# INTERKALIBRERING AF MARINE MÅLEMETODER 2015

Teknisk rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

T

1

URUNO

nr. 93

RFING

6

2017



[Tom side]

## INTERKALIBRERING AF MARINE MÅLEMETODER 2015

Teknisk rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 93

2017

Henrik Fossing Jens Würgler Hansen Thorsten J. Skovbjerg Balsby

Aarhus Universitet, Institut for Bioscience



## Datablad

Serietitel og nummer:	Teknisk rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 93
Titel:	Interkalibrering af marine målemetoder 2015
Forfattere: Institution:	Henrik Fossing, Jens Würgler Hansen & Thorsten J. Skovbjerg Balsby Institut for Bioscience
Udgiver: URL:	Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi © http://dce.au.dk
Udgivelsesår: Redaktion afsluttet:	Januar 2017 December 2016
Faglig kommentering: Kvalitetssikring, DCE:	Michael Bo Rasmussen Poul Nordemann Jensen
Finansiel støtte:	Miljø- og Fødevareministeriet
Bedes citeret:	Fossing, H., Hansen, J.W. & Balsby, T.J.S. 2017. Interkalibrering af marine målemetoder 2015. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 34 s Teknisk rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 93 http://dce2.au.dk/pub/TR93.pdf
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse
Sammenfatning:	Interkalibreringen af pelagiske måleaktiviteter (dvs. kemiske og biologiske parametre i vandsøjlen) testede udstyr og metoder, der anvendes af medarbejdere fra Naturstyrelsen (nu Styrelsen for Vand- og Naturforvaltning; SVANA) i forbindelse med prøvetagning. Interkalibreringen omfattede temperatur, saltholdighed, meteorologiske observationer, <i>in situ</i> målinger med CTD-sonde og tilknyttede sensorer (ilt, lys og fluorescens), vandprøvetagning til analyse af næringssalte (ammoniak-ammonium; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , nitrit-nitrat; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> og fosfat; PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) og klorofyl samt analyserelaterede kontroller (dvs. Winkler-titrering af iltprøver, filtrering af næringssaltprøver samt temperaturstabilitet under transport og opbevaring af vandprøver). Overordnet set viste interkalibreringen generelt set tilfredsstillende måleresultater og god overensstemmelse mellem observationerne indsamlet fra de deltagende miljøskibe. På den baggrund er der derfor ikke behov for at revidere de tekniske anvisninger, der blev anvendt ved interkalibreringen.
Emneord:	Interkalibrering, temperatur, satlholdighed, CTD, lys, lyssvækkelse, fluorescens, ilt, næringssalte, ammoniak-ammonium (NH4+), nitrit-nitrat (NO3-), fosfat (PO4 <sup>3-</sup> ), prøvehåndtering
Layout: Foto forside:	Grafisk Værksted, AU Silkeborg Jens Würgler Hansen
ISBN: ISSN (elektronisk):	978-87-7156-246-0 2244-999X
Sideantal:	34
Internetversion:	Rapporten er tilgængelig i elektronisk format (pdf) som <u>http://dce2.au.dk/pub/TR93.pdf</u>

## Indhold

Re	sume		5		
1	Indle	7			
	1.1	Baggrund og formål	7		
	1.2	Program	7		
	1.3	Resultater	8		
2	Karr	9			
	2.1	Planlægning og måleprogram	9		
	2.2	Resultater	10		
3	Milje	17			
	3.1	Planlægning og måleprogram	17		
	3.2	Resultater	18		
4	Analyserelaterede kontroller				
	4.1	Planlægning og måleprogram	29		
	4.2	Resultater	29		
5	Kon	klusion	34		

[Tom side]

#### Resume

Formålet med interkalibreringen af pelagiske måleaktiviteter var primært at teste det udstyr og de metoder, der anvendes af medarbejdere fra Naturstyrelsen (nu Styrelsen for Vand- og Naturforvaltning; SVANA) ombord på styrelsens miljøskibe ved måling og prøvetagning af fysiske, kemiske og biologiske parametre i vandsøjlen.

Interkalibreringen blev gennemført 8. og 9. oktober 2015 på Aarhus Havn og *in situ* i Aarhus Bugt fra ni af Naturstyrelsens skibe samt Aarhus Universitets forskningsskib. Interkalibreringen omfattede kontrol af temperatur og saltholdighed i vandfyldte kar med stabil temperatur og salinitet, meteorologiske observationer o.lign., positionstests, *in situ* målinger med CTD-sonde og tilknyttede sensorer, vandprøvetagning til analyse af næringssalte og klorofyl samt analyserelaterede kontroller (dvs. Winkler-titrering af iltprøver, filtrering af næringssaltprøver samt temperaturstabilitet under transport og opbevaring af vandprøver).

SIS-termometrene viste over to målerunder kartemperaturer på mellem 10,94 °C og 10,96 °C og dokumenterede dermed, at SIS-termometrene var meget præcise. CTD-målingerne gav et tilsvarende billede af meget præcise temperaturmålinger med en korrekthed og præcision, der viste, at alle sonder opfyldte kvalitetskravet iht. *TA M03 CTD måling*. Alle CTD-sonder på nær én målte saltholdigheden korrekt, dvs. meget tæt på middelværdien for 11 CTD-målinger både ved saltholdigheder på 17 og 35 PSU. Den afvigende måling opfyldte ikke kvalitetskravet til korrekthed, hvilket også var tilfældet for en anden CTD-sonde ved 35 PSU. Alle sonder opfyldte kvalitetskravet til præcision.

In situ målingerne blev gennemført inden for et område på ca. 0,1 km<sup>2</sup>, hvor vanddybden varierede omkring 5 meter. På skibe, der lå meget tæt ved hinanden, målte besætningen samme vanddybde, bortset fra et enkelt hold, som målte en markant anden dybde, ca. 1,5 meter dybere end de omkringliggende hold. Det tyder på, at denne CTD ikke målte vanddybden korrekt, hvilket bekræftedes af CTD og vandkemiske koncentrationsprofiler foretaget med samme dybdemåler. De meteorologiske observationer var generelt set samstemmende hvad angår vindstyrke, vindretning og lufttryk, hvorimod lufttemperaturen blev aflæst med overraskende stor variation fra 8 °C til 14 °C. Bølgehøjden beror udelukkende på et subjektivt skøn, hvilket kan forklare, hvorfor bølgehøjden blev vurderet fra alt mellem 5 cm og ½ meter. En positionstest, hvor skibene sejlede op til en bøje og noterede bøjens position, viste, at skibene kunne bestemme deres position inden for en afstand af ca. 20 m.

CTD-profilerne (salt og temperatur) viste en tydelig lagdeling af vandsøjlen i dybdeintervallet 15-17 m med god overensstemmelse mellem CTD-profilerne, bortset fra én sonde (den samme som nævnt ovenfor), der målte saltkoncentrationen ca. en enhed (PSU) for højt. Ti ud af 12 iltprofiler viste indbyrdes god overensstemmelse og registrerede lagdelingen i vandsøjlen i samme dybde som CTD-profilerne. To iltprofiler afveg markant fra de øvrige, hvilket tyder på, at iltsensorerne ikke var tilstrækkeligt kalibrerede og derfor kræver et eftersyn. Lysdæmpningsprofilerne viste et ensartet forløb, bortset fra tre, hvor en forøget hhv. reduceret lysdæmpning var samstemmende med hhv. højere eller lavere sigtdybde. Fire ud af 12 fluorometre udviste så dårlig en følsomhed, at profilerne ikke gav nogen brugbar information. De øvrige fluorescensprofiler var rimeligt overensstemmende efter normalisering af fluorescenssignalet, om end der var et tydeligt behov for at kalibrere disse fluorometre.

