

Simpel målemetode til screening af nitrat i drænvand

Med den netop vedtagne aftale om målrettet kvælstofregulering skal virkemiddelsindsatsen målrettes arealer, hvor der kan opnås den største effekt på vandmiljøet. En ny simpel målemetode til screening af nitrat i drænvand kan bidrage til, at forbedre grundlaget for den målrettede indsats, og sikre den mest omkostningseffektive implementering af virkemidler.

CHARLOTTE KJÆRGAARD, BO V. IVERSEN,
FLEMMING GERTZ &
JOACHIM ROZEMEIJER

Den 15. maj 2018 blev der truffet politisk aftale om en målrettet kvælstofregulering, der betyder, at landbruget fra 2019 vil blive reguleret efter indsatsbehovet for det lokale vandmiljø. Samtidig skal virkemiddelsindsatsen målrettes de arealer, hvor der kan opnås den største effekt på vandmiljøet. Landmænd i forskellige oplande vil fra 2019 således blive mødt af forskellige miljømål, når kvælstofudledningen til kystvand frem til 2021 skal reduceres med ca. 7.000 tons N årligt. Den målrettede kvælstofindsats vil samlet set gøre det mere omkostningseffektivt at nå de forpligtigede reduktioner i kvælstofudledningen.

En del af kvælstofindsatsen skal realiseres med drænvirkemidler som minivådområder og matrice-minivådområder. Drænvirkemidler er nye omkostningseffektive virkemidler mål-

rettet reduktion af næringsstoffab via dræn /1/. Der kan være store variationer i kvælstofudledningen via dræn /2,3/, og en af de store udfordringer ved den målrettede indsats er netop at placere virkemidlerne, hvor effekten er størst. En simpel screening af drænvand for kvælstof vil således kunne bidrage til at kvalificere den målrettede indsats. En ny nitrat-app metode, der er udviklet ved Deltares i Holland, giver mulighed for hurtig og billig screening af nitrat-N koncentrationer i drænvand /4/. I TReND-projektet er nitrat-app metoden blevet testet som mulig metode til screening af nitrat-N i drænvand.

Hvordan virker nitrat-app metoden?

Måling af nitrat-N koncentrationen foretages med Hach nitrat-teststrips, der scannes vha. Deltares nitrat-app installeret på mobiltelefonen /4/. I praksis fungerer det ved, at strippen dyppes i vandprøven, hvorefter strippen placeres på et reference farveskalakort. Efter et veldefineret tidsinterval med farveudvikling scannes strippen med mobil-app'en (Fig. 1a). Deltares nitrat-app anvender et billedbehand-

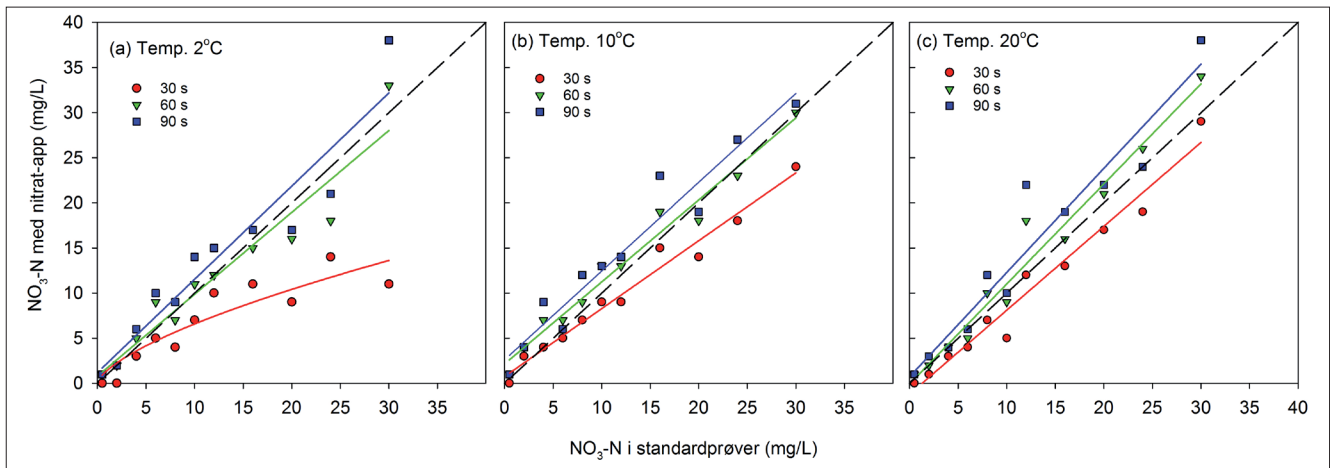
lingssoftware, der sammenholder farven på strippen med referencekortets farveskala for et objektivt match. App'en indeholder en automatisk kvalitetskontrol af scanningskvaliteten (Fig. 1b), der betyder, at målingen ikke kan registreres, hvis kvaliteten ikke er acceptabel, fx hvis lysforholdene er for ringe. Fordele ved match af test-strip med referencekortet er, at fejl der kan skyldes variationer i lysforhold, mobiltype eller billedopsætning minimeres. Når en måling er registreret, kan brugeren vælge, at sende resultatet sammen med metadata som tid og stedkoordinater til lagring på en internetserver.

