



Totalkväveanalyser vid Institutionen för vatten och miljö

En genomgång av olika analysmetoder och deras betydelse för tidsserierna

Karin Wallman, Stefan Löfgren, Lars Sonesten,
Christian Demandt och Anna-Lena From

Institutionen för vatten och miljö, SLU
Box 7050
750 07 Uppsala
Tel. 018 - 67 31 10
<http://www.ma.slu.se>

Tryck: Institutionen för vatten och miljö, SLU
Uppsala, 2009-11-09

Innehåll

SAMMANFATTNING	4
SUMMARY	8
INLEDNING	11
Analysmetoderna	11
Tot-N_sum (Kjeldahlkväve + NO _{2,3} -N)	11
Tot-N_ps	12
Tot-N_TNb	13
Kvalitetssäkringsrutiner	13
RESULTAT OCH DISKUSSION	14
Skillnader i provhantering och analysförfarande mellan metoderna	14
Internkontroller	14
Jämförelse mellan Tot-N_sum och Tot-N_TNb	16
Parallellanalyser	16
Tidsserier	21
Jämförelse - transporterad mängd kväve i flodmynningarna och kvävebelastningen på havet	23
Jämförelse mellan Tot-N_sum och Tot-N_ps	25
Tidsserier	28
Jämförelse mellan Tot-N_TNb och Tot-N_ps	31
Tidsserier	32
Parallellanalyser med externa laboratorier	35
SLUTSATSER	38
REFERENSER	40
BILAGA 1 - JÄMFÖRELSE TOT-N_TNB OCH TOT-N_SUM 2007-2008	
BILAGA 2 – PROV DÄR SKILLNADEN MELLAN TOT-N_SUM OCH TOT-N_TNB ÄR MINDRE ÄN -200 µG/L	
BILAGA 3 - KVÄVEBELASTNINGEN PÅ HAVET 2007 OCH 2008	
BILAGA 4 – TRANSPORTERAD MÄNGD KVÄVE I FLODMYNNINGARNA 2007 OCH 2008	
BILAGA 5 - JÄMFÖRELSE TOT-N_PS OCH TOT-N_SUM 1987-2007	
BILAGA 6 - JÄMFÖRELSE TOT-N_TNB OCH TOT-N_PS 2007	

Sammanfattning

Vattenkemiska laboratoriet vid Institutionen för vatten och miljö vid SLU har sedan 1987 bestämt halten totalkväve parallellt på två olika sätt för ett stort antal prover. Ett av sätten, som benämns Tot-N_{sum}, är att totalkvävehalten beräknas genom att summera Kjeldahlkvävet och summan av nitrit- och nitratkväve. Det andra sättet var att analysera totalhalten av kväve spektrofotometriskt efter persulfatuppslutning (Tot-N_{ps}). Den senare metoden ersattes 2007 med en bestämning av totalhalten kväve med en kemiluminiscensdetektor efter katalytisk oxidation till kväveoxider (Tot-N_{TNb}). Syftet med föreliggande arbete är att jämföra resultaten mellan de olika bestämningssätten och utreda eventuella skillnader.

Jämförelse mellan Tot-N_{sum} och Tot-N_{TNb}

För åren 2007-2008 gav Tot-N_{sum} högre halter än Tot-N_{TNb}. I genomsnitt var skillnaden ca 20 %, men skillnaden varierade med den kvävehalt som analyserades (tabell A). Skillnaden i analysresultat mellan de två metoderna påverkar de beräkningar av kvävetransporten som görs för bland annat de s.k. flodmynningsstationerna. Detta påverkar i sin tur de beräkningar av belastningen på havet som görs med dessa data som bas. I genomsnitt blir den totala kvävebelastningen på havet 2007-2008 baserad på Tot-N_{TNb} ca 15 % lägre än om beräkningarna baseras på det traditionellt använda Tot-N_{sum}.

Skillnaden i resultaten mellan Tot-N_{sum} och Tot-N_{TNb} kan till stor del förklaras med att Kjeldahlkväveanalysen inkluderar fler och större partiklar i analysen, vilket med Tot-N_{TNb} endast sker i begränsad omfattning då den endast inkluderar mindre partiklar som inte sedimenterat och som kan sugas in genom injektionsnålen. Skillnaden i utfall mellan metoderna ökar således med mängden av partiklar i provet och storleken på dessa. En del av skillnaden kan även förklaras med att Kjeldahlkvävet till viss del överskattas i och med att partiklar i viss mån koncentreras i flaskan då uttag till fosfat-, ammonium- och Tot-N_{TNb}-analys görs utan att provet skakas. Även den större osäkerheten i Tot-N_{sum} vid låga halter kan påverka utfallet.

I flertalet tidsserier syns en tydlig nivåskillnad mellan Tot-N_{TNb} och Tot-N_{sum} (figur A). Förutom nivåskillnaden så är spridningen under året mindre med Tot-N_{TNb} än med Tot-N_{sum}. Dessutom framträder säsongsvariationerna tydligare, vilka inte har varit lika uppenbara med Tot-N_{sum} på grund av den större variationen. Detta är särskilt tydligt vid låga halter, främst totalkvävehalter lägre än 500 µg N/l. En anledning till den mindre spridningen och tydligare säsongsvariationer är att mätosäkerheten är lägre för Tot-N_{TNb}.

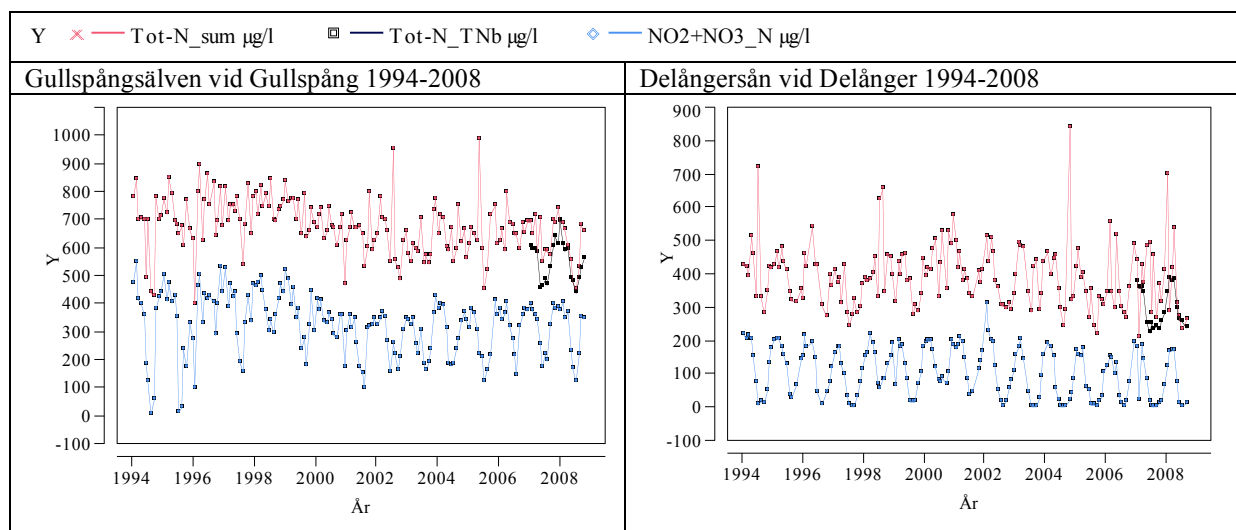
Tabell A. Den procentuella skillnaden mellan Tot-N_{TNb} och Tot-N_{sum} respektive Tot-N_{ps} vid olika totalkvävenivåer. TNb har satts som 100% för att underlätta jämförelserna. Spridningen anges som ± CV.

Table A: The difference between Tot-N_{TNb} and Tot-N_{sum} respectively Tot-N_{ps} at different levels of total nitrogen. TNb has been used as the reference concentration (100%). The variation is given as ± CV.

Haltintervall	Tot-N _{TNb}	Tot-N _{sum}	Tot-N _{ps}
<500 µg N/l	100%	126% ± 31%	147% ± 66%
500-1000 µg N/l	100%		99% ± 17%
1000-2000 µg N/l	100%		89% ± 15%
500-3000 µg N/l	100%	122% ± 17%	
>2000 µg N/l	100%		90% ± 15%
>3000 µg N/l*	100%	114% ± 12%	

* prov där Tot-N_{sum} - Tot-N_{TNb} < -200 µg N/l har strukits

* samples where Tot-N_{sum} - Tot-N_{TNb} < -200 µg N/l are not included



Figur A. Exempel på tidsserier med totalkväve som Tot-N_sum och Tot-N_TNb.
 Figure A. Time series on total nitrogen determined as Tot-N_sum and Tot-N_TNb.

Jämförelse mellan Tot-N_ps och Tot-N_sum

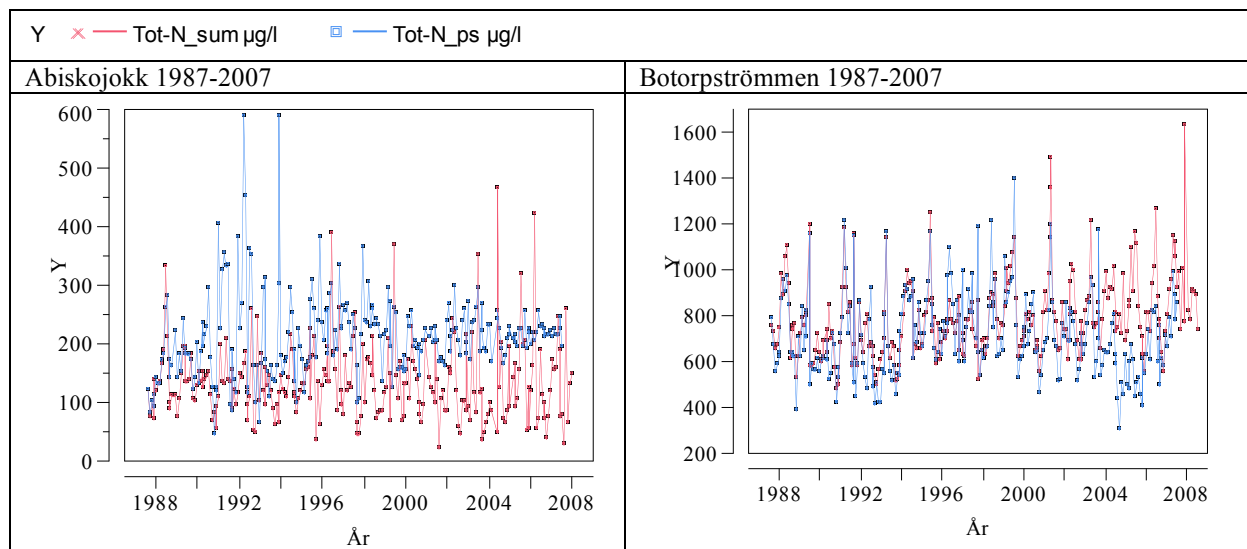
För åren 1987-2008 gav Tot-N_sum högre halter än Tot-N_ps. I genomsnitt var skillnaden ca 10 %, men även i detta fall beror skillnaden på vilken kvävehalt som analyseras. Skillnaden kan åtminstone till viss del förklaras med att det i Tot-N_sum-metoden ingående Kjeldahlkvävet är en mer effektiv metod för att bryta ner organiskt material och därigenom ger en högre kvävehalt.

Skillnaden mellan analysresultaten från de två metoderna har inte varit konstant över åren. I mitten av 1990-talet var det ingen markant skillnad mellan de båda bestämningssätten, vilket kan förklaras med att Tot-N_ps sannolikt gav systematiskt för höga värden under den perioden. Internkontrollerna var mellan 10 och 20 µg N/l högre än det förväntade värdet under åren 1993-1996. Skillnader i tidsserierna mellan de båda kvävemethoderna har bland annat diskuterats och påpekats i en nyligen publicerad doktorsavhandling (Wallin 2008).

Under stora delar av 2004 och 2005 var skillnaden mellan metoderna de största som noterats under hela perioden som metoderna användes parallellt. Detta beror på att det nyinköpta kaliumpersulfat som användes under denna period hade sämre kvalitet än normalt, vilket i flera fall gav för låga Tot-N_ps halter. Detta syntes tyvärr inte på resultaten från internkontrollerna (EDTA), varmed det tog ett tag innan problemet upptäcktes. Orsaken till att inte alla prov påverkades i samma utsträckning bedöms vara att persulfatets oxidativa effekt sannolikt räckte till för att bryta ner inte alltför stora mängder organiskt material och då i första hand lättnedbrytbart organiskt material, medan det organiska materialet i vissa naturvatten som till exempel i proverna från Väneren och Botorpströmmen inte bröts ner fullständigt (figur B). Eftersom uppslutningsgraden var olika för olika typer av vatten, så är det dessvärre omöjligt att kunna korrigera för detta fel.

I de flesta tidsserierna syns ingen tydlig nivåskillnad i totalkvävehalter mellan Tot-N_sum och Tot-N_ps metoderna. Vid riktigt låga halter, mindre än 300 µg N/l ser vi dock en avvikelse i tidsserierna på Tot-N_ps i och med att kvantifieringsgränsen försämrades i slutet av 1990-talet (t ex Abiskojojk i figur B). I början av analysperioden kunde Tot-N_ps vid halter lägre än 100 µg N/l bestämmas, men i slutet av analysperioden kunde metoden som lägst fastställa

halter strax under 200 $\mu\text{g N/l}$. Detta beror sannolikt på att det aktuella analysinstrumentet hade åldrats och att dess känslighet därigenom försämrats.



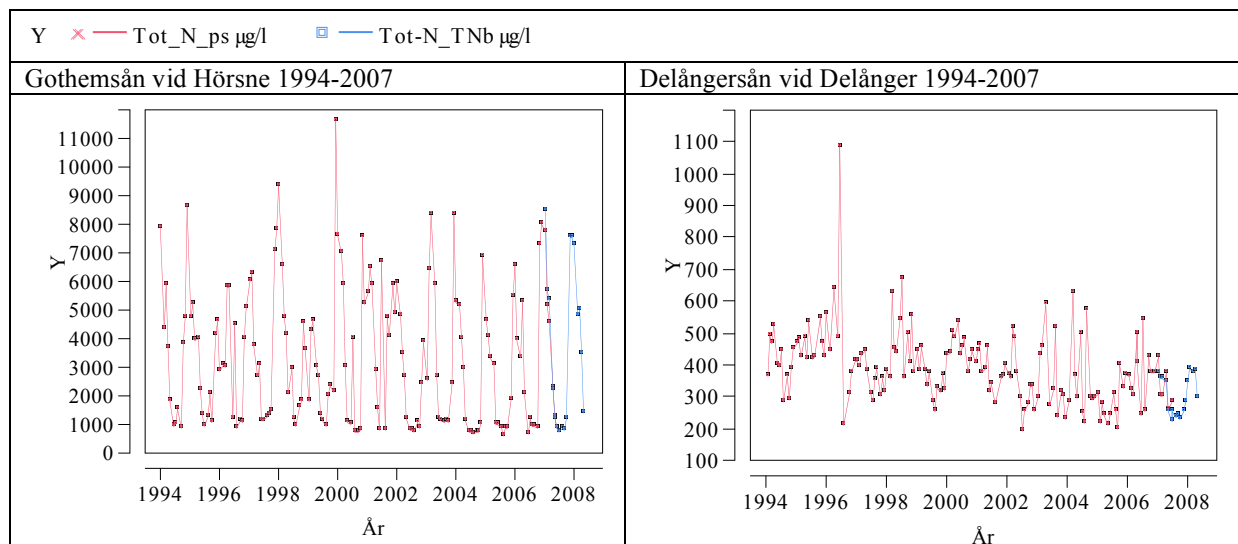
Figur B. Exempel på tidsserier med totalkväve som Tot-N_ps och Tot-N_sum.

Figure B. Time series of total nitrogen determined as Tot-N_ps and Tot-N_sum.

Jämförelse mellan Tot-N_TNb och Tot-N_ps

Den undersökning som gjordes vid metodbytet mellan Tot-N_ps och Tot-N_TNb visar att resultaten haltmässigt stämmer bra överens i koncentrationsintervallet 500-1000 $\mu\text{g N/l}$ (tabell A). Vid lägre halter var Tot-N_ps ofta högre än Tot-N_TNb på grund av att det var svårt att mäta Tot-N_ps vid halter under 200 $\mu\text{g N/l}$, medan med Tot-N_TNb bestäms halter ända ned till 50 $\mu\text{g N/l}$. Vid höga koncentrationer (Tot-N_TNb > 1000 $\mu\text{g N/l}$) gav Tot-N_TNb ca 10 % högre halter än Tot-N_ps. Detta beror sannolikt på att Tot-N_ps underskattade totalkvävehalterna eftersom skillnaden mellan metoderna ökar med ökad mängd organiskt material i provet. Tot-N_TNb ger dessutom mer tillförlitliga resultat vid höga koncentrationer, då metoden kontrolleras mot internkontroller och certifierat referensmaterial med höga koncentrationer, 4000 respektive 2250 $\mu\text{g N/l}$. För Tot-N_ps var kontrollen i det övre spannet av kalibreringskurvan inte lika god eftersom högsta internkontrollen endast låg på 800 $\mu\text{g N/l}$.

I de flesta tidsserierna syns ingen tydlig nivåskillnad mellan Tot-N_ps och Tot-N_TNb, men däremot minskar variationen med Tot-N_TNb (figur C). På stationer med mycket låga halter av totalkväve syns en tydlig skillnad i nivå i och med att det var svårt att mäta halter under 200 $\mu\text{g N/l}$ med Tot-N_ps i slutet av analysperioden.



Figur C. Exempel på tidsserier Tot-N_{ps} och Tot-N_{TNb}.

Figure C. Time series of total nitrogen determined as Tot-N_{ps} och Tot-N_{TNb}.

Slutsatser och åtgärder

Tot-N_{TNb} är en betydligt bättre metod att bestämma totalkväve jämfört med Tot-N_{ps} på grund av dess högre känslighet och precision. Kvantifieringsgränsen och variationen är lägre för Tot-N_{TNb} jämfört med Tot-N_{ps}. I slutet av 1990-talet försämrades kvantifieringsgränsen på Tot-N_{ps} och det var svårt att analysera halter under 200 µg N/l. Kvantifieringsgränsen för Tot-N_{ps} kommer att ses över och värden under gränsvärdet kommer att flaggas i den nya databas som är under uppbyggnad.

Tot-N_{TNb} ger dessutom mer tillförlitliga värden än Tot-N_{ps} vid höga halter (>1000 µg N/l). Tot-N_{ps} underskattade halterna med ca 10 % då koncentrationerna översteg 1000 µg N/l. Under delar av 2004 och 2005 fungerade uppslutningen av Tot-N_{ps} dåligt i koncentrationsintervallet 500-2000 µg N/l på vissa stationer. En statistisk modell kommer att användas för att se vilka stationer som kan ha påverkats och dessa värden kommer sedan att flaggas i databasen.

Tot-N_{TNb} är en bättre metod att bestämma totalkväve jämfört med Tot-N_{sum} med avseende på dess högre känslighet och precision. Tot-N_{sum} ger dock ca 20 % högre halter än Tot-N_{TNb} på grund av att fler och större partiklar kommer med i analysen. I och med att Tot-N_{sum} har en högre mätosäkerhet än Tot-N_{TNb}, samt att Kjeldahlkvävetmetoden är hälsovådlig och tidskrävande, samt är svår att automatisera har det diskuterats att avsluta analysen av Kjeldahlkväve. Om vi avbryter analysen av Kjeldahlkväve måste tidsserierna korrigeras bakåt i tiden. Snart har metoderna körts parallellt i tre år för ett stort antal prover och då kan korrektionsfaktorer vid olika koncentrationsintervall tas fram.

De nuvarande transportberäkningarna kan också behöva korrigeras om vi beslutar att sluta med Kjeldahlanalysen. Korrektionsfaktorer bör då tas fram för respektive station. Kvävebelastningen på havet behöver därefter korrigeras eftersom transportberäkningarna i flodmynningarna ligger till bas för dessa beräkningar.

Summary

The geochemical laboratory at the Department of Aquatic Sciences and Assessment has since 1987 determined the amount of total nitrogen in freshwater in several ways. Total nitrogen has either been calculated by adding the amount of measured Kjeldahl nitrogen and the sum of nitrite and nitrate nitrogen (Tot-N_{sum}) or it has been measured with two different methods. The method used from 1987 to 2006 was a spectrophotometrical determination after potassium persulphate digestion (Tot-N_{ps}). In 2007 this method was replaced by a chemiluminescence determination after catalytical oxidation to nitrogen oxides (Tot-N_{TNb}). The purpose of this report is to compare the results between the three different ways of determining total nitrogen and to investigate possible differences.

Comparison between Tot-N_{sum} and Tot-N_{TNb}

Tot-N_{sum} gives about 20 % higher results than Tot-N_{TNb} (table A). Hence, the calculations of the nitrogen load on the sea and the transport of nitrogen in the rivers is higher if the calculations are based on Tot-N_{sum} than on Tot-N_{TNb}.

The difference in the results can be explained with the fact that the Kjeldahl nitrogen analysis includes more and larger particles in the sample than the Tot-N_{TNb} method. The difference in the results therefore increases with the amount and size of particles in the sample. Another explanation can be that Kjeldahl nitrogen is somewhat overestimated because particles in the sample may be concentrated in the bottle when samples are taken for phosphate-, ammonium- and Tot-N_{TNb}-analyzes without shaking the bottle. At low total nitrogen concentrations the difference can also somewhat be explained with the fact that Tot-N_{TNb} is a more sensitive method with a lower limit of detection.

In most of the time series there is a marked difference in the level between Tot-N_{TNb} and Tot-N_{sum} (figure A). The variance during a year is however less with Tot-N_{TNb} than with Tot-N_{sum} and a seasonal variation appears that has not been so obvious with Tot-N_{sum}. This is especially notable at lower concentrations (<500 µg N/l). As the Tot-N_{sum} determination consists of the sum of two different analytical methods the total uncertainty is affected by the uncertainty in both these two methods.

Comparison between Tot-N_{ps} and Tot-N_{sum}

During the years 1987-2007 the Tot-N_{sum} method gave about 10 % higher results than Tot-N_{ps}. This is mainly due to the fact that Kjeldahl nitrogen is a more effective digestion method than Tot-N_{ps}, and consequently as more organic matter is digested more nitrogen will be found.

However, the discrepancy between the two methods is not consistent over the years. There was no difference in the results between the two methods in the mid 1990's probably due to an overestimation of Tot-N_{ps} during this period. An investigation of the internal controls that were analyzed during this period reveal that they were about 10 to 20 µg N/l higher than expected. The difference between the two methods was largest during 2004 and 2005, when the Tot-N_{ps} was markedly lower than the Tot-N_{sum} compared to any other time period (figure B). During this period a new batch of potassium persulphate of poor quality was used, which resulted in that some samples were not completely oxidized. This is especially true for samples with a lot of organic matter or organic matter that were more resistant to the oxidizing agent. Unfortunately, the internal controls consist of an organic nitrogen compound

that is more easily digested than some natural occurring substances. Hence this problem was not discovered directly. Due to the fact that this is not a systematic error there is little possibilities to compensate for this problem.