Der blev taget vandprøver i 4 – 5 dybder, som blev analyseret for næringssaltene ammoniak-ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nitrit-nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) og fosfat (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) samt for klorofyl og saltholdighed. I betragtning af at forholdene i vandsøjlen varierede i mindre grad indenfor undersøgelsesområdet, var der god overensstemmelse mellem de målte koncentrationer af NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> og PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> samt saltholdigheden, som alle viste tydelige stigninger under springlaget. For to sæt målinger tyder det dog på, at vandprøverne ikke blev indsamlet i de rigtige dybder, idet analyserne af næringssaltene og saltholdigheden afveg fra de øvrige målinger. Nitratkoncentrationen var kun over detektionsgrænsen i den nederste vandprøve (18 m), hvor koncentrationen var så lav, at det medførte en betydelig (relativ) spredning på måleresultaterne.

Vandprøver til Winkler-bestemmelse af iltkoncentration blev udtaget i 2 eller 3 dybder (i henholdsvis overfladevand og bundvand eller i 7, 20 og 22 m dybde), hvor lagdelingen af vandsøjlen betød en markant højere iltkoncentration i overfladevandet end under springlaget. Der var god overensstemmelse ved bestemmelsen af iltkoncentrationen (som blev bestemt ud fra dobbeltprøver) i alle dybder, idet de afvigelser, der trods alt blev observeret som for høje værdier i de dybere vandprøver, kan forklares ved afvigende vanddybdebestemmelse for bundvandsprøven, og at enkelte af vandhenterne ikke lukkede helt tæt, hvorved vandet fra 20 og 22 m dybde blev forurenet med ilt inden aftapning af prøverne. Mellem dobbeltprøverne var der også en fin overensstemmelse. Vandprøver fra 7, 20 og 22 m blev indsamlet ved samtidig aftapning fra vandhenter og straks filtreret for efterfølgende at blive analyseret for NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> og PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Analyseresultaterne viste en god overensstemmelse mellem de målte næringssaltkoncentrationer i de filtrede prøver i alle tre dybder.

Vandprøverne blev transporteret fra Aarhus Havn til laboratoriet i Odense i køletasker. En temperatur-logger i hver køletaske afslørede, at der var store problemer med at få temperaturen ned på de anbefalede højest 4 °C, idet vandprøverne, der ved indsamlingen havde en temperatur på omkring 13 °C, kun faldt til ca. 10 °C under transporten. Temperaturen under transporten var således væsentlig højere end anbefalet i den tekniske anvisning. Ved efterfølgende overførsel og opbevaringen af vandprøverne i køleskab faldt temperaturen i løbet af 1½ time til lidt under 10 °C, men heller ikke i køleskabet blev vandprøverne opbevaret ved den krævede temperatur på 4°C.

Overordnet set viste interkalibreringen generelt set tilfredsstillende måleresultater og god overensstemmelse mellem observationerne indsamlet fra de deltagende miljøskibe. På den baggrund er der derfor ikke behov for at revidere de tekniske anvisninger, der blev anvendt ved interkalibreringen. En CTD-sonde målte ikke dybden præcist, hvilket kun blev opdaget ved sammenligning med øvrige CDT-målinger, hvilket understreger vigtigheden af at vedligeholde og kontrollere CTD-sonderne regelmæssigt. Transport- og opbevaringstemperaturen var alt for høj i forhold til anvisningerne (4 °C), og derfor skal der udarbejdes en forbedret procedure, der sikrer tilstrækkelig afkøling af vandprøverne.

## 1 Indledning

#### 1.1 Baggrund og formål

Der er tradition for at udføre interkalibrering af målinger foretaget fra de nationale miljøskibe, der bruges ved overvågningen af havmiljøet. Formålet er at sammenligne og ensrette metoder og beskrivelser samt teste det udstyr, som anvendes ved prøvetagninger og målinger. Interkalibreringen skal dermed bidrage til at sikre, at den nationale overvågning foregår i overensstemmelse med de tekniske anvisninger og i øvrigt på en måde, så kvaliteten af data er høj og sammenlignelig på tværs af landet.

Interkalibreringerne afholdes med mellemrum for at opretholde kvaliteten af overvågningen af det danske havmiljø. Der har således været afholdt interkalibreringer med miljøskibene i 1990, 1994, 1998, 2002 og 2006. Disse tidligere interkalibreringer blev i efteråret 2015 fulgt op af denne, som er beskrevet i denne rapport.



Skipper på Aarhus Universitets forskningsskib AURORA, Torben Vang, holder fra broen øje med, hvornår miljøskibene er klar på deres positioner. Foto Jens W. Hansen.

### 1.2 Program

Interkalibreringen foregik på Aarhus Havn (karkontrol) og i Aarhus Bugt (prøveindsamling og målinger i felten) 8. og 9. oktober 2015. Programmet for de to dage var:

#### 8. oktober

- Karmalinger af temperatur og salinitet
  - Prøvetagning og måling på feltstation
    - Generelle oplysninger i forbindelse med prøvetagning
    - o CTD-målinger
    - o Vandkemi
    - Lysnedtrængning (sigtdybde)
    - o Positionstests
- Malinger af temperatur under transport og opbevaring af vandprøver.

#### 9. oktober

- Filtrering af næringssaltprøver
- Iltmaling med Winkler-titrering.

Der blev oprettet en række forskellige hold med en eller flere deltagere, afhængig af den afviklede interkalibreringsøvelse. Holdnumre og personsammensætning var forskellig ved de forskellige interkalibreringsøvelser og er i øvrigt anonymiseret i denne rapport.

Ved karmålinger af temperatur og salinitet deltog 12 hold med 2 – 4 personer på hvert hold. Holdene var nummereret fra 1 til 12.

Ved prøvetagning og måling i felten deltog ni miljøskibe samt Aarhus Universitets forskningsskib. Der deltog i alt 12 hold á 2-4 personer, dvs. på to af miljøskibene var der to hold ombord med hvert sit prøvetagningsudstyr (CTD og vandhenter). Holdene var nummereret 1-9, 11-12 og 14 (ingen hold 10 og 13).

Der deltog 11 miljømedarbejdere med hver sit holdnummer (1-5, 8-12 og 15) ved test af filterring af næringsstofprøver og iltmåling med Winkler-titrering.

#### 1.3 Resultater

Resultaterne fra interkalibreringen bliver præsenteret fordelt på kapitler omhandlende karkontroller (temperatur og saltholdighed), miljøskibsaktiviteter (prøvetagninger (vandkemi), målinger med CTD-sonde og tilknyttede sensorer og positionstest) og analyserelaterede kontroller (Winkler-titrering af iltprøver, filtrering af næringssaltprøver samt temperatur under transport og opbevaring af vandprøver).

Resultaterne og de tilknyttede statistiske analyser blev præsenteret og diskuteret på en workshop, som blev afholdt 15. marts 2016.

