



Totalfosforanalyser vid Institutionen för miljöanalys 1965 – 2000

Lars Sonesten och Sten Engblom



Totalfosforanalyser vid Institutionen för miljöanalys 1965 – 2000

Lars Sonesten och Sten Engblom

Institutionen för miljöanalys
Sveriges lantbruksuniversitet
Box 7050, 750 07 Uppsala
Tel. 018 – 67 31 10
<http://www.ma.su.se>

Tryck:
Institutionen för miljöanalys, SLU
Maj 2001

Innehåll

Sammanfattning	4
Bakgrund	4
Resultat	5
Provhantering	5
Analysmetoder och analysapparat	5
Kvalitetssäkrings- och resultatrapporteringsrutiner	8
Interna kontrollprov	9
Interkalibreringar	11
Tidstrender i vatten med låga totalfosforhalter	12
Tidstrender i vatten med höga totalfosforhalter	12
Jämförelser med andra laboratorier	13
Jämförelser med olika mått på vattnets humusinhåll, järn- och kiselhalt	13
Effekter på den totala mängden fosfor som transporterats i vattendragen	13
Andra möjliga orsaker till de observerade förändringarna i totalfosforhalt i Vänern och Vättern	14
Slutsatser	14
Utvärdering av fosfordata	17

Bilagor

1. Totalfosfor i Vättern, Vänern, Mälaren, samt vattendrag och små sjöar med låga halter
2. Jämförelser med analysresultat från andra laboratorier
3. Kumulativa totalfosfortransporter mot kumulativa vattenflöden
4. Antal provstationer m.m. i IMA:s databas inom olika totalfosforintervall

Sammanfattning

Institutionen för miljöanalys (IMA) vid SLU har under lång tid analyserat många olika vattenkemiska variabler. Flertalet av dessa variabler finns långa tidsserier, i många fall upp till 35 år långa mätserier. Institutionen har som ambition att ständigt förbättra analyserna, vilket dock kan innebära vissa revideringar av äldre material. I december år 2000 inledde IMA en granskning av totalfosforanalyserna som resulterade i att avvikande nivåer uppdagades för perioden januari 1991 – juni 1996. Avvikelsen har visats sannolikt vara ett absolut fel som har resulterat i en förhöjning på ca. $1,2 \mu\text{g P/l}$ (95%-igt konfidensintervall = $\pm 0,2 \mu\text{g P/l}$). Felet har orsakats av en osäkerhet vid bestämningen av nollnivån i samband med en instabil baslinje hos ett äldre analysinstrument. Det aktuella instrumentet byttes ut vid halvårsskiftet 1996, vilket resulterade i en snabb förbättring av kvaliteten på analysen som därefter har varit god i jämförelse med analysresultat från andra laboratorier.

Förhöjningen av totalfosfornivån har störst effekt på sjöar och vattendrag med låga halter, speciellt i vatten med liten inom- och mellanårsvariation såsom Vänern och Vättern. Nivån i mindre sjöar, samt vattendrag med stor haltvariation påverkas dock endast i mindre utsträckning eftersom påverkan från omgivningen har större betydelse i dessa fall. De förhöjda totalfosfornivåerna har inte kunnat påvisas ha någon uppenbar effekt på bestämningar av de totala mängderna fosfor som transporteras i vattendragen.

Bakgrund

I december år 2000 inledde Institutionen för miljöanalys (IMA) en utredning och översyn av tillförlitlighet och kvalitet på de totalfosforanalyser som utförts under de senaste 30-35 åren. Den här presenterade utredningen är förutsättningslös och ägnad att klarlägga alla typer av analysproblem m.a.p. totalfosfor över så lång tidsperiod som kan överblickas. Utredning av problem inom det lägre haltområdet har dock prioriterats.

För att utröna eventuella problem i totalfosforanalysen har följande delar undersökts:

- Provhantering
- Analysmetoder och analysapparatur
- Kvalitetssäkrings- och rapporteringsrutiner
- Tidsserier med interna kontrollprov bestående av dels fosfatlösning och dels organiska fosforlösningar (samtliga med $10,0 \mu\text{g P/l}$)
- Interkalibreringar
- Jämförelser av tidstrender från andra vatten med låga och höga totalfosforhalter
- Jämförelser med analysresultat från andra laboratorier
- Jämförelser med olika mått på vattnets humusinhåll, järn- och kiselhalt
- Påverkan på transport av totalfosfor i vattendrag (kumulativ transport vs. kumulativt vattenflöde).

Resultat

Nedan följer en sammanfattning av undersökningens viktigaste resultat, vilka exemplifieras av några utvalda representativa analysresultat. Brister identifieras och förbättrade rutiner föreslås så långt det är möjligt. Möjligheter till korrektion av äldre data diskuteras också.

Provhantering

Vid analys av totalfosfor används ofiltrerat vatten för att få med partikelbunden fosfor. Vissa andra analyser som t.ex. fosfatfosfor och ammonium utförs däremot på ett så partikelfritt vatten som möjligt. När provflaskor ankommer till institutionen skakas dessa inte, utan partiklarna tillåts sedimentera ut för att på ett rationellt och ekonomiskt sätt ta ut prov till bestämning av fosfatfosfor- och ammoniumkvävehalter. Förfarandet med att låta partiklar sedimentera ut före vissa analyser är vanligt vid kommersiella laboratorier där stora provmängder hanteras. Alternativa sätt att reducera partikelförekomsten är att antingen filtrera eller att centrifugera proverna, vilket ökar både tidsåtgången och kostnaden för provhanteringen. Vid filtrering ökar dessutom risken för kontaminering, samt när det gäller ammoniumanalysen finns det även en viss risk för ammoniakförlust. Den gängse metoden vid IMA, att ta ut prov för såväl partikelfria analyser som för totalbestämningar från samma provflaska, innebär dock en viss överskattning av totalhalterna. Detta beror på att ev. utsedimenterade partiklar koncentreras i flaskans botten vid de inledande partikelfria provuttagen, medan partiklarna sedermera fördelas i en mindre provvolym när provet skakas inför provuttag för totalbestämning. Detta har störst betydelse vid förhållandevis stora uttag av partikelfritt vatten ur små flaskvolymen. De vid IMA använda provflaskornas volym har minskat under årens lopp, men tyvärr saknas noteringar om när man har ändrat volym. Därför är det omöjligt att avgöra till hur stor del detta kan ha inverkat på de erhållna resultaten från totalanalyserna.

För autoklivering av totalfosforprov användes fram till slutet av 1988 eller början av 1989 glaströr. Dessa ersattes av plaströr som senare har visats ej varit fullständigt täta utan en viss provvolym har förlorats under autokliveringen. Vid kontroller utförda 2000 var medelförlusten låg ca. 2,4 – 2,9% (intervall = 0,7 – 4,6%). Provförlusterna var dessutom högre vid uppslutning för totalfosforbestämning jämfört med uppslutning för totalkväve, vilket troligen beror på individuella skillnader i hur hårt olika operatörer förslöt rören. Plaströren ersattes av glaströr vid årsskiftet 2000/2001. De nya rören har uppvisat mycket låga proförluster under autokliveringen (< 0,2% av provvolymen).

Analysmetoder och analysapparatur

Totalfosforanalysen har utförts vid IMA och dess föregångare sedan 1965 och ett antal förändringar i förfarandet har genomförts sedan dess (tabell 1).

Tabell 1. Förändringar i analysförfarandet vid totalfosforbestämning

<i>Tidpunkt</i>	<i>Händelse</i>	<i>Kommentar</i>
1965	Totalfosforanalysen tas i bruk; prov konserveras med Hg; uppslutning med oxidationsblandning. AutoAnalyzer I tas i bruk. Analysmetod enligt Proctor & Hood (1954) ¹	
Årsskiftet 1968/1969	Metodbyte till Schuster (1969) ² . Kalibreringsstandarder är 25, 50 och 100 µg P/l.	Parallellkörning genomförd
Årsskiftet 1970/1971	Övergång från uppslutning med oxidationsblandning till uppslutning med persulfat	Parallellkörning genomförd
Januari 1989	Flytt från lokaler vid Uppsala universitet till SLU i Ultuna; nya autoklaver; byte från glasrör till plaströr vid autoklavering	Ingen parallellkörning
Juli 1991	Kvalitetskontroller på 10 och 100 µg P/l börjar användas rutinmässigt	Kontroller baserade på både fosfat och adenosin-5-monofosfat används
Årsskiftet 1992/1993	Byte av organisk fosforförening för beredning av kvalitetskontroll, adenosin-5-monofosfat byts ut mot adenosin-5-trifosfat (ATP)	Bytet gäller både 10 och 100 µg-nivån. Användningen av fosfatkontroller fortsätter som tidigare
1994	Kalibreringslösning på 10 µg P/l börjar användas	Finns registrerat på utskrifter fr.o.m. 1994 (tidigare utskrifter saknas).
1995	Kalibreringslösning på 5 µg P/l börjar användas	Finns registrerat på utskrifter fr.o.m. 1995.
Juli 1996	AutoAnalyzer I ersätts med AutoAnalyzer II.	Analysprotokollen antyder en del inkörningsproblem
December 1996	Godkänt intervall för kontrollprov ändras från mätvärdenas medelvärde ± 2 std till det förväntade halten ± 2 std	Användandet av mätvärdenas medelvärde istället för den förväntade halten var i enlighet med rekommendationer från Naturvårdsverket ³
Årsskiftet 1996/1997	Analysmetoden anpassas till Svensk Standard SS 02 81 27-2. Kvicksilverkonservering av prov ersätts med syrakonservering (H ₂ SO ₄). Byte av organisk fosforförening för beredning av kvalitetskontroll, ATP byts ut mot Na-β-glycerofosfat	Parallellkörning av utvalda projekt under tiden oktober 1996 – februari 1997. Bytet av organisk kontrollsubstans gäller både 10 och 100 µg-nivån. Användningen av fosfatkontroller fortsätter som tidigare Två ”nya” kalibreringslösningar på 5 och 10 µg P/l införs i metodbeskrivningen.

¹ Proctor, C.M. & Hood, D.W., 1954. Determination of inorganic phosphate in sea water by an iso-butanol extraction procedure. Journal of Marine Research. Vol. 13(1): 122–132.

² Schuster, H.H. Zur limnologischen phosphatanalyse – ein automatisches verfahren zur bestimmung von gelöstem orthophosphat. Arch. Hydrobiol. 65(4): 539–549.

³ Statens Naturvårdsverk 1991. Intern kvalitetskontroll – handbok för vattenlaboratorier. SNV Rapport 3372.

Tabell 1. Fortsättning

Mars/april 1997	Kvalitetskontroller på 5 µg P/l införs	Både fosfatbaserad och Na-β-glycerofosfat-baserad lösning används.
September 1997	Övergång från manuell till datoriserad beräkning av provkoncentrationer	Topphöjder mäts fortsättningsvis med linjal, vilket innebär att risken för avläsningsfel vid själva utvärderingen minskar. Beräkningarna görs däremot datoriserat.
Årsskiftet 1997/1998	Nytt mätområde: det tidigare vanligen använda området 2 – 100 µg P/l ersätts med nytt mätområde 2 – 50 µg P/l. Nya kalibreringslösningar är 2,5, 5, 10, 25 och 50 µg P/l	Både fosfatbaserad och Na-β-glycerofosfat-baserad kontrollösning används. Kvalitetskontroller på 5, 10 och 50 µg P/l används.
1999		Fr.o.m. 1999 används endast kvalitetskontrollprov på 5 och 50 µg P/l rutinmässigt.
Januari 2000	Ny autoklav	Test av funktion utförd. Ingen parallellkörning.
Årsskiftet 2000/2001	Byte från plaströr till glaströr vid autoklavering	Parallellkörning utfördes.