Test af nitrat-app metoden

Undersøgelsen omfattede dels målinger af standardprøver med kendt nitrat-N koncentration, og dels drænpøver fra forskellige feltlokaliteter. Formålet med undersøgelsen var, at teste præcisionen af nitrat-app metoden ved et bredt interval af nitrat-N koncentrationer, temperaturvariationer og ved aflæsning efter forskellige tidsintervaller. Der blev gennemført to testforsøg.



Figur 1. Måling af nitrat-N koncentrationen med Hach nitrat-strips, der scannes vha. Deltares nitrat-app installeret på mobiltelefonen (a), og automatisk kvalitetskontrol af scanningskvaliteten (b). Fotos: <https://www.deltares.nl/en/software/nitrate-app/>



Figur 2. Koncentration af $\text{NO}_3\text{-N}$ bestemt med Nitrat-app metoden efter 30, 60 og 90 sekunder ved vand/lufttemperaturer på 2°C (a), 10°C (b) og 20°C (c) ved anvendelse af standardprøver med kendt $\text{NO}_3\text{-N}$ koncentration (x-akse). Stiplede linje markerer 1:1 linjen.

Forsøg 1 omfattede målinger på laboratorie-standardkurver med (i) 11 koncentrationspunkter i intervallet 0,5 til 30 mg $\text{NO}_3\text{-N}$ pr L, (ii) målinger ved vand/luft ligevægts-temperaturer på 2, 10 og 20°C, og (iii) scanning efter 30, 60, 90, 120 og 150 sekunder. I alt blev der udført 165 analyser.

Forsøg 2 omfattede målinger på drønvævsprøver fra 10 lokaliteter med (i) nitrat-N koncentrationer varierende fra 2 til 10 mg $\text{NO}_3\text{-N}$ pr L, (ii) målinger ved vand/luft ligevægts-temperaturer på 2, 10 og 20°C, og (iii) scanning efter 30, 60, 90, 120 og 150 sekunder. I alt blev der udført 150 analyser.

Målingerne blev foretaget i tre temperatur-regulerede laboratorier på Forskningscenter Foulum, Aarhus Universitet. Målingerne blev foretaget ved at dykke strippen i vandprøven i 1 sekund, og efterfølgende scanne strip og referencekortet til bestemte tidsintervaller. Målingerne blev foretaget i en opsætning med fast afstand mellem mobilkamera og strip/referencekort ved en konstant lyskilde fra lysstofrør.

Vekselvirkningseffekter

Resultaterne af test på standardprøver viste en vekselvirkningseffekt mellem nitrat-N koncentration, luft/vand-temperatur og aflæsnings-tid

på den resulterende nitrat-N måling (Fig. 2). Kombinationen af lav temperatur (2°C) og kort aflæsnings-tid (30 sekunder) resulterede i en underestimering af nitrat-N koncentrationen, og denne underestimering blev øget ved stigende nitrat-N koncentration (Fig. 2a). Ved forlængelse af aflæsnings-tiden til 60 sekunder blev underestimeringen reduceret, og aflæsning efter 90 sekunder resulterede i en mindre overestimering. Ved højere temperaturer blev afvigelse væsentligt reduceret, hvor den mest markante effekt sås ved kort aflæsnings-tid (Fig. 2b, c).