## 2 Karmålinger af temperatur og salinitet

#### 2.1 Planlægning og måleprogram

På kajen i Aarhus Havn blev der opstillet to store kar til kontrol af CTD-sondernes korrekthed og præcision ved målinger af saltholdighed og temperatur. Korrekthed angiver, hvor tæt sonden måler på den 'sande' værdi (referenceværdien), mens præcisionen angiver, hvor stabilt sonden kan måle den samme værdi ved gentagne målinger. Kvalitetskravet til korrekthed og præcision er ifølge den tekniske anvisning for CTD-måling (TA M03) henholdsvis ± 0,1 og 0,05 enhed, hvilket gælder både for målingerne af saltholdighed og temperatur. Kvalitetskravet for både korrekthed og præcision ved tre gentagne målinger er overholdt, når teststørrelsen S<sup>2</sup>/K<sup>2</sup> ≤ 2,996, hvor S = spredningen og K = kvalitetskravet.



Naturstyrelsen Ringkøbing i gang med karkontrol af deres CTDsonde. Foto Jens W. Hansen. Hvert kar blev aftenen før interkalibreringsøvelsen fyldt med ca. 1.000 liter vand fra havnen, og til det ene kar blev der tilsat salt. Saltholdigheden var hhv. 17 PSU og 35 PSU i de to kar.

Med 12 CTD-sonder målte de 12 hold saltholdighed og temperatur i begge kar. Begge parametre blev målt tre gange med hver sonde i hvert kar. CTDmålingerne blev sammenstillet med referenceværdier i form af præcisionsmålinger af saltholdighed og temperatur. Referenceværdierne for temperatur og saltholdighed blev bestemt ved, at der samtidig med hver sondemåling blev målt tre temperaturer med et SiS-termometer og udtaget tre vandprøver til efterfølgende måling af saltholdighed i laboratoriet. Før hver testrunde blev karret omrørt, så forholdene var ens i hele vandmassen.

[Billede 3] Det tog knap 1½ time at gennemføre karmålingerne med de første 11 sonder. Herefter blev syv medbragte SiS-termometre testet ved samtidig måling af temperaturen i et kar. Denne test blev foretaget en ekstra gang, dog kun med seks af termometrene. Der var ca. 10 minutter mellem tidspunktet for de to målinger. Den 12. – og sidste CTD-sonde blev først kontrolleret ca. en time efter, at karmålingerne med de første 11 sonder var afsluttet. Under karkontrollen var temperaturen i karrene stabil pga. af overskyet vejr og ringe solindstråling.



Hektisk aktivitet på havnen i forbindelse med karkontrollerne. Foto Jens W. Hansen.

#### 2.2 Resultater

#### 2.2.1 Temperatur

Testen af SIS-termometrene viste, at de som ventet målte meget præcist og tæt på den samme værdi (Tabel 2.1). Alle termometrene bortset fra ét målte i samme runde samme temperatur angivet med to decimaler, hhv. 10,96 °C og 10,95 °C i første og anden runde, mens det ene 'afvigende' termometer målte en temperatur, som var knap 0,01 °C mindre, hhv. 10,95 °C og 10,94 °C i de to runder. Præcisionen var så god, at det var muligt at påvise et mindre, men dog signifikant fald i den gennemsnitlige temperatur på 0,007 °C mellem de to testrunder.

	1. runde		2. runde		
SiS-					
termometer	°C	STDEV	°C	STDEV	
1	10,957	0,0003	10,950	0,0003	
2	10,956	0,0002	10,952	0,0002	
3	10,958	0,0006			
4	10,957	0,0002	10,950	0,0003	
5	10,956	0,0010	10,950	0,0002	
6	10,961	0,0004	10,954	0,0003	
7	10,951	0,0003	10,942	0,0002	
Gennemsnit	10,957	0,0013	10,950	0,0006	

Tabel 21 Resultater fra test af SiS-termometre

På baggrund af de meget præcise SiS-målinger foretaget under karkontrollerne var det muligt at registrere et temperaturfald i løbet af testperioden (målingerne 1-22) på ca. 0,25 °C (Figur 2.1). Den sidste sondetest (nr. 23 og 24) foregik som tidligere nævnt godt en time senere end den næstsidste (nr. 21 og 22), og i det mellemliggende tidsrum steg temperaturen ca. 0,12 °C. CTD-målingerne af temperaturen gav et tilsvarende billede af temperaturudviklingen under karkontrollen (data ikke vist), hvilket underbygger iagttagelserne og samtidig viser, at også CTD-målingerne af temperaturen var meget præcis. De præcise temperaturmålinger med SiS og CTD viste, at der ikke var signifikant forskel mellem temperaturerne i de to kar.



Korrektheden af temperaturmålingerne for CTD-sonderne viser, at alle sonderne opfyldte kvalitetskravet, idet den beregnede teststørrelse i alle tilfælde var mindre end 2,996 (Figur 2.2).

Præcisionen for hver sonde viste, at alle sonderne opfyldte kvalitetskravet, idet den beregnede teststørrelse i alle tilfælde var meget mindre end 2,996 (Figur 2.3 – bemærk ændret akse i forhold til Figur 2.2).



Figur 2.2. Beregnet teststørrelse for korrekthed af temperaturmålinger, som skal være ≤ 2,996 (angivet ved stiplede røde linje). Tolv sonder blev testet i to kar (i alt 24 tests), hvor hver test er resultatet af tre målinger. Korrektheden er beregnet for alle sondetests, men i en del tilfælde er værdien så lille, at den ikke er synlig i søjlediagrammet. Nummeringen angiver den tidsmæssige rækkefølge, hvori målingerne blev lavet.

Figur 2.3. Beregnet teststørrelse for præcision af temperaturmålinger, som skal være ≤ 2,996. Tolv sonder blev testet i to kar (i alt 24 tests), hvor hver test er resultatet af tre målinger. Præcisionen er beregnet for alle sondetests, men i enkelte tilfælde er værdien så lille, at den ikke er synlig i søjlediagrammet. Nummeringen angiver den tidsmæssige rækkefølge, hvori målingerne blev lavet.



Middelværdien af temperaturmålingerne fra karkontrollerne er afbilledet for hver enkelt sonde i Figur 2.4. Middelværdierne lå mellem 11,0 og 11,3 °C, og den 'sande' værdi var med 95 % sandsynlighed mellem 11,07 og 11,14 °C (stiplede linjer). Middelværdien af referencemålingerne lå inden for intervallet for den 'sande' værdi (resultat ikke vist). Som det fremgik af SiS-målingerne (Figur 2.1), så ændredes temperaturen en smule under forløbet. Hvis der var blevet kompenseret for det, ville resultaterne have været samlet inden for et snævrere interval, dvs. CTD-sonderne målte med en større nøjagtighed, end det umiddelbart fremgår af figuren. I figuren er med rød cirkel markeret to sonder, hvor temperaturmålingerne faldt lidt uden for den tidsmæssige udvikling for SiS-målinger. Figuren indikerer, at begge disse sonder målte ca. 0,1 °C for højt.



Figur 2.4. Middelværdi af temperaturmålingerne med CTD-sonder. Hver punkt repræsenterer alle målinger fra en sonde og er baseret på seks enkeltmålinger (tre enkeltmålinger fra hvert kar). De stiplede linjer angiver 95 % konfidensintervallet, dvs. at på baggrund af de foretagne målinger vurderes det statistisk, at den 'sande' værdi/temperatur med 95 % sandsynlighed ligger inden for de stiplede linjer. De røde cirkler markerer 'afvigende' målinger. Nummeringen angiver den tidsmæssige rækkefølge, hvori målingerne blev lavet.