Vid årsskiftet 1996/1997 bytte IMA konserveringsmetod för vattenprov från kvicksilverdiklorid (HgCl_2) till svavelsyra (H_2SO_4). Konservering vid låga pH-värden kan teoretiskt sett ge en ökad utlösning av fosfor under provlagringen, medan kvicksilvret i den gamla konserveringsmetoden kunde ha en oönskad inverkan på fosforanalyser genom komplexbindning till molybdatet som används i reagensblandningen. Denna komplexbindning undveks tidigare genom tillsatts av cystein. Metodbyttets eventuella effekter på bestämning av totalfosforhalter undersöktes på vattenprov från flera olika vattensystem. Av dessa är Vänerns sjöstationer av största intresse i detta sammanhang p.g.a. de låga halterna. Undersökningen visade inte på någon uppenbar effekt av den förändrade konserveringsmetoden för totalfosforhalten i prov från Väneren (tabell 2 och 3) eller hela det undersökta materialet (tabell 3), även om en statistisk analys (parat t-test) av materialet antyder en viss skillnad. Den senare utförda analysen av syrakonserverade prov från Väneren (B i tabell 2) hade i medeltal ca. 1,1 µg P/l lägre halt än både den första analysen av samma provserien och motsvarande kvicksilverkonserverade prov (tabell 3). Detta är sannolikt ett slumpmässigt utfall som till stor del beror på den stora effekt som avrundningen till heltal har i detta låga haltintervall. Den avvikande högre medelskillnaden i det totala materialet mellan syra- och kvicksilverkonserverade prov (tabell 3) beror framförallt på ett kraftigt inflytande från stora haltskillnader mellan prov vid höga totalfosforhalter (intervall 6 – 550 µg P/l), vilket överskuggar ev. skillnader vid låga halter.

Tabell 2. Undersökning av ev. effekt av förändrad konserveringsmetod genom parallellbestämning av totalfosfor för Vänerns sjöstationer oktober 1996 (analysdatum för Hg-konserverade prov 961128, syrakonserverade prov analyserades två gånger 970120 [A] , samt 970128 [B]).

Provbeteckning (stationsnr;vattendjup)	Totalfosforhalt ($\mu\text{g P/l}$)		
	Hg-konserverat prov	Syrakonserverat prov	
		A	B
7;0	7	8	5
7;10	7	8	5
7;30	7	8	5
7;b	6	7	6
14;0	7	7	6
14;10	7	7	6
14;20	7	8	5
19;0	8	7	6
19;10	7	6	5
19;30	7	7	5
19;b	8	7	6
M1;0	8	7	7
M1;5	8	7	6
M1;b	6	7	7
M2;0	6	7	7
M2;5	9	8	9
M2;b	7	7	8

Tabell 3. Jämförelser m.h.a. parat t-test av totalfosforhalter i prov konserverade med HgCl_2 och H_2SO_4 . Prov dels från Väneren oktober 1996 (17 prov enligt tabell 2), samt samtliga prov ingående i parallellkörningen (125 prov inom koncentrationsintervallet 6 – 550 $\mu\text{g P/l}$).

Jämförda provserier	Frihetsgrader (n-1)	Medelskillnad	P-värde
Hg – Syrakonserverat A (Väneren)	16	-0,06	0,79
Hg – Syrakonserverat A (Väneren)	16	1,1	0,002
Syrakonserverat A – B (Väneren)	16	1,1	0,003
Hg – Syra, samtliga prov (6 – 550 $\mu\text{g P/l}$)	124	-8,8	<0,0001

Kvalitetssäkrings- och resultatrapporteringsrutiner

Kvalitetskontroller i dagsläget:

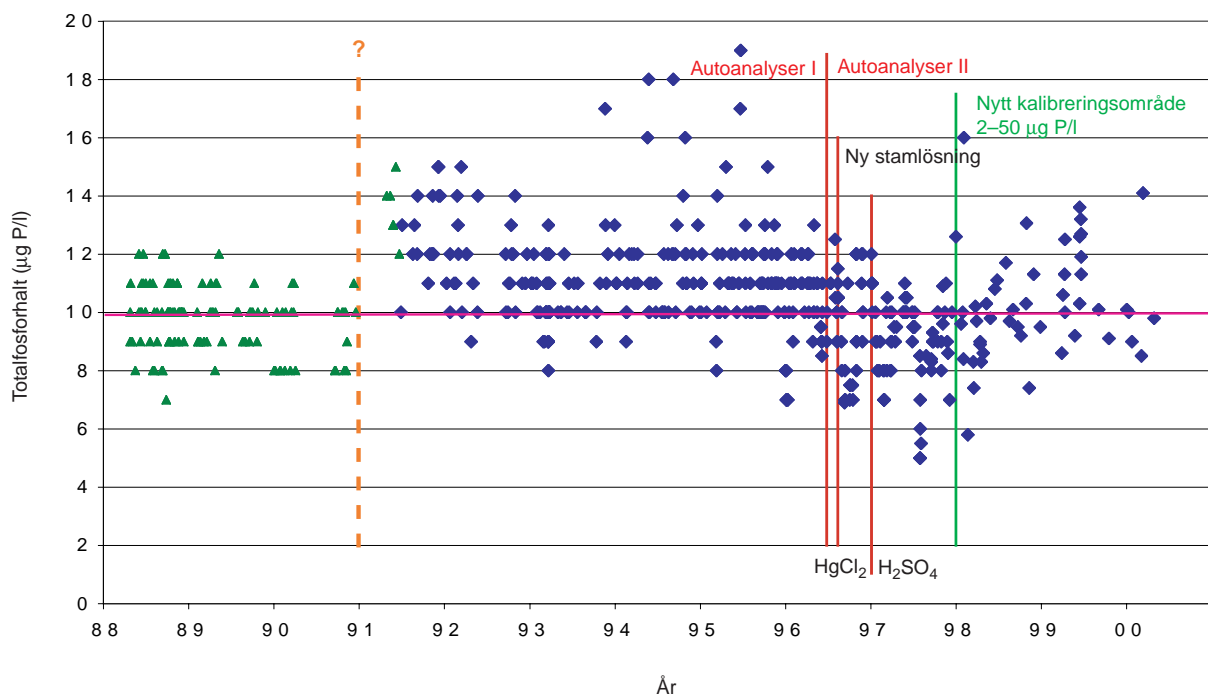
- Kontrollprover bestående av dels fosfatlösning och dels en organisk fosforförening (Na- β -glycerofosfat) på vardera 5,0 och 50,0 $\mu\text{g P/l}$ används rutinmässigt.
- Deltagande i årliga kalibreringar ordnade av ITM, Stockholm, samt DHI Institut for Vand og Miljø, Hørsholm, Danmark. De fosfornivåer som används vid dessa jämförelser är dock mycket högre än vad som vanligen är relevant för analyser av många naturvatten och därigenom av mindre intresse i detta sammanhang.
- Resultatgranskning där rimligheten i enskilda resultat bedöms utifrån de övriga resultaten som erhållits för samma prov, samt andra resultat från samma vatten (tidsserier).

De förbättrade kvalitetssäkringsrutiner som infördes i samband med de förberedande arbetena inför IMA:s ackreditering 1992 märks som en minskning av totalfosforhalternas variation omkring 1991. Variationsminskningen är speciellt påtaglig i bl.a. Vättern och Vänern (figur 1 och 4 bilaga 1), samt andra sjöar med förhållandevis låga totalfosfornivåer och som inte påverkas alltför mycket av stora fosfortillskott från punktkällor eller jordbruksmark. Kvalitetssäkringsarbetet har dock till stor del inriktats på avvikande höga halter, vilka är lättare att detektera än motsvarande avvikelser vid låga halter. Prov med påtagligt avvikande halter, samt halter nära analysens detektionsgräns körs om för att säkerställa nivån.

Fram till att institutionen blev ackrediterad i februari 1992 angavs mätområdet för totalfosfor till 1 – 100 µg P/l och ett rapporteringsgränsvärde på 1 µg P/l användes fram till 94-03-15, då gränsvärdet höjdes till 5 µg P/l. Rapporteringsgränsen sänktes 97-05-07 till 2 µg P/l vilken gäller än i dag. Mätområdet för ospätt prov har justerats till att fr.o.m. 99-02-24 omfatta intervallet 2 – 50 µg P/l.

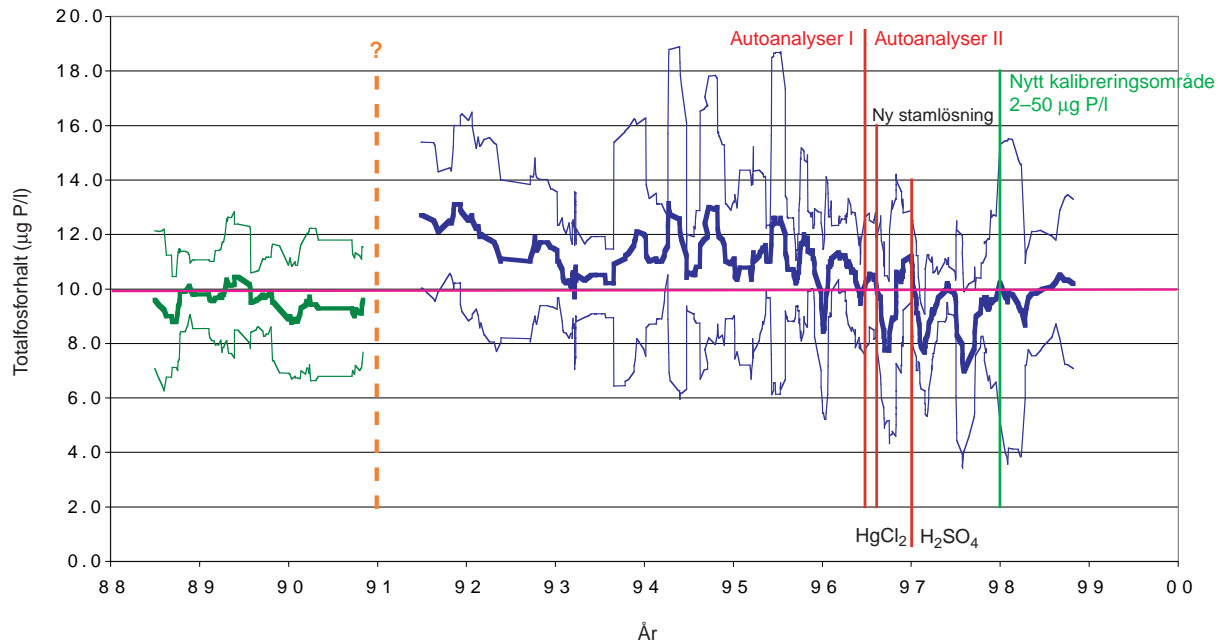
Interna kontrollprov

Interna kontrollprov (IK) bestående av fosfatfosfor-lösning, samt olika organiska fosfor-lösningar, har med varierande halter använts åtminstone sedan 1988. Resultatet av kontrollproverna med PO₄-P-koncentrationen 10,0 µg P/l som analyserades mellan 1988 och 1998 tyder på två markanta förändringar vid analysförfarandet (figur 2). Halterna mellan 1988 och slutet av 1990 förefaller vara bra, medan halterna var för höga under perioden jan 1991 – juni 1996 (tabell 4). Istället för en jämn spridning kring det förväntade medelvärdet 10,0 µg P/l var endast 25 prov av totalt 294 lägre än 10,0 µg/l under den senare perioden. Under sommaren 1996 och årsskiftet 1996/1997 ägde ett flertal analysförändringar rum (se tabell 1), vilket resulterade i en sänkning av IK-provernans halter till mer acceptabla värden. De interna kontrollprov (PO₄-P och Org-P) som analyserades under 1999 förefaller dock även ha varit något höga (figur 1 och 3).

