at antallet af vandprøver for at opnå en bestemt målesikkerhed afhænger af vandløbets hydrologiske regime. I nogle vandløb skal der f.eks. tages op til 26 vandprøver pr. år for at komme under en afvigelse på 10 % fra den "sande" årlige kvælstoftransport.

Det store antal prøver, som er nødvendige for at opnå et tilstrækkeligt nøjagtigt billede af den samlede årlige kvælstoftransport, betyder store udgifter til prøvetagning og til efterfølgende laboratorieanalyser. Selv hvor det er muligt at opstille automatiske prøvetagningsstationer vil udgifterne til tilsyn, vedligehold og laboratorieanalyser udgøre et anseeligt beløb. I praksis betyder det, at omfanget af målinger ofte bliver reduceret til skade for vidensniveauet og sikkerheden på resultater, der træffes konklusioner ud fra.

## Beskrivelse af Sorbisense-metoden

I projektet om emissionsbaseret regulering er der undersøgt en alternativ prøvetagnings-

metode baseret på passiv vandprøvetagning. Kort fortalt fungerer Sorbisense-prøvetagning ved, at en vandstrøm langsomt ledes gennem en målecelle, som indeholder en adsorbent, som kan holde næringsstoffer som f.eks. nitrat tilbage (Figur 1). Ved måleperiodens slutning tages cellen op og sendes til laboratoriet for analyse. Metodens store fordel er, at målecellen kan placeres på målestedet, f.eks. et vandløb, i en periode på flere uger uden særlige krav til målestedets indretning.

Under prøvetagningen er SorbiCellen placeret i et montagesystem, der kan genbruges. Cellen er således det eneste, som skiftes mellem måleperioder. Figur 2 viser tre montage-systemer parat til at blive sat ud i et vandløb. På billedet til højre ses, hvorledes monteringerne kan fastgøres til en pæl nedrammet i vandløbsbunden.

I laboratoriet bliver SorbiCellen ekstraheret og mængden af f.eks. nitrat bestemt. Analyse-metoderne er de samme, som anvendes ved traditionelle vandanalyser. Analyserne er akkrediteret i henhold til ISO 17025 /2/. SorbiCellen er foruden adsorbenten også forsynet med et sporsalt, som bestemmer vandmængden, der strømmer gennem cellen i måleperioden. På baggrund af analyserne af adsorbent og sporsalt beregner man den gennemsnitlige koncentration af næringsstoffer gennem målecellen i måleperioden /3,4/.

## Beskrivelse af de gennemførte forsøg

Projektets tre undersøgelseslokaliteter er valgt, så de dækker 3 forskellige vandløbsty-

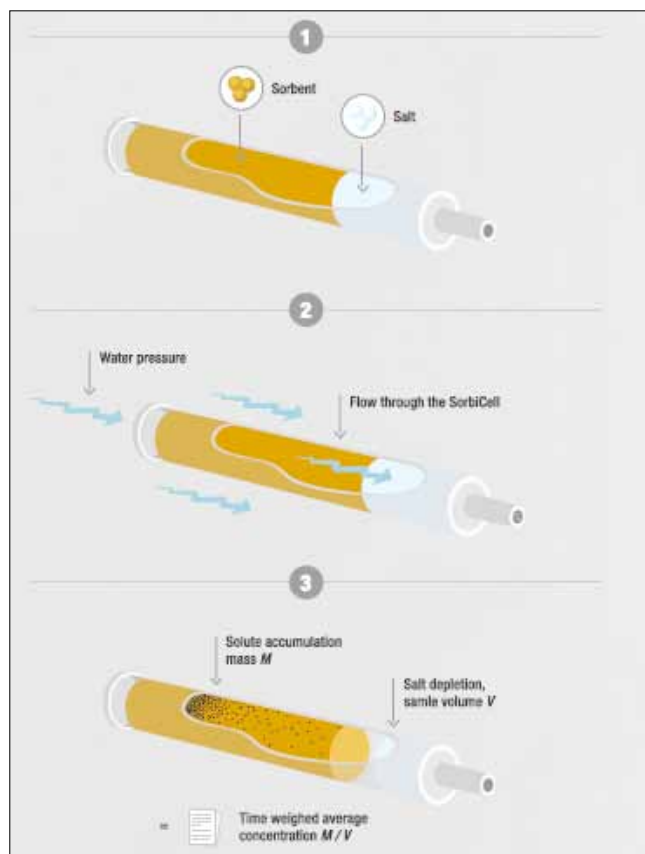
per i Danmark /5/. Jegstrup Bæk ved Viborg repræsenterer et grundvandsfødt vandløb med begrænset årsvariation i vandmængde og lave nitratkoncentrationer. Saltø Å syd for Slagelse er typisk for et område med intensiv dræning, og vandføringen er derfor meget varierende over året ligesom nitratkoncentrationen svinger i forhold til både årstid og sted i vandløbssystemet. Odder Å er typisk for et østjysk vandløb med tilløb fra både grundvand og dræn med svingninger i både vandføring og nitratkoncentration, om end mindre end i Saltø Å.