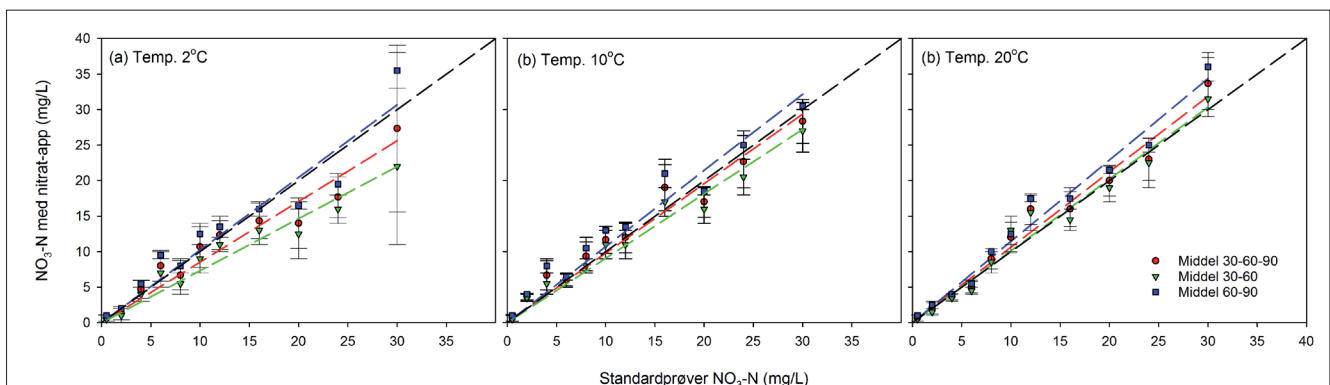
Optimering af screeningsmetoden

Nitrat-app metodens forudsætning for at angive den faktiske nitrat-N koncentration korrekt er således bestemt af vekselvirkningseffekten af vand/luft temperatur, nitrat-N koncentrationen og tidspunktet for aflæsning. En mulighed for at reducere variationen af aflæsnings-tid er, at angive resultatet som en middelværdi af værdier ved forskellige aflæsnings-tider. Dette er vist i figur 3, hvor nitrat-app målingen er angivet som middelværdier ved aflæsning efter hhv. (i) 30, 60 og 90 sekunder, (ii) 30 og 60 sekunder, eller (iii) 60 og 90 sekunder.

Generelt viser testen på standardprøver, at der opnås en bedre præcision ved anvendelse af middelværdier af flere aflæsninger sammenlignet med målinger baseret på et enkelt aflæsnings-tidspunkt. Middelværdien ved aflæsning efter 30 og 60 sekunder, eller efter 30, 60 og 90 sekunder synes generelt at give mindre afvigelser i forhold til den faktiske nitrat-N koncentration sammenholdt med aflæsninger ved 60 og 90 sekunder (Fig. 3). Tilsvarende viser testen på standardprøver, at der opnås mindre afvigelser fra den faktiske nitrat-N koncentration, når aflæsning foretages ved højere temperaturer hhv. 10°C eller 20°C.

Måling på drønvævsprøver

Drønvævsprøverne indeholder udover nitrat-N også organisk-N og i mindre omfang ammonium-N. Nitrat-N andelen varierede fra 55-95% af total N (TN) indholdet i de 10 drønvævsprøver (Tabel 1). Nitrat-app metoden måler alene nitrat-N koncentrationen og giver således ikke et estimat for den samlede TN-koncentration. Det er væsentligt at være opmærksom på, at måling af nitrat-N i feltprøver kan variere for den samme prøve afhængigt af, hvordan prøven håndteres inden måling. Opbevares vandprøverne ved



