



Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

Interkalibrering af marine målemetoder 2002

Faglig rapport fra DMU, nr. 425



Det Marine Fagdatacenter

(Blank side)



Danmarks Miljøundersøgelser
Miljøministeriet

Interkalibrering af marine målemetoder 2002

*Faglig rapport fra DMU, nr. 425
2002*

Peter A. Stæhr
Danmarks Miljøundersøgelser

Torben Vang
Vejle Amt

Lars A. Angantyr
Frederiksborg Amt

Inga H. Holm
Vagn Pedersen
Fyns Amt

Bent Boel
Århus Amt

Datablad

Titel:	Interkalibrering af marine målemetoder 2002
Forfattere:	Peter A. Stæhr ¹ , Torben Vang ² , Lars A. Angantyr ³ , Inga H. Holm ⁴ , Vagn Pedersen ⁴ , Bent Boel ⁵
Afdelinger:	¹ Danmarks Miljøundersøgelser, afdeling for Marin Økologi ² Vejle Amt ³ Frederiksborg Amt ⁴ Fyns Amt ⁵ Århus Amt
Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 425
Udgiver:	Danmarks Miljøundersøgelser© Miljøministeriet
URL:	http://www.dmu.dk
Udgivelsestidspunkt:	December 2002
Redaktion:	Peter A. Stæhr
Faglig kommentering:	Martin Larsen, Gunni Ærtebjerg, Bent Jensen
Financiel støtte:	Vejle Amt
Layout/korrektur/figurer:	Peter A. Stæhr
Bedes citeret:	Stæhr, P.A., Vang, T., Angantyr, L.A., Holm, I.H., Pedersen, V. & Boel, B. 2002: Interkalibrering af marine målemetoder 2002. Danmarks Miljøundersøgelser. 88s. – Faglig rapport fra DMU nr. 425. http://faglige-rapporter.dmu.dk
	Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.
Sammenfatning:	Denne rapport er baseret på en interkalibrering af pelagiske marine målemetoder, som fandt sted i juni 2002 med deltagelse af 23 målehold fordelt på 17 miljøskibe. Resultater for CTD-målinger af temperatur og salinitet, udført under kontrollerede forhold i kar, var generelt gode og dokumenterede et højt kvalitetsniveau. Store afvigelser på prøvetagningsdybden fandtes for skibe med rosette vandhenter, hvorimod skibe med pumpe-/slangesystemet generelt havde en høj nøjagtighed. Vurdering af usikkerheder ved analyse af næringssalte viste små usikkerheder for fosfat og nitrit+nitrat, mens ammonium, som ventet, var mere usikker. Analyserne indikerede endvidere problemer for nogle analyselaboratorier. Måling af klorofyl <i>a</i> og ilt viste sig generelt at være behæftet med store usikkerheder. Estimering af lys-svækkelseskoefficienten ud fra lysprofiler viste en god overensstemmelse mellem måleholdene. Endelig viste en positionstest en høj nøjagtighed for alle skibe.
Emneord:	Interkalibrering, marin, målemetoder, salinitet, temperatur, prøvetagningsdybde, ilt, klorofyl <i>a</i> , næringssalte, lyssvækkelse, skibsposition
Redaktionen afsluttet:	13. december 2002
ISBN:	87-7772-708-8
ISSN (elektronisk)	1600-0048
Sideantal:	88
Internet-version:	Rapporten findes kun som PDF-fil på DMU's hjemmeside: http://www.dmu.dk/1_viden/2_publicationer/3_fagrapporter/rapporter/FR425.pdf

Indhold

1 Forord 5

2 Summary 7

3 Introduktion 13

3.1 Baggrunden for interkalibreringer 13

3.2 Interkalibrering 2002 15

4 Planlægning og måleprogram 17

4.1 Tid og sted 17

4.2 De deltagende skibe, målehold og deres udstyr 18

4.3 Områdebeskrivelse 19

4.4 Overordnet program 21

4.5 In situ målinger 22

4.6 Karmålinger 27

5 Resultater 31

5.1 Karkontrol 31

5.2 Nøjagtighed af prøvetagningsdybder 41

5.3 Klorofyl *a* 47

5.4 Næringssalte 53

5.5 Iltanalyser 61

5.6 Lyssvækkelse 69

5.7 Positionstest 75

6 Diskussion 79

6.1 Måleteknik og -metoder 79

6.2 Interkalibreringer 81

7 Konklusioner og anbefalinger 83

8 Referencer 86

(Blank side)

1 Forord

Interkalibreringen i 2002 blev baseret på tidligere års diskussioner af de anvendte metoder og fokuserede på brugen af de nye tekniske anvisninger. Resultatet blev et fint engagement og høj faglighed fra deltagernes side, og det vil arrangørerne gerne takke for.

Der skal rettes en stor tak til de deltagende institutioner for at frigive ressourcerne til, at målekvalitet og procedurerne fra 23 målehold, fordelt på 17 miljøskibe kunne evalueres. Specielt skal der rettes tak til DMU's laboranter for et større stykke natarbejde, som muliggjorde at resultaterne fra målerunderne kunne præsenteres og diskuteres på interkalibreringens sidste dag. Mandskabet på R/V Gunnar Thorson takkes for god og aktiv deltagelse og for at have fungeret som vært for arrangementet. Bjarke Rasmussen takkes for hans deltagelse i planlægningen af arrangementet. Endelig takkes Martin Larsen og Gunni Ærtebjerg fra DMU samt Bent Jensen fra Viborg Amt for konstruktive kommentarer til rapporten.

Rapporten er tilgængelig på DMU's hjemmeside www.dmu.dk under viden og data, publikationer, faglige rapporter, nr. 425.

På arrangørernes vegne, Torben Vang, Vejle Amt

På redaktionens vegne, Peter A. Stæhr, Danmarks Miljøundersøgelser



Forskningskibet Gunnar Thorson. Ejes af Søværnet og anvendes bl.a. af DMU



Miljøskibet Daphne fra Frederiksborg, Roskilde og Københavns Amt

2 Summary

Background

High quality data is a prerequisite for assessing the state of the marine environment and establishing relationships between cause and effects. Eventually this should enable future scenarios of e.g. changes in nutrient loads on the frequency of algal blooms and oxygen depletion.

Since 1988 Denmark has had an intensive marine monitoring programme, operated regionally by the counties and at national level by the Department of Marine Ecology, National Environmental Research Institute (NERI). The monitoring programme covers the physical, chemical and biological characteristics of Danish waters. Some waters are well mixed with marginal diurnal variations, while others are strongly stratified with large temporal and vertical variations. The measurements are conducted according to national technical guidelines (based on international guidelines) giving detailed procedures for collecting and analysing data.

In order to ensure a high accuracy and precision of the collected data, an intercalibration is conducted every 4th year. This allows an evaluation of the performance of the different institutions, as well as an evaluation of the technical guidelines. This report concerns an intercalibration carried out at Korsør in June 2002. The intercalibration focused on the accuracy and precision of:

- measurements of salinity, temperature and O₂ with a CTD
- water sampling depth
- measurements of chlorophyll *a*, NO₂ + NO₃, NH₄, PO₄ and O₂
- determination of light attenuation from secchi-depth and irradiance profiles
- geographical positioning of monitoring vessels

To evaluate these problems, 23 measurement teams on 17 small and medium sized monitoring ships, conducted a comprehensive field and laboratory program.

Major findings

General

The results of the measurements conducted in vessels under controlled conditions in the harbour, were generally encouraging and documented a high level of performance on most CTD-measurements. Assessment of the light attenuation coefficient determined from light profiles, were similarly positive. However, accuracy and precision of many of the evaluated parameters were generally associated with considerable problems for one or several of the measurement teams. This especially relates to the water chemistry measurements where considerable deviation was found between reference values (analysed by NERI) and those reported by the measurement teams.

Measurements of salinity and temperature with a CTD

Accuracy and precision of temperature and salinity measurements were assessed for the CTD's sensors belonging to 21 different measurement teams. Measurements were performed in 1m³ vessels located in a tent on the harbour. Correctness, a statistical measure of whether the sensors measure the "true" value, was good for all temperature readings. This year there was an improved accuracy in temperature measurements as 95 % of the measurements complied the demand of less than 0.1 °C deviation from reference measurement, in comparison to 89 % in 1998. Correctness for measurements of salinity were also rather good. However, a few sensors did not meet the deviation demand (< 0.1 psu), especially evident in measurements made at high salinity. This was related to an insufficient calibration of the conductivity sensors. The errors at high salinity caused the measurements to have an overall larger deviation from reference measurements than reported in 1998.

Water sampling depth

The accuracy of water sampling depth was assessed from comparisons of CTD estimated depth and salinity, with stated depth and salinometer measured salinity. Overall it found that 50 % of the samples in 2002 were taken within 0.3 m from the stated depth, compared to 0.5 m in 1998. Similarly, 90 % of the samples in 2002 were taken within 1.7 m from the stated depth compared to 2.4 meter in 1998. The deviation between the stated and the actual sampling depth was on average 1.0 m for water sampler rosette systems while only 0.3 meter for ships using a pump system. Consequently, the higher number of ships applying the pump system in 2002, has led to an overall higher accuracy of the stated water sampling depth.

Chlorophyll a measurements

Comparison of spectrophotometrically determined chlorophyll a values measured by the different measurement teams and NERI, revealed a considerable deviation (ca. 40 %) in reported values. Values reported by NERI had an average variation at a given depth of c. 20% whereas values reported by the different measurement teams had an overall variation of ca. 40 %, which is unacceptably high. In comparison, the variation of in situ fluorescens determined Chlorophyll a values was only c. 30%. Part of the variation found for both methods, may be related to inhomogenities of the water column. Spectrophotometrically determined values may furthermore be affected by uncertainties in the estimated sampling depth. However spectrophotometric measurements performed on the same water samples, by both NERI and the

measurement teams, strongly suggests that the large variation found in the values given by the measurement teams derives from either storage problems and/or problems associated with laboratory analysis. In summary, half of the variation of ca. 40 % found for the measurement teams, is estimated to derive from a patchy distribution of phytoplankton and uncertainties in sampling depth, while the remaining variation must be related to water storage problems and/or problems associated with laboratory analysis. Such a conclusion, however, demands a more thorough intercalibration, in which replicate measurements are determined on all parameters. This would enable a profound statistical evaluation of all levels of uncertainty. Such an evaluation is highly recommended, considering the large variation found in this intercalibration.

Nutrient measurements

Water was sampled at different depths and analysed by NERI for NO_2+NO_3 , NH_4 and PO_4 , in order to evaluate the variation of pseudoreplicate measurements compared with the variation of samples collected by different measurement teams. The relative replicate and team variability was as expected largest for surface samples with concentrations close to detection limits. Below the pycnocline replicate variability was low for nitrite+nitrate (1%) and high for phosphate (12%) and ammonia (40%) thereby indicating problems with contamination. Contamination of samples were however, considered a much smaller source of error compared with the intercalibration in 1998. Below the pycnocline the variability between teams were similar to the replicate variability and therefore contributed with a significant uncertainty on average estimates of phosphate and ammonia. Team variability may be contributed to two causes; 1) measurement teams took samples from water masses with different water chemistry, 2) large differences exists in the way the teams sampled and handled their water prior to analysis by NERI. Some of the samples were furthermore analysed by both NERI and laboratories of the respective measurement teams. Overall the comparison was satisfactory, although some outliers were identified, which in most cases were related to values reported by the measurement teams.

O₂ measurements

Winkler and probe oxygen measurements were performed *in situ* and under controlled conditions. The intercalibration documented that both techniques were associated with rather large inaccuracies and low precision for several of the measurement teams. Winkler-titrations performed by different measurement teams on autoclaved seawater, deviated between 0.5 and 17% from reference measurements made by NERI. Precision of Winkler-titrated values, were generally poor (relative standard deviation > 0.5%) for more than half of the measurement teams, when compared with the WOCE-intercalibration in 1993 (0.1 - 0.4%) and a previous Danish intercalibration in 1998 (Rasmussen et al. 1998). Precision of probe measurements conducted in a 1m³ vessel on the harbour, were similarly poor as half of the teams had more than 0.5% deviation on their triple measurements. Rather large differences were found between Winkler- and uncalibrated probe measurements performed on related water samples and CTD-profiles. Calibration of the oxygen probe, with Winkler measurements at 1 m, resulted in a significantly better correlation, as expected. However, probe measurements generally

overestimated at intermediate depths and a few teams still had outliers indicating poorly calibrated probes or too fast lowering of the CTD-rosette.

Light attenuation

The strengths and weaknesses of applying Secchi-depth and light profile measurements for estimating penetration of light into the water column were assessed. Comparison of the calculated light level (% of surface irradiance) showed large differences when applying different Secchi-depth methods. Secchi-depth measurements made with an aquascope generally provided more accurate estimates. However, estimation of the light level at a given depth, from Secchi-depth measurements, were significantly different from the measured light level, even for measurements performed with an aquascope. Values of K_d reported by the measurement teams, were not significantly different from a standardised calculation based on data from the depth interval 1-10 m. Despite the fact that choice of depth interval in light profile measurements was found to significantly affect the calculated light attenuation coefficient (K_d). This strongly indicates that the measurement teams apply the same procedure and quality control for selecting the most usable data for the calculation of K_d . A larger variation in the K_d values reported by the measurement teams compared to the values calculated by the standardised method did, however, indicate a possibility to achieve more accurate K_d estimates. Overall the results give a clear impression that the measurement teams perform reliable and accurate estimates of the light attenuation coefficient.

Geographical positioning of monitoring ships

In order to ensure a uniform determination of the geographical position of the monitoring ships, a simple position test was conducted. Ships who participated seriously in the exercise (N=14) had an average deviation of less than 10 m from the average position calculated for all ships. There is accordingly no doubt that the ships apply the same positioning system (WGS-84) and that the reported positions are reliable.

Conclusions and recommendations

General

The intercalibration generally provided a sound basis for evaluating strengths and weaknesses in a number of important parameters in the Danish monitoring program for marine waters. However, for some of the parameters, (chlorophyll *a*, O_2 , light attenuation) a more detailed and thorough data collection is needed to specifically evaluate and identify problems affecting the accuracy and precision.

Measurements of salinity and temperature with a CTD

CTD sensors generally provided accurate and precise measurements of temperature and salinity. However, special care should be taken to sufficiently calibrate the conductivity sensor, as large deviations can occur.

<i>Water sampling depth</i>	Water sampling depth is overall still too inaccurate. It is recommended to install the pump system on ships presently using the rosette system. This will definitely improve accuracy of sampling depth.
<i>Chlorophyll a measurements</i>	It is strongly recommended to make true replicates on all chlorophyll <i>a</i> measurements since these can be very variable depending on the distribution of the phytoplankton in the water column. Water samples should preferably be filtered immediately after sampling. If this is not possible make sure to store water samples cold and dark. Filtered samples should extract at room temperature under dark conditions for minimum 6 h and maximum 24 h. Longer extraction time requires cold storage. Spectrofotometric analysis should be carried out under low light conditions.
<i>Nutrient measurements</i>	The significant variability found for phosphate and ammonia underline the importance of replicate measurements, which preferably should be performed on water collected by repetitive sampling. Large deviations were furthermore found between values reported from different laboratories. These were related to a combination of differences in sample storage, contamination of samples and bad calibration curves. In order to identify these potential sources of error, it is recommended that the analytical laboratories provide information which allow a quality assessment.
<i>O₂ measurements</i>	The overall poor accuracy and precision of Winkler and probe measurements found in this intercalibration, suggest that significant uncertainties may be associated with comparison of oxygen values determined by the different countries. The accuracy and precision of Winkler-titration can be optimised by applying procedures according to the technical guidelines. This especially concerns bottling and storage of water samples and making sure to mix the samples well after the addition of Winkler chemicals. Uncertainties of probe measurements were in some cases very large, indicating technical problems which must be investigated. Furthermore, it is extremely important that probe measurements are calibrated to Winkler measurements in accordance to the technical guidelines, in order to avoid large errors.
<i>Light attenuation</i>	Secchi-depth measurements are not recommended for estimating the light attenuation coefficient or calculating the light level at a given depth. However, if used measurements should be performed with an aquascope. As expected, light profiles provide a significantly better accuracy for determining the light attenuation coefficient. Care must be taken to extract the most usable depth interval and dismiss outliers.
<i>Geographical position of monitoring vessels</i>	All ships have successfully transferred to the new positioning system (WGS-84).



Miljøskibet Tyrving fra Århus Amt



Miljøskibet Maren fra Århus Amt

3 Introduktion

Peter Stæhr, Danmarks Miljøundersøgelser

Under Vandmiljøplanens overvågningsprogram (1988-1997) blev der udført en interkalibrering af målinger fra skib i 1990 og 1994 (Vang *et al.* 1996). I 1998 blev den første interkalibrering under det nationale overvågningsprogram af vandmiljøet (NOVA 1998-2003) udført. Denne rapport præsenterer data fra den anden interkalibrering af marine målemetoder, udført under NOVA programmet.

Siden 1994 er organiseringen og databehandlingen af data fra interkalibreringerne blevet foretaget af Ad-hoc gruppen for måleteknik og datakvalitet under styringsgruppen for hav og atmosfære. Gruppen består af erfarne feltfolk og dataansvarlige fra amterne og DMU. Ad hoc gruppen har været ansvarlig for udarbejdelsen af en række arrangementer og publikationer :

- Analyse af tidligere interkalibreringer (1990 og 1994). Afdækning af problemer på det måletekniske område. Rekommandationer til nye procedurer. Resultaterne er publiceret i rapporten: Miljøskibe og interkalibrering 1990 og 94, Vejle Amt, 1996).
- Karmålinger (interkalibrering) af bærbart måleudstyr samt teknisk udstilling: Instrumentdage på Fuglsøcentret 1997. Resultaterne er publiceret i rapporten: Kontrolmåling 1997 Fuglsøcentret, Storstrøms Amt 1997.
- Gruppens medlemmer har deltaget i udarbejdelsen af de nye vejledninger og retningslinier: Tekniske Anvisninger for Målinger under det Marine overvågningsprogram.
- Kursus i de nye vejledninger i Vejle, januar 1998.
- Interkalibrering i Kerteminde i juni 1998. Planlagt med hensyntagen til de nye vejledninger og problemområder.
- Dagsarrangement i Vejle i januar 2002 for alle prøvetagere med fokus på olieforurening
- Interkalibrering i Korsør i juni 2002.

Denne rapport indeholder en analyse af datamaterialet fra interkalibreringen i Korsør juni 2002. Der afdækkes problemområder i de valgte metodikker, og der gives anbefalinger til justering af de tekniske anvisninger.

3.1 Baggrunden for interkalibreringer

NOVA-programmet indeholder kombinerede fysiske, kemiske og biologiske målinger og samtidig prøvetagning, som udføres af mange forskellige målehold i amter og stat. Disse målinger udføres i vidt forskellige vandmasser, nogle der er udpræget velblandede med marginale tidsmæssige variationer i løbet af dagen, mens andre måler i stærkt lagdelte vandmasser, hvor der findes store tidsmæssige og vertikale variationer.

I de Tekniske Anvisninger er det forsøgt, at imødekomme disse forhold. De Tekniske Anvisninger har taget udgangspunkt i internationale retningslinier, men er blevet modificeret, så de i videst muligt omfang imødekommer de meget variable forhold, der er karakteristiske for de danske farvande. Samtidig er der taget hensyn til de tekniske muligheder og det kvalitets niveau, der er på de danske miljøskibe. Imidlertid skal vejledningerne hele tiden justeres, således at de er tidssvarende og at den tekniske udvikling udnyttes bedst muligt i forhold til opgaverne i NOVA programmet og i regionalt regi. Til disse formål er interkalibreringer et vigtigt element.

I NOVA-programmet skal målingerne anvendes på tværs af farvandsgrænserne gennem en udpræget grad af modellering og helhedsanalyse af tilstand og påvirkning. Det medfører store krav til sammenlignelighed og ensartethed i måle- og prøvetagningsteknik. I de tekniske vejledninger er der netop forsøgt at lave ensartede procedurer, der tager højde for de problemer, der er med målinger og prøvetagninger i de forskellige farvandsområder. Et andet vigtigt element, der er indført i NOVA, er endvidere krav til dokumentationen af målenøjagtighed og prøvetagning. Udover at sikre den umiddelbare anvendelse af datamaterialet, vil denne dokumentation sikre at datakvaliteten i fremtidige analyser også er kendt, hvilket er en forudsætning for at kunne udføre troværdige tidsserieanalyser.

En interkalibrering kan foregå på flere måder. Den ene måde er, at måleteknikerne medbringer mobile målesystemer og afmonterede målesystemer fra skibene for derefter at måle under kontrollerede forhold i laboratorier. Et sådant arrangement blev afholdt på Fuglsøcentret i 1997. Herved kontrolleres kun en del af målesystemet fra skibene og for eksempel ikke støjklude fra skibet selv. Arrangementet er heller ikke anvendeligt til at afsløre metodefejl, der opstår ved brug i felten og til at evaluere vejledninger. Desuden kan kun få parametre evalueres. Derfor er interkalibreringer, hvor skibe og prøvetagere mødes, en relevant og vigtig del af overvågningen i de danske farvande. Desuden har interkalibreringen den gevinst, at kolleger kan udveksle erfaringer om grej og måleudstyr på skibene. Det har tidligere vist sig, at der er faglige og økonomiske fordele ved at kunne bruge kollegers erfaringer med udstyr og vedligeholdelse. Endelig fungerer interkalibreringen som en slags kursus i anvendelse af måleudstyr og tolkning af data. Blandt andet derfor indeholder rapporten en detaljeret program beskrivelse. Programmet muliggør endvidere en detaljeret sammenligning, samt overførsel af erfaringer til fremtidige interkalibreringer.

3.2 Interkalibrering 2002

Det overordnede formål med interkalibreringen i 2002 var at eftervise og kontrollere nøjagtighed og præcision i en række pelagiske målinger. Herunder at afsløre eventuelle problemområder og stille forslag til forbedringer af de tekniske vejledninger. Mere specifikt, berørte interkalibreringen en række vigtige problemstillinger vedrørende nøjagtighed og præcision af :

- Prøvetagningsdybden
- CTD-sondernes måling af salinitet, temperatur og ilt
- Måleholdenes bestemmelse af nitrit + nitrat, ammonium, fosfat, klorofyl *a* og ilt
- Lyssvækkelsen udfra sigtdybden og lysprofiler
- Skibspositionen

For at belyse disse problemstillinger gennemførte 23 målehold, fordelt på 17 miljøskibe et omfattende måleprogram. Der foretoget felt- og karmålinger af salinitet, temperatur og ilt med CTD-sonder. Der blev udført målinger af en række vandkemiske parametre på vandprøver fra forskellige dybder. Måleholdene bestemte sigtdybden og indsamlede lysprofiler. Endelig udførte måleholdene en positionstest samt Winkler-titreringer af autoklaveret havvand. Måleprogrammet gennemgås i detaljer i kapitel 4.



Miljøskibet Tyra fra Vejle Amt



Miljøskibet Muslingen fra Sønderjyllands Amt

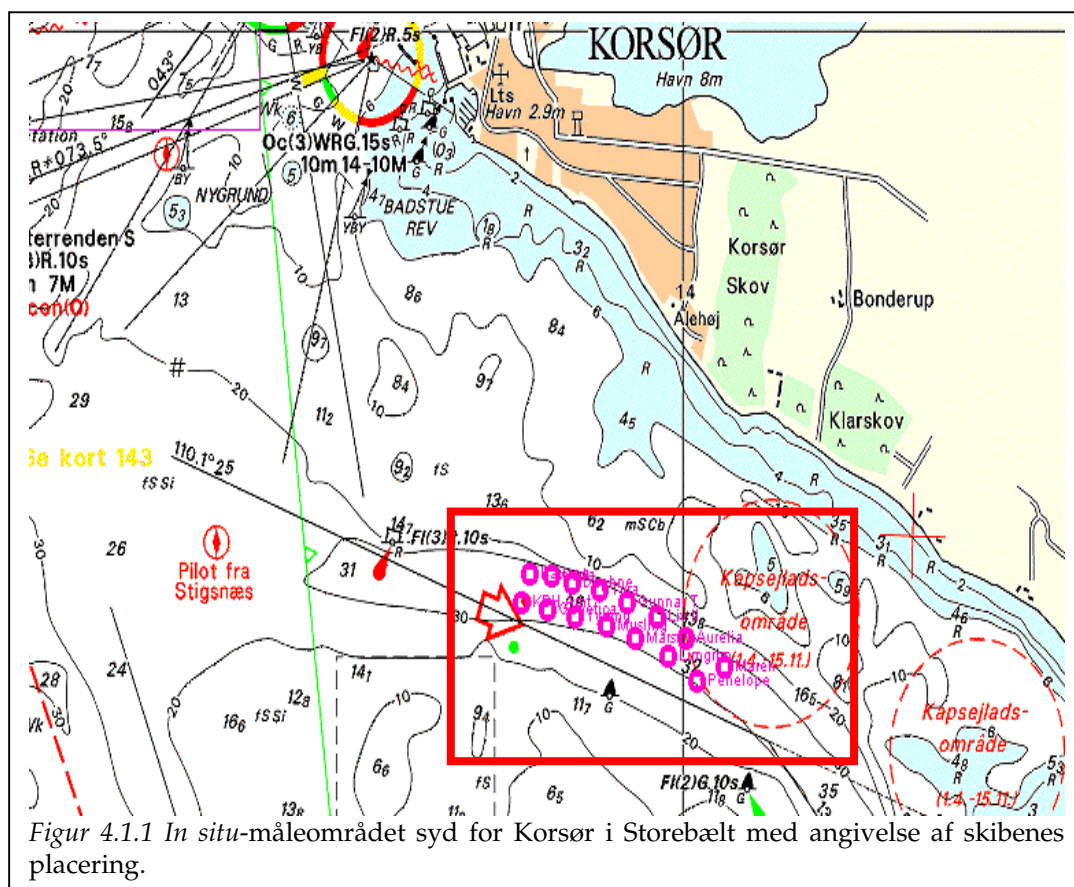
4 Planlægning og måleprogram

Lars Anker Agantyr, Frederiksborg Amt
Vagn Pedersen, Fyns Amt

4.1 Tid og sted

Miljøskibstræffet i 2002 foregik fra tirsdag 11. juni til torsdag 13. juni 2002 i Korsør Havn og i farvandet syd for Korsør. Dette område var primært valgt ud fra at det lå centralt i landet, at havnen var stor og at Storebælt gav gode muligheder for at måle i et område med springlag. De fleste deltagere kunne bo på Jens Baggesens Hotel lige ved havnen og Korsør Havn stillede et lagerlokale til rådighed lige ud til den kaj, hvor skibene skulle ligge.

Det område, der var udvalgt til *in situ*-målingerne var området lige syd for Korsør (se Figur 4.1.1), hvor der tæt på havnen var dybder på fra 10 til ca. 40 m. I tilfælde af blæsevejr var udvalgt alternative måleområder.



4.2 De deltagende skibe, målehold og deres udstyr

Der deltog 23 målehold fordelt på 17 skibe (se Tabel 4.2.1). Nogle hold målte både *in situ* (til havs) og i kar. Andre målehold målte kun i kar (se Tabel 4.2.1). Mange skibe har en CTD-sonde med et såkaldt rosette-vandhenter eller pumpe/slangesystem. Andre skibe bruger håndholdte CTDer og en separat vandhenter, hvor prøvetagning foregår efter selve CTD-profilmålingen. Skibenes placering fremgår af Figur 4.1.1. De små skibe lå på lavt vand, hvor deres anker kunne holde. De større skibe lå på næsten 40 m vand.