På alle tre lokaliteter blev der gennemført målinger af nitrat med SorbiCeller™. Målingerne blev foretaget som gennemsnitsmålinger over cirka 4 uger og strakte sig over en periode på ca. 1,5 år i perioden fra efteråret 2015 til august 2017. SorbiCellerne blev analyseret af Eurofins Miljø A/S.

Aarhus Universitet gennemførte sideløbende daglige prøvetagninger og analyser af vandprøver for bl.a. nitrat-N fra de samme vandløb. Disse målinger er bl.a. rapporteret i /1, 6/ og er anvendt som sammenligningsgrundlag i dette delprojekt.

## Sammenligning af daglige vandprøver og gennemsnitsmålinger med Sorbisense

Figur 3 viser de målte nitrat-N koncentrationer ud fra de 2 forskellige metoder i de 3 vandløb. De daglige målinger viser for specielt Odder Å og Saltø Å en stor tidslig variation med tydeligt højere koncentrationer i vinter-



Figur 1. Funktionsprincippet for en SorbiCell (venstre) og billede af to SorbiCell prøvetagere efter eksponering (højre).

perioden og lavere koncentrationer i løbet af forår og sommer. I Jegstrup Bæk, som primært er grundvandsfødt, er koncentrationerne generelt meget lavere og variationerne er mindre.

Det ses også af graferne, at der generelt er en god overensstemmelse mellem kurverne for SorbiCeller og kurverne for de daglige målinger med den traditionelle teknik, dog med enkelte udsving. I Jegstrup Bæk ses f.eks. større relative afvigelse i starten af forsøgsperioden, og en god overensstemmelse i perioden efter april 2016. Det formodes at hænge

sammen med små justeringer/forbedringer i montagesystemerne og desuden kortere prøvetagningstider (4 uger) efter foråret 2016. I Saltø Å optræder de største variationer i vinterperioderne. Her er der betydeligt større dynamik både i afstrømning og udsving i koncentrationerne /l/. Årsagen til disse afvigelser kan ikke entydigt identificeres, men en mulig forklaring er, at de daglige vandprøver er taget med en ISCO prøvetager, som udtager en delprøve hver tredje time, som så puljes til en samlet dagsprøve, mens passiv sampling foregår som kontinuerlig prøvetagning.

I tabel 1 herunder er måleresultaterne for SorbiCeller og traditionelle vandprøver omregnet til en gennemsnitskoncentration for hele perioden af nitrat-N koncentrationen i de 3 vandløb. Som det fremgår, er der en endog meget god overensstemmelse mellem de 2 sæt måledata. Forskellen på gennemsnittene for måleperioderne er for Odder Å og Saltø Å mindre end usikkerheden på laboratorieanalysemetoderne, som typisk ligger på 10 % af måleværdien. Forskelle i absolutte resultater er  $<0,5$  mg nitrat-N/L for alle 3 vandløb.

Når resultaterne opstilles som regressionsplot kan det ses, at korrelationen har en regressionskoefficient  $R_2 = 0,80$  og en afvigelse fra 1:1 linjen med en hældning på 1,13 (Figur 4). De største afvigelser optræder ved høje koncentrationer i Saltø Å ( $> 6$  mg  $\text{NO}_3\text{-N/L}$ ), som det også fremgår af figur 3. De høje koncentrationer optræder som tidligere nævnt i vinterperioden.