Figur 3. Koncentration af $\text{NO}_3\text{-N}$ bestemt med Nitrat-app metoden som middelværdien efter aflæsning ved (i) 30, 60 og 90 sekunder, (ii) 30 og 60 sekunder, eller (iii) 60 og 90 sekunder ved vand/lufttemperaturer på 2°C (a), 10°C (b) og 20°C (c) ved anvendelse af standardprøver med kendt $\text{NO}_3\text{-N}$ koncentration (x-akse). Stiplede linje markerer 1:1 linjen.

temperaturer over 4°C inden målingen foretages, kan nitrat-N koncentrationen øges ved mineralisering af organisk N, eller reduceres ved immobilisering af nitrat-N i bakteriebiomasse. Da målingerne af nitrat-N ved traditionel laboratorieanalyse og med nitrat-app metoden er foretaget på udtagne delprøver, kan forskelle i prøvehåndtering herunder temperaturændringer inden analysen være en del af forklaringen på observerede variationer. Dertil kommer heterogenitet mellem delprøver, som følge af suspenderet materiale og organisk N, der ligeledes give anledning til variationer i målinger mellem delprøverne. Disse forhold udfordrer således muligheden for at teste præcisionen af nitrat-app metoden på dræmprøver, hvor der kan være usikkerhed omkring den aktuelle nitrat-N koncentration ved tidspunktet for målingen.

I forbindelse med den konkrete test blev dræmprøverne hjemtaget til laboratoriet og opbevaret ved 2°C, men 48 timer forud for nitrat-app analysen blev vandprøverne placeret i de temperaturregulerede laboratorier således, at vandprøvens temperatur kunne indstille sig i ligevægt med rumtemperaturen. Bakterievækst har således med stor sandsynlighed, givet anledning til de markant lavere nitrat-N koncentrationer, der måles ved 20°C (Fig. 4c). På den baggrund vurderes det, at målinger foretaget ved 20°C ikke kan anvendes som grundlag for at teste præcisionen af nitrat-app metoden. Derimod synes der ikke at være systematiske forskelle på målingerne ved 2°C og 10°C, hvilket tages som udtryk for, at der ikke er effekter på nitrat-N indholdet som følge af prøvehåndteringen (Tabel 1).

Sammenholdes middelværdien ved forskellige aflæsningstidspunkter med de faktisk målte nitrat-N koncentrationer, viser resultaterne, at middelværdien ved aflæsning efter 30 og 60 sekunder generelt giver den mindste afvigelse (Figur 4a,b). For dræmprøverne var afvigelsen ved nitrat-app metoden <1 mg/L for 60% af

Tabel 1. Analyseresultater af drænvandsprøver

	Laboratorie analyse			Nitrat-app ved 2°C		Nitrat-app ved 10°C	
	Målt	Målt	Andel	Målt#	afvigelse	Målt#	afvigelse
Nr.	TN (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	NO ₃ -N (%)	NO ₃ -N (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)
1	4,2	2,3	55	4,0	1,7	4,0	1,7
2	4,3	3,1	72	3,5	0,4	2,5	-0,6
3	6,0	3,6	60	4,0	0,4	4,0	0,4
4	5,2	3,9	75	3,5	-0,4	3,5	-0,4
5	4,9	4,0	82	3,5	-0,5	4,5	0,5
6	6,8	4,2	62	5,0	0,8	3,5	-0,7
7	8,3	5,8	70	6,0	0,2	5,0	-0,8
8	9,4	8,9	95	6,0	-2,9	6,0	-2,9
9	11,3	8,9	79	7,5	-1,4	10,5	1,6
10	11,6	9,7	84	11,0	1,3	11,0	1,3

Koncentration af NO₃-N bestemt med Nitrat-app metoden som middelværdien ved aflæsning efter 30 og 60 sekunder.