Tabel 4.2.1 De deltagende miljøskibe, målehold, sonder og hvor de har målt (*in situ*/karmåling).

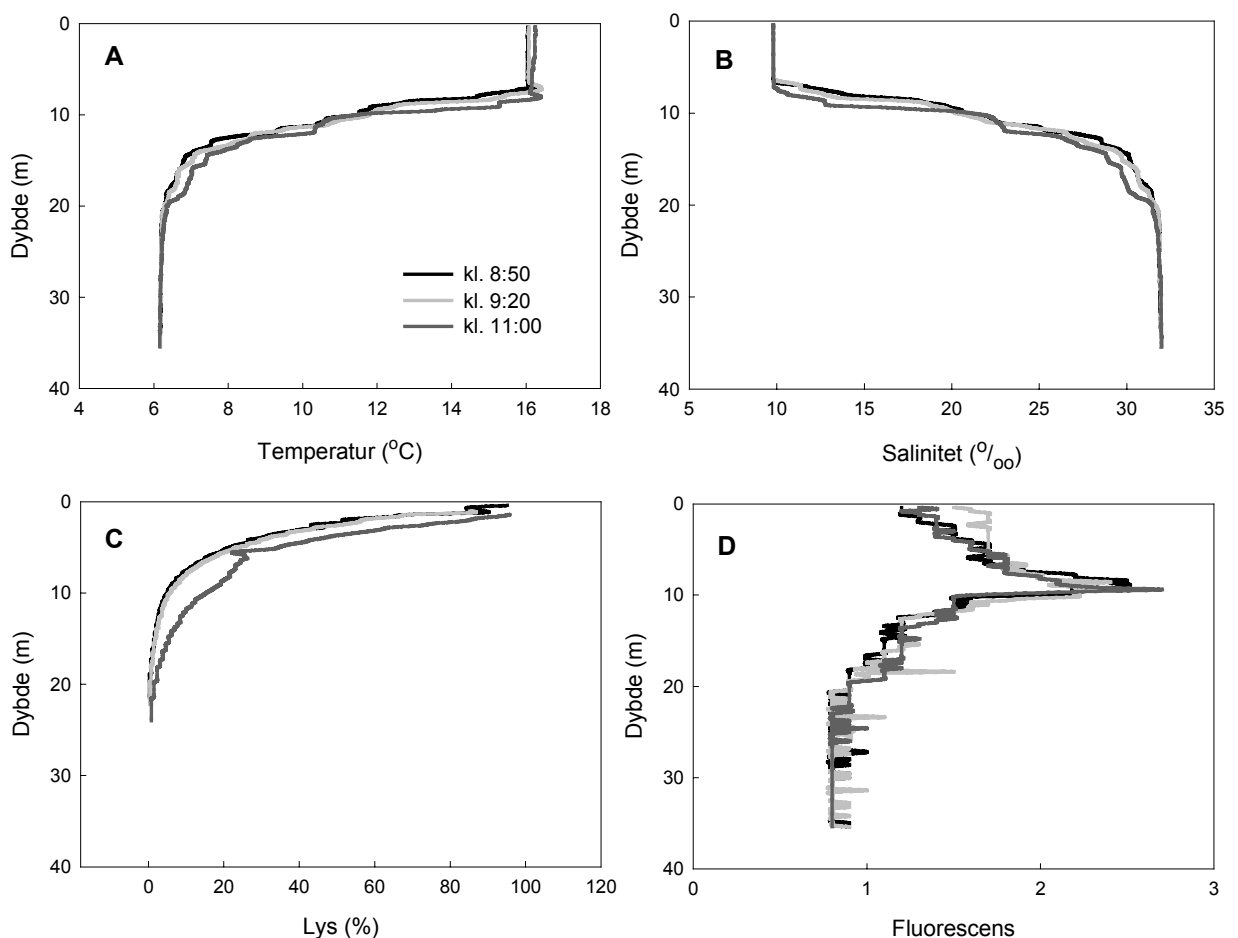
* Dette målehold bestod af Københavns Amts gummibåd og Roskilde Amts sonde fra Capella.

Institution:	Skibsnavn	Målehold	In-situ- måling	Kar- måling	Andet udstyr	Maksimal Dybde
Bornholms Amt	Havana	BOR1	ME ECO	ME ECO		30
D.M.U.	Gunnar T.	DMU1	Seabird	Seabird		30
Frb., Rosk., Kbh. Amt	Daphne	FRB1	G.M.I.	G.M.I.		30
Frb. Amt gummibåd	Nauplius	FRB2	-	G.M.I.		KAR
Fyns Amt	Liv II	FYN1	G.M.I.	G.M.I.		30
Kbh Amt + Rosk Amt *	Gummibåd	KBH1*	G.M.I. 1	G.M.I. 1		20
Kbh. Komm.	-	KbK1	-	Aquamatic		KAR
Nordjyllands Amt	Aurelia	NJA1	AQUA 17	AQUA 17		25
Ribe Amt	-	RIB1	ECO 38	ECO 38		KAR
Ringkjøbing Amt	Penelope	RKB1	MEE-Tek.	MEE-Tek.	Pumpe	30
Sønderjylland Amt	Musling	SJA1	G.M.I. 1	G.M.I. 1		30
		SJA2	-	G.M.I. 2		KAR
Storstrøms Amt	Marsvinet	SSA1	G.M.I. 1	G.M.I. 1		30
		SSA2	-	G.M.I. 2		KAR
Vejle Amt	Tyra	VEJ1	G.M.I. 1	G.M.I. 1	Pumpe + rosette	20
		VEJ2	-	G.M.I. 2		KAR
Vestsjællands Amt	Leda	VSA1	G.M.I.	G.M.I.		30
Viborg Amt	Limgrim	VIB1	MEE-Tek. 1	MEE-Tek. 1	Pumpe + rosette	30
	Heimdal	VIB2	-	MEE-Tek. 2		KAR
	-	VIB3	-	ECO		KAR
Århus Amt	Tyrfing	AAR1	G.M.I. 1	G.M.I. 1	Pumpe + rosette	30
	Maren	AAR2	G.M.I. 2	G.M.I. 2		30
Århus Universitet	Genetica II	AAU1	G.M.I.	G.M.I.	Triaxsus + Fasttrack	30
Antal	17	23	16	23		

4.3 Områdebeskrivelse

Målingerne blev foretaget i overskyet vejr med let til jævn vind (5-6 m/s) fra sydvest og svag bølgegang. Strømmen var svag nordgående, og vejrforholdene var således gode for gennemførelsen af målingerne for alle bådtyper. Bådene var opankrede på vanddybder fra 20 til 40m.

Det område der blev målt i er et gennemstrømningsområde med springlag det meste af året. I dagene før målingerne havde vinden været østlig, hvilket gav udstrømning af brak overfladevand fra Østersøen. Målingerne blev gennemført over ca. 2 timer, og i Figur 4.3.1 ses 3 profiler af temperatur, salinitet, lys og fluorescens foretaget fra Tyrffing, Århus Amt.



Figur 4.3.1 Tidslige ændringer i den vertikale fordeling af A) temperatur, B) salinitet, C) lys og D) fluorescens. Data stammer fra CTD-profiler taget af Århus Amt på miljøskibet Tyrffing.

Temperatur og salinitet: Figur 4.3.1 A og B viser at vandsøjlen i området var kraftigt lagdelt med et ca. 7 meter tykt overfladelag med en temperatur på ca. 16°C og en salinitet på ca. 10 psu.

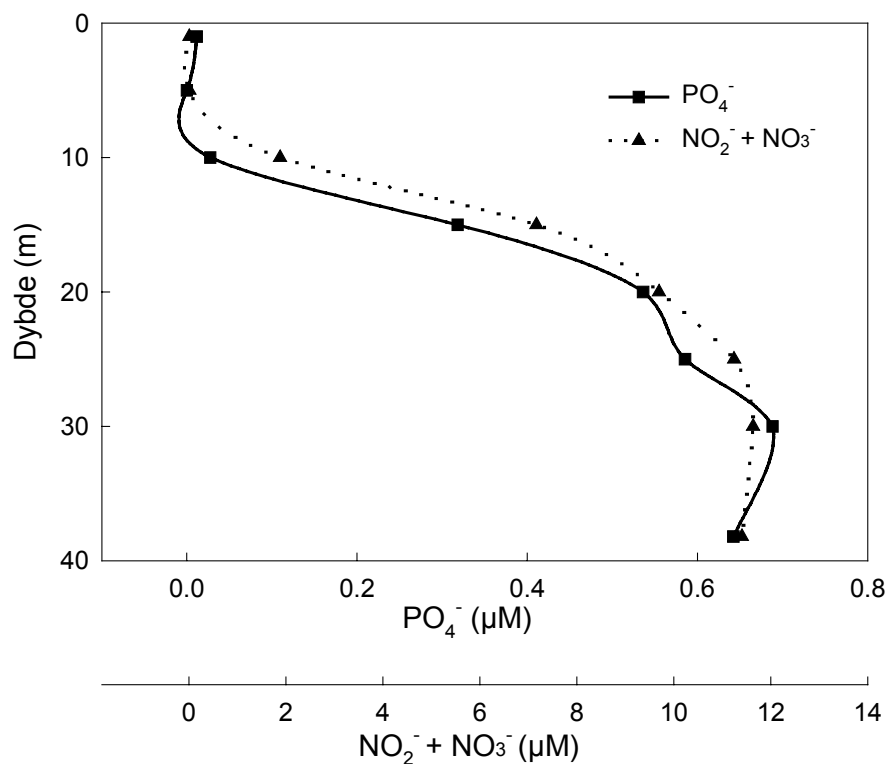
Springlaget strækkede sig fra ca. 7 til ca. 20 meters dybde, mens bundlaget havde en temperatur på ca. 6°C og en salinitet på knap 32 psu. Udstrømningen fra Østersøen betød at overfladelaget i løbet af måleperioden pressede springlaget lidt ned og tiltog med ca. 1 meter i den sydligste del af måleområdet.

måleperioden pressede springlaget lidt ned og tiltog med ca. 1 meter i den sydligste del af måleområdet.

Lysdæmpning: Figur 4.3.1 C viser lysets dæmpning ned gennem vandsøjlen. Den seneste måling kl. 11:00 (grøn kurve) er parallelforskuet lidt i forhold til de to øvrige målinger, men en beregning af K_d viser at de optiske forhold ikke ændrede sig væsentlig gennem måleperioden. Sigtdybden målt med secchi-skive lå omkring 7 meter.

Fluorescens: Figur 4.3.1 D viser et fluorescensmaximum i springlaget i ca. 10 meters dybde og en uændret fordeling gennem måleperioden.

I programmet indgik endvidere udtagning af prøver til analyse for uorganiske næringssalte i dybderne 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 meter samt ca. 1 meter over havbunden. Resultaterne for prøver udtaget af Frederiksborg Amt er vist i Figur 4.3.2.



Figur 4.3.2 Vertikal fordeling af fosfat og nitrit + nitrat. Data baseret på prøver indsamlet af FRB1 og analyseret af DMU.

I overfladelaget (1 og 5 meter) var der stort set ingen uorganiske næringssalte, idet de tidligere på året er blevet indbygget i planktonalgerne. I springlaget stiger koncentrationen af næringssalte markant, hvilket som vist i Figur 4.3.1 D gav anledning til en vis produktion af alger. I bundlaget var koncentrationen af næringssalte høj, idet der ikke forgår produktion af alger på grund af manglende lys.

4.4 Overordnet program

Programmet for alle 3 dage er vist nedenfor. De detaljerede programmer for henholdsvis *in situ*-målinger og *kar-kontrol* findes i afsnit 4.5 og 4.6.

Dag 1. Tirsdag 11/6 2002

16:00 - 20:00 Skibene ankommer til Korsør gamle havn.
17:00 Pressemøde, (Torben V og Gunni Æ).
18:00 Planlægningsmøde for "Ad hoc gruppen" (Lars A og Torben V).
20:00 "Velkomst til interkalibrering" (Lars A og Torben V).

Dag 2. Onsdag 12/6 2002

07:00 Fælles morgenmad og Informations-møde (skippermøde) på Jens Baggesens Hotel (Torben V og Bjarke R).
07:40 Udlevering af frokost på Jens Baggesens Hotel (Lars A).
07:45 Udlevering af kasser m. prøveflasker, labels m.m. (Nina).
08:00 Skibene afgår fra Korsør Havn til måleposition.
09:00 - 12:30 Målinger på åbent hav (Bjarke R).
Måleprogram A (stille) / Måleprogram B (blæst).
13:00 - 16:00 Karmålinger i Korsør havn (se Måleprogram C, Vagn).
15:00 - 17:00 Demonstration af udstyr i "lagerbygning på havnen"
17:00 .. senest ! Aflevering af data på Gunnar T. (Bent J og Preben T).
18:00 Middag på Jens Baggesens Hotel.
21:00 Besøg på de andres miljøskibe.
22:00 Natmad på Gunnar Thorson (Bjarke R).

Dag 3. Torsdag 13/6 2002

08:00 Fælles morgenmad på Jens Baggesens Hotel.
09:00 Olieberedskab. Demonstration af udstyr til bekæmpelse af olieforureninger og gennemgang af prøvetagningsprocedurer på Gunnar Thorson (S.O.K. / Bjarke).
11:00 Brugermøde for G.M.I. og Aquamatic på Jens Baggesens Hotel.
12:00 Frokost på Jens Baggesens Hotel.
13:00 - 15:00 Ordstyrer: Verner Damm
Gennemgang af felt-målingerne onsdag (Verner m.fl.).
Gennemgang af data fra karmålingerne onsdag.
Diskussion og evaluering af Tekniske Anvisninger.
13:00 - 15:00 "Åbent skib" på Gunnar Thorson, Tyrffing og Leda.
15:00 Mødet slutter.

4.5 In situ målinger

Onsdagens program bestod af 2 dele: *in situ*-målinger og *kar-kontrol* (se kap. 4.6)

Deltagerne havde fået tilsendt følgende vejledning:

Læs programmet og vurder, hvad I kan deltage i.

- Medbring prøveflasker (med videre) til jeres sædvanlige vandprøvetagning og efterfølgende analyse af vandkemiske variable. Det er specielt
 1. 7 flasker til egen analyse af ilt,
 2. 4 flasker til egen analyse af CHLA
 3. 1 flakse til egen phytoplantontælling
 4. 3 flasker til egen analyse af vandkemi (PO₄ og NO₃)
- Derudover udleveres en kasse med flasker og filtre til de vandprøver, der analyseres af Aarhus Amt og DMU.
- Medbring præcisionstermometre.
- Gør de enkelte dele af programmet så færdig, som muligt indenfor den afsatte tid.
- Hvis I ikke når det hele, så skip det der mangler af det enkelt punkt og gå videre til næste programpunkt.
- Sammen med hvert sæt prøver, skal der tages en prøve til bestemmele af saliniteten ved prøvetagningen (en per vandhenter).
- Alle CTD-profiler skal gemmes og afleveres på diskette
- Alle aflæste værdier skal skrives i skemaerne.
- Kl. 9.00-9.10 afprøver vi en *insitu*-kontrol af iltensorer. Iltprøverne analyseres efterfølgende af Århus Amt.
- Kl. 9.30 testes vandprøvetagningen:
 1. Husk at vandprøverne skal tages i flere dybder end I normalt gør.
 2. Alle vandprøver for ilt analyseres på de skibe, der har udstyr til det. Dem, som ikke har udstyr til det, kan droppe iltprøverne eller, kan de sende prøverne til analyse på deres laboratorium.
 3. I skal tage vandprøver til CHLA og analyse af PO₄ og NO₃+NO₂. Vandprøverne analyseres både af DMU og af jer eller jeres laboratorium. Resultaterne fra disse prøver vil blive sammenlignet med resultaterne fra jeres egne laboratorie, når de foreligger.
 4. I skal tage vandprøver til CHLA og analyse af PO₄ og NO₃+NO₂. Vandprøverne analyseres både af DMU og af jer eller jeres laboratorium. Resultaterne fra disse prøver vil blive sammenlignet med resultaterne fra jeres egne laboratorie, når de foreligger.
 5. Husk at orientere jeres laboratorie om, at der afsendes vandkemi (PO₄ og NO₃), CHLA-prøver og evt. ilt onsdag kl 13, så de kan analyseres som I plejer at få det gjort.
Evt. kan forsendelsen af vandprøverne koordineres så prisen kan holdes nede.

Insitu måleprogram og skema

Skib: _____.

Forkortelse: _____.

CTD: _____.

Vandprøver fra vandhentere _____ ja nej _____.

Vandprøver fra pumpe-slangesystem _____ ja nej _____.

Vandhentningen laves samtidig med CTD-målingen _____ ja nej _____.

8.00 Afgang Korsør Indstil af radio til VHF kanal 73

8.45 På positionerne Klarmelding til Gunnar Thorson på VHF kanal 73.

8.50 Lav en CTD-profil uden vandprøvetagning

9.00 Kontrol af ilt-sensor nær overfladen

CTD placeres i dybden 1 m og forbliver der i 2 minutter.

Tag vandprøver til Aarhus Amts analyse af ilt (Aarhus Amts flasker og reagens)

Tag vandprøver til DMUs analyse af salinitet (50 ml plastflaske til DMU)

Fyld skemaet ud:

9:00 O2 1 m: ILT sensor: _____ mg/l

9:00 O2 1 m: ILT sensor: _____ %

9:00 O2 1 m: SALINITET CTD: _____ PSU

9:00 O2 1 m: Temperatur CTD: _____ C°

9:00 O2 1 m: Dybde: _____ m

9.10 Kontrol af ilt-sensor nær bunden

CTD placeres i dybden 1 m over bunden forbliver der i 2 minutter.

Hold CTDen klar af bunden, så den ikke for bundkontakt!

Tag vandprøver til Aarhus Amts analyse af ilt (Aarhus Amts flasker og reagens)

Tag vandprøver til DMUs analyse af salinitet (50 ml plastflaske til DMU)

Udfyld skemaet:

9:10 O2 bundnær ILT sensor: _____ mg/l

9:10 O2 bundnær: ILT sensor: _____ %

9:10 O2 bundnær: SALINITET CTD: _____ PSU

9:00 O2 bundnær: Temperatur CTD: _____ C°

9:10 O2 bundnær: Dybde: _____ m

9.20 Lav en CTD-profil til lysmåling uden vandprøvetagning. Beregn efterfølgende KD

9.20 Kd _____ m⁻¹

9.30 Mål sigtddybden

9.30 Sigtdybde _____ m

Observatør høje _____ m

Linebølge _____ m

Bølgehøjde _____ m

Vandkikkeret _____ ja nej _____

9.40 Kontrol af vandhentning

Tag vandprøver til:

1. enkeltbestemmelse af O₂ (egne flasker). O₂-prøverne tages i dybderne 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 m samt bundnært.
2. egen bestemmelse af CHLA (dybderne 10 m, 20 m og fluorescens maksimum)
3. egen bestemmelse af PO₄ og NO₃+NO₂ (dybderne 10 m, 20 m og bundnært)
4. trippelbestemmelse af PO₄ og NO₃, NO₂ og NH₄ (3 stk 30 ml plastik flasker til DMU, prøverne tages i dybderne 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 m samt bundnært.)
5. enkeltbestemmelse af CHLA (2 l plastikflaske til DMU, som filterer og analyserer for CHLA; prøverne tages i dybderne 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 m samt bundnært.
6. enkeltbestemmelse af SALINITET (50 ml plastflaske til DMU) tages sammen hver vandprøve – dog kun en pr prøvetagningsdybde.
7. **NB: Ligger I på lavt vand (10-15 m) laves egenbestemmelserne nær overfladen, i fluorescens maksimum og bundnært.**

1 m: ILT sensor: _____ mg/l

1 m: ILT sensor: _____ %

1 m: ILT Winkler: _____ mg/l

1 m: SALINITET CTD: _____ PSU

1 m: Dybde: _____ m

1 m: Fluorescens: _____

Tag vandprøver til DMUs analyse af CHLA, vandkemi og salinitet

Tag vandprøver til egen analyse af ilt.

5 m: ILT sensor: _____ mg/l

5 m: ILT sensor: _____ %

5 m: ILT Winkler: _____ mg/l

5 m: SALINITET CTD: _____ PSU

5 m: Dybde: _____ m

5 m: Fluorescens: _____

Tag vandprøver til DMUs analyse af CHLA, vandkemi og salinitet

Tag vandprøver til egen analyse af ilt.

10 m ILT sensor: _____ mg/l

10 m: ILT sensor: _____ %

10 m: ILT Winkler: _____ mg/l

10 m: SALINITET CTD: _____ PSU

10 m: Dybde: _____ m

10 m: Fluorescens: _____

Tag vandprøver til DMUs analyse af CHLA, vandkemi og salinitet

Tag vandprøver til egen analyse af CHLA, ilt og vandkemi (PO₄ og NO₃+NO₂).

15 m ILT sensor: _____ mg/l

15 m: ILT sensor: _____ %

15 m: ILT Winkler: _____ mg/l

15 m: SALINITET CTD: _____ PSU

15 m: Dybde: _____ m

15 m: Fluorescens: _____

Tag vandprøver til DMUs analyse af CHLA, vandkemi og salinitet.

20 m: ILT sensor: mg/l
20 m: ILT sensor: %
20 m: ILT Winkler: mg/l
20 m: SALINITET CTD: PSU
20 m: Dybde: m
20 m: Fluorescens: _____

Tag vandprøver til DMUs analyse af CHLA, vandkemi og salinitet
Tag vandprøver til egen analyse af CHLA, ilt og vandkemi (PO4 og NO3+NO2).

25 m: ILT sensor: mg/l
25 m: ILT sensor: %
25 m: ILT Winkler: mg/l
25 m : SALINITET CTD: PSU
25 m: Dybde: m
25 m: Fluorescens: _____

Tag vandprøver til DMUs analyse af CHLA, vandkemi og salinitet.
Tag vandprøver til egen analyse af ilt.

30 m: ILT sensor: mg/l
30 m: ILT sensor: %
30 m ILT Winkler: mg/l
30 m : SALINITET CTD: PSU
30 m: Dybde: m
30 m: Fluorescens: _____

Tag vandprøver til DMUs analyse af CHLA, vandkemi og salinitet.
Tag vandprøver til egen analyse af ilt.

Bundnær ILT sensor: mg/l
Bundnær: ILT sensor: %
Bundnær Winkler: mg/l
Bundnær: SALINITET CTD: PSU
Bundnær: Dybde: m
Bundnær: Fluorescens: _____

Bundnær er godt en 1 m over bunden. Det er vigtigt at I holder jer fri af bunden!

Tag vandprøver til DMUs analyse af CHLA, vandkemi og salinitet.
Tag vandprøver til egen analyse af ilt og vandkemi (PO4 og NO3+NO2).

Fluor.max.: SALINITET CTD: PSU
Fluor.max.: Dybde: m
Fluor.max.: Fluorescens: _____

Tag vandprøver til DMUs analyse af CHLA og salinitet
Tag vandprøver til egen analyse af CHLA

NB. De skibe, der ikke kan deltage i resten af *in situ*-programmet, afgår til Korsør havn og foretager **positionstesten** og spiser frokost. Data og vandprøver klargøres til aflevering på Gunnar Thorson. Positionen fra positionstesten noteres i skema og **må ikke meldes over radio!!!!**

10.30 Kontrol af integrerede/blandings-prøver for Chl a i dybdeintervallet 0 m til 10 m

Tag enten integral eller blandingsprøver fra dybde intervallet 0-10 m

<u>10:30</u>	<u>Blandingsprøve</u>	<u>ja</u>	<u>nej</u>
	<u>Dybderne for blandingsprøver</u>	<u>m</u>	
	<u>Integralprøve</u>	<u>ja</u>	<u>nej</u>

Tag vandprøver til DMUs analyse af:

1. CHLA (2 liter plastdunk),
2. Salinitet (50 ml plastik flaske) og
3. Phytoplanktontælling (0.5 l brun glasflaske med lugol.)

Tag vandprøver til egen analyse af CHLA og phytoplanktontælling
NB. Integralprøven og blandingsprøver tages kun af dem, der rutinemæssigt gør det som et led i deres overvågningsopgaver.

11.00 Kontrol af pumpe/slangesystem i dybden 5 m

<u>11.00</u>	<u>CHLA 5 m pumpe: salinitet CTD:</u>	<u>PSU</u>
<u>11.00</u>	<u>CHLA 5 m rosette: salinitet CTD:</u>	<u>PSU</u>

Prøverne tages med *både* pumpe-slange-system og rosette-system.

Tag vandprøver til DMUs analyse af:

1. CHLA (2 liter plastdunk),
2. Salinitet (50 ml plastik flaske) og
3. Fytoplanktontælling (0,5 l brun glasflaske med lugol)

Tag umiddelbart efter vandprøvetagningen en CTD-profil.
NB: De skibe som kun har enten rosettesystem eller pumpe-slangesystem, laver kun den ene del. Dem der har begge systemer tager samtidige prøver med begge systemer.

11.20 Afgang til Korsør havn, **positionstest** og frokost. Data og vandprøver klargøres til aflevering på Gunnar Thorson.

Positionen fra positionstesten noteres i skema og **må ikke meldes over radio !!!!!!!**

Position: _____.

12.00-13.0 Husk at aflever vandprøver, disketter og skema på Gunnar Thorson , **STRAKS efter ankomst i haven !!!!!!!**

12.30 Vandprøvetagning til iltmåling fra DMU-kar. Der laves en trippel-bestemmelse af ilten. Vandprøverne analyseres enten af jer selv eller efterfølgende af jeres eget laboratorium.

4.6 Karmålinger

På kajen i Korsør Havn var der opsat to store kar med forskellig salinitet (ca. 10 og 29 psu) og temperatur (13-14 grader og 17-18 grader). Alle sonder skulle lave karkontrol i disse to kar. Hver sonde skulle måle salinitet og temperatur i begge kar og ilt i kar 1. Karmålingerne foregik efter nedenstående skema. Der var afsat 10 min til måling i hvert kar pr. sonde. Derefter skulle der foretages trykkontrol på hver sonde.

Program for kar-kontrol:

Kl 13.00-17.30 Karkontrollen gennemføres i 2 kar mht. salinitet, temperatur og iltsensor (i et af karrene).

Vandprøver tages fortløbende til bestemmelse af salinitet og iltwinkler (i et af karrene).

Temperaturen måles med Vejle Amts SIS-CTD i det ene kar, mens det måles med DMU's TESTO i det andet kar. Derudover laves der trykkontrol. Tidsplanen fremgår af Tabel 4.6.1.

Tabel 4.6.1 Tidsplan for målinger af salinitet, temperatur og tryk i kar.

Tid	HOLD	KAR 1	KAR 2	Trykkontrol	Klargøring
13.00	1	VIB1	VIB2	VIB3	Hold 2
13.30	2	BOR1	VEJ1	VEJ2	Hold 3
14.00	3	AAU1	AAR1	AAR2	Hold 4
14.30	4	KBH1	KbK1	RIB1	Hold 5
15.00	5	FYN1	SJA1	SJA2	Hold 6
15.30	6	RKB1	SSA1	SSA2	Hold 7
16.00	7	ROS1	FRB1	FRB2	Hold 8
16.30	8	DMU1			Hold 9
17.00	9	VSA1	NJA1		
17.30					

Der er afsat **10 minutter** til hver kontroldel (KAR 1, KAR 2 og Tryk).
De efterfølgende hold klargør deres udstyr i ventetiden !!!!!