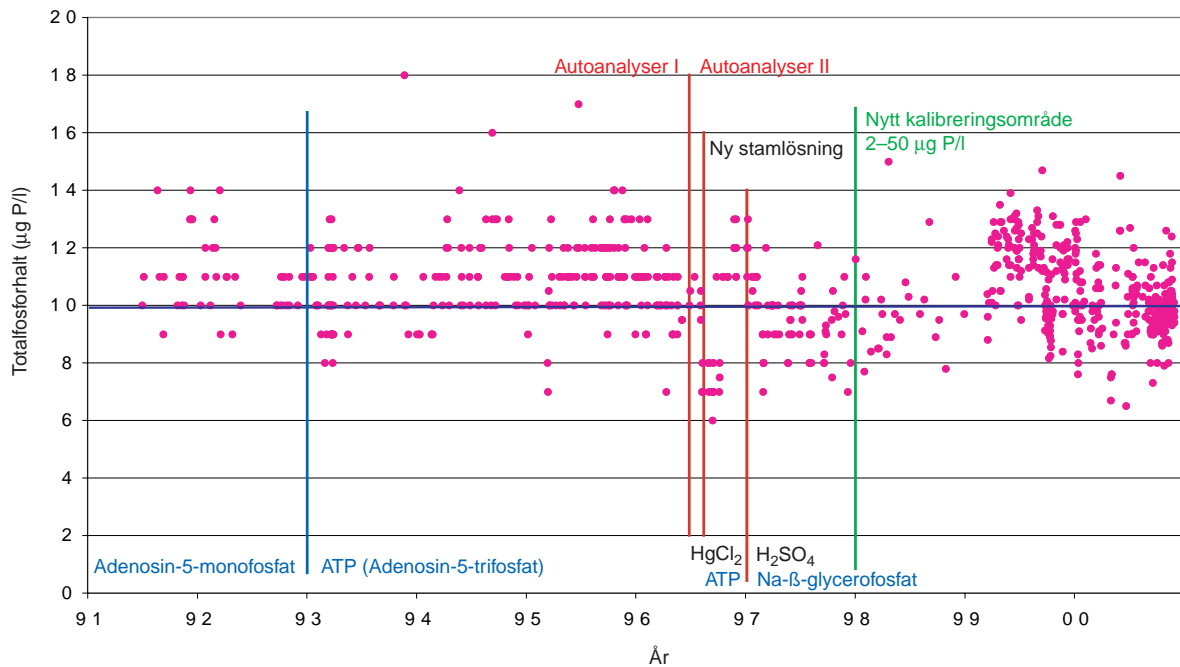


Figur 1. Totalfosforhalt i interna kontrollprov (fosfatfosfor-lösning med 10,0 µg P/l) 1988-2000.

Löpande medelvärden och 95-procentigt prediktionsintervall (medel $\pm 2 \cdot$ standardavvikelsen för 10 observationer) av IK-proverna under perioden visar hur halterna och variationen har förändrats med tiden (figur 2). Även fosforhalten i kontrolllösningar bestående av olika organiska fosforföreningar (10,0 $\mu\text{g P/l}$, P-föreningar enl. tabell 1) följer samma mönster som de interna kontrollproverna under perioden 1991-1998 (figur 3).



Figur 2. Löpande medelvärden och 95%-igt prediktionsintervall (medel $\pm 2 \cdot$ stdev av 10 obs) av interna kontrollprov bestående av fosfatfosforlösning (10,0 $\mu\text{g P/l}$) under 1988-1999.



Figur 3. Fosforhalt i organiska P-kontrolllösningar (10,0 $\mu\text{g P/l}$) 1991-2000. De olika organiska fosforföreningarna anges med blå text.

Sammantaget har halterna under 1991-juni 1996 för såväl de interna kontrollproverna med fosfatlösning som de organiska P-kontrolllösningarna varit över den förväntade halten (10,0 µg P/l). Under perioden juni 1996 – dec. 1998 var däremot halterna något lägre än väntevärdet, medan halterna 1999 – 2000 (speciellt under 1999) var något höga (tabell 4). Anledningen till att kontrollproverna under perioden fram till slutet av 1996 accepterades vara på en förhöjd nivå, är att gängse rutiner för kvalitetsgranskning för ackrediterade laboratorier under denna period var att använda sig av medelvärdet av sina mätvärden ± 2 standardavvikelse enligt rekommendationer från Naturvårdsverket⁴. I slutet av 1996 började IMA att använda sig av den förväntade halten (d.v.s. 10,0 eller 100,0 µg P/l) istället för mätvärdenas medelvärde, vilket ger en bättre kontroll över mätresultatens kvalitet.

Tabell 4. Medelvärden och variationskoefficienter (CV = Standardavvikelse/medelvärde) för interna kontrollprov bestående av fosfatlösning, samt olika organiska fosforföreningar under olika analysperioder 1988 – 2000. Samtliga kontrolllösningar med en fosforkoncentration av 10,0 µg P/l.

Period	Fosfatkontrolllösning			Organisk P-kontrolllösning		
	Medel	CV	Antal	Medel	CV	Antal
1988 – 1990	9.7	$\pm 11\%$	114	–	–	0
1991 – juni 1996	11.2	$\pm 15\%$	286	10.9	$\pm 13\%$	281
juni 1996 – 1998	9.4	$\pm 17\%$	153	9.6	$\pm 16\%$	144
1999 – 2000	10.8	$\pm 16\%$	22	10.4	$\pm 13\%$	368
<i>hela perioden 1988-2000</i>	<i>10.4</i>	<i>$\pm 17\%$</i>	<i>575</i>	<i>10.4</i>	<i>$\pm 14\%$</i>	<i>793</i>

Såväl de interna kontrollproven med den förväntade P-halten 10,0 µg P/l som prov med 100,0 µg P/l tyder på en överskattning av fosforhalten med drygt 1 µg/l under perioden 1991 - juni 1996 (tabell 4, respektive medelvärde IK100 (PO₄-P) = 101,4 µg P/l för 256 prov juni 1992 – juni 1996). Avvikelseerna från de förväntade halterna var således 1,2 – 1,4 µg P/l under den aktuella perioden (95%-igt konfidensintervall $\pm 0,2 - 0,3$ µg P/l).

Dessa avvikelser från de förväntade halterna under perioden 1991 – juni 1996 kan, åtminstone till en stor del, förklaras med att halterna har överskattats p.g.a. problem med en baslinjedrift framförallt under inledningsfasen vid analyser med den under denna tid använda analysutrustningen (Autoanalyser I). Den initiala baslinjedriften beror troligen på att den då använda utrustningen krävde längre uppvärmningstid än vad som har använts. Vid övergången till en modernare utrustning (Autoanalyser II) vid halvårsskiftet 1996 försvann denna baslinjedrift och därefter har baslinjen varit stabil, vilket även har påverkat halterna på de interna kontrollproverna som därefter bättre stämmer överens med de förväntade halterna (tabell 4, samt medelvärde IK100 (PO₄-P) = 100,0 µg P/l).

Interkalibreringar

För att jämföra resultat från olika laboratorier sker fortlöpande interkalibreringar. Vid dessa interkalibreringar jämför man vanligen laboratoriernas resultat med medianvärdet för samtliga laboratorier, vilket anses vara en god uppskattning av det förväntade värdet (d.v.s. något sant värde finns ej).

⁴ Statens Naturvårdsverk 1991. Intern kvalitetskontroll – handbok för vattenlaboratorier. SNV Rapport 3372.

Institutet för tillämpad miljöforskning (ITM) i Stockholm har sedan 1992 på uppdrag av SWEDAC ordnat årliga interkalibreringar omfattande bl.a. totalfosfor. Dessa jämförelser är en fortsättning på den serie av jämförelser som ordnades av Statens Naturvårdsverk mellan åren 1971 och 1991. Halterna är sällan relevanta för analys av naturvatten, utan istället utförs jämförelsen oftast på prov från en näringsrik recipient och/eller kommunalt avloppsvatten. Endast vid en jämförelse 1998 har halter mindre än 10 µg P/l förekommit. IMA:s resultat vid denna jämförelse⁵ överensstämde väl med resultat från de övriga ingående laboratorierna (tabell 5). Även under 1970-talets början deltog IMA (eg. IMA:s föregångare Naturvårdsverkets limnologiska undersökning, NLU) i interkalibreringar organiserade av Nordforsk, men liksom senare tids interkalibreringar utfördes dessa på vatten med förhållandevis höga totalfosfornivåer.

Tabell 5. Resultat från interkalibrering av totalfosfor 1998-2 (ITM 1998³)

	Prov 1 / µg/l	Prov 2 / µg/l
IMA:s resultat	7	5
Medelvärde för samtliga laboratorier	6,63	5,58
Medelvärde för laboratorier med samma metod	6,92	5,51

Tidstrender i vatten med låga totalfosforhalter

Totalfosforhalterna i Vättern och Vänern uppvisar samma mönster (figur 1-4 bilaga 1), i så väl ytvatten som djupvatten, med minskad variation fr.o.m. slutet av 1980-talet/början av 1990-talet, samt avtagande halter under senare delen av 1990-talet. Mönstret är däremot inte lika uppenbart i mindre sjöar med låga totalfosforhalter (figur 7 bilaga 1). Detta beror sannolikt på dessa sjöars större känslighet för ändringar i omgivningen som t.ex. förändrat vattenflöde mellan år och säsongsvariationer överskuggar därmed ett ev. liknande mönster.

Liksom för små sjöar med låga totalfosforhalter är det svårt att urskilja något entydigt mönster för vattendragstationer med låga fosfornivåer eftersom halterna i stor utsträckning påverkas av variationer i vattenflödet. Eventuellt kan en marginell förhöjning av totalfosforhalterna under perioden 1991 – 1996 urskönjas (figur 3 bilaga 1). I många av ”norrlandsälvarna”, där vattenflödet uppvisar mycket stora årstidsvariationer, är inom och mellanårsvariationen så stor att eventuell påverkan av förhöjda mätvärden under 1991 – juni 1996 endast är marginell (figur 8 bilaga 1). Vid jämförelser med analysresultat från andra laboratorier (se nedan) så har det dock visat sig att IMA:s nivå på de lägsta halterna från vissa vattendrag har varit högre än de nivåer som rapporterats från vissa andra laboratorier.

Tidstrender i vatten med höga totalfosforhalter

Det observerade mönstret med minskad variation och avtagande totalfosforhalter som iakttagits för sjöar med låga totalfosforhalter är inte märkbart för halter i stora sjöar med höga totalfosfornivåer som t.ex. Mälaren (figur 5-6 bilaga 1). Detta beror sannolikt på att halterna vanligen varierar mer i denna typ av sjöar och att denna variation, som har sitt ursprung i andra orsaker, överskuggar detta mönster.

⁵ Lagerman, B. & Sköld, E. 1998. Provningsjämförelse 1998-2. Närsalter. ITM-rapport 70B.

Jämförelser med andra laboratorier

Vid en jämförelse av tre oberoende dataset, där totalfosforhalterna har analyserats av tre olika andra laboratorier för närliggande stationer, framgår att IMA:s lägsta rapporterade halter fram till ca 1996/1997 är högre än de övriga laboratoriernas lägsta halter (figur 1-4 bilaga 2). De övriga laboratoriernas minimihalter är förhållandevis konstanta under hela de perioder som täcks av tillgängliga data, medan IMA:s halter successivt sjunker fram till ca 1996/1997, d.v.s. fram till att de når samma nivå som de andra laboratorier. Vissa skillnader föreligger även mellan laboratoriernas maxhalter, men i detta fall beror avvikelserna sannolikt på maxhalternas starka koppling till variationer i vattenflödet. Proverna har ofta tagits vid olika tidpunkter och därigenom vid olika vattenflöden, vilket gör att enskilda mätvärden inte är direkt jämförbara. "Basnivån", d.v.s. de lägsta halterna, påverkas däremot endast marginellt av vattenflödesvariationer och de lägsta halterna borde därför ligga på samma nivå, dock med förbehåll för förändrade rapporteringsgränsvärden under åren.