In most time series there is no clear difference in the level between Tot-N_{sum} and Tot-N_{ps}. But at stations with very low concentrations (<300 µg N/l) there was a change in the level of Tot-N_{ps} in the late 1990's (figure B). In the early 1990's it was possible to determine concentrations below 100 µg N/l with the Tot-N_{ps} method, but a decade later it was only possible to determine concentrations just below 200 µg N/l. This was probably caused by the fact that the instrument had lost sensitivity due to ageing.

Comparison between Tot-N_{TNb} and Tot-N_{ps}

The total nitrogen determined by Tot-N_{TNb} and Tot-N_{ps} corresponded well in the concentration interval 500-1000 µg N/l (table A). However, Tot-N_{ps} were often higher than Tot-N_{TNb} at lower concentrations due to problems to quantify concentrations below 200 µg N/l with the Tot-N_{ps} method. With the Tot-N_{TNb} method concentrations as low as 50 µg N/l can be quantified. At higher concentrations (Tot-N_{TNb}>1000 µg N/l) the Tot-N_{TNb} was about 10 % higher than Tot-N_{ps} (table A). It is most likely that Tot-N_{ps} underestimated the amount of total nitrogen in these samples as the difference between the two methods increased with the amount of organic material in the sample.

There is no obvious difference in the levels of Tot-N_{ps} and Tot-N_{TNb} in most of the time series, but the variance is lower with the Tot-N_{TNb} method (figure C). In time series with very low total nitrogen concentrations there is a notable shift in the Tot-N_{ps} levels due to the problems to quantify concentrations below 200 µg N/l.

Conclusions and recommendations

Tot-N_{TNb} is a better method than Tot-N_{ps} to determine total nitrogen due to its higher sensitivity and accuracy. The limits of detection and quantification are lower with Tot-N_{TNb} than with Tot-N_{ps}, as well is the variation of the analytical response. The quantification limit of Tot-N_{ps} was impaired in the late 1990's and it was difficult to quantify concentrations below 200 µg N/l.

Tot-N_{TNb} also gives more reliable results than Tot-N_{ps} at higher concentrations (>1000 µg N/l). Tot-N_{ps} was found to underestimate the amount of total nitrogen with about 10 % when the concentration exceeded 1000 µg N/l. The persulphate digestion did not work properly for some samples during parts of 2004 and 2005. A statistical model will be used to determine which time series that have been affected by this, and these data will be marked in the database.

Tot-N_{TNb} is also a better method than the Tot-N_{sum} to determine the amount of total nitrogen due to its higher sensitivity and accuracy. However, Tot-N_{sum} gives about 20 % higher concentrations than Tot-N_{TNb}. There is a discussion on whether the Tot-N_{sum} method should be ceased or not. The method includes the harmful and time-consuming Kjeldahl nitrogen analysis that is also hard to automate. The time series of nitrogen transport to the sea that are based on Tot-N_{sum} needs to be corrected if we stop analyzing Kjeldahl nitrogen. In this case site-specific correction factors are needed to secure the load estimates of the total nitrogen load to the sea.

Inledning

Vattenkemiska laboratoriet vid Institutionen för vatten och miljö vid SLU har sedan 1987 bestämt halten totalkväve parallellt på två olika sätt för ett stort antal prover. Dels har totalkvävehalten beräknats genom att summera Kjeldahlkvävet och summan nitrit- och nitratkväve (Tot-N_{sum}) och dels har totalkvävehalten analyserats med två olika metoder. Fram till och med 2006 analyserades totalkväve spektrofotometriskt efter persulfatuppslutning (Tot-N_{ps}), medan från och med 2007 bestäms totalhalten kväve efter katalytisk oxidation till kväveoxider med en kemiluminiscensdetektor (Tot-N_{TNb}). Vid byte av metod testades den nya metoden genom att under första halvan av 2007 analysera ett stort antal ytvattenprover parallellt med båda metoderna.

Syftet med detta arbete är att jämföra resultaten mellan de olika metoderna och utreda eventuella skillnader.

Följande jämförelser görs:

- Resultat från samtliga parallellanalyser som gjorts under 1987-2008 jämförs genom linjär regression, samt genom att utföra parvis t-test inom ett 95 % konfidensintervall (tvåsidigt test).
- Metoderna jämförs genom att studera tidsserierna på olika stationer, samt genom att stationsvis utföra parvis t-test inom ett 95 % konfidensintervall (tvåsidigt test).
- Tot-N_{sum} används vid internationell rapportering av kvävebelastningen på havet, samt vid beräkningar av kvävetransporter i de s.k. flodmynningarna. En jämförelse görs mot kvävebelastningen på havet och transporten i flodmynningarna beräknade utifrån Tot-N_{TNb}.
- År 2006 anordnades en provjämförelse av totalkväve med två andra laboratorier där 125 stycken vattenprov analyserades parallellt. Resultaten jämförs genom linjär regression.

Anledningen till eventuella skillnader i resultaten mellan metoderna utreds genom att:

- Undersöka skillnader i provhanteringen.
- Undersöka skillnader i analysförfarandet.
- Undersöka förändringar i metoderna.
- Undersöka resultaten från internkontroller.

Analysmetoderna

Tot-N_{sum} (Kjeldahlkväve + NO_{2,3}-N)

Kjeldahlkvävet är summan av det organiskt bundna kvävet och ammoniumkvävet i ett vattenprov. För att överföra det organiskt bundna kvävet till ammoniumkväve används Kjeldaliluppslutning vid 387°C. Vid uppslutningen bildas ammoniak som avdestilleras i en mikro-destillationsapparat och ammoniumhalten bestäms sedan kolorimetriskt enligt indofenolmetoden (SIS 02 81 34).

Kjeldahlkväveanalyser har utförts på institutionen och dess föregångare sedan 1966 och ett antal förändringar i förfarandet har genomförts sedan dess (tabell 1).

Tabell 1. Förändringar i analysförfarandet vid bestämning av Kjeldahlkväve.

Tidpunkt	Händelse	Kommentar
1966	Metoden tas i bruk. Prov konserveras med HgCl ₂ .	
1991	Internkontroller börjar användas rutinmässigt.	200 µg N/l och 1000 µg N/l EDTA
1994	Internkontroll 1000 µg N/l byts ut mot 800 µg N/l.	
December 1996	Godkänt intervall för internkontrollerna ändras från mätvärdenas medelvärde ± 2 stdav till det förväntade värdet ± 2 stdav	
Årsskiftet 1996/1997	Kvicksilverkonservering av prov ersätts med syrakonservering (H ₂ SO ₄).	Parallellkörning utfördes.

Nitrit+nitratkväve (NO_{2,3}-N) analyseras enligt SS-EN ISO 13 395 modifierad för Bran*Luebbe metod nr G-287-02. Halten NO_{2,3}-N bestäms kolorimetriskt i ett segmenterat flödessystem. Analys av summan nitrit+nitrat har utförts på institutionen och dess föregångare sedan 1965. Sedan dess har ett antal förändringar i förfarandet genomförts (tabell 2).

Tabell 2. Förändringar i analysförfarandet vid bestämning av NO_{2,3}-N.

Tidpunkt	Händelse	Kommentar
1965	Metoden tas i bruk. Prov konserveras med HgCl ₂ och analyseras med Technicon Autoanalyser I.	
Januari 1989	Byte av instrument till Technicon Traacs 800. Analysmetoden anpassas till Svensk standard SIS 02 81 33 mod. Bran*Luebbe Industrial Method 55010279A.	
1992	Internkontroller börjar användas rutinmässigt.	50 µg N/l och 400 µg N/l kaliumnitrat
December 1996	Godkänt intervall för internkontrollerna ändras från mätvärdenas medelvärde ± 2 stdav till det förväntade värdet ± 2 stdav	
Årsskiftet 1996/1997	Kvicksilverkonservering av prov ersätts med syrakonservering (H ₂ SO ₄).	Parallellkörning utfördes.
Juli 1998	Analysmetoden anpassas till SIS 02 81 33-2 mod. för Traacs Bran*Luebbe Method No. J-002-88 B. Förändringar i kopplingsreagens och buffertlösning.	
Januari 2007	Byte av instrument till Autoanalyser III. Analysmetoden anpassas till SS-EN ISO 13 395 mod för Bran*Luebbe Method no. G-287-02.	Parallellkörningar utfördes.

Tot-N_{ps}

Totalkväve analyserades spektrofotometriskt på TrAAcs-instrument efter persulfatuppslutning fram till och med 2006. Metoden togs i bruk 1987 och sedan dess har ett antal förändringar i förfarandet genomförts (tabell 3).

Tabell 3. Förändringar i analysförfarandet vid bestämning av Tot-N_{ps}.

Tidpunkt	Händelse	Kommentar
1987	Metoden tas i bruk. Prov konserveras med HgCl ₂ och analyseras efter uppslutning med Technicon Traacs 800 enligt svensk standard SIS 02 81 33 mod. Bran*Luebbe Industrial Method 55010279A.	
1991	Internkontroller börjar användas rutinmässigt.	200 µg N/l och 1000 µg N/l EDTA
1994	Internkontroll 1000 µg N/l byts ut mot 800 µg N/l.	
December 1996	Godkänt intervall för internkontrollerna ändras från mätvärdenas medelvärde ± 2 stdav till det förväntade värdet ± 2 stdav	
Årsskiftet 1996/1997	Kvicksilverkonservering av prov ersätts med syrakonservering (H ₂ SO ₄).	Parallellkörning utfördes.
Juli 1998	Analysmetoden anpassas till SS 02 81 33-2 mod.	

	för Traacs Bran*Luebbe Method No. J-002-88 B.	
Januari 2001	Ny autoklav vid uppslutningen.	Test av funktion utförd. Ingen parallellkörning.
Januari 2001	Byte från plaströr till glasrör vid autoklaveringen.	Test av de nya rören utfördes.
2002	Analysmetoden anpassas till SS-EN ISO 11905 mod. för Traacs. Bran*Luebbe Method No. J-002-88 B. Borsyra börjar användas i oxidationslösningen. Standarder surgörs på samma sätt som proven.	Parallellkörning utfördes.

Tot-N_TNb

Totalkvävehalten bestäms efter katalytisk oxidation till kväveoxider enligt SS-EN 12260:2004. Provet injiceras i ett förbränningsrör med en temperatur på 720°C där kvävet förbränns till kväveoxider. Kväveoxiderna mäts därefter i en kemiluminiscensdetektor. Metoden togs i bruk 2007 och ett antal förändringar i förfarandet har genomförts sedan dess (tabell 4).

Tabell 4. Förändringar i analysförfarandet vid bestämning av Tot-N_TNb.

Tidpunkt	Händelse	Kommentar
2007	Metoden tas i bruk. Prov analyseras med Shimadzu TOC-VCPH med TNM-1 modul enligt svensk standard SS-EN 12260:2004. Proven behandlas med HCl.	Parallellkörningar med Tot-N_ps utfördes under första halvåret av 2007.
Maj 2007	Internkontroll 2000 µg N/l byts ut mot 4000 µg N/l.	Nikotinsyra används som internkontroll
Juli 2008	Högsta standarden ändras från 20000 µg N/l till 5000 µg N/l.	

Kvalitetssäkringsrutiner

För att säkerställa god kvalitet på analysresultaten görs följande rutinmässiga analyskontroller:

- Minst en internkontroll analyseras vid varje analystillfälle.
- Tot-N_TNb kontrolleras vid varje analystillfälle mot ett certifierat referensmaterial med en känd halt.
- Laboratoriet medverkar årligen i provningsjämförelser anordnade av ITM, NIVA och Quasimeme.
- Resultaten kvalitetsgranskas genom att rimligheten i enskilda resultat bedöms utifrån övriga resultat som erhållits för samma prov, samt tidigare resultat från samma station (tidsserier).

Laboratoriet har varit ackrediterat av SWEDAC sedan 1992. Ackrediteringen innebär att SWEDAC fortlöpande prövar att laboratoriet är kompetent att utföra de analyser som laboratoriet är ackrediterade för.

Resultat och diskussion

Skillnader i provhantering och analysförfarande mellan metoderna

Vid analys av Kjeldahlkväve, NO_{2,3}-N och Tot-N_{ps} skakas provflaskan innan prov tas. Vid analys av Tot-N_{TNb} så skakades inte flaskan till en början före det att provet tas i och med att risken finns att partiklar sätter igen nålen. Dessa prover skakas dock alltid från och med september 2009.

Vid ankomst till laboratoriet konserveras prov för analys av Kjeldahlkväve, NO_{2,3}-N och Tot-N_{ps} med 1 ml 4M H₂SO₄/100 ml. Prov till Tot-N_{TNb} hålls upp på rör, surgörs med 200 µl 2M HCl/20 ml och förvaras övertäckt i kylskåp upp till 7 dagar.

Kalibreringslösningarna som används vid kalibrering av instrumenten:

- Kjeldahlkväve: 800 µg N/l (standard som följer med i uppslutningen), 800 µg N/l (kontroll av färgreaktionen). Kemikalie: ammoniumklorid
- NO_{2,3}-N: 0, 50, 100, 250, 500, 700 µg N/l. Kemikalie: kaliumnitrat
- Tot-N_{ps}: 0, 500, 1000, 2000, 4000 µg N/l (3 stycken vardera som autoklaveras med proven). Kemikalie: kaliumnitrat
- Tot-N_{TNb}: 0, 200, 500, 1000, 2000, 5000 µg N/l (instrumentet späder utifrån 5000 µg N/l standarden). Kemikalie: kaliumnitrat och ammoniumsulfat

Internkontroller

Som internkontroll för Kjeldahlkväve används EDTA. Internkontrollernas resultat har under den period som internkontroller använts varit i nivå med de förväntade värdena, 200 respektive 800 µg N/l (tabell 5). Spridningen (CV) har under hela perioden varit ca 11 % för den låga kontrollen och ca 5 % för den höga kontrollen. Spridningen ligger inom mätosäkerhetens gränser som i dagsläget är beräknad till 10-20 %.

Tabell 5. Analysresultat för internkontroller vid bestämning av Kjeldahlkväve 1991–2009.

År	EDTA 200 µg N/l			EDTA 800 µg N/l			EDTA 1000 µg N/l		
	Medel	CV (%)	Antal	Medel	CV (%)	Antal	Medel	CV (%)	Antal
1991	204	15	50				962	8	50
1992	183	11	50				967	5	50
1993	186	12	50				959	5	50
1994	192	14	50	816	4	36	1036	4	35
1995	212	11	50	815	4	50			
1996	202	10	50	801	4	50			
1997	192	12	50	802	5	50			
1998	202	8	44	788	6	50			
1999	202	9	63	809	3	62			
2000	203	9	63	811	5	58			
2001	197	10	65	803	4	63			
2002	189	13	69	803	5	38			
2003	197	13	42	787	5	40			
2004	196	8	58	792	4	54			
2005	210	10	50	802	4	50			
2006	206	13	50	802	5	50			
2007	198	10	46	797	5	45			
2008	193	12	40	799	6	39			
2009	190	13	51	793	5	32			
Alla år	198	11	940	802	5	735	981	5	185

Som internkontroll för NO_{2,3}-N används en kaliumnitratlösning. Internkontrollernas resultat har under den period som internkontroller använts varit i nivå med de förväntade värdena, 50 respektive 400 µg N/l (tabell 6). Spridningen (CV) har under hela perioden varit ca 9 % för den låga kontrollen och ca 3 % för den höga kontrollen. Spridningen ligger inom mätosäkerhetens gränser som i dagsläget är beräknad till 10-20 %.

Tabell 6. Analysresultat för internkontroller vid bestämning av NO_{2,3}-N 1992–2008.

År	Kaliumnitrat 50 µg N/l			Kaliumnitrat 400 µg N/l		
	Medel	CV (%)	Antal	Medel	CV (%)	Antal
1992	55	8,0	11	393	4,1	11
1993	53	6,4	50	399	2,6	27
1994	55	8,3	48	404	2,1	50
1995	52	10,5	50	410	3,7	50
1996	54	11,2	50	404	3,5	50
1997	53	10,7	50	410	2,7	50
1998	53	8,4	50	406	2,4	50
1999	52	7,7	47	402	2,0	50
2000	50	9,1	50	402	2,0	50
2001	52	8,1	50	400	2,8	50
2002	53	10,6	50	399	2,7	50
2003	50	8,9	50	403	2,0	50
2004	50	7,8	32	403	1,7	50
2005	50	7,5	120	399	1,5	123
2006	50	8,7	173	399	1,6	173
2007	50	11,4	123	397	2,1	113
2008	52	7,6	617	413	3,1	615
2009	52	3,8	461	407	2,6	130
Alla år	52	8,9	1621	402	2,5	1612

Som internkontroll för Tot-N_{ps} användes EDTA. Den låga kontrollen var under hela perioden något högre än det förväntade värdet 200 µg N/l (tabell 7). Mellan 1993 och 1996 var skillnaden mellan resultaten och det förväntade värdet som störst med ca 10 %. Spridningen (CV) på den låga kontrollen minskade under åren. Under mitten av 90-talet var spridningen ca 12 % men i slutet av analysperioden var spridningen endast 6 %. Även på de höga internkontrollerna minskade spridningen i internkontrollerna under slutet av perioden, från ca 5 % till ca 2 %. Spridningen låg dock hela tiden inom mätosäkerhetens gränser som 2006 var beräknad till 10-20 %.

Tabell 7. Analysresultat för internkontroller vid bestämning av Tot-N_{ps} 1991–2007.

År	EDTA 200 µg N/l			EDTA 800 µg N/l			EDTA 1000 µg N/l		
	Medel	CV (%)	Antal	Medel	CV (%)	Antal	Medel	CV (%)	Antal
1991	209	7,4	11				1007	2,5	11
1992	207	9,0	9				995	4,0	9
1993	218	11,0	42				1008	3,7	42
1994	226	10,9	35	801	4,1	12	1005	3,9	22
1995	217	12,5	47	812	6,4	47			
1996	217	13,2	87	813	4,7	87			
1997	214	11,5	51	814	5,4	51			
1998	208	12,4	56	822	4,0	56			
1999	214	12,3	51	811	3,9	51			
2000	206	12,9	67	807	3,3	67			
2001	205	11,8	64	816	3,9	64			
2002	204	12,1	49	800	3,9	49			

År	EDTA 200 µg N/l			EDTA 800 µg N/l			EDTA 1000 µg N/l		
	Medel	CV (%)	Antal	Medel	CV (%)	Antal	Medel	CV (%)	Antal
2003	203	10,8	51	804	3,5	51			
2004	211	6,1	38	797	2,6	38			
2005	203	6,9	55	802	2,1	54			
2006	202	5,7	61	799	1,6	61			
2007	207	5,5	23	804	1,6	23			
Alla år	210	10,1	797	807	3,7	711	1004	3,5	84

Som internkontroll för Tot-N_TNb används nikotinsyra. Internkontrollernas resultat har varit i nivå med de förväntade värdena, 200 respektive 400 µg N/l (tabell 8). Spridningen (CV) är ca 8 % för den låga internkontrollen och ca 3 % för den höga internkontrollen. Tot-N_TNb kontrolleras även med ett certifierat referensvärde med känd halt. Resultaten har varit i nivå med de förväntade värdena, 750 respektive 2250 µg N/l. Spridningen är ca 4 % för den låga kontrollen och ca 3 % för den höga kontrollen. Spridningen ligger inom mätosäkerhetens gränser som i dagsläget är beräknad till 10-20 %.

Tabell 8. Analysresultat för internkontroller och certifierat referensmaterial vid bestämning av Tot-N_TNb.

År	Nikotinsyra 4000 µg N/l			Nikotinsyra 200 µg N/l		
	Medel	CV (%)	Antal	Medel	CV (%)	Antal
2007	3959	2,9	136	205	7,1	127
2008	4014	3,4	345	207	8,4	368
2009	3935	3,5	426	210	7,3	427
Alla år	3969	3,3	907	207	7,6	922
År	CRM 2250 µg N/l			CRM 750 µg N/l		
	Medel	CV (%)	Antal	Medel	CV (%)	Antal
2007	2211	3,0	101	740	4,1	213
2008	2261	3,7	371	753	4,3	501
2009	2262	3,3	423	761	4,1	570
Alla åren	2245	3,3	895	751	4,2	1284

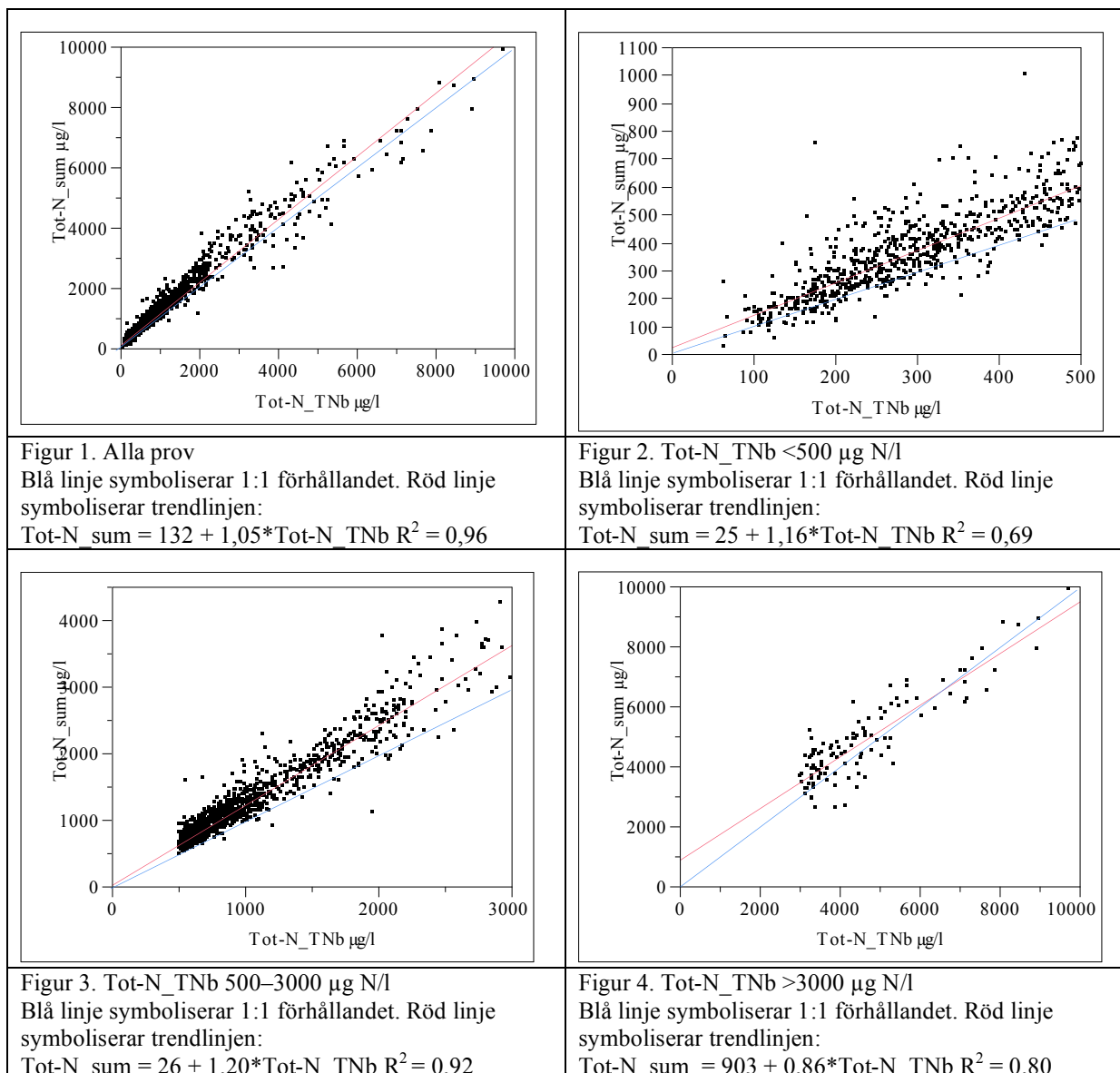
Jämförelse mellan Tot-N_sum och Tot-N_TNb

Resultaten från den statistiska analysen (t-test) redovisas i bilaga 1.