Karmålinger, skema

Institution : _____

Sonde : _____

KAR NR. 1	Måling nr.	TEMPERATUR				SALINITET		
		Tids-punkt, kl.	Resultat CTD	Præcisions-termometer	VEJLE SIS-CTD	Resultat CTD	Resultat SIS-CTD	Kontrol
	1							
	2							
	3							

KAR NR. 2	Måling nr.	TEMPERATUR				SALINITET		
		Tids-punkt, kl.	Resultat CTD	Præcisions-termometer	DMU TESTO	Resultat, CTD	<i>Kontrol</i>	
	1							
	2							
	3							

ILTMÅLING			
Måling nr.	Tidspunkt, kl.	Resultat CTD	Winklermåling
1			
2			
3			

Trykkontrol			
Måling nr.	Tidspunkt, kl.	Resultat CTD	Trykmåler
1			
2			
3			

Flasker og labels til hver CTD-sonde
 Labels til in situ måling (eksempel fra Viborg Amt):

VIB1 Diskette

VIB1 Kasse

9:00 VIB1 O2 1 m: ILT

9:00 VIB1 O2 1 m: ILT

9:00 VIB1 O2 1 m: SALINITET

9:10 VIB1 O2 bundnær: ILT

9:10 VIB1 O2 bundnær: ILT

9:10 VIB1 O2 bundnær: SALINITET

9.40 VIB1 Næringssalte: 1 m

9.40 VIB1 Næringssalte: 1 m

9.40 VIB1 Næringssalte: 1 m

9.40 VIB1 CHLA: 1 m

9.40 VIB1 Salinitet: 1 m

9.40 VIB1 Næringssalte: 5 m

9.40 VIB1 Næringssalte: 5 m

9.40 VIB1 Næringssalte: 5 m

9.40 VIB1 CHLA: 5 m

9.40 VIB1 Salinitet: 5 m

9.40 VIB1 Næringssalte: 10 m

9.40 VIB1 Næringssalte: 10 m

9.40 VIB1 Næringssalte: 10 m

9.40 VIB1 CHLA: 10 m

9.40 VIB1 Salinitet: 10 m

9.40 VIB1 Næringssalte: 15 m

9.40 VIB1 Næringssalte: 15 m

9.40 VIB1 Næringssalte: 15 m

9.40 VIB1 CHLA: 15 m

9.40 VIB1 Salinitet: 15 m

9.40 VIB1 Næringssalte: 20 m

9.40 VIB1 Næringssalte: 20 m

9.40 VIB1 Næringssalte: 20 m

9.40 VIB1 CHLA: 20 m:

9.40 VIB1 Salinitet: 20 m

9.40 VIB1 Næringssalte: 25 m

9.40 VIB1 Næringssalte: 25 m

9.40 VIB1 Næringssalte: 25 m

9.40 VIB1 Salinitet: 25 m

9.40 VIB1 CHLA: 25 m

9.40 VIB1 Næringssalte: 30 m
9.40 VIB1 Næringssalte: 30 m
9.40 VIB1 CHLA: 30 m
9.40 VIB1 Næringssalte: 30 m
9.40 VIB1 Salinitet: 30 m

9.40 VIB1 Næringssalte: Bundnær
9.40 VIB1 Næringssalte: Bundnær
9.40 VIB1 Næringssalte: Bundnær
9.40 VIB1 CHLA: Bundnær
9.40 VIB1 Salinitet: Bundnær
9.40 VIB1 CHLA: FLuor.Max.:
9.40 VIB1 Salinitet: FLuor.Max.

10.30 VIB1 CHLA integral/blanding: CHLA
10.30 VIB1 CHLA integral/blanding: tælling

11.00 VIB1 CHLA 5 m, pumpe: CHLA
11.00 VIB1 CHLA 5 m, pumpe: tælling
11.00 VIB1 CHLA 5 m pumpe: salinitet

11.00 VIB1 CHLA 5 m, vandhenter: CHLA
11.00 VIB1 CHLA 5 m, vandhenter: tælling
11.00 VIB1 CHLA 5 m vandhenter: salinitet



Miljøskibet Marsvinet fra Storstrøms Amt

5 Resultater

5.1 Karkontrol

Inga H. Holm, Fyns Amt

Abstrakt

Korrekthed og præcision af temperatur- og salinitetsmålinger, blev undersøgt for 21 måleholds CTD-sonder i målekar under kontrollerede forhold. Kravet til præcisionen blev overholdt af samtlige sonder ved måling af både temperatur og salinitet. Korrektheden, et statistisk mål for hvorvidt sonden måler den "rigtige" værdi, var gennemgående god for alle temperaturmålinger. Temperaturmålingerne var forbedret i forhold til tidligere, idet 95% af sonderne overholdt kravet om mindre afvigelse end 0,1°C, i forhold til 89% af sonderne i 1998. Korrektheden af salinitetsmålingerne var også generelt god, men der var en tydelig forskel på kvaliteten af målingerne ved de to forskellige saliniteter. Ved 10 psu overholder 90% af målesonderne kravværdien, mens kun 65% af målesonderne overholder kravværdien ved 29 psu. Samlet ligger kvaliteten af salinitetsmålingerne derfor lidt dårligere end målingerne i 1998.

Introduktion

Ifølge de Tekniske Anvisninger skal der foretages en kontrol af miljøskibenes CTD-sonder mht. sondernes præcision og nøjagtighed ved måling af temperatur, salinitet og ilt. For at belyse om de deltagende sonder overholder kravspecifikationerne, er der gennemført en kontrol, hvor samtlige målehold har kontrolleret en eller flere af deres målesonder i kar.

Metode

Karkontrollen blev udført på kajen i Korsør Havn, hvor der var opstillet to store kar, som blev fyldt med vand aftenen forinden målingerne. Det ene kar blev fyldt med havvand fra Storebælt, det andet med vand fra Korsør Havn. Vandet fra Storebælt havde en temperatur på 13-14°C og en salinitet på ca. 29 psu, mens vandet fra Korsør Havn havde en temperatur på 17-18°C og en salinitet på ca. 10 psu. For at undgå temperaturpåvirkning af kar og målesonder fra direkte solindstråling, blev karrene anbragt i et telt.

Deltagerne udførte 3 målinger med skibenes CTD-sonder af temperatur og salinitet i begge kar. Ilt blev også målt 3 på hinanden følgende gange med målesonden, men kun i det ene kar. Iltmålingerne behandles i afsnit 6.6. Samtidig med hver temperaturmåling blev der målt en referencetemperatur med et præcisionstermometer. I kar 1 blev anvendt et præcisionstermometer fra Vejle Amt, mens der i kar 2 blev anvendt et præcisionstermometer fra DMU. I forbindelse med salinitetsmålingerne blev der for hver måleserie udtaget en vandprøve i karret. Saliniteten i vandprøven blev bestemt i laboratoriet på Gunnar Thorson og resultatet anvendt som referencemåling.

Databehandling

På baggrund af de sammenhørende sonde- og præcisionsmålinger af salinitet og temperatur, kan sondernes præcision og nøjagtighed vurderes. Vurderingen er foretaget i overensstemmelse med de tekniske anvisninger for marin overvågning under NOVA 2003, afsnit 1.4: Kvalitetssikring.

Nøjagtigheden af den enkelte målesonde fastlægges gennem målingernes korrekthed og præcision. For at kontrollere at kvalitetskravene overholdes, blev der foretaget referencemålinger til hver serie af sondemålinger. Disse målinger skal foretages med instrumenter, der nødvendigvis må have bedre korrekthed og præcision end sondemålingerne.

Korrekthed er et udtryk for, hvorvidt sonden måler den "rigtige" værdi, som i dette tilfælde er den tilknyttede referencemåling. Korrektheden udtrykkes som afvigelsen mellem sondemåling og referencemåling. Kravværdier for korrektheden på CTD-sondens temperaturmåling er 0,1 °C, mens den på salinitetsmålingen er 0,1 psu.

Præcisionen er et udtryk for, hvor godt sonden kan gentage den samme måling. Hvis der er stor variation mellem flere måleresultater, bliver præcisionen dårlig. Aflæser man det samme flere gange i træk, bliver præcisionen god. Præcisionen afspejler derfor støj på selve målesystemet. Præcisionen på CTD-sondens temperaturmåling skal være 0,05 °C, og 0,05 psu på salinitetsmålingen.

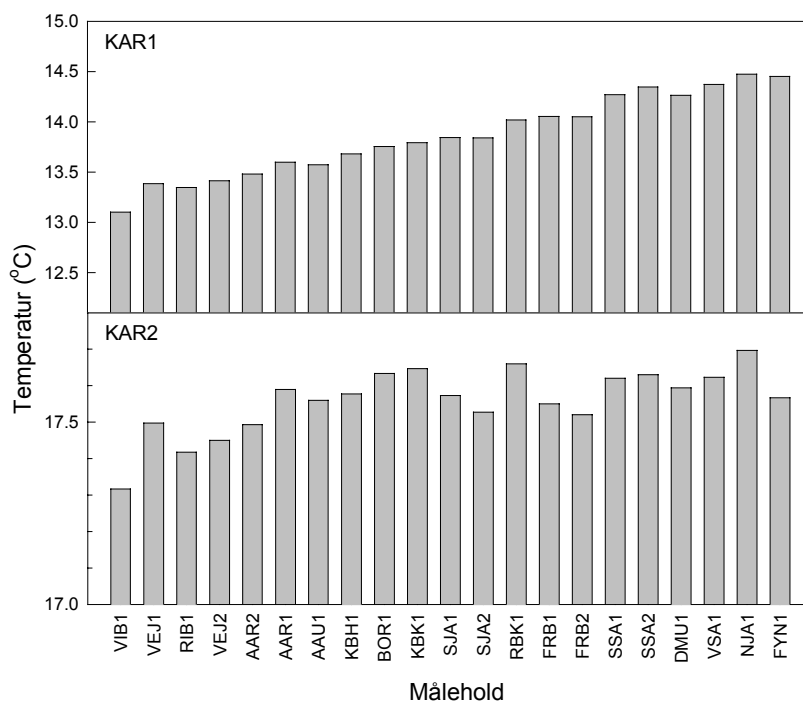
For at sikre sig mod, at en enkelt fejlmåling ikke er ansvarlig for, at mange målinger skal kasseres, laves der gentagne målinger i samme vand. Minimum tre målinger. Præcisionen kan desuden kun findes ved, at måle gentagne gange.

Ved karkontrollen skal man være meget opmærksom på, at der ikke er luftbobler ved sensorerne, samt at karrene er godt omrørte. For at evaluere CTD-målingerne behandles måleresultaterne statistisk. Metoden er gennemgået i vejledningen (Rasmussen og Vang, 1998). Med tre observationer er kravene til hhv. korrekthed og præcision 2,9. Der deltog 21 målehold/sonder i karkontrollen.

Resultater

Temperatur

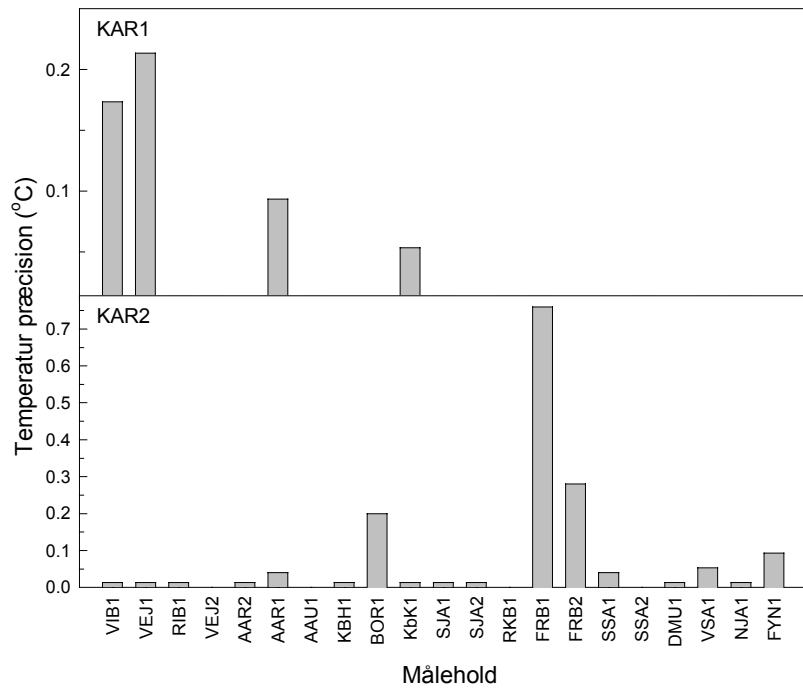
Middelværdien for måleholdenes temperaturmålinger er vist i Figur 5.1.1. Måleholdene er på alle figurer angivet i kronologisk rækkefølge. Temperaturen steg signifikant i løbet af måleperioden i begge kar, dog mest tydeligt i kar 1 ($r=0,99$ $p<0,0001$) sammenlignet med kar 2 ($r=0,68$ $p<0,001$).



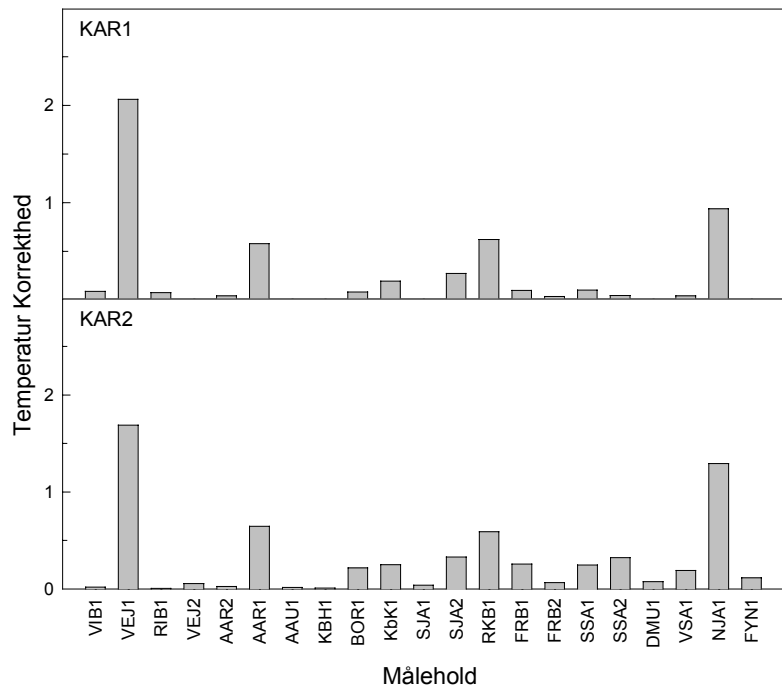
Figur 5.1.1 Middelværdier for temperaturmålinger udført i kar med forskellig temperatur. Vær opmærksom på den forskellige skala for kar 1 og 2.

De statistiske beregninger for præcisionen i holdenes temperaturmålinger fremgår af Figur 5.1.2. Alle målehold overholdt kravværdien på 2,9. Bortset fra hold FRB1 som havde en dårligere præcision i kar 2, var præcisionen ikke signifikant forskellig i de to målekar ($p=0,27$). Det var et bemærkelsesværdigt lille sammenfald i mellem måleholdenes præcision for målinger i kar 1 og 2.

Temperaturmålingernes korrekthed i kar 1 og 2 fremgår af Figur 5.1.3. Som det ses ligger alle målehold langt under kravværdien på 2,9. Korrektheden var ikke signifikant forskellig for de to kar ($p=0,20$).

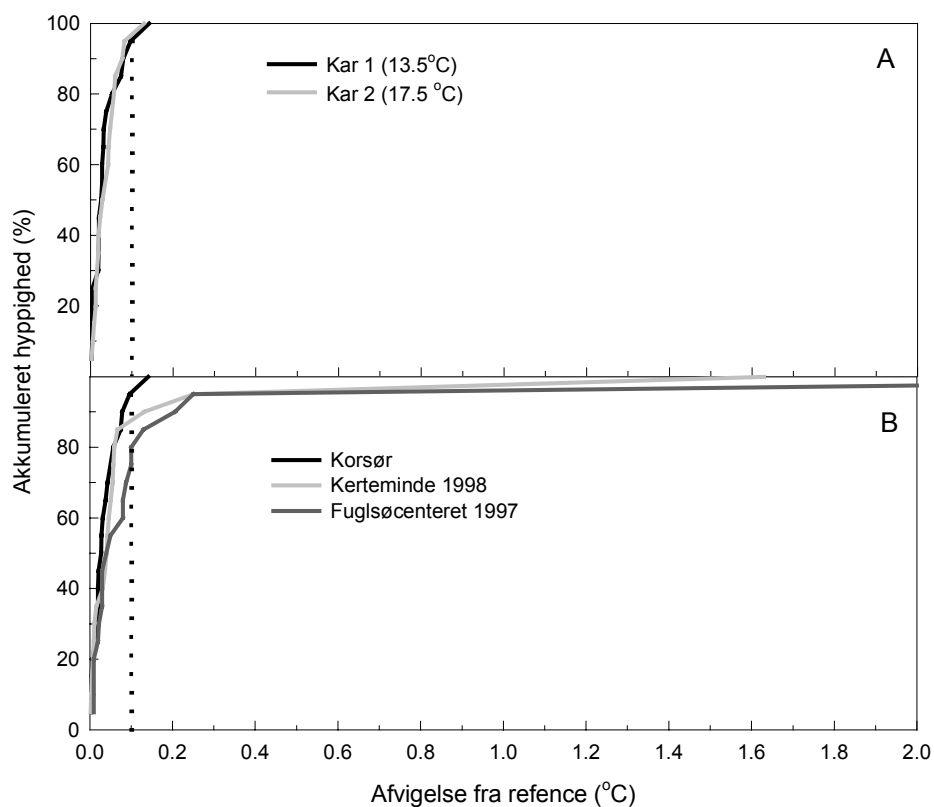


Figur 5.1.2 Præcisionen for temperaturmålinger udført i kar med forskellig temperatur. Kar 1 ~13,5 °C, kar 2 ~17,5 °C. Vær opmærksom på den forskellige skala for kar 1 og 2.



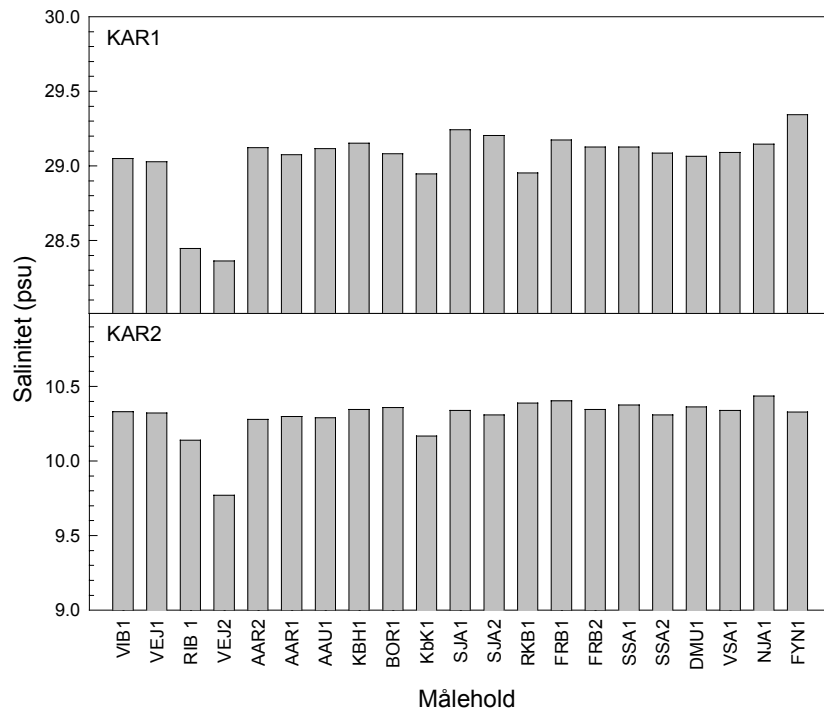
Figur 5.1.3 Korrektheden for temperaturmålinger udført i kar med forskellig temperatur. Kar 1 ~13,5 °C, kar 2 ~17,5 °C.

Figur 5.1.4 viser den akkumulerede hyppighed af afvigelserne i CTD-sondernes temperatur målinger i fht. måling med et præcisions termometer. For at overholde kravværdien skal afvigelsen fra referencemålingen være $< 0,1^{\circ}\text{C}$ for temperaturen. Kravværdien er angivet med en lodret linie på Figur 5.1.4. Resultaterne viser at mere end 90 % af temperaturmålingerne i begge kar, opfylder kravet om $< 0,1^{\circ}\text{C}$ afvigelse (Figur 5.1.4A). Som det fremgår af Figur 5.1.4B, er temperaturmålingerne i 2002 blevet yderligere forbedret i forhold til tidligere, idet 95% af målingerne overholder kravet om en mindre afvigelse end $0,1^{\circ}\text{C}$, i forhold til 89% af målingerne i 1998.

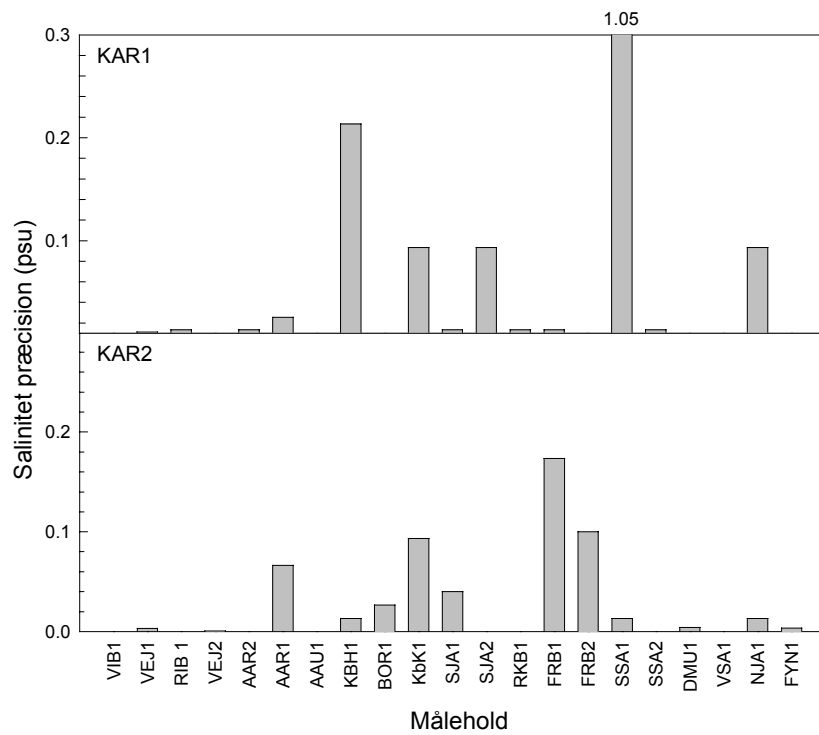


Figur 5.1.4 Akkumuleret hyppighed af afvigelserne i CTD-sondernes temperatur målinger i fht. målinger med et præcisions termometer. A. data fra karmålinger i Korsør, B. Sammenligning af alle data fra Korsør med karmålinger fra tidligere interkalibreringsøvelser. Den stiplede linie angiver kravet om maksimalt $0,1^{\circ}\text{C}$ afvigelse.

Middelværdien for måleholdenes salinitetsmålinger er vist i Figur 5.1.5. Måleholdene er på alle figurer angivet i kronologisk rækkefølge.

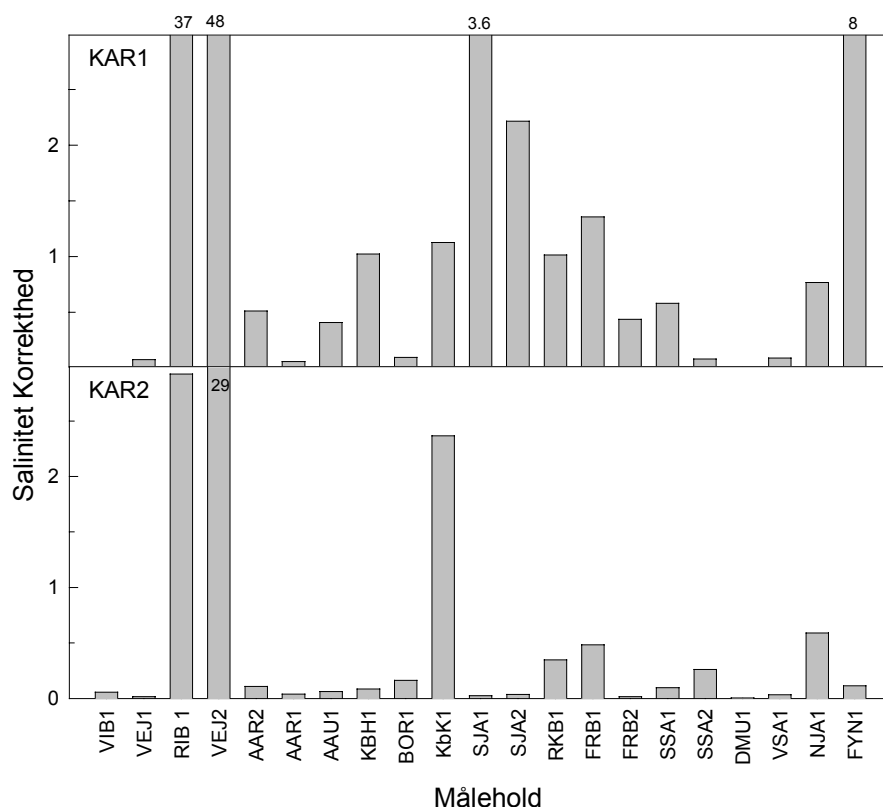


Figur 5.1.5 Middelværdier for salinitetsmålinger udført i kar med forskellig salinitet. Vær opmærksom på den forskellige skala for kar 1 og



Figur 5.1.6 Præcisionen for salinitetsmålinger udført i kar med forskellig saliniteter. Kar 1 ~29 psu, kar 2 ~10 psu.

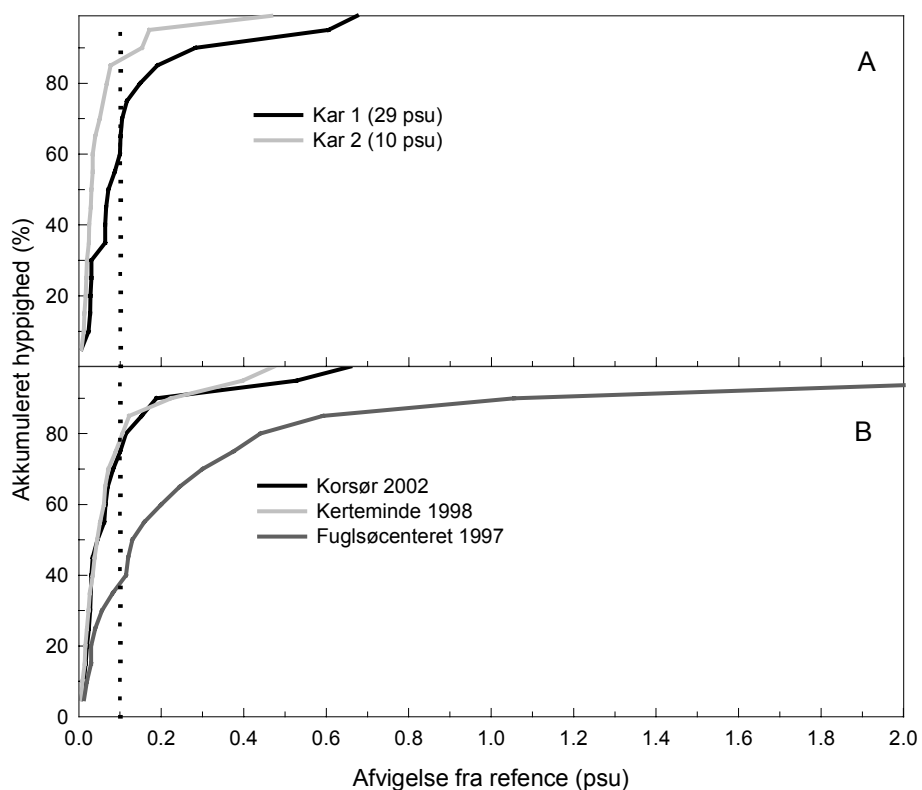
De statistiske beregninger for præcisionen i holdenes salinitetsmålinger fremgår af Figur 5.1.6. De enkelte måleholds præcision varierede mellem kar 1 og 2. Præcisionen var som forventet generelt højere for målinger foretaget i kar 2 (lav salinitet) ($0,03 \pm 0,04$, middel \pm std. afv.) sammenlignet med kar 1 ($0,08 \pm 0,22$). Forskellen er dog ikke signifikant ($p=0,18$) hvilket skyldes en stor variation i præcisionen i kar 1 forårsaget af hold SSA1. Salinitetsmålingernes korrekthed i kar 1 og 2 fremgår af Figur 5.1.7. Som det ses er det ikke alle målehold som overholder kravværdien på 2,9. Korrektheden var signifikant ($p=0,04$) bedre i kar 2 ($1,8 \pm 6,2$, middel \pm std. afv.) end kar 1 ($5,0 \pm 12,3$). Enkelte målehold havde overskredet kravværdien betragteligt.