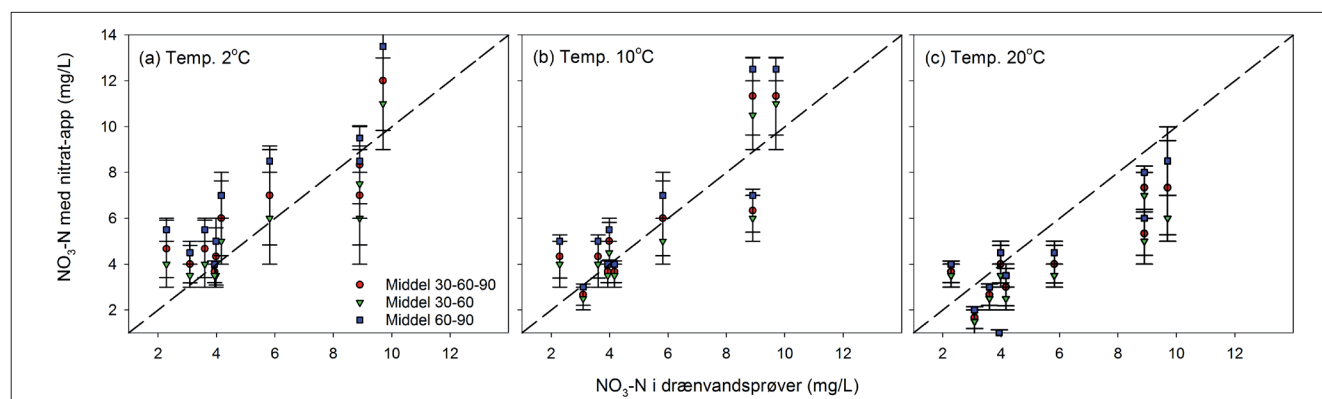
prøverne, mens 40% af prøverne havde afvigelser på 1,3-2,9 mg/L (Tabel 1). Hvorvidt disse afvigelser skyldes metodiske variationer mellem analysemetoderne eller afspejler omsætningsprocesser i vandprøven under prøvehåndteringen kan ikke udledes af denne test, men afvigelserne var ikke systematiske.

Det er væsentligt at bemærke, at der ved drænmålingerne ved 2°C ikke forekommer en underestimering af nitrat-N koncentrationen ved nitrat-app metoden. Dette kan skyldes to forhold. Dels at nitrat-N koncentrationen angives som middelværdien ved aflæsning efter 30 og 60 sekunder, hvilket jo viste sig at minimere effekten af lav temperatur (Fig. 3) og dels at dræmprøverne generelt har lave nitrat-N koncentrationer (2-10 mg/L), hvor temperatureffekten var mindre betydende.