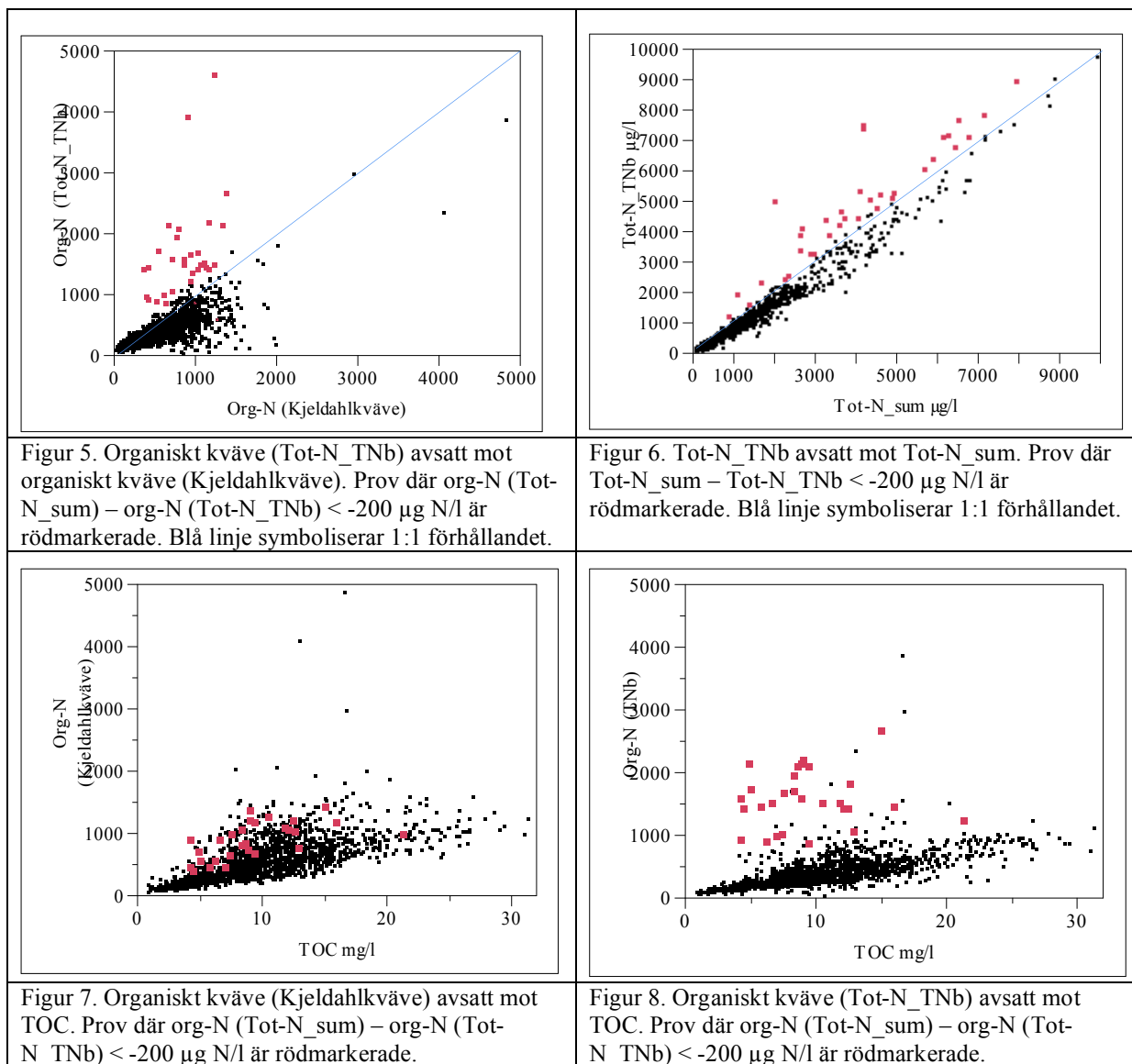
Parallellanalys

Resultaten från 2007 och 2008 visar på en signifikant skillnad mellan metoderna där Tot-N_TNb ger lägre halter än Tot-N_sum (figur 1). Skillnaden mellan metoderna minskar med ökande koncentration (figur 2-4). Vid halter upp till 3 600 µg N/l är det en signifikant skillnad på ca 20 % (bilaga 1).

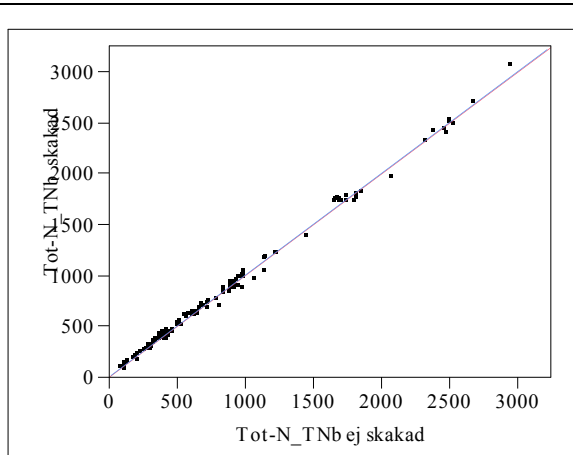
Spridningen mellan metoderna är som störst vid låga halter (Tot-N_TNb mindre än 500 µg N/l), vilket beror på en större mätosäkerhet vid låga halter.



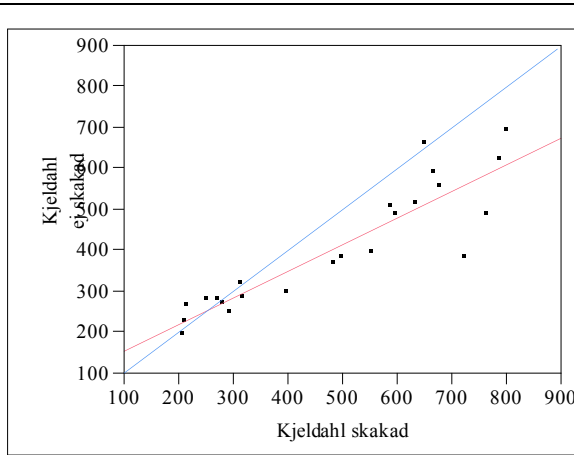
Organiskt kväve kan beräknas genom att man subtraherar oorganiskt kväve ($\text{NH}_4\text{-N}$ och $\text{NO}_{2,3}\text{-N}$) från totalkvävehalten eller genom att subtrahera $\text{NO}_{2,3}\text{-N}$ från Kjeldahlkvävet. Om organiskt kväve beräknat från Tot-N_TNb (org-N Tot-N_TNb) avsetts mot organiskt kväve beräknat från Kjeldahlkväve (org-N Kjeldahlkväve) framträder ett antal prover där org-N Tot-N_TNb är betydligt högre än org-N Kjeldahlkväve (figur 5). Proverna kommer uteslutande från södra Sverige (ex Råån, Skivarpsån och Tolångaån) och är tagna under vinterhalvåret (bilaga 2). Organiskt kväve korrelerar vanligtvis väl med organiskt kol (TOC) i ett prov, men för dessa prover från södra Sverige är korrelationen mellan org-N Tot-N_TNb och TOC sämre än mellan org-N Kjeldahlkväve och TOC (figur 7 och 8). Utifrån detta kan slutsatsen dras att organiskt kväve beräknat från Tot-N_TNb på dessa prover ger för höga värden antingen genom att totalkvävet överskattas med Tot-N_TNb eller genom att $\text{NO}_{2,3}\text{-N}$ underskattas. De omanalyser som utförts visar att $\text{NO}_{2,3}\text{-N}$ förefaller vara svåranalyserat i dessa fall (bilaga 2). I och med att dessa prover huvudsakligen har höga koncentrationer av totalkväve så påverkar resultaten den totala jämförelsen mellan Tot-N_sum och Tot-N_TNb vid höga koncentrationer (figur 6). Utan dessa prover skulle det även vara en signifikant skillnad mellan metoderna med ca 10 % då Tot-N_TNb är större än 3600 $\mu\text{g N/l}$ (bilaga 1).



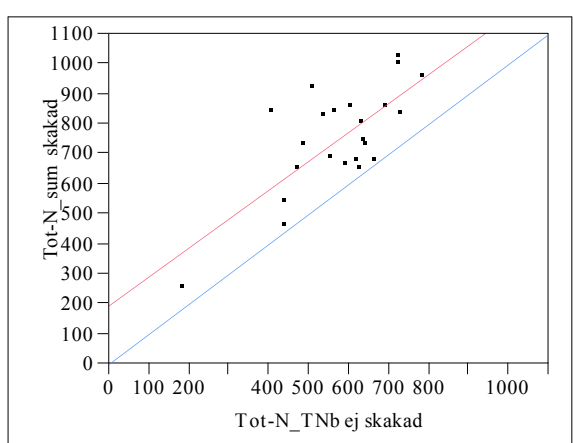
I och med att det finns en risk att partiklar sätter igen injektionsnålen vid analys av Tot-N_TNb så skakas inte flaskan innan provet tas, medan provflaskan skakas innan prov tas ut för analys av Kjeldahlkväve och NO_{2,3}-N. Undersökningar har visat att resultaten från Tot-N_TNb inte skiljer sig åt då provet skakas respektive inte skakas före uttag av prov (figur 9). För Kjeldahlkvävet syns inte heller någon skillnad i resultaten vid koncentrationer under 400 µg N/l, men vid högre koncentrationer blir Kjeldahlkvävet betydligt lägre då provet inte skakas före uttag jämfört med om det skakas (figur 10). Resultaten för Tot-N_sum som inte skakats liknar således Tot-N_TNb mer än Tot-N_sum som skakats (figur 11 och 12). Vi undersöker nu även möjligheterna till att använda omrörning vid TNb-analyserna, vilket kommer att redovisas i en separat undersökning. Preliminära data tyder dock på att TNb ökar med ca 10 % vid omrörning.



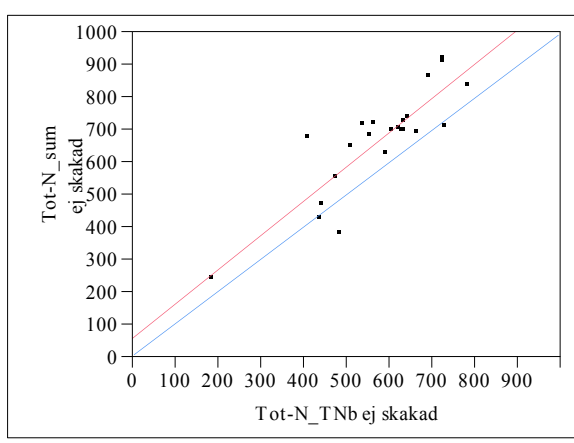
Figur 9. Jämförelse mellan skakat och inte skakat prov vid uttag till Tot-N_TNb analys.
Blå linjen symboliserar 1:1 förhållandet. Röd linje symboliserar trendlinjen:
Tot-N_TNb skakad = $-4,5 + 0,99 * \text{Tot-N_TNb}$



Figur 10. Jämförelse mellan skakat och inte skakat prov vid uttag till Kjeldahlanalys.
Blå linjen symboliserar 1:1 förhållandet. Röd linje symboliserar trendlinjen:
Kjeldahl ej skakad = $85,7 + 0,65 * \text{Kjeldahl skakad}$

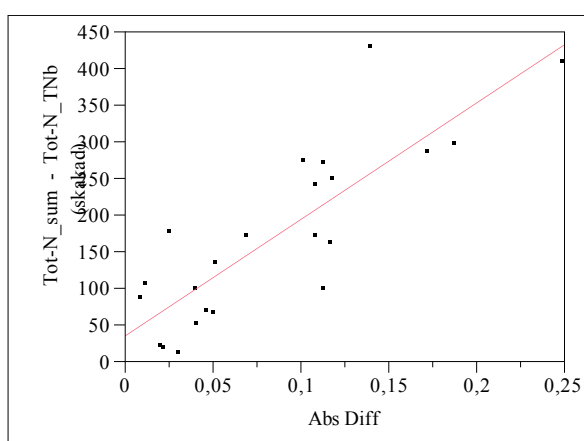


Figur 11. Jämförelse mellan skakat Tot-N_sum och Tot-N_TNb.
Blå linje symboliserar 1:1 förhållandet. Röd linje symboliserar trendlinjen:
Tot-N_sum skakad = $191 + 0,96 * \text{Tot-N_TNb}$

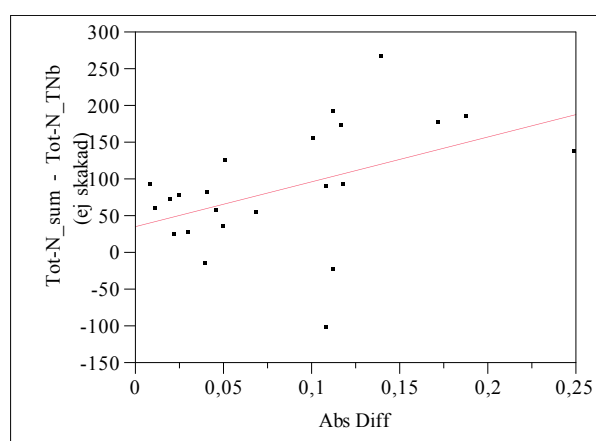


Figur 12. Jämförelse mellan inte skakat Tot-N_sum och Tot-N_TNb.
Blå linje symboliserar 1:1 förhållandet. Röd linje symboliserar trendlinjen:
Tot-N_sum ej skakad = $53 + 1,06 * \text{Tot-N_TNb}$

Skillnaden mellan skakat Tot-N_sum och Tot-N_TNb ökar med mängden partiklar i provet (figur 13), medan skillnaden mellan osakat Tot-N_sum och Tot-N_TNb i stort sett är oberoende av mängden partiklar (figur 14). Mängden partiklar i provet bestäms genom att beräkna skillnaden mellan absorbansen mätt på ett prov före och efter filtrering.



Figur 13. Skillnaden mellan skakat Tot-N_sum och Tot-N_TNb avsatt mot differensen i absorbans mellan ofiltrerat och filtrerat prov.
Röd linje symboliserar trendlinjen. $R^2 = 0,70$



Figur 14. Skillnaden mellan ej skakat Tot-N_sum och Tot-N_TNb avsatt mot differensen i absorbans mellan ofiltrerat och filtrerat prov.
Röd linje symboliserar trendlinjen. $R^2 = 0,22$

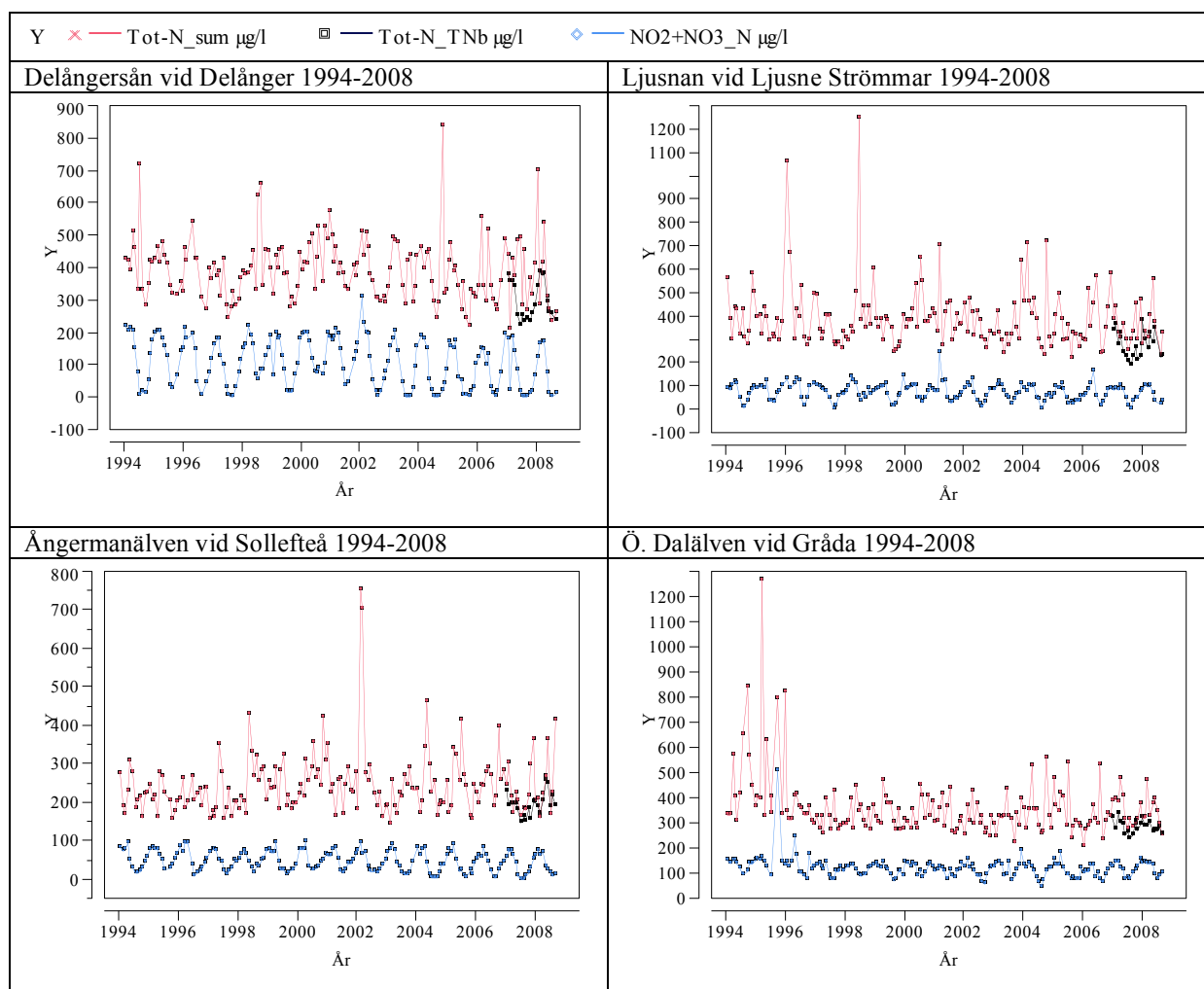
Tidsserier

Proverna delas in i tre grupper där stationer i snitt har en totalkvävenivå (Tot-N_TNb) på mindre än 500 µg N/l, 500-3000 µg N/l respektive större än 3000 µg N/l. Analysdata från och med 1994 har använts vid tidsserietvärderingen.

Tot-N_TNb < 500 µg N/l

På de flesta stationerna med låga totalkvävehalter kan man tydligt se att spridningen över året i tidsserierna minskar med Tot-N_TNb-metoden och att en säsongvariation framträder som däremot är svår att se med Tot-N_sum (figur 15). Årsvariationen för Tot-N_TNb samvarierar i dessa fall med NO_{2,3}-N (se t ex Delångersån i figur 15).

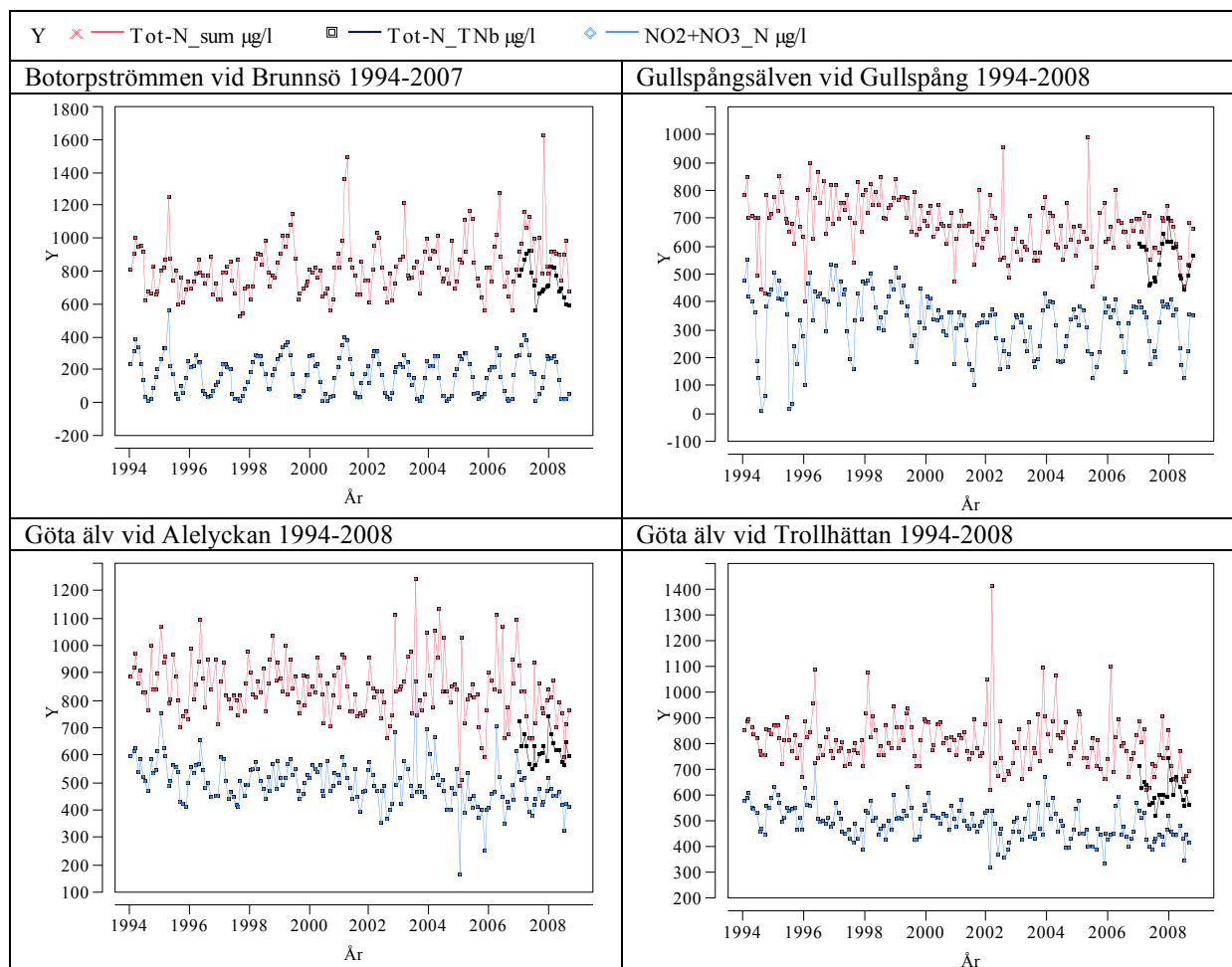
Skillnaden mellan Tot-N_sum och Tot-N_TNb är inte signifikant för 6 av 8 stationer med en totalkvävedelhalt lägre än 200 µg N/l (t ex Ångermanälven). Övriga stationer (28 stationer) med en medelhalt 200-500 µg N/l ger systematiskt lägre värden (i snitt ca 80 µg N/l) med Tot-N_TNb än med Tot-N_sum med undantag för Indalsälven och Ljungan. Av detta kan man dra slutsatsen att vid totalkvävehalter lägre än ca 200 µg N/l är skillnaden troligtvis inte signifikant på grund av att det är en större osäkerhet vid dessa halter som överskuggar skillnaderna.