Analysresultat från IMA har även jämförts med ITM (Institutionen för tillämpad miljöforskning vid Stockholms universitet) genom analyser av dubbelprov inom IKEU-projektet (Integrerad KalkningsEffektUppföljning), samt med MeAna Konsult AB genom jämförelser av IMA:s PMK-stationer inom Dalälvens vattensystem med närliggande provplatser som analyserats av MeAna. Vid dessa jämförelser framkom att IMA:s totalfosfornivåer var högre än de båda andra laboratoriernas resultat under 1990-talets första hälft. Skillnaderna mellan IMA och ITM analysresultat 1995 var stora, vilket resulterade i att IMA införde en ny lägsta kalibreringslösning på 5 µg P/l. Dessa skillnader var dock större än vad som går att härleda till enbart vad som har framkommit i denna undersökning. Orsaken eller orsakerna till detta skall troligen sökas på annat håll, vilket belyser vikten av att ha regelbundna interkalibreringar på totalfosfornivåer som är relevanta för naturvatten. Samstämmigheten mellan analyser utförda av IMA och MeAna på vatten från Dalälven 1996 och 1998 var däremot mycket god (Dalälvens VVF:s Vattendragskontroll 1996 och 1998).

Jämförelser med olika mått på vattnets humusinhåll, järn- och kiselhalt

Under arbetets gång framlades en hypotes att det intercept på upp till ca 4 – 5 µg P/l som erhålls när totalfosforhalter avsätts mot exempelvis vattenfärg eller annat mått på vattnets humusinhåll, järn- eller kiselhalt, kan bero på en överskattning av totalfosforhalterna. Vid en närmare undersökning har det visat sig att detta ej går att särskilja från andra effekter. Interceptets storlek beror troligen till stor del på att institutionen under lång tid endast har rapporterat halter överstigande 4 – 5 µg P/l och storleken på interceptet följaktligen till stor del bestäms av hur höga vattenfärger m.m. som uppmäts utan korresponderande låga totalfosforhalter.

Effekter på den totala mängden fosfor som transporterats i vattendragen

Eventuell påverkan av överskattade totalfosforhalter på uppskattningar av den totala mängd fosfor som transporteras i några olika vattendrag har undersökts genom att avsätta den kumulativa månadstransporten av totalfosfor mot det kumulativa vattenflödet. Ingen effekt av den överskattning av låga totalfosforhalter under perioden 1991 – juni 1996 har kunnat påvisas för exempelvis Vätterns utflöde i Motala (figur 1 i bilaga 3), Vänerns utflöde i Göta älv (figur 2 i bilaga 3) eller något annat vattendrag med låga totalfosforhalter. De mest markanta förändringarna i transporterade mängder ägde i allmänhet rum under slutet av 1960-talet eller början

av 1970-talet, d.v.s. under den tid då utbyggnaden av reningsverk var som störst. En viss ofta periodisk instabilitet i de kumulativa transporterade totalfosformängderna förekommer framförallt i "Norrlandsälvarna" i samband med snösmältning och islossning, vilket skulle kunna dölja ev. påverkan av överskattade halter.

Andra möjliga orsaker till de observerade förändringarna i totalfosforhalt i Väneren och Vättern

Provtagningsprogrammen för Väneren och Vättern ändrades 1995/1996 från att tidigare vanligen ha omfattat månadsvisa provtagningar under maj – oktober, till fler provtagningar under vår och höst, medan provtagningar under sommarmånaderna har minskat (jfr. Wallin & Weyhenmeyer 2000⁶). Detta kan ge felaktiga årsmedelvärden om ingen korrigering görs för den ändrade provtagningsstrategin.

Klimatförändringar har sannolikt även haft en viss påverkan på totalfosforhalterna, vilket tillsammans med förändringar i analysförfarandet, gör att det är svårt att urskilja graden av påverkan från de olika faktorerna.

Slutsatser

Enligt den dokumentation som har varit tillgänglig vid kvalitetsgranskningen av totalfosforanalyser vid IMA och dess föregångare, är det möjligt att med god grund kunna påtala de brister i analysen som har förelegat under 1990-talet fram till och med halvårsskiftet 1996. På grund av sämre dokumentation innan institutionen blev ackrediterad går det dock inte att med säkerhet utesluta eventuella brister i totalfosforanalyserna före denna tidpunkt. Flertalet av de miljöövervakningsprogram som initierades under 1960- och 1970-talen avsåg att kontrollera höga fosforhalter i samband med utsläpp, medan låga halter i detta skede var av mindre intresse. Som en följd därav koncentrerades kvalitetsarbetet på de högre fosfornivåerna, vilket tillsammans med de vid den tiden gängse använda analysmetoder och utrustningar, alltid innebär en viss osäkerhet vid bedömningar totalfosforhalter från denna tid.

Vid denna genomgång av totalfosforanalyserna vid IMA har det framkommit att det troligtvis var svårigheter med att definiera baslinjen (nollnivån) med den gamla analysutrustningen (Autoanalyser model I) som har bidragit till de avvikande höga halter som laboratoriet har rapporterat fram till och med halvårsskiftet 1996. Speciellt den initiala baslinjedriften har påverkat analysresultatet genom att överskatta halterna med uppskattningsvis ca. 1,2 – 1,4 µg P/l (95%-igt konfidensintervall ± 0,2 – 0,3 µg P/l). Anledningen till att kontrollproverna under denna period accepterades vara på en förhöjd nivå, är att gängse rutiner för kvalitetsgranskning för ackrediterade laboratorier under denna period var att använda sig av medelvärdet av sina mätvärden ± 2 standardavvikelser i enlighet med rekommendationer från Naturvårdsverket⁷. Sedan december 1996 använder sig IMA istället av den förväntade halten på kontrollprovet (d.v.s. 10,0 eller 100,0 µg P/l) ± 2 standardavvikelser, vilket ger en bättre kontroll över mätresultatets kvalitet. Eftersom vi bedömer att det rör sig om ett absolut fel är det framförallt vid låga koncentrationer som avvikelserna har den största betydelsen (tabell 6).

⁶ Wallin M. & Weyhenmeyer G. 2000. Samordning av miljöövervakningen i de stora sjöarna. Institutionen för miljöanalys, Rapport 2000:2.

⁷ Statens Naturvårdsverk 1991. Intern kvalitetskontroll – handbok för vattenlaboratorier. SNV Rapport 3372.

Tabell 6. Mätosäkerhet och avrundningsfel vid olika totalfosfornivåer, samt uppskattning med hjälp av interna kontrollprov av den uppkomna förhöjningen av totalfosforhalter analyserade under perioden januari 1991 – juni 1996.

Tot-P nivå (µg P/l)	Mätosäkerhet (%)	Avrundningsfel (%)	Uppskattat medel-analysfel (µg P/l)	Medel förhöjning (%)
5	±15	±10	1.2	24
10	±10	±5	1.2	12
25		±2	1.2	4,8
50	±5	±1	1.2	2,4
100		±0,5	1.2	1,2

Analys av totalfosfor vid låga halter är dock svårt och ett flertal olika faktorer inverkar på utfallet bl.a.:

- Mätosäkerheten vid låga halter
- Avrundningsfel
- Ändrade rapporteringsgränsvärden

Den uppskattade medelförhöjningen av totalfosforhalten under perioden 1991 – juni 1996 skall jämföras med mätosäkerheten, samt det fel som uppstår vid låga halter när halterna avrundas till heltal⁸ (tabell 6). Analysresultat vid så låga halter som kring 5 – 10 µg P/l är således alltid behäftade med en stor osäkerhet.

Effekter på totalfosforvärden i IMA:s databas

Totalt analyserades ca. 23 400 prov med avseende på totalfosfor under perioden 1991-1995 (för att undvika att prov tagna under första hälften av 1996, men som har analyserats efter att analysutrustningen byts ut vid halvårsskiftet, har endast påverkan under 1991-1995 undersökts). Av dessa analysresultat var 25% < 10 µg P/l (bilaga 4). Det är således en stor del av det samlade datamaterial som har påverkats till en betydande del av detta analysfel.

Eftersom baslinjedriften har orsakat en slumpmässig överskattning av totalfosforhalterna på i medeltal ca. 1,2 µg P/l, går det ej att korrigera avvikelserna för enskilda märvärden direkt i databasen. Den enda möjligheten att kunna åtgärda problemet skulle vara att räkna om samtliga kalibreringskurvor och halter för den aktuella tiden (dock endast genomförbart fr.o.m. 1994 då utskriften från analysen ej arkiverades tidigare). Istället kommer en ”fotnot” tillfogas till uttagsmöjligheterna på IMA:s hemsida, samt att bifogas samtliga beställningar av totalfosfordata som gäller den aktuella perioden. Observera att eftersom det rör sig om ett slumpmässigt medelfel är det framförallt totalfosfornivån i ett vattensystem som har överskattats med 1,2 µg P/l. Man bör således vara försiktig vid korrigeringar av enskilda märvärden och alltid kommentera om dessa har korrigerats.

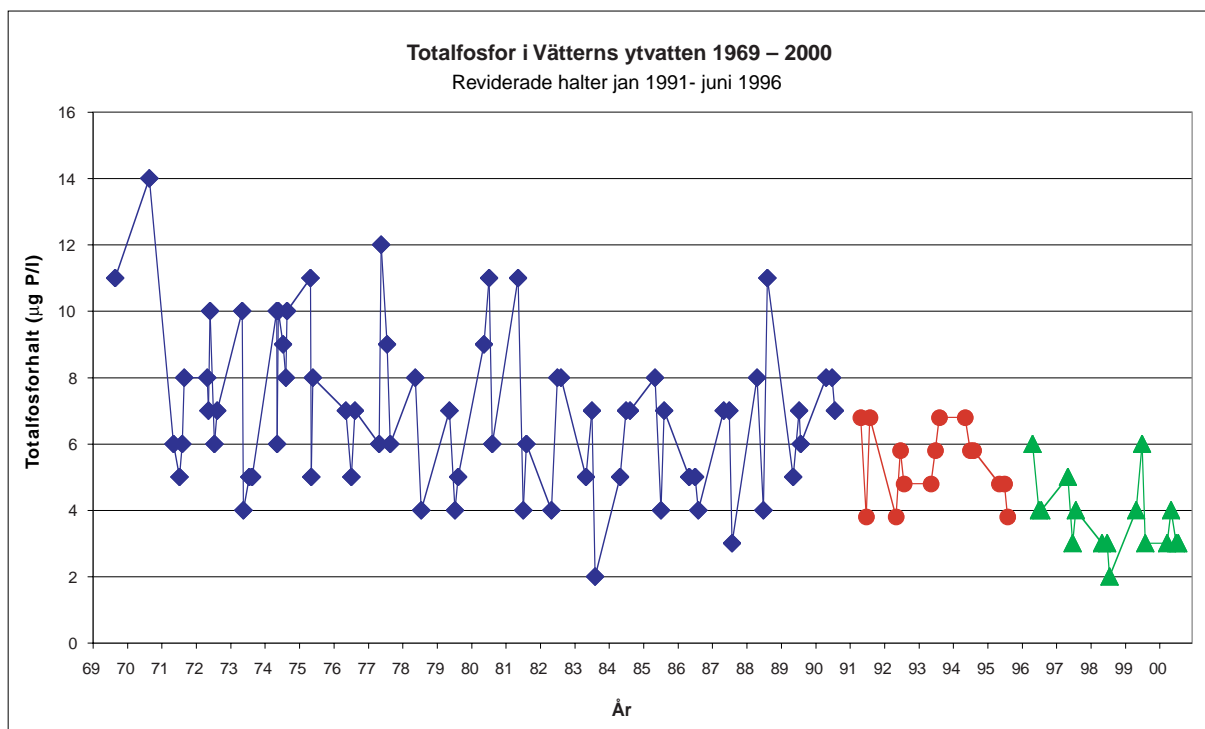
Effekter på erhållna resultat från sjöar

Nivån på de rapporterade totalfosforhalterna för totalt 305 sjöstationer, samt de sjöar som ingick i 1995 års riksinventering påverkas genom den ovan beskrivna överskattningen av totalfosforanalysen (bilaga 4). Avvikelsen har störst betydelse för sjöar som har en låg total-

⁸ Statens Naturvårdsverk 1991. Intern kvalitetskontroll – handbok för vattenlaboratorier. SNV Rapport 3372.

fosfornivå och en liten yttre påverkan genom utsläpp, samt klimatpåverkad inom- och mellanårsvariation. Exempel på sådana vattensystem är Vänern och Vättern.