Figur 5.1.7 Korrektheden for salinitetsmålinger udført i kar med forskellig saliniteter. Kar 1 ~ 29 psu, kar 2 ~ 10 psu.

Figur 5.1.8 viser den akkumulerede hyppighed af afvigelse i CTD-sondernes salinitets målinger i fht. salinometer målinger. For at overholde kravværdien skal afvigelsen fra referencemålingen, være $< 0,1$ psu for temperaturen. Kravværdien er angivet med en lodret linie på Figur 5.1.8. Resultaterne viser, at der er forskel på kvaliteten af målingerne i de to kar, idet ca. 90% af resultaterne fra kar 2, som indeholder det lavsaline vand, opfylder kravet $< 0,1$ psu, mens det kun er ca. 65% af målingerne fra kar 1, der opfylder kvalitetskravet. (Figur 5.1.8A). Den større afvigelse for salinitetsmålingerne i kar 1 medførte, at der samlet set ikke var flere målinger som overholdt kravværdien ved denne interkalibrering i fht. interkalibreringen i Kerteminde 1998. Af Figur 5.1.8B fremgår det, at dette års salinitetsmålinger samlet set ligger en smule dårligere end målingerne i 1998. Men idet grafen for dette års målinger er sammensat af resultater fra målinger

på to koncentrationsniveauer, kan resultaterne derfor ikke helt sammenlignes med tidligere. Ved at udelukke målingerne fra kar 1 med den høje salinitet opnås at ca. 90% af målinger overholder kravet til korrekthed, mod 84% i 1998.



Figur 5.1.8 Akkumuleret hyppighed af afvigelse i CTD-sondernes salinitetsmålinger i fht. målinger med et salinometer. A. data fra karmålinger i Korsør, B. Sammenligning af alle data fra Korsør med karmålinger fra tidligere interkalibreringsøvelser. Den stiplede linie angiver kravet om maksimalt 0,1 °C afvigelse.

Diskussion og konklusion

Resultaterne viser overordnet, at CTD-sondernes temperatur- og konduktivitetssensorer er fuldt ud i stand til, at levere data med den krævede nøjagtighed og præcision.

Korrektheden af salt- og temperaturmålingerne, som afhænger af sensorernes kalibrering, er god for sondernes temperaturmåling, men enkelte sonder overholder ikke kravspecifikationen med hensyn til korrekthed for salinitetsmåling, hvilket må skyldes utilstrækkelig kalibrering specielt i det højsaline område.

Resultaterne fra salinitetsmålingerne viser, hvor vigtigt det er, at være opmærksom på, at hvis man i felten måler i et stort måleområde, er det nødvendigt at inddrage dette i både kalibrering og kvalitetskontrol. Ved fremtidige interkalibreringer bør man forsøge også at få en større spredning på temperaturen i karrene.

Ved dette års karmålinger er der sket yderligere fremgang i forhold til de tidligere interkalibreringer. Det skyldes uden tvivl den kvalitetsbevidsthed og rutine, der er blevet oparbejdet blandt prøvetagerne. Der er ingen tvivl om, at karmåling er en meget vigtig kontrol. Dels for at kunne isolere fejlkilder til forkerte målinger, dels for at kunne følge måleudstyrets tilstand og udvikling.



Miljøskibet Liv II fra Fyns Amt



Miljøskibet Leda fra Vestsjællands Amt

5.2 Nøjagtighed af prøvetagningsdybder

Torben Vang, Vejle Amt

Abstrakt

Afvigelsen mellem den angivne og reelle prøvetagningsdybde er stadig for stor. Afvigelsen blev estimeret ved at sammenligne saltholdigheden i vandprøver taget på en angiven dybde med den tilsvarende salinitet, fundet på den reelle dybde ved hjælp af en CTD-profilmåling. Afvigelsen mellem den angivne og faktiske prøvetagningsdybde er gennemsnitligt 1,0 meter for vandhentere og kun 0,3 meter med pumpesystemer. Siden 1998 er flere amter gået over til brugen af pumpesystemer, hvilket har forbedret den overordnede nøjagtigheden af prøvetagningsdybden. I 2002 blev 50% af prøverne taget indenfor 0,3 meter fra den angivne dybde mod 0,5 meter i 1998, og 90% af prøverne blev taget indenfor 1,7 meter fra den angivne dybde mod 2,4 meter i 1998. Der er sket en generel forbedring af prøvetagningsdybden, hvilket primært må tilskrives den øgede anvendelse af pumpesystemer.

Introduktion

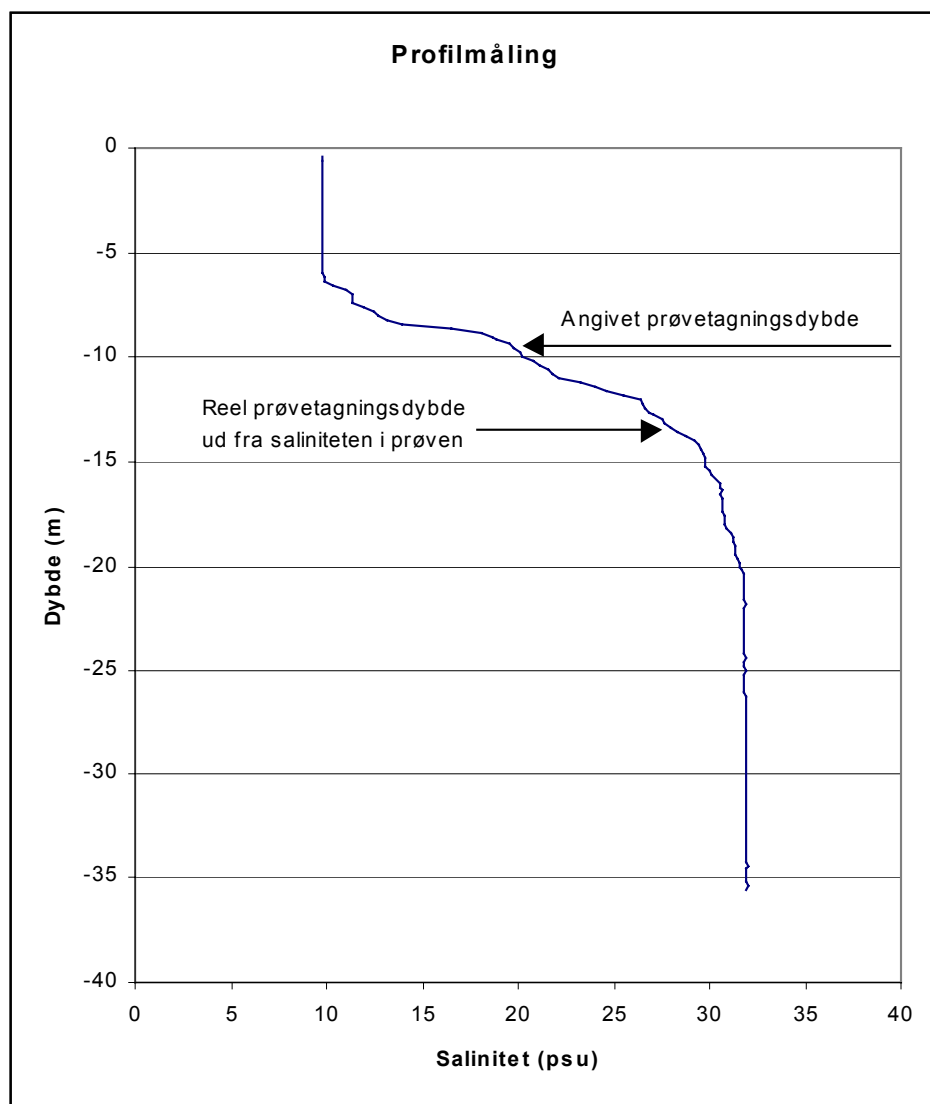
Under NOVA 2003 laves i høj grad en sammenkobling mellem vandkemiske målinger og CTD-målingerne. Denne sammenkobling er en essentiel del af NOVA 2003's tilstandsvurdering den anvendes også i den modellering, der foretages. En egentlig evaluering af denne sammenkobling er hidtil ikke lavet i overvågnings-programmets regi, hvor fokus har været rettet mod de enkelte metoders procedurer. I dette afsnit foretages en simpel evaluering af sammenkoblingen på basis af henholdsvis dybde- og salinitetsværdier. Desuden kortlægges fejl i prøvetagningsdybder for de enkelte målehold.

Metode

Vandprøvetagningen udførtes af måleholdene efter retningslinierne beskrevet i de tekniske anvisninger (Rasmussen og Vang, 1998). For hver dybde (1, 5, 10, 15, 20, 25, og 30 meter) blev der udtaget en vandprøve til analyse for salinitet og næringssalte. Næringssaltene er analyseret i forhold til prøvetagningsdybde og saliniteten i vandprøven. Enkelte prøvehold udtog vandprøver i andre dybder (fluorescens maksimum) eller afsluttede prøvetagningen i en større dybde end 30 meter.

Saliniteten i vandprøven sammenstilles med CTD-målingen. Den reelle prøvetagningsdybde findes således ud fra profilmålingerne ved at indentificere den dybde i profilet, hvor saliniteten svarer til saliniteten i vandprøven (Figur 5.2.1).

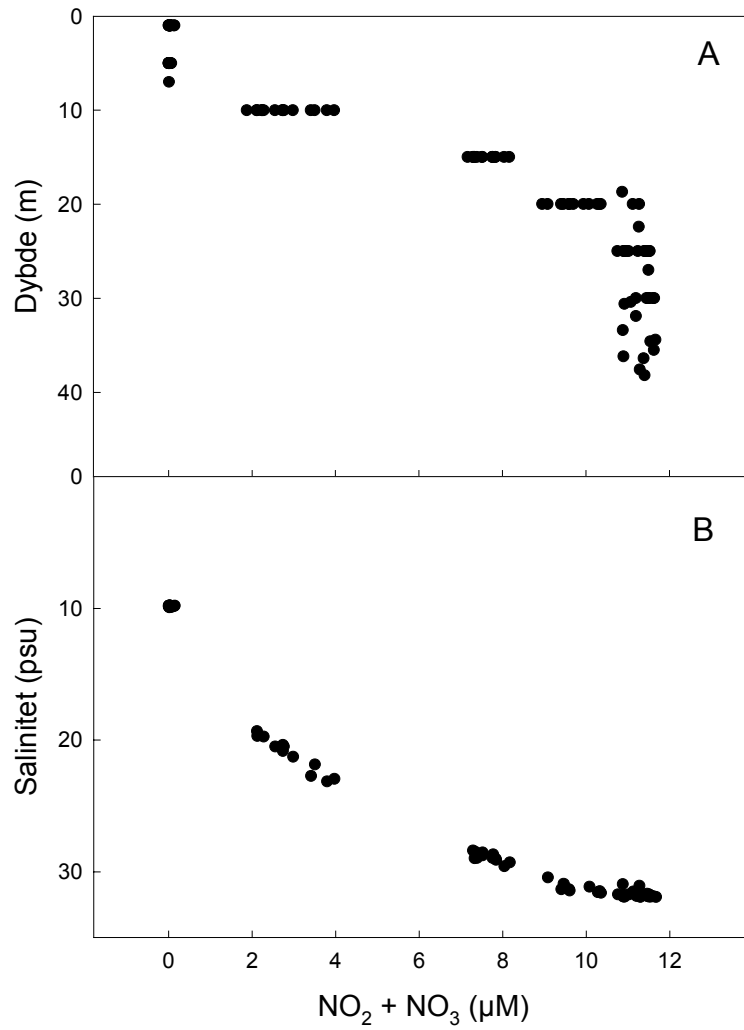
Den reelle dybde for prøvetagningen sammenlignes derefter med den angivne dybde.



Figur 5.2.1 Kontrol af vandprøvernes indsamlingsdybde. Vandprøven er angivet til at være taget i 9 meters dybde. Ud fra saliniteten i vandprøven og profilmålingen, kan det fastslås, at vandet stammer fra 13 meters dybde. Den reelle dybde for vandprøven er derfor 13 meter.

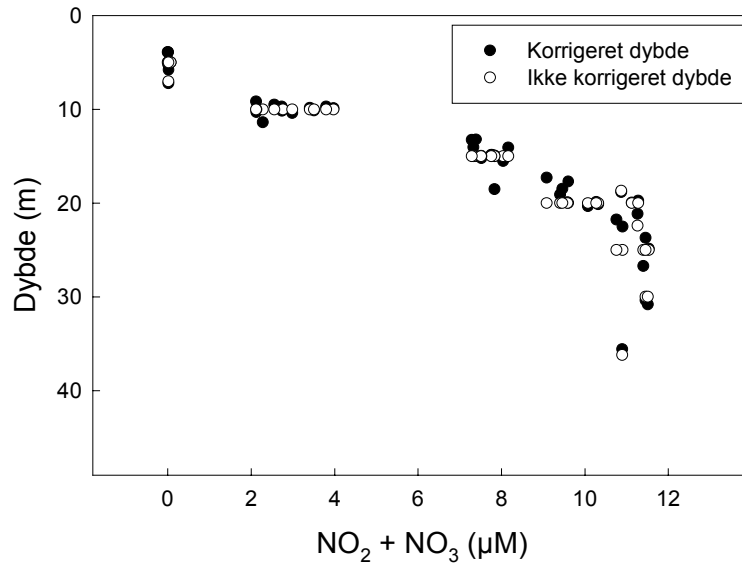
Resultater

Figur 5.2.2 viser nitrit+nitrat som funktion af den angivne dybde og som funktion af saliniteten i vandprøven. Sammenhængen mellem Nitrit + nitrat og vanddybde afspejler, at springlaget adskiller det næringsfattige overfladevand fra det næringsrige bundvand. På den enkelte dybde er der en stor spredning af værdierne (Figur 5.2.2A). Laves der i stedet en sammenstilling mellem nitrit+nitrat og saliniteten i vandprøven, bliver der straks en bedre sammenhæng, fordi saliniteten har samme vertikale fordelingsmønster som nitrit+nitrat. Profilmålingen af saliniteten (Figur 5.2.1) indikerer, at såfremt nitrit+nitrat og salinitet er relateret, burde der også være en god sammenhæng mellem nitrit+nitrat og vanddybde.



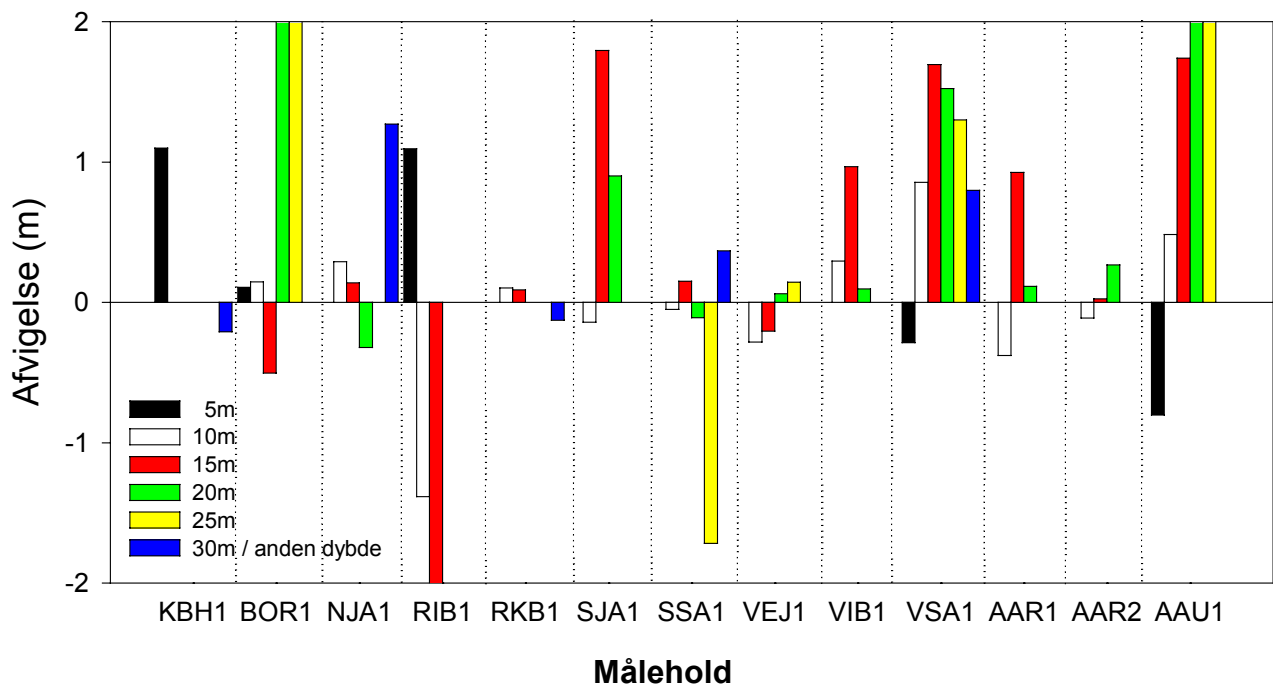
Figur 5.2.2 sammenhængen mellem nitrit+nitrat og den angivne prøvetagningsdybde (øverst) samt sammenhængen mellem nitrit og nitrat og saliniteten i vandprøverne (nederst).

Ved at korrigere den angivne dybde til den reelle dybde, opnås en mere nuanceret beskrivelse af den vertikale fordeling af nitrit+nitrat (Figur 5.2.3).



Figur 5.2.3 Vertikal fordeling af nitrit+nitrat afbilledet for korrigerede og ikke korrigerede dybder.

Figur 5.2.4 viser forskellen mellem de dybder, der er angivet som prøvetagningsdybde, og den reelle prøvetagningsdybde. Den reelle prøvetagningsdybde er bestemt ud fra måleprofilen og saliniteten i vandprøven. Den reelle prøvetagningsdybde angiver således hvor i vandsøjlen vandet stammer fra. Afvigelsen for DMU1, FRB1 og FYN1 kunne desværre ikke vurderes på grund af manglende salinometer målinger.



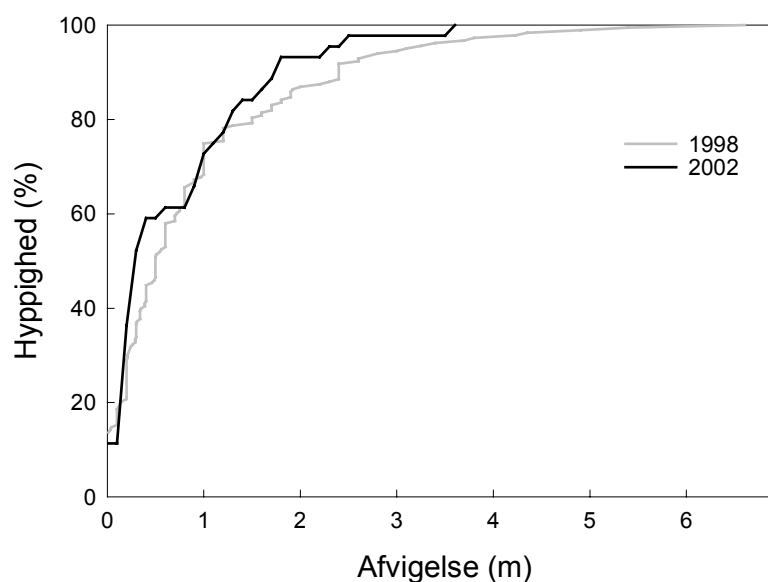
Figur 5.2.4 Afvigelse i meter, mellem den angivne og reelle prøvetagningsdybder for de angivne dybder 5, 10, 15, 20, 25 og 30m/anden dybde. Anden dybde indeholder prøver, taget i andre dybde end 30 m.

Søjler, der peger opad, viser hvor meget prøven blev taget over den angivne. For KBH1 blev vandprøven fra 5 meters dybde reelt taget i 3,9 meters dybde – dvs godt én meter over den angivne. RIB 1 har således taget vandprøven, der er angivet som fra 25 meters dybde 1,4 meter dybere. De fleste prøver er taget med vandhenter. Prøver fra VIB1, VEJ1, AAR1 og RKB1 er udtaget med pumpesystem. Middelværdien af de numeriske forskelle mellem angivet og reel prøvetagningsdybde er angivet i Tabel 5.2.1.

Tabel 5.2.1 Numerisk afvigelse mellem den angivne og reelle prøvetagningsdybde for dybderne 5, 10, 15, 20, 25m og 30m/anden dybde.

Indsamlingsmetode	N	Middelværdi (m)	Std. afvigelse (m)
Vandhentersystemer	9	1,0	0,95
Pumpesystem	4	0,3	0,31
Samlet	13	0,8	0,89

Afvigelsen mellem angivne og reelle prøvetagningsdybder var signifikant mindre for skibe som anvendte pumpesystemet end for skibe med vandhentersystemer ($p < 0,01$ Mann-Whitney Rank Sum Test). Endvidere var den samlede afvigelse for begge systemer mindre ved denne interkalibrering (2002) sammenlignet med en tilsvarende i Kerteminde i 1998 (Figur 5.2.5).



Figur 5.2.5. Akkumuleret hyppighed (%) af afvigelsen mellem den angivne og den reelle prøvetagningsdybde. Data fra denne interkalibreringsøvelse (2002) sammenlignes med data fra interkalibreringsøvelsen i Kerteminde i 1998.

I 1998 var kun 50% af prøvetagningen indenfor 0,5 meter fra den angivne, mod 0,3 meter i 2002. Hvor 90% af prøverne i 1998 blev taget indenfor 2,4 meter fra den angivne dybde, blev 90% af prøverne i 2002 taget med en afvigelse på mindre end 1,7 meter. Det var færre afvigelser større end 2 meter i 2002 end i 1998.

Diskussion og konklusion

Det er overordnet sket en markant forbedring i måleholdenes fastlæggelse af prøvetagningsdybden. Alligevel er den dybde, hvor vandprøven er angivet til at være taget i, ofte langt fra den reelle prøvetagningsdybde. Der er stor variation i måleholdenes nøjagtighed. I overensstemmelse med forrige interkalibrering, giver brugen af pumpesystemer en betragtelig større nøjagtigheden af prøvetagningsdybden. Siden 1998 er flere amter gået over til brugen af pumpesystemer, hvilket må anses at være den primære årsag til den generelle forbedring af prøvetagningsdybden.

Dele af det indsamlede datamateriale under NOVA 2003 vil få en bedre anvendelse, hvis metodikken omkring udtagning af vandprøver justeres, således at forskellen mellem den reelle og den angivne dybde for prøvetagningen bliver mindre. Data anvendes ofte i matematiske modeller med en høj vertikal opløsning. Her har det stor betydning, at værdierne også hører hjemme i den angivne dybde.

Den forrige interkalibrering (Rasmussen et al. 2000) viste, at det primært er sænkingshastigheden af måleudstyret der bestemmer hvor nøjagtigt dybden for prøvetagningen med vandhenter bestemmes. For at opnå en afvigelse på mindre end 0,5 meter fra den reelle prøvetagningsdybde, skal måleudstyret skal standses i minimum 30 sek. i den ønskede dybde.

Anbefalingen er derfor at en vis del af vandprøverne foruden næringssalte også analyseres for salinitet. Disse prøver skal tages og analyseres i områder/perioder med lagdeling, hvor der kan laves en kontrol af prøvetagningen efter principperne i dette afsnit. Samtidig bør der strammes op for procedurerne for vandprøver med vandhenter, så prøverne udtages mere nøjagtigt.

Pumpe/slangesystemer bør anvendes til udtagning af vandprøver i så høj grad som muligt, da det sikrer en høj overensstemmelse mellem den angivne og den reelle prøvetagningsdybde.

5.3 Klorofyl *a*

Peter Stæhr, Danmarks Miljøundersøgelser

Abstrakt

Direkte sammenligning af spektrofotometriske målinger af klorofyl *a* udført af hhv. DMU og de enkelte målehold, på de samme vandprøver, viste en lav overensstemme (42%). Den samlede variation i klorofyl *a* værdierne angivet af måleholdenes analyselaboratorier var på ca. 40% hvilket er uacceptabelt højt. Usikkerheden viste sig overraskende at være mindre, når værdierne er baseret på *in situ* fluorescens målinger, som til sammenligning havde en usikkerhed på ca. 30%. For begge metoder kan en del af usikkerheden relateres til inhomogenitet i vandsøjlen. For spektrofotometrisk bestemte værdier kan der også opstå usikkerheder i fbm. indsamlingsdybden af vandprøverne. Målinger på samme vandprøve foretaget af DMU og de enkelte analyselaboratorier, fastslår dog at der også er en stor usikkerhed forbundet med enten opbevaring eller analyse i laboratoriet. Sammenfattende vurderes halvdelen af måleholdenes usikkerhed på ca. 40% at være relateret til effekten af forskellige indsamlingshold og den resterende usikkerhed at skyldes effekten af forskellige analyselaboratorier. Denne konklusion kræver dog en mere omfattende interkalibreringsøvelse, hvor der måles replikater på alle parametre. Dette vil muliggøre en grundig statistisk evaluering af alle usikkerhedsniveauerne, hvilket vil være yderst relevant.

Introduktion

Klorofyl *a* koncentrationen [Kl *a*] anvendes som et mål for fytoplanktonbiomassen i vandet. [Kl *a*] er en vigtig parameter til at karakterisere den biologiske struktur i det marine økosystem, idet fytoplankton biomassen bestemmer den potentielle primærproduktion og dermed den mængde føde der er tilgængelig for zooplanktonet. [Kl *a*] er tæt forbundet med mængden af næringssalte som tilføres systemet, og [Kl *a*] er derfor velegnet til at følge systemets respons på nærings-saltbelastningen over tid. Endelig er klorofylkoncentrationen vigtig som skaleringsparameter for fotosyntesemålinger. (Kaas og Markager 1998).

I NOVA programmet bestemmes [Kl *a*] spektrofotometrisk. Den totale varians af en klorofyl *a* måling (S_t^2) udgøres af variansen i selve vandprøven p.g.a. inhomogenitet i vandsøjlen (S_s^2), samt usikkerheder ved indsamling af vandprøven (S_p^2) og endelig usikkerheder i fbm. filtrering, ekstrahering og måling af lysabsorption (S_m^2). Herved kan den totale varians bestemmes som $S_t^2 = S_s^2 + S_p^2 + S_m^2$. Det er således den totale varians S_t^2 som er af betydning, når [Kl *a*] skal bruges til at følge systemets respons på nærings-saltbelastningen over tid, og ikke kun variansen fra selve målingen i laboratoriet.