Figur 15. Exempel på tidsserier med låga totalkvävehalter (Tot-N_TNb < 500 µg N/l).

Tot-N_TNb 500-3000 µg N/l

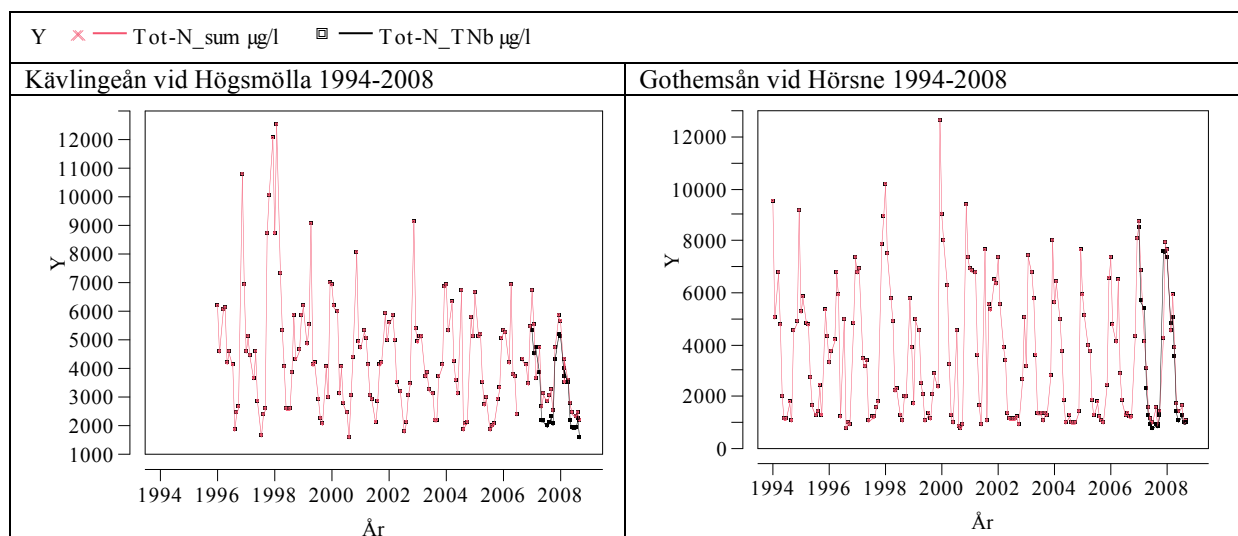
Tot-N_sum är signifikant högre än Tot-N_TNb för samtliga 56 stationer med en medelhalt mellan 500 och 3000 µg N/l. Anledningen är troligtvis att Tot-N_sum inkluderar mer och större partiklarna i analysen än Tot-N_TNb. För vissa stationer uppvisar tidsserierna en mindre spridning med Tot-N_TNb än med Tot-N_sum (t ex Botorpström i figur 16). Ibland syns en säsongvariation på Tot-N_TNb som är svår att skönja med Tot-N_sum och där Tot-N_TNb samvarierar med säsongvariationen av NO_{2,3}-N (t ex Gullspångsälven i figur 16). För andra stationer syns en tydlig nivåskillnad i tidsserierna, exempelvis Göta älv vid Alelyckan och vid Trollhättan. Spridningen är i dessa fall mindre med Tot-N_TNb än med Tot-N_sum.



Figur 16. Exempel på tidsserier med medelhöga totalkvävehalter (Tot-N_TNb 500-3000 µgN/l).

Tot-N_TNb>3000 µg N/l

T-testet visar att det är en signifikant skillnad mellan metoderna i Kävlingeån, Smedjeån och Skivarpsån där Tot-N_sum ger högre värden än Tot-N_TNb, vilket även syns tydligt i tidsserierna (figur 17). En trolig förklaring till skillnaden kan vara att Tot-N_sum inkluderar fler och större partiklar än Tot-N_TNb. I Gothemsån, Tolångaån, Trönningeån och Råån är skillnaden mellan metoderna däremot inte statistiskt signifikanta och man ser ingen tydlig skillnad mellan metoderna i tidsserierna. Eventuellt beror detta på att nitrit- och nitratkvävehalterna för vissa av dessa prov är svåranalyserade och förefaller underskattas under vinterhalvåret, vilket i sin tur leder till lägre Tot-N_sum halter (se även s 17).



Figur 17. Exempel på tidsserier med höga totalkvävehalter (Tot-N_TNb>3000 µg N/l).

Jämförelse - transporterad mängd kväve i flodmynningarna och kvävebelastningen på havet m h a Tot-N_sum och Tot-N_TNb

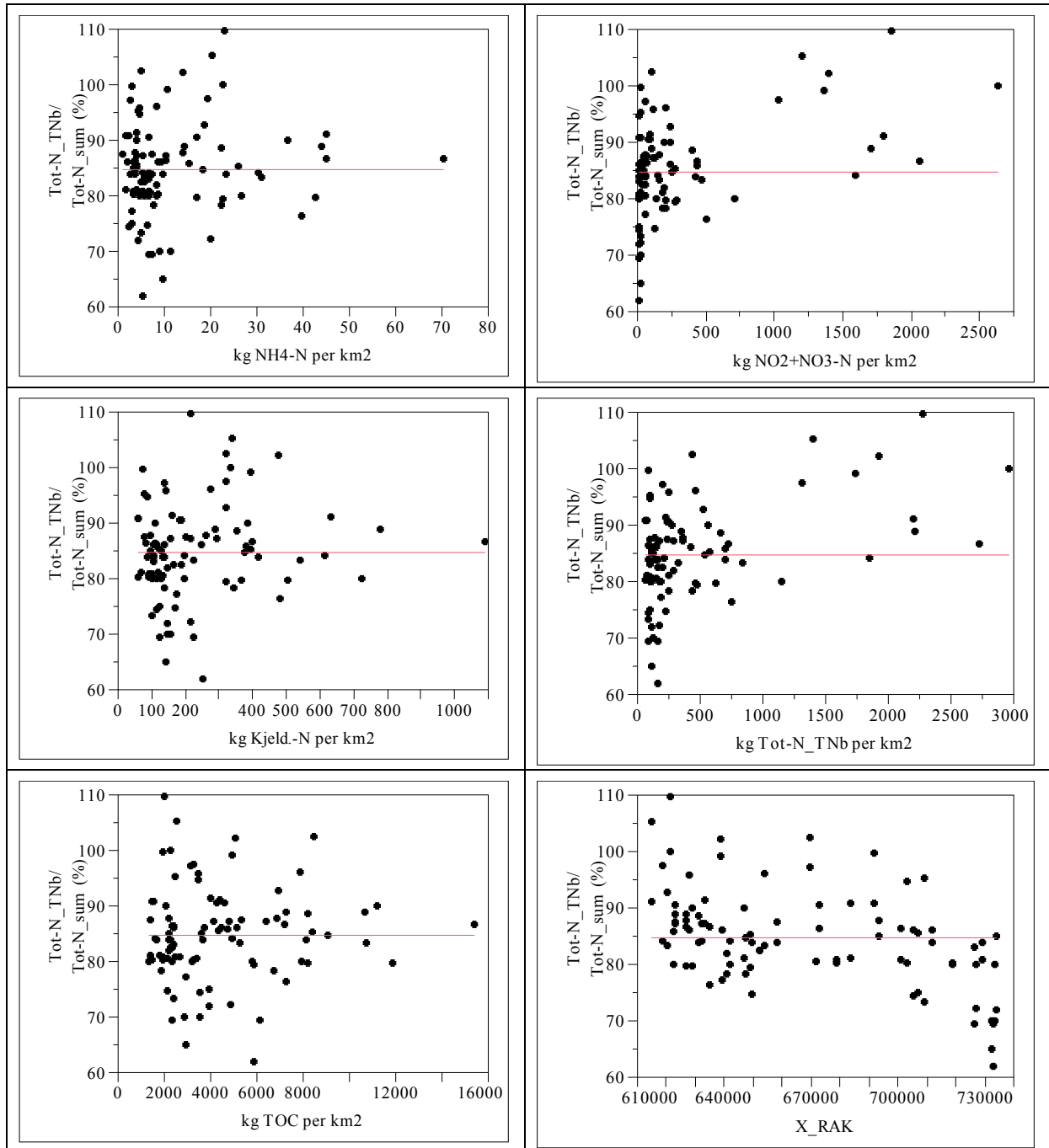
De beräkningar av kvävetransporten som görs för bland annat de s.k. flodmynningsstationerna påverkas av de ovan påvisade skillnaderna i analysresultat från de olika metoderna för att bestämma totalkvävehalten. Detta påverkar i sin tur de uppskattningar av belastningen på havet som görs med dessa data som bas. I genomsnitt blir den totala kvävebelastningen på havet 2007-2008 baserad på Tot-N_TNb ca 15 % lägre jämfört med om beräkningarna baseras på det traditionellt använda Tot-N_sum (tabell 9 och bilaga 3).

Tabell 9. Kvävebelastningen på havet 2007 och 2008.

	Område	År	Tot-N_TNb ton	Tot-N_sum ton	Tot-N_TNb/Tot-N_sum (%)
A.	Bottenviken	2007	14641	19951	73
A.	Bottenviken	2008	14451	18970	76
B.	Bottenhavet	2007	17657	21703	81
B.	Bottenhavet	2008	22096	25090	88
C.	Östersjön	2007	32375	36966	88
C.	Östersjön	2008	26030	28605	91
D.	Öresund	2007	5718	5899	97
D.	Öresund	2008	4008	3824	105
E.	Kattegatt	2007	32739	39731	82
E.	Kattegatt	2008	30261	35422	85
F.	Skagerrak	2007	2399	3012	80
F.	Skagerrak	2008	2965	3435	86
	Totalsumma	2007	105527	127263	83
	Totalsumma	2008	99814	115347	87

Skillnaden i kvävetransporten i flodmynningarna uträknat med de båda metoderna skiljer sig åt mellan olika mätstationer (bilaga 4). Råån och Gothemsån är exempel på flodmynningar där det inte är någon skillnad mellan transporterad mängd totalkväve beräknat från Tot-N_TNb respektive Tot-N_sum. Skillnaden har inga tydliga samband med transporterad

mängd TOC, NH₄-N och Kjeldahlkväve (figur 18). Däremot blir skillnaden mindre med ökad mängd NO_{2,3}-N och Tot-N_TNb. En tendens finns till att skillnaden ökar ju längre norr ut i Sverige proverna tas. Detta beror dock på att totalkvävehalten är lägre i norr och att skillnaden mellan Tot-N_sum och Tot-N_TNb är som störst vid låga halter.



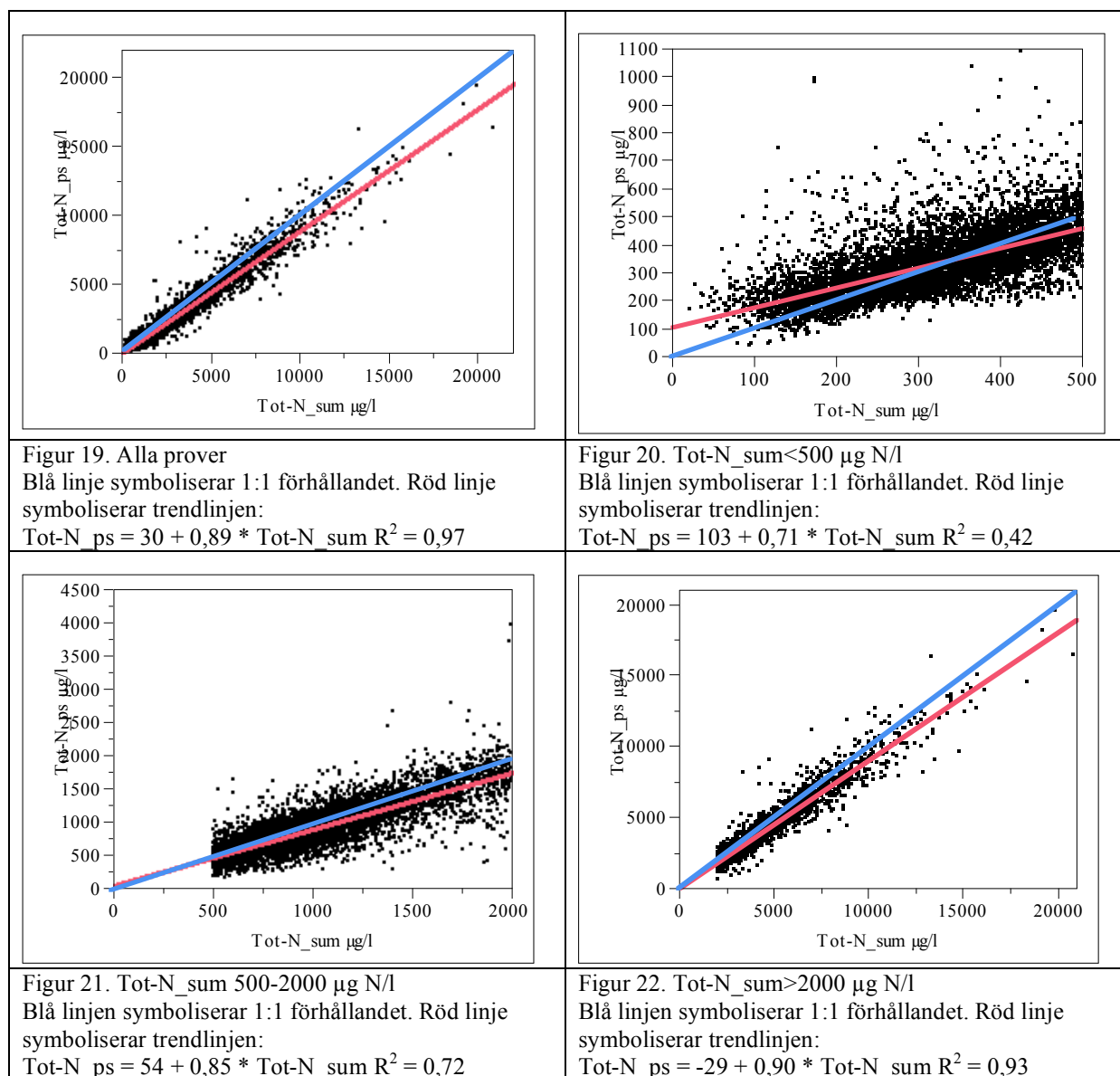
Figur 18: Skillnaden i transporterad mängd kväve i flodmynningarna 2007-2008 beroende på om Tot-N_TNb eller Tot-N_sum har använts vid beräkningen. Röd linje symboliserar medel.

Jämförelse mellan Tot-N_sum och Tot-N_ps

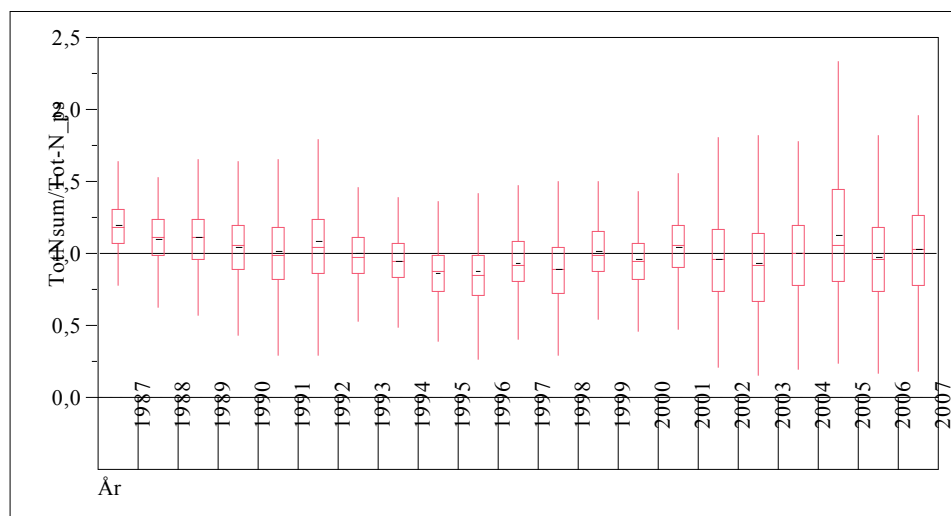
Vid jämförelse av Tot-N_sum och Tot-N_ps studeras resultat från stationer som funnits med i stort sett hela perioden som Tot-N_ps analyserats. Jämförelse mellan åren görs med hjälp av så kallad boxplot. Lådan begränsas av den nedersta och översta kvartilen. Medianen symboliseras av det röda strecket genom lådan. Värden som ligger längre ifrån boxen än 1,5 gånger avståndet mellan de yttre kvartilerna betraktas som uteliggare och finns inte med i figuren. De lodräta strecken som går ut från boxen dras till det lägsta värdet och det högsta bland de värden som inte betraktas som uteliggare. Resultaten från den statistiska analysen (t-test) redovisas i bilaga 5.

Parallellanalys

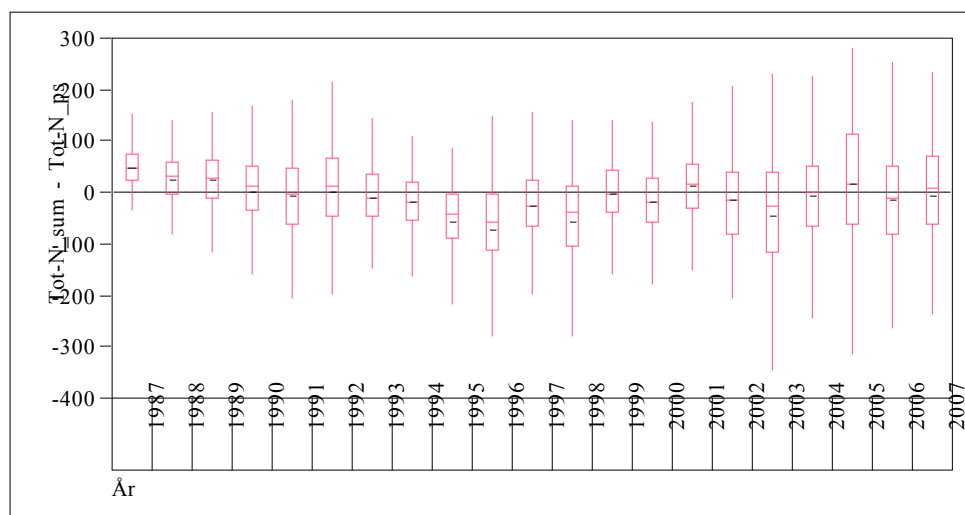
För åren 1987-2007 då Tot-N_ps och Tot-N_sum kördes parallellt gav Tot-N_ps signifikant lägre resultat än Tot-N_sum med ca 10 % (figur 19-22). Vid koncentrationer under 500 µg N/l var dock Tot-N_ps ofta högre än Tot-N_sum, vilket beror på svårigheter att mäta Tot-N_ps vid halter lägre än 200 µg N/l (figur 20).



Vid låga koncentrationer (Tot-N_{sum} mindre än 500 µg N/l) ökade spridningen mellan metoderna under de sista åren som Tot-N_{ps} analyserades. Detta orsakades sannolikt av att instrumentet som användes vid analys av Tot-N_{ps} åldrats och att dess känslighet därigenom försämrats (figur 23-24).

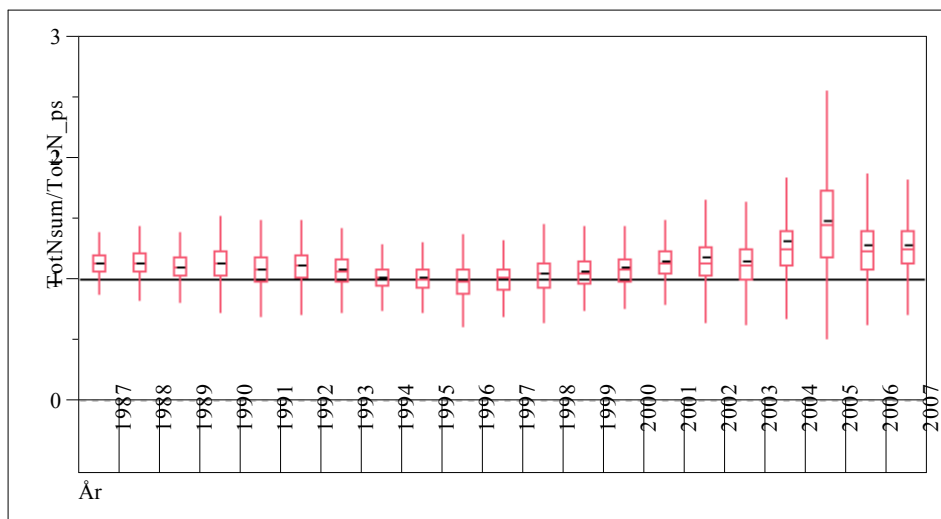


Figur 23. Boxplot med förhållandet mellan Tot-N_{sum} och Tot-N_{ps} vid låga totalkvävehalter (Tot-N_{sum}<500 µg N/l). Antal observationer: 171-377 stycken per år.

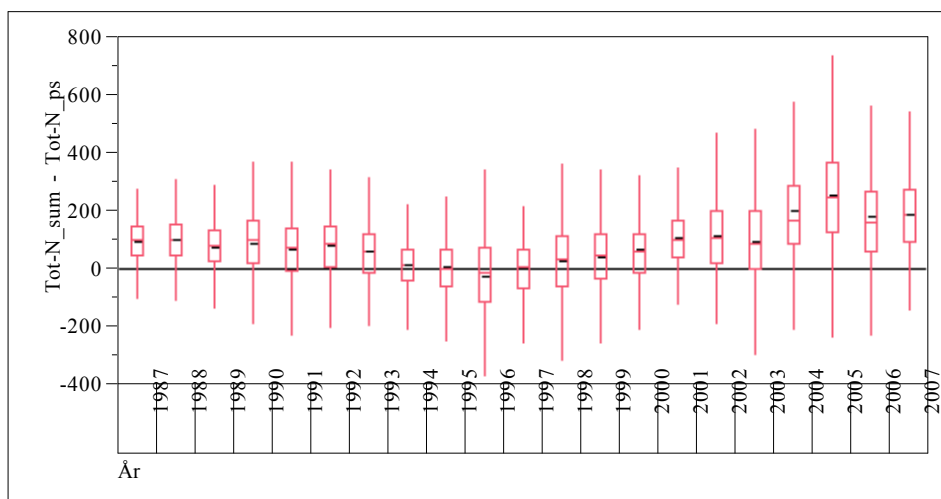


Figur 24. Boxplot med skillnaden mellan Tot-N_{sum} och Tot-N_{ps} vid låga totalkvävehalter (Tot-N_{sum}<500 µg N/l). Antal observationer: 171-377 stycken per år.