Analysfelets effekt på totalfosfornivån i Vättern är att om nivån korrigeras genom att medelfelet dras ifrån de rapporterade halterna (analyserade under perioden januari 1991 – juni 1996), reduceras den kraftiga haltminskning som tidigare har observerats till omkring 1996 (figur 4). Istället kan man notera en mer påtaglig nivåminskning med start kring 1990/1991, vilket bättre stämmer överens med den klimatbild som har dominerat under 1990-talet med milda vintrar, samt jämförelsevis låga vattenflöden under decenniets första hälft, men med många rekordhöga vattenflöden under slutet av decenniet⁹. Observera att för tiden före 1988 har det inte varit möjligt att kontrollera tillförlitligheten på analysresultaten p.g.a. avsaknad av interna kontrollprov och en sämre dokumentation.



Figur 4. Totalfosforhalt i Vättern vid Edeskvarna 1969-2000, där prov analyserade under perioden 1991-juni 1996 har korrigerats med den uppskattade "medelförhöjningen" (1,2 µg P/l).

Effekter på erhållna resultat från vattendrag

De uppkomna avvikelserna i totalfosforhalt som har uppdagats har inte kunnat påvisas ha någon stor betydelse för beräkningarna av de totala mängder av fosfor som **transporteras** i vattendragen (figur 1-2 bilaga 3). Detta beror till största delen på att de största fosfortransporterna sker vid höga vattenflöden då halterna vanligen också är jämförelsevis högre, dessutom kan osäkerheten i uppskattningarna av vattenflödet vara mer betydelsefulla och överskugga ev. påverkan från mindre analysfel. Däremot påverkas **haltnivåerna** för de vattendragstationer som kontinuerligt undersöks, samt de vattendragsstationer som ingick i 1995 års riksinventering (bilaga 4). Avvikelsen har störst betydelse för vattendrag, liksom för sjöar, som har en låg totalfosfornivå och en liten klimatpåverkad inom- och mellanårsvariation.

⁹ SMHI 2000. Väder och vatten. Nr 1:2000.

Utvärdering av fosfordata

Den historiska utvecklingen av totalfosforanalyser med avseende på såväl näringsnivå på studerade vatten, som på analysteknik och kvalitetssäkring är generell för de flesta vattenkemiska analyslaboratorier i landet, vilket skapar förutsättningar för att analysresultaten från näringsfattiga vatten gradvis har förbättrats genom en minskning av slumpmässiga och systematiska fel med tiden. Tidsserierna påverkas således av det kvalitetsmedvetande och den teknik som användes vid varje given tidsepok, vilket man alltid bör tänka på vid utvärderingar av äldre analysresultat för att t.ex. studera trender.

Kvalitetssäkring av analysresultat sker som tidigare nämnts framförallt med inriktning på uppenbart höga värden, samt på systematiska fel och värden nära detektionsgränsen. Kraftigt förhöjda halter är de avvikelser som är lättast att upptäcka varför en stor del av kvalitets-säkringsarbetet har inriktats på denna typ av avvikande mätvärden. Enskilda slumpvis felaktiga mätresultat som ligger inom mätseriens normala haltområde kan däremot endast upptäckas genom kostsamma och tidskrävande dubbel- eller trippelanalyser, eller genom jämförelser med analysresultat från andra vattenkemiska eller biologiska parametrar. Det är således av stor vikt att ha en helhetssyn vid utvärderingar och att man ser till att olika typer av undersökningsparametrar ger samstämmiga och logiska förklaringar. När det gäller utvärdering av totalfosforhalter är ofta resultat från fosfatfosforanalys (molybdatreaktiv fosfor) ett bra kompliment. Fosfatfosforhalten ger en uppskattning av den lättillgängliga andelen av fosfor i ett vatten och samvarierar normalt med totalfosforhalten. Denna samvariation kan utnyttjas för att säkerställa nivåer och trender. Om möjligt är det dessutom av stor vikt om man kan säkerställa trender med motsvarande förändringar i mer oberoende parametrar som t.ex. växtplanktonbiomassa, klorofyllhalt och organiskt material. Man bör notera att denna typ av granskning ej kan detektera systematiska fel, utan dessa undersöks med hjälp av interna kontrollprov och interkalibreringar.

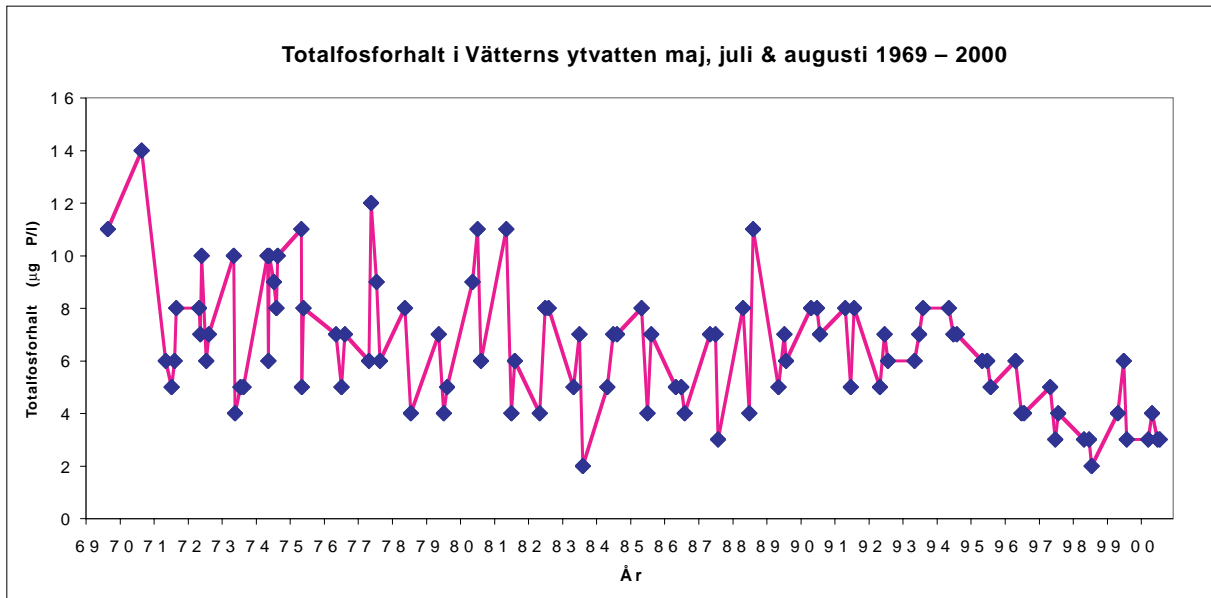
Vid en statistisk behandling av mätserier med enstaka värden som avviker kraftigt från övriga halter är det mindre lämpligt att använda medelvärden eftersom dessa påverkas mycket av avvikande värden. Vid sådana situationer kan det vara bättre att använda sig av något mer konservativt centralmått som exempelvis medianvärden. Man måste dock alltid ha i åtanke att avvikande värden inte automatiskt innebär att det är fråga om felaktiga mätvärden, utan den bakomliggande orsaken till avvikelserna alltid bör undersökas om möjligt. I vissa fall kan det t.o.m. vara så att det är dessa avvikande halter som är de mest intressanta och bidrar till ny värdefull information.

Sammantaget ger detta att, förutom att utnyttja resultat från samvarierande undersökningsparametrar vid utvärderingar av tidsserier, så är det viktigt att basera slutsatserna på ett så stort material som möjligt och att inte fokusera alltför mycket på enskilda mätresultat. Förutom långa tidsserier med god provtagningsupplösning, är det bra om man även kan utnyttja mätresultat från prov tagna vertikalt vid olika vattendjup och/eller horisontellt för att minimera risken att dra felaktiga slutsatser baserat på enskilda avvikande mätvärden.