#### 2.2.2 Saltholdighed

Korrektheden af saltholdighedsmålingerne for CTD-sonderne viste, at korrektheden var dårligere end for temperaturmålingerne (Figur 2.5). En enkelt sonde overholdt ikke kvalitetskravet til korrekthed ved begge saltholdigheder, mens det for en anden sonde kun var tilfældet ved den høje saltholdighed. Desuden var flere sonder tæt på ikke at overholde kravet, hvilket i højere grad var tilfældet ved 35 PSU end ved 17 PSU.

Præcisionen for hver sonde viste, at alle sonderne opfyldte kvalitetskravet, idet den beregnede teststørrelse i alle tilfælde var meget mindre end 2,996 (Figur 2.6 – bemærk ændret akse i forhold til Figur 5). Præcisionen af saltholdighedsmålingerne var generelt på niveau med præcisionen af temperaturmålingerne.

Middelværdien af saltholdighedsmålingerne fra karkontrollerne er afbilledet for hver enkelt sonde ved hver af de to saltholdigheder i Figur 2.7. Når der ses bort fra den afvigende måling (markeret med rød cirkel) lå middelværdierne ved henholdsvis ca. 17 PSU og ca. 35 PSU mellem 16,8 og 17,1 PSU og 34,8-35,3 PSU, og den 'sande' værdi var med 95 % sandsynlighed henholdsvis mellem 16,96 og 17,13 PSU og mellem 35,08 og 35,32 (stiplede linjer). Middelværdien af referencemålingerne lå inden for intervallet for den 'sande' værdi ved begge saltholdigheder (resultater ikke vist). I figuren er med rød cirkel markeret en sonde, som tilsyneladende målte ca. 1 PSU for højt ved begge saltholdigheder. Figur 2.5. Beregnet teststørrelse for korrekthed af saltholdighedsmålinger ved henholdsvis ca. 17 PSU (øverst) og 35 PSU (nederst), som skal være ≤ 2,996 (angivet ved stiplede røde linje). Tolv sonder blev testet i to kar (i alt 24 tests), hvor hver test er resultatet af tre målinger. Korrektheden er beregnet for alle sondetests, men i enkelte tilfælde er værdien så lille, at den ikke er synlig i søjlediagrammet. Nummereringen af sonderne er tilfældig, men den samme ved begge saltholdigheder.



Figur 2.6. Beregnet teststørrelse for præcision af saltholdighedsmålinger ved henholdsvis ca. 17 PSU (øverst) og 35 PSU (nederst), som skal være ≤ 2,996. Tolv sonder blev testet i to kar (i alt 24 tests), hvor hver test er resultatet af tre målinger. Præcisionen er beregnet for alle sondetests, men i en del tilfælde er værdien så lille, at den ikke er synlig i søjlediagrammet, til trods for at skalaen er forstørret med en faktor 40 i forhold til figur 2.5, da det ellers kun ville være en mindre andel af søjlerne, som ville være synlige. Nummereringen af sonderne er tilfældig, men den samme ved begge saltholdigheder.





**Figur 2.7.** Middelværdi af saltholdighedsmålingerne med CTD-sonder ved henholdsvis ca. 17 PSU (øverst) og 35 PSU (nederst). Hver punkt repræsenterer alle målinger fra en sonde og er baseret på tre enkeltmålinger. De stiplede linjer angiver 95 % konfidensintervallet, dvs. at på baggrund af de foretagne målinger vurderes det statistisk, at den 'sande' værdi/temperatur med 95 % sandsynlighed ligger inden for de stiplede linjer. De røde cirkler markerer 'afvigende' målinger. Nummereringen af sonderne er tilfældig, men den samme ved begge saltholdigheder og den samme som i figurerne for korrekthed og præcision af saltholdighedsmålingerne.

## 3 Miljøskibsaktiviteter

#### 3.1 Planlægning og måleprogram

Hovedformålet med interkalibreringen er at gennemgå og ajourføre den overvågning, som varetages med miljøskibene. Under interkalibreringen testes procedurer for prøvetagninger og målinger med henblik på at gøre status og fremadrettet optimere overvågningen af havmiljøet.

I interkalibreringen deltog 9 af Naturstyrelsens miljøskibe samt Aarhus Universitets forskningsskib AURORA og tilknyttede besætninger. Deltagerne fra Naturstyrelsen blev opdelt på 12 hold, dvs. at der på to skibe var to hold, hhv. Hold 1+11 og Hold 2+12.

Interkalibreringen *in situ* var planlagt til den äbne del af Aarhus Bugt (Station A, Figur 3.1), hvor vandsøjlen og vanddybden kunne antages at være rimeligt ensartede inden for øvelsesområdet. Vind- og vejr forholdene betød dog, at det af hensyn til de mindre miljøskibe var nødvendigt at gennemføre *in situ* målingerne i en mere beskyttet del af Aarhus Bugt (St. B, Figur 3.1), hvor vanddybden varierede omkring 5 meter indenfor øvelsesområdet (Tabel 3.1).



**Figur 3.1.** Venstre kort: Aarhus Bugt med stationen for feltmålingerne angivet som Station B, mens Station A angiver positionen for den oprindelig planlagte station. Højre kort: Station B (vist med anker) med markering af omkringliggende miljøskibes position ved prøvetagning. Tallet angiver holdnummer. Bemærk at to skibe havde 2 hold ombord, hhv. 1 +11 og 2 + 12.

Programmet for aktiviteterne på miljøskibene var planlagt efter, at de så vidt muligt skulle ligne det, som foregår på et normalt overvågningstogt. Disse aktiviteter indbefattede, at hvert hold registrerede de rutinemæssige generelle oplysninger om position, vanddybde, vejrlig og bølgehøjde. Derefter blev der lavet profilmålinger med CTD-sonde og tilknyttede sensorer af temperatur, saltholdighed, ilt, lyssvækkelse og fluorescens samt taget vandprøver til bestemmelse af næringssalte. Desuden blev vandets klarhed (lysnedtrængning) bestemt med Secchi-skive (sigtdybde). På vej tilbage til Aarhus Havn blev der lavet en positionstest, hvor skibene sejlede op til en bøje og noterede position for bøjen.

Tabel 3.1. Tolv he	olds registreringer a	f vejrmæssige fo	orhold (vin	dhastighed,	vindretning,	lufttemperatur	og lufttryk)	samt bølge-
højde og vanddyt	de (hold 10 og 13 d	leltog ikke).						

Hold	Vindhastighed (m/s)	Vindretning (°)	Temperatur (°C)	Tryk (bar)	Bølgehøjde (m)	Vanddybde (m)
1	7	120	10	1,023	0,1	20,5
2	7	113			0-0,1	19,9
3	10	103	8	1,024	0,1	21,9
4	11	126	10,8	1,02	0,1	22,8
5	7	110	10	1,024	0,5	23
6	8	130	8	1,022	0,05	21
7	7	113			0,2-0,3	18,5
8	8	100	12	1,021	0,25	24
9	8,5	120	14,3	1,022		19
11	7	120	10,5	1,024	0,2	22
12	7	113			0-0,1	19,9
14	7	130	9			17,7

#### 3.2 Resultater

#### 3.2.1 Generelle oplysninger

De generelle oplysninger omfatter en række forskellige data. En stor del af oplysningerne omhandler vejrliget. Der blev registreret vindstyrker fra 7 til 11 m/s, hvilket svarer til fra jævn til hård vind. Vindretninger blev målt fra 100 til 130 grader, hvilket svarer til sydøstlig vind (Tabel 3.1). Registreringerne for vindretning er mere samstemmende end for vindstyrken. En del af variationen for vindstyrken kan skyldes, at vinden reelt har varieret i perioden for registreringerne. Der blev registreret lufttemperaturer mellem 8 og 14 °C og lufttryk mellem 1,021 og 1,024 bar. Registreringerne af lufttryk var meget samstemmende, mens der var en overraskende stor variation i den registrerede lufttemperatur. Der var enighed om, at der var helt overskyet med lidt nedbør (oplysninger ikke vist).