Udover at bestemme [Kl *a*] spektrofotometrisk, anvendes fluorescens målinger til at estimere den vertikale [Kl *a*] fordeling. Fluorescens signalet er ikke kun afhængig af [Kl *a*] men afhænger bl.a. af algecel-lernes størrelse og tilgængeligheden af lys og næringssalte. Fluore-

scens signalet kan derfor ikke direkte omsættes til en [Kl *a*] men skal kalibreres med spektrofotometriske målinger af [Kl *a*].

Formålet med øvelsen var at vurdere størrelsen af de forskellige usikkerheder forbundet med bestemmelse af [Kl *a*] udfra spektrofotometriske målinger. Endvidere sammenlignes nøjagtigheden og variationen i spektrofotometriske og fluorescens målte [Kl *a*] estimater.

Metode

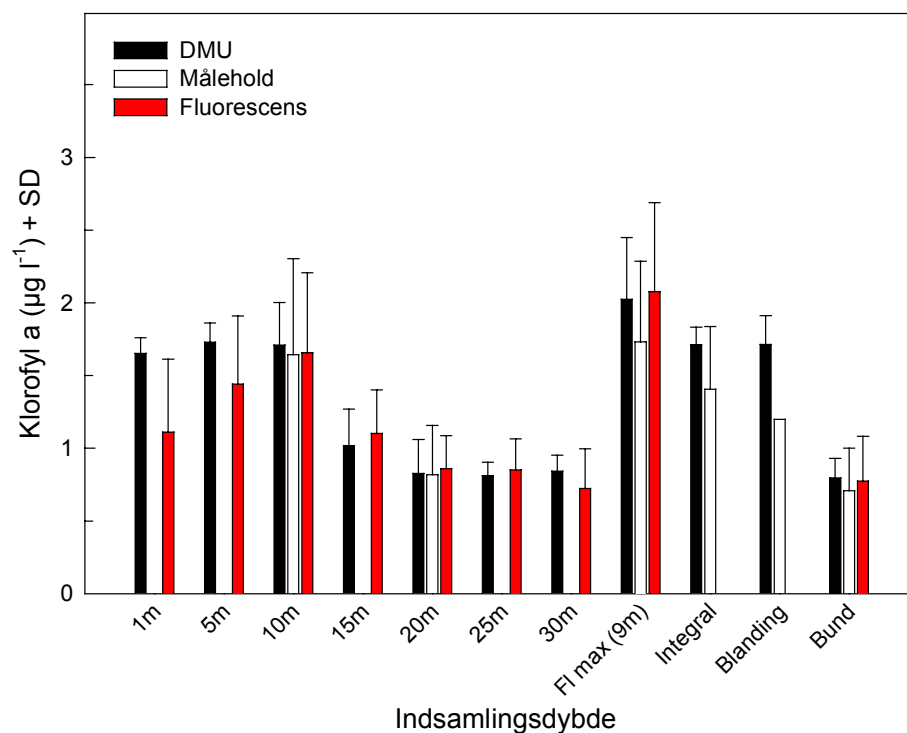
Ved interkalibreringsmødet i Korsør indsamlede 14 forskellige målehold vandprøver fra samme område (se kort 4.2.1) over en kort periode (kl. 9:40 – 10:30). Der blev indsamlet prøver på forskellige dybder (1, 5, 10, 15, 20, 25, 30m, Fluorescens maks. og bund) samt indhentet en integreret prøve (1-10m) med hhv. slange eller vandhenter. Efter indsamling blev vandet tappet på vanddunke opbevaret mørkt og køligt. Prøver analyseret af DMU blev filtreret umiddelbart efter indhentning, tilsat ethanol og opbevaret mørkt. Prøver analyseret af måleholdenes laboratorier, blev håndteret forskelligt. Således filtrerede nogle hold deres prøver med det samme mens andre indsendte deres dunke til senere filtrering og ekstraktion. Spektrofotometriske målinger blev senere udført af de enkelte målehold og af DMU. Fluorescensen blev endvidere aflæst på de enkelte dybder af måleholdene (Tabel 5.3.1). Der blev ikke målt replikater på nogen af prøverne.

Tabel 5.3.1 Prøvetagningsdybder for måling af Klorofyl *a*, samt angivelse af analyseansvarlig institution.

Prøvetagningsdybde	Kl. <i>a</i> (målehold)	Kl. <i>a</i> (DMU)	Fluorescens (målehold)
1 m		X	X
5 m		X	X
10 m	X	X	X
15 m		X	X
20 m	X	X	X
25 m		X	X
30 m		X	X
bund	X	X	X
Fl. maks	X	X	X
Integreret (1-10m)	X	X	

Resultater

Middelværdier og standardafvigelser for [Kl *a*] og klorofyl *a* fluorescens i de enkelte indsamlingsdybder fremgår af Figur 5.3.1.



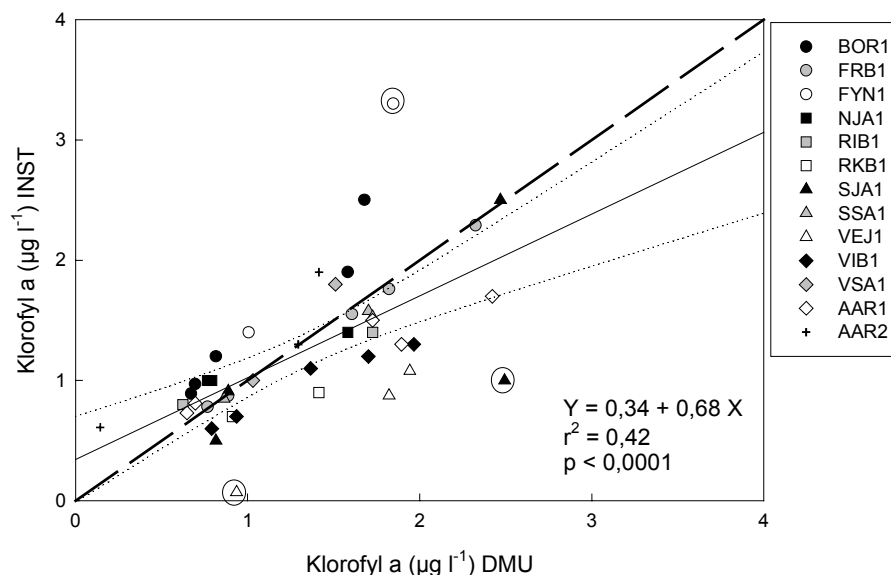
Figur 5.3.1 Klorofyl *a* målt på forskellige indsamlingsdybder af DMU og måleholdenes analyselaboratorier, samt holdenes fluorescens målinger.

Fluorescens data fra målehold RKB1 er ikke medtaget i Figur 5.3.1 da disse var tydeligt afvigende fra de øvrige data (se Figur 5.3.3). Af Figur 5.3.1 ses at standardafvigelsen var generelt lavest for klorofyl *a* analyseret af DMU og højest for klorofyl *a* analyseret af måleholdenes analyselaboratorier. Dette fremgår mere tydeligt ved at sammenligne af variabiliteten i [Kl. *a*] målingerne opgjort som den absolutte og den relative standardafvigelse for indsamlingsdybderne 10, 20m og 1m over bunden hvor der er sammenhørende analyser for alle parametre (Tabel 5.3.2). Middelt og spredning er for de enkelte parametre beregnet for hver dybde og derefter puljet.

Tabel 5.3.2 Middelværdi og standardafvigelse på målinger af klorofyl *a* på indsamlingsdybderne 10, 20m og 1m over bunden.

Parameter	Middelt (µg l ⁻¹)	SD (µg l ⁻¹)	SD (%)
DMU (Kl <i>a</i>)	1,11	0,22	20
Målehold (Kl <i>a</i>)	1,06	0,43	41
Målehold (FI)	1,10	0,36	33

Overensstemmelsen mellem DMU's og de enkelte analyselaboratoriers værdier for [Kl *a*] på dybderne 10, 20m og 1m over bunden er sammenlignet i Figur 5.3.2. Full overensstemmelse mellem analyserne ville medføre at alle punkter lå på den stiplede identitetslinie hvilket ikke er tilfældet.

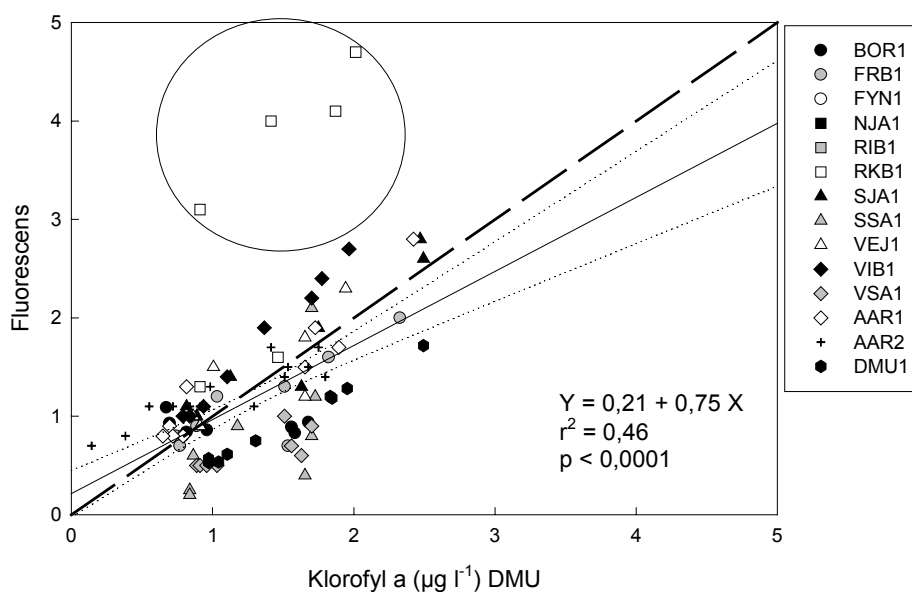


Figur 5.3.2 Sammenligning af klorofyl *a* målt af DMU og måleholdenes analyselaboratorier (INST). Den lange stiplede linie repræsenterer identitetslinien, den solide linie er regressionslinien og den punkterede linie 95% konfidensgrænsen. Prøver omringet af en cirkel vurderes til at have markant afvigende værdier.

Enkelte prøver afveg markant fra de øvrige. I disse tilfælde kan afvigelsen tilskrives usikkerheder i måleholdenes analyselaboratorier. Denne vurdering er baseret på en sammenligning af den målte koncentration i den givne dybde. F.eks. målte VEJ1 0,07 $\mu\text{g Kl } a \text{ l}^{-1}$ på dybden 20 m hvor de øvrige målinger alle lå omkring 0,8-1,1 $\mu\text{g l}^{-1}$. Lineær regressionsanalyse viste en signifikant ($p < 0.0001$) korrelation ($r^2 = 0,42$) mellem DMU's og analyselaboratoriernes klorofyl *a* værdier. Ser man bort fra en enkelt meget lav værdi for VEJ1, steg variationen med stigende klorofyl *a* niveau. Den dårlige overensstemmelse fremgår endeligt af hældningen (0,68) som var signifikant lavere end 1.

Overensstemmelsen mellem af DMU's værdier for [Kl *a*] og måleholdenes fluorescens estimer af [Kl *a*] på dybderne 10, 20m og 1m over bunden er sammenlignet i Figur 5.3.3.

Ser man bort fra fluorescens målingerne fra RKB1 er der en signifikant ($p < 0,0001$) korrelation ($r^2 = 0,46$) ml. fluorescens og [Kl *a*] målt af DMU. Punkterne ligger jævnt fordelt omkring regressionslinien, hvis hældningen (0,75) dog er signifikant mindre end 1.



Figur 5.3.3 Sammenligning af klorofyl *a* målt af DMU og fluorescens målt af de enkelte målehold. Den lange stiplede linie repræsenterer identitetslinien, den solide linie er regressionslinien og den punkterede linie 95% konfidensgrænsen. Punkter omringet af en cirkel indgår ikke i regressionen.

Diskussion og konklusion

Idet der ikke blev foretaget replikate målinger på de enkelte prøver, har det ikke været muligt at udføre en systematisk vurdering af de enkelte usikkerhedsniveauer som bidrager til den samlede varians i den målte klorofyl *a* værdi. Sammenhørende målinger af klorofyl *a* udført af DMU og måleholdenes analyselaboratorier, gør det dog muligt at give et kvalificeret bud på betydningen af forskellige usikkerheder. Dels usikkerheden som er forbundet med forskellige indsamlingshold som kan skyldes en klumpet fordeling af algerne, og/eller forskelle i den reelle prøvetagningsdybde mellem holdene. Hertil kommer usikkerheden ved at prøverne blev analyseret i forskellige laboratorier. En tidligere interkalibrering viste at DMU kunne udføre nøjagtige klorofyl *a* målinger med en præcision på 2,2% (HELCOM 1991). Hvis vi antager at DMU's klorofyl *a* målinger stadig er nøjagtige og præcise, er der en relativ usikkerhed på ca. 20% som kan relateres til effekten af forskellige indsamlingshold (Tabel 5.3.2). Til sammenligning er usikkerheden for måleholdenes analyselaboratorier ca. 40% (Tabel 5.3.2). Af denne usikkerhed kan ca. 20% ~ halvdelen således tilskrives effekten af forskellige indsamlingshold (klumpet fordeling af alger og forskellige prøvetagningsdybder). Til sammenligning fandt man ved en kvalitetskontrol af klorofyl *a* målinger (Pedersen og Frima-Larsen, 1998) at flere kast med en vandhenter fra samme skib kan medføre en usikkerhed på 9%. Den resterende usikkerhed (ca. 20%) kan relateres til effekten af forskellige analyselaboratorier. I en international interkalibrering af klorofyl *a* målinger, fandt man til sammenligning en variation på mellem laboratorier på 52% (QUASIMEME 2000).

Direkte sammenligninger af DMU's og analyselaboratoriernes [Kl *a*] fremviste en stor uforklaret variation (58 %). Heraf kan noget formentlig kan tilskrives analyseusikkerheder i DMU's målinger. Det var dog forventet at DMU's resultater havde en mindre variation da analyserne blev foretaget umiddelbart efter aflevering af vanddunkene samt under ensartede forhold. Til sammenligning var der forskel på hvornår måleholdene filtrerede deres prøver samt hvor længe prøverne fik lov til at ekstrahere. Den dårlige overensstemmelse ml. DMU og måleholdenes værdier kan derfor formegentlig tilskrives forskelle i håndteringen af vandprøverne. Dette argument støttes af sammenligning af værdier i markant afvigende prøver med værdier fundet i samme dybde interval. For alle disse tydeligt afvigende prøver kunne fejlen herved tilskrives måleholdene. Sammenligningen af [Kl *a*] estimeret v.h.j.a. fluorescens og spektrofotometriske målinger, viste også en stor uforklaret variation (54%). Det var dog forventet at der ville være en større usikkerhed pga. det ikke konstante forhold ml. fluorescens og [Kl *a*]. Det er således uventet at fluorescens estimeret forekommer mere nøjagtigt end [Kl *a*] målt spektrofotometrisk af analyselaboratorierne. Ydermere var variationen mellem måleholdenes *in situ* Fluorescens målinger kun på ca. 30% mod ca. 40 % for spektrofotometrisk bestemte værdier. (Tabel 5.3.2).

Sammenfattende kan vi dokumentere at der kan være betydelige usikkerheder forbundet med at sammenligne målinger af klorofyl *a* indsamlet af forskellige målehold/miljøskibe. En del af usikkerheden er givet vis relateret til inhomogenitet i vandsøjlen samt usikkerheder i fbm. indsamling af vandprøverne. Målinger på samme vandprøve foretaget af DMU og de enkelte analyselaboratorier, fastslår dog at der også er en stor usikkerhed forbundet med enten opbevaring eller analyse i laboratoriet. Usikkerheden på måleholdenes klorofyl *a* estimeret, viste sig overraskende at være mindre, når værdierne er baseret på *in situ* fluorescens målinger. En nærliggende konklusion er derfor at man i højere grad bør basere de landsdækkende målinger af klorofyl *a* på *in situ* fluorescens målinger som udover at være mere nøjagtige, er hurtigere og billigere at indsamle. En konklusion af denne karakter forudsætter dog en mere omfattende interkalibreringsøvelse, hvor der måles replikater på alle parametre. Dette vil muliggøre en grundigere statistisk evaluering af usikkerhedselementerne end det har været muligt i denne rapport.

5.4 Næringsalte

Peter Stæhr, Danmarks Miljøundersøgelser

Abstrakt

Vandprøver blev indsamlet på forskellige dybder og analyseret for nitrit+nitrat, ammonium og fosfat af DMU. Datamaterialet anvendtes til at vurdere variationen på den enkelte måling (pseudoreplikater) i fht. variationen på prøver indsamlet af forskellige målehold. Den relative replikat- samt holdvariation, var som forventet størst for overflade vand med koncentrationer nær detektionsgrænserne. Under springlaget var replikat variationen lav for nitrit+nitrat (1%) og høj for fosfat (12%) og ammonium (40%) hvilket indikerer problemer med kontaminering. Kontaminering vurderes dog til at være en betydelig mindre fejlkilde i fht. interkalibreringsøvelsen i 1998. Variationen ml. måleholdene var under springlaget på størrelse med variationen ml. replikater og bidrog således med en signifikant usikkerhed på middel estimerne. Hold variationen kan enten skyldes at holdene ikke tog prøver fra den samme vandmasse eller, at der var store forskelle i måden hvorpå holdene indsamlede og håndterede vandprøverne inden de blev analyseret af DMU.

Vandprøver indsamlet på 10, 20m og nær bunden, blev endvidere analyseret af både DMU og af de enkelte måleholds analyselaboratorier, hvilket gjorde det muligt at evaluere forskelle imellem analyselaboratorierne. Sammenligning var generelt tilfredsstillende. Der var dog enkelte markant afvigende resultater, som for de fleste tilfælde kunne tilskrives måleholdenes analyselaboratorier.

Introduktion

Måling af næringsalt koncentrationer i vandfasen er en essentiel del af det marine overvågningsprogram. De udføres, for at vurdere effekten af forskellige tiltag til at begrænse udledningen af næringsalte. Målingerne er endvidere vigtige for forståelsen af biologiske processer i systemet da de fleste biologiske processer er afhængig af, og selv påvirker, koncentrationerne af næringsaltene. I overvågningsprogrammet måles en række uorganiske næringsalte (nitrat, nitrit, ammonium, fosfat og silikat). Desuden analyseres for total nitrogen (TN) og total fosfat (TP).

Der eksisterer en række potentielle fejlkilder ved måling af næringsalte. For at undgå disse stilles der en række krav om kvaliteten af de indsamlede data. Kvalitetskravene omfatter ikke kun den analytisk kemiske del af målingen, dvs. det der hovedsageligt foregår i laboratoriet, men samtlige processer der indgår i målingen. Der er overordnet tale om usikkerheder ved 1) indsamling af vandprøven, 2) prøvehåndtering (konservering, lagring og transport) og 3) selve analysen.

Formålet med denne del af interkalibreringsøvelsen var at vurdere variationen på den enkelte måling i fht. variationen på prøver indsamlet af forskellige skibe. Endvidere blev nogle af prøverne analyseret af både DMU og af de enkelte måleholds analyselaboratorier, hvilket gjorde det muligt at evaluere forskelle imellem analyselaboratorierne.

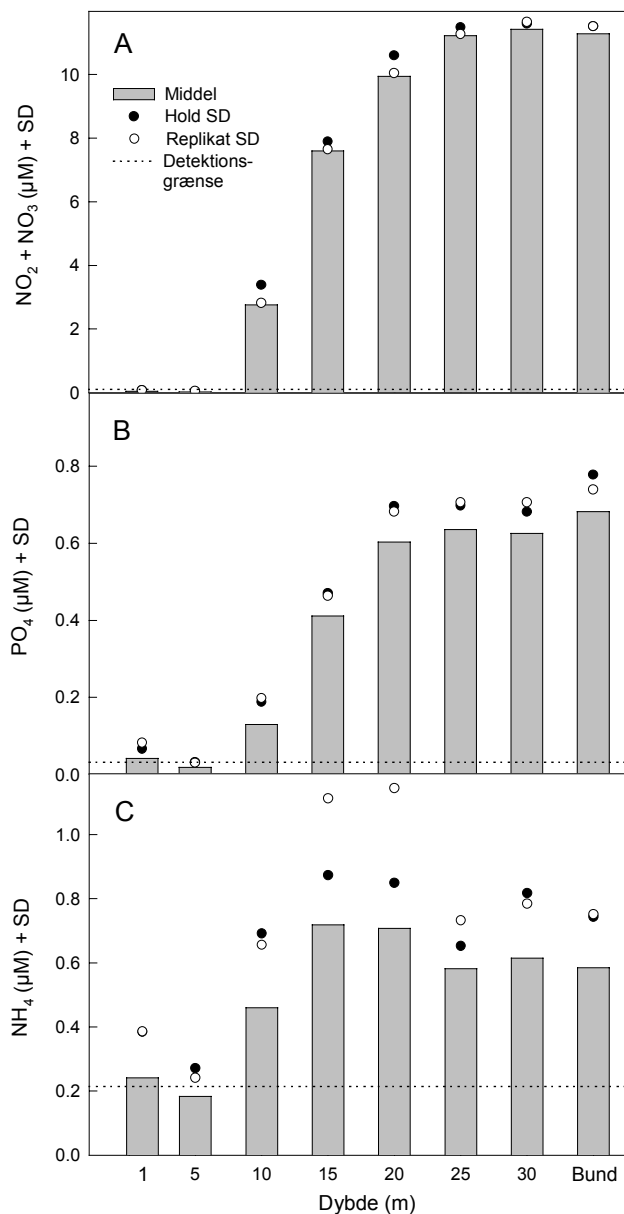
Metode

Ved interkalibreringsmødet i Korsør indsamlede 14 forskellige målehold vandprøver fra samme område (se kort 4.2.1) over en kort periode (kl. 9:40 – 10:30). Der blev indsamlet prøver på forskellige dybder (1, 5, 10, 15, 20, 25, 30m og 1m over bunden). Prøverne blev på alle dybder analyseret af DMU for nitrit, nitrat, nitrit+nitrat, ammonium og fosfat. For dybderne 10, 20m og 1m over bunden blev det indsamlede vand endvidere analyseret af de enkelte måleholds analyselaboratorie for nitrit+nitrat og fosfat. Prøverne blev i alle tilfælde udtaget fra skibene med en gennemløbsvandhenter. Analyserne udførtes i henhold til Dansk Standard/EN Standard for de respektive parametre (se tabel 5.2 i Kaas og Markager 1998). Prøverne blev leveret til DMU på Gunnar Thorson umiddelbart (ca. 1 time) efter indsamling, efter at være opbevaret mørkt og koldt. DMU startede analysen af prøver straks og udførte triple bestemmelser (pseudoreplikater) på alle prøver.

Til at vurdere usikkerheden på den enkelte måling i fht. usikkerheden måleholdene imellem forudsættes replikater på den enkelte prøve. Derfor anvendtes kun målinger udført af DMU til denne vurdering. Analysen blev udført i statistikprogrammet SAS, vhja. proceduren VARCOMP (SAS version 8.02). I analysen antages data at kunne beskrives som en lineær model med nogle forskellige usikkerhedselementer. I dette tilfælde består usikkerhedselementerne af effekten af forskellige målehold samt måleusikkerheden ved triple bestemmelse. VARCOMP analysen estimerer bidraget af hvert af disse usikkerhedselementer på variansen af den afhængige variable, i dette tilfælde hhv. nitrit+nitrat, ammonium og fosfat. Dybden blev i analysen antaget for at være en forklarende variabel og derfor ikke indregnet som et usikkerhedselement i variansanalysen. Analysen blev udført på ikke transformerede data.

Resultater

Middelværdier og standardafvigelser for de enkelte dybder fremgår af Figur 5.4.1.



Figur 5.4.1 Vertikal fordeling af uorganiske næringssalte A) nitrit+nitrat B) fosfat C) ammonium, målt af DMU på Gunnar Thorson. Søjlerne angiver middelværdierne på den aktuelle dybde. Cirklerne angiver hvor stor usikkerhed, opgjort som 1 standard afvigelse, der kan tilskrives måleholdene ~prøvetagningen (fyldte) og måleusikkerhed på den enkelte prøve (tomme). Detektionsgrænsen opgivet i Kaas og Markager (1998) er angivet med en stiplet linie.

Fosfat målinger for AAR1 afveg markant fra alle andre målehold og indgår derfor ikke i variansanalysen. Undtagen målinger over springlaget (~ 10 m) var alle koncentrationer betydeligt højere end de fastsatte detektionsgrænser. For næsten alle næringssalte fandt vi at både hold og replikat usikkerheden, opgjort som den relative standardafvigelse, faldt signifikant med stigende koncentrations-niveau (Tabel 5.4.1).

Tabel 5.4.1 Spearmann rank korrelationsanalyse af sammenhæng mellem middelmiddelværdier af næringssalte og de respektive relative standardafvigelser (SD % af middelværdi) tilskrevet hhv. hold og replikat effekten.

	Hold SD%		Replikat SD%	
	r	p	r	p
NO ₂ +NO ₃	-0,95	<0,01	-0,62	0,09
PO ₄	-0,88	<0,01	-0,90	<0,01
NH ₄	-0,64	0,07	0,14	0,91

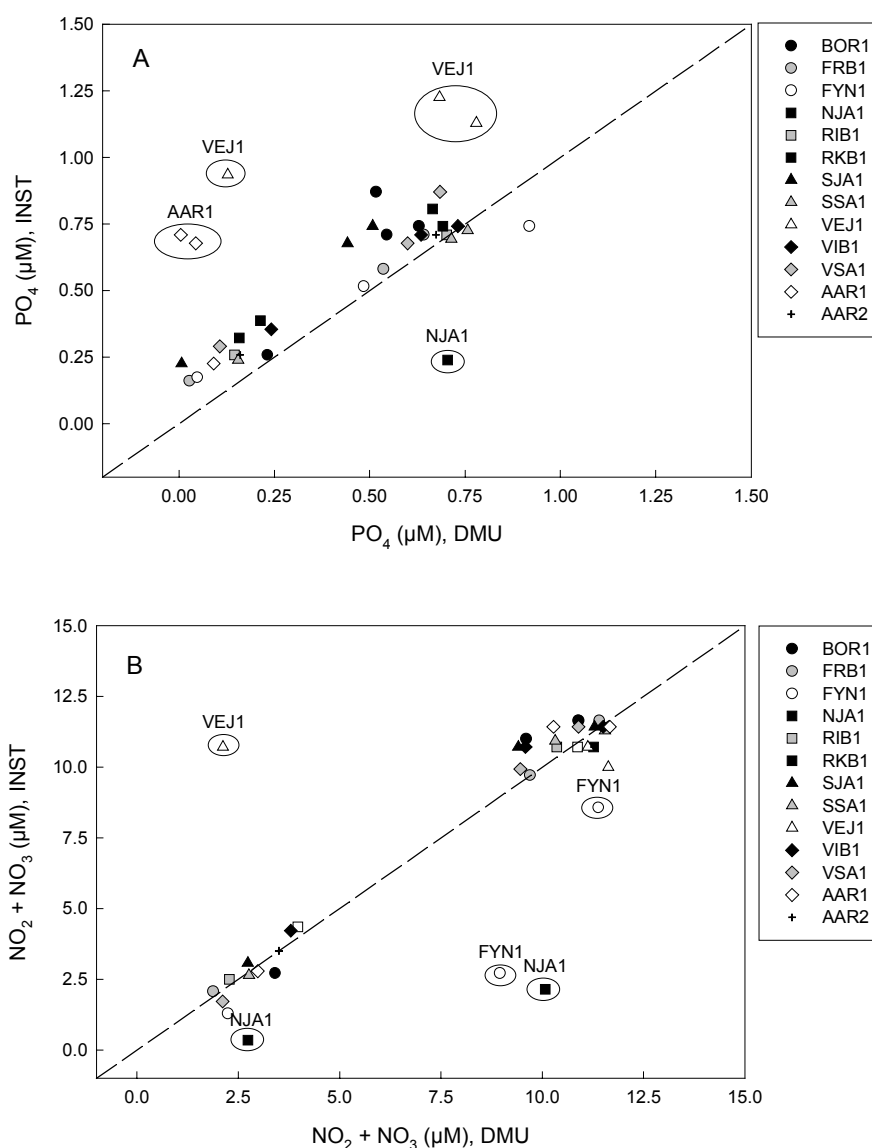
Den relative standardafvigelse var for alle næringsstofferne højest for prøver taget over springlaget hvor koncentrationerne var lavest (se Figur 5.4.1). Ved lave koncentrationer (<10 m) af nitrit+nitrat og fosfat var replikat variansen større end hold variansen. Ved høje koncentrationer (>10 m) af nitrit+nitrat og fosfat var både hold og replikat variansen lav og nogenlunde lige store. For ammonium var hold og replikat variansen stor ved både lave og høje koncentrationer. Usikkerheden angivet ved standardafvigelsen var overordnet (1 – 35m) af samme størrelse for måleholdene og replikaterne (p>0,05 Mann-Whitney rank sum test).