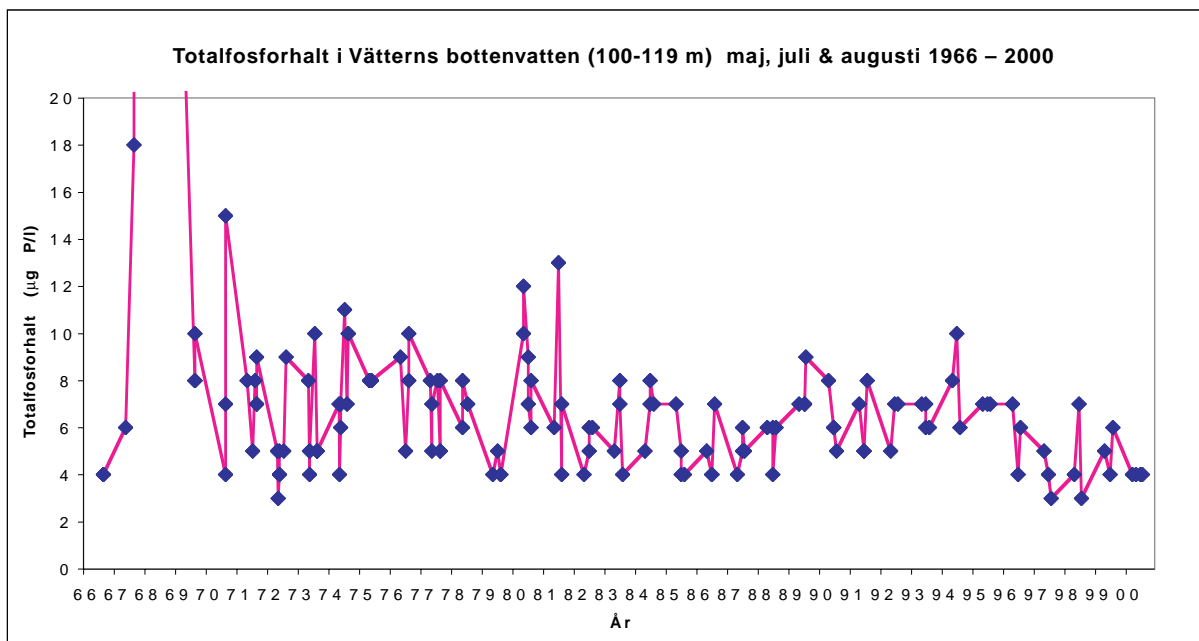
Bilagor

Totalfosfor i Vättern, Vänern och Mälaren

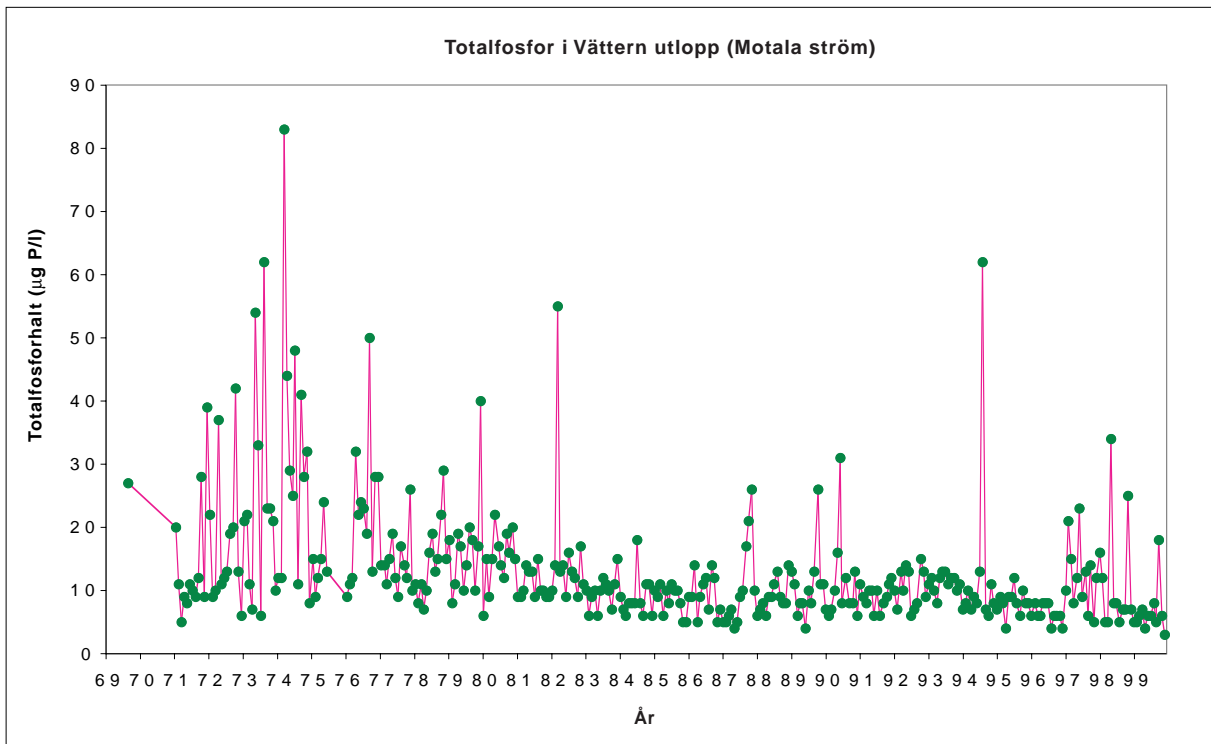
Vättern



Figur 1. Förändringarna i totalfosforhalt i Vätterns ytvatten 1969-2000 karakteriseras av tre olika perioder: 1) Jämförelsevis stor haltvariation t.o.m. ca 1988, haltarna avtagande i större delen av perioden (effekter av reningsåtgärder) för att sedan öka något i slutet av perioden. 2) Perioden efter 1988 (ev. 1991) kännetecknas av förhållandevis mindre haltvariationer. 3) Under senare delen av 1990-talet minskade haltarna generellt sett.

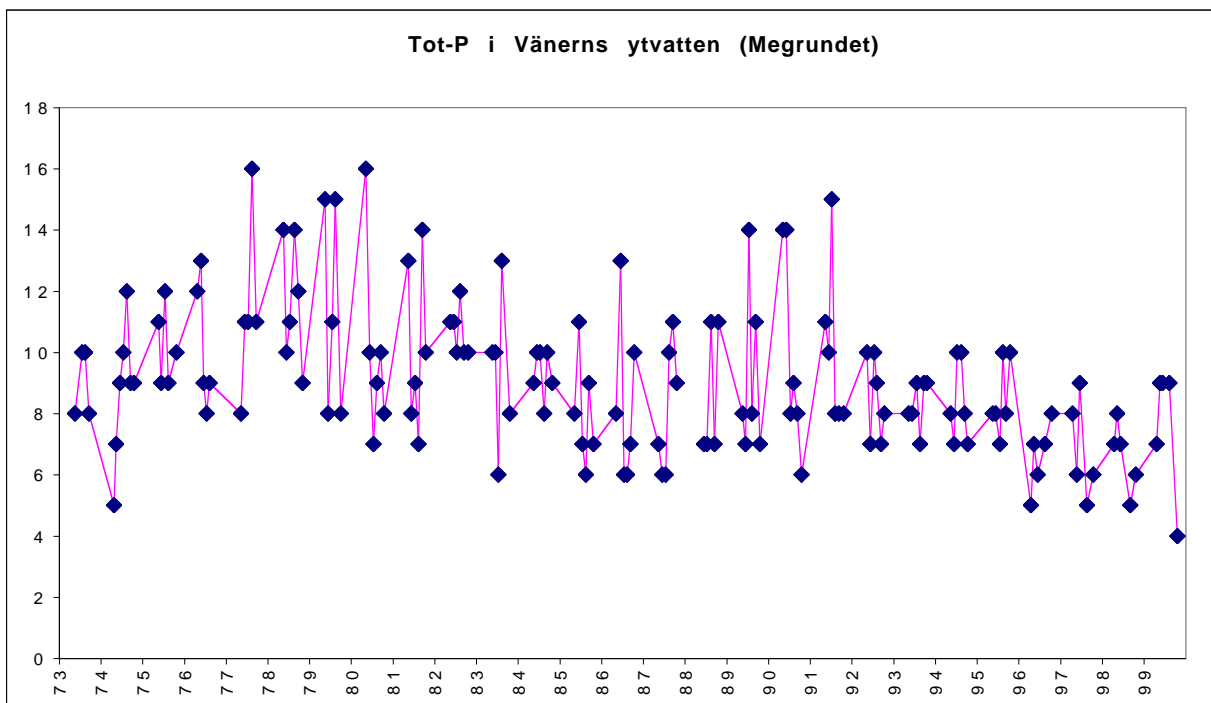


Figur 2. Haltförändringarna av totalfosfor i Vätterns bottenvatten följer i stort samma mönster som i ytvattnet, men variationskillnaden före och efter 1988 är inte alls lika påtaglig.



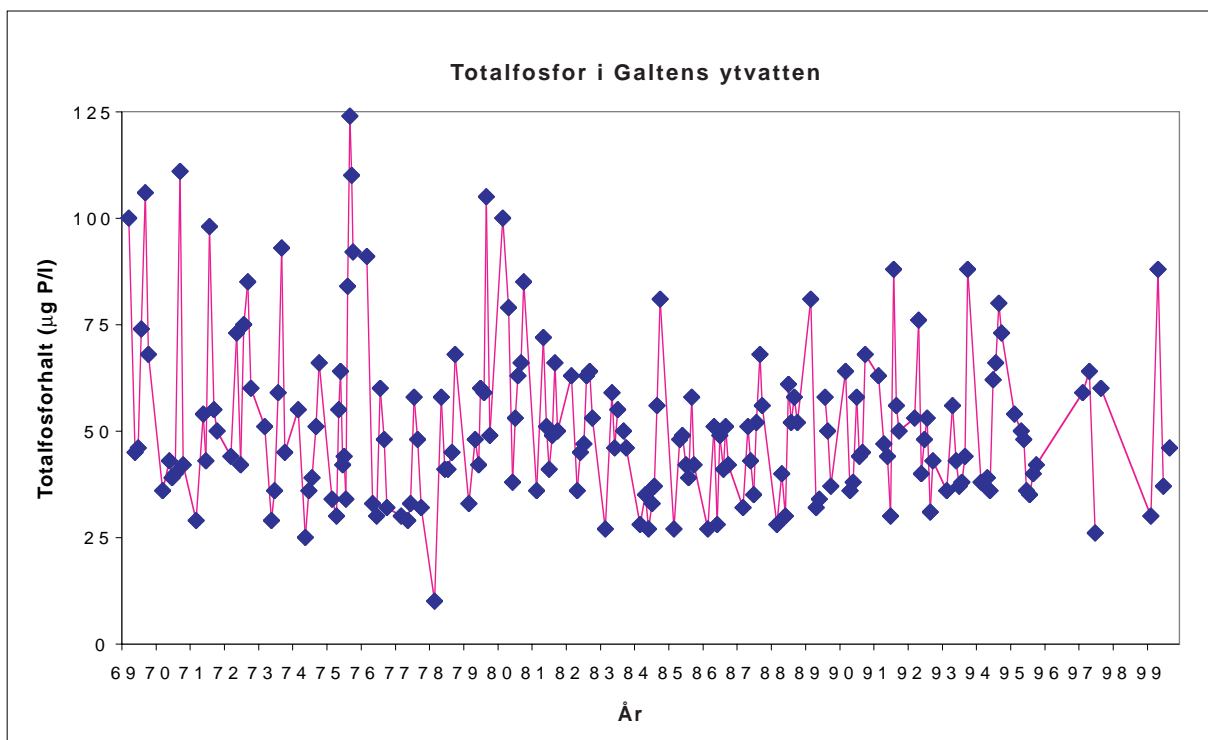
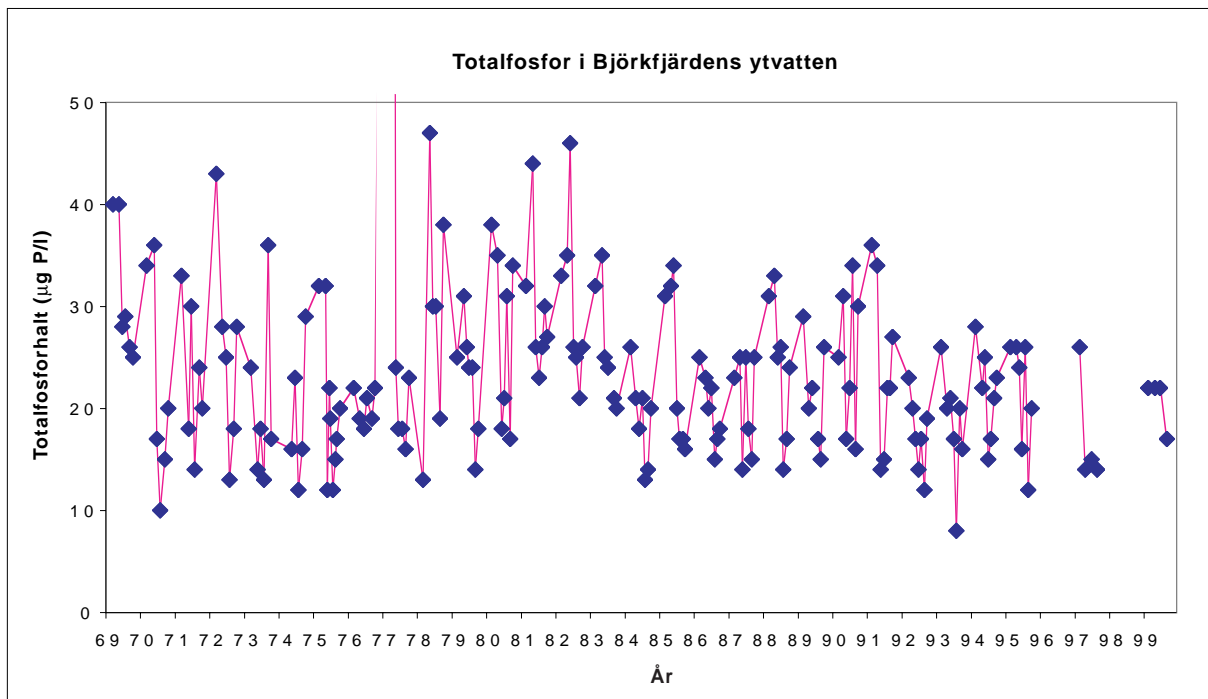
Figur 3. Tidsvariationen av totalfosfor i Motala ström vid Motala (Vätterns utlopp) följer samma tendenser som i ytvattnet, även om effekterna av förändringar i vattenflödet ger kraftigare variationer.