Tot-N_{sum} var signifikant högre än Tot-N_{ps} samtliga år förutom 1995 och 1997 vid medelhöga totalkvävehalter (Tot-N_{sum} mellan 500 och 2000 µg N/l). Förhållandet mellan metoderna var inte konstant över åren och spridningen ökade under de sista åren som Tot-N_{ps} analyserade (figur 25-26). Under 2005 var spridningen mellan metoderna som störst, vilket beror på att det under stora delar av 2004 och 2005 användes kaliumpersulfat med otillräcklig förmåga att oxidera allt organiskt material vid uppslutningen av Tot-N_{ps}. Problemen med det undermåliga persulfatet varierade stort mellan olika typer av vatten, med allt från inga uppenbara brister i uppslutningen till stora problem med t ex vatten från Väneren. Det förelåg inga problem med uppslutningen av de interna kontrollerna, vilket gjorde att det tog tid innan problemet uppdagades.

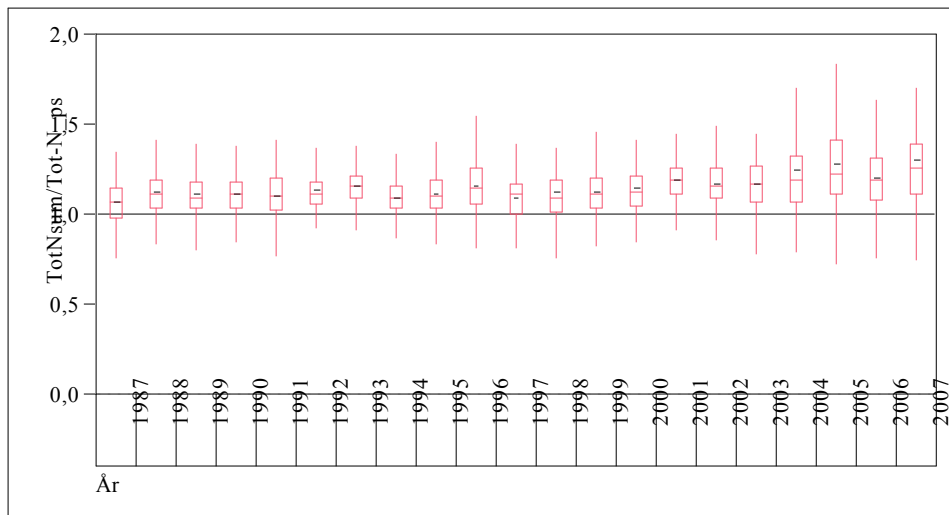


Figur 25. Boxplot med förhållandet mellan Tot-N_sum och Tot-N_ps vid medelhöga totalkvävehalter (Tot-N_sum 500-2000 $\mu\text{g N/l}$). Antal observationer: 215-602 stycken per år.

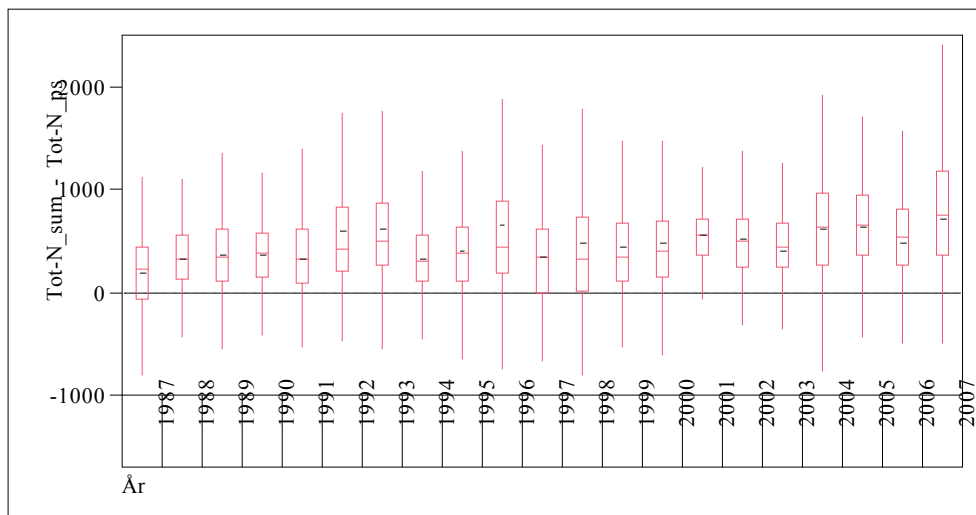


Figur 26. Boxplot med skillnaden mellan Tot-N_sum och Tot-N_ps vid medelhöga totalkvävehalter (Tot-N_sum 500-2000 $\mu\text{g N/l}$). Antal observationer: 215-602 stycken per år.

Tot-N_sum var signifikant högre än Tot-N_ps samtliga år vid höga totalkvävehalter (Tot-N_sum större än 2000 $\mu\text{g N/l}$). Skillnaden mellan metoderna ökade med åren från att i början vara ca 10 % till att under de sista åren vara 20 % (figur 27-28).



Figur 27. Boxplot med förhållandet mellan Tot-N_sum och Tot-N_ps vid höga totalkvävehalter (Tot-N_sum >2000 µg N/l). Antal observationer: 58-186 stycken per år.



Figur 28. Boxplot med skillnaden mellan Tot-N_sum och Tot-N_ps vid höga totalkvävehalter (Tot-N_sum >2000 µg N/l). Antal observationer: 58-186 stycken per år.

Tidsserier

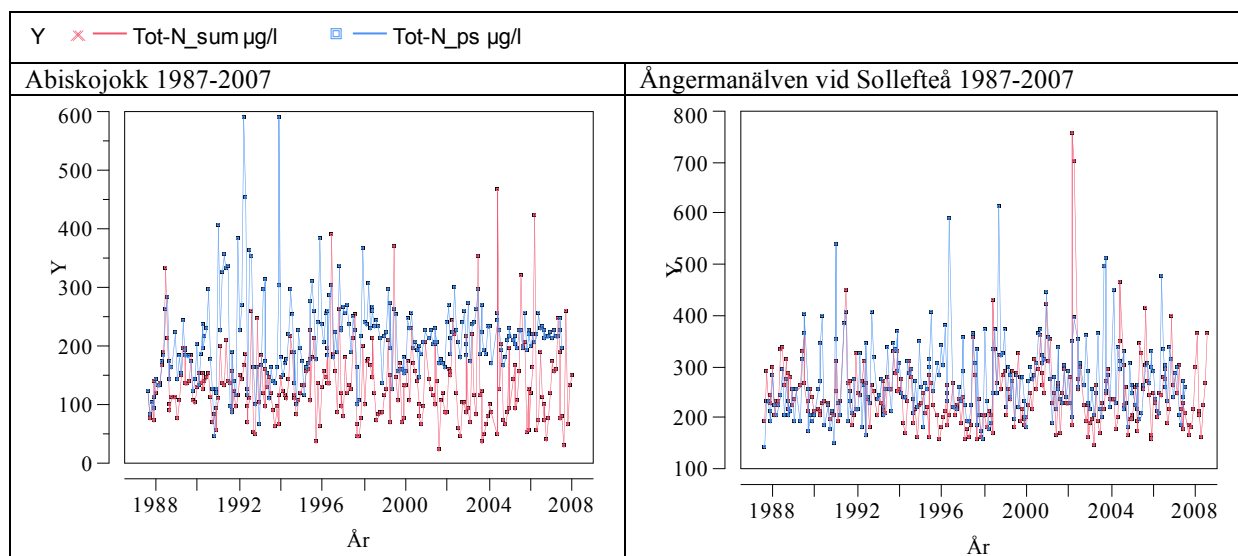
Proverna delas in i tre grupper där stationer i snitt har en totalkvävehalt mindre än 500, 500-2000, respektive större än 2000 µg N/l. Analysdata från och med 1987 har använts vid tidsserietvärderingen mellan Tot-N_ps och Tot-N_sum.

Tot-N_sum < 500 µg N/l

Under åren 1987-2007 då TrAAcs-instrumentet användes till Tot-N_ps så försämrades gradvis kvantifieringsgränsen, troligtvis pga. instrumentets åldrande. De lägsta halter som uppmättes på Tot-N_ps i slutet av metodens användande låg strax under 200 µg N/l. Fram till och med slutet av 1990-talet uppmättes halter under 100 µg N/l.

I tidsserien för Abiskojokk syns det tydligt att kvantifieringsgränsen på Tot-N_{ps} försämrades de sista åren (figur 29). I början av tidsserien samvarierade Tot-N_{ps} och Tot-N_{sum}, men i slutet av 1990-talet steg Tot-N_{ps} markant och hamnade på en högre nivå än Tot-N_{sum}.

I början av analysperioden, 1987-1993, var det ingen signifikant skillnad i resultaten mellan metoderna vid 19 av 31 stationer (bilaga 5). Detta förändrades och efter 1994 var skillnaden statistiskt signifikant vid 22 av 31 stationer (ex Ångermanälven). I tidsserien för Ångermanälven, liksom på flera andra stationer, kan man dock inte urskilja någon skillnad mellan metoderna ens efter 1994 på grund av den stora variation som förekommer (figur 29).

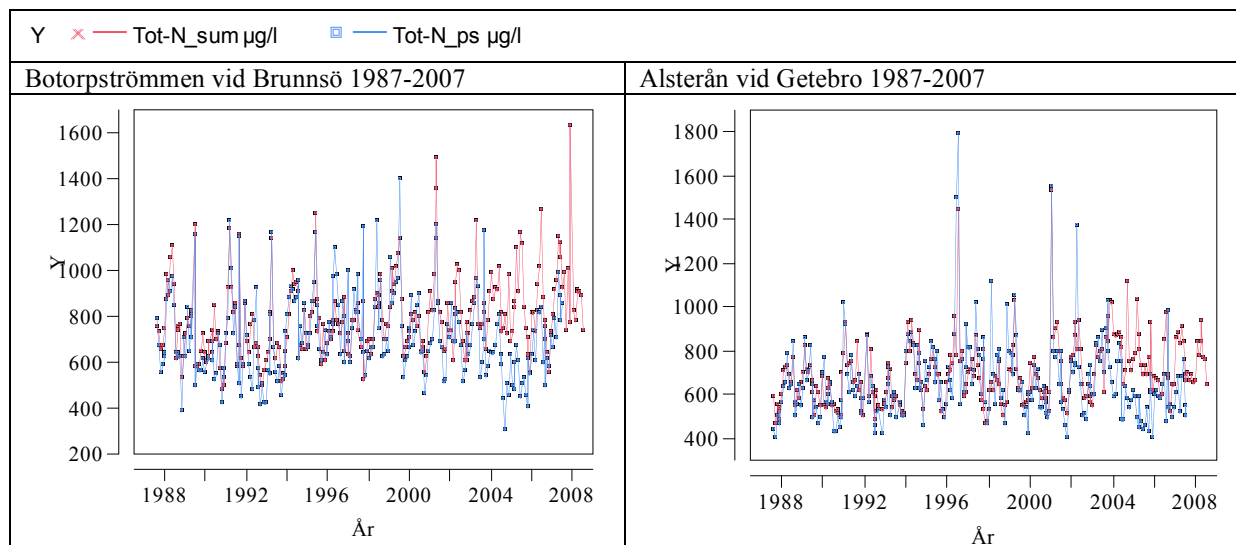


Figur 29. Exempel på tidsserier med låga totalkvävehalter (Tot-N_{sum}<500 µg N/l).

Tot-N_{sum} 500-2000 µg N/l

Metoderna visar en statistiskt signifikant skillnad på 40 av 42 stationer 1987-1993 och 1998-2007. Under perioden 1994-1997 var det endast 10 av 42 stationer där skillnaden var signifikant. En förklaring till detta kan vara att Tot-N_{ps} eventuellt överskattades under den perioden. Internkontrollerna var något höga, särskilt den låga kontrollen (tabell 7).

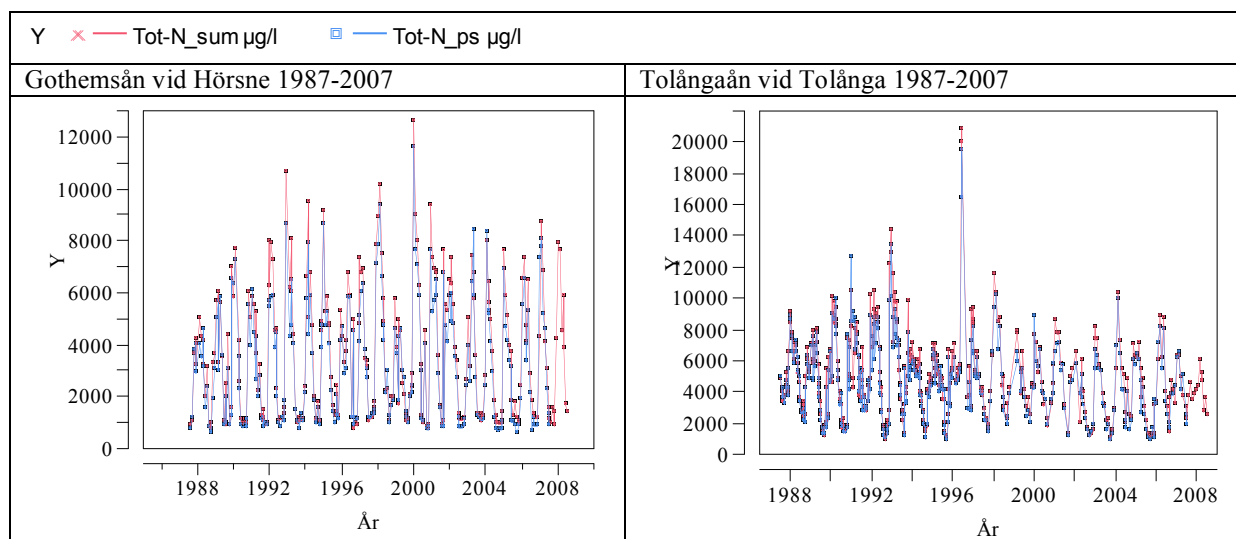
För de flesta stationerna syns det tydligt att metoderna skiljer sig åt under de sista åren i tidsserierna (figur 30). Under stora delar av 2004 och 2005 var det en tydlig skillnad mellan metoderna. Detta beror på att den inköpta persulfaten visade sig vara av undermålig kvalitet under den perioden, vilket i vissa fall gav för låga Tot-N_{ps} halter. Tot-N_{sum} ligger kvar på en jämn nivå, medan Tot-N_{ps} drastiskt minskade till en lägre nivå kring 2004 för att sedan stiga något igen 2006 när problemet med persulfatet hade uppdagats och det undermåliga oxidationsmedlet bytts ut (se även s 25).



Figur 30. Exempel på tidsserier med medelhöga totalkvävehalter (Tot-N_sum 500-2000 µg N/l).

Tot-N_sum > 2000 µg N/l

T-testet visar att det är en signifikant skillnad mellan metoderna för samtliga 15 stationer med höga medelhalter. Skillnaden syns relativt tydligt i tidsserierna (figur 31).



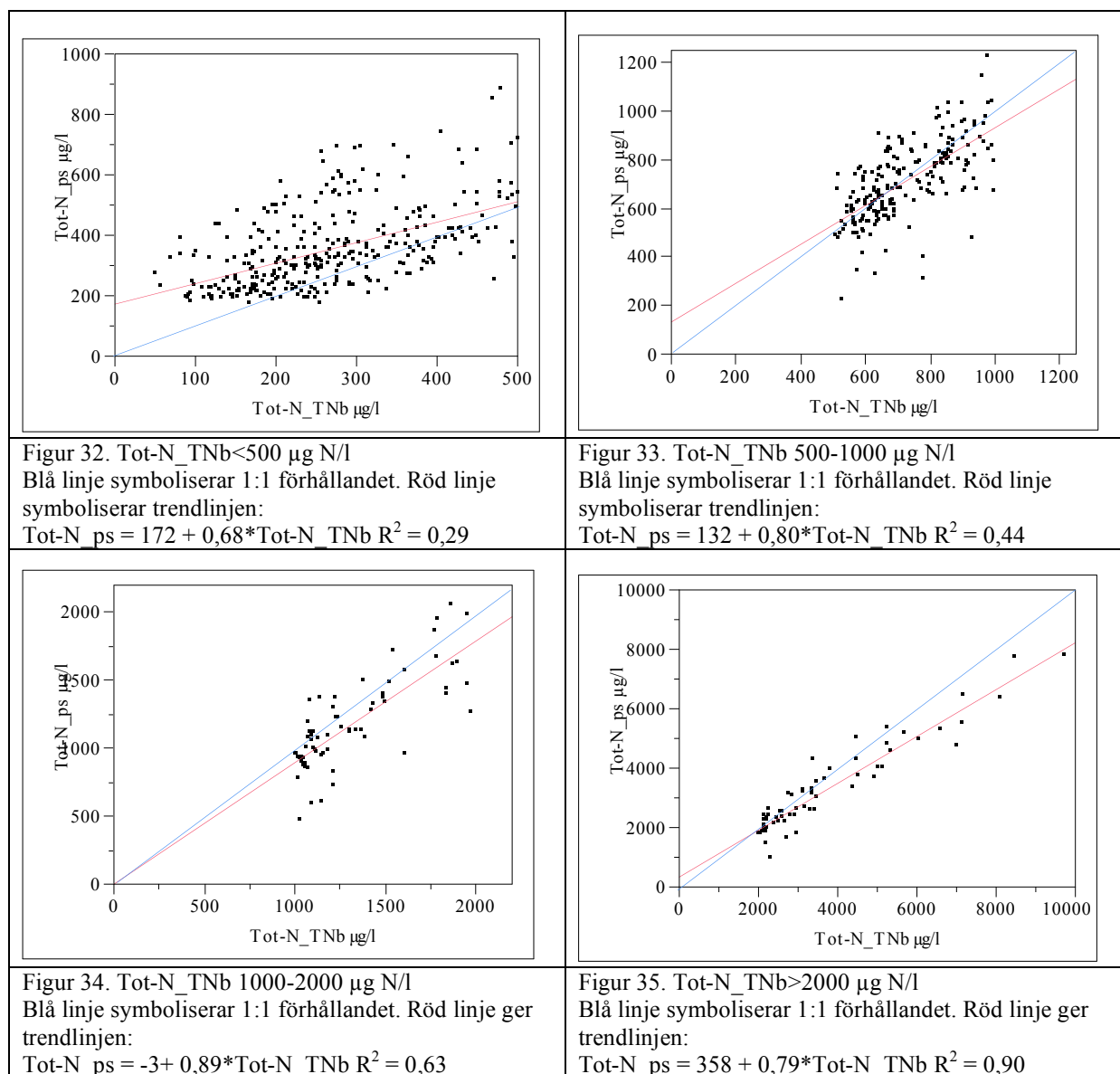
Figur 31. Exempel på tidsserier med höga totalkvävehalter (Tot-N_sum > 2000 µg N/l).

Jämförelse mellan Tot-N_TNb och Tot-N_ps

Under första hälften av 2007 analyserades Tot-N_ps och Tot-N_TNb parallellt på ett stort antal ytvattenprover. Tot-N_TNb kvalitetsgranskades på samma sätt som vanligt och avvikande resultat kontrollerades genom omanalys. Tot-N_ps granskades däremot inte på samma sätt som vanligt och proven skickades inte till omanalys. Resultaten från den statistiska analysen av parallellkörningarna (t-test) redovisas i bilaga 6.

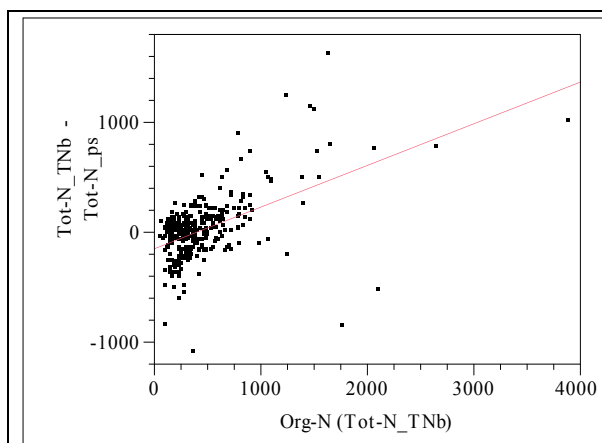
Parallellanalyser

Spridningen mellan metoderna vid låga halter (Tot-N_TNb mindre än 500 µg N/l) var stor i och med att det var svårt att mäta Tot-N_ps vid halter under 200 µg N/l, medan det med Tot-N_TNb är möjligt att med tillräcklig noggrannhet kunna mäta halter ned till 50 µg N/l (figur 32). Skillnaden mellan metoderna är statistiskt säkerställd och Tot-N_TNb gav i snitt ca 100 µg N/l lägre halter än Tot-N_ps. Resultaten från de två metoderna överensstämde storleksmässigt bra mellan 500 och 1000 µg N/l (figur 33). Vid högre halter gav Tot-N_TNb signifikant högre halter på ca 10 % (figur 34 och 35).

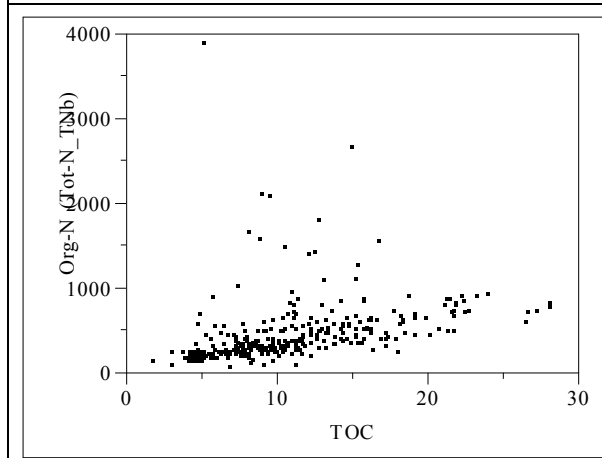


En anledning till att Tot-N_TNb gav signifikant högre värden vid höga koncentrationer är troligtvis att totalkvävehalten underskattades med Tot-N_ps. Kaliumpersulfat är ett förhållandevis mildt oxidationsmedel som ibland inte riktigt räcker till för att bryta ner det organiska materialet fullständigt. Detta resulterar bland annat i att ju mer organiskt material provet innehåller desto större tenderar skillnaden att vara mellan Tot-N_TNb och Tot-N_ps (se figur 36).

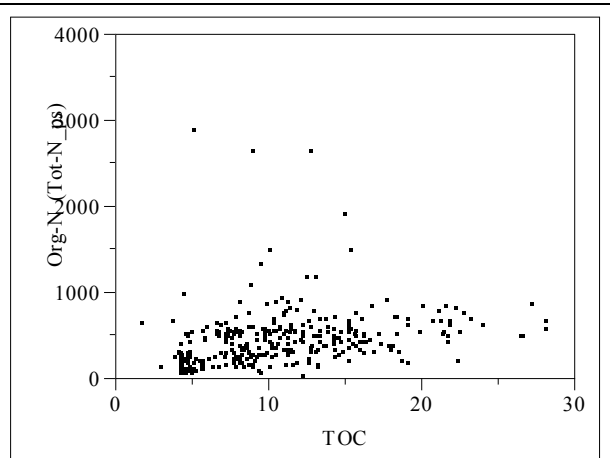
Organiskt kväve beräknat från Tot-N_TNb stämmer bättre överens med mängden organiskt kol (TOC) än vad organiskt kväve beräknat utifrån Tot-N_ps gör (se figur 37 och 38). Tot-N_TNb kan därmed anses vara en mer exakt metod även för vatten med höga halter av organiskt material.