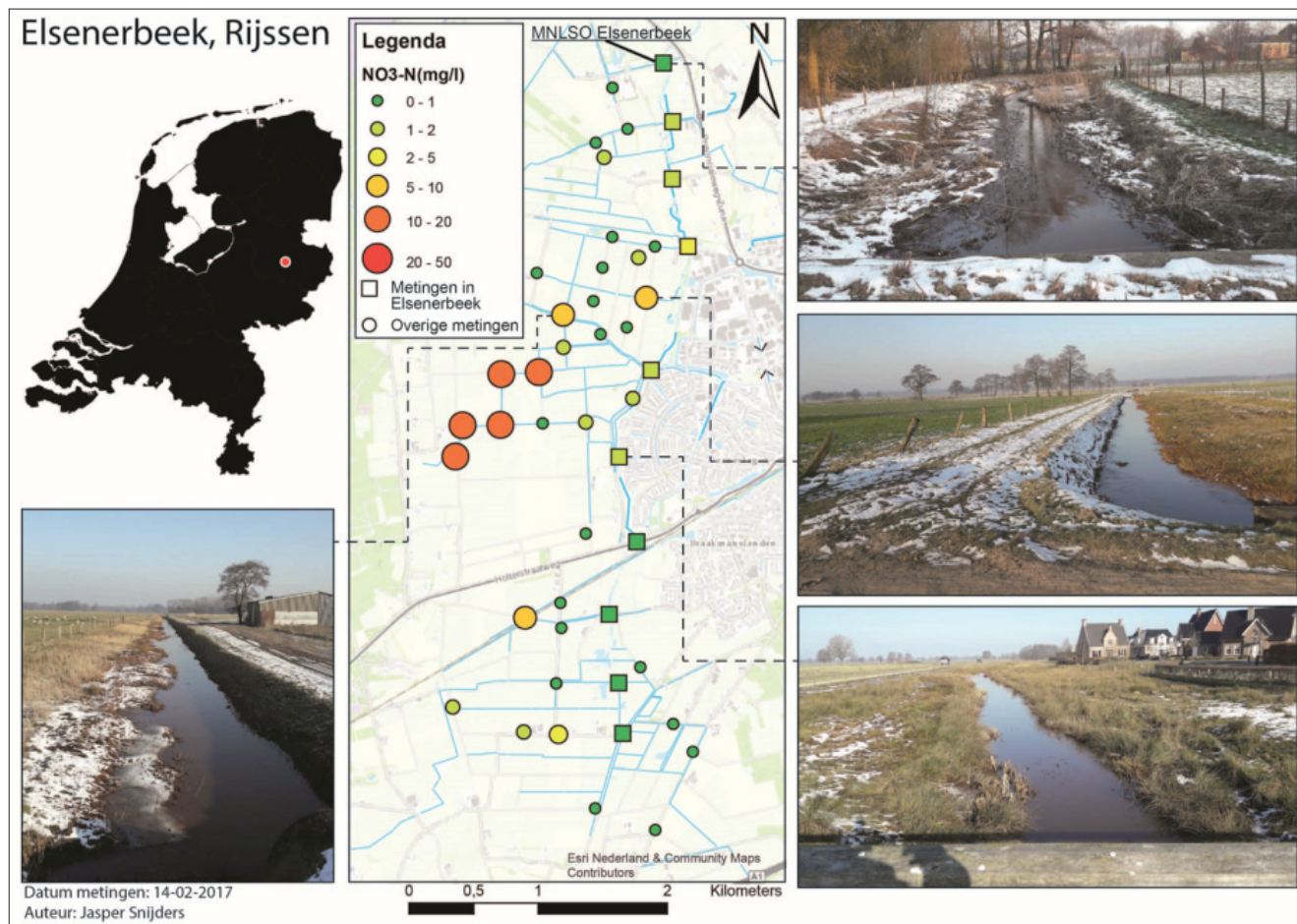
Perspektiver for den målrettede kvælstofindsats

Den målrettede kvælstofindsats fordrer, at vi kan målrette virkemidlerne mod arealer

med høje kvælstofudledninger til kystvand. Kvælstofudledningen er bestemt af såvel kvælstofkoncentration samt vandmængden, og koncentrationsmålinger alene er således ikke et udtryk for kvælstofudledningen. En større indsigt i de rumlige variationer i målte kvælstofkoncentrationer sammenholdt med viden om afstrømning kan dog forbedre grundlaget for, hvor der skal sættes ind med den målrettede virkemiddelsindsats. Figur 5 viser et eksempel fra Holland, hvor nitrat-app metoden er anvendt i flere vandløb og grøfter, med henblik på at kortlægge variationen i nitrat-N koncentrationer. Begrænsningen på nitrat-app'en er, at den kun måler nitrat-N og ikke total N. Generelt er andelen af nitrat-N den dominerende N-form i drænvand fra danske landbrugsarealer /2/, og målinger med nitrat-app'en vil således generelt være repræsentative for kvælstofkoncentrationen i drænvand.



Figur 4. Koncentration af NO₃-N aflæst med Nitrat-app metoden som middelværdien efter aflæsning ved (i) 30, 60 og 90 sekunder, (ii) 30 og 60 sekunder, eller (iii) 60 og 90 sekunder ved vand/lufttemperaturer på 2°C (a), 10°C (b) og 20°C (c) ved anvendelse af dræmprøver med målt NO₃-N koncentration (x-akse). Stiplet linje markerer 1:1 linjen.