Vänern



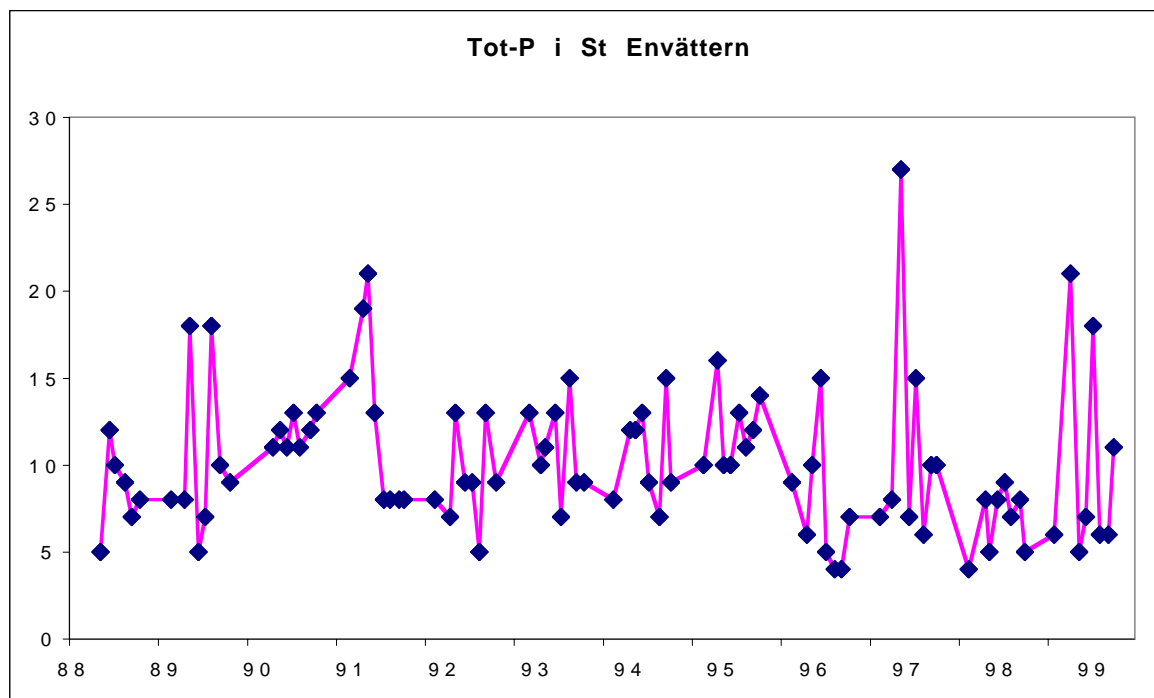
Figur 4. Haltvariationen har i Vänerns ytvatten, liksom i Vätterns ytvatten, varit stor under 1970- och 1980-talen. Variationsminskningen förefaller dock ha inträffat något senare, i början av 1990-talet, i Vänern. Liksom i Vättern har halterna minskat under 1990-talets senare hälft.

Mälaren

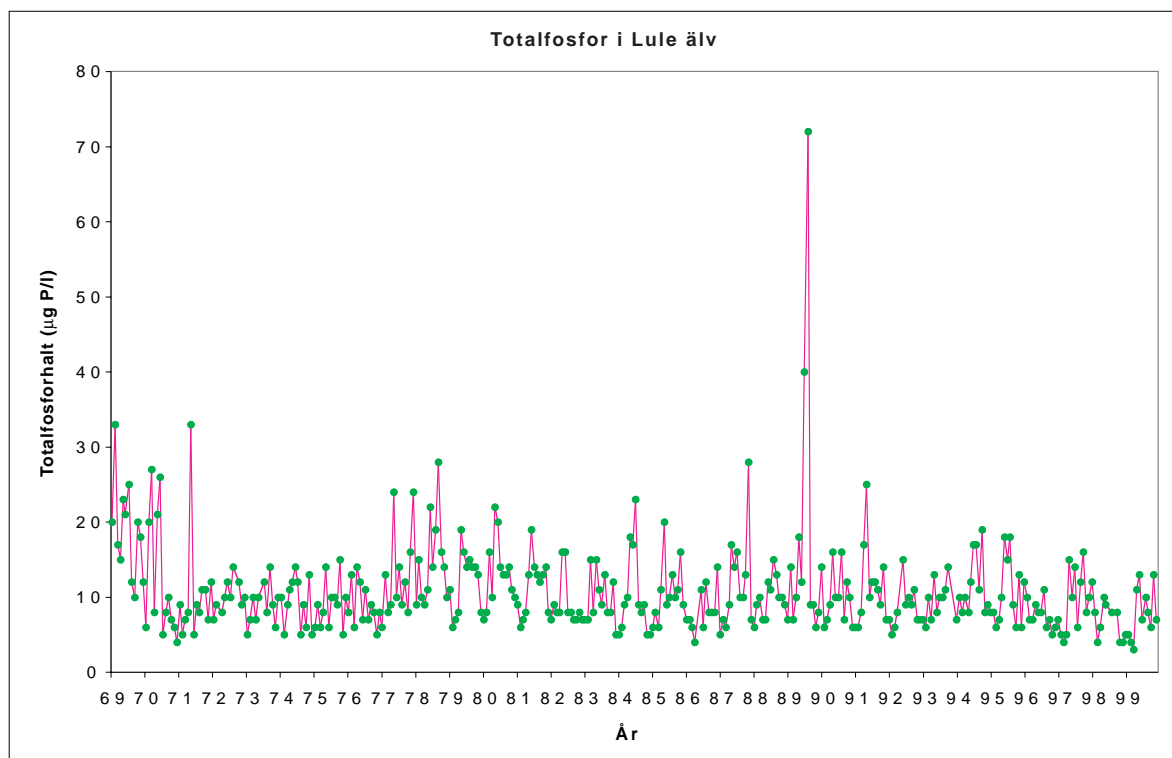


Figur 5-6. Mönstret med minskade halter och variation är inte skönjbart vid de högre totalfosfor halter som förekommer i de olika delarna av Mälaren.

Totalfosforhalter i små sjöar med låga halter

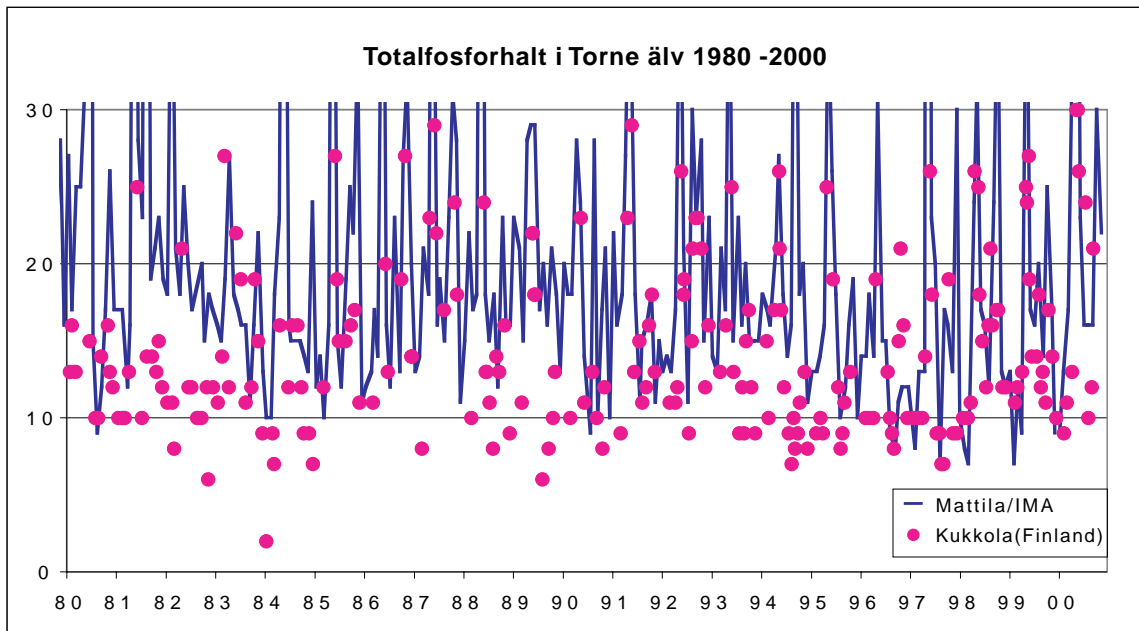


Figur 7. I flertalet av de undersökta mindre sjöarna uppvisar tot-P halterna ett mönster som liknar det i Vänern och Vättern, men eftersom de mindre sjöarna påverkas i högre utsträckning av bl.a. höga vattenflöden är mönstret mindre uppenbart. Stora variationer i tillrinningen kan orsaka kraftiga variationer i tot-P halter, vilket exempelvis ses vid en jämförelse av tot-P i St. Envättern de regniga åren 1997 och 1999, med det torra året 1998.

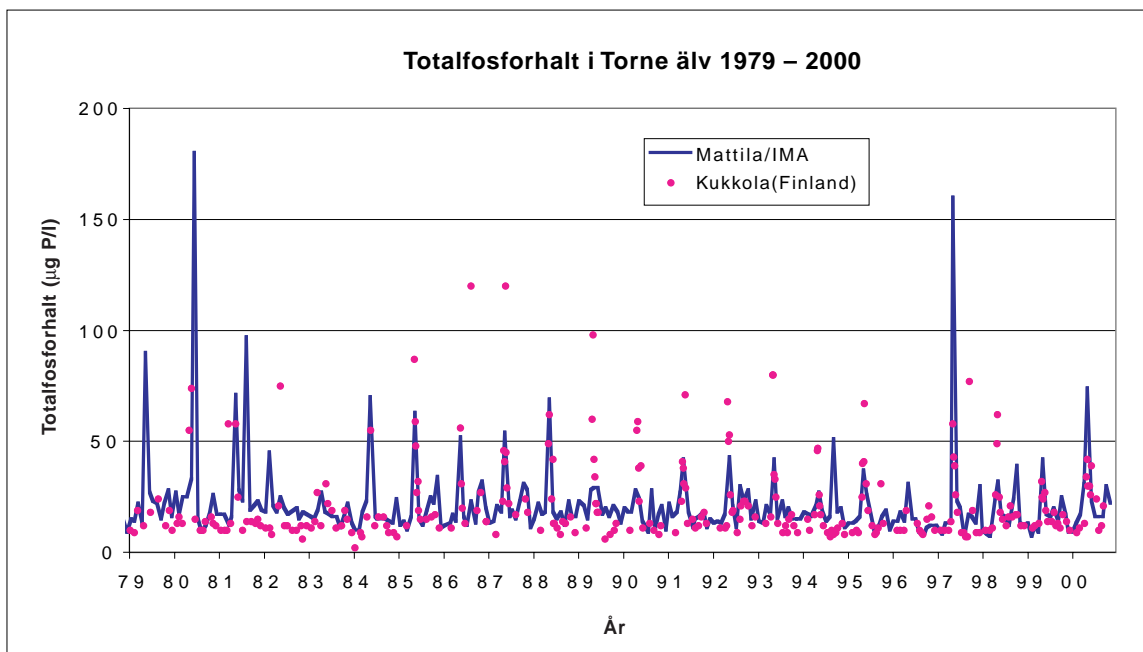


Figur 8. Totalfosforhalten i många vattendrag, speciellt i ”norrlandsälvarna” som Lule älv, påverkas till stor del av variationer i vattenflödet, vilket innebär att små analysfel är svåra att upptäcka och endast har marginell inverkan.