Tabel 5.4.2 Middelværdi for måling uorganiske næringssalte og relativ standardafvigelse opdelt på bidraget fra målehold og replikater. Opdelingen over og under 10 m repræsenterer hhv. lave og høje koncentrationsniveauer – se Figur 5.4.1.

Næringssalt	Dybde	Middel (µM)	Hold SD %	Rep SD%
NO ₂ +NO ₃	<10m	0.03	65	126
	>10m	10.29	3	1
	1 – 35m	6.78	21	32
PO ₄	<10m	0.03	68	82
	>10m	0.59	13	12
	1 – 35m	0.39	30	34
NH ₄	<10m	0.21	54	46
	>10m	0.64	23	40
	1 – 35m	0.51	34	42

På dybderne 10, 20m og 1m over bunden blev prøverne analyseret for nitrit+nitrat og fosfat af både DMU og de enkelte måleholds analyselaboratorier. Resultaterne af disse analyser er sammenlignet i Figur 5.4.2. Full overensstemmelse mellem analyserne ville medføre at alle punkter lå på den stiplede identitetslinie hvilket ikke er tilfældet. DMU's målinger af fosfat var generelt lavere end de øvrige analyselaboratorier. Enkelte prøver, markeret med en cirkel, var tydeligt afvigende. I alle tilfælde undtagen AAR1 kan afvigelsen for fosfat tilskrives usikkerheder i måleholdenes analyselaboratorier. Denne vurdering er baseret på en sammenligning af den målte koncentration i den givne dybde. F.eks. har NJA1 fundet en fosfat koncentration på 0,24 µM på 20m dybde mens alle øvrige målehold inkl. DMU finder en koncentration på ca. 0,7 µM på denne dybde. Tilsvarende sammenligning af DMU's og analyselaboratoriernes bestemmelse af nitrit+nitrat (Figur 5.4.2B), viser en god overensstemmelse i det overordnede niveau, idet data ligger jævnt fordelt omkring identitetslini-

en. Der er dog nogle tydelige afvigelser, som alle kan tilskrives måleholdenes analyselaboratorier eller måleholdenes håndtering af prøverne.



Figur 5.4.2 Sammenligning af næringssalt koncentrationer målt af DMU og måleholdenes analyselaboratorier. A) fosfat B) nitrit+nitrat. Den stiplede linie repræsenterer identitetslinien. Punkter omringet af en cirkel er outliers. Læs tekst for uddybning heraf.

Diskussion og konklusion

Overordnet viste DMU's næringssaltanalyser at hold og replikat variationen var af samme størrelse. Som forventet var måleusikkerhederne størst for prøver indsamlet over springlaget hvor koncentrationerne var nær detektionsgrænserne. Dette understøttes af en negative korrelation mellem koncentrationsniveauet for alle næringssaltene og hhv. hold og replikat variansen (Tabel 5.4.1). Variationen mellem måleholdenes næringssalt koncentrationer kan overordnet tillægges to årsager; 1) måleholdene har ikke taget prøver fra den samme vandmasse, 2) der var store forskelle i måden hvorpå måleholdene ind-

samlede og håndterede vandprøverne inden de blev analyseret på Gunnar Thorson. På trods af at prøverne blev taget i samme geografiske område indenfor et kort tidsrum (ca. 1 time) vil der uden tvivl være forskel på næringssalt koncentrationerne i det indsamlede vand. Der kan dog også forekomme betydelige forskelle ved selve indsamlingen af vandprøverne hvor især indsamlingsdybden kan være problematisk (jævnfør afsnit 5.2.).

Kontaminering kan være en alvorlig fejlkilde ved næringssaltanalyser. Dette er specielt et problem ved analyse af lave koncentrationer af ammonium bl.a. på grund af kontaminering fra luften. Selv for prøver taget under springlaget var måleusikkerheden høj for ammonium, hvilket formodentlig kan tilskrives de forholdsvis lave ($<1\mu\text{M}$) ammonium koncentrationer. En tidligere kvalitetskontrol af næringssalt målinger (Pedersen og Frima-Larsen, 1996) viste tilsvarende at analyseusikkerheden på ammonium generelt er større end for andre næringssalte. Kontaminering viste sig ved den forrige interkalibreringsøvelse at være en væsentlig fejlkilde ved måling af fosfat. Variationen i fosfatmålingerne er dog betydeligt mindre (ca. 50%) ved denne interkalibrering. Der er ikke væsentlige problemer med hensyn til kontaminering med nitrit+nitrat i prøverne. Den store relative standardafvigelse for nitrit+nitrat over springlaget kan tilskrives det meget lave koncentrationsniveau som lå tæt på detektionsgrænsen.

Sammenligning af næringssaltanalyser udført af DMU på Gunnar Thorson og af måleholdenes analyselaboratorier, viste en rimelig overensstemmelse. Der var dog enkelte markant afvigende resultater, som for de fleste tilfælde kunne tilskrives måleholdenes analyselaboratorier. Hertil kommer at DMU's fosfat målinger generelt lå ca. $0,1\mu\text{M}$ under de øvrige laboratoriers målinger. Idet DMU's standardkurver lever op til kravspecifikationen, kan de lavere værdier evt. skyldes kontaminering ved f.eks. dårlig afsyring af måleholdenes prøveflasker. Udover problemer med kontaminering, kan uoverensstemmelser mellem resultaterne fra forskellige laboratorier skyldes problemer med opbevaring af prøverne inden analyse. Dette argument understøttes af en kvalitetskontrol af næringssaltmålinger (Pedersen og Frima-Larsen, 1996) som viste at usikkerheden på stort set alle næringssaltmålinger, øges ved at prøverne henstår bare et døgn. Koncentrationen af næringssalte i prøven kan således ændres på grund af biologiske processer, der forbruger næringssalte efter at prøven er isoleret i prøvetagningsbeholderen. Vandprøverne skal derfor opbevares mørkt og koldt (4°C), indtil de hurtigst muligt analyseres.

Sammenfattende viste interkalibreringsøvelsen at der kan eksistere en betydelig variation ved måling af næringssalte i havvand, som man bør tage højde for ved indsamling af vandprøver. Dette gælder både variationer mellem pseudoreplikater og ægte replikater (målehold). I tilfælde med kraftig lagdeling vil måleusikkerheden generelt være størst på prøver med lave koncentrationer over springlaget. Under springlaget hvor næringssaltene forekommer i størst koncentration, kan variationen ml. forskellige målehold udgøre en væsentlig usikkerhed. Dette selvom skibene som i denne øvelse lå meget tæt på hinanden. Det anbefales derfor at man frem for at udføre pseudoreplikater på samme vandprøve, analyserer på ægte replikater indsam-

let ved gentagen prøvetagning. Der blev endvidere fundet store forskelle ml. analyselaboratoriernes analyseresultater, hvilket må tilskrives en kombination af forskellig prøveopbevaring, kontaminering og usikkerheder ved fremstilling af standardkurver. Disse fejlkilder vil formodentlig kunne identificeres ved at måleholdene leverer oplysninger til kvalitets vurdering, omfattende resultater for blind og kontrolprøver samt information om opbevaringstid, temperatur og analysemetoder.



Miljøskibet Limgrim fra Viborg Amt



Miljøsbåden Aurelia fra Nordjyllands Amt

5.5 Iltanalyser

Peter Stæhr, Danmarks Miljøundersøgelser

Abstrakt

Winkler og sondemålinger af iltkoncentrationen, blev udført *in situ* samt under kontrollerede forhold. Øvelsen påviste at begge metoder var behæftet med stor unøjagtighed og lav præcision for over halvdelen af måleholdene. Winkler-titreringer udført af de forskellige målehold på autoklaveret havvand, havde afvisninger på mellem 0,5 og 17% i fht. referencemålinger udført af DMU. Sammenlignet med en WOCE-interkalibrering i 1993 (relativ standardafvigelse på replikater 0,1 – 0,4%) samt interkalibreringen i Korsør i 1998, var præcisionen af Winklermålingerne endvidere dårlig ($> 0,5\%$) for mere end halvdelen af måleholdene. Iltsondernes præcision, undersøgt i kar på havnen, var ligeledes dårlig, idet over halvdelen af måleholdene havde en relativ standardafvigelse på mere end 0,5% på deres triple bestemmelse. Temmeligt store forskelle blev fundet ved sammenligning af Winklermålinger med ikke kalibrerede sondemålinger. Kalibrering af iltsonden med Winkler målingen på 1 meters dybde, medførte som forventet en signifikant bedre korrelation. Iltsonde målingerne havde dog en tendens til at overestimere iltkoncentrationen på intermediære dybder (5 - 25 m). Der var endvidere enkelte markant afvigende prøver som tilhørte målehold med generelt usikre sondemålinger.

Introduktion

Det overordnede formål med iltmålingerne er i følge de tekniske anvisninger at bestemme effekten af ændret eutrofiering på iltforholdene og dermed på livsbetingelserne for bunddyr og fisk i vore farvande. Iltkoncentrationen i havvand er resultatet af mange fysiske, kemiske og biologiske processer og kan variere betydeligt over tid, afstand og med dybden. Ilt i vandsøjlen måles ved alle prøveudtagninger og målinger på pelagiale stationer. På alle stationer bestemmes iltkoncentrationen v.h.j.a. winkler titrering i 1 m dybde og nær bunden. Desuden udføres en iltprofilmåling med en iltelektrode som aflæses mindst for hver meter fra overflade til så tæt ved bunden som muligt. Winkler-målingen i 1 m dybde benyttes til kalibrering af iltprofilen målt med elektrode.

Ved interkalibreringsøvelsen udførte måleholdene winkler og sonde målinger af iltkoncentrationen *in situ* samt under kontrollerede forhold. Formålet var at vurdere nøjagtigheden og præcisionen i bestemmelsen af iltkoncentrationen ved forskellige metoder samt identificere eventuelle fejlkilder.

Metode

Nøjagtigheden og præcisionen ved iltmålinger bestemt v.h.j.a. winkler titrering, blev undersøgt på filtreret, autoklaveret og lagret havvand (stabilt vand) tappet fra DMU's miljøskib Gunnar Thorson. Hvert

målehold tappede 3 prøver mens DMU undervejs udtog prøver til kontrol af, om iltindholdet ændrede sig over aftapningsperioden.

Karmålinger

Som omtalt i afsnit 4.6 blev der i fbm. karøvelsen også foretaget en serie af iltmålinger. Hvert målehold udførte 3 sonde målinger og for hvert hold blev der udtaget en prøve til Winkler-bestemmelse, som blev målt i laboratoriet på Gunnar Thorson.

Feltundersøgelser

Overensstemmelsen mellem iltmålinger foretaget v.hj.a. winkler titrering og sonde målinger, blev også undersøgt ved at indsamle sammenhørende målinger ved *in situ* prøveindsamling. Måleholdene udførte 2 profiler hertil. Ved det første profil, udførtes sondemålinger af iltkoncentration på 1m dybde (top) og ca. 1 m over bunden (bund). På disse dybder blev der desuden indsamlet vand til sammenlignende winkler titreringer udført af Århus Amt. Ved det andet profil udførtes sonde målinger af iltkoncentrationen på alle dybderne (1, 5, 10, 15, 20, 25, 30m og 1m over bund) og tilhørende vandprøver blev senere analyseret v.hj.a. winkler metoden af de respektive målehold.

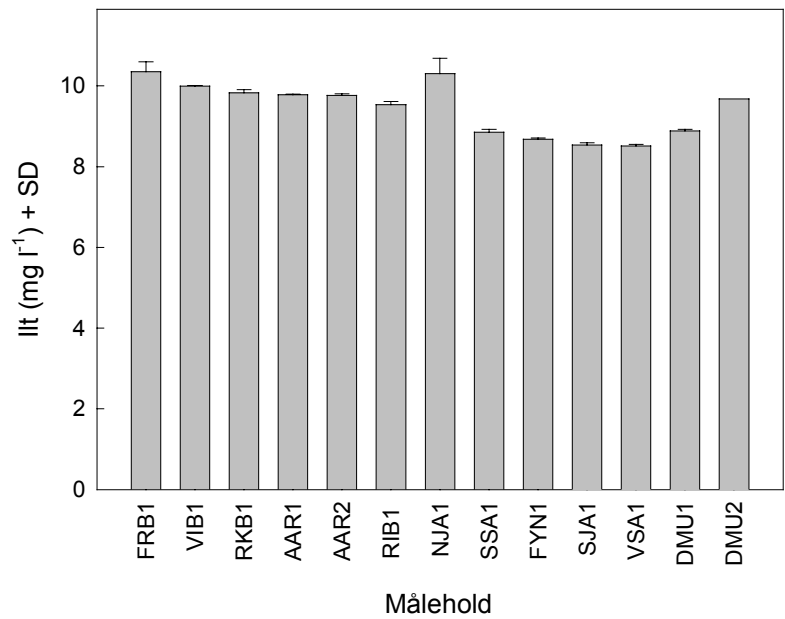
Undersøgelse af stabilvand

Resultater

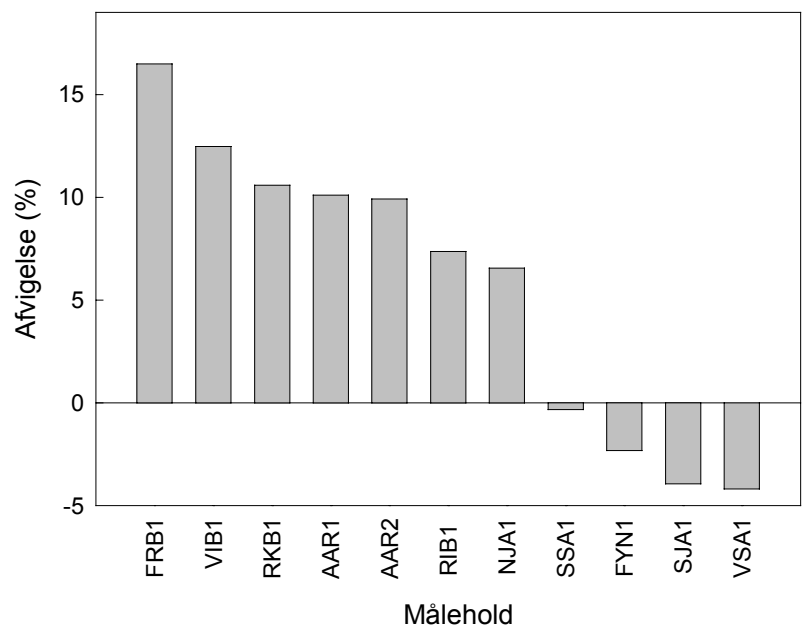
I Figur 5.5.1 er vist middelværdi og standardafvigelse for de enkelte målehold. I løbet af øvelsen, udtog DMU en tidsserie bestående af 5 vandprøver. Den første 4 prøver (DMU1) viste ingen ændring i iltkoncentrationen over det tidsrum hvorunder alle undtagen NJA1 tappede sine prøver. Da NJA1 ca. 2 timer senere tappede sin prøve var iltkoncentrationen (DMU2) dog steget markant. I Figur 5.5.2 er vist måleholdenes procentvise afvigelse fra den af DMU målte værdi. Undtaget NJA1 som anvendte DMU2 som reference, anvendtes DMU1 som reference for de øvrige målehold. De absolutte standardafvigelser på måleholdenes triple bestemmelse lå mellem 0,01 – 0,38 mg O₂ l⁻¹ mens de relative standardafvigelser varierer fra 0,1 – 3,7% (Tabel 5.5.1).

Tabel 5.5.1 Middelværdi og standardafvigelse af iltmålinger ved Winkler-titrering af vandprøver tappet fra stabilvandet på Gunnar Thorson.

Målehold	middel (mg l ⁻¹)	std (mg l ⁻¹)	% std
NJA1	10,30	0,38	3,7
FRB1	10,35	0,25	2,4
RKB1	9,82	0,08	0,8
RIB1	9,54	0,07	0,8
SSA1	8,85	0,07	0,7
SJA1	8,53	0,06	0,7
VSA1	8,51	0,04	0,5
AAR2	9,76	0,04	0,4
FYN1	8,68	0,03	0,4
VIB1	9,99	0,02	0,2
AAR1	9,78	0,01	0,1
DMU1	8,88	0,04	0,4

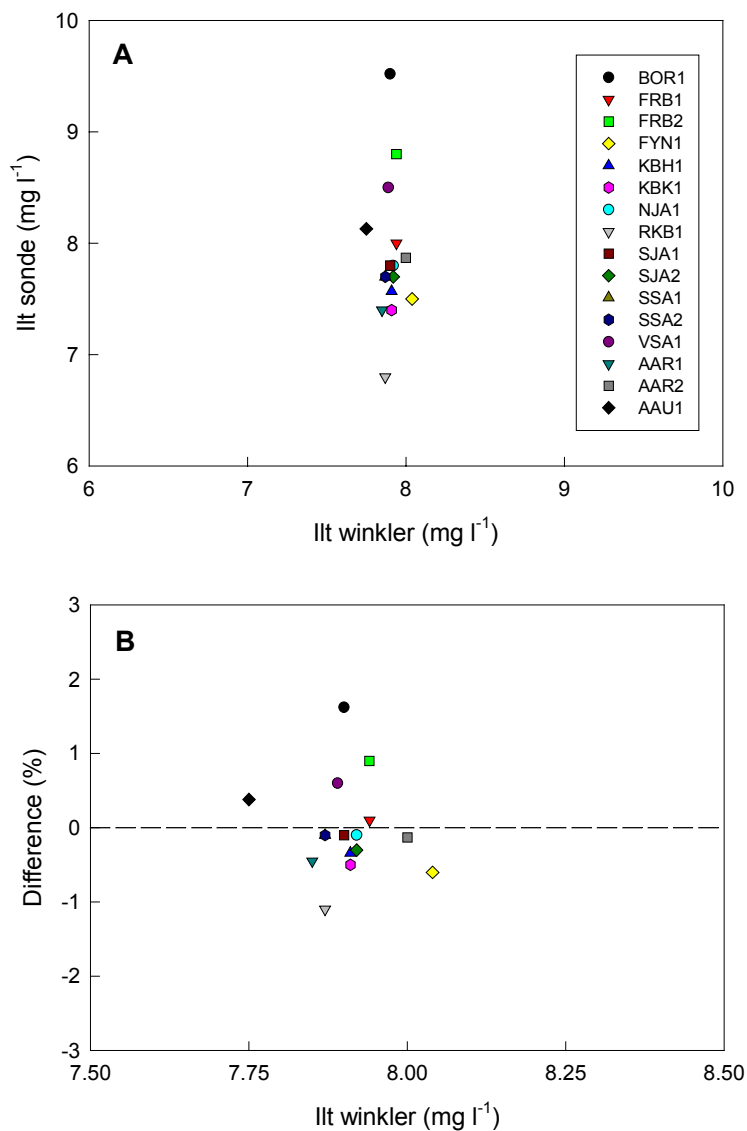


Figur 5.5.1 Middelværdi og standardafvigelse af iltmålinger ved Winkler-titrering af stabilvand fra Gunnar Thorson.



Figur 5.5.2 Procentvis afvigelse i middelkoncentrationen målt ved Winkler-titrering af måleholdene, i fht. DMU's referencemålinger.

I Figur 5.5.3 sammenlignes DMU's winkler målinger med måleholdenes sonde målinger af iltkoncentrationen. På trods af en lille variation i karrets iltkoncentration bestemt med Winkler titrering, fandtes en stor spredning i sonde målingerne (Figur 5.5.3A). Forskellen mellem samhörørende winkler og sonde målinger, varierede mellem ca. 0 – 2% (Figur 5.5.3B).



Figur 5.5.3 Iltmålinger i kar på kajen af Korsør havn. A) sammenligning af iltmålinger foretaget vha. Winkler-titrering og iltsonde. B) procentvis difference ml. winkler og sonde målinger i fht. den winkler bestemte iltkoncentration.

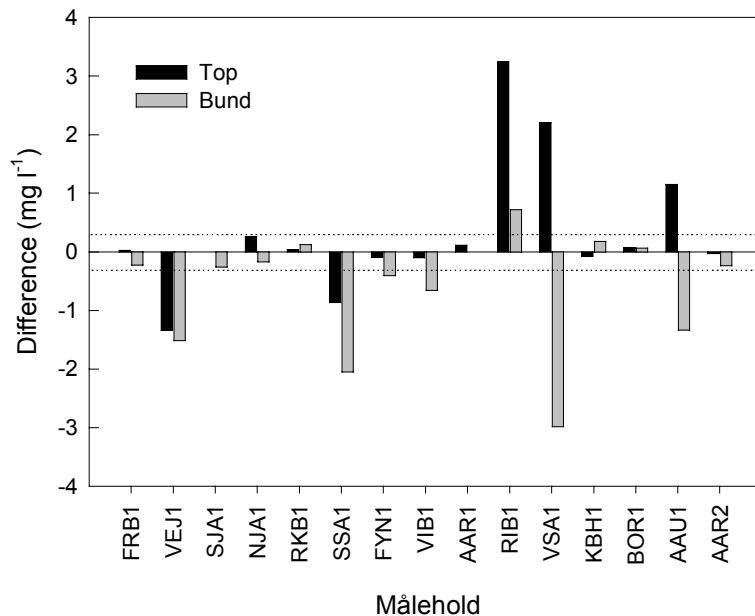
De absolutte standardafvigelser på måleholdenes (sonde) triple bestemmelser lå mellem 0 – 0,23 $\text{mg O}_2 \text{ l}^{-1}$ mens de relative standardafvigelser varierer fra 0 – 2,99 % (Tabel 5.5.2).

Tabel 5.5.2 Middelværdi og standardafvigelse af iltsondemålinger i karvand på kajen af Korsør havn.

Målehold	Middel (mg l ⁻¹)	Std (mg l ⁻¹)	Std %
BOR1	9.52	0.02	0.21
FRB1	8.00	0.00	0.00
FRB2	8.80	0.00	0.00
FYN1	7.45	0.07	0.95
KBH1	7.57	0.06	0.76
KbK1	7.40	0.00	0.00
NJA1	7.81	0.01	0.07
RKB1	6.81	0.01	0.08
SJA1	7.80	0.00	0.00
SJA2	7.67	0.06	0.75
SSA1	7.73	0.23	2.99
SSA2	7.73	0.06	0.75
VSA1	8.47	0.06	0.68
AAR1	7.40	0.00	0.00
AAR2	7.87	0.06	0.73
AAU1	8.13	0.15	1.88

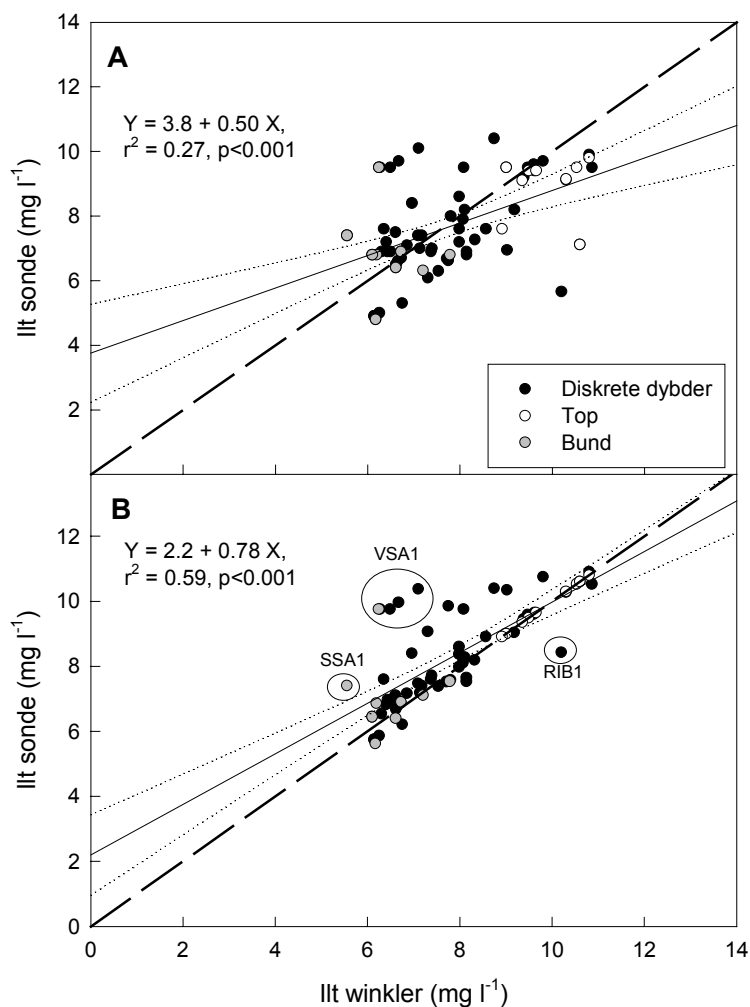
Feltundersøgelser

Sammenhørende målinger af iltkoncentrationen v.h.j.a. vinkler og sonde metoden viste markante forskelle for 5 ud af 15 målehold på 1m dybde (top) og 7 ud af 15 målehold på prøver nær bunden (Figur 5.5.4).



Figur 5.5.4 Differencen ml. Vinkler og sonde bestemte iltkoncentrationer for de enkelte målehold. Hvis differencen overskrider 0,3 mg O₂ l⁻¹ (stiplede linier) skal sensor estimeret i følge DMU's retningslinier, korrigeres med vinkler målingen på 1m dybde.

I følge de tekniske anvisninger (Kap. 4) skal sonde målingerne korrigeres med Winkler målingen på 1 m dybde, hvis afvigelsen mellem sonde- og Winkler-målingen i 1 m dybde er større end $0,3 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$. I Figur 5.5.5. ses effekten af en sådan korrektion. Korrektionen i Figur 5.5.5.B er foretaget ved at gange alle elektrodeværdier i profilet med forholdet mellem Winkler-måling og elektrodemåling i 1 m dybde. Korrektionen er kun udført for de målehold hvor differencen ml. Winkler og sonde målinger i 1m dybde var større end $0,3 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$.



Figur 5.5.5 Sammenligning af iltkoncentrationer bestemt vha. Winkler-titrering og iltsonder. A) uden korrektion, B) med korrektion. Den lange stiplede linie er identitetslinien, den solide er fundet ved lineær regression og den prikkede er 95% konfidensgrænsen af regressionslinien. Markant afvigende prøver er omringet af en cirkel.