Figur 5. Eksempel på anvendelse af nitrat-app metoden til kortlægning af variationer i nitrat-N koncentrationsklasser i vandløb og grøfter i Holland. Fotos: <https://www.deltares.nl/en/software/nitrate-app/>

Anbefalinger til screening af drænvand

Ved etablering af minivådområder på potentielt egnede arealer, hvor Landbrugsstyrelsen stiller krav om en gennemsnitlig drænvands N-koncentration over 4 mg/L /5/, kan screening af drænvand med nitrat-app metoden være en nem og billig metode til at få et stort antal målinger fra forskellige arealer. På baggrund af TReNDS-resultaterne anbefales følgende ved anvendelse af nitrat-app metoden til screening af drænvand:

- Nitrat-app analysen bør ved temperaturer over 4°C laves in situ umiddelbart efter udtagning af drænprøven med henblik på at få en direkte registrering af nitrat-N indholdet, og derved undgå omsætningsprocesser forbundet med eventuelle temperaturændringer.
- Nitrat-app analysen kan laves efter kortvarig opbevaring af drænprøver i termoboks ved maksimalt 10°C og analyseres indenfor 48 timer. Ved prøvetagning i sommerhalvåret kan drænvand opnå høje temperaturer, og her bør prøven analyseres direkte og ikke opbevares. I vinterhalvåret kan prøverne opbevares i termoboks, og ved meget lave temperaturer kan vandprøven med fordel

tempereres til 4-10°C inden analyse.

- Den aflæste nitrat-N koncentration bør angives som middelværdien efter aflæsning af samme strip ved 30 og 60 sekunder. Gentagende målinger på 3-5 nitrat-strips vil reducere usikkerheden på målingen.

Det fremgår af denne undersøgelse, at nitrat-app metoden kan have en relativ stor afvigelse ved lave nitrat-N koncentrationer. Det kan således være forbundet med usikkerhed, at dokumentere om kravet til den gennemsnitlige kvælstofkoncentration på >4 mg/L er opfyldt, hvis nitrat-N koncentrationen i drænvandet er lav (<5 mg/L). Her kunne nitrat-app metoden suppleres med andre målemetoder. Til gengæld vil nitrat-app metoden nemt kunne anvendes til at udpege og prioritere arealer med højere nitrat-N koncentrationer i drænvand.

Referencer

- /1/ Kjærgaard, C., Hoffmann, C.C., Iversen, B.V. 2017. Filtre i landskabet øger retentionsen. Filtre i landskabet. Vand & Jord, Nr 3:106-110.
- /2/ Kjærgaard, C.; Iversen, B.V.; Højberg, A.L.; Mathiesen, G.B. 2016. Drænmålinger som grundlag for emissionsbaseret kvælstofregulering. Delrapport C

i "Emissionsbaseret kvælstof- og arealregulering".

www.landbrugsinfo.dk/afrapportering/planter_og_miljoe/2016/sider/pl_po_999_3682_b3_Delrapport_C_Maalinger_i_draena.pdf

/3/ Iversen, B.V.; Kjærgaard, C.; Mathiesen, G.B.; Højberg, A.L. 2018. Koncept for kvælstofregulering på basis af drænmålinger. Emissionsbaseret kvælstofregulering. Vand & Jord, nr. 4:162-165.

/4/ <https://www.deltares.nl/en/software/nitrate-app/>

/5/ Miljø- og Fødevarerministeriet, Landbrugsstyrelsen. 2019. Bekendtgørelse om tilskud til projekter om etablering af konstruerede minivådområder. J. nr. 18-2313-000056. BEK nr 1761 af 27/12/2018.

CHARLOTTE KJÆRGAARD (chkj@seges.dk) er PhD og chef-forsker ved SEGES, Agro Food Park, Aarhus, og var frem til juni 2017 seniorforsker ved Institut for Agroøkologi, Aarhus Universitet

BO VANGSØ IVERSEN (bo.v.iversen@agro.au.dk) er PhD og lektor ved Institut for Agroøkologi, Aarhus Universitet. JOACHIM ROZEMEIJER (Joachim.Rozemeijer@deltares.nl) er forsker ved Subsurface and Groundwater Quality, Deltares, Delft, Holland

FLEMMING GERTZ (flg@seges.dk) er chefkonsulent ved SEGES, Agro Food Park, Aarhus