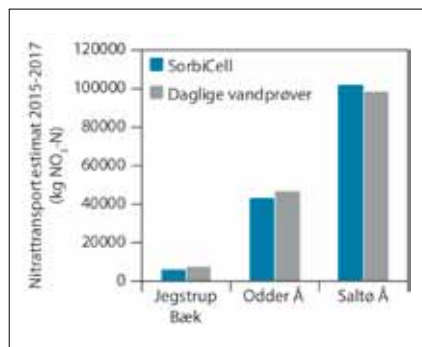
### Beregning af nitrat-N transport

Transporten af nitrat-N i de tre vandløb i testperioden kan beregnes ved at multiplicere de målte nitratkoncentrationer med den beregnede afstrømning i måleperioden. Figur 5 viser estimatet af nitrattransporten i de tre vandløb ved anvendelse af SorbiCeller sammenlignet med den 'sande' nitrattransport beregnet ud fra daglige vandprøver og daglige vandføringsmålinger.



Figur 2. SorbiCeller med monteringer klar til placering i vandløb (venstre) og billede af systemet fastgjort til nedrammet pæl (højre).





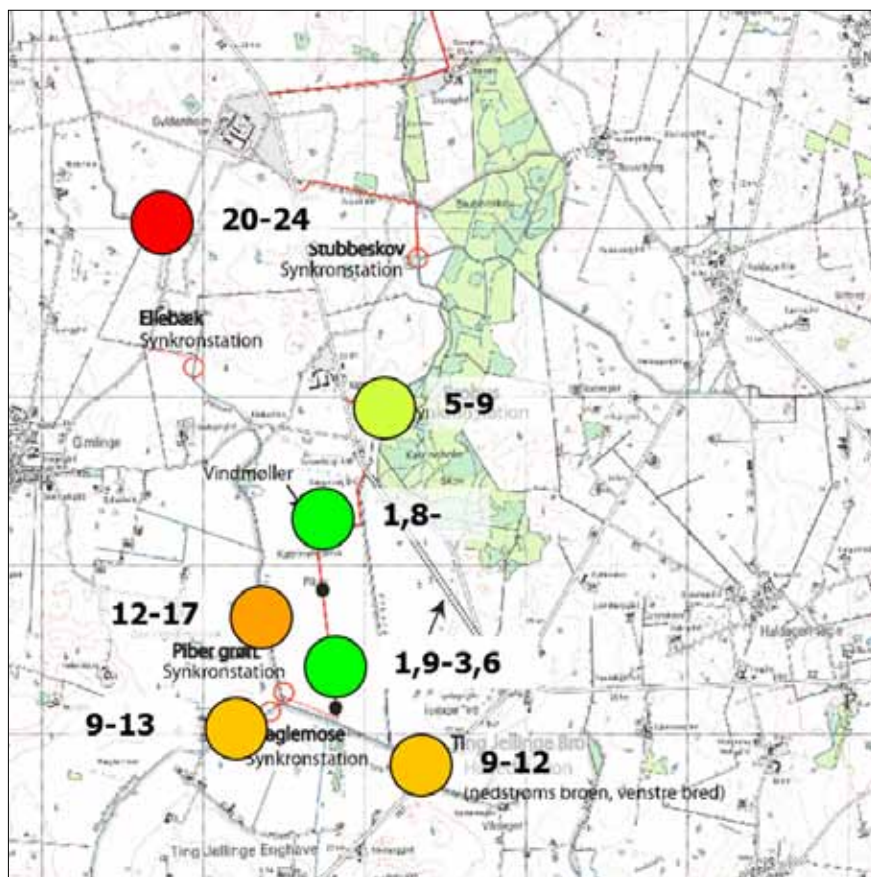
Figur 5. Estimat af samlet nitrat-N transport i måleperioden på 3 lokaliteter.

nære områder er i disse år underlagt stærk opmærksomhed. Beslutningerne, som træffes på området, har ofte stor betydning for såvel miljøet som for en lang række interessenter som f.eks. private lodsejere, organisationer og myndigheder. Det er derfor vigtigt, at beslutninger træffes på et så objektivt og sikkert grundlag som teknisk og økonomisk muligt.