Bølgehøjden blev angivet fra 0 til 0,5 m, og der blev målt vanddybder fra 19 til 24 m (Tabel 3.1). Variationen i den registrerede bølgehøjde var forholdsvis stor og skyldtes ikke alene en reel forskel i bølgehøjde, men også at vurderingen af bølgehøjde i en vis udstrækning er subjektiv. Forskellen i de registrerede vanddybder viser, at der var en rimelig stor forskel i dybdeforholdene, selv om skibene lå indenfor en afstand af 300 m af den opgivne position og et areal på 0,1 km<sup>2</sup>. Af Figur 3.1 fremgår det, at nogle af skibene lå meget tæt på hinanden, og disse skibe har også samstemmende dybderegistreringer. Hold 1 og 11 var ombord på samme skib, hvorfor det kan undre, at der er en forskel på 1,5 m på de to holds dybderegistrering. Hold 5 var på et skib i umiddelbar nærhed og deres dybderegistrering indikerer, at den reelle dybde på lokaliteten var mere i overensstemmelse med hold 11's opmåling end hold 1's. Der er derfor indikation på, at der var problemer med dybdemåleren i den CTDsonde, som hold 1 benyttede.

#### 3.2.2 CTD-målinger

Der blev målt CTD-profiler af temperatur, saltholdighed og ilt fra alle ti miljøskibe, fluorescens fra ni af skibene og lyssvækkelse fra otte. Hold 1 og 11 målte fra det samme skib, hvilket også var tilfældet for hold 2 og 12. På begge disse skibe anvendte hvert hold hver deres egen CDT-sonde.

Profilerne for saltholdighed og temperatur viser tydeligt, at vandsøjlen var lagdelt, og at skillefladen/springlaget mellem overfladevand og bundvand strakte sig over ca. 2 m i dybdeintervallet 15-17 m (Figur 3.2). Der var god overensstemmelse mellem forløbet af profilerne; dog undtaget saltholdighedsprofilet fra hold 3, som var parallelforskudt med knap en enhed (PSU). Det var den samme sonde, som i karkontrollerne målte en tilsvarende højere saltholdighed end de andre sonder (se forrige kapitel, hold 3 svarer til hold 7 i dette kapitel). En statistisk analyse viste, at selv om forløbet af profilerne overordnet var samstemmende, så var de indbyrdes signifikant forskellige. Da karkontrollerne viste, at CTD-sonderne generelt havde en stor nøjagtighed i målingerne af temperatur og saltholdighed, så skyldes forskellen mellem profilerne hovedsageligt variationer i de lokale forhold på feltlokaliteten.



Figur 3.2. CTD-profiler af temperatur (venstre) og saltholdighed (højre).

Lagdelingen af vandsøjlen fremgår også af iltprofilerne. For de fleste af profilerne er der indbyrdes en god overensstemmelse, men profilerne målt af hold 9 og 11 afviger en del fra de øvrige (Figur 3.3). Hold 9 har målt fra et skib beliggende tæt ved skibet med hold 7, og hold 11 har målt fra et skib ved siden af skibet med hold 5 (se Figur 3.1). Da iltprofilerne målt af hold 5 og 7 stort set er sammenfaldende med de iltprofiler (bortset fra hold 9 og 11), tyder det på, at der er behov for en kalibrering og/eller et eftersyn af iltsensorerne benyttet af hold 9 og 11.

Profilerne for lysdæmpningen havde i det store hele et ensartet forløb, bortset fra lysprofilerne målt af hold 9, 11 og 14 (Figur 3.3). Den kraftigere lysdæmpning målt af hold 14 passer med, at det også var fra dette skib, at der blev målt den laveste sigtdybde. Den svagere lysdæmpning målt af hold 11 passer med, at det også var fra dette skib, at der blev målt den højeste sigtdybde (uden vandkikkert) (se næste kapitel).



Figur 3.3. Profiler af iltkoncentration (venstre) og lysdæmpning (højre), ingen data fra hold 2, 7 og 12 (hold 10 og 13 deltog ikke).

På baggrund af profilerne for lyssvækkelse er det muligt at beregne en lyssvækkelseskoefficient ved at tilpasse enten en lineær funktion til logtransformerede data eller en eksponentiel funktion til ikke-transformerede data. For størstedelen af profilerne var der ikke den store forskel på, om koefficienten blev bestemt ved en lineær eller en eksponentiel funktion, hvilket indikerer en stor robusthed i bestemmelsen grundet de mange data, som indgår i hver enkelt profil (Figur 3.4). Men for de profiler, som skilte sig ud fra de øvrige (nr. 11 og 14), var der markant forskel på, om svækkelseskoefficienten blev bestemt med den ene eller den anden funktion. I de tekniske anvisninger for lyssvækkelse (TA M06) er beskrevet, at i sådanne tilfælde bestemmes lyssvækkelseskoefficienten ud fra den mest lineære del af profilet for de logaritmetransformerede data.





For profilerne for temperatur, saltholdighed og ilt er det muligt at beregne knækpunktet, dvs. der hvor ændringen af hældningen er størst, hvilket svarer til dybden af springlaget. Dybden for knækpunktet for den enkelte parameter varierede noget mellem holdene (Figur 3.5). Knækpunktsdybden for den enkelte parameter lå inden for ca. 1,5 m, når der ses bort fra den afvigende iltprofil målt af hold 11. Gennemsnittet for knækpunktsdybden for temperatur og saltholdighed lå begge omkring 16,5 m, mens gennemsnittet for knækpunktsdybden for ilt lå ca. en meter dybere. Overordnet set var der konsistens inden for det enkelte hold, forstået på den måde, at det var de samme hold som målte henholdsvis de laveste og højeste knækpunktsdybder for alle tre parametre. Desuden var der rimelig overensstemmelse mellem knækpunktsdybderne for de hold, som målte fra det samme skib (hold 1 og 11, hold 2 og 12). Det indikerer, at forskellen mellem holdene overvejende skyldtes, at forholdene i vandsøjlen varierede inden for undersøgelsesområdet.

Der var stor forskel på profilerne for fluorescens (Figur 3.6) og særligt for fire af fluorometrene (hold nr. 3, 4, 5 og 11) var følsomheden så dårlig, at profilerne ikke gav nogen brugbar information. Normaliseres fluorescensen (bortset fra hold nr. 3, 4, 5 og 11) ses en rimelige overensstemmelse mellem fluorescensprofilernes forløb, om end det er tydeligt, at der er behov for at kalibrere de anvendte fluorometre. Figur 3.5. Dybde for knækpunktet af profilerne for temperatur (øverst), saltholdighed (midterst) og ilt (nederst). Bjælkerne angiver standardafvigelse. X-værdien angiver middelværdien af dybden for knækpunkterne. Bemærk at dybden på x-aksen starter i 15 m (hold 10 og 13 deltog ikke).



Fluorescens

#### Fluorescens



**Figur 3.6.** Profiler af fluorescens uden normalisering (venstre) og med normalisering (højre), hvor data fra hold 3, 4, 5 og 11 er fjernet.