Af Figur 5.5.5A fremgår det at der er en stor variation indenfor både de diskrete prøver (5, 10, 15, 20, 25 og 30m) samt top- og bundprøverne, samt at iltkoncentrationen som forventet var lavest i bundvandet og højest i topprøven. Ved at korrigerer iltsonde målingerne med Winkler-titreringen ved 1m opnås overordnet en bedre overensstemmelse ml. de to målemetoder, vurderet ud fra hældningen som bliver tættere på 1 samt determinations-koefficienten. Der er dog stadig en stor uforklaret variation i forholdet m. sonde og Winkler be-

stemmelserne. Enkelte prøver afveg stadig markant efter korrektionen. Ved sammenligning med figur 5.5.4 ses at dette svarer til 3 målehold som havde den afvigelse ml. Winkler- og sondemålingerne. Endelig er der på trods af korrektionen en tendens til at sondemålingerne overestimerer på de diskrete dybder.

Diskussion og konklusion

Winkler-titreringer udført på stabilt vand, påviste afvigelser på mellem 0,5 og 17% i fht. referencemålinger udført af DMU. Såfremt DMU's målinger er nøjagtige, er der altså en meget stor forskel på hvilke iltkoncentrationer som rapporteres af de forskellige analyselaboratorier. Hertil kommer at over halvdelen af måleholdene havde en præcision i deres tripel bestemmelser, som lå betydeligt over den rapporterede præcision (0,1-0,4%) fundet ved en WOCE-interkalibrering i 1993 (ICES 1997). Præcisionen var endvidere betydeligt dårligere end ved sidste interkalibreringsøvelse (Rasmussen et al. 1998) hvor præcisionen målt ved den relative standardafvigelse lå ml. 0,1-1,6% mod 0,1-3,7% ved denne øvelse. Ringe omrystning af prøven er ofte en væsentlig fejkilde ved winkler-titrering som vil påvirke målingens nøjagtighed og præcision. Hertil kommer forskelligheder i f. b. aftapning, opbevaring af prøver før titrering, utætte flasker og vurdering af omslagspunktet ved titreringen. Præcisionen på sondemålingerne, udført under kontrollerede forhold i et kar, var ligeledes dårlig idet halvdelen af måleholdene havde en relativ standardafvigelse på $> 0,5\%$ på tripel bestemmelserne. Kort måleperiode kan være en væsentlig fejkilde ved iltsondemålinger som er meget følsomme overfor diffusion af ilt over det grænselag der omgiver sensoren.

Sammenhørende iltmålinger på 1m dybde og nær bunden, viste store forskelle ml. Winkler- og sondemålingerne for en del af holdene. Korrektion af sondemålingerne medførte som forventet en væsentlig forbedring af overensstemmelsen ml. Winkler- og sondemålingerne. Der var dog stadig enkelte markant afvigende prøver som tilhørte målehold med generelt usikre sondemålinger. Korrektionen medførte at en del af sondemålingerne overestimerede iltkoncentrationen i de diskrete dybder. Dette indikerer at korrektionen ville blive optimeret ved f.eks. at udføre Winkler-titreringer på en eller flere dybder.

Sammenfattende betyder den generelt dårlige nøjagtighed og præcision på Winkler- og sondemålinger at der kan være betydelige usikkerheder forbundet med at sammenligne målinger af ilt indsamlet af forskellige målehold/miljøskibe. Usikkerheden på Winkler metoden kan afhjælpes ved at optimere proceduren for aftapning og opbevaring af prøverne samt sikre at analyseprocedurene i de enkelte laboratorier lever op til de tekniske anvisninger. Usikkerhederne ved sondemålingerne, var for nogle målehold så stor at det tyder på tekniske problemer med sonderne. Endelig er det vigtigt at følge retningslinjerne for korrektion af sondemålingerne, for at undgå misvisende målinger af iltkoncentration.



Miljøskibet Genetica II fra Århus Universitet

5.6 Lyssvækkelse

Peter Stæhr, Danmarks Miljøundersøgelser

Abstrakt

Styrker og svagheder ved estimering af lysets nedtrængning i vandsøjlen vurderes for sigtdybde- og lysprofilmålinger. Sammenligning af det beregnede lysniveauet (% af overfladeinstråling) viste store forskelle ved anvendelse af forskellige sigtdybdemetoder samt ved anvendelse af forskellige dybdeintervaller i beregningen af lyssvækkelseskoefficienten (K_d). For sigtdybdemålingerne gælder det for alle lysparametre at måling med vandkikkert giver de mest nøjagtige estimater. Begge typer af sigtdybdemåling har dog store problemer med at beregne lysniveauet i en given dybde. Måleholdenes egne beregninger af K_d var ikke signifikant forskellige fra en ensartet beregning på data fra dybdeintervallet 1-10 meter. Dette indikerer at måleholdene generelt anvender den samme udvælgelsesprocedure og kvalitetskontrol af deres lysprofiler. Der er dog en større variation i måleholdenes egne K_d estimater set i fht. de i rapporten beregnede værdier hvilket indikerer at det er muligt at optimere K_d estimaterne. Samlet set giver resultaterne dog et klart indtryk af at måleholdene udfører pålidelige og nøjagtige målinger af lyssvækkelseskoefficienten.

Introduktion

Lysetniveauet i vandsøjlen bestemmes af overfladeindstrålingen og lyssvækkelsen. Lyssvækkelsen reguleres af koncentrationen af opløst organisk kulstof i vandet og partikler, både fytoplankton og resuspenderet bundmateriale. Lyssvækkelsen giver herved et integreret mål for, hvor påvirket et område er af afstrømning fra land, ustabile sedimentforhold og fytoplankton opblomstringer. Lyssvækkelsen er derfor en vigtig overvågningsparameter som integrerer systemets respons på en række forhold. Måling af lysets nedtrængning i vandsøjlen udføres ved måling af lysmålinger i forskellige dybder og ved måling af Sigtdybden. Dette kapitel gennemgår styrker og svagheder ved de to metoder og sammenligner måleholdenes resultater.

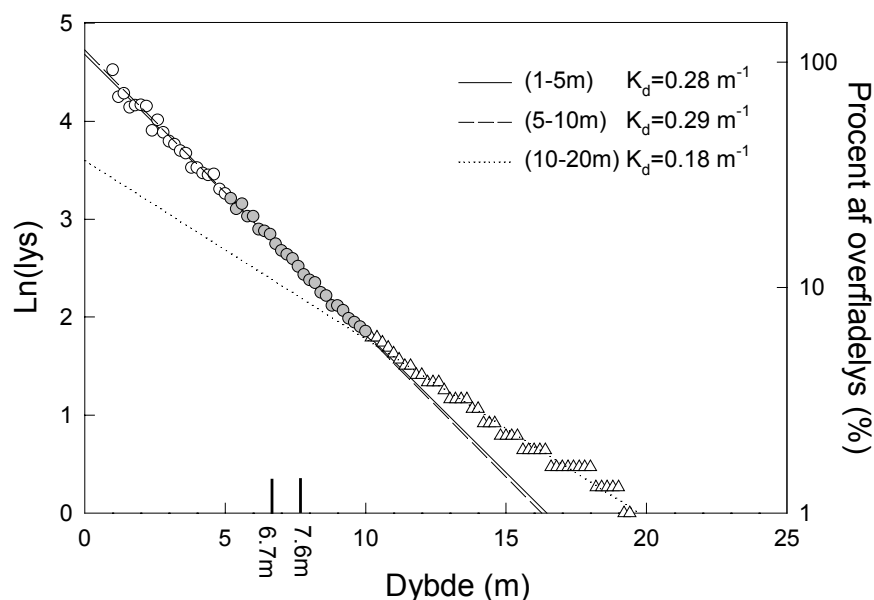
Metode

Lyssvækkelsen udtrykkes ved en koefficient (K_d) som kan bestemmes ved at måle lyset i flere dybder. Lyssvækkelseskoefficienten beregnes som hældningen på et plot med $\ln(\text{lys})$ mod dybden og har enheden m^{-1} (Figur 5.6.1). Som det ses af figuren, kan estimatet af svækkelseskoefficienten variere afhængigt af hvilket dybdeinterval som anvendes i beregningen.

En anden mulighed er at måle vandets gennemsigtighed ved hjælp af en Sigtdybden og angive transparensen som sigtdybden (m). Sigtdybden er den dybde, hvor Secchi-skiven netop er synlig og kan omsættes til K_d ved anvendelse af en empirisk konstant:

$$K_d (\text{m}^{-1}) = 2,3 / \text{Sigtdybde (m)} \quad (1)$$

Sigtdybden målt med og uden vandkikkert er angivet på Figur 5.6.1.



Figur 5.6.1 Eksempel på et lysprofil målt af FRB1. Log-transformerede lysværdier er afbildet mod dybden. Venstre akse viser $\ln(\% \text{lys})$ målt og højre akse viser lysmængden som procent af overfladelyset målt på skibet. Lyssvækkelseskoefficienten (K_d) er beregnet for tre dybdeintervaller. Dybderne for sigtdybden (middel af alle hold) er angivet på dybdeaksen med og uden vandkikkert.

Lysmålinger og sigtdybder blev målt af i alt 16 målehold i tidsrummet 9:20 til 9:40 på dybder mellem 7 til ca. 40m (Tabel 5.6.1). Lysmålingerne blev af alle hold udført som en CTD-profilmåling. Målinger fra 0-1m er ikke anvendt for at undgå påvirkning af bølgebevægelser og bølgerens fokusering af lyset i beregningerne af K_d .

Resultater

Sigtdybden målt med en vandkikkert var signifikant større ($p=0.04$, Mann-Whitney rank sum test) end målt uden vandkikkert (Tabel 5.6.1). Usikkerheden på sigtdybdemålingerne, vurderet ud fra den relative standardafvigelse, fremstår som størst for målinger udført med vandkikkert. Beregninger af lyssvækkelseskoefficienten blev alle udført på data over springlaget (ca. 10m) for at undgå effekten inhomogenitet i vandsøjlen. K_d værdierne beregnet for dybdeintervallet 1-5 m ($K_d=0,32 \pm 0,03$ middel \pm SD) var dog alligevel signifikant større ($p=0,01$ Mann-Whitney rank sum test) end K_d værdierne beregnet for dybdeintervallet 5-10 m ($K_d=0,28 \pm 0,04$). Til sammenligningen med måleholdenes beregnede K_d værdier, vises K_d beregnet for dybdeintervallet 1-10 m. Disse data blev valgt ud fra determinationskoefficient (R^2) for K_d regressionerne som var signifikant højest ($p=0,02$ Mann-Whitney ranksum test) for dybdeintervallet 1-10 m.

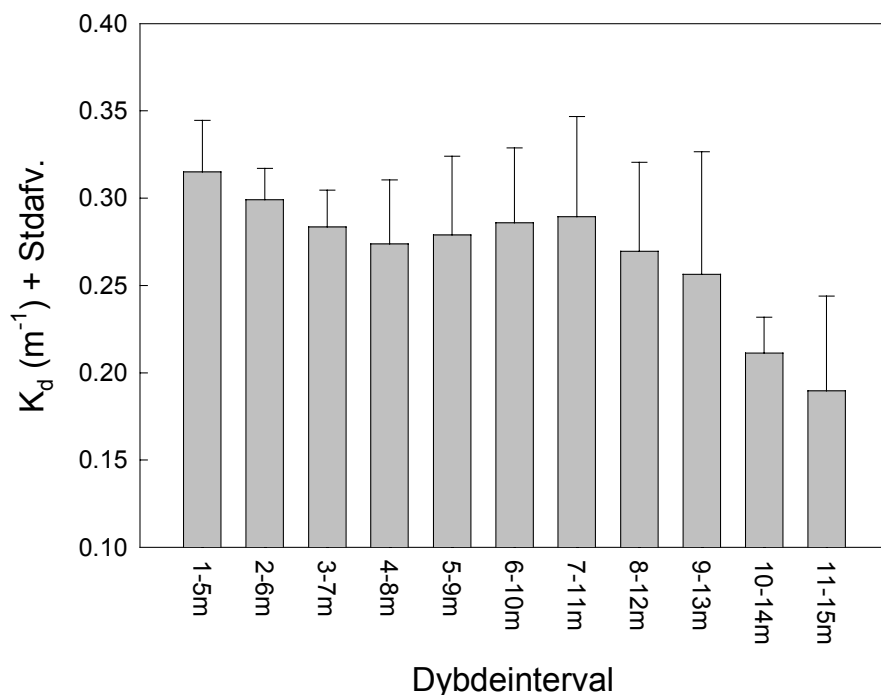
Trods den større variation i måleholdenes beregnede K_d værdier, vurderet ud fra den relative standardafvigelse, var værdierne ikke signifikant forskellige ($p=1,0$) fra beregningerne for dybdeintervallet 1-10 m.

Tabel 5.6.1 Maks dybde, sigtdybde og lyssvækkelseskoefficient (K_d) for de enkelte målehold. Der blev ikke målt replikater på nogen af parametrene. R^2 værdien er relateret til K_d beregnet for dybdeintervallet 1-10 m.

Målehold	Maks dybde	Sigtdybde (m) målt uden vand- kikkert	Sigtdybde (m) målt med vandkikkert	K_d (m^{-1}) bereg- net af måle- holdet	K_d (m^{-1}) 1-10 m	R^2
BOR1	33,4		7,9	0,20	0,23	0,948
DMU1	31,9	6,9		0,32	0,31	0,998
FRB1	38,2	7,1		0,27	0,29	0,996
FYN1	36,4	6,8		0,28	0,29	0,999
KBH1	7,0	6,8		0,32	0,32	0,981
NJA1	22,4	7,0		0,32		
RIB1	24,9	5,8				
RKB1	18,7	6,7				
SJA1	37,6	6,6		0,32	0,28	0,991
SSA1	34,6	6,1		0,27	0,30	0,983
VEJ1	35,5		6,9	0,29	0,28	0,998
VIB1	27,0	6,8		0,29	0,29	0,996
VSA1	36,2	6,5			0,30	0,999
AAR1	34,4		7,9	0,30	0,30	0,998
AAR2	20,0	6,9		0,28	0,28	0,995
AAU1	33,0	7,0		0,27	0,27	0,976
Middelværdi		6,7	7,6	0,29	0,29	0,989
Standardafvigelse		0,4	0,6	0,03	0,02	0,015
Rel, standardafvigelse (%)		5,7	7,6	11,50	7,66	1,468
Mindste værdi		5,8	6,9	0,20	0,23	0,948
Største værdi		7,1	7,9	0,32	0,32	0,999
Antal prøver ialt	16	13	3	13	13	13

Diskussion og konklusion

Estimering af lyssvækkelseskoefficienten ud fra lysprofilmålinger, varierer signifikant afhængigt af hvilket dybdeinterval som anvendes i beregningen (Figur 5.6.2). Over springlaget er vandsøjlen opblandet og de optiske egenskaber derfor mere homogene. Den største ændring sker derfor under springlaget, hvor K_d værdien falder markant. Det generelle fald i K_d med dybden, afspejler en systematisk ændring af lysets spektrale sammensætning med dybden, hvor det røde og blå lys absorberes af hhv. vand og opløste organiske stoffer. Omkring springlaget kan der ved ophobning af fytoplankton og andre partikler forekomme en stigning i K_d . Dette mønster i lyssvækkelsen har stor betydning for anvendeligheden af Sigtdybdemålinger, som kun måler transmissionen (nedtrængningen) af lys i den øverste del af vandsøjlen.



Figur 5.6.2 Beregning af lyssvækkelseskoeficienten (K_d) afhænger af det valgte dybdeinterval. Det overordnede fald i K_d med dybden skyldes systematiske ændringer i lysets spektrale sammensætning med dybden. Den svage stigning omkring ca. 10 m, skyldes ophobning af fytoplankton og partikler omkring springlaget. Data er baseret på lysprofiler indsamlet af 13 målehold. Usikkerheden, angivet ved standardafvigelsen er generelt størst omkring springlaget, hvor de optiske forhold i vandsøjlen er mest inhomogene.

Som det fremgår af figur 5.6.2. var lystransmissionen mindst i den øverste del, hvilket fører til en overestimering af lyssvækkelsen ved måling af sigtdybden. I Tabel 5.6.2 vurderes effekten af forskellige måle- og beregningsmetoder for estimeringen af lysets nedtrængning.

Tabel 5.6.2 Effekten af forskellige måle- og beregningsmetoder for forskellige estimater af lysets nedtrængning i vandsøjlen. Se tekst for beskrivelse af beregningsmetoderne.

	$K_d=0,32$ (1-5 m)	$K_d=0,29$ (1-10 m)	$K_d=0,24$ (1-20 m)	Sigtdybde u. vandkikkert	Sigtdybde m. vandkikkert	Målt lys
Dybde for 10% lys	7,2 m	7,9 m	9,6 m	6,6 m	7,4 m	8,0 m
Dybde for 1% lys	14,4 m	15,9 m	19,2 m	13,2 m	14,8 m	20,1 m
Beregnet K_d				0,35 m ⁻¹	0,31 m ⁻¹	
Procent lys i sigtdybden				15,2%	12,0%	
%lys i 10m ~springlaget	4,1%	5,5%	9,1%	3,0%	4,5%	5,9%

Beregning af dybden (z) for %lys ud fra K_d er baseret på ligning 2:

$$z = \frac{\ln\left(\frac{\%lys}{100}\right)}{-K_d} \quad (2)$$

I den tilsvarende beregning baseret på sigtdybden, erstattes udtrykket K_d med ligning 1. De målte dybder for hhv. 10 og 1% lys, samt %lys ved springlaget og sigtdybden, er baseret på måleholdenes CTD lysprofiler, hvor %lys beregnes som forholdet ml. lysindstrålingen på dybden / lysindstrålingen ved havets overflade – målt på skibet. Ligning 3 anvendtes til beregningerne af %lys ved springlaget:

$$\%lys = 100 \times e^{-zK_d} \quad (3)$$

Af Tabel 5.6.2 fremgår det at der er store forskelle i estimeringen af lysniveauet (% af overfladeinstråling) ved anvendelse af forskellige sigtdybdemetoder samt ved anvendelse af forskellige dybdeintervaller i beregningen af K_d . For sigtdybdemålingerne gælder det for alle lysparametre at måling med vandkikkert giver de mest nøjagtige estimater. Begge typer af sigtdybde-måling har dog store problemer med at estimere lysniveauet på dybder større end selve sigtdybden. Antagelsen om 10% lys i sigtdybden, vil for begge måletyper undereestimere det faktiske lysniveauet, idet der på sigtdybderne med og uden kikkert målt hhv. 12 og 15% lys. Beregningen af K_d ud fra lysmålinger i dybdeintervallet 1-10m, giver det mest nøjagtige estimat af dybden for 10% lys og %lys ved springlaget. De beregnede K_d værdier i dette dybdeinterval for de enkelte målehold er som beskrevet ikke forskellige fra de værdier måleholdene selv beregnede. Det tyder derfor på at måleholdene generelt anvender den samme udvælgelsesprocedure og kvalitetskontrol af deres lysprofiler. Er man interesseret i at estimere dybden for 1% lysniveauet er det dog nødvendigt at anvende et dybdeinterval som er repræsentativt for hele dybden. Man skal dog være opmærksom på at man herved vil overestimere dybden for 10% lysniveauet.

Sammenfattende viste interkalibreringsøvelsen at Sigtdybde-målingerne er forholdsvis præcise, men behæftet med store usikkerheder ved estimering af lysniveauet i vandsøjlen. Dette bekræfter således resultaterne af den forrige interkalibreringsøvelse, og giver et klart billede af at sigtdybde-målingerne ikke er velegnede til at beregne lysniveauet i en given dybde. Dette gælder især måling af sigtdybden uden vandkikkert. En del af variationen i mellem måleholdenes K_d estimater, skyldes givet vis geografiske variationer i de optiske forhold som karakteriserede den målte vandmasse. Udførelse af replikate målinger, ville have muliggjort en vurdering af dette usikkerhedselement og derved en mere præcis vurdering af de enkelte måleholds nøjagtighed og præcision. Den større variation i måleholdenes egne K_d estimater set i fht. de i rapporten beregnede værdier, indikerer at det er muligt at optimere K_d estimaterne ved at harmonisere tolkningen de indsamlede lysdata. På trods af dette, giver resultaterne et klart indtryk af at måleholdene udfører pålidelige og nøjagtige målinger af lyssvækkelseskoefficienten.



Miljøskibet Macoma fra Ribe Amt

5.7 Positionstest

Bent Boel, Århus Amt

Peter A. Stæhr, Danmarks Miljøundersøgelser

Abstrakt

En simpel positionstest påviste at skibene, som tog øvelsen seriøst, gennemsnitligt havde en afvigelse på mindre end 10 meter fra middelpositionen for alle fartøjerne. Der er således ingen tvivl om at alle skibene anvender det samme datum (positionssystem) og at de angivne positioner er troværdige.

Introduktion

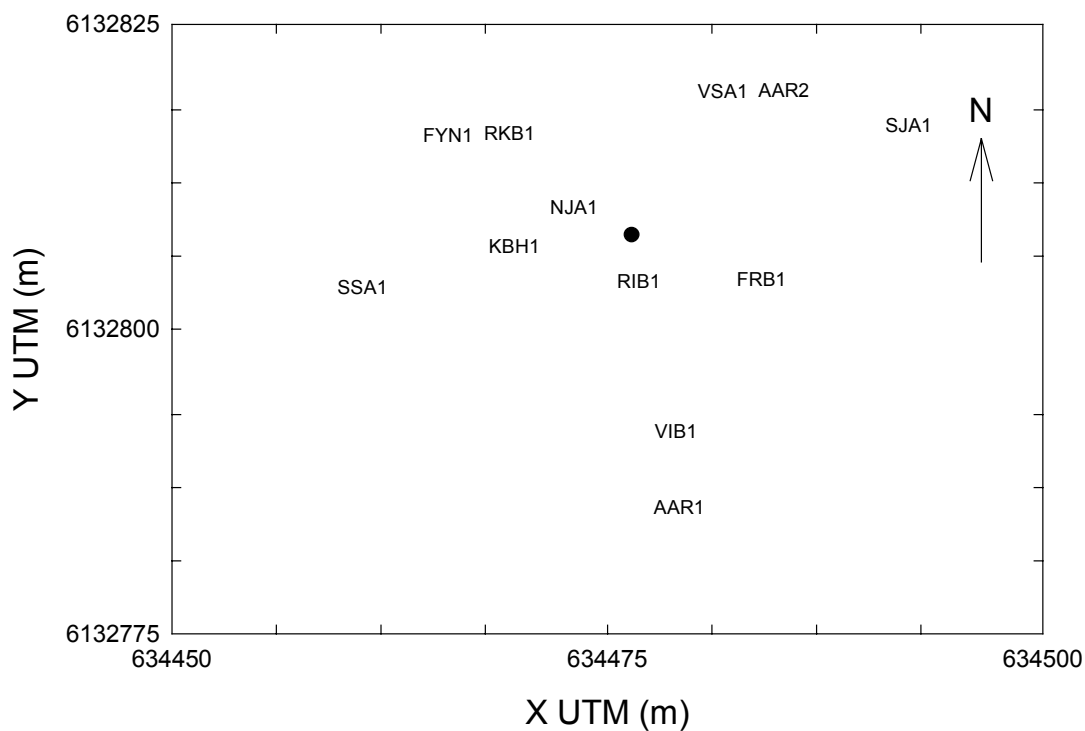
For ca. 3 år blev der for danske farvande etableret et datum skift fra European Datum 1950 (ED-50) til World Geodetic System 1989 (WGS-84) også kaldet EUREF-89. Ændringen i datum i danske farvande betyder i UTM enheder ca 64,8 m i N-S retning og ca. 80,5 m i Ø-V retning. Som konsekvens heraf vil et skib som stadig anvender datum ED-50 have en systematisk afvigelse på ca. 106 m i nordøstlig retning. For at sikre en ensartet positionsbestemmelse på miljøskibene, udførtes en simpel positionstest som en del af interkalibreringsøvelsen i Korsør.

Metode

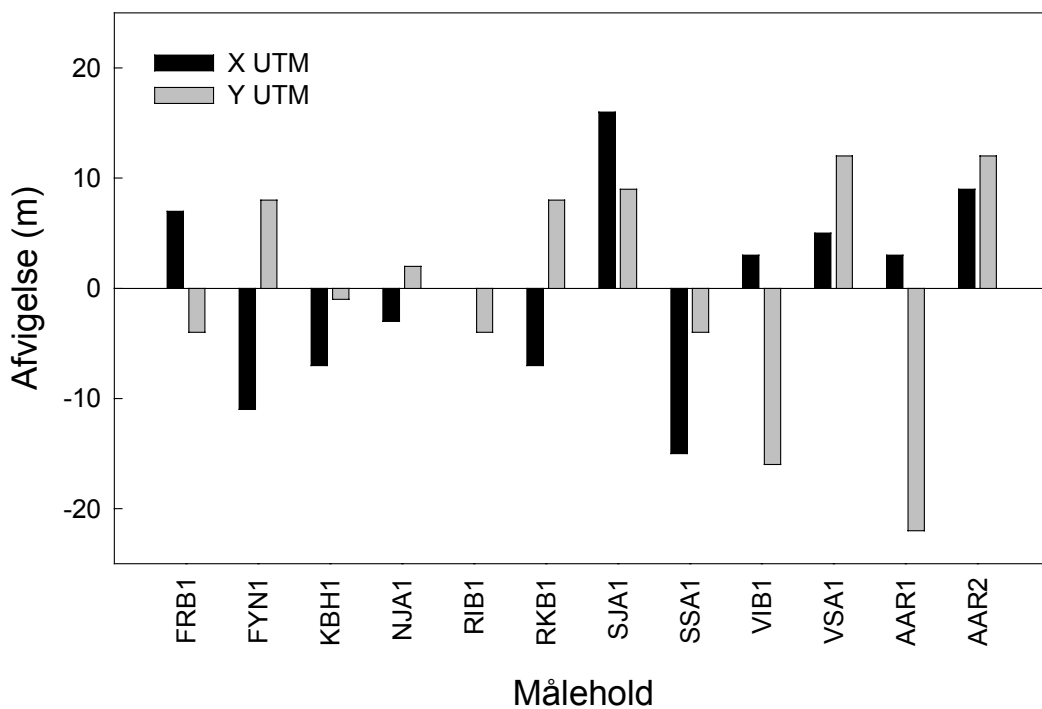
I forlængelse af *in situ* måleprogrammet foretog fartøjerne en positionstest på vej tilbage til Korsør havn. Testen gik i al sin enkelthed ud på at skibene skulle notere deres position ud for en nærmere angivet bøje. For at hindre fejl ved angivelsen, blev positionerne ikke meldt over radio men noteret i et skema.

Resultater

Positionen blev for alle skibe noteret mens skibene sejlede. 16 skibe deltog i øvelsen. To af skibene, Tyra fra Vejle og Gunnar Thorsson fra DMU, lå langt fra bøjen og angav derfor meget afvigende positioner. Positioner fra disse skibe er derfor ikke medtaget i resultatbehandlingen. Positioner, samt middelpositionen for de øvrige 14 skibe fremgår af Figur 5.7.1. Afvigelsen fra middelpositionen var i Ø -V retningen gennemsnitligt 7,2 m mod 8,6 m i N - S retningen. Afvigelsen i N - S retningen var dog ikke signifikant større end i Ø - V retningen ($p = 0,55$). De enkelte skibes afvigelse i fht. middelpositionen, fremgår af Figur 5.7.2.