Figur 36. Skillnaden mellan Tot-N_TNb och Tot-N_ps plottat mot mängden organiskt material då Tot-N_ps >500 µg N/l. Röd linje ger trendlinjen. $R^2 = 0,28$



Figur 37. Organiskt kväve (Tot-N_TNb) avsatt mot totalt organiskt kol då Tot-N_ps >500 µg N/l.



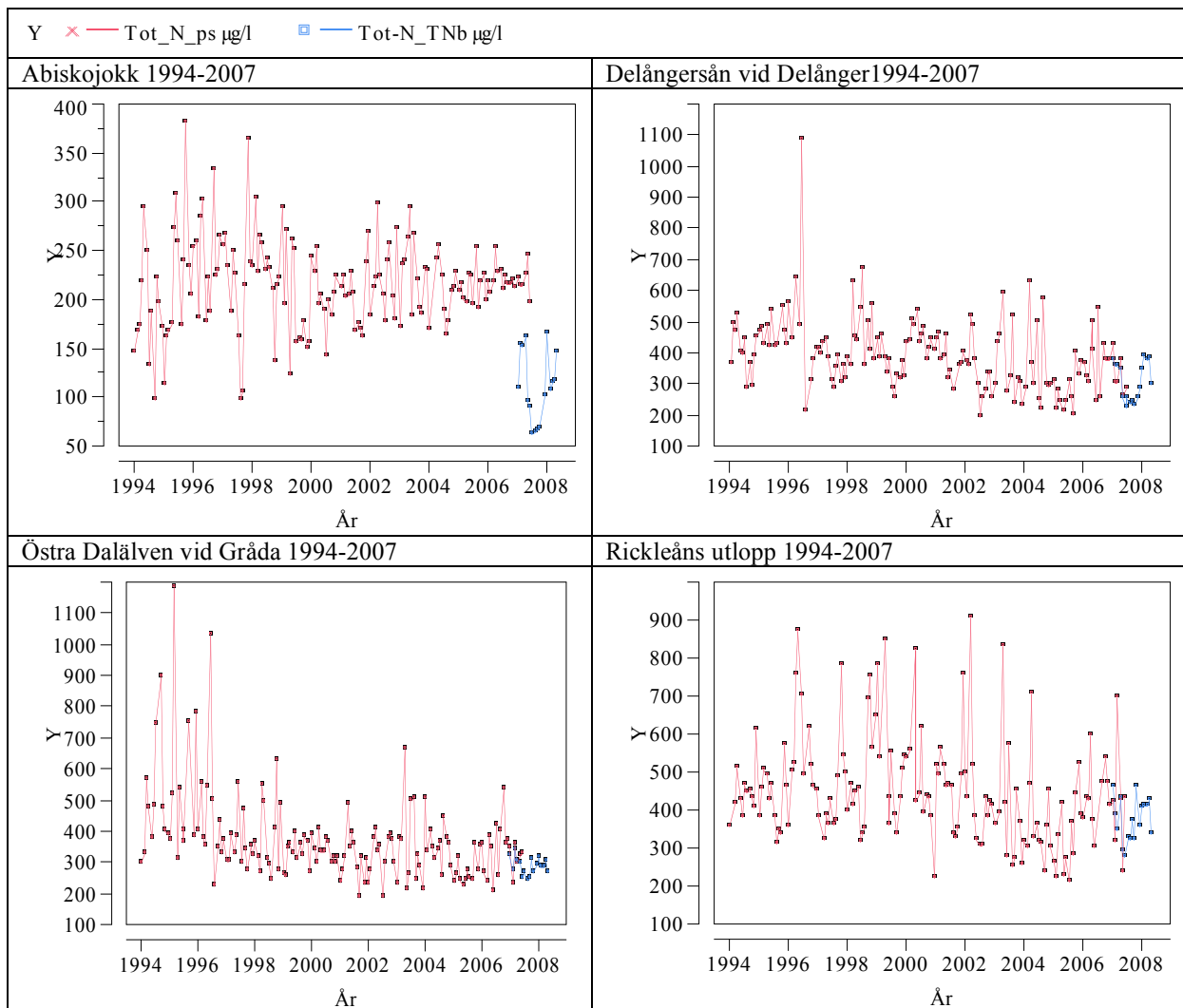
Figur 38. Organiskt kväve (Tot-N_ps) avsatt mot totalt organiskt kol då Tot-N_ps >500 µg N/l.

Tidsserier

Proverna delas in i tre grupper där stationer i snitt har en totalkvävenivå mindre än 500, 500-2000, respektive större än 2000 µg N/l. Analysdata från och med 1994 har använts vid tidsserietvärderingen.

Tot-N_TNb<500 µg N/l

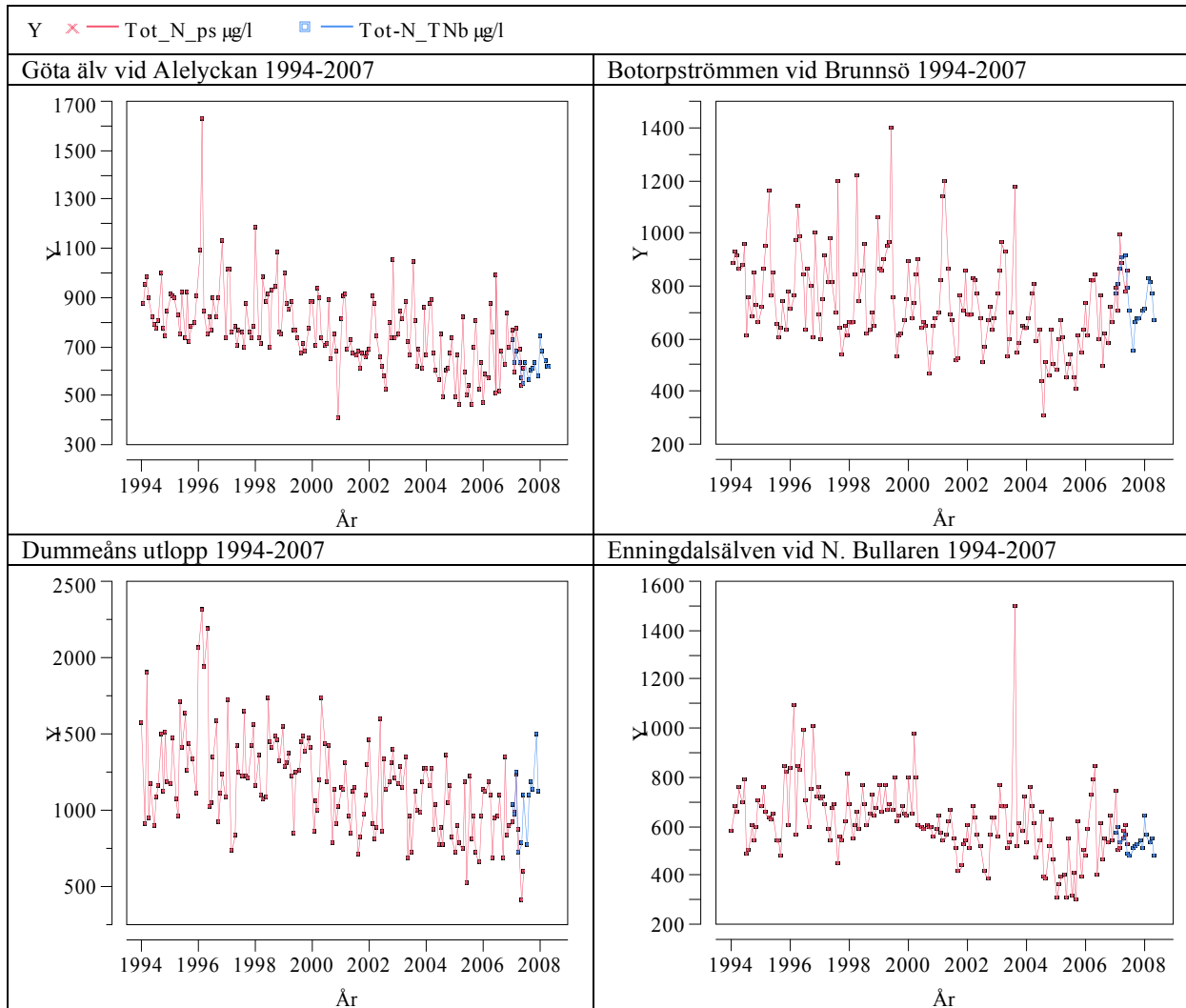
En del stationer med framförallt mycket låga totalkvävehalter visar ett tydligt brott i tidsserien efter metodbytet från Tot-N_ps till Tot-N_TNb (ex Abiskojokk, figur 39). Andra stationer med halter runt 400 µg N/l uppvisar med Tot-N_TNb en mindre spridning än Tot-N_ps (ex Östra Dalälven vid Gråda). På vissa stationer framträder en säsongvariation i totalkvävehalten när den baseras på Tot-N_TNb som inte kunnat ses med Tot-N_ps pga den stora spridningen i resultaten (se t ex Delångersån i figur 39).



Figur 39. Exempel på tidsserier vid låga totalkvävehalter (Tot-N_TNb<500 µg N/l).

Tot-N_TNb 500-2000 µg N/l

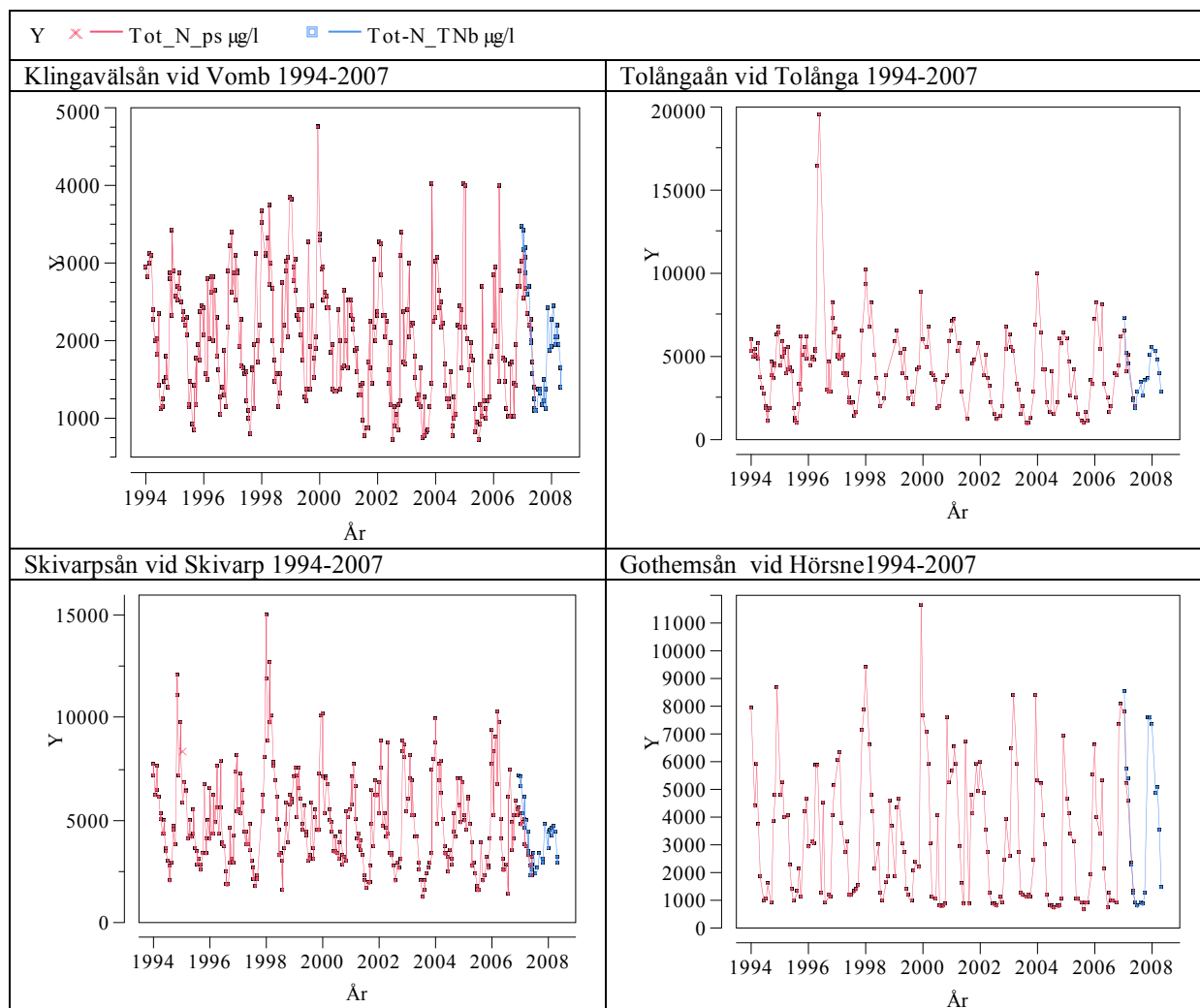
För de flesta tidsserierna ser man ingen nivåförändring efter metodbytet, däremot minskar spridningen i de allra flesta serierna med Tot-N_TNb (se t ex Alelyckan och Enningdalsälven, i figur 40).



Figur 40. Exempel på tidsserier med mellanhöga totalkvävehalter (Tot-N_TNb 500-2000 µg N/l).

Tot-N_TNb >2000 µg N/l

Samtliga stationer med höga totalkvävehalter fortsätter efter metodbytet på samma totalkvävenivå som tidigare, dvs metodbytet förefaller inte påverka nivån (figur 41).



Figur 41. Exempel på tidsserier med höga totalkvävehalter (Tot-N_TNb >2000 µg N/l).

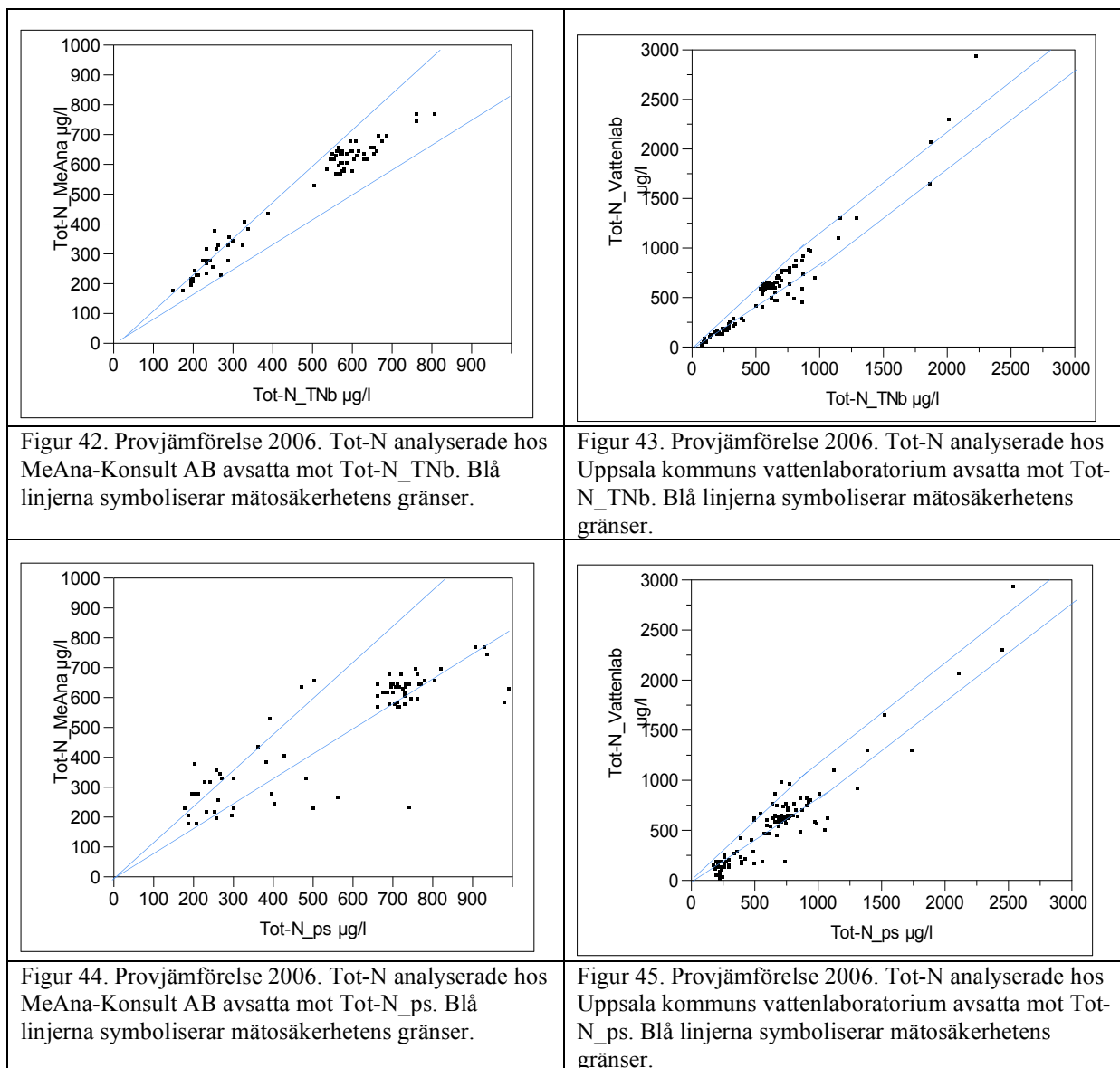
Parallellanalyser med externa laboratorier

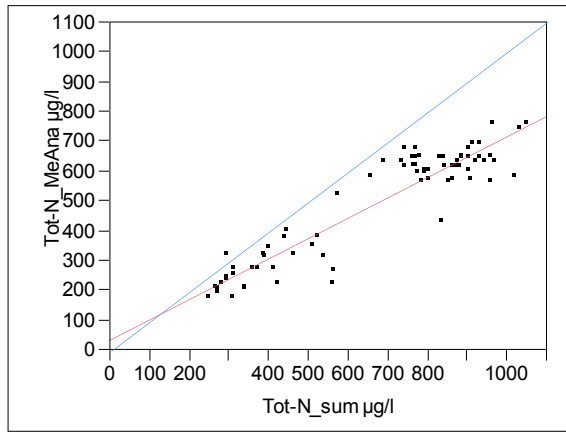
2006 anordnades en provjämförelse av totalkväve med två andra laboratorier, MeAna-Konsult AB och Uppsala kommuns Vattenlaboratorium. Samtliga prov analyserades med Tot-N_ps på de tre olika laboratorierna. Därutöver analyserades de av institutionens laboratorium enligt metoderna Tot-N_TNb och Tot-N_sum.

Jämförelsen mellan Tot-N_ps från MeAna och kommunens vattenlaboratorium, samt Tot-N_TNb från vårt laboratorium stämde väl överens (figur 42 och 43). Den största spridningen fanns vid låga halter mellan Tot-N_TNb och kommunens resultat. Detta härrör med stor sannolikhet från att kommunens rutiner är anpassade för betydligt högre halter.

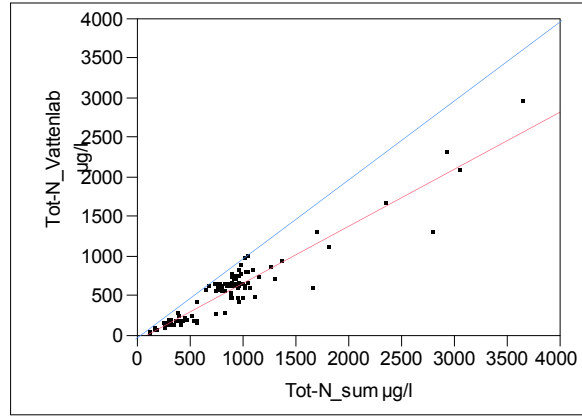
Tot-N_{ps} från vårt laboratorium var på flertalet prov högre än resultaten från MeAna och kommunens vattenlaboratorium, särskilt vid låga halter (figur 44 och 45).

Vid jämförelse av Tot-N_{ps} från de externa laboratorierna och Tot-N_{sum} från vårt laboratorium, så visade resultaten att Tot-N_{ps} från de externa laboratorierna var ca 30 % lägre än Tot-N_{sum} (figur 46 och 47).





Figur 46. Provjämförelse 2006. Tot-N analyserade hos MeAna-Konsult AB avsatta mot Tot-N_sum. Blå linje symboliserar 1:1 förhållandet. Röd linje symboliserar trendlinjen:
 $\text{Tot-N_MeAna } \mu\text{g N/l} = 29 + 0,69 \cdot \text{Tot-N_sum } \mu\text{g N/l}$
 $R^2=0,87$



Figur 47. Provjämförelse 2006. Tot-N analyserade hos Uppsala kommun's vattenlaboratorium avsatta mot Tot-N_sum. Blå linje symboliserar 1:1 förhållandet. Röd linje symboliserar trendlinjen:
 $\text{Tot-N_Vattenlab } \mu\text{g N/l} = -59 + 0,72 \cdot \text{Tot-N_sum } \mu\text{g N/l}$
 $R^2=0,89$

Slutsatser

I början av 2007 togs en ny metod i bruk vid institutionen för att analysera totalkvävehalten i vattenproven (Tot-N_TNb). Anledningen till att den gamla metoden (Tot-N_ps) fasades ut och ersattes med Tot-N_TNb var dels att instrumentet som användes vid analys av Tot-N_ps började bli gammalt så att dess känslighet och precision försämrades och dels att man ansåg att uppslutningen med kaliumpersulfat inte var fullständig för samtliga prover.

I och med att Tot-N_sum har en högre mätosäkerhet än Tot-N_TNb, samt att Kjeldahlkväve är en hälsovådlig och tidskrävande metod som är svår att automatisera har det även diskuterats att avsluta analysen av Kjeldahlkväve. Om ett sådant avbrott i en analys skall ske är det viktigt att de olika metoderna jämförs vilket är en av anledningarna till denna rapport.

Jämförelse mellan Tot-N_sum och Tot-N_TNb

För åren 2007-2008 gav Tot-N_sum högre halter än Tot-N_TNb. I genomsnitt var skillnaden ca 20 %, men skillnaden beror, som vi här har visat, på vilken kvävehalt som analyseras (tabell 10). Skillnaden i analysresultat mellan de två metoderna påverkar de beräkningar av kvävetransporten som görs för bland annat de s.k. flodmynningsstationerna. Detta påverkar i sin tur de beräkningar av belastningen på havet som görs med dessa data som bas. I genomsnitt blir den totala kvävebelastningen på havet 2007-2008 baserad på Tot-N_TNb ca 15 % lägre än om beräkningarna baseras på det traditionellt använda Tot-N_sum (bilaga 3). Detta innebär att hänsyn måste tas till denna skillnad mellan de olika analysmetoderna om Tot-N_TNb-metoden på sikt skall ersätta Tot-N_sum.

I flertalet tidsserier syns en tydlig nivåskillnad mellan Tot-N_TNb och Tot-N_sum. Förutom nivåskillnaden så är spridningen under året mindre med Tot-N_TNb än med Tot-N_sum och säsongsvariationer framträder som inte har kunnat ses med Tot-N_sum på grund av den stora variationen. Detta är särskilt tydligt vid låga halter, främst totalkvävehalter lägre än 500 µg N/l. En anledning till den mindre spridningen och tydligare säsongsvariationer är att mätosäkerheten är lägre i Tot-N_TNb-analysen. Eftersom Tot-N_sum är summan av både NO_{2,3}-N och Kjeldahlkvävet, så påverkas den totala mätosäkerheten i detta fall av de båda underliggande analysmetoderna.

