



INTERKALIBRERING AF MARINE MÅLEMETODER 2022

Teknisk rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 281

2023



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

INTERKALIBRERING AF MARINE MÅLEMETODER 2022

Teknisk rapport fra DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi

nr. 281

2023

Teis Boderskov
Jens Würgler Hansen

Aarhus Universitet, Institut for Ecoscience



AARHUS
UNIVERSITET

DCE – NATIONALT CENTER FOR MILJØ OG ENERGI

Datablad

Serietitel og nummer: Teknisk rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi nr. 281

Kategori: Rådgivningsrapporter

Titel: Interkalibrering af marine målemetoder 2022

Forfatter(e): Teis Boderskov og Jens Würgler Hansen
Institution(er): Aarhus Universitet, Institut for Ecoscience

Udgiver: Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi ©
URL: <http://dce.au.dk>

Udgivelsesår: Juni 2023
Redaktion afsluttet: Juni 2023

Faglig kommentering: Signe Høgslund
Kvalitetssikring, DCE: Anja Skjoldborg Hansen
Sproglig kvalitetssikring: Charlotte Hviid

Ekstern kommentering: Miljøstyrelsen. Kommentarerne findes her:
http://dce2.au.dk/pub/komm/TR281_komm.pdf

Finansiel støtte: Miljøministeriet

Bedes citeret: Boderskov, T. & Hansen, J. W. 2023. Interkalibrering af marine målemetoder 2022. Aarhus Universitet, DCE – Nationalt Center for Miljø og Energi, 30 s. - Teknisk rapport nr. 281

Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse

Emneord: Interkalibrering, temperatur, saltholdighed, CTD, lys, lyssvækkelse, fluorescens, ilt, næringssalte, ammoniak-ammonium (NH₄), nitrit-nitrat (NO₃), fosfat (PO₄), prøvehåndtering

Foto forside: Lasse Ørsted Jensen, MST

ISBN: 978-87-7156-793-9
ISSN (elektronisk): 2244-9991

Sideantal: 30

Indhold

Resume	5
1 Indledning	7
1.1 Baggrund og formål	7
1.2 Program	7
2 Karmålinger af temperatur og salinitet med CTD-sonder	8
2.1 Planlægning og målemetode	8
2.2 Resultater	9
3 Miljøskibsaktiviteter	13
3.1 Planlægning og målemetode	13
3.2 Resultater	14
4 Konklusion	29
5 Litteratur	30

Resume

For at kvalitetssikre Miljøstyrelsens pelagiske overvågningsprogram, blev der i september 2022 foretaget en interkalibreringsøvelse i Aarhus Havn/Bugt i et samarbejde mellem Aarhus Universitet og Miljøstyrelsen. Ved interkalibreringen deltog medarbejdere fra Miljøstyrelsen med skibe og udstyr, der til dagligt anvendes i det nationale marine overvågningsprogram. Deltagerne blev under øvelsen inddelt i hold, der bestod af de skibe og medarbejdere, der til dagligt arbejder med. Der deltog 9 hold til øvelsen, og alle Miljøstyrelsens målehold var repræsenteret.

På dag 1 blev karkontroller for CTD-målinger af temperatur og salinitet udført på dækket af Aarhus Universitets forskningsskib Aurora. Temperaturen blev bestemt med en præcision og korrekthed, der overholdt kravene for alle hold. Saliniteten blev også bestemt med stor præcision og korrekthed, der overholdt kravene for alle hold med en enkelt undtagelse, der skyldtes en knækket propel i sonden. Det må derfor konkluderes at Miljøstyrelsens CTD-sonder måler meget præcist, hvad angår temperatur og salinitet og generelt overholder de fastsatte målekrav.

For at sammenligne resultater fra måleaktiviteter foretaget under realistiske forhold blev der på andendagen gennemført et måleprogram for vandkemi og fysiske parametre i Aarhus Bugt, hvor alle skibe deltog. På dagen var vind- og bølgeforskel kraftigere, end hvad de små skibe normalt gennemfører målinger i, og derfor blev en rimelig beskyttet station valgt til aktiviteten, som også blev benyttet til interkalibrering i 2015.

Salt-, og temperaturprofiler foretaget med CTD-sonder viste ens forløb for alle hold og indikerede, at vandsøjlen var opdelt i tre lag på dagen for måleaktiviteten. Iltprofilen blev bestemt relativt ens holdene imellem, hvor en enkelt sonde dog viste for høje værdier i toppen af vandsøjlen ved høje iltkoncentrationer. Iltprofilen viste en tydelig zonerings af vandsøjlen, hvor det nederste bundlag havde kraftigt iltvind ($< 2 \text{ mg O}_2/\text{l}$). Lyssvækkelsen i vandsøjlen viste også ens forløb for de anvendte sonder, dog var variationen kraftig i det øverste vandlag ($< 5 \text{ m}$ dybde). Lyssvækkelseskvotienten var i gennemsnit $0,35 \pm 0,02 \text{ m}^{-1}$. Fluorescensprofilen havde også et relativt ens forløb sonderne imellem, hvor én sonde dog konsekvent gav et højere signal end de andre. Fluorescensen var maksimal omkring 5 meters dybde og omkring springlaget i 17-19 meters dybde. Så samlet set gav CTD-profilerne, med enkelte undtagelser, et ensartet billede af vandsøjlets temperatur, salinitet, iltindhold, lyssvækkelse og fluorescens.

Som led i måleaktiviteterne blev der også hjemtaget vandprøver i 1 og 19 meters dybde (henholdsvis overflade og under springlaget) til bestemmelse af salinitet, næringssalte, ilt- og klorofylindhold i vandsøjlen. Saliniteten blev bestemt ens i 1 m, men for nogle hold afvigende i 19 m. Ved sammenligning med signalet fra CTD-sonderne indikeredes det, at enkelte hold havde taget den nederste vandprøve i en for lav dybde, hvilket givetvis skyldtes den relativ store strøm/bølge eksponering grundet megen vind. Indhold af nitrat-nitrit og ammonium, samt orthofosfat blev bestemt i vandprøverne, og i toppen af vandsøjlen (1 m), hvor alle målinger var under eller omkring detektionsgrænsen. I 19 m var koncentrationen af nitrat-nitrit/ammonium også under

detektionsniveauet, hvorimod koncentrationen af orthofosfat målt i niveauet 10 - 50 µg/l. Variationen i målingerne af orthofosfat skyldtes højst sandsynligt, at enkelte af vandprøverne var udtaget i for lav dybde. For både nitrat og ammonium var der enkelte målinger, der var markant højere end detektionsgrænsen, hvilket indikerer, at prøven var blevet forurenset. Generelt var der således god overensstemmelse i bestemmelse af vandkemi fra det øverste vandlag, mens der ved bunden var enkelte afvigelser, der givetvis skyldes en for lav prøveudtagningsdybde.

Iltindholdet i vandsøjlen blev bestemt ved Winkler-titrering, hvor alle hold målte ens i 1 meters dybde ($9,04 \pm 0,08$ mg O₂/l), og med enkelte afvigelser iltvind (< 2 mg O₂/l) i 19 meters dybde. Med undtagelse af to prøver var kravet til forskel mellem prøver for dobbelt Winkler-bestemmelse overholdt. En sammenligning af iltindholdet bestemt ved henholdsvis Winkler-titrering og CTD-sonder i 1 og 19 meters dybde viste, at flere CTD-sonder ikke overholdt kravet for korrekthed, og generelt gav lavere iltkoncentrationer end ved Winkler-titreringen. Dette indikerer, at der kan være behov for en generel kalibrering af iltensorerne.

Som led i interkalibreringen blev også håndtering af vandprøver ombord på miljøskibene evalueret ved en fælles filtreringsøvelse fra samme vandprøve. Et lavt næringsniveau og en relativ stor variation i den målte koncentration af nitrat-nitrit i prøverne gjorde det dog ikke muligt at konkludere noget ud fra denne øvelse. På andendagen blev der af alle hold taget yderligere to vandprøver til måling af orthofosfat. Den ene prøve blev frosset med det samme, mens den anden prøve blev opbevaret på køl indtil analyse den efterfølgende dag. Denne øvelse blev lavet med henblik på at se effekten af indfrysning på målinger af koncentrationen af orthofosfat. Forsøget viste ikke nogen forskel i koncentrationen af orthofosfat imellem prøven, der blev indfrosset med det samme, og prøven der blev holdt på køl indtil analyse.

Overordnet viste interkalibreringsøvelsen god overensstemmelse mellem målinger foretaget med CTD-sonder fra de forskellige målehold. Dog var der generelt en afvigelse i iltkoncentrationen bestemt med CTD-sonderne og ved Winkler-titrering, som indikerede, at iltensorerne bør kalibreres. Vandprøver foretaget i felten af de forskellige målehold var generelt ens. Men øvelsen viste, at det i nogle tilfælde voldte problemer at indsamle vandprøver fra den rigtige dybde. Derfor bør det overvejes, om praksis skal ændres for at sikre, at den ønskede prøveudtagningsdybde bliver opnået, også under vanskelige prøveforhold, som under interkalibreringen.

1 Indledning

1.1 Baggrund og formål

Interkalibrering er et vigtigt element i kvalitetssikringen af den nationale overvågning af havmiljøet. Formålet er at sammenligne og ensrette metoder og beskrivelser samt teste det udstyr, som anvendes ved prøvetagninger og målinger. Interkalibreringen skal dermed bidrage til at sikre, at den nationale overvågning foregår i overensstemmelse med de tekniske anvisninger og i øvrigt på en måde, så kvaliteten af data er høj og sammenlignelig på tværs af landet.

Interkalibreringen afholdes med jævne mellemrum for at opretholde kvaliteten af overvågningen af det danske havmiljø. Der har således været afholdt interkalibreringer med miljøskibene i 1990, 1994, 1998, 2002, 2006 og 2015. Disse tidligere interkalibreringer blev i efteråret 2022 fulgt op af interkalibreringen beskrevet i denne rapport.

1.2 Program

Interkalibreringen foregik ombord på Aarhus Universitets forskningsskib Aurora i Aarhus havn (dag 1) og i Aarhus bugt (dag 2). Programmet var:

5. september 2022:

Karkontroller og filtrering af vandprøver

- Karmålinger af temperatur og salinitet med CTD-sonder og sideløbende test af trykmåling, dvs. CTD-sondernes dybdemåling
- Test af håndtering af vandprøver (prøvetagning og filtrering til analyse for næringssalte fra samme vandprøve)
- Test af effekt af opbevaring på frost eller opbevaring på køl i 5 timer indtil analyse

6. september 2022:

Målinger og prøvetagning i felten

- Positionsbestemmelse
- CTD-profiler
- Prøvetagning ved overflade og bund med vandhenter
- Sigtdybde (Secchi-dybde)
- Test af effekt af indfrysning på indhold af orthofosfat

2 Karmålinger af temperatur og salinitet med CTD-sonder

2.1 Planlægning og målemetode

Som beskrevet i den tekniske anvisning (TA) "M03" (Vang, 2013), skal Miljøstyrelsens CTD-sonder leve op til specifikke krav for korrekthed og præcision for målinger af salinitet og temperatur. For at teste om CTD-sonderne lever op til disse krav, blev der udført kontroller i kar med opblandet vandsøjle.

På dækket af Aurora blev der torsdag d. 1/9 opstillet to palletanke med hver 550 L ferskvand. Kar 1 blev tilført 9,35 kg salt for at opnå en salinitet på ca. 17 PSU, og kar 2 blev tilført 19,25 kg salt for at opnå en salinitet på ca. 35 PSU. Herefter blev der i hvert kar nedsænket en pumpe, og vandet blev derefter blandet i ca. 10 timer, hvorefter pumperne blev slukket. På dagen for målingerne, d. 5/9, blev pumperne tændt igen, og saliniteten vurderet lidt for høj, så der blev yderligere tilføjet 15 L vand til kar 1 og 55 L vand til kar 2.

Figur 2.1. Måling af salt og temperatur med CTD-sonder på dækket af Aurora d. 5/9-2022. Foto: Teis Boderskov, AU



Miljøstyrelsens målehold skiftedes til at nedsænke deres CTD-sonder i de to kar (Figur 2.1). Under målingerne var pumperne slukket for at undgå elektriske forstyrrelser af sonderne, og omrøring blev foretaget med et 110 mm PVC-rør. Ved hver måling blev der for hvert hold udtaget en prøve til saltbestemmelse i laboratorie, samt en kontrolmåling for temperatur, udført med Miljøstyrelsens egne SiS termometre. Hvert hold lavede tre gentagne målinger i hvert kar for både salinitet og temperatur. Hvert hold havde derfor 3 målinger med kontroller for salt og temperatur pr. kar.