Figur 5.7.1 Måleskibenes indbyrdes placering. Den sorte prik angiver middel placeringen beregnet ud fra positionen af alle skibe.



Figur 5.7.2 Afvigelsen i fht. middelværdien for alle måleskibene.

Diskussion og konklusion

Nøjagtigheden af et skibs positionsangivelse afhænger af følgende:

- Signalkvaliteten fra satellitter til GPS modtager
- Signalkvaliteten for langbølgeradiokæden til differentiell modtager for DGPS korrektion, her kan lokale vejrhold også spille ind
- Kvaliteten af fartøjets elektroniske modtageudstyr for satelliter og radiosignaler
- Optimal placering af antenner
- Manglende korrektion for antenne placering

Hertil kommer usikkerheder i f. m. notering af positionen. I denne øvelse, noterede flere af skibene deres position ved passage og under fart, hvilket må forventes at være mere usikkert end hvis skibene havde lagt stille klods op af bøjen. Disse usikkerheder taget i betragtning, dokumenterede øvelsen en meget høj overensstemmelse i skibenes position, med en usikkerhed på mindre end 10 m. Til sammenligning vil man med det anvendte positionsudstyr højst kunne forvente en præcision svarende til skibets størrelse eller ca. 5 meter. Der er således ingen tvivl om at alle skibene anvender det samme datum nemlig WGS 84 og at de angivne positioner er troværdige.



Nedsækning af CTD fra miljøskibet Daphne



Nedsækning af CTD fra miljøskibet Muslingen

6 Diskussion

*Peter A. Stæhr, Danmarks miljøundersøgelser
Torben Vang, Vejle Amt*

Dette kapitel sammenfatter og diskuterer de væsentligste resultater. Uddybende diskussioner fremstår i de enkelte resultat afsnit. Endelig evalueres selve interkalibreringen.

6.1 Måleteknik og –metoder

Generelt

Interkalibreringen 2002 omfattede mange parametre, hvoraf nogle både blev evalueret ud fra *in situ* målinger samt målinger foretaget under kontrollerede forhold i kar. Hertil kommer at en del parametre var genstand for sammenligning mellem DMU's analyser og måleholdenes analyselaboratorier. Det var således et meget ambitiøst program, hvilket afspejles af det omfattende datamateriale som er præsenteret i rapporten. Interkalibreringen viste generelt en forbedret nøjagtighed og præcision af CTD målingerne af temperatur og salinitet, prøvetagningsdybden og måling af næringssalte i fht. de tidligere interkalibreringer. Andre parametre, især måling af klorofyl *a* og ilt viste sig dog at være behæftet med store usikkerheder. For nogle parametre, især klorofyl *a*, lyssvækkelse, Winkler-titrering af ilt, var det ikke muligt at udføre en grundig statistisk analyse af de forskellige usikkerhedselementer pga. manglende replikater. Hertil kommer at det i det oprindelige program var intentionen at evaluere usikkerheder ved optælling af fytoplankton indsamlet med vandhenter eller slangesystemet. Denne analyse blev dog aflyst pga. et yderst spinkelt datamateriale.

Karkontrol

Kontrol af CTD-sondernes temperatur- og konduktivitetssensorer under kontrollerede forhold i kar, er uden tvivl en velegnet metode til, at undersøge sondernes præcision og nøjagtighed. Overordnet viste resultaterne at sensorerne er i stand til at levere data der lever op til kravværdierne. Sammenlignet med tidligere interkalibreringer er der er sket en fremgang, dog især tydeligt for temperatur sonderne idet 95% af sonderne overholdt kravet om mindre afvigelse end 0,1°C, i forhold til 89% af sonderne i 1998. Korrektheden af salinitetsmålingerne var også generelt god, men der var en tydelig forskel på kvaliteten af målingerne ved de to forskellige saliniteter. Ved 10 psu overholder 90% af målesonderne kravværdien, mens kun 65% af målesonderne overholder kravværdien ved 29 psu. Samlet ligger kvaliteten af salinitetsmålingerne derfor lidt dårligere end målingerne i 1998, hvor der kun blev udført karkontrol ved en lav salinitet.

Nøjagtighed af Prøvetagningsdybden

Samlet viste resultaterne en markant forbedring af prøvetagningsdybden i fht. interkalibreringen i 1998. Afvigelsen mellem den angivne og reelle prøvetagningsdybde er dog stadig for stor for skibe som anvender vandhenter, hvor afvigelsen gennemsnitligt er 1,0 meter mod kun 0,3 meter med pumpesystemer. Siden 1998 er flere amter

gået over til brugen af pumpe-systemer, hvilket er årsagen til den forbedrede nøjagtigheden af prøvetagningens dybden.

Klorofyl *a*

Der kan være betydelige usikkerheder forbundet med at sammenligne målinger af klorofyl *a* indsamlet af forskellige målehold/miljøskibe. Variation i Klorofyl *a* målingerne var således dobbelt så stor for måleholdenes værdier sammenlignet med DMU's analyser, foretaget på samme prøver. Klumpet fordeling af algerne i vandsøjlen kan give vis forklare en del af disse variationer. Hertil kommer usikkerheder i f. b. m. indsamlingsdybden af vandprøverne. Den større variation i måleholdenes værdier indikerer dog at der også kan være store usikkerheder forbundet med enten opbevaring eller analyse i laboratoriet. Dette understøttes af en direkte sammenligning af DMU's og måleholdenes værdier, som viste en lav overensstemmelse (42%). Usikkerheden viste sig overraskende at være mindre, når værdierne er baseret på *in situ* fluorescens målinger, som til sammenligning havde en usikkerhed på ca. 30%.

Næringssalte

Som forventet fandtes den største måleusikkerhed (både replikat og hold) for prøver indsamlet over springlaget med koncentrationer nær detektionsgrænserne. Især ammonium og i nogen grad fosfat prøverne vurderes at være påvirket af kontaminering. Samlet vurderes kontaminering dog til at have været en betydelig mindre fejlkilde i f. h. t. interkalibreringen i 1998. Variationen m. l. prøver indsamlet af forskellige målehold udgjorde en betydelig usikkerhed på middel estimeret i indsamlingsområdet. Denne variation kan enten skyldes at holdene ikke tog prøver fra den samme vandmasse eller, at der var store forskelle i måden hvorpå holdene indsamlede og håndterede vandprøverne inden de blev analyseret af DMU. Sammenligning af prøver analyseret af både DMU og af de enkelte måleholds viste en rimelig overensstemmelse. Der var dog nogle markant afvigende resultater som for de fleste tilfælde kunne tilskrives målinger udført af analyselaboratorierne.

Iltanalyser

Måling af iltkoncentrationen v. h. j. a. Winkler-titrering var behæftet med en større unøjagtighed og lavere præcision end dokumenteret ved interkalibreringen i 1998, samt en WOCE-interkalibrering i 1993. Iltsondernes præcision, undersøgt i kar på havnen, var ligeledes dårlig for over halvdelen af måleholdene. Sammenligning af Winkler-målinger med ikke kalibrerede sondemålinger viste en dårlig overensstemmelse, der som forventet, blev betydeligt bedre ved efter kalibrering af iltsondemålingerne med Winkler målinger på 1 meters dybde. Der var dog stadig en tendens til at sondemålingerne overestimerede iltkoncentrationen på intermediære dybder (5 - 25 m).

Lysvækkelse

Sammenligning af det beregnede lysniveauet (% af overfladeinstråling) viste store forskelle ved anvendelse af forskellige sigt dybdemetoder samt ved anvendelse af forskellige dybde-intervaller i beregningen af lysvækkelseskoefficienten (K_d). For sigt dybdemålingerne gælder det for alle lysparametre at måling med vandkikkert giver de mest nøjagtige estimater. Begge typer af sigt dybdemåling har dog store problemer med at beregne lysniveauet i en given dybde. Sammenligning af måleholdenes egne K_d estimater med estimater fundet i denne rapport viste en god overensstemmelse, hvilket indikerer at

beregningsprocedurer og dataudvælgelse er sammenlignelige. Der er dog en større variation i måleholdenes egne K_d estimater set i fht. de i rapporten beregnede værdier hvilket indikerer at det er muligt at optimere K_d estimaterne. En del af variationen i mellem måleholdenes K_d estimater, skyldes givet vis geografiske variationer i de optiske forhold som karakteriserede den målte vandmasse. Udførelse af replikate målinger, ville have muliggjort en vurdering af dette usikkerhedselement og derved en mere præcis vurdering af de enkelte måleholds nøjagtighed og præcision.

Positionstest

Positionstesten dokumenterede en meget høj overensstemmelse i skibenes position, med en usikkerhed på mindre end 10 m. Til sammenligning vil man med det anvendte positionsudstyr højst kunne forvente en præcision svarende til skibets størrelse eller ca. 5m. Hertil kommer en kombination af eksterne usikkerhedskilder som har bidraget til den samlede usikkerhed.

6.2 Interkalibreringer

Interkalibreringer generelt

Interkalibreringer er et væsentligt element i overvågnings-programmet. Her sikres det at målekvaliteten dokumenteres, og at måletekniske problemområder afdækkes i et fagligt kompetent forum. Dette forum udgør også en væsentlig del af den enkelte medarbejders faglige netværk mht. måleteknik. Interkalibreringerne sikrer at dette netværk bibeholdes og, at nye medarbejdere let kan blive en del af netværket og dermed få del i den videnedveksling netværket giver. I forhold til disse aspekter vurderes det her, at interkalibreringer fortsat skal afholdes minimum hvert fjerde år.

Interkalibreringen i 2002

Interkalibreringen i 2002 var en succes på grund af den positive stemning og det høje engagement fra deltageres side, samt fordi interkalibreringen var omhyggeligt planlagt, arbejdsintensivt og primært involverede elementer, der kunne evalueres med entydige succeskriterier.

Fremtidige interkalibreringer

Den nødvendige motivation til kommende interkalibreringer skal sikres ved, at de er ligeså relevante og grundigt planlagte. Interkalibreringernes hyppighed bør ikke formaliseres unødigt, men drives frem af interesse og nødvendighed, og bremses af mangel på aktualitet. Det sikres ved, at de tekniske anvisninger løbende diskuteres af prøvetagerne og det Marine Fagdatacenter samt, at planlægningen af interkalibreringerne sker som samarbejde mellem prøvetagerne og fagdatacentret.

Interkalibreringer fungerer også som et kursus

Samtidig fungerer interkalibreringen som et kursus i de gældende vejledninger, hvor der samtidig opsamles værdifulde erfaringer og diskussioner. De løbende justeringer af vejledningerne tager ofte udgangspunkt i erfaringer fra interkalibreringer.

Endeligt skal det nævnes, at det marine måleprogram har udviklet sig meget gennem de sidste 10-15 år. Målingerne og udstyret er blevet væsentligt mere avanceret, samtidig med at prøvetagningen og kvalitetssikring er blevet standardiseret. Det virker derfor naturligt at der

arbejdes frem mod, at de marine prøvetagere akkrediteres via kurser, interkalibreringer og procedurebeskrivelser.



Aftapning af vand fra rossetter på dækket af miljøskibet Daphne

7 Konklusioner og anbefalinger

*Peter A. Stæhr, Danmarks miljøundersøgelser
Torben Vang, Vejle Amt*

Dette kapitel sammenfatter de vigtigste konklusioner og giver anvisninger til forbedringer af de anvendte måle- og analyse-procedurer. Detaljerede konklusioner fremstår i de enkelte resultatafsnit.

Generelt

Interkalibreringen 2002 dokumenterede generelt en forbedret nøjagtighed af en lang række af de marine målemetoder som indgår i overvågningsprogrammet. For nogle parametre fandtes dog seriøse problemer. Det anbefales at man evaluerer disse ved næste interkalibrering, som optimalt bør fokusere på færre parametre, og være baseret på et måleprogram som i højere grad muliggør en grundig statistisk analyse af de forskellige usikkerhedselementer. Endelig anbefales det at der inden næste interkalibrering, gennemføres et mindre testprogram af effekten af pumpe/slangesystemet på optælling af fytoplankton samt måling af klorofyl *a*.

Karkontrol

Karkontrol af CTD-målinger af temperatur og salinitet dokumenterede et højt kvalitetsniveau. Ved dette års karmålinger er der sket yderligere fremgang i forhold til de tidligere interkalibreringer. Det skyldes uden tvivl den kvalitetsbevidsthed og rutine, der er blevet oparbejdet blandt prøvetagerne. Der er ingen tvivl om, at karmåling er en meget vigtig kontrol. Dels for at kunne isolere fejlkilder til forkerte målinger, dels for at kunne følge måleudstyrets tilstand og udvikling. Salinitetsmålingerne viste vigtigheden af at kalibrere temperatur og konduktivitetssonden hvis man måler over store gradienter. Det anbefales at man ved fremtidige interkalibreringer bør forsøge at få en større forskel på temperaturen i karrene end ved denne interkalibrering (13,5 og 17,5°C).

Prøvetagning

Store afvigelser på prøvetagningsdybden fandtes for skibe med rosette vandhenter, hvorimod skibe med pumpe/slange systemet generelt havde en høj nøjagtighed. Anbefalingen er derfor at en vis del af vandprøverne foruden næringssalte også analyseres for salinitet. Disse prøver skal tages og analyseres i områder/perioder med lagdeling, hvor der kan laves en kontrol af prøvetagningen efter principper beskrevet i afsnit 5.2. Samtidig bør der strammes op for procedurerne for vandprøver med vandhenter, så prøverne udtages mere nøjagtigt. Pumpe/slangesystemer bør anvendes til udtagning af vandprøver i så høj grad som muligt, da det sikrer en høj overensstemmelse mellem den angivne og den reelle prøvetagningsdybde.

*Klorofyl *a**

Målinger på samme vandprøve foretaget af DMU og de enkelte analyselaboratorier, fastslår at der kan være stor usikkerhed forbundet med sammenligning af Klorofyl *a* værdier, målt af forskellige analyselaboratorier. Usikkerheden kan enten relateres til forskellig opbevaringstid eller forskelle i f. b. filtrering og den spektrofotometriske måling. Disse konklusioner er på linie med konklusionerne fra en international workshop om Klorofyl *a* målinger (Pizzolla 2000). *In situ*

fluorescens estimater af Klorofyl *a* viste sig overraskende at være mindre usikre. En nærliggende konklusion er derfor at man i højere grad bør basere de landsdækkende målinger af Klorofyl *a* på *in situ* fluorescens målinger som udover at være mere nøjagtige, er hurtigere og billigere at indsamle. En konklusion af denne karakter forudsætter dog en mere omfattende interkalibreringsøvelse, hvor der måles replikater på alle parametre. Dette vil muliggøre en grundigere statistisk evaluering af usikkerhedselementerne end det har været muligt i denne rapport.

Næringssalte

Sammenfattende viste interkalibreringsøvelsen at der kan eksistere en betydelig variation ved måling af næringssalte i havvand, som man bør tage højde for ved indsamling af vandprøver. Dette gælder både variationer mellem pseudoreplikater og ægte replikater (målehold). I tilfælde med kraftig lagdeling vil måleusikkerheden generelt være størst på prøver med lave koncentrationer over springlaget. Under springlaget hvor næringssaltene forekommer i størst koncentration, kan variationen ml. forskellige målehold udgøre en væsentlig usikkerhed. Dette selvom skibene som i denne øvelse lå meget tæt på hinanden. Det anbefales derfor at man frem for at udføre pseudoreplikater på samme vandprøve, analyserer på ægte replikater indsamlet ved gentagen prøvetagning. Nogle af analyselaboratoriernes resultater var markant afvigende, hvilket må tilskrives en kombination af forskellig prøveopbevaring, kontaminering og usikkerheder ved fremstilling af standardkurver. Disse fejlkilder vil formodentlig kunne identificeres ved at måleholdene leverer oplysninger til kvalitets vurdering, omfattende resultater for blind og kontrolprøver samt information om opbevaringstid, temperatur og analysemetoder.

Iltanalyser

Sammenfattende betyder den generelt dårlige nøjagtighed og præcision på Winkler- og sondemålinger at der kan være betydelige usikkerheder forbundet med at sammenligne målinger af ilt indsamlet af forskellige målehold/miljøskibe. Usikkerheden på Winkler metoden kan afhjælpes ved at optimere proceduren for aftapning og opbevaring af prøverne samt sikre at analyseprocedurene i de enkelte laboratorier lever op til de tekniske anvisninger. Usikkerhederne ved sondemålingerne, var for nogle målehold så stor at det tyder på tekniske problemer med sonderne. Endelig er det vigtigt at følge retningslinierne for korrektion af sondemålingerne, for at undgå misvisende målinger af iltkoncentration.

Lyssvækkelse

Resultaterne dokumenterer at måleholdene udfører pålidelige og nøjagtige målinger af lyssvækkelseskoefficienten ud fra lysprofilmålinger. Den større variation i måleholdenes egne K_d estimater set i fht. de i rapporten beregnede værdier, indikerer dog at det er muligt at optimere K_d estimaterne ved at harmonisere tolkningen af de indsamlede lysdata. Det anbefales at man ved næste interkalibrering udfører replikate lysprofilmålinger, hvilket vil gøre det muligt at vurdere usikkerheden på den enkelte måling i fht. usikkerheden som er relateret til den geografiske variation i de optiske forhold. I overensstemmelse med interkalibreringen i 1998, fandt vi, at sigtddybdemålinger er uegnede til at estimere lysniveauet i vandsøjlen. Dette gælder især måling af sigtddybden uden vandkikkert.

Positionstest

Der er ingen tvivl om at alle skibene anvender det samme datum (positionssystem) og at de angivne positioner er troværdige.

8 Referencer

Helcom 1991: Third biological intercalibration workshop, 27-31 August 1990, Visby, Sweden.

ICES 1997: ACME report 1997.

Kaas, H. & Markager, S. S. 1998: Teknisk anvisninger for marin overvågning. Er tilgængelig på følgende internet adresse:
http://www.dmu.dk/1_Om_DMU/2_Tvaerfunktionsprogrammar/programgrundlag/tekanv/tekniskanv.asp

Rasmussen B., Ærtebjerg, G., Markager S., Nørrevang, J., Rasmussen, J.G., Vang, T. & Angantyr, L.A. 1998: Interkalibrering af marine målemetoder 1998. Vejle Amt, Teknik og Miljø.

Rasmussen, B. & Vang, T. 1998: CTD-målinger fra Danske Miljøske. I Kaas H. & Markager S. S. 1998.

Pedersen, B. & Frima-Larsen, H. 1996: Kvalitetskontrol af nærings-saltmålinger. Intern rapport DMU.

Pedersen B. & Frima-Larsen H. 1998: Kvalitetskontrol af klorofylmålinger. Intern rapport DMU.

Pizzolla, E. 2000: BEQUALM/QUASIMEME Workshop on the analysis of Chlorophyll-a in Seawater. 11-14 May 2000.

QUASIMEME 2000: QUASIMEME laboratory performance studies. Round 19. DE-6 exercise 427. Chlorophyll-a in Seawater. January to February 2000.

Storstrøms Amt 1997: Kontrolmåling 1997, Fuglsøcenteret.

Vang, T., Ærtebjerg, G., Damm, V. Rasmussen, J., Angantyr, L.A. & Bak, P. 1996: Miljøskebe og interkalibrering 1990 og 1994. Resultater og rekommandationer. Vejle Amt, Teknik og Miljø, Hav- og Kystafdelingen.

Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser - DMU - er en forskningsinstitution i Miljøministeriet. DMU's opgaver omfatter forskning, overvågning og faglig rådgivning inden for natur og miljø.

Henvendelser kan rettes til:

URL: <http://www.dmu.dk>

Danmarks Miljøundersøgelser
Frederiksborgvej 399
Postboks 358
4000 Roskilde
Tlf.: 46 30 12 00
Fax: 46 30 11 14

Direktion
Personale- og Økonomisekretariat
Forsknings- og Udviklingssektion
Afd. for Systemanalyse
Afd. for Atmosfærisk Miljø
Afd. for Marin Økologi
Afd. for Miljøkemi og Mikrobiologi
Afd. for Arktisk Miljø
Projektchef for kvalitets- og analyseområdet

Danmarks Miljøundersøgelser
Vejlsovej 25
Postboks 314
8600 Silkeborg
Tlf.: 89 20 14 00
Fax: 89 20 14 14

Overvågningssektionen
Afd. for Terrestrisk Økologi
Afd. for Ferskvandsøkologi
Afd. for Marin Økologi
Projektchef for det akvatiske område

Danmarks Miljøundersøgelser
Grenåvej 12-14, Kalø
8410 Rønde
Tlf.: 89 20 17 00
Fax: 89 20 15 15

Afd. for Landskabsøkologi
Afd. for Kystzoneøkologi

Publikationer:

DMU udgiver faglige rapporter, tekniske anvisninger, temarapporter, samt årsberetninger. Et katalog over DMU's aktuelle forsknings- og udviklingsprojekter er tilgængeligt via World Wide Web.

I årsberetningen findes en oversigt over det pågældende års publikationer.

Faglige rapporter fra DMU/NERI Technical Reports

2001

- Nr. 383: Pesticider 2 i overfladevand. Metodaoprøvning. Af Nyeland, B. & Kvamm, B. 45 s. + Annex 1, 75,00 kr.
- Nr. 384: Natural Resources in the Nanortalik Area. An Interview Study on Fishing, Hunting and Tourism in the Area around the Nalunaq Gold Project. By Glahder, C.M. 81 pp., 125,00 kr.
- Nr. 385: Natur og Miljø 2001. Påvirkninger og tilstand. Af Bach, H., Christensen, N. & Kristensen, P. 368 s., 200,00 kr.
- Nr. 386: Pesticider 3 i overfladevand. Metodeoprøvning. Af Nyeland, B. & Kvamm, B. 94 s., 75,00 kr.
- Nr. 387: Improving Fuel Statistics for Danish Aviation. By Winther, M. 56 pp., 75,00 DKK.

2002

- Nr. 388: Microorganisms as Indicators of Soil Health. By Nielsen, M.N. & Winding, A. 82 pp., 90,00 DKK.
- Nr. 389: Naturnær skovrejsning – et bæredygtigt alternativ? Af Aude, E. et al. 47 s. (elektronisk)
- Nr. 390: Metoder til at vurdere referencetilstanden i kystvande – eksempel fra Randers Fjord. Vandrammedirektiv-projekt. Fase II. Af Nielsen, K. et al. 43 s. (elektronisk)
- Nr. 391: Biologiske effekter af råstofindvinding på epifauna. Af Lisbjerg, D. et al. 54 s. (elektronisk)
- Nr. 392: Næringssaltbegrænsning af makroalger i danske kystområder. Et samarbejdsprojekt mellem Ringkøbing Amt, Nordjyllands Amt, Viborg Amt, Århus Amt, Ribe Amt, Sønderjyllands Amt, Fyns Amt, Roskilde Universitetscenter og Danmarks Miljøundersøgelser. Af Krause-Jensen, D. et al. 112 s. (elektronisk)
- Nr. 393: Vildtudbyttet i Danmark i jagtsæsonen 2000/2001. Af Asferg, T. 34 s., 40,00 kr.
- Nr. 394: Søerne i De Østlige Vejler. Af Jeppesen, E. et al. 90 s., 100,00 kr.
- Nr. 395: Menneskelig færdsels effekt på rastende vandfugle i saltvandssøen. Af Laursen, K. & Rasmussen, L.M. 36 s., 50,00 kr.
- Nr. 396: Miljøundersøgelser ved Maarmorilik 1999-2000. Af Møller, P. et al. 53 s. (elektronisk).
- Nr. 397: Effekt af lystfiskeri på overvintrende troldeænder i Store Kattinge Sø. Af Madsen, J. 23 s. (elektronisk)
- Nr. 398: Danske duehøges populationsøkologi og forvandling. Af Drachmann, J. & Nielsen, J.T. 51 s., 75,00 kr.
- Nr. 399: NEXT 1998-2003, Pesticider 1 i drikkevand. Samlet rapport over 3 præstationsprøvningsrunder. Af Nyeland, B. & Kvamm, B.L. 43 s. (elektronisk)
- Nr. 400: Population Structure of West Greenland Narwhals. A Multidisciplinary Approach. By Riget, F. et al. 53 pp. (electronic)
- Nr. 401: Dansk tilpasning til et ændret klima. Af Fenger, J. & Frich, P. 36 s. (elektronisk)
- Nr. 402: Persistent Organic Pollutants in Soil, Sludge and Sediment. A Multianalytical Field Study of Selected Organic Chlorinated and Brominated Compounds. By Vikelsøe et al. 96 pp. (electronic)
- Nr. 403: Vingeindsamling fra jagtsæsonen 2001/02 i Danmark. Wing Survey from the 2001/02 hunting season in Denmark. Af Clausager, I. 62 s., 50,00 kr.
- Nr. 404: Analytical Chemical Control of Phthalates in Toys. Analytical Chemical Control of Chemical Substances and Products. By Rastogi, S.C., Jensen, G.H. & Worsøe, I.M. 25 pp. (electronic)
- Nr. 405: Indikatorer for Bæredygtig Transport – oplæg til indhold og strategi. Af Gudmundsen, H. 112 s., 100,00 kr.
- Nr. 408: Blykontaminering af havfugle i Grønland fra jagt med blyhagl. Af Johansen, P., Asmund, G. & Riget, F. 31 s. (elektronisk)
- Nr. 409: The State of the Environment in Denmark 2001. Bach, H., Christensen, N. & Kristensen, P. (eds). 368 pp., 200,00 DKK.
- Nr. 411: Satellite Tracking of Humpback Whales in West Greenland. Dietz, R. et al. 38 pp. (electronic)
- Nr. 412: Control of Pesticides 2001. Chemical Substances and Chemical Preparations. By Krongaard, T. Petersen, K.K. & Christoffersen, C. 28 pp. (electronic)
- Nr. 413: Vegetation i farvandet omkring Fyn 2001. Af Rasmussen, M.B. 138 s. (elektronisk)
- Nr. 418: Atmosfærisk deposition 2001. NOVA 2003. Af Ellermann, T. (elektronisk)
- Nr. 419: Marine områder 2001 - Miljøtilstand og udvikling. NOVA 2003. Af Ærtebjerg, G. (red.) (elektronisk)
- Nr. 420: Landovervågningsoplande 2001. NOVA 2003. Af Grant, R. (elektronisk)
- Nr. 421: Søer 2001. NOVA 2003. Af Jensen, J.P. (elektronisk)
- Nr. 422: Vandløb 2001. NOVA 2003. Af Bøgestrand, J. (elektronisk)
- Nr. 423: Vandmiljø 2002. Tilstand og udvikling - faglig sammenfatning. Af Andersen, J.M. et al. 56 s., 100,00 kr.

(Blank side)

Denne rapport er baseret på en interkalibrering af pelagiske marine målemetoder som fandt sted i juni 2002 med deltagelse af 23 målehold fordelt på 17 miljøskibe. Resultater for CTD-målinger af temperatur og salinitet, udført under kontrollerede forhold i kar, var generelt gode og dokumenterede et højt kvalitetsniveau. Store afvigelser på prøvetagningsdybden fandtes for skibe med rosette vandhenter, hvorimod skibe med pumpe/slange systemet generelt havde en høj nøjagtighed. Vurdering af usikkerheder ved analyse af næringssalte viste små usikkerheder for fosfat og nitrit+nitrat mens ammonium som ventet var mere usikker. Analyserne indikerede endvidere problemer for nogle analyselaboratorier. Måling af klorofyl a og ilt viste sig generelt at være behæftet med store usikkerheder. Estimering af lyssvækkelses-koefficienten udfra lysprofiler viste en god overensstemmelse mellem måleholdene. Endelig viste en positionstest en høj nøjagtighed for alle skibe.