Sorbisense metoden kan være et økonomisk attraktivt alternativ til traditionelle vandprøver til bestemmelse af nitratkoncentrationer i vandløb. Med få ressourcer og 12 årlige prøver giver metoden mulighed for at opnå sammenlignelige resultater med traditionelle vandprøver, og derved mulighed for at understøtte målretningen af kvælstofregulering og

kvælstofindsatser på et styrket vidensgrundlag. Hvis metoden bliver kombineret med bestemmelse af vandføringen i et vandløb er det muligt at opnå viden om den samlede nitrat-N transport i vandløbet.

Udover detaljerede målinger af nitratkoncentrationen i et vandløb kan metoden også bruges til en effektiv og hurtig screening af et vandløbssystem. Figur 6 herunder viser nitratkoncentrationen på en række punkter i det samme vandløbs-/drænsystem nær Saltø Å, herunder overfladevand, grøfter og drænvand. Sådanne kort giver et godt grundlag for planlægning af indsatser og udpegning af områder, hvor man kan forvente de største effekter af tiltag.



Figur 6. Screening for nitrat i et vandløbssystem i Saltø Å. Tallene angiver nitratkoncentration i mg nitrat-N/l. Der er målt både i selve vandløbet og ved drænudløb.

Tabel 2. Estimat af samlet nitrat-N transport i måleperioden på tre lokaliteter med henholdsvis SorbiCeller, daglige vandprøver og vandprøver udtaget efter den anbefalede prøvetagningsstrategi.

	Estimat af samlet nitrat-N transport i måleperioden, kg				
	SorbiCeller	Vandprøver (daglige)	Afvigelse	Afvigelse (%)	Vandprøver (anbefalet strategi)
Jegstrup Bæk	6.500	7.800	-1.300	-17%	8.000
Odder Å	44.000	47.000	-3.000	-6%	46.000
Saltø Å	102.000	99.000	3.000	+3%	100.000

Som ovenfor vist har Sorbisense teknologien også været anvendt i projektet til nitratmåling i drænen. Mængden af data fra drænen er ikke tilstrækkelig til en sikker konklusion, men de data, som foreligger, synes at vise, at metoden med fordel også kan bruges på dette område. Der mangler fortsat udvikling af de rigtige montagesystemer for at kunne gennemføre flowproportionale målinger, men Sorbisense teknikken giver sammenlignelige tidsvægtede resultater med vandprøver.

## Referencer

- 1/ van't Veen S. G. W., Tornbjerg H., Windolf J., Kjeldgaard A., Ovesen N. B., Poulsen J. R. & Kronvang, B. 2018. Hvordan måles kvælstof i vandløb? Vand & Jord, 2018, nr. 4.
- 2/ ISO/IEC 17025:2017. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
- 3/ Jonge, H. de; Rothenberg, G. 2005. New device and method for flux-proportional sampling of mobile solutes in soil and groundwater. Environment. Sci. Technol., 39: 274-282.
- 4/ Rozemeijer, J; Velde, Y van der; Jonge, H. de; Geer, F. v.d.; Broers, H.-P.; Bierkens, M. 2010. Application and evaluation of a new passive sampler for measuring average solute concentrations in a catchment scale water quality monitoring study. Environment. Sci. Technol., 44: 1353-9.
- 5/ Hvid S. K. 2018. Projektid og pilotoplade, Vand & Jord, 2018, nr. 4.
- 6/ van't Veen S. G. W., Tornbjerg H., Windolf J., Kjeldgaard A., Ovesen N. B., G. Blicher-Mathiesen & Kronvang, B. 2018. Et kvælstofudledningskort, Vand & Jord, 2018, nr. 4.
- 7/ Hvid S. K. 2018. Kvælstofregulering og målretning med målinger, Vand & Jord, 2018, nr. 4.

HUBERT DE JONGE er Salgschef ved Eurofins Miljø A/S (hubertdejonge@eurofins.dk). SOFIE VAN'T VEEN (svv@bios.au.dk) er videnskabelig assistent og BRIAN KRONVANG er professor ved Bioscience, Aarhus Universitet. PETER MORTENSEN er BU Manager, Eurofins Miljø A/S