Skillnaden i resultaten mellan Tot-N_sum och Tot-N_TNb kan till stor del förklaras med att Kjeldahlkvävetmetoden inkluderar fler och större partiklar i provet, medan Tot-N_TNb endast i begränsad omfattning får med partiklar och då endast mindre partiklar som inte sedimenterat och som kan sugas in genom injektionsnålen. Skillnaden i resultat mellan de båda metoderna ökar således med mängden av partiklar i provet och storleken på dessa. En del av skillnaden kan även förklaras med att Kjeldahlkvävet till viss del överskattas i och med att partiklarna koncentreras i flaskan då uttag till fosfat-, ammonium- och Tot-N_TNb-analys görs utan att provet skakas. Osäkerheten i Tot-N_sum är dessutom större vid låga halter.

Vid en provjämförelse med två externa laboratorier stämde resultaten från Tot-N_TNb väl överens med deras totalkväveresultat baserade på Tot-N_ps, medan även deras resultat var lägre än Tot-N_sum.

Jämförelse mellan Tot-N_sum och Tot-N_ps

För åren 1987-2008 gav Tot-N_sum högre halter än Tot-N_ps. I genomsnitt var skillnaden ca 10 %, men även i detta fall berodde skillnaden på vilken kvävehalt som analyserades. Skillnaden kan sannolikt åtminstone till viss del förklaras med att det i Tot-N_sum-metoden ingående Kjeldahlkvävet är en mer effektiv metod för att bryta ner organiskt material och därigenom ger en högre kvävehalt.

Skillnaden mellan analysresultaten från de två metoderna har inte varit konstant över åren. I mitten av 1990-talet var det ingen markant skillnad mellan de båda bestämningssätten, vilket kan förklaras med att Tot-N_ps sannolikt gav systematiskt för höga värden under den perioden. Internkontrollerna var mellan 10 och 20 µg N/l högre än det förväntade värdet under åren 1993-1996. Skillnader i tidsserierna mellan de båda kvävetoderna har bland annat diskuterats och påpekats i en nyligen publicerad doktorsavhandling (Wallin 2008).

En tydlig minskning i internkontrollernas spridning för Tot-N_ps skedde efter 2004. Samtidigt var skillnaden i resultatet mellan Tot-N_sum och Tot-N_ps större under de sista åren som metoden användes. Detta trots att förbättringar av Tot-N_ps metoden genomfördes efter 2002 med en justering av pH i oxidationslösningen, samt genom en tillsats av buffrande borsyra för att kunna erhålla en bättre kontroll över provernas pH-värde under autoklaveringen. Efter 2002 surgjordes dessutom internkontroller och kalibreringsstandarder för att efterlikna de konserverade proven så mycket som möjligt. Under stora delar av 2004 och 2005 var skillnaden mellan metoderna de största som noterats under hela perioden som metoderna användes parallellt. Detta beror på att den inköpta kaliumpersulfaten hade sämre kvalitet under den perioden, vilket i flera fall gav lägre Tot-N_ps halter. Detta märktes tyvärr inte på resultaten från internkontrollerna (EDTA), varmed det tog ett tag innan problemet upptäcktes. Orsaken till att inte alla prov påverkades i samma utsträckning bedöms vara att persulfatet sannolikt räckte till för att bryta ner inte alltför stora mängder organiskt material och då i första hand lättnedbrytbart organiskt material, medan det organiska materialet i vissa naturvatten som till exempel proverna från Väneren inte bröts ner fullständigt. Eftersom uppslutningsgraden var olika för olika typer av vatten, så är det dessvärre omöjligt att kunna korrigera för detta fel.

I de flesta tidsserierna syns ingen tydlig nivåskillnad mellan Tot-N_sum och Tot-N_ps. Vid riktigt låga halter, Tot-N mindre än 300 µg N/l ser vi dock en avvikelse i tidsserierna på Tot-N_ps i samband med att kvantifieringsgränsen försämrades i slutet av 1990-talet. I början av analysperioden kunde halter lägre än 100 µg N/l analyseras med hjälp av Tot-N_ps, men i slutet av analysperioden kunde metoden som lägst bestämma halter strax under 200 µg N/l. Detta beror sannolikt på att instrumentet hade åldrats och att dess känslighet därigenom försämrats.

Jämförelse mellan Tot-N_TNb och Tot-N_ps

Den undersökning som gjordes vid metodbytet mellan Tot-N_ps och Tot-N_TNb visar att resultaten haltmässigt stämmer bra överens i koncentrationsintervallet 500-1000 µg N/l (se tabell 10). Vid lägre halter var Tot-N_ps ofta högre än Tot-N_TNb på grund av att man med Tot-N_ps hade svårigheter att mäta halter under 200 µg N/l, medan man med Tot-N_TNb bestämmer halter ända ned till 50 µg N/l. Vid höga koncentrationer (Tot-N_TNb > 1000 µg N/l) gav Tot-N_TNb ca 10 % högre resultat än Tot-N_ps. Detta beror sannolikt på att Tot-N_ps underskattade totalkvävehalterna eftersom skillnaden mellan metoderna ökar med ökad mängd organiskt material i provet. Tot-N_TNb ger dessutom mer tillförlitliga resultat vid

höga koncentrationer, då metoden kontrolleras mot internkontroller och certifierat referensmaterial med höga koncentrationer, 4000 respektive 2250 µg N/l. För Tot-N_{ps} var kontrollen i det övre spannet av kalibreringskurvan inte lika god eftersom högsta internkontrollen endast låg på 800 µg N/l.

I de flesta tidsserierna syns ingen tydlig nivåskillnad mellan Tot-N_{ps} och Tot-N_{TNb}, men däremot är spridningen mindre med Tot-N_{TNb} och säsongsvariationer framträder som inte var uppenbara med Tot-N_{ps}.

Tabell 10. Den procentuella skillnaden mellan Tot-N_{TNb} och Tot-N_{sum} respektive Tot-N_{ps} vid olika totalkvävenivåer. TNb har satts som 100% för att underlätta jämförelserna. Spridningen anges som ± CV.

Haltintervall	Tot-N _{TNb}	Tot-N _{sum}	Tot-N _{ps}
<500 µg N/l	100%	126% ± 31%	147% ± 66%
500-1000 µg N/l	100%		99% ± 17%
1000-2000 µg N/l	100%		89% ± 15%
500-3000 µg N/l	100%	122% ± 17%	
>2000 µg N/l	100%		90% ± 15%
>3000 µg N/l*	100%	114% ± 12%	

* prov där Tot-N_{sum} – Tot-N_{TNb} <-200 µg N/l har strukits

Referenser

Demandt, C. Undersökning inför byte av TN-metoden. Vattenkemiska laboratoriet, SLU Uppsala. 2007-03-27

Demandt, C. Uppföljning efter instrument- och metodbyte vid TN analys. Vattenkemiska laboratoriet, SLU Uppsala. 2008-02-18.

Wallin, K. Roadmap for Trend Detection and Assessment of Data Quality. Doktorsavhandling. Linköpings universitet. ISBN 978-91-7393-792-4.

Bilaga 1 - Jämförelse Tot-N_TNb och Tot-N_sum 2007-2008

$p > 0.05$ innebär att det inte är någon signifikant skillnad mellan metoderna

$p < 0.05$ innebär att det är en signifikant skillnad mellan metoderna

Parvis t-test vid olika haltintervall

	Medel Tot-N_TNb µg/l	Medel Tot-N_sum µg/l	Medeldiff	Probability	N
Alla prover	949	1124	-175	<0,0001	2039
Tot-N_TNb <500 µg/l	288	361	-73	<0,0001	668
Tot-N_TNb 500-1000 µg/l	695	864	-169	<0,0001	876
Tot-N_TNb 1000-3600 µg/l	1769	2130	-361	<0,0001	414
Tot-N_TNb >3600 µg/l	5266	5369	-103	0,2055	75
Tot-N_TNb>3600 µg/l *	5164	5672	-509	<0,0001	54

* prov där Tot-N_sum - Tot-N_TNb <-200 µg/l har strukits

Parvis t-test stationsvis

Stationsnamn	Medel Tot-N_sum µg/l	Medel Tot-N_TNb µg/l	Medeldiff	Probability	N
Abiskojokk Röda Bron	138	101	36	0,095	11
Skellefte älv Slagnäs	113	120	-8	0,4072	11
Lule älv Luleå	151	130	21	0,1158	19
Vindelälven Maltbrännan	166	140	26	0,0345	12
Ume älv Stornorrfors	206	177	29	0,1005	18
Ljusnan Funäsdalen	243	186	57	0,0018	11
Kvistforsen	225	191	34	0,057	21
Ångermanälven Sollefteå	236	192	44	0,058	21
Indalsälven Hammarstrand	241	207	34	0,0518	10
Pite älv Bölebyn	277	214	63	0,0037	20
Klarälven Edsforsen	312	225	87	0,0069	20
Indalsälven Bergeforsen	277	238	39	0,0018	21
Lögde älv Lögdeå	308	248	59	0,0078	19
Ljungan Skallböleforsen	279	253	26	0,0882	16
Gide älv Gideåbacka	318	269	49	0,004	16
Ljusne Strömmar	350	271	79	0,0005	20
V. Dalälven Mockfjärd	350	275	74	0,0009	21
Råne älv Niemisel	355	276	79	<0,0001	21
Ammerån Skyttmon	348	279	69	0,0238	12
Torne älv Mattila	366	281	85	<0,0001	21
Ö. Dalälven Gråda	348	282	66	<0,0001	21
Klarälven Almar	373	282	90	0,0005	12
Kalix älv Karlsborg	382	286	96	0,0002	20
Öre älv Torrböle	354	294	60	0,0008	21
Delångersån Iggesund	375	297	79	0,0094	20
Svedån Sved	417	312	105	0,0009	12
Borgviksån Borgvik	419	344	76	0,0004	12
Dalälven Älvkarleby	453	345	107	<0,0001	21
Töre älv Infl.Bölträsket	490	351	139	<0,0001	20
Klarälven Norra Råda	418	362	56	0,0036	12
Rickleån Robertsfors	421	365	56	<0,0001	21
Dalälven Näs bruk	460	397	63	<0,0001	21
Arbogaån Käfalla	503	401	103	0,0042	8
Rickleån Utl	473	414	59	0,0024	21
Alterälven Norrfjärden	566	433	133	<0,0001	20
Byälven Säffle V	595	490	105	0,0013	12
Upperudsälv. Köpmannebro	583	510	73	<0,0001	22
Enningdalsälv N.Bullaren	586	518	68	0,0001	21
S. Björkfjärden SO	650	530	120	<0,0001	36
Stockholm,jvb	657	541	116	<0,0001	21
Gullspångsälv. Gullspång	624	549	75	<0,0001	22
Prästfjärden	686	572	114	<0,0001	36
Norsälven Norsbron	695	578	117	0,0012	12
Göta Älv Vargön	704	604	100	<0,0001	22
Göta Älv Trollhättan	727	604	123	<0,0001	21
Alsterån Getebro	730	611	119	<0,0001	21
Alelyckan	771	617	154	<0,0001	21
Megrundet N	701	622	79	<0,0001	40
Alsterälven Alster	884	624	260	<0,0001	12

Stationsnamn	Medel Tot-N_sum µg/l	Medel Tot-N_TNb µg/l	Medeldiff	Probability	N
Galten	893	627	265	<0,0001	24
Nordre älv, Ormo	776	632	145	<0,0001	21
Tärnan SSO	723	641	82	<0,0001	40
Båveån Uddevalla	813	647	166	<0,0001	21
Dagskärsgrund N	733	648	84	<0,0001	30
Mariestadsviken M1	771	662	109	<0,0001	30
Mariestadsviken M2	804	681	123	<0,0001	30
Görväln S	888	691	197	<0,0001	36
Motala Ström Norrköping	960	722	238	<0,0001	20
Botorpström Brunnsö	935	723	212	<0,0001	21
Örekilsälven Munkedal	929	731	199	<0,0001	20
Ulvhällsfjärden	1017	732	286	<0,0001	24
Ölman Hult	1087	770	317	0,0135	12
Åtran Skåpanäs	968	785	183	<0,0001	21
Granfj. Djurgårds Udde	1075	796	279	<0,0001	36
Lagan Laholm	963	803	161	<0,0001	21
Gavleån Gävle	963	804	159	<0,0001	21
Mörrumsån Mörrum	962	819	144	<0,0001	17
Västeråsfjärden N	1145	821	324	<0,0001	24
Blacken	1072	828	244	<0,0001	36
Nyköpingsån Spånga	1057	829	227	<0,0001	21
Nissan Halmstad	1014	853	161	<0,0001	20
Emån Emsfors	1012	857	155	<0,0001	21
Lyckebyån Lyckeby	1101	916	185	<0,0001	21
Svinnegarnsviken	1239	963	276	<0,0001	24
Åtran Falkenberg	1154	986	168	<0,0001	20
Viskan Åsbro	1240	994	247	<0,0001	21
Dalbergsån Dalbergså	1355	1027	328	<0,0001	12
Fyllebro	1217	1027	190	0,0006	15
Dummeån Utl. Vättern	1252	1047	206	<0,0001	12
Forsmarksån Johannisfors	1259	1167	92	0,0003	21
Ljungbyån Ljungbyholm	1766	1485	281	<0,0001	21
Helgeån Hammarsjön	1762	1491	271	0,0002	21
Skarven	1887	1558	329	<0,0001	36
Tidan Mariestad	1878	1576	302	0,0107	12
Nossan Sal	2030	1668	362	0,0023	12
Rönneån Klippan	2155	1735	420	0,0022	18
Klingavälsån Vomb	2219	1772	447	<0,0001	41
Ekoln Vreta Udd	2253	1835	418	<0,0001	36
Stensån Malen	2287	2021	266	0,0009	15
Tönnersa	2360	2060	299	0,0024	15
Lidan Lidköping	2738	2250	488	0,0016	12
Visman Nybble	3302	2900	402	0,0206	12
Kävlingeån Högsmölla	3656	3132	525	0,0001	21
Gothemsån Hörsne	3343	3252	91	0,6555	21
Smedjeån V. Mellby	3893	3418	475	<0,0001	21
Tolångaån Tolånga	3625	3431	194	0,2308	20
Skivarpsån Skivarv	4219	3696	523	<0,0001	35
Trönninge	4166	3861	305	0,1153	15
Råån Helsingborg	5489	5676	-186	0,376	21

Bilaga 2 – Prover där skillnaden mellan Tot-N_{sum} och Tot-N_{TNb} är mindre än -200 µg/l

Stationsnamn	År	Mån	Dag	Nivå	NO _{2,3} -N µg/l	NO _{2,3} -N omanalys	Kjeldahlkväve µg/l	Tot-N _{sum} µg/l	Tot-N _{sum} omanalys	Tot-N _{TNb} µg/l	Tot-N _{TNb} omanalys
Forsmarksån Johannisfors	2007	12	11	0,5	466	1112	1214	1680	2326	2338	2494
Gothemsån Hörsne	2007	3	15	0,5	2649		1415	4064		5328	
Gothemsån Hörsne	2007	11	15	0,5	2896		1271	4167		7516	7491
Gothemsån Hörsne	2008	2	18	0,5	3306		1191	4497		4779	
Helgeån Hammarsjön	2008	3	18	0,5	399		975	1374		1638	
Klingavälsån Vomb	2007	3	12	0,5	1133		1196	2329		2564	
Kävlingeån Högsmölla	2007	3	13	0,5	2438		1195	3633		4644	
Lidan Lidköping	2007	3	14	0,5	1737		1131	2868		3273	
Råån Helsingborg	2007	4	17	0,5	1068		926	1994		4981	
Råån Helsingborg	2007	10	22	0,5	1995		678	2673		4130	4419
Råån Helsingborg	2007	11	15	0,5	2705	5419	467	3172	5886	6374	6877
Råån Helsingborg	2007	12	18	0,5	5914		586	6500		7653	7803
Råån Helsingborg	2008	1	16	0,5	2876	7195	702	3578	7897	8923	9086
Råån Helsingborg	2008	2	19	0,5	5671		459	6130		7117	
Råån Helsingborg	2008	3	19	0,5	6256		886	7142		7856	
Råån Helsingborg	2008	4	15	0,5	4958	5758	642	5600	6400	6754	6774
Rönneån Klippan	2007	4	24	0,5	368		728	1096		1952	
Skivarpsån Skivarp	2007	1	9	0,5	6478	5401	1358	7836	6759	7124	
Skivarpsån Skivarp	2007	2	14	0,5	3729		1169	4898		5251	
Skivarpsån Skivarp	2007	2	28	0,5	4456		1199	5655		6062	
Skivarpsån Skivarp	2008	2	8	0,5	3032		1024	4056		4437	
Smedjeån V. Mellby	2007	3	13	0,5	1552	2476	1079	2631	3555	3395	
Stensån Malen	2007	2	14	0,5	1529		707	2236		2444	
Svinnegarnsviken	2007	2	20	10	625		2697	3322		3863	4011
Tidan Mariestad	2007	9	17	0,5	148		743	891		1204	
Tolångaån Tolånga	2007	1	16	0,5	7401	5076	1162	8563	6238	7180	
Tolångaån Tolånga	2007	2	14	0,5	3488		1407	4895		5125	
Tolångaån Tolånga	2007	3	20	0,5	2301		1394	3695		4459	
Tolångaån Tolånga	2007	12	18	0,5	3336		997	4333		5038	
Tolångaån Tolånga	2008	2	17	0,5	3663		940	4603		5229	
Tolångaån Tolånga	2008	4	13	0,5	1796		837	2633		3894	
Trönninge	2007	2	14	0,5	2366		902	3268		4402	
Trönninge	2007	3	13	0,5	2461		1107	3568		4216	
Tönnersa	2007	6	14	0,5	2330		618	2948		3294	

Prover tagna i februari och mars 2009 från Skivarpsån, Råån och Tolångaån gav högre värden vid omanalys än i originalkörningen vilket ytterligare styrker att nitrit+nitrat kväve under dessa månader är svåranalyserade. Ytterligare utredning pågår.

Bilaga 3- Kvävebelastningen på havet 2007 och 2008

Flodområde	Län	År	Areal km ²	TOC ton	NH ₄ -N ton	NO ₂ +NO ₃ -N ton	Kjeld.-N ton	Tot-N_TNb ton	Tot-N_sum ton	Tot-N_TNb/Tot-N_sum (%)
A. Bottenviken	BD-län	2007	106234	318356	932	1873	14645	11964	16517	72
	AC-län	2007	24717	77447	201	357	3077	2677	3434	78
B. Bottenhavet	AC-län	2007	32997	86605	154	600	3481	3015	4081	74
	Y-län	2007	82917	199500	274	2462	7530	8329	9991	83
	X-län	2007	30400	55998	118	657	2184	2309	2841	81
	C-län	2007	32443	72483	156	1440	3160	3819	4600	83
	AB-län	2007	956	2981	2,63	57,7	133	185	190	97
C. Östersjön	AB-län	2007	25810	38479	46,5	1480	2124	3233	3221	100
	D-län	2007	5337	12452	26,8	309	1002	1082	1311	83
	E-län	2007	18360	39921	113	2156	3146	4010	5302	76
	H-län	2007	14213	66789	93,5	3396	3416	6108	7024	87
	I-län	2007	3145	14263	40	3913	1509	5216	5914	88
	K-län	2007	8253	48479	82,2	1461	2238	3217	3700	87
	M-län	2007	7858	70049	238	6252	4242	9509	10494	91
D. Öresund	M-län	2007	2582	11433	80,8	4511	1388	5718	5899	97
E. Kattegatt	M-län	2007	3058	22240	103	4325	1983	5786	6309	92
	N-län	2007	18057	174312	577	8439	8694	14196	17132	83
	O-län	2007	50117	94467	383	9388	6903	12757	16290	78
F. Skagerrak	O-län	2007	5365	31270	109	1353	1659	2399	3012	80
	Totalsumma	2007	472819	1437524	3730	54431	72512	105527	127263	83

Bilaga 3- Kvävebelastningen på havet 2007 och 2008

Flodområde	Län	År	Areal km ²	TOC ton	NH ₄ -N ton	NO ₂ +NO ₃ -N ton	Kjeld.-N ton	Tot-N_TNb ton	Tot-N_sum ton	Tot-N_TNb/Tot-N_sum (%)
A. Bottenviken	BD-län	2008	106234	319989	708	1698	13315	11528	15261	76
	AC-län	2008	24717	87310	158	358	3352	2923	3709	79
B. Bottenhavet	AC-län	2008	32997	89835	144	670	2802	3319	3555	93
	Y-län	2008	82917	197884	319	2598	7362	8876	9961	89
	X-län	2008	30400	83356	187	928	3272	3557	4200	85
	C-län	2008	32443	127524	215	1960	5010	5931	6969	85
	AB-län	2008	956	8099	4,65	101	304	413	405	102
C. Östersjön	AB-län	2008	25810	61010	87,2	1955	3539	4777	4963	96
	D-län	2008	5337	12215	30,1	177	880	871	1057	82
	E-län	2008	18360	32570	67,9	999	2075	2574	3073	84
	H-län	2008	14213	54618	63,9	2679	2488	4815	5434	89
	I-län	2008	3145	13678	31,1	3650	1234	4666	5504	85
	K-län	2008	8253	33928	48	795	1363	2001	2158	93
	M-län	2008	7858	45095	149	3997	2449	6326	6416	99
D. Öresund	M-län	2008	2582	7197	57,3	3137	746	4008	3824	105
E. Kattegatt	M-län	2008	3058	13979	67,8	2935	1108	3929	4014	98
	N-län	2008	18057	152001	502	7161	6961	12164	14122	86
	O-län	2008	50117	109786	414	9952	7334	14168	17286	82
F. Skagerrak	O-län	2008	5365	44836	123	1418	2017	2965	3435	86
	Totalsumma	2008	472819	1494908	3378	47166	67609	99814	115347	87