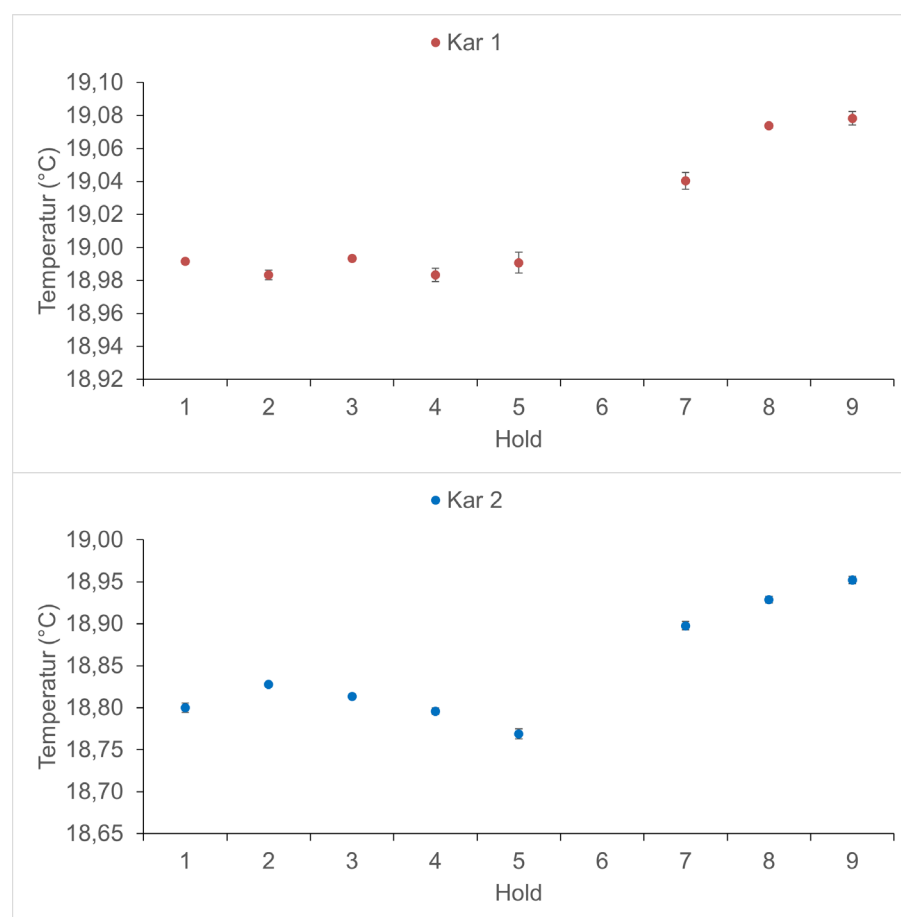
Målingerne blev foretaget mellem kl. 12 og 14.25 d. 5/9-2022.

2.2 Resultater

2.2.1 Temperatur

Temperaturen blev målt til at være 18.983 - 19.078 °C i kar 1 og 18.796 - 18.952 i kar 2, stigende i løbet af måleperioden i samme mønster i begge kar (Figur 2.2). Bemærk at data er udeladt for hold 6 grundet fejl i noter fra indberetningsskema.

Figur 2.2. Temperatur (°C) målt af målehold i kar 1 og 2 under kar-kontroller. Tallene er angivet som gennemsnit \pm standardafvigelse (n=3).



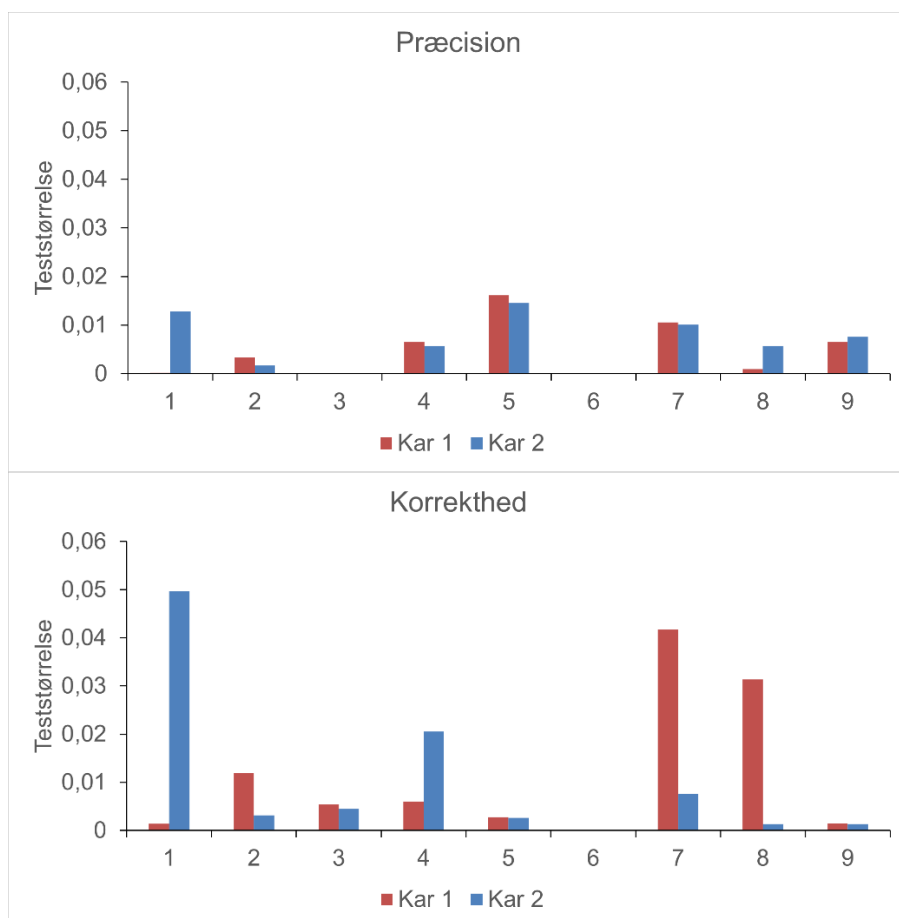
Ved at udregne spredningen af temperaturmålingerne jf. bilag 6 i TA M03 blev præcision og korrekthed for målingerne bestemt.

Præcisionen indikerer, hvor præcist CTD-sonden bestemmer den samme værdi ved tre gentagne målinger, og korrektheden sammenholder CTD-sondens værdi med den 'sande' værdi, som i dette tilfælde er SiS-termometerets værdi. Som mål for præcision og korrekthed angives "teststørrelsen" (bilag 6 i TA M03). Teststørrelsen skal for både præcision og korrekthed være $< 2,996$

ved tre gentagne målinger, hvis CTD-sonden skal opfylde kravet til præcision og korrekthed.

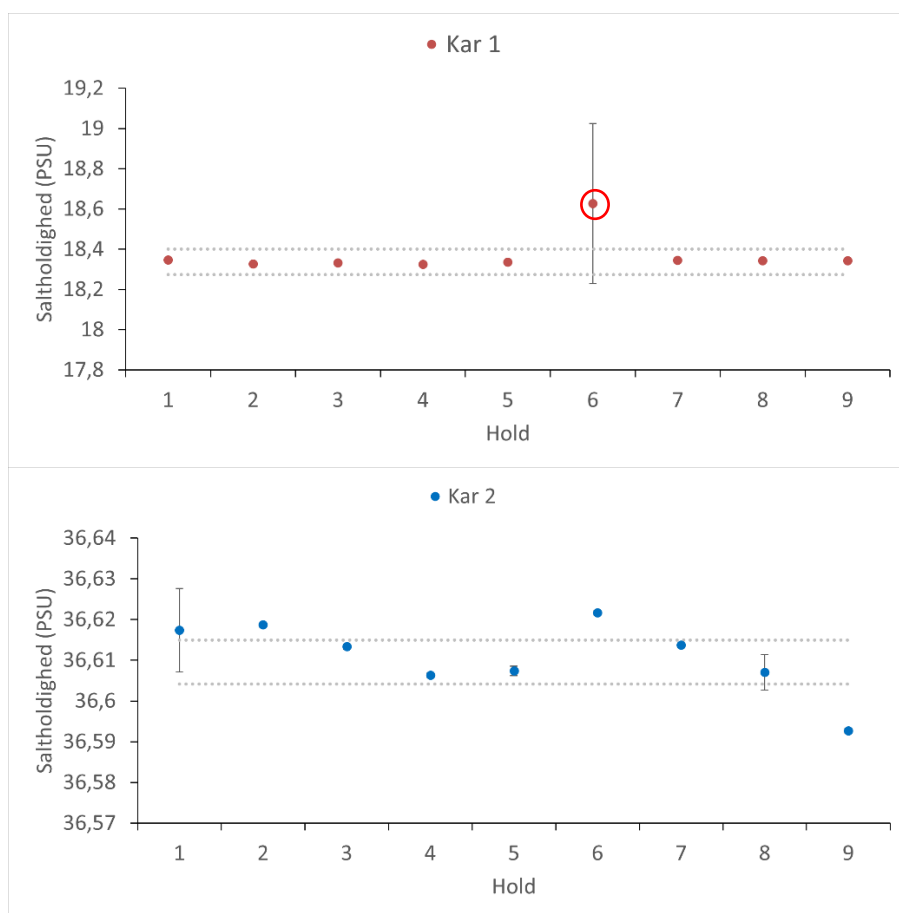
Som det fremgår af figur 2.3 er både præcision og korrekthed for alle sonder tilfredsstillende med en teststørrelse langt under 2,996.

Figur 2.3. Præcision og korrekthed for temperaturbestemmelse med CTD-sonde angivet som teststørrelsen udregnet som foreskrevet i TA M03 (Vang, 2013). Teststørrelsen skal være $< 2,996$ for at opfylde kravet til sonden.



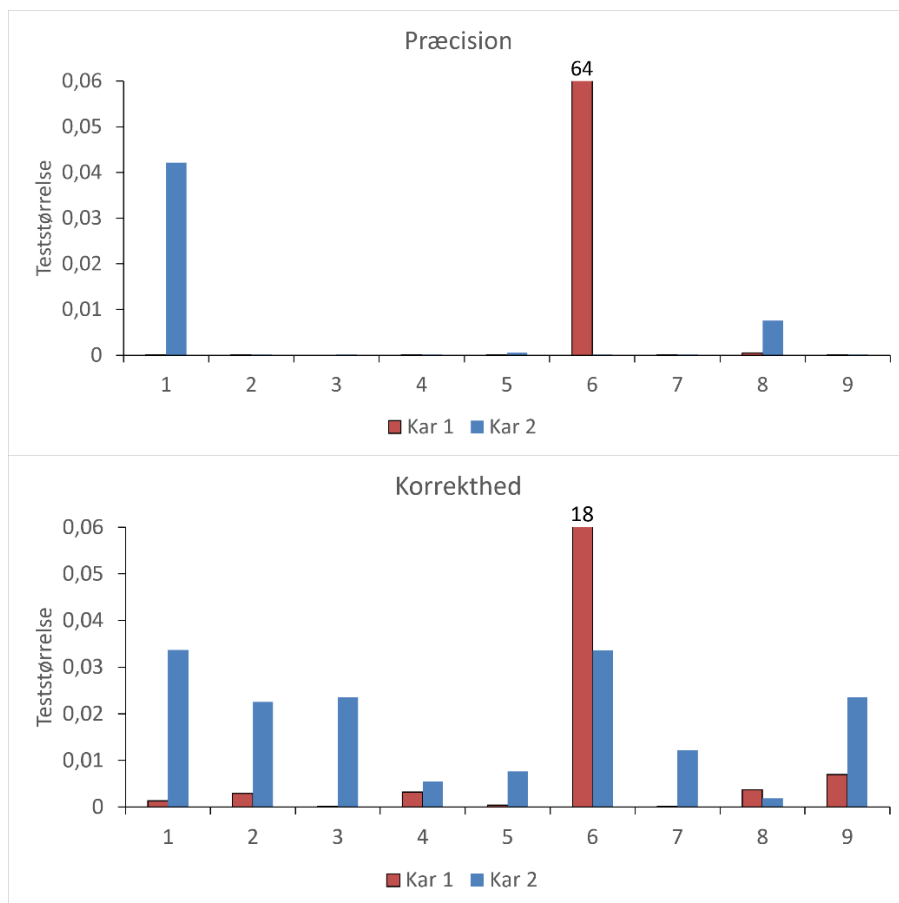
Saltholdigheden blev bestemt til $18.337 \pm 0,097$ PSU i kar 1 og til $36,609 \pm 0,0083$ PSU i kar 2 (Figur 2.4). CTD-sonderne målte relativt ens, undtagen CTD-sonden fra hold 6 i kar 1, hvor saliniteten blev målt til at være noget højere end for de andre sonder.

Figur 2.4. Saltholdighed (PSU) målt af målehold i kar 1 under kar-kontroller. Tallene er angivet som gennemsnit \pm standardafvigelsen ($n=3$). De stiplede linjer angiver øvre og nedre grænse for 95 % konfidensintervallet for målingerne. Den røde ring angiver målingen for hold 6, der ikke overholder kravet for præcision og korrekthed.



Alle CTD-sonder, på nær CTD-sonden fra hold 6, havde en teststørrelse $< 2,996$ for præcision og korrekthed af saltmålinger i kar 1 og 2 (Figur 2.5). CTD-sonden fra hold 6 havde en utilfredsstillende præcision og korrekthed i kar 1, men en godkendt præcision og korrekthed i kar 2. Det viste sig efterfølgende, at CTD-sonden fra hold 6 havde en knækket propel. Det forklarer den langsomme tilpasning til forholdene i kar 1, mens sonden har været tilstrækkelig længe i kar 2 til at tilpasse sig forholdene trods den knækkede propel.

Figur 2.5. Præcision og korrekthed for saltbestemmelse med CTD-sonde, angivet som teststørrelsen, udregnet som foreskrevet i TA M03 (Vang, 2013). Teststørrelsen skal være < 2,996 for at opfylde kravet til sonden. Tallet over søjlen for hold 6 i kar 1 angiver den eksakte værdi for denne måling, som går udenfor skalaen.



Overordnet kan vi ud fra data for karkontroller konstatere, at de ikke defekte CTD-sonder overholdt krav til både præcision og korrekthed for bestemmelse af temperatur og salinitet.

3 Miljøskibsaktiviteter

3.1 Planlægning og målemetode

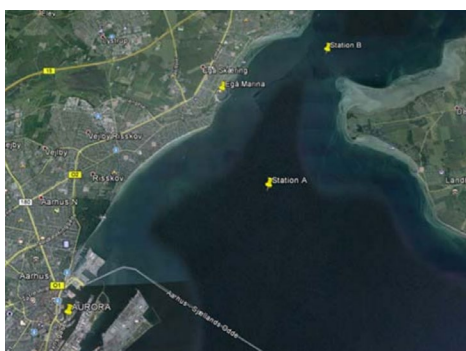
Interkalibreringsøvelsen går ud på at sammenligne miljøskibenes målinger under realistiske rammer. Derfor blev der på andendagen, d. 6-9-2022, lavet en måleaktivitet, der svarer til den miljøskibene laver til daglig i forbindelse med overvågningen.