#### 3.2.3 Øvrige profilmålinger(vandprøver)

Holdene på miljøskibene tog vandprøver på forskellige dybder til at supplere CTD-profilernes beskrivelse af vandsøjlen. Der blev taget vandprøver på 1, 5, 10, 15 og 18 meters dybde; dog var den største dybde for hold 14 kun knap 16 m, da vanddybden på deres lokalitet var mindre end 18 m. Vandprøverne blev analyseret for næringssaltene ammoniak-ammonium, nitrit-nitrat og fosfat samt for klorofyl og saltholdighed. Desuden tog hvert hold to prøver fra henholdsvis overfladevandet (1 m under overfladen) og bundvandet (18 m under overfladen, dog knap 16 m for hold 14) til at analysere for ilt med Winkler-metoden. Endelig blev vandets klarhed (sigtdybden) målt af hvert hold med en Secchi-skive.

Vandhenter sænkes i vandet fra AU's forskningsskib AURORA samtidig med tilsvarende indsamling af vandprøver på miljøskibene - i baggrunden DAPHNE. Foto Jens W. Hansen



Der var rimelig overensstemmelse mellem profilerne af ammoniak-ammonium (Figur 3.7, venstre) i betragtning af, at CTD-profilerne dokumenterede, at forholdene i vandsøjlen ikke var helt ens inden for undersøgelsesområdet. Dog målte hold 6 en markant højere koncentration i overfladelaget end de andre hold, hvilket kan skyldes en forurening af prøven. Hold 1 og 11 var ombord på samme skib, men alligevel målte hold 1 en væsentlig lavere koncentration i den største dybde (18 m). Da dette går igen for alle de øvrige parametre målt på vandprøverne (undtagen klorofyl, hvor der ikke er væsentligt forskel på klorofyl-koncentrationen i hhv. 15 og 18 m) tyder det på, at vandprøven ikke er udtaget i den rigtige dybde (Figur 3.7, 3.8 og 3.9). Dette er tydeligst på prøven fra den største dybder. Hold 1 bestemte vanddybden 1,5 m lavere end hold 11 (Tabel 3.1), hvilket der kan være forsøgt kompenseret ved at lægge 1,5 m til dybden ved udtagning af vandprøverne. Det vil i så fald betyde, at vandprøven, angivet til at være udtaget på 18 m, reelt er udtaget på 16,5 m. Dette kan forklare, at hvis profilet for hold 1 i figuren for ammoniakammonium (og de øvrige parametre) parallelforskydes 1,5-2 m op i vandsøjlen, så passer profilet for hold 1 med de andre holds profiler. Det omvendte gør sig gældende for hold 12, som var ombord på det samme skib som hold 2. Hold 12 målte en lavere koncentration af ammoniak-ammonium i 15 m end de øvrige hold, hvilket også gælder for de øvrige parametre (undt. klorofyl og nitrit-nitrat koncentrationen, hvor sidstnævnte var under detektionsgrænsen i 15 m for alle hold). Der er således indikation for, at hold 12 har udtaget prøven for dybt i vandsøjlen. Dette understøttes af, at hvis profilet for hold 12 i figuren for ammoniak-ammonium (og de øvrige parametre) parallelforskydes ca. 1 m ned i vandsøjlen, så passer profilet for hold 12 med de andre holds profiler. Når forskellen for hold 12 er større i 15 m (måske reelt 16 m) end i 18 m (måske reelt 19 m), kan det skyldes, at koncentrationerne på stationen, hvor der er ca. 20 m dybt, er rimelig homogene på dybder større end 18 m.



**Figur 3.7.** Koncentration af ammoniak-ammonium (venstre) og nitrit-nitrat (højre) i dybderne 1, 5, 10, 15 og 18 m (nederste dybde for hold 14 er dog knap 16 m). For nitrit-nitrat var alle koncentrationer, bortset fra den nederste dybde, under detektionsgrænsen. Disse værdier er i figuren sat lig detektionsgrænsen (1,5 µg N/l).

Profilerne for nitrit-nitrat var kendetegnet ved, at koncentrationen ned til og med 15 meters dybde var under detektionsgrænsen på 1,5 µg N/l, hvorfor målingerne ned til denne dybde er angivet som 1,5 µg N/l i Figur 3.7, højre). I den nederste dybde (18 m) var der målbare mængder af nitrit-nitrat undtaget for hold 1 og 2. For hold 1 er det endnu en indikation på, at vandprøven er taget på en mindre vanddybde end angivet. Hold 2 målte også en værdi under detektionsgrænsen på 18 m. Da hold 2 har udtaget sin prøve fra samme skib som hold 12, kunne det tyde på, at målingen egentligt repræsenterer 15 m, hvor hold 2 mangler en prøve – så måske er prøven fra 15 m fejlagtigt antaget at være fra 18 m.

Fosfat-profilerne viste samme forløb som ammoniak-ammonium-profilerne med en markant koncentrationsstigning under springlaget (Figur 3.8, venstre). De ovenfor nævnte mulige problemstillinger omkring dybdeangivelsen for hold 1 og 12 fremgår også af de to holds fosfatprofiler. Profilet for klorofyl adskilte sig profilerne for næringssaltene ved at have de højeste værdier i toppen og ved at aftage rimelig jævnt mod bunden (Figur 3.8, højre). Der var størst variation på målingerne i de to øverste dybder, dvs. dybderne med de højeste koncentrationer. Den mulige problemstilling omkring dybdeangivelsen for hold 1 og 12 er ikke synlig for klorofylmålingerne. Det skyldes, at ændringen i profilet med dybden er forholdsvis jævn, hvorfor en forskydning i dybden ikke vil være så tydelig, da der kun er ringe forskel på klorofylkoncentrationen i hhv. 15 og 18 m dybde.



Figur 3.8. Koncentration af fosfat (venstre) og klorofyl (højre) i dybderne 1, 5, 10, 15 og 18 m (nederste dybde for hold 14 er dog knap 16 m).

Profilerne for saltholdighed har et forløb, som minder om næringssaltprofilerne med en markant stigning under springlaget (Figur 3.9). For saltholdighed er der samme indikation på et problem med dybdeangivelserne for hold 1 og 12, som også fremgik af profilerne for næringssaltene. Saltholdigheden er målt med et præcisionsinstrument, så kun en meget lille del af variationen mellem målingerne kan skyldes analyseusikkerhed. Figur 3.9. Saltholdighed i dybderne 1, 5, 10, 15 og 18 m (nederste dybde for hold 14 er dog knap 16 m).



Vandets klarhed (sigtdybden) blev målt til mellem 4,4 m og 6, 6 m inden for undersøgelsesområdet (Figur 3.10). Den forholdsvis store forskel skyldes dels den lokale variation i vandets klarhed, dels forskellen i metode (med og uden vandkikkert), og dels at sigtdybdemålingen også afhænger af ydre faktorer såsom syn, lysindfald, bølgegang etc. De to målinger, som blev lavet ved brug af vandkikkert, gav henholdsvis højeste og tredje højeste sigtdybde; og der er nok ikke nogen tvivl om, at brugen af vandkikkert øger vurderingen af vandets sigtdybde. Den laveste sigtdybde blev målt af hold 14, som befandt sig på en position, hvor kombinationen af relativ stor eksponering og relativ lav vanddybde kan have påvirket vandets klarhed i negativ retning.