Bilaga 4 – Transporterad mängd kväve i flodmynningarna 2007 och 2008

Namn	X_RAK	Y_RAK	Areal km ²	År	TOC ton	NH ₄ -N ton	NO ₂ +NO ₃ -N ton	Kjeld.-N ton	Tot-N_TNb ton	Tot-N_sum ton	Tot-N_TNb/Tot-N_sum (%)
Skivarpsån Skivarp	614886	136002	102	2007	446	4,58	183	64,3	225	247	91
Skivarpsån Skivarp	614886	136002	102	2008	261	2,08	123	34,8	143	136	105
Kävlingeån Högsmölla	618678	132881	1185	2007	5828	36	1885	727	2195	2612	84
Kävlingeån Högsmölla	618678	132881	1185	2008	3837	22,8	1220	380	1559	1600	97
Helgeån Hammarsjön	620277	140091	4144	2007	44395	129	1953	2234	3492	4187	83
Helgeån Hammarsjön	620277	140091	4144	2008	28723	76,8	1008	1330	2167	2338	93
Råån Helsingborg	621205	131122	166	2007	374	3,77	437	55,5	492	492	100
Råån Helsingborg	621205	131122	166	2008	337	3,84	308	35,8	377	344	110
Rönneån Klippan	622467	133458	963	2007	7619	25,7	687	698	1108	1385	80
Rönneån Klippan	622467	133458	963	2008	4572	14,8	418	365	672	783	86
Mörrumsån Mörrum	622950	143450	3365	2007	21614	34,5	380	994	1199	1374	87
Mörrumsån Mörrum	622950	143450	3365	2008	15473	22,7	255	628	799	883	90
Lyckebyån Lyckeby	623006	149119	810	2007	5896	11,7	81,7	233	279	314	89
Lyckebyån Lyckeby	623006	149119	810	2008	4296	5,82	52	163	188	215	87
Smedjeån V. Mellby	626827	132577	277	2007	4265	19,5	570	302	754	871	87
Smedjeån V. Mellby	626827	132577	277	2008	2958	12,2	474	216	613	689	89
Lagan Laholm	626875	133051	6133	2007	50476	104	1260	2248	2799	3507	80
Lagan Laholm	626875	133051	6133	2008	41951	86,2	965	1595	2248	2561	88
Ljungbyån Ljungbyholm	627831	152255	735	2007	3779	6,49	180	182	313	363	86
Ljungbyån Ljungbyholm	627831	152255	735	2008	2551	3,5	87,9	103	183	191	96
Nissan Halmstad	628877	132040	2677	2007	31824	114	768	1350	1687	2118	80
Nissan Halmstad	628877	132040	2677	2008	29998	97,9	655	1028	1513	1683	90
Ätran Falkenberg	631338	129833	3340	2007	27138	77,7	1406	1397	2355	2803	84
Ätran Falkenberg	631338	129833	3340	2008	27444	74,5	1325	1186	2227	2511	89
Alsterån Getebro	632033	152167	1333	2007	6539	7,25	69,7	265	282	335	84
Alsterån Getebro	632033	152167	1333	2008	5502	5,12	55,5	210	232	266	87
Emån Emsfors	633520	153920	4441	2007	21195	24,4	545	947	1302	1492	87
Emån Emsfors	633520	153920	4441	2008	17778	17,4	406	708	1017	1114	91
Viskan Åsbro	635136	128895	2160	2007	15638	85,9	1088	1039	1622	2126	76
Viskan Åsbro	635136	128895	2160	2008	15521	97,1	941	861	1561	1802	87
Gothemsån Hörsne	638491	166721	349	2007	1767	4,94	489	167	671	656	102
Gothemsån Hörsne	638491	166721	349	2008	1713	3,72	474	137	606	611	99
Botorpström Brunnsö	639339	154122	975	2007	2863	2,99	59,9	169	177	229	77
Botorpström Brunnsö	639339	154122	975	2008	2317	2,08	30	113	123	143	86

Bilaga 4 – Transporterad mängd kväve i flodmynningarna 2007 och 2008

Namn	X_RAK	Y_RAK	Areal km ²	År	TOC ton	NH ₄ -N ton	NO ₂ +NO ₃ -N ton	Kjeld.-N ton	Tot-N_TNb ton	Tot-N_sum ton	Tot-N_TNb/Tot-N_sum (%)
Alelyckan	641071	127372	48194	2007	90843	368	9027	6638	12267	15665	78
Alelyckan	641071	127372	48194	2008	105573	398	9570	7052	13625	16622	82
Nordre älv, Ormo	642010	126900	48182	2007	65437	267	6629	4779	9111	11408	80
Nordre älv, Ormo	642010	126900	48182	2008	77375	320	7008	5143	10235	12151	84
Göta Älv Trollhättan	646771	129330	47035	2007	83510	181	8594	5585	11483	14179	81
Göta Älv Trollhättan	646771	129330	47035	2008	97644	193	9213	5141	12933	14354	90
Bäveån Uddevalla	647582	127369	301	2007	2024	6,74	61,9	104	130	166	78
Bäveån Uddevalla	647582	127369	301	2008	2726	5,48	75,7	113	160	189	85
Örekilsälven Munkedal	648930	125964	1335	2007	7833	30,4	363	431	630	794	79
Örekilsälven Munkedal	648930	125964	1335	2008	11212	34,7	369	526	762	895	85
Motala Ström Norrköping	649673	151838	15387	2007	32459	100	1974	2602	3425	4577	75
Motala Ström Norrköping	649673	151838	15387	2008	25743	54,5	900	1635	2124	2535	84
Nyköpingsån Spånga	652370	156442	3589	2007	8374	18	208	673	728	881	83
Nyköpingsån Spånga	652370	156442	3589	2008	8214	20,2	119	592	586	711	82
Enningdalsälv N.Bullaren	653621	125394	631	2007	3325	3,56	101	141	202	242	83
Enningdalsälv N.Bullaren	653621	125394	631	2008	4960	5,17	128	174	290	302	96
Stockholm Centralbron	658065	162841	22650	2007	31260	26,3	942	1721	2329	2662	87
Stockholm Centralbron	658065	162841	22650	2008	49819	63,2	1280	3068	3644	4347	84
Forsmarksån Johannisfors	669500	163246	376	2007	1172	1,03	22,7	52,2	72,9	74,9	97
Forsmarksån Johannisfors	669500	163246	376	2008	3185	1,83	39,6	120	163	159	103
Dalälven Älvkarleby	671742	158974	28921	2007	61533	147	1228	2673	3139	3901	80
Dalälven Älvkarleby	671742	158974	28921	2008	97855	198	1590	3894	4418	5484	81
Gavleån Gävle	672915	157210	2453	2007	5916	25,6	168	268	377	436	86
Gavleån Gävle	672915	157210	2453	2008	10473	42	221	448	605	669	90
Ljusne Strömmar	678924	156862	19820	2007	29041	62,9	296	1143	1156	1439	80
Ljusne Strömmar	678924	156862	19820	2008	48244	103	473	2018	2017	2491	81
Delångersån Iggesund	683661	156793	1992	2007	2748	3,32	41,1	135	143	176	81
Delångersån Iggesund	683661	156793	1992	2008	2981	3,43	42,7	120	147	162	91
Ljungan Skallböleforsen	691743	155984	12085	2007	18883	29,3	196	696	811	892	91
Ljungan Skallböleforsen	691743	155984	12085	2008	23650	34,5	216	873	1085	1089	100
Indalsälven Bergeforsen	693587	158205	25767	2007	57361	87,2	1321	2439	3200	3760	85
Indalsälven Bergeforsen	693587	158205	25767	2008	56449	97,8	1389	2468	3382	3858	88
Ångermanälven Sollefteå	700773	157350	30638	2007	81376	102	618	2958	2891	3577	81
Ångermanälven Sollefteå	700773	157350	30638	2008	71130	110	611	2565	2741	3176	86

Bilaga 4 – Transporterad mängd kväve i flodmynningarna 2007 och 2008

Namn	X_RAK	Y_RAK	Areal km ²	År	TOC ton	NH ₄ -N ton	NO ₂ +NO ₃ -N ton	Kjeld.-N ton	Tot-N_TNb ton	Tot-N_sum ton	Tot-N_TNb/Tot-N_sum (%)
Gide älv Gideåbacka	703055	166572	3442	2007	11309	11,7	40,4	348	312	388	80
Gide älv Gideåbacka	703055	166572	3442	2008	11836	15,6	42,7	307	332	350	95
Lögde älv Lögdeå	705438	167938	1608	2007	5695	3,76	16,4	182	148	199	74
Lögde älv Lögdeå	705438	167938	1608	2008	6013	5,56	23,7	170	167	194	86
Öre älv Torrböle	707160	168739	2860	2007	11213	8,54	41,5	352	295	394	75
Öre älv Torrböle	707160	168739	2860	2008	12332	11,5	54,1	337	334	391	85
Ume älv Stornorrfors	708979	170865	26567	2007	63827	133	497	2739	2373	3236	73
Ume älv Stornorrfors	708979	170865	26567	2008	64701	116	536	2083	2575	2701	95
Rickleån Utl	711900	175034	1648	2007	6019	15,7	42,4	217	217	259	84
Rickleån Utl	711900	175034	1648	2008	7362	15,3	48,4	226	237	275	86
Kvistforsen	719095	173622	11309	2007	21989	96,9	147	1058	969	1205	80
Kvistforsen	719095	173622	11309	2008	26542	76	148	1293	1154	1442	80
Pite älv Bölebyn	726410	175525	11285	2007	25982	81,1	139	1380	1056	1518	70
Pite älv Bölebyn	726410	175525	11285	2008	26944	76,2	120	1213	1107	1333	83
Alterälven Norrfjärden	726942	176351	446	2007	2182	8,9	9,71	95,8	76,6	106	72
Alterälven Norrfjärden	726942	176351	446	2008	2584	3,72	7,07	87,7	75,8	94,7	80
Lule älv Luleå	729186	178575	25225	2007	49546	172	336	2359	2180	2695	81
Lule älv Luleå	729186	178575	25225	2008	56699	184	371	2240	2192	2611	84
Kalix älv Karlsborg	732407	183604	23845	2007	67598	269	583	3526	2872	4110	70
Kalix älv Karlsborg	732407	183604	23845	2008	69743	228	636	3383	2774	4267	65
Töre älv Infl.Bölträsket	733222	181059	440	2007	2689	3	3,76	99,5	71,6	103	70
Töre älv Infl.Bölträsket	733222	181059	440	2008	2579	2,39	3,07	110	70,1	113	62
Torne älv Mattila	733351	187900	34441	2007	122590	306	659	5379	4229	6038	70
Torne älv Mattila	733351	187900	34441	2008	110233	155	449	4375	3859	4824	80
Råne älv Niemisel	733833	177925	3781	2007	13734	15,4	42,3	480	444	523	85
Råne älv Niemisel	733833	177925	3781	2008	14934	16,6	31,4	558	424	590	72
										Medel:	85

Bilaga 5 - Jämförelse Tot-N_ps och Tot-N_sum 1987-2007

$p > 0.05$ innebär att det inte är någon signifikant skillnad mellan metoderna

$p < 0.05$ innebär att det är en signifikant skillnad mellan metoderna

Parvis t-test vid olika haltintervall

	Medel Tot-N_ps µg/l	Medel Tot-N_sum µg/l	Medeldiff	Probability	N
Alla prov	1134	1245	-110	<0,0001	21966
Tot-N_ps <500 µg/l	325	312	13	<0,0001	7318
Tot-N_ps 500-1000 µg/l	704	800	-96	<0,0001	8678
Tot-N_ps 1000-2000 µg/l	1302	1347	-45	<0,0001	2570
Tot-N_ps >2000 µg/l	3862	4326	-464	<0,0001	3384

Tot-N_ps <500 µg/l

År	Medel Tot-N_ps µg/l	Medel Tot-N_sum µg/l	Medeldiff	Probability	N
1987	280	328	-48	<0,0001	207
1988	292	315	-23	<0,0001	372
1989	293	315	-22	<0,0001	353
1990	307	306	1	0,8804	377
1991	320	311	9	0,0358	357
1992	311	312	-1	0,87	359
1993	322	312	10	0,0015	374
1994	324	306	18	<0,0001	376
1995	363	306	57	<0,0001	374
1996	401	326	75	<0,0001	364
1997	332	305	27	<0,0001	373
1998	381	324	57	<0,0001	365
1999	323	321	2	0,4651	357
2000	347	330	17	<0,0001	385
2001	298	310	-12	0,0002	369
2002	307	292	15	0,001	360
2003	352	308	44	<0,0001	363
2004	319	312	7	0,2035	351
2005	289	307	-18	0,0041	353
2006	324	307	17	0,0026	358
2007	313	307	6	0,562	171

Tot-N_ps 500-2000 µg/l

År	Medel Tot-N_ps µg/l	Medel Tot-N_sum µg/l	Medeldiff	Probability	N
1987	828	925	-97	<0,0001	309
1988	811	913	-102	<0,0001	575
1989	842	914	-72	<0,0001	578
1990	820	908	-88	<0,0001	550
1991	863	927	-64	<0,0001	561
1992	826	905	-79	<0,0001	551
1993	842	900	-58	<0,0001	549
1994	894	908	-14	0,0002	573
1995	900	904	-4	0,4734	565
1996	980	955	25	0,0008	530
1997	943	941	2	0,7306	551
1998	922	952	-30	<0,0001	560
1999	898	939	-41	<0,0001	578
2000	842	907	-65	<0,0001	582
2001	818	927	-109	<0,0001	570
2002	811	923	-112	<0,0001	576
2003	847	942	-95	<0,0001	556
2004	758	958	-200	<0,0001	558
2005	661	916	-255	<0,0001	602
2006	748	925	-177	<0,0001	559
2007	766	950	-184	<0,0001	215

Tot-N_ps >2000 µg/l

År	Medel Tot-N_ps µg/l	Medel Tot-N_sum µg/l	Medeldiff	Probability	N
1987	3843	4025	-182	0,0006	87
1988	3857	4189	-332	<0,0001	176
1989	4030	4384	-354	<0,0001	173
1990	4194	4552	-358	<0,0001	174
1991	4155	4474	-319	<0,0001	184
1992	4603	5190	-587	<0,0001	172
1993	4131	4746	-615	<0,0001	186
1994	4144	4468	-324	<0,0001	169
1995	3825	4217	-392	<0,0001	170
1996	3994	4655	-661	<0,0001	182
1997	4051	4401	-350	<0,0001	161
1998	4274	4756	-482	<0,0001	182
1999	3719	4151	-432	<0,0001	176
2000	3730	4198	-468	<0,0001	170
2001	3530	4084	-554	<0,0001	164
2002	3581	4098	-517	<0,0001	155
2003	3247	3653	-406	<0,0001	157
2004	3604	4222	-618	<0,0001	173
2005	3004	3635	-631	<0,0001	145
2006	3565	4052	-487	<0,0001	170
2007	3440	4147	-707	<0,0001	58

Parvis t-test stationsvis

Stationsnamn	Medel Tot-N_sum µg/l	Medel Tot-N_ps µg/l	Medeldiff	Samtliga år Probability	1987-1993 Probability	1994-1997 Probability	1998-2007 Probability
Abiskojokk Röda Bron	132	210	-78	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Skellefte älv Slagnäs	170	214	-44	<0,0001	0,3125	<0,0001	<0,0001
Lule älv Luleå	170	214	-43	<0,0001	0,5988	<0,0001	<0,0001
Vindelälven Maltbrännan	223	248	-24	<0,0001	0,7843	0,0773	<0,0001
Ume älv Stornorrfors	223	249	-26	<0,0001	0,593	<0,0001	0,0001
Kvistforsen	235	265	-30	<0,0001	0,2401	<0,0001	0,0011
Ljusnan Funäsdalen	243	282	-39	<0,0001	0,7689	<0,0001	<0,0001
Ångermanälven Sollefteå	244	269	-25	<0,0001	0,5276	<0,0001	0,0069
Indalsälven Hammarstrand	264	294	-31	<0,0001	0,19	0,0017	0,0012
Indalsälven Bergeforsen	284	306	-22	0,0005	0,1514	0,0017	0,0014
Pite älv Bölebyn	295	293	2	0,5667	0,0034	0,0006	0,457
Råne älv Niemisel	344	338	6	0,3105	0,0015	0,1547	0,786
Lögde älv Lögdeå	345	336	8	0,1391	0,1699	0,0035	0,0064
V. Dalälven Mockfjärd	346	351	-4	0,5278	0,0708	0,0012	0,6441
Ljungan Skallböleforsen	350	348	1	0,4872	0,0004	0,0067	0,3128
Ö. Dalälven Gråda	350	359	-8	0,2481	0,7846	0,0206	0,9598
Torne älv Mattila	357	347	10	0,1818	0,4327	0,0005	0,008
Ammerån Skyttmon	362	362	1	0,6594	0,0174	0,0198	0,2642
Kalix älv Karlsborg	371	368	3	0,5693	0,0723	0,0736	0,5873
Klarälven Edsforsen	372	373	-2	0,9745	0,4178	0,1437	0,7406
Gide älv Gideåbacka	377	372	5	0,4031	0,3336	0,0185	0,0261
Klarälven Almar	381	359	22	<0,0001	<0,0001	0,1918	0,0175
Öre älv Torrböle	388	373	15	0,006	0,006	0,0062	0,0007
Delångersån Iggesund	396	391	5	0,4501	0,41	0,0218	0,042
Ljusne Strömmar	396	380	16	0,0129	0,0007	0,0354	0,0072
Svedån Sved	423	425	-3	0,6881	<0,0001	0,6842	0,0145
Dalälven Näs bruk	449	436	13	0,0821	0,2819	0,0027	0,0005
Dalälven Älvkarleby	451	435	16	0,0406	0,1234	0,1348	0,0139
Borgviksån Borgvik	456	437	20	<0,0001	<0,0001	0,3682	0,0185
Klarälven Norra Råda	464	432	32	<0,0001	<0,0001	0,7582	<0,0001
Rickleån Robertsfors	472	443	29	<0,0001	0,0013	0,037	<0,0001
Rickleån Utl	528	481	47	<0,0001	0,0093	0,1494	<0,0001
Byälven Säffle V	531	490	41	<0,0001	<0,0001	0,1651	<0,0001
Arbogaån Kåfalla	531	502	29	0,0116	0,9967	0,0075	0,0004
Alterälven Norrfjärden	593	525	69	<0,0001	<0,0001	0,1919	<0,0001
Upperudsälv. Köpmannebro	627	588	39	<0,0001	<0,0001	0,5426	<0,0001
Enningdalsälv N.Bullaren	638	612	26	0,0021	0,0023	0,0002	<0,0001
Norsälven Norsbron	666	614	52	<0,0001	<0,0001	0,9752	<0,0001
Töre älv Infl.Bölträsket	669	587	82	<0,0001	0,0003	0,0843	<0,0001
Stockholm Centralbron	674	661	13	0,4025		0,1013	0,0186
Alsterälven Alster	679	603	75	<0,0001	<0,0001	0,7958	<0,0001
Alsterån Getebro	693	652	41	0,0001	0,0031	0,1421	<0,0001
Gullspångsälv. Gullspång	726	687	39	<0,0001	<0,0001	0,6929	0,051
Botorpström Brunnsö	786	708	78	<0,0001	<0,0001	0,0364	<0,0001
Megrundet N	793	734	59	<0,0001	<0,0001	0,059	<0,0001

Stationsnamn	Medel Tot-N_sum µg/l	Medel Tot-N_ps µg/l	Medeldiff	Samtliga år Probability	1987-1993 Probability	1994-1997 Probability	1998-2007 Probability
Tärnan SSO	804	733	71	<0,0001	<0,0001	0,4086	<,0001
Dagskärsgrund N	808	737	71	<0,0001	<0,0001	0,5068	<,0001
Göta Älv Vargön	814	769	45	<0,0001	<0,0001	0,4358	<,0001
Mörrumsån Mörrum	821	755	66	<0,0001	0,0097	0,4033	<,0001
Göta Älv Trollhättan	822	779	43	<0,0001	0,0008	0,0169	<,0001
Nordre älv, Ormo	838	830	8	0,3778		0,0944	0,2202
Gavleån Gävle	848	739	108	<0,0001	0,0001	0,9438	<,0001
Alelyckan	852	783	69	<0,0001	0,0013	0,9008	<,0001
Mariestadsviken M1	868	797	71	<0,0001	<0,0001	0,5	<,0001
Motala Ström Norrköping	874	789	84	<0,0001	<0,0001	0,0278	<,0001
Mariestadsviken M2	886	824	62	<0,0001	<0,0001	0,3081	<,0001
Lagan Laholm	903	844	59	<0,0001	0,032	0,0288	<,0001
Emån Emsfors	938	839	99	<0,0001	<0,0001	0,7054	<,0001
Bäveån Uddevalla	948	851	97	<0,0001	0,0047	0,447	<,0001
Lyckebyån Lyckeby	981	886	95	<0,0001	0,0007	0,3521	<,0001
Ätran Skåpanäs	992	912	80	<0,0001	0,0001	0,5142	<,0001
Nissan Halmstad	1016	921	95	<0,0001	<0,0001	0,9314	<,0001
Örekilsälven Munkedal	1031	924	108	<0,0001	<0,0001	0,9645	<,0001
Nyköpingsån Spånga	1047	924	123	<0,0001	<0,0001	0,9689	<,0001
Ölman Hult	1064	943	121	<0,0001	<0,0001	0,028	<,0001
Forsmarksån Johannisfors	1067	938	129	<0,0001	<0,0001	0,2338	<,0001
Ätran Falkenberg	1214	1102	111	<0,0001	<0,0001	0,2416	<,0001
Domneån Utl. Vättern	1238	1121	117	<0,0001	<0,0001	0,0457	<,0001
Fyllebro	1290	1198	92	<0,0001	<0,0001	0,7175	<,0001
Viskan Åsbro	1320	1186	134	<0,0001	<0,0001	0,3304	<,0001
Helgeån Hammarsjön	1673	1442	231	<0,0001	<0,0001	0,5423	<,0001
Dalbergsån Dalbergså	1787	1601	186	<0,0001	<0,0001	0,0084	<,0001
Ljungbyån Ljungbyholm	1987	1747	240	<0,0001	<0,0001	0,0011	<,0001
Visman Nybble	2260	1956	304	<0,0001	<0,0001	0,0266	<,0001
Tidan Mariestad	2262	1977	285	<0,0001	<0,0001	0,0001	<,0001
Rönneån Klippan	2372	2034	338	<0,0001	<0,0001	0,001	<,0001
Klingavälsån Vomb	2393	2126	267	<0,0001	<0,0001	0,0026	<,0001
Nossan Sal	2413	2157	256	<0,0001	<0,0001	<,0001	<,0001
Stensån Malen	2618	2361	258	<0,0001	<0,0001	<,0001	<,0001
Tönnerså	2979	2715	265	<0,0001	<0,0001	<,0001	<,0001
Lidan Lidköping	3145	2759	387	<0,0001	<0,0001	<,0001	<,0001
Gothemsån Hörsne	3571	3147	424	<0,0001	<0,0001	<,0001	<,0001
Kävlingeån Högsmölla	4416	3894	522	<0,0001		0,0006	<,0001
Smedjeån V. Mellby	4588	4113	475	<0,0001	<0,0001	<,0001	<,0001
Trönninge	4886	4472	415	<0,0001	<0,0001	<,0001	<,0001
Tolångaån Tolånga	4964	4616	348	<0,0001	<0,0001	<,0001	<,0001
Skivarpsån Skivarp	5664	5108	557	<0,0001	<0,0001	<,0001	<,0001
Råån Helsingborg	7215	6838	377	<0,0001	0,0032	0,0007	<,0001

Bilaga 6 - Jämförelse Tot-N_TNb och Tot-N_ps 2007

$p > 0.05$ innebär att det inte är någon signifikant skillnad mellan metoderna

$p < 0.05$ innebär att det är en signifikant skillnad mellan metoderna

Parvis t-test vid olika haltintervall

	Medel Tot-N_TNb µg/l	Medel Tot-N_ps µg/l	Medeldiff	Probability	N
Tot-N_TNb <500 µg/l	266	353	-87	<0,0001	329
Tot-N_TNb 500-1000 µg/l	720	706	14	0,1017	207
Tot-N_TNb 1000-2000 µg/l	1309	1169	142	<0,0001	66
Tot-N_TNb >2000 µg/l	3725	3284	441	<0,0001	61