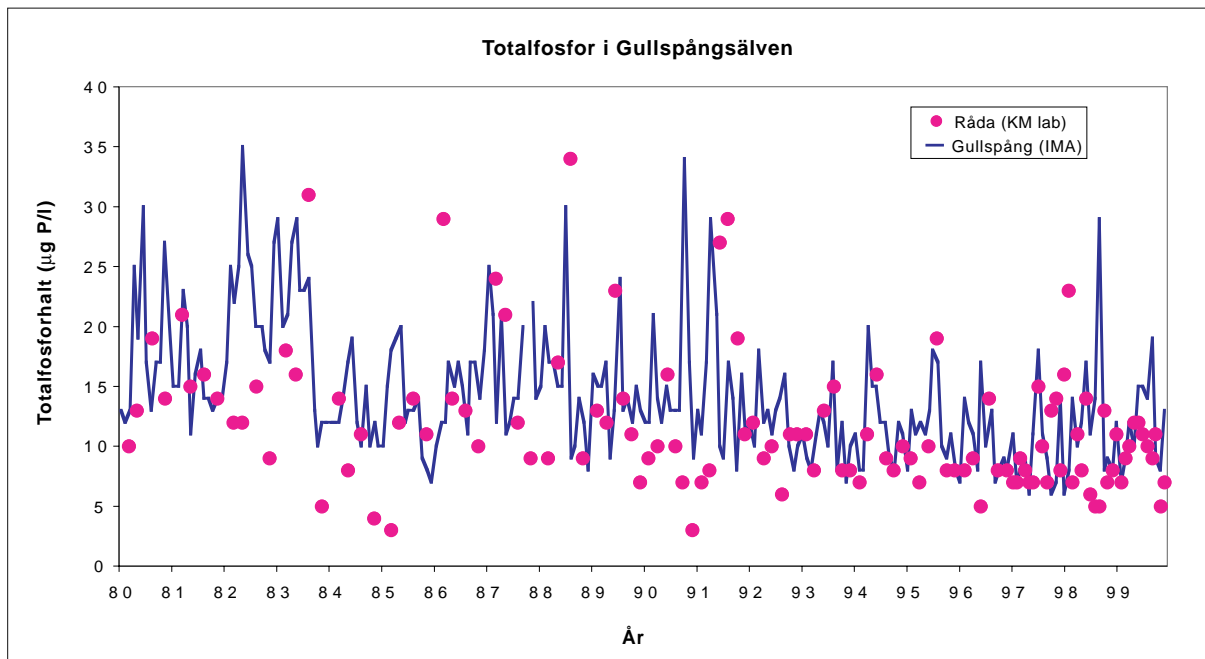
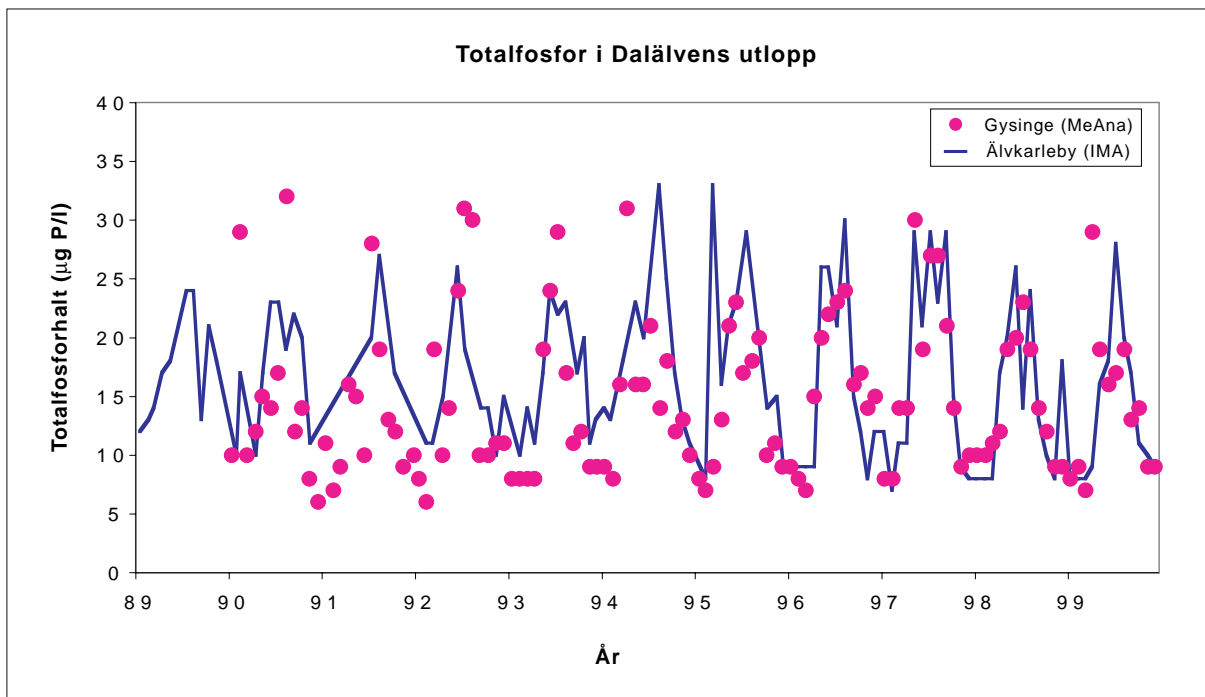
Jämförelser med analysresultat från andra laboratorier



Figur 1. Mönstret med avtagande minimihalter av Tot-P under 1990-talets första hälft kan även skönjas i IMA:s analyser av vatten från Mattila-stationen i Torne älv, medan mönstret ej finns vid den närliggande stationen Kukkola vars prover har tagits och analyserats av ett finskt laboratorium. Noterbart är att de lägsta Tot-P halterna för det finska materialet är förhållandevis konstant lägre än IMA:s värden fram till mitten av 1990-talet, därefter är samstämmigheten mellan de båda laboratorierna god, speciellt efter 1996/1997.

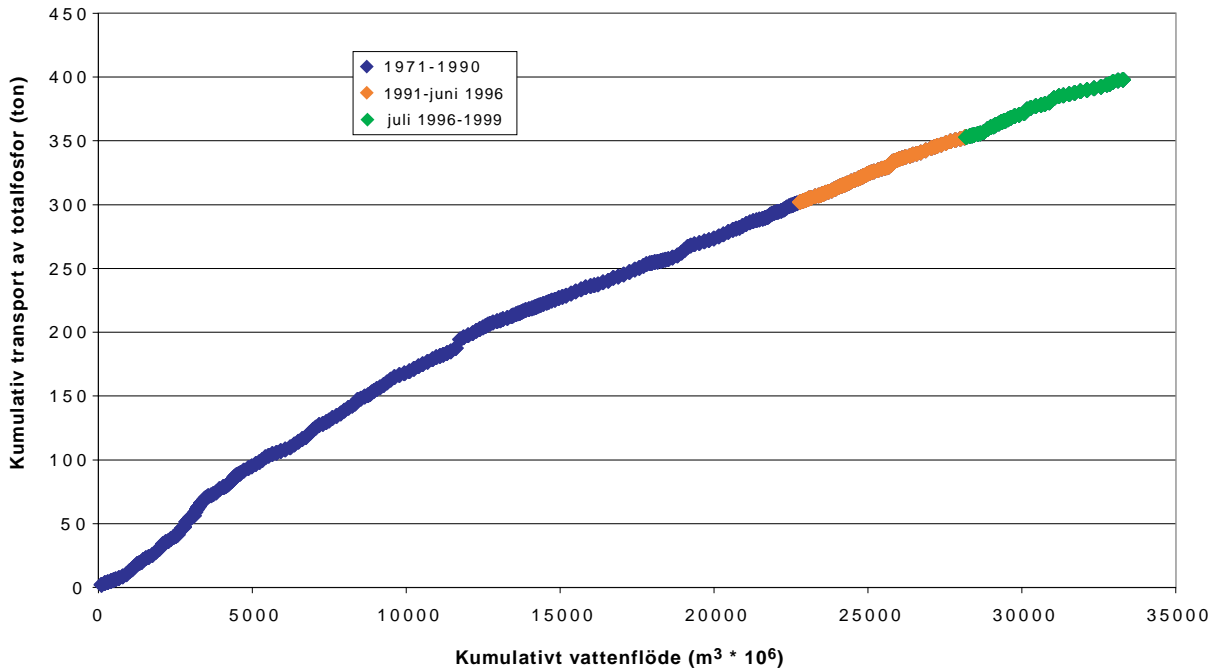


Figur 2. Stora skillnader föreligger även mellan laboratorierna m.a.p. maxhalterna, men i detta fall beror sannolikt avvikelserna på maxhalternas starka koppling till vattenflödet. Proverna har vanligen tagits vid olika tidpunkter och därigenom vid olika vattenflöden, vilket pekar på svårigheterna att kunna ta representativa vattenprov. Däremot "baslinjens" lägsta halter påverkas inte av vattenflödesvariationer och de lägsta halterna borde därför ligga i samma nivå.

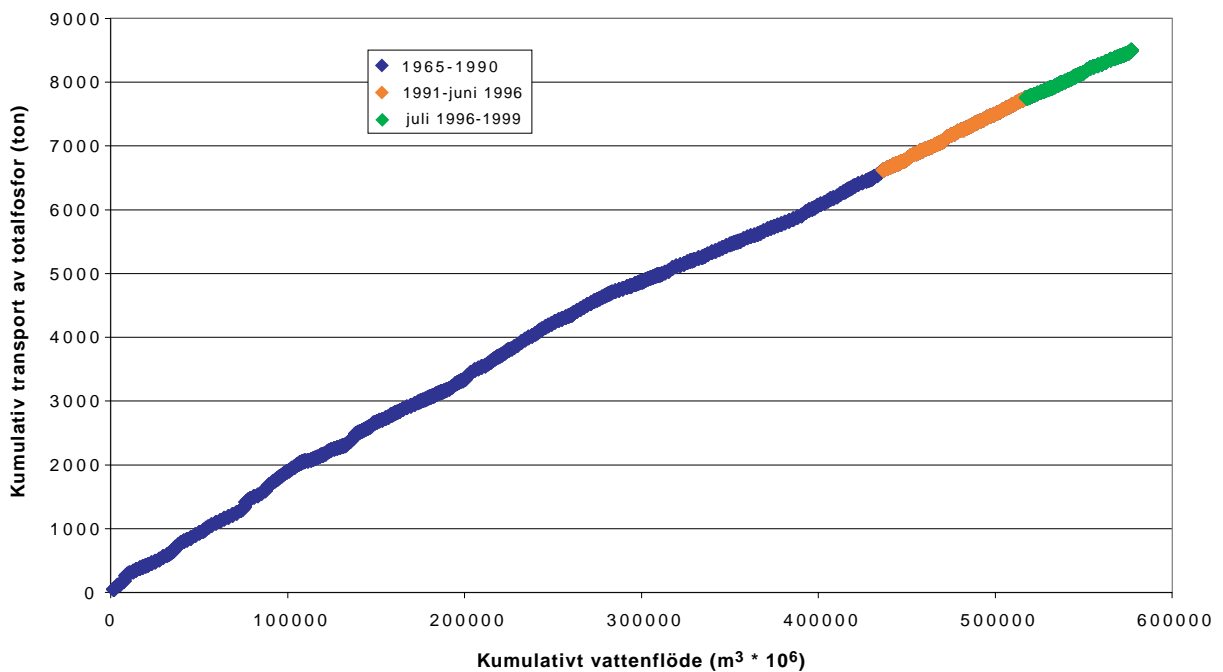


Figur 3-4. Även för Dalälvens och Gullspångsälven har IMA:s lägsta rapporterade totalfosforhalter fram till 1990-talets mitt varit högre än andra labs analysresultat.

Kumulativa transporter av totalfosfor mot kumulativa vattenflöden



Figur 1. Den kumulativa transport av totalfosfor mot kumulativa vattenflödet i Motala ström (Motala) 1971-1999 uppvisar ingen tydlig påverkan av analysproblemen under perioden 1991-juni 1996.



Figur 2. Den kumulativa transport av totalfosfor mot kumulativa vattenflödet i Göta älv (Trollhätten) 1965-1999 uppvisar ingen tydlig påverkan av analysproblemen under perioden 1991-juni 1996.

Antal provstationer i IMA:s databas inom olika totalfosforintervall

Tabell 1. Procentuell andel analysresultat i IMA:s databas inom olika olika totalfosforintervall 1991-1995 av totalt 23 396 mätvärden.

Procentuell andel	Totalfosforhalt ($\mu\text{g P/l}$)
25	≤ 10
50	≤ 16
75	≤ 33

Tabell 2. Antalet provstationer i sjöar och vattendrag inom olika totalfosforintervall 1991-1995.

Totalfosforhalt ($\mu\text{g P/l}$) medianvärde 1991-1995	Antal provstationer	
	Sjöar	Vattendrag
≤ 10	101	44
10-20	133	84
>20	71	88
	305	216

Tabell 3. Antalet provstationer i sjöar och vattendrag av 1995 års riksinventering inom olika totalfosforintervall.

Totalfosforhalt ($\mu\text{g P/l}$)	Sjöar		Vattendrag	
	Antal	%	Antal	%
≤ 10	1891	46	221	31
10-20	1551	38	240	34
>20	669	16	246	35
	4111		707	