På vej tilbage mod Aarhus Havn blev der lavet en positionstest, hvor skibene sejlede op til en bøje og noterede bøjens position. Positionerne blev efterfølgende plottet på et kort og viste overensstemmelse inden for ca. 20 m (Figur 3.11). Hold 1 og 11 repræsenterer det samme skib, som er sejlet op til bøjen to gange. Afstanden mellem disse to registreringer er ca. 5 m, hvilket kan skyldes dels usikkerheden forbundet med at bestemme en position fra et skib i bevægelse og usikkerhed på selve GPS-bestemmelsen.





**Figur 3.11**. Positionsbestemmelser plottet ind på et kort. Den røde cirkel markerer positionen af den bøje, som der blev sejlet op til. En blå cirkel repræsenterer en position noteret af et skib ved bøjen.



## 4 Analyserelaterede kontroller

#### 4.1 Planlægning og måleprogram

En af aktiviteterne på skibene under opholdet på undersøgelsesområdet var, at hvert hold ud over vandprøver til bestemmelse af vandkemi også udtog vandprøver til Winkler-bestemmelse af iltkoncentrationen i henholdsvis overfladevand og bundvand. Sådanne prøver tages i forbindelse med overvågningen for at have nogle iltværdier, som iltprofilet målt med iltsensor kan kalibreres op mod. Formålet var derfor både at teste *in situ* prøvetagning af vandprøver til måling af ilt og den efterfølgende iltanalyse med Winkler-metoden i laboratoriet. En anden øvelse, som blev udført som en del af interkalibreringen, var filtrering af vandprøver om bord på skib. Desuden registreredes temperaturen under transport af vandprøver fra Århus Havn og til Naturstyrelsens Laboratorium i Odense og under opbevaring af vandprøver i laboratoriet.



Miljøskibe på deres positioner i undersøgelsesområdet – billede taget fra rælingen af AURORA. Foto Jens W. Hansen

#### 4.2 Resultater

#### 4.2.1 Winkler-måling af ilt

Hver hold udtog en dobbeltprøve fra overfladevandet (1 m under overflade) og bundvandet (18 m under overfladen, dog knap 16 m for hold 14) til måling af iltindholdet med Winkler-metoden. Lagdelingen af vandsøjlen betød som forventet, at iltkoncentrationen var markant højere i overfladevandet end i bundvandet. Iltforbruget i vandsøjlen (Figur 4.1, venstre). I overfladevandet målte hold 12 en lidt lavere iltkoncentration end de andre hold, heriblandt hold 2, som tog vandprøven fra samme båd som hold 12. De øvrige målinger viser, at hold 12 muligvis har udtaget sine vandprøver i en lidt større dybde end de øvrige hold, hvilket kan forklare den lavere værdi. I bundvandet målte hold 1 en betydeligt højere koncentration end de andre hold, heriblandt hold 11, som tog vandprøven fra samme båd som hold 1. De øvrige målinger indikerer, at hold 1 muligvis har udtaget sine vandprøver i en lidt mindre dybde end de andre hold, hvilket kan forklare den højere værdi. Den højeste iltkoncentration i bundvandet blev målt af hold 14, hvor den dybeste vandprøve blev udtaget på knap 16 m, da det pga. en lavere vanddybde ikke var muligt at udtage en vandprøve på 18 m, ligesom de andre hold. Af Figur 3.3 fremgår det, at iltkoncentrationen var væsentlig højere på knap 16 m end på 18 m i undersøgelsesområdet, hvilket forklarer den højere iltkoncentration i bundvandet målt af hold 14.



**Figur 4.1**. Dobbeltprøver af iltkoncentration i overfladevand (1 m under overfladen) og bundvand (18 m under overfladen, dog knap 16 m for hold 14) målt med Winkler-metoden på vand indsamlet af skibene på undersøgelseslokaliteten (venstre) og fra tre vanddybder (7, 20 og 22 m) målt med Winkler-metoden på fælles vandprøver indsamlet på AURORA (højre).

Ifølge de tekniske anvisninger må forskellen mellem dobbeltprøverne (dvs. de to vandprøver indsamlet fra samme vanddybde) højst være  $0,15 \ \mu g \ O_2/l$ . Hvis det krav er opfyldt, bruges gennemsnittet af de to koncentrationer som kalibreringsværdi i forhold til sondemålinger af ilt, ellers bruges den laveste af de to koncentrationer. Der var generelt fin overensstemmelse mellem dobbeltprøverne, da der kun i et enkelt tilfælde var en minimal overskridelse i forhold til kravet (data ikke vist). Koncentrationerne bestemt med Winklermetoden blev desuden sammenlignet med koncentrationerne bestemt i de samme dybder med iltsonde. Ifølge de tekniske anvisninger skal iltprofilet kalibreres i forhold til Winkler-malingerne, hvis forskellen mellem de to type målinger er mere end 0,30 µg/l (og vandprøven er udtaget i et homogent vandlag). Forskellen var større end 0,30 µg/l for halvdelen af målingerne både i overfladevandet og i bundvandet (data ikke vist). Bundvandet udgjorde ikke noget homogent vandlag, og derfor kan selv en lille dybdeforskel mellem Winkler- og sondemålingen give en stor forskel i iltkoncentration. I overfladevandet var der en homogen vandmasse, hvorfor det undrer lidt, at der for så mange hold var en forskel på mere end 0,30 µg/l mellem de to målemetoder. For hold 1 og 12 er forklaringen muligvis, at vandprøverne er taget lidt forskudt i forhold til de oplyste dybder.

I forbindelse med indsamling af fælles vandprøver og efterfølgende filtreringsøvelse ombord på forskningsskibet AURORA (se afsnit nedenfor) blev der fra den fælles vandindsamling også taget vandprøver til måling af iltkoncentrationen i tre dybder (7, 20 og 22 m). Dette for at teste, om de forskellige hold kunne få sammenlignelige resultater ved at udtage og behandle vandprøver til iltmåling uden at forurene dem med ilt. I vandprøven fra 7 m med et højt iltindhold var der meget fin overensstemmelse mellem holdene og mellem dobbeltbestemmelserne (Figur 4.2, højre). I de to bundnære prøver (20 og 22 m) var iltindholdet væsentlig lavere og risikoen for en forurening med ilt derfor tilsvarende større. Generelt var der en fin over overensstemmelse mellem holdene og mellem dobbeltbestemmelserne i prøven fra 20 m, dog målte hold 1 og 15 en væsentlig forhøjet værdi i den ene af dobbeltprøverne og hold 15 en lidt forhøjet værdi i den anden dobbeltprøve, hvilket også betød, at forskellen mellem dobbeltprøverne for de to hold var større end kravet på max. 0,15 µg/l. I 22 m målte hold 1 en væsentlig forhøjet værdi og hold 15 en lidt forhøjet værdi i den ene af dobbeltprøverne, mens den indbyrdes forskel mellem dobbeltprøverne var inden for kravet. Iltindholdet var således forhøjet i alle hold 1's bundnære prøver, hvilket kan skyldes, at enkelte af vandhenterne på AURORA's Rosette-vandhenter ikke lukkede helt tæt, og vandet måske derfor er blevet forurenet med ilt inden aftapning af prøverne.



**Figur 4.2.** Koncentration af ammoniak-ammonium (venstre) og fosfat (højre) i vandprøver fra 7, 20 og 22 m, som blev filtreret om bord på skib. Værdierne for ammoniak-ammonium er (efter laboratoriets oplysninger) afrundet til nærmeste 10-værdi (120 µg N/l i 20 m og 110 µg N/l i 22 m).