Figur 3.1. Overbliksbillede over placering af skibe under måleaktiviteterne d. 6-9-2022. Foto: Lasse Ørsted Jensen, MST



Det var som udgangspunkt planlagt, at alle miljøskibe skulle sejle til station A i Aarhus Bugt. Men grundet dårligt vejr (kraftig blæst fra øst) blev prøvetagningen flyttet til station B, der ligger i munden af Kalø Vig, beskyttet af Skødshoved (Figur 3.2). Til trods for at den mere beskyttede station B blev tilvalgt, var der stadig bølger og relativt kraftig strøm i området under måleaktiviteten, hvilket vanskeliggjorde målingerne.

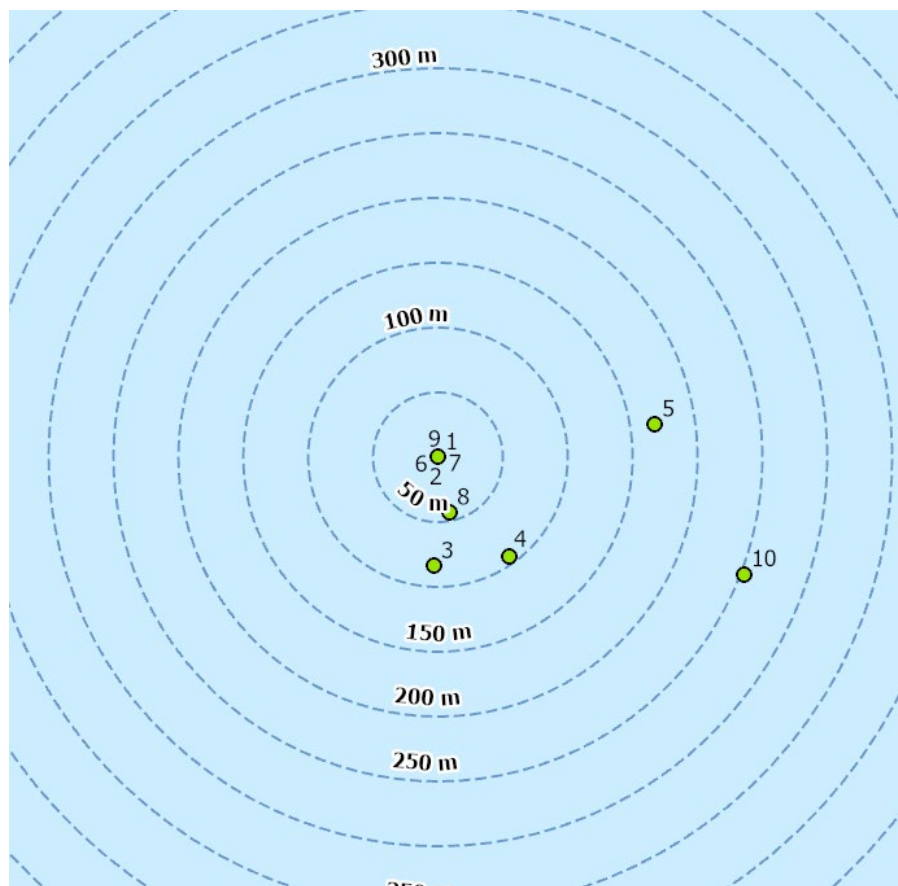
Figur 3.2. Kort over placering af Station A og B, hvor Station B blev anvendt til miljøskibsaktiviteten på andendagen d. 6-9-2022. Figur fra (Fossing et al., 2017).



På vejen ud til station B blev der udført en positionsbestemmelse ved en bøjefmærkning. Derefter sejlede alle bådene ud og lagde for anker i nærheden af station B. På figur 3.3 er angivet skibenes placering ved forankringen under måling af CTD-profiler og vandprøvetagning. Hold 1, 2, 3, 4, 6, 7 og 9 lå indenfor 100 m af stationen, hvorimod hold 5 lå 50-100 meter længere væk. Hold 10 på kortet er Aurora, der lå ca. 250 m øst for stationen. Årsagen til holdenes

spredning var, at alle hold forsøgte at finde en vanddybde > 19 meter, da en indledende CTD-profil udført fra Aurora viste en springlag omkring 17 meters dybde.

Figur 3.3. Placering af miljøskibene under miljømålingerne foretaget d. 6-9-2022. Tallene angiver holdnavn, hvor hold 10 er Aurora.



Alle hold målte CTD-profilerne samtidig med start kl. 10:35, og udtog kort derefter vandprøver i 1 og 19 meters dybde. Under CTD-profileringen lå skibene på 19-22 m dybde (Tabel 3.1).

Tabel 3.1. Hold nummer og bunddybde for hvert hold under CTD-profilering og vandprøvetagning

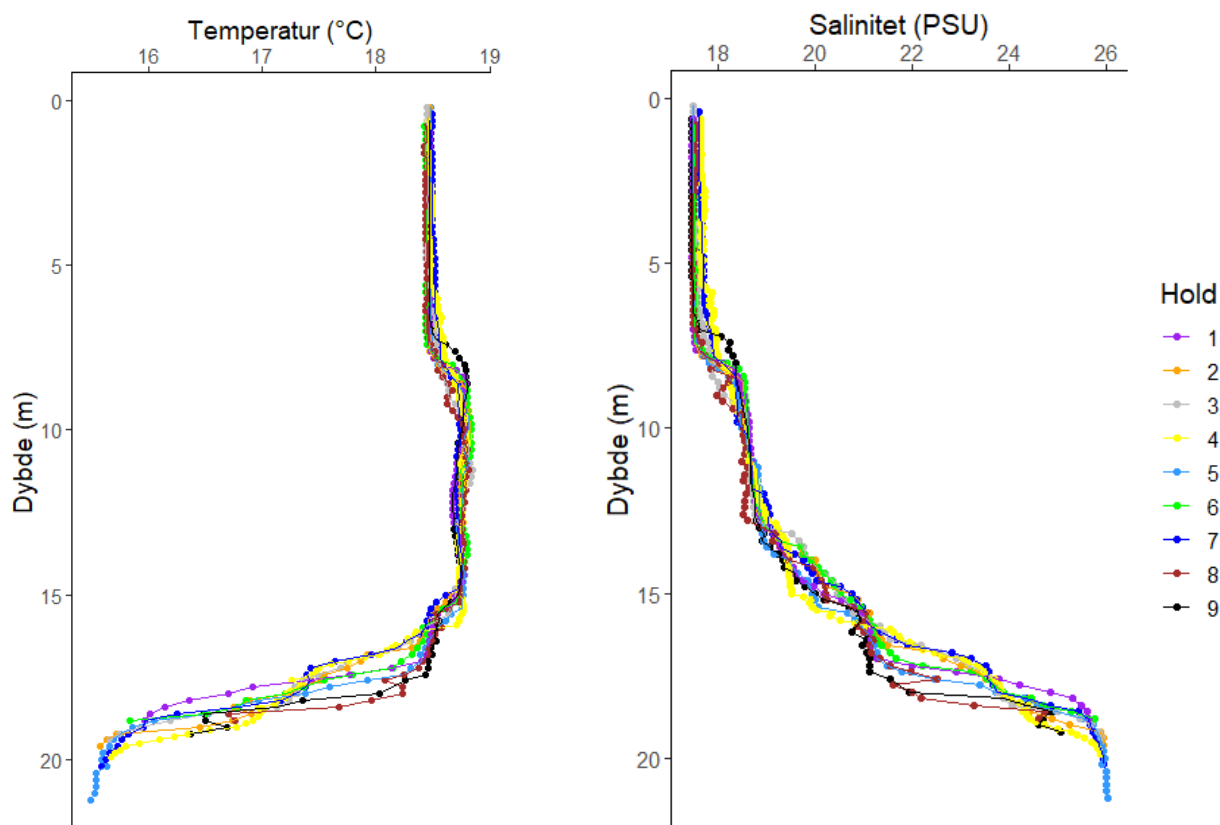
Hold	Bunddybde (m)
1	20
2	22
3	19,6
4	20
5	21,3
6	19,2
7	21
8	19,1
9	19,5

3.2 Resultater

3.2.1 CTD-målinger

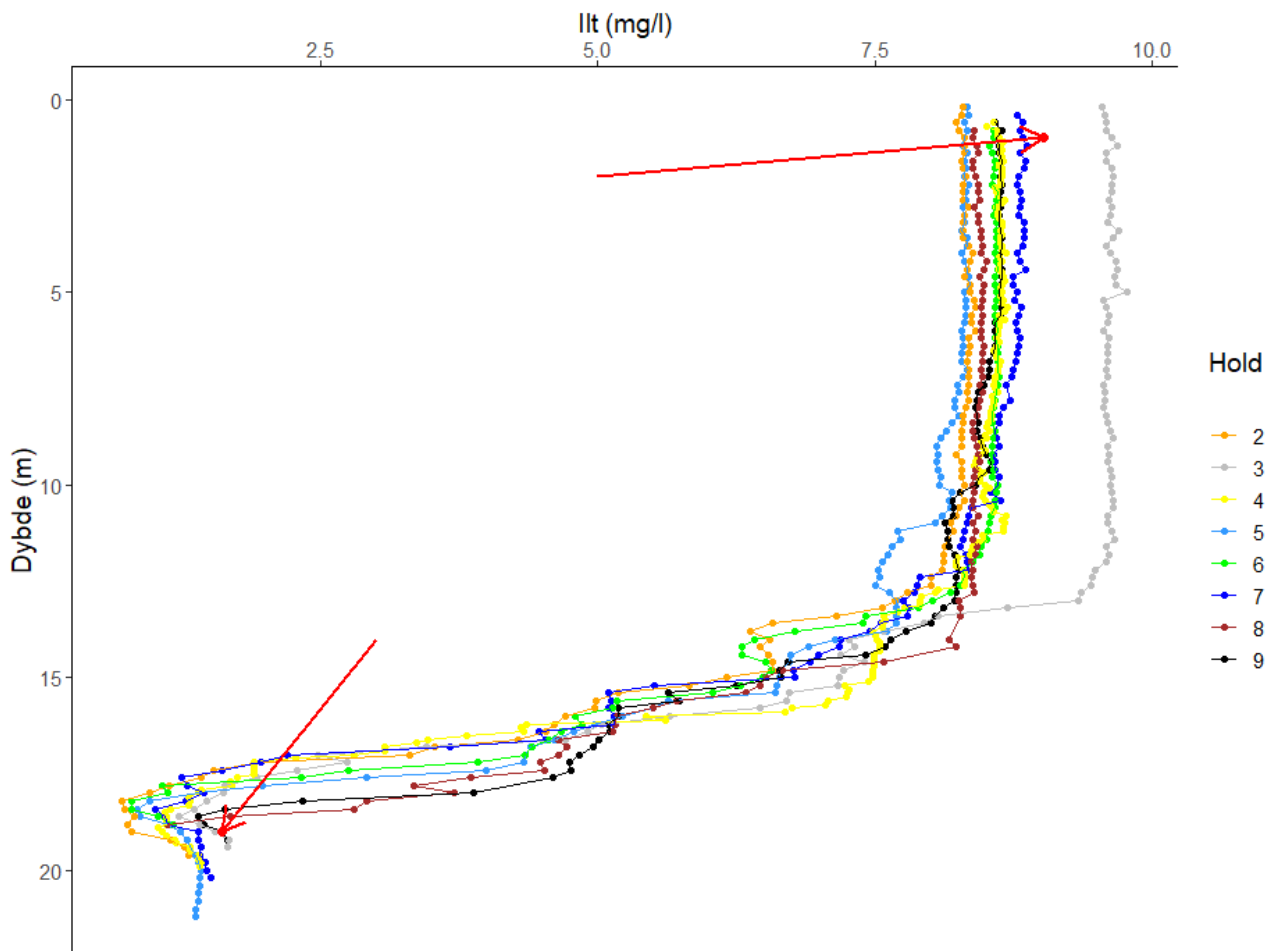
Der blev målt profiler af temperatur og salinitet for alle hold, og alle hold undtagen hold 1 målte også profiler af iltindhold, lysdæmpning og fluorescens.

Når man sammenholder temperatur- og saltprofilerne, fremgår det, at vandsøjlen var opdelt i tre lag, med et springlag ved 7-8 meters dybde og igen et ved 15-17 meters dybde (Figur 3.4). Dette kan f.eks. skyldes, at et udefrakommende bundlag med høj salinitet har presset sig ind under de andre, men kan også skyldes, at et overfladelag med højere salinitet end det eksisterende øverste vandlag er kilet ind imellem de to eksisterende vandlag. Da temperaturen er højere i det midterste vandlag, er det sidste forslag muligvis den mest plausible forklaring. Alle sonder viste nogenlunde samme forløb for temperatur og salinitet og gav et ensartet billede af profilerne på lokaliteten. Temperaturen blev bestemt til $18,46 \pm 0,02$ i 1 m og $16,28 \pm 0,4$ i 19 m. Saliniteten blev bestemt til $17,53 \pm 0,06$ PSU i 1 m og $25,27 \pm 0,51$ PSU i 19 m.



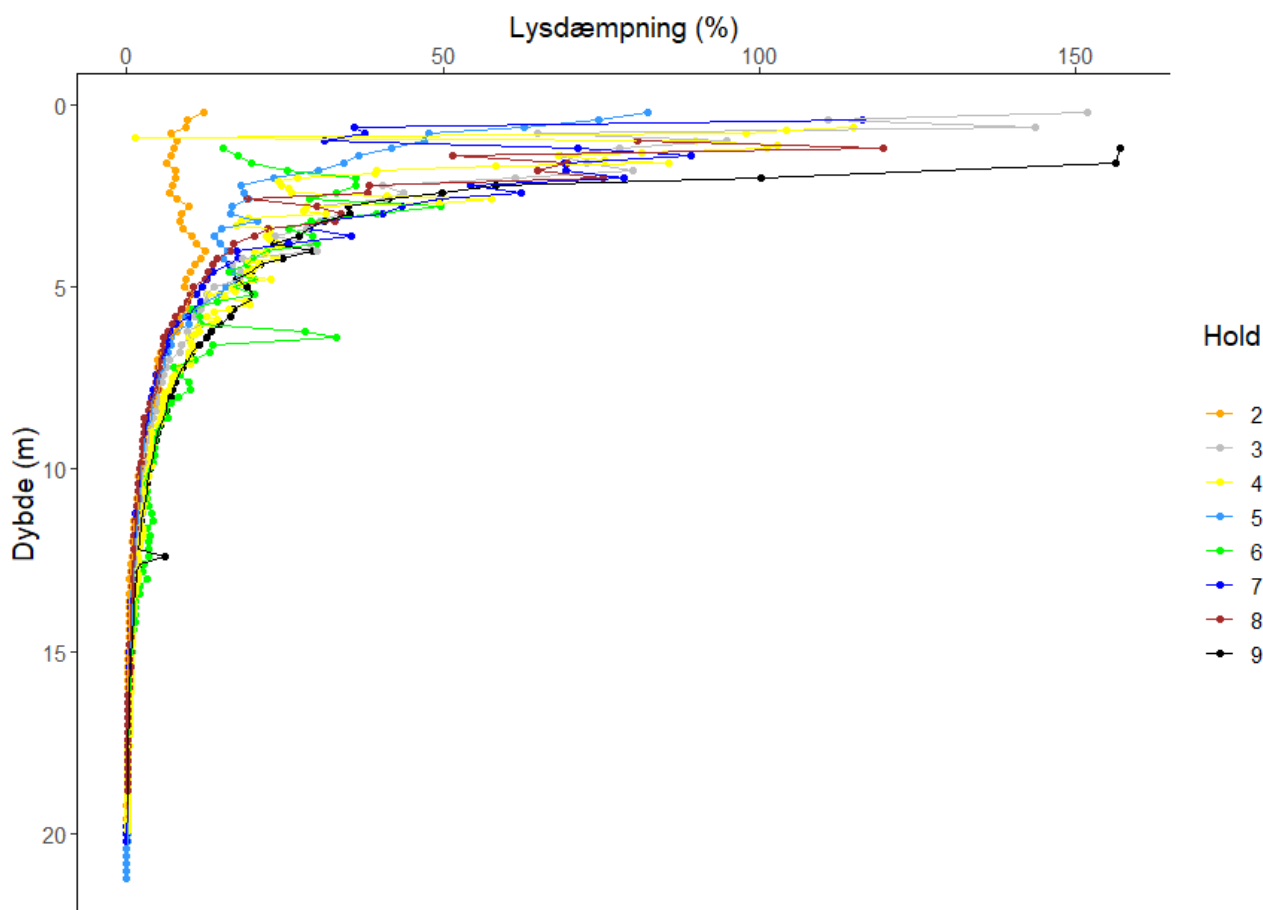
Figur 3.4. Profiler af temperatur (°C) og salinitet (PSU) i vandsøjlen på Station B målt fra miljøskibsholdene d. 6-9-2022.

Iltkoncentrationen i vandsøjlen var $> 7,5$ mg/l i det øverste vandlag fra 0-13 m dybde, hvorefter iltindholdet faldt drastisk ned mod det nederste vandlag (Figur 3.5). I det nederste vandlag var iltkoncentrationen ned til < 2 mg/l, hvilket defineres som kraftigt iltsvind. Der var ingen umiddelbar forskel i iltniveauet imellem det første og det andet vandlag. Først i det nederste tredje vandlag faldt iltkoncentrationen, hvilket understøtter, at det andet vandlag var overfladevand fra en anden lokalitet. Som det fremgår af alle profiler, så faldt iltindholdet til et minimum i ca. 18 m dybde, hvorefter det steg en smule igen. Dette kan skyldes, at det nederste vandlag i virkeligheden udgøres af to vandlag med omtrent ens salinitet, hvor et indtrængende bundlag med lidt lavere temperatur har løftet det oprindelige bundlag op i vandsøjlen. Hvis det er tilfældet, består vandsøjlen faktisk af fire vandlag. Winkler-bestemmelse af iltindholdet i overflade- og bundvand viste, at de fleste af iltensensorerne målte for lave iltkoncentrationer (Markeret med røde pile i figur 3.5). Iltsensoren fra hold 3 målte tydeligt et højere iltniveau i det øverste vandlag end alle andre sonder, mens niveauet var i overensstemmelse med de andre sonder i det nederste vandlag. Det tyder derfor på, at alle iltensorer bør kalibreres.



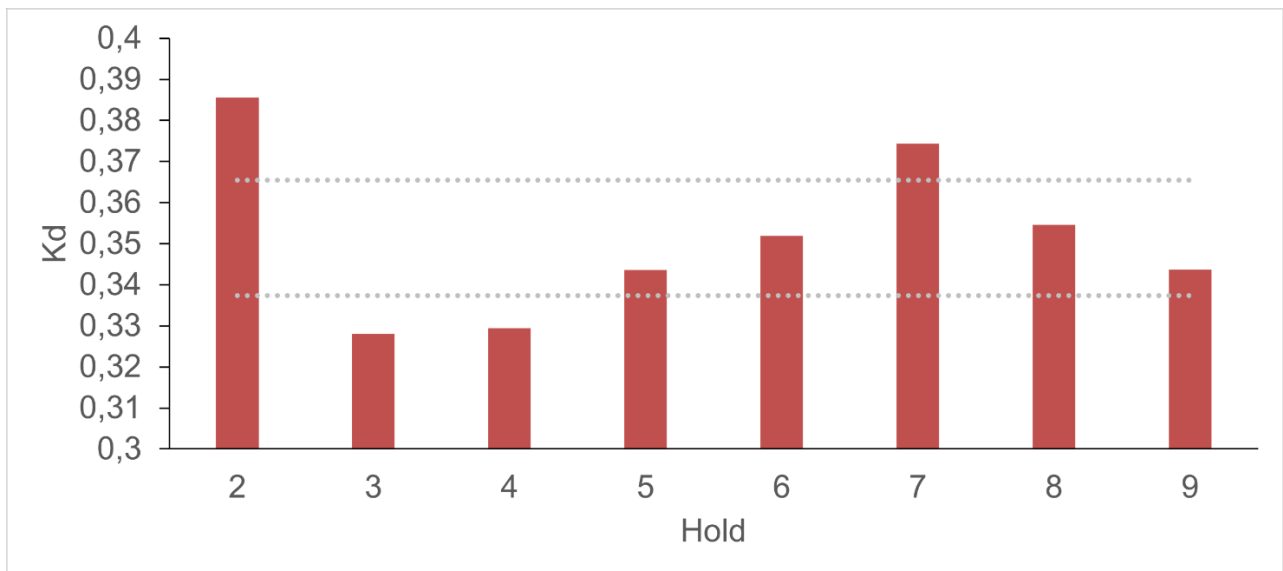
Figur 3.5. Iltprofiler (mg/l) i vandsøjlen på Station B målt fra miljøskibsholdene d. 6-9-2022. De røde pile og røde prikker angiver det gennemsnitlige iltindhold i de respektive dybder bestemt ved Winkler-titrering på vandprøver taget umiddelbart efter sensormålingerne var udført. Bemærk at hold 1 ikke fremgår, da dette hold kun målte temperatur og salinitet under CTD-profilering.

Målingerne af lysdæmpning i vandsøjlen havde markante udsving i de øverste 5 meter, hvor flere af sonderne gav forstyrrede signaler pga. bølgegang, som kan bevirke hurtige ryk i sonderne, og skiftende måledybde (Figur 3.6). Sonden fra hold 2 havde derudover en ensartet høj lysdæmpning i de øverste 5 meter, hvilket muligvis skyldes skygning fra båden. De nye sonder er tydeligvis meget følsomme overfor udsving i lys, hvilket kommer til udtryk i toppen af vandsøjlen. Dog havde alle sonder et meget ensartet billede af lysdæmpningen ved dybder under 5 meter.



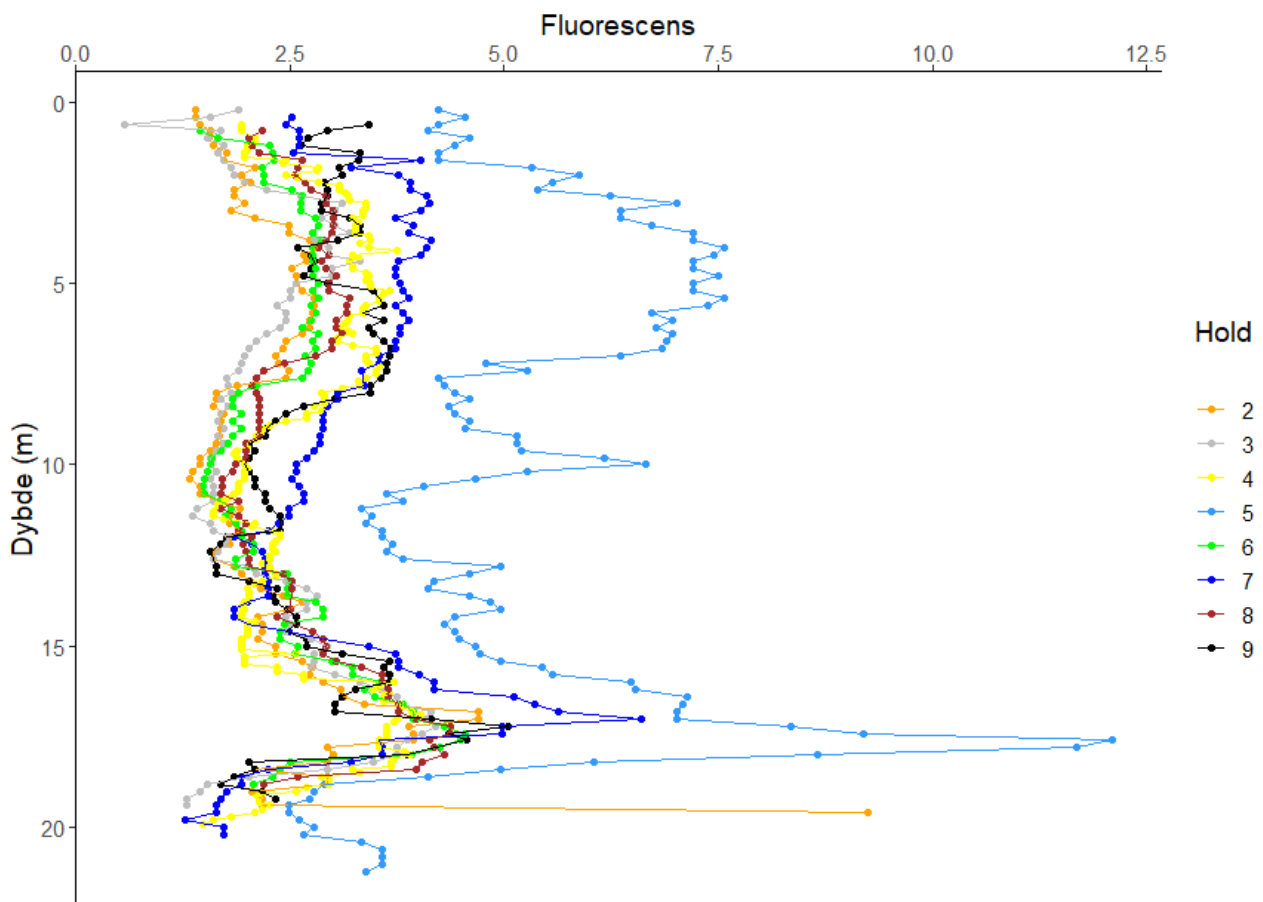
Figur 3.6. Profiler af lysdæmpning (% af overfladelys) i vandsøjlen på Station B målt fra miljøskibsholdene d. 6-9-2022. Hold 1 bestemte ikke lysdæmpning i vandsøjlen.

Ud fra CTD-profilen for lysdæmpning kan vandets lysdæmpningskoefficient (K_d ; m^{-1}) udregnes som foreskrevet i "TA M06" (Markager & Fossing, 2015). Ved at afbilde $-\ln(\text{lys i dybden}/\text{lys i overfladen})$ mod dybden ved lineær regression vil hældningen for linjen være lig med K_d . Lysdæmpningskoefficienten blev bestemt til $0.35 \pm 0.02 m^{-1}$ (Figur 3.7). Som beskrevet i "TA M06" var det nødvendigt for flere profiler at fjerne værdier fra de første 5 meter for at få en ret linie i log-plottet, hvorfra hældningen kunne bestemmes. Derfor bliver K_d for sonde 2 også meget lig de andre sonders K_d til trods for den høje diskrepans i de første 5 meter. Dette skyldes højst sandsynligt de vanskelige vejrforhold, der har forstyrret signalet i det øverste vandlag. Som det fremgår bliver K_d dog estimeret meget ens på baggrund af de forskellige profiler, og ligger med en forskel på $0,05 m^{-1}$ på laveste og højeste måling, der må betegnes som en lav variation.



Figur 3.7. Lysdæmningskoefficienten (K_d ; m^{-1}) på Station B udregnet på baggrund af lysdæmningsprofilen for hold 2-9. De stiplede linjer angiver 95 % konfidensintervallet for alle målinger. Hold 1 målte ikke lys, og en K_d -værdi kunne derfor ikke udregnes.

Profilerne for fluorescens gav et forløb med en top omkring 5 meters dybde og yderligere en top ved overgangen mellem andet og tredje vandlag i ca. 17 meters dybde (Figur 3.8). Forløbet for fluorescensen var nogenlunde ens for de forskellige sonder bortset fra hold 5, der målte væsentlig højere værdier end de andre hold.

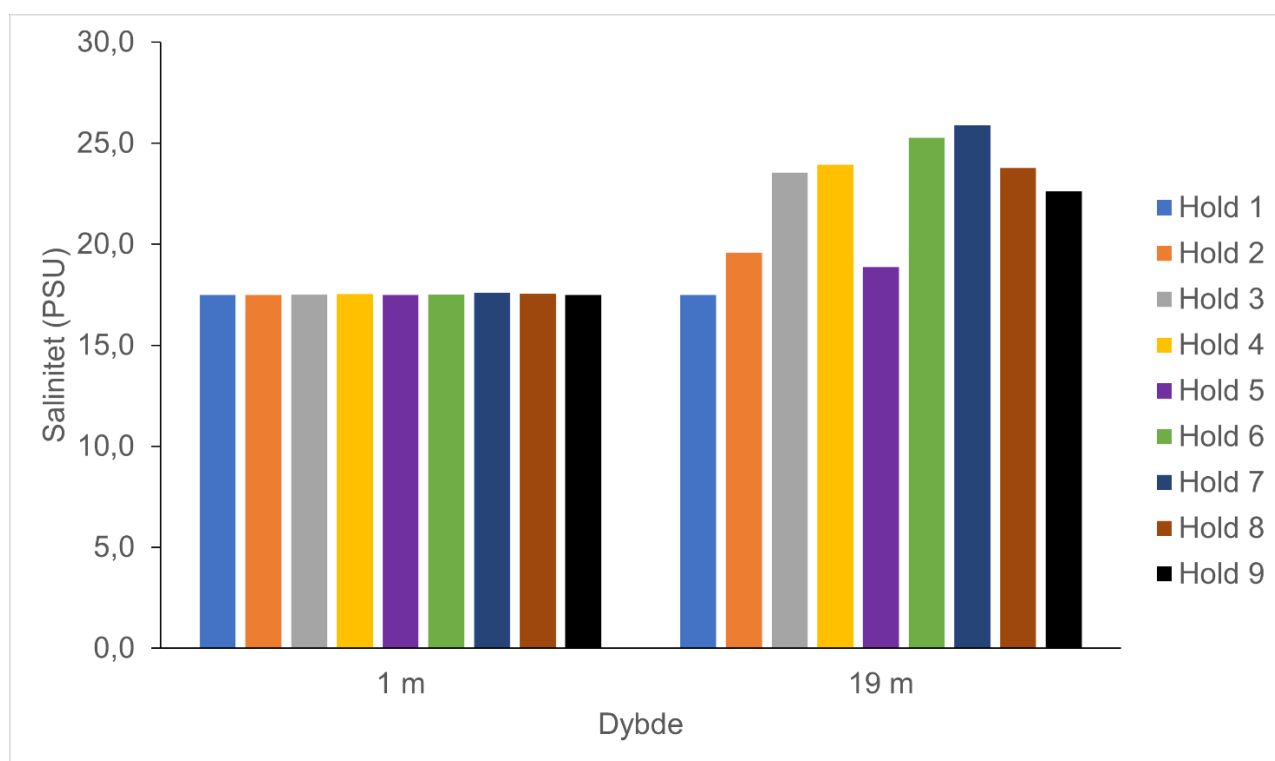


Figur 3.8. Profil af fluorescens i vandsøjlen på Station B målt fra miljøskibsholdene d. 6-9-2022. Hold 1 målte ikke fluorescens.

3.2.2 Vandprøver

Som en del af Miljøstyrelsens overvågning udtages der vandprøver sideløbende med måling af CTD-profiler, hvilket der ligeledes blev gjort som en del af interkalibreringen. Vejr-omstændighederne var ikke optimale og udenfor normalområdet for, hvornår de små miljøskibe normalt udfører målinger. Blæsten vanskeliggjorde opankring og arbejde fra de små miljøskibe, men alle gennemførte feltmålingerne.

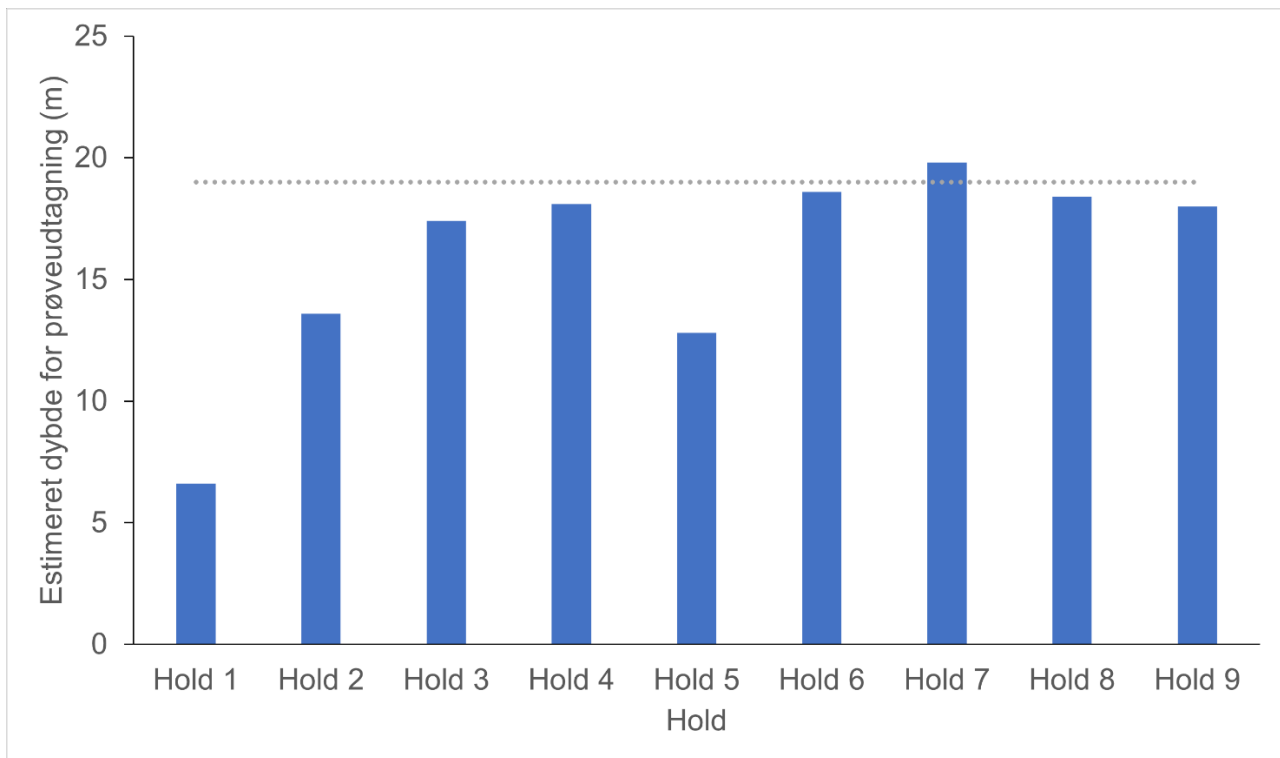
Som det fremgår af figur 3.9, blev saliniteten i de udtagne vandprøver bestemt til $17,52 \pm 0,04$ PSU i 1 meters dybde og $22,33 \pm 3,0$ PSU i 19 meters dybde. Saliniteten stemmer dermed overens med data fra CTD-sonderne i 1 m, men ikke i 19 m, hvor saliniteten var væsentligt lavere for flere sonder. Specielt hold 1, 2 og 5 bestemte saliniteten markant lavere end de andre hold. Hold 1 foretog deres målinger fra hold 9's båd, og havde derfor svært ved at udtage den dybe vandprøve. Derfor skal deres absolutte resultater i 19 m dybde vurderes med dette forbehold.



Figur 3.9. Salinitet (PSU) i 1 og 19 m dybde målt på vandprøver indsamlet d. 6-9-2022.

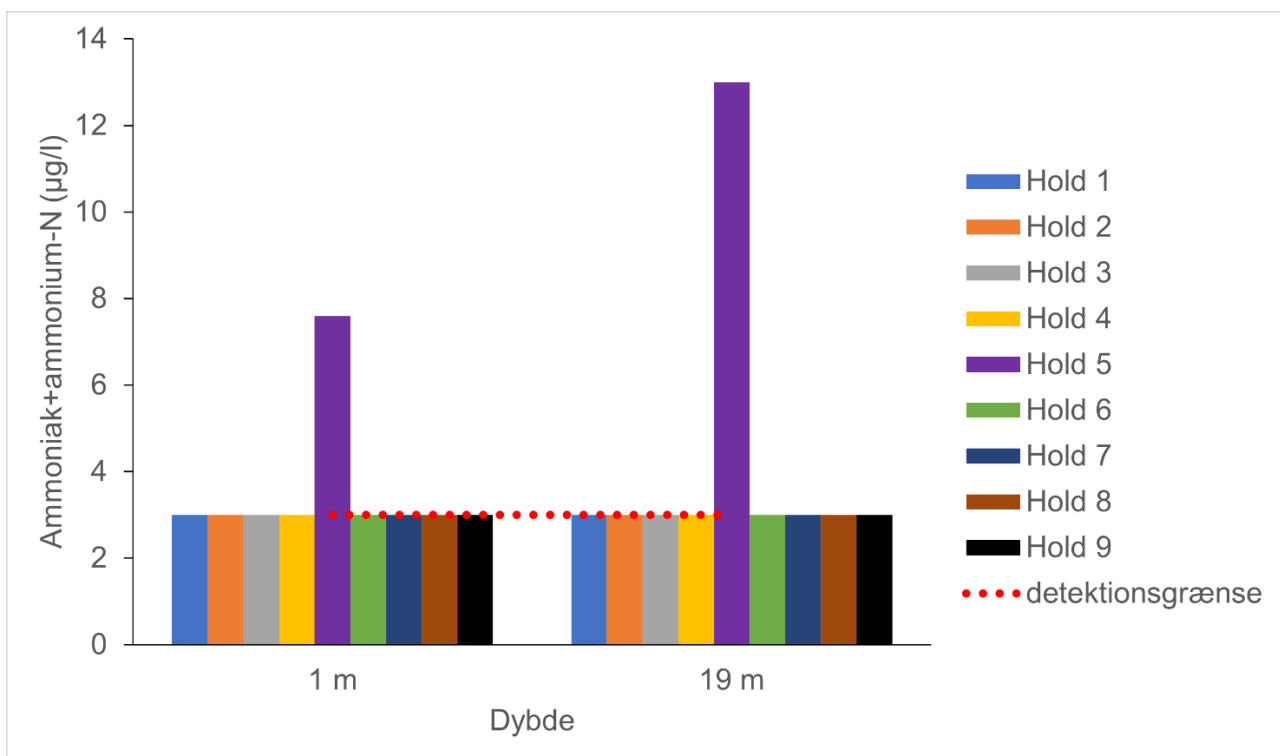
I forbindelse med vandprøvetagning fra miljøskibene kan der være flere fejlkilder, der kan føre til, at prøven tages i en anden dybde end den planlagte. Vandhenteren kan lukkes for hurtigt, eller bølgepåvirkning ved overfladen kan gøre det vanskeligt at bestemme dybden. Specielt i springlaget kan en lille ændring i prøvetagningsdybden have en væsentlig effekt på resultatet. For at estimere, hvilken dybde prøven formodentlig er taget i, kan saliniteten i vandprøven sammenlignes med dybdevariationen i saliniteten i CTD-profilen.

I figur 3.10 er den estimerede vanddybde for prøvetagning angivet til 6,6 m for hold 1, 13,6 m for hold 2 og 12,8 m for hold 5. Den estimerede dybde skal tages med forbehold, da saliniteten er relativt ens ned til springlaget, hvorfor små forskelle i saliniteten kan give store udsving i den estimerede dybde. Dog kan det konkluderes at hold 1, 2 og 5 formentlig har taget deres bundprøve over springlaget beliggende i 17-19 meters dybde.



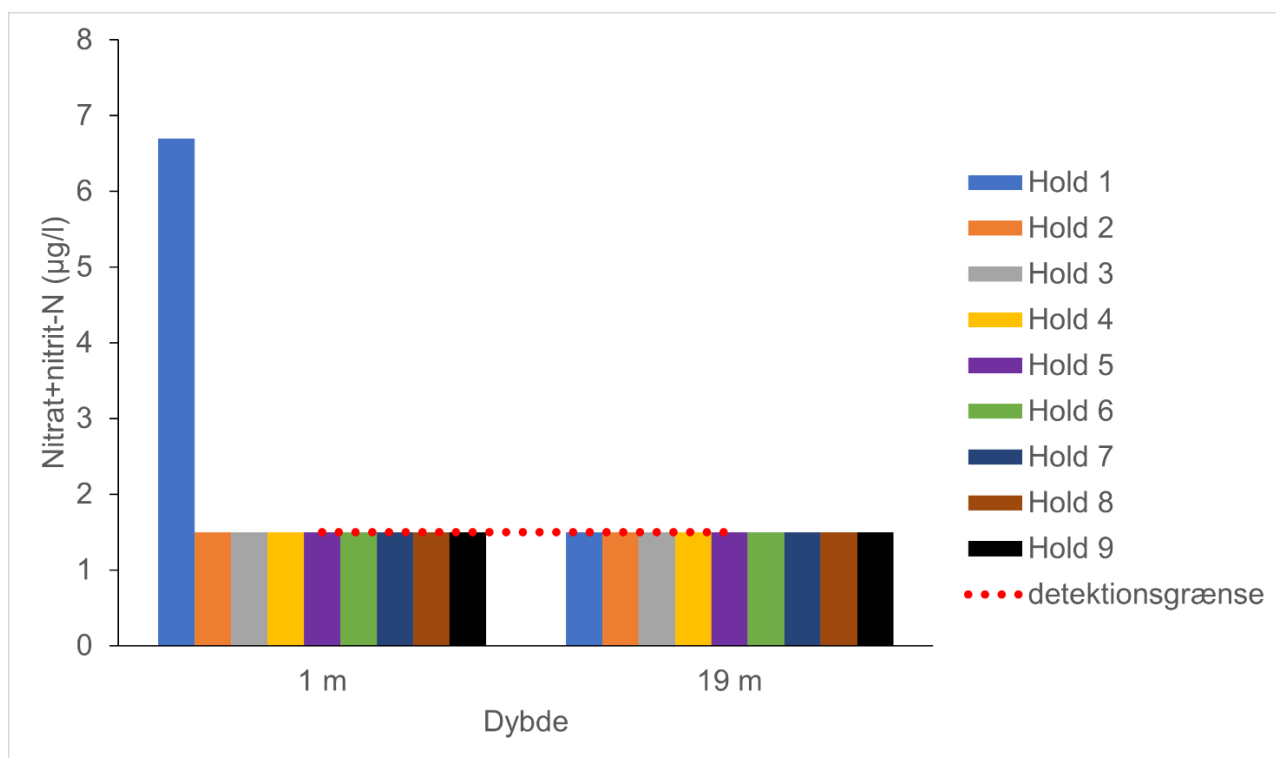
Figur 3.10. Estimeret dybde for prøveudtagning (m) for alle hold for bundnære vandprøver indsamlet d. 6-9-2022. Den estimerede dybde for prøveudtagning er udregnet ved at sammenligne salinitet i vandprøven med dybdevariationen af saltholdigheden bestemt fra CTD-sonden. Den stiplede linje angiver måldybden for vandprøvetagningen.

Resultater for koncentrationen af ammoniak-ammonium viste, at niveauet både over og under springlaget var under detektionsgrænsen (figur 3.11). Dog var prøverne fra hold 5 væsentligt over detektionsgrænsen både fra 1 m og 19 m, hvilket indikerer, at begge prøver formentligt var forurenede.



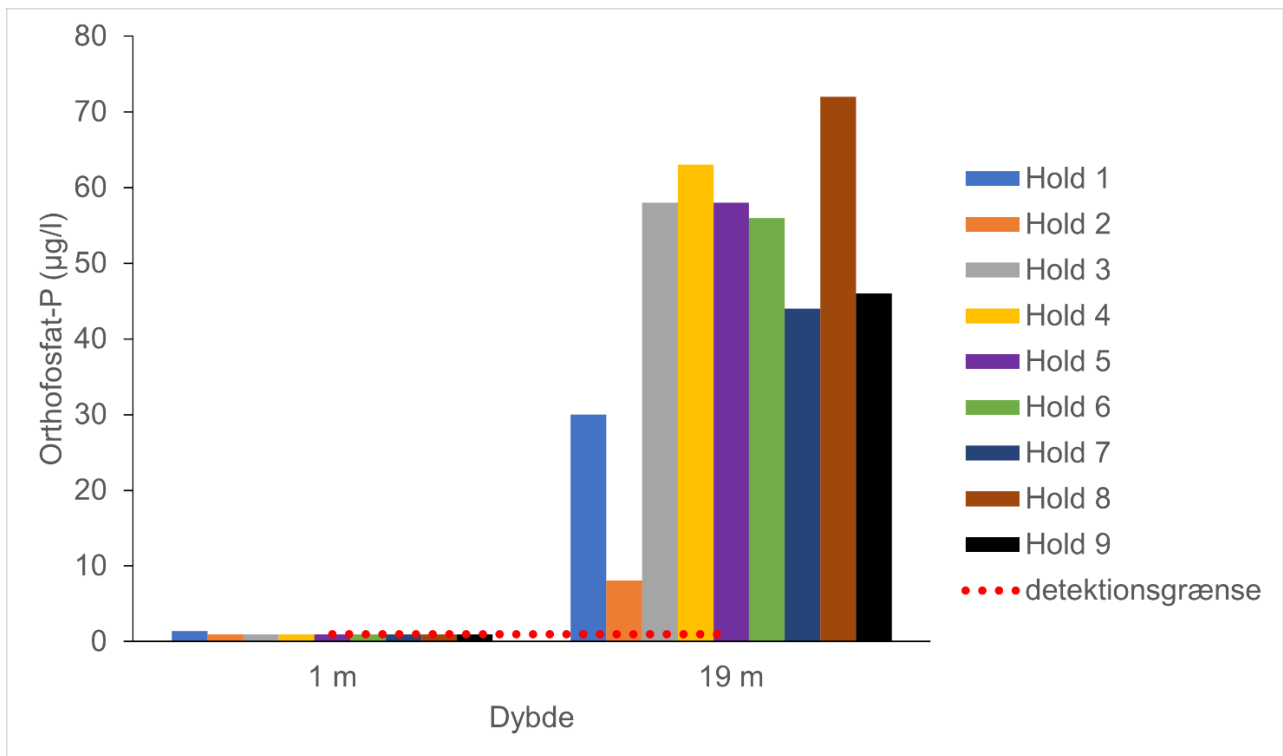
Figur 3.11. Koncentrationen af ammoniak-ammonium ($\mu\text{g N/l}$) i 1 og 19 meters dybde målt d. 6-9-2022. Den røde stiplede linie angiver detektionsgrænsen på $3 \mu\text{g N/l}$.

Koncentrationen af nitrat-nitrit blev også bestemt til at være under detektionsgrænsen for alle hold, undtagen prøven fra 1 m dybde for hold 1 (Figur 3.12). Dette tyder også på en forurening af denne prøve, hvilket kan skyldes forurening fra luften eller filteret. Dog er koncentrationen relativt lav, så små ændringer kan have givet udsvinget.



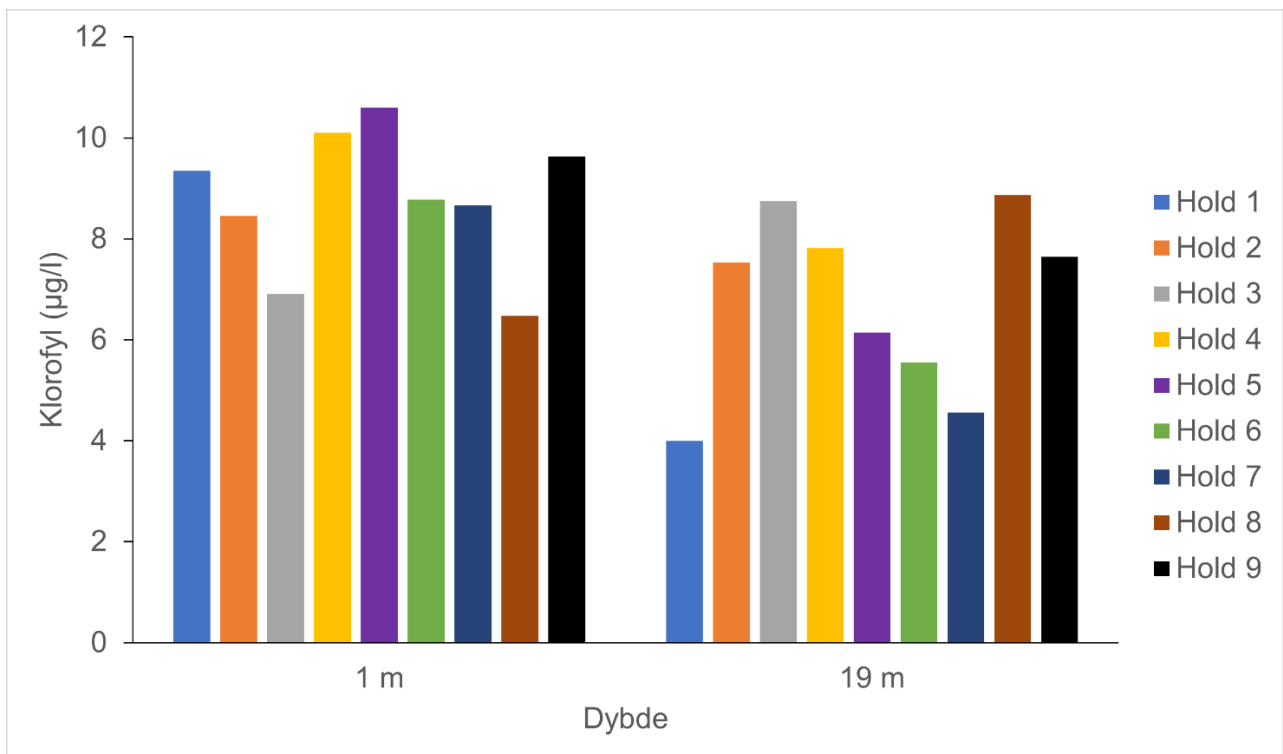
Figur 3.12. Koncentrationen af nitrat-nitrit ($\mu\text{g N/l}$) i 1 og 19 meters dybde målt d. 6-9-2022. Den røde stiplede linie angiver detektionsgrænsen på $1,5 \mu\text{g N/l}$.

Indholdet af uorganisk fosfat (orthofosfat) blev også bestemt til at være lige omkring detektionsgrænsen ($1 \mu\text{g P/l}$) for prøven fra 1 m for alle hold, mens indholdet i bundprøven på 19 m blev bestemt til et relativt højt niveau på $48 \pm 19 \mu\text{g/l}$ (Figur 3.13). Variationen var relativt høj for bundprøverne. Koncentrationen i prøverne fra hold 1 og 2 er de laveste, hvilket kan forklares med den formodede lavere prøveudtagningsdybde. Dog kan det undre, at hold 5 ikke også måler en lavere værdi, da dette hold også havde en relativt lav estimeret udtagningsdybde.



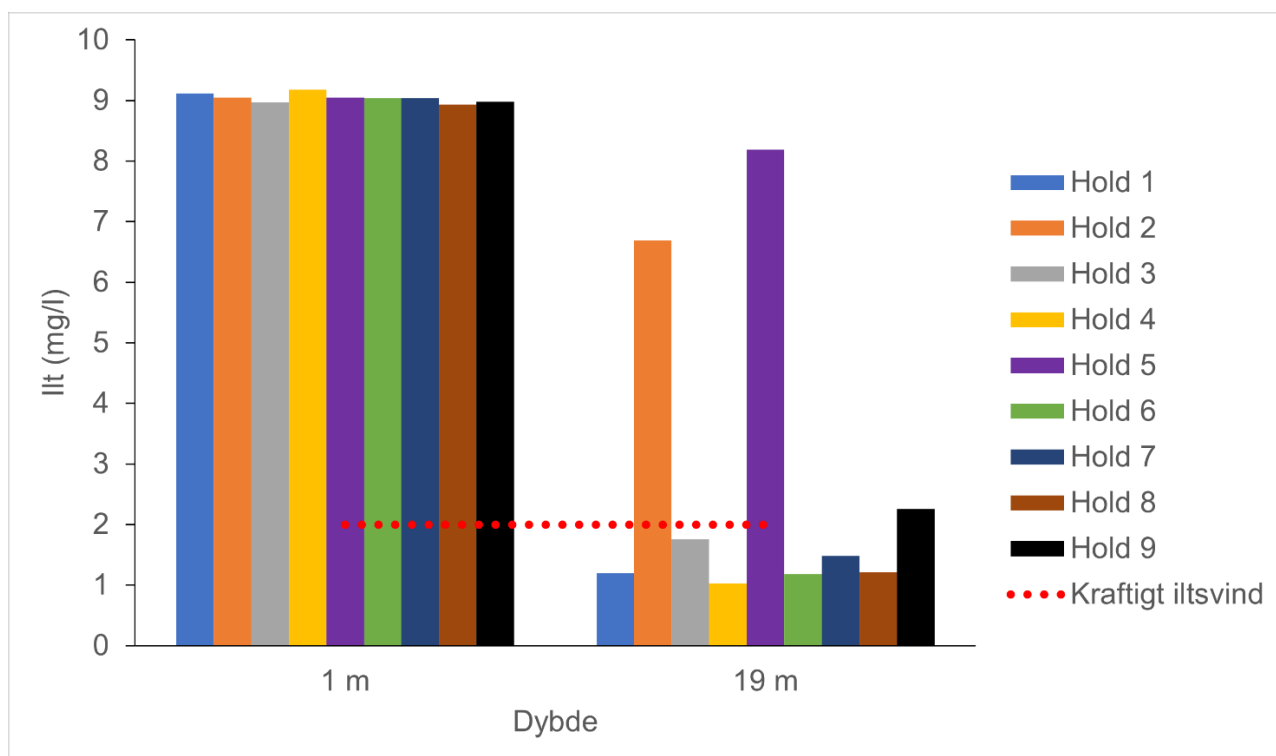
Figur 3.133. Koncentrationen af orthofosfat ($\mu\text{g/l}$) i 1 og 19 meters dybde målt for alle hold på Station B, d. 6-9-2022. Den røde stiplede linie angiver detektionsgrænsen på $1 \mu\text{g/l}$.

Klorofylniveauerne blev bestemt til $8,7 \pm 1,4$ i 1 m og $6,7 \pm 1,9$ i 19 m (Figur 3.14). Der var således stor variation i prøverne både fra 1 og 19 m, hvilket ikke umiddelbart kan forklares ved prøveudtagningsdybden. Som det fremgår af grafen for fluorescens, var der relativt store forskelle i klorofylniveauet omkring både 1 og 19 m dybde, som formodentlig er årsagen til de relativt varierende bestemmelser af klorofylkoncentrationen i de to dybder.



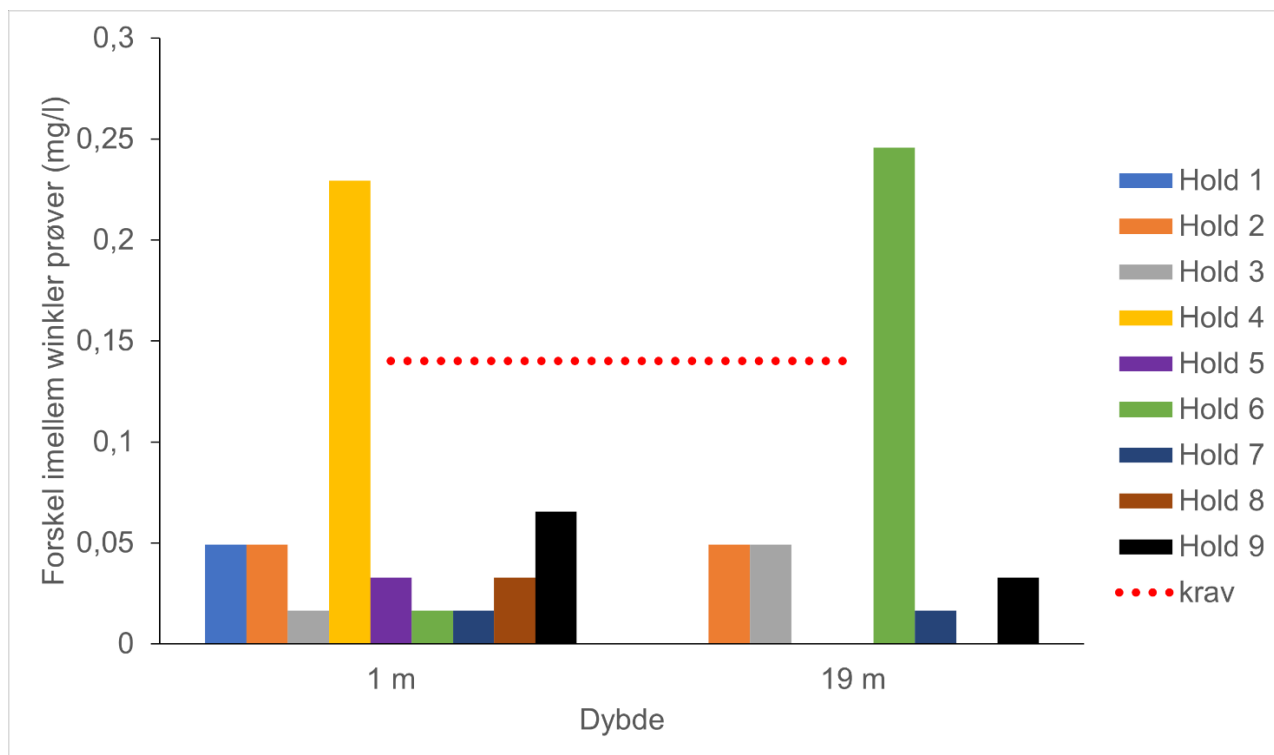
Figur 3.14. Koncentrationen af klorofyl ($\mu\text{g/l}$) i 1 og 19 meters dybde målt d. 6-9-2022.

En anden vigtig parameter i det nationale overvågningsprogram er bestemmelsen af iltindholdet i vandsøjlen, som indgår i vurdering af udbredelsen af iltsvind i indre danske farvande. Iltindholdet i 1 m blev bestemt til $9,04 \pm 0,08$ mg/l og $2,78 \pm 2,70$ mg/l i 19 m, dvs. stor overensstemmelse for 1 m og noget variation for 19 m (figur 3.15). Hold 2 og 5 bestemte iltindholdet langt højere end de andre hold i 19 m, hvilket igen kan forklares med diskrepansen i prøvetagningsdybden. Hold 1 brugte vand fra hold 9 på denne øvelse, hvilket forklarer det lave iltindhold i deres prøve trods den lavt estimerede udtagingsdybde for hold 1. Hold 1, 3, 4, 6, 7 og 8 bestemte alle iltindholdet til at være under 2 mg/l, hvilket er defineret som kraftigt iltsvind.



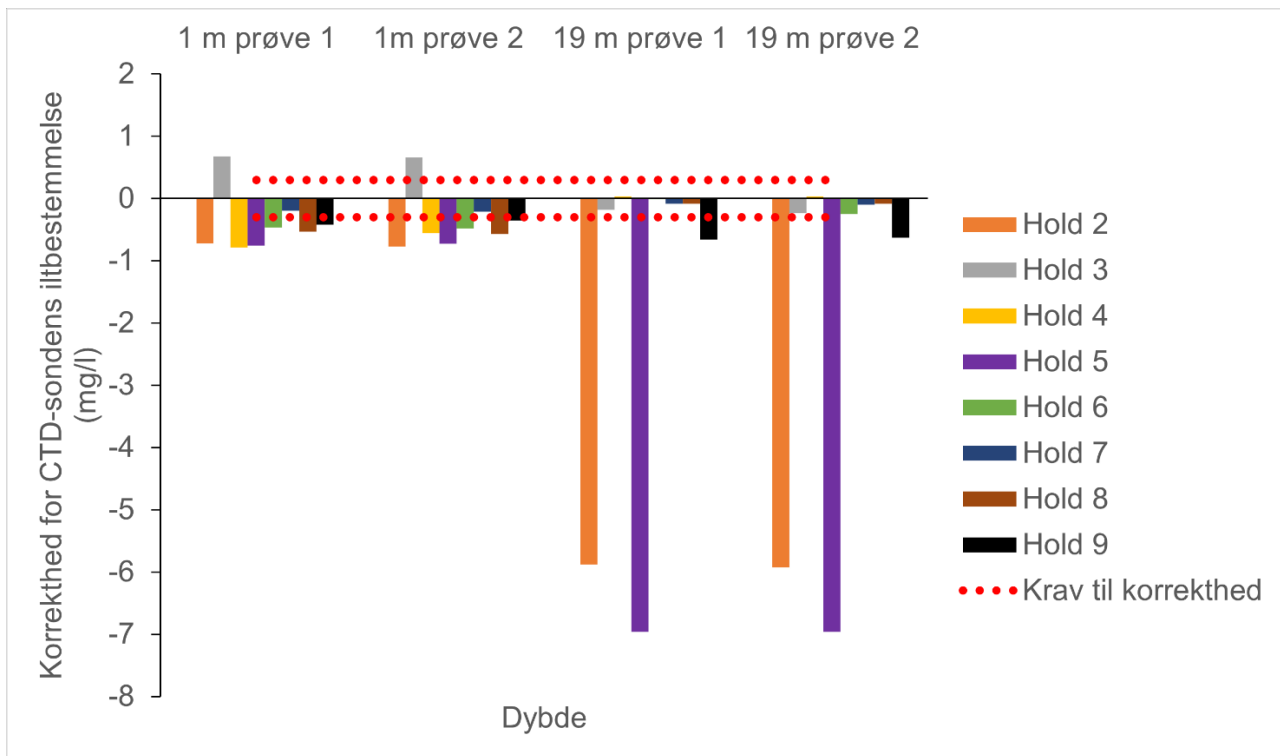
Figur 3.15. Koncentrationen i ilt (mg/l) på 1 og 19 m dybde målt d. 6-9-2022. Den røde stiplede linie angiver 2 mg/l, der defineres som grænsen til kraftigt iltsvind. OBS – hold 1 brugte vand fra hold 9 på denne øvelse i 19 m dybde.

Iltindholdet i vandprøverne fra de to dybder blev bestemt ved Winkler-titrering, hvor iltindholdet bestemmes som gennemsnittet for de to prøver udtaget i hver dybde, som beskrevet i "TA M04" (Vang og Hansen, 2015). For at vurdere om Winkler prøver er udtaget og håndteret korrekt, sammenlignes Winkler prøveresultatet fra de to prøver, hvor forskellen skal være $< 0,14$ mg/l. I figur 3.16 fremgår det, at alle hold undtagen hold 4 og hold 6 overholdt kravet til Winkler-titreringen i henholdsvis 1 og 19 m.



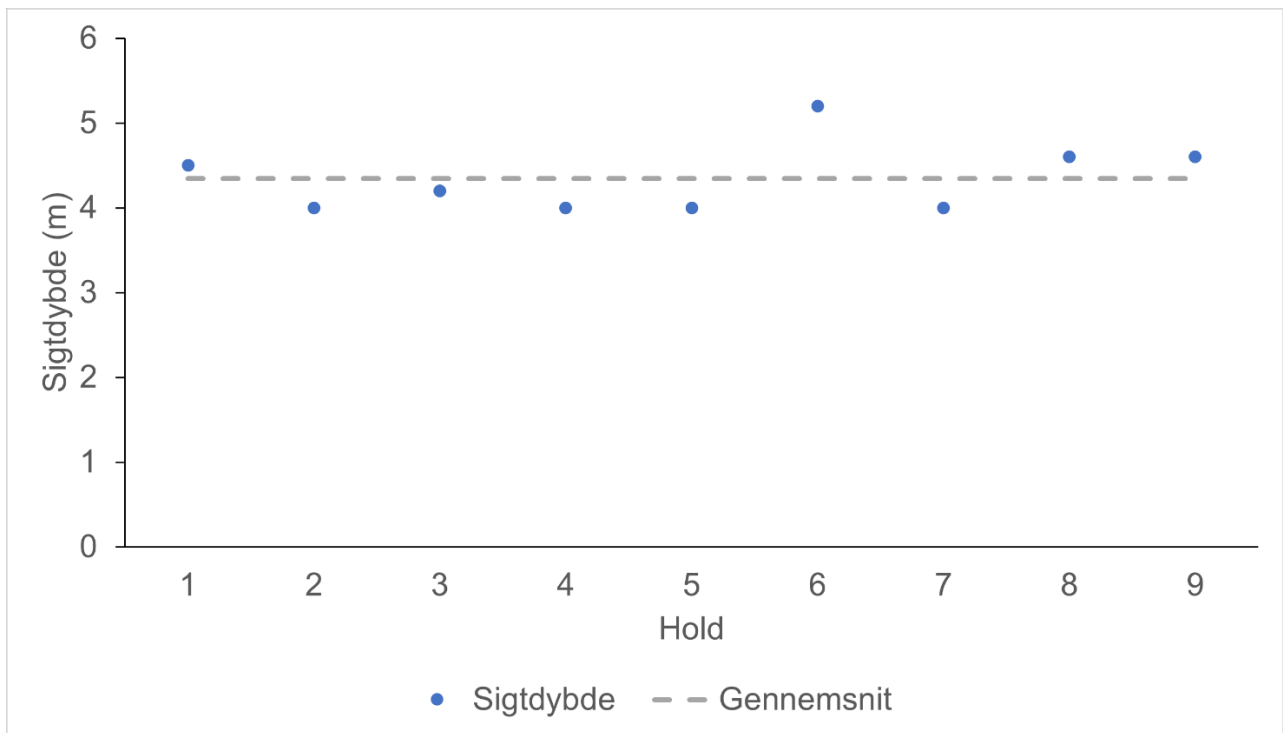
Figur 3.16. Forskel i iltkoncentrationen i dobbelte Winkler-prøver (mg/l) taget på 1 og 19 meters dybde. Værdien angiver forskellen mellem de to parallelle prøver, som hvert hold udtog i begge dybder. Den røde stiplede linie angiver det formellekrav. OBS – hold 1 brugte vand fra hold 9 på denne øvelse.

For at vurdere korrektheden af iltbestemmelsen med CTD-sonde, kan koncentrationen målt i Winkler-prøver sammenlignes med koncentrationen målt med CTD-sonden i den samme dybde. Som det fremgår af figur 3.17, var korrektheden for iltbestemmelsen i mange tilfælde over kravet om en forskel < 0,3 mg/l. Diskrepans i prøvetagningsdybde forklarer muligvis forskellen mellem sonde- og Winkler-bestemmelse på 19 m for hold 2 og 5, men for de resterende hold kan udtagningsdybden ikke umiddelbart forklare forskellene. Forskellen er ikke stor på 19 m, hvilket indikerer, at ved lave iltspændinger er der god overensstemmelse mellem sondemåling og Winkler-titrering, men for 1 m er forskellen i de fleste tilfælde for stor. Da forskellen generelt er under 0, indikerer det, at sonderne generelt måler et lavere iltindhold end ved Winkler-titreringen (se også figur 3.5). Praksis er normalt, at iltprofilerne angivet i figur 3.5 korrigeres ved forholdet mellem Winkler-værdi og sondeværdi (jf. TA M04). Dog ser det ud til, at der er behov for en generel kalibrering af sondernes iltmålinger.



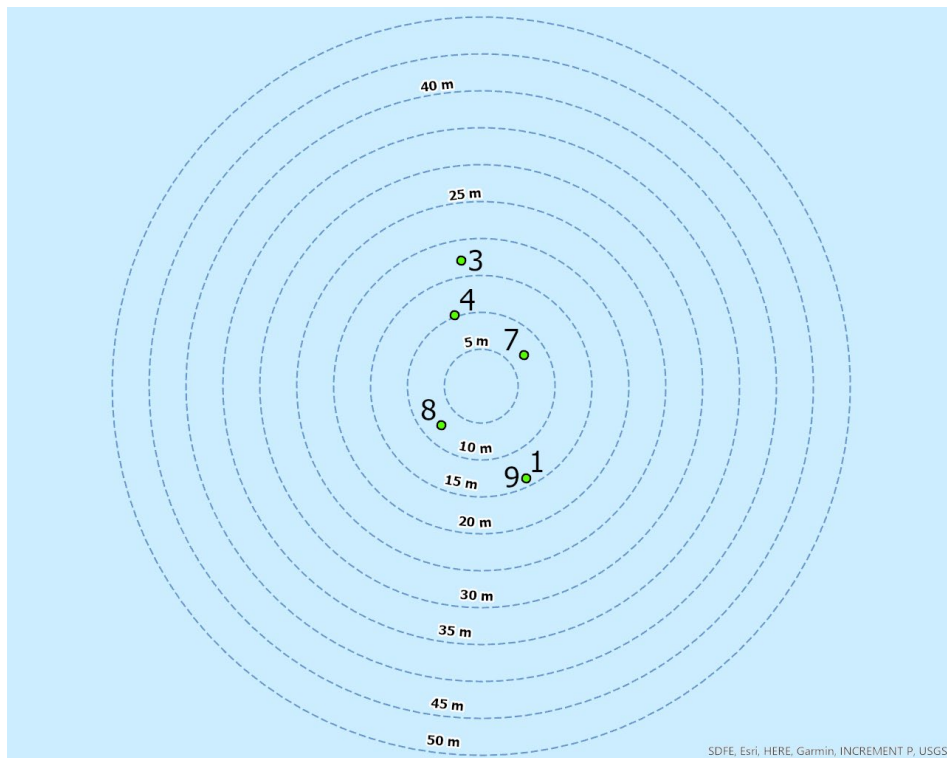
Figur 3.17. Korrekthed for CTD-sondens iltbestemmelse (mg/l) udregnet på baggrund af en sammenstilling af sondeværdier med Winkler-værdier for hver af de to vandprøver udtaget i hver af dybderne 1 og 19 m. Korrektheden er beregnet som sondeværdi – Winkler-værdi; derfor betyder negative værdier, at sonden måler lavere værdier end bestemt ved Winkler-titrering. De røde stiplede linier angiver det formelle krav til sondens korrekthed. Overholder værdien for sonden ikke korrekthedskravet skal den korrigeres i forhold til Winkler-værdien. Hold 1 fremgår ikke af figuren, da holdet ikke målte ilt med CTD-sonden.

Som led i overvågningsprogrammet bestemmes også sigtdybden, hvilket også indgik som en del af interkalibreringsøvelsen (Figur 3.18). Sigtdybden blev bestemt til $4,3 \pm 0,4$ m. Sigtdybden kan også udregnes ud fra lyssvækkelseskvotienten (K_d), som blev bestemt på baggrund af lysmålinger udført med CTD (Sigtdybde (m) = $2,3/K_d$; jf "TA M06"). Sigtdybden blev på baggrund af K_d -målinger bestemt til $6,6 \pm 0,4$ m, altså 2,3 m højere end direkte målt med secchi skive. Idet der ved bestemmelse af K_d ud fra lyssvækkelsesmålinger i vandsøjlen blev fratrukket værdier fra 0-5 meter for at få en stabil lyssvækkelseskvotient, kan udeladelsen af det øverste vandlag have forårsaget det markant højere tal. De øverste meter blev fratrukket pga. variable målinger, der højst sandsynligt skyldes de vanskelige vejrforhold. Dog kan vejrforholdene også gøre bestemmelsen af secchi-dybden udfordrende, så det kan ikke udpeges, hvilken måling der bedst bestemmer sigtdybden. Desuden bør det bemærkes at ovenstående ligning kun gælder, hvis man kan se ned til 10% af overfladelyset. Dette var ikke nødvendigvis tilfældet, hvilket kan forklare den lavere K_d bestemmelse fra Secchi målinger.



Figur 3.18. Sigtdybde (m) bestemt med secchi-skive d. 6-9-2022. Den grå stiplede linie angiver den gennemsnitlige sigtdybde (m) for alle målingerne.

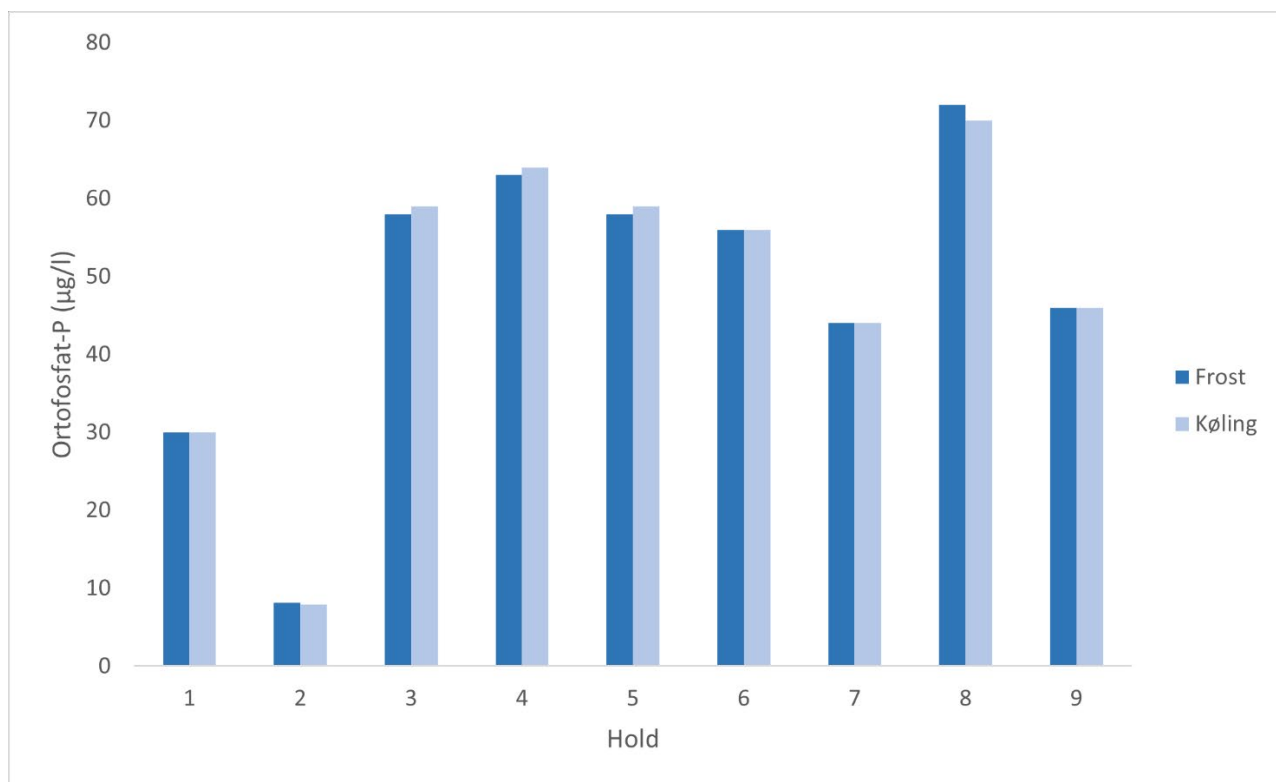
Sidste led i dagens miljøskibsaktivitet var en positionsbestemmelse, der blev lavet på vej til stationen ved at sejle op til en bøje og registrere bådens gps-værdi ved bøjen. Opgaven blev misforstået af hold 6, hvor hold 6 bestemte positionen ved en forkert bøje, og hold 2 og 5 henholdsvis glemte at angive positionen og angav en fejl i gps koordinatet. Som det fremgår af figur 3.19, bestemte alle de resterende miljøskibe dog positionen for bøjen med under 25 meters nøjagtighed.



Figur 3.19. Positionsbestemmelse d. 6-9-2022. De grønne cirkler angiver positionen for de forskellige hold.

3.2.3 Håndtering af vandprøver

I forbindelse med overgangen fra at opbevare vandkemiske prøver på køl indtil analyse til opbevaring på frost har det været undersøgt, om denne ændring påvirker analyseresultaterne. Der har været indikationer på, at opbevaring af vandprøverne på frost kan forårsage en stigning i koncentrationen af orthofosfat i forhold til, hvis prøverne opbevares på køl indtil analyse. Dette blev testet ved at vandprøver indsamlet i felten under interkalibreringen blev opdelt i to sæt prøver fra henholdsvis overfladevand (1 m) og bundvand (19 m). Den ene prøve blev indfrosset kort efter prøvetagningen og derefter opbevaret på frost indtil analyse. Den anden prøve blev opbevaret på køl indtil analyse dagen efter. Begge prøver blev filtreret inden opbevaring.



Figur 3.20. Koncentration af orthofosfat ($\mu\text{g/l}$) i 19 m fra d. 6-9-2022. De mørkeblå søjler angiver koncentrationen i prøven efter opbevaring på frost, og de lyseblå søjler angiver koncentrationen i prøven efter opbevaring på køl.

Som det fremgår af figur 3.20, var resultaterne af bundvandsprøverne opbevaret på frost og køl meget ens, og der var ikke nogen signifikant forskel som følge af opbevaringsmetoden ($p = 0,983$). Resultater fra overfladeprøverne er ikke taget med, da størstedelen var under detektionsgrænsen. Forskellen i koncentrationen af orthofosfat imellem prøver opbevaret på frost og på køl var i intervallet 0 - 2 $\mu\text{g/l}$. Det er tidligere påvist, at koncentrationen af orthofosfat stiger i filtrerede vandprøver, som opbevares på køl (Carstensen, 2016), og derfor er konklusionen af denne undersøgelse, at stigningen i koncentrationen af orthofosfat ved opbevaring på frost i dette tilfælde ikke var større end stigningen i koncentrationen af orthofosfat på køl indtil analyse dagen efter. Miljøstyrelsen vil i 2023 igangsæt et parallelprøvetagningsprogram med henblik på at undersøge dette nærmere - baseret på vandprøver indsamlet på forskellige årstider og på forskellige lokaliteter.

I forbindelse med håndtering af vandprøver til analyse for opløste uorganiske næringssalte er arbejdsgangen på miljøskibene, at vandprøverne filtreres umiddelbart efter indsamling og derefter opbevares på køl eller på frost. De

mindre miljøskibe har ikke fryser ombord, og derfor opbevares de filtrerede vandprøver i en køletaske, indtil de inden for nogle få timer kan lægges på frost i den fryser, som i mange tilfælde er installeret i feltbilen. For at undersøge om håndtering af vandprøverne giver anledning til forskel i de målte koncentrationer af opløste uorganiske næringssalte, tog alle hold på førstedagen vandprøver fra samme store beholder og filtrerede dem ned i to små beholdere til bestemmelse af nitrat-nitrit, ammoniak-ammonium og orthofosfat. Den ene prøve blev lagt direkte på frys og den anden prøve blev opbevaret på køl i 5 timer, inden den også blev lagt på frost. Vandet i den store fælles beholder blev indsamlet ved ydermolen af Århus Havn.

Generelt var næringsindholdet i vandprøverne lavt. Koncentrationen af ammoniak-ammonium var under detektionsgrænsen for alle prøverne, så denne kunne ikke danne basis for en sammenligning. Koncentrationen af orthofosfat var også lavt, men blev bestemt relativt ens (1,9-2,6 µg/l), og der var ingen effekt af køletid på koncentrationen ($p=0,805$). Koncentrationen af nitrat-nitrit var også relativt lavt men med stor variation mellem prøverne (1,5 - 15 µg/l). Der var heller ikke her nogen signifikant effekt af køletid på koncentrationen for nitrat-nitrit ($p=0,551$). De lave koncentrationer og den relativt høje variation i prøverne for især nitrat-nitrit vanskeliggør konklusioner omkring håndtering af vandprøver holdene imellem. Dog understreger den generelt lave variation af indholdet af nitrat-nitrit i prøverne indsamlet under feltmålingerne på andendagen (Figur 3.12), at prøvehåndteringen generelt ikke forårsager markante ændringer i de målte koncentrationer, hvis prøverne håndteres korrekt og kontaminering undgås.

4 Konklusion

Interkalibreringsøvelsen viste generelt god overensstemmelse mellem de forskellige hold fra Miljøstyrelsen, hvad angår de målte CTD-profiler og resultater fra de indsamlede vandprøver. Karkontroller og måling i felten med CTD-udstyr fra Miljøstyrelsens miljøskibe viste, at der generelt blev opnået en god og tilfredsstillende præcision og korrekthed for sonderne for temperatur og salinitet. Iltindholdet blev derimod generelt underestimeret i forhold til målinger foretaget med Winkler-titrering, og flere iltsonder overholdt ikke kravet for korrekthed. I praksis korrigeres iltprofilen, men den generelle tendens tyder på, at signalet fra iltsonderne bør kalibreres. Lyssvækkelse og fluorescens signaler var generelt meget ens sonderne imellem. Dog var der generelt en relativt stor variation i den målte lyssvækkelse i den øverste del af vandsøjlen, hvilket betød, at målinger fra den øverste del af vandsøjlen ikke kunne bruges i udregningen af lyssvækkelseskvotienten, hvilket givetvis skyldes de vanskelige bølge- og vindforhold på dagen.

Målingerne i felten var generelt udfordret af vind- og bølgeforhold, der var værre, end når de små miljøskibe normalt bruges i overvågningen. Flere hold målte for lave saltholdigheder ved bunden, hvilket tyder på, at vandhenteren ikke har været i den angivne dybde ved prøvetagning. Måling af vandprøver i felten tyder på, at der bør være et øget fokus på, at vandhenteren er i den rigtige dybde ved prøvetagning. Dog skal resultaterne ses i lyset af de vanskelige vejrforhold.

Håndtering af vandprøver blev evalueret på baggrund af målinger af koncentrationen af næringssalte i vandprøverne, hvilket dog blev vanskeliggjort af generelt meget lave koncentrationer i vandprøverne, og en relativt høj variation i data for nitrat-nitrit. Dog viser den generelt lave variation i feltmålingerne af nitrat-nitrit, at prøvehåndteringen generelt ikke ser ud til at forårsage væsentlige ændringer i de målte koncentrationer. Der blev ikke fundet nogen betydende forskel i koncentrationerne af uorganiske næringssalte ved sammenligning af prøver opbevaret på frost og prøver opbevaret på køl, men yderligere målinger i havvand med højere koncentrationer af næringssalte bør foretages for at undersøge dette nærmere.

5 Litteratur

Carstensen, J. 2016. "Statistisk analyse af næringsstoffers stabilitet." Notat fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi.

Fossing, Henrik, Hansen, Jens W. og Balsby, Thorsten J. S. 2017. "Interkalibrering af marine målemetoder 2015." Teknisk rapport fra DCE - Nationalt Center for Miljø og Energi.

Markager, Stiig og Fossing, Henrik 2015. "Teknisk Anvisning M06 - Lyssvækelse".

Vang, Torben 2013. "Teknisk Anvisning M03 - CTD måling".

Vang, Torben og Hansen, Jens W. 2015. "Teknisk Anvisning M04 - Ilt i vand-søjlen".

INTERKALIBRERING AF MARINE
MÅLEMETODER 2022