



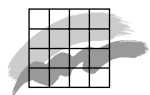
Danmarks Miljøundersøgelser
Aarhus Universitet

Faglig rapport fra DMU nr. 622, 2007

Interkalibrering af marine målemetoder 2006



[Tom side]



Danmarks Miljøundersøgelser
Aarhus Universitet

Faglig rapport fra DMU nr. 622, 2007

Interkalibrering af marine målemetoder 2006

Morten Hjorth
Torben Vang
Flemming Nørgaard
Bent Boel
Gunneri Ærtebjerg

Datablad

Serietitel og nummer:	Faglig rapport fra DMU nr. 622
Titel:	Interkalibrering af marine målemetoder 2006
Forfattere:	Morten Hjorth ¹⁾ , Torben Vang ²⁾ , Flemming Nørgaard ³⁾ , Bent Boel ⁴⁾ , Gunni Ærtebjerg ¹⁾
Institutioner, afdelinger:	¹⁾ DMU, Afd. for Marin Økologi, ²⁾ Vejle Amt, ³⁾ Fyns Amt, ⁴⁾ Århus Amt
Udgiver:	Danmarks Miljøundersøgelser© Aarhus Universitet
URL:	http://www.dmu.dk
Udgivelsesår:	Juli 2007
Redaktion afsluttet:	Juni 2007
Faglig kommentering:	Gunni Ærtebjerg & Torben Vang
Finansiell støtte:	Amterne og DMU
Bedes citeret:	Hjorth, M., Vang, T., Nørgaard, F., Boel, B. & Ærtebjerg, G. 2007: Interkalibrering af marine målemetoder 2006. Danmarks Miljøundersøgelser, Aarhus Universitet. 65 s. – Faglig rapport fra DMU nr. 622. http://www.dmu.dk/Pub/FR622.pdf .
Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse	
Sammenfatning:	Denne rapport er baseret på en interkalibrering af pelagiske marine målemetoder, som blev gennemført i juni 2006 i Nyborg med deltagelse af 18 målehold, fordelt på 16 miljøskibe. Resultaterne omfatter målinger af vandkemi, primærproduktion, iltmålinger og klorofyl foretaget af analyselaboratorier. Derudover berørte interkalibreringen en række vigtige problemstillinger vedrørende nøjagtighed og præcision af prøvetagningsdybde, lyssvækkelse ud fra sigtddybde og lysprofiler, CTD-sondernes måling af salinitet, temperatur, fluorescens og ilt og skibsposition. Kontrollen af CTD-målinger af temperatur og salinitet dokumenterede et højt kvalitetsniveau i trit med de tidligere interkalibreringer. Afvigelser på prøvetagningsdybden var mærkbart forbedrede i forhold til sidste interkalibrering. Klorofyl a og fluoremeterkontrol viste, at ved fremtidige interkalibreringer af parameteren bør der fokuseres på en så ensartet prøvetagning og efterbehandling af prøverne som muligt, og deltagende analyselaboratorier bør grundigt vejledes i korrekt procedure samt levering af kvalitetskontrollata tilhørende analyserne. Fluorescensmålinger med sonde er velegnede til at bestemme dybden for et muligt fluorescensmaksimum. Overordnet set var estimer af sigtddybde og K_d-værdi nøjagtige og pålidelige. Vigtigheden af at overholde de procedurer for iltmålinger, der er beskrevet i de tekniske anvisninger for måling af ilt, blev atter understreget i denne interkalibrering. Det er stadig nødvendigt at udføre Winklerbestemmelse af iltindholdet for at sikre og eventuelt korrigere CTD-målingerne. Generelt for næringssaltanalyserne var der stor variation i prøver med indhold omkring detektionsgrænsen, som kan tilskrives kontaminering i analysen og eventuelle metodiske fejl. En mere grundig vejledning af analyselaboratorierne i de anvendte metoder anbefales sammen med et øget fokus på ensartet prøvetagning og efterbehandling. Primærproduktion som parameter i overvågningsprogrammer lever op til pålidelighed og opstillede kvalitetskriterier. Det anbefales, at interkalibreringen følges op af en beregningstest, hvor kvaliteten af selve dataanalysen kan efterprøves. Overordnet gælder det for alle laboratoriernes målinger, at udbyttet af interkalibreringen kan blive bedre