#### 4.2.2 Filterring af vandprøver

En repræsentant fra hvert af de 11 hold, som havde været ombord på miljøskibene, filtrerede om bord på AURORA vandprøver til næringssaltanalyser fra ca. 7, 20 og 22 m på en lokalitet i Aarhus Bugt ud for havnen. Vandprøverne blev indsamlet med vandhenter på AURORA, og fra vandhenterne tappet samtidigt af hvert hold, så alle hold efterfølgende filtrerede det samme vand. De filtrerede vandprøver blev analyseret for ammoniak-ammonium, nitrit-nitrat og fosfat.

Generelt var der en god overensstemmelse mellem holdene for den målte næringssaltkoncentration i de filtrede prøver i alle tre dybder (Figur 4.2, data ikke vist for nitrit-nitrat). Den største variation mellem holdene blev ikke overraskende observeret ved de laveste koncentrationer (prøven fra 7 m), hvor den relative måleusikkerhed og risiko for forurening er størst. Hold 12 skilte sig ud ved de lidt højere koncentrationer både for ammoniak-ammonium, nitrat-nitrit og i mindre grad for fosfat, hvilket kan tyde på en forurening af prøven fra 7 m i forbindelse med filtreringen. Der blev ikke analyseret på en ufiltreret prøve, hvilket kunne have givet en indikation for, om der var en generel påvirkning af vandprøverne som følge af filtreringen. Den beskedne variation mellem holdene for alle tre næringssalte indikerer, at der formodentlig ikke var et sådant problem af betydende omfang forbundet med filtreringen.

#### 4.2.3 Temperatur under transport og opbevaring

Vandprøverne blev fragtet i køletaske fra Aarhus Havn til laboratoriet i Odense, hvor de blev opbevaret i køleskab indtil analyse. Ifølge de tekniske anvisninger for vandkemi (TA M02) skal vandprøverne opbevares mørkt og koldt (ca. 4 °C) indtil analyse. Dette blev også tilstræbt ved at transportere prøverne i køletaske med frostelementer og ved opbevaringen af prøverne i køleskab i laboratoriet. Temperaturen under transport og opbevaring blev fulgt ved at placere en temperatur-logger sammen med vandprøverne. Hvert hold havde sin egen køletaske til vandprøverne, dvs. 12 køletasker, og temperaturen under transporten blev fulgt i alle køletasker. Desuden blev temperaturen under opbevaring af prøverne fulgt i to køleskabe på laboratoriet i Odense.

Temperaturregistreringerne i køletaskerne viste samstemmende for alle 12 køletasker, at der var store problemer med at få temperaturen ned på de anbefalede højest 4 °C. Som eksempel er i nedenstående figur vist temperaturudviklingen i køletasken med hold 3's vandprøver i forbindelse med transporten fra Aarhus til Odense (Figur 4.3). Den første top i temperaturgrafen markerer der, hvor loggeren blev lagt i køletasken. Efter låget var lukket, faldt temperaturen hurtigt ned til det anbefalede niveau. Den anden top skyldes, at låget blev taget af, da vandprøverne blev lagt i køletasken. Efter låget var lukket igen faldt temperaturen, men ikke ret meget. Vandprøverne havde ved indsamlingen en temperatur på omkring 13°C, som kun faldt få grader til ca. 10 °C under transporten, fordi frostelementerne ikke havde kapacitet til at afkøle vandprøverne tilstrækkeligt. Temperaturen under transporten var således væsentlig højere end anbefalet i den tekniske anvisning. Den afsluttende stigning i temperaturen sker, da køletasken åbnes i forbindelse med, at prøverne blev sat i køleskab. **Figur 4.3.** Temperaturregistreringer fra logger i hold 3's køletaske under transport mellem Aarhus og Odense.



Temperaturen blev også fulgt under opbevaringen af vandprøverne i køleskabet (Figur 4.4). Den første top i temperaturgrafen sker, da køleskabet åbnedes for at flytte prøverne over fra køletaskerne. Da køleskabet bliver lukket faldt temperaturen i løbet af 1½ time til lidt under 10 °C. Efterfølgende svingede temperaturen med  $\pm$ 1 °C i rytme med køleskabet kølecyklus. Køleskabet var med andre ord ikke i stand til at køle vandprøverne ned til den kræve opbevaringstemperatur på 4 °C. De afsluttende store svingninger og stigning i temperaturen sker på tidspunkter, hvor prøverne (ad flere omgange) tages ud af køleskabet for at blive analyseret.



Figur 4.4. Køleskabstemperaturen bestemt med logger under opbevaring af vandprøver inden analyse.

## 5 Konklusion

Interkalibreringen af målinger foretaget i karkontroller (temperatur og saltholdighed) og fra denationale miljøskibe (vandkemi og klorofyl) viste generelt set tilfredsstillende måleresultater, der dokumenterer god overensstemmelse mellem observationerne indsamlet fra de deltagende miljøskibe. På samme måde viste vandprøver med næringssalte, der blev filtreret ombord umiddelbart efter prøvetagningen, god overensstemmelse af koncentrationerne ved den efterfølgende næringssaltanalyse. På den baggrund er der derfor ikke behov for at revidere de tekniske anvisninger, der blev anvendt ved interkalibreringen.

Der blev dog observeret enkelte afvigelser på måleresultaterne, hvor prøvetagningsdybden ikke blev bestemt korrekt, og dybdeprofilerne af de vandkemiske parametre derfor ikke var i overensstemmelse med *in situ* koncentrationerne. En CTD-sonde havde tydeligvis problemer med at måle dybden præcist, hvilket understreger vigtigheden af at vedligeholde og kontrollere CTDsonderne regelmæssigt, idet nævnte fejlmålinger kun blev opdaget, fordi måleresultaterne fra denne CTD-sonde blev sammenlignet med flere samtidige målinger med andre (velfungerende) CTD-sonder.

Der var betydelige problemer med at transportere vandprøverne fra skib til laboratorium ved tilstrækkelig lav temperatur (4 °C), og opbevaringstemperaturen i laboratoriets køleskabe var også alt for høj (ca. 10 °C). Det er derfor nødvendigt at udarbejde en bedre procedure for transport og opbevaring, som kan sikre, at vandprøverne er tilstrækkeligt afkølede, dvs. ved en temperatur på 4 °C. [Tom side]

#### INTERKALIBRERING AF MARINE MÅLEMETODER 2015

Interkalibreringen af pelagiske måleaktiviteter (dvs. kemiske og biologiske parametre i vandsøjlen) testede udstyr og metoder, der anvendes af medarbejdere fra Naturstyrelsen (nu Styrelsen for Vand- og Naturforvaltning; SVANA) i forbindelse med prøvetagning. Interkalibreringen omfattede temperatur, saltholdighed, meteorologiske observationer, in situ målinger med CTD-sonde og tilknyttede sensorer (ilt, lys og fluorescens), vandprøvetagning til analyse af næringssalte (ammoniak-ammonium; NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, nitrit-nitrat; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> og fosfat; PO4 3-) og klorofyl samt analyserelaterede kontroller (dvs. Winkler-titrering af iltprøver, filtrering af næringssaltprøver samt temperaturstabilitet under transport og opbevaring af vandprøver). Overordnet set viste interkalibreringen generelt set tilfredsstillende måleresultater og god overensstemmelse mellem observationerne indsamlet fra de deltagende miljøskibe. På den baggrund er der derfor ikke behov for at revidere de tekniske anvisninger, der blev anvendt ved interkalibreringen.

ISBN: 978-87-7156-246-0 ISSN: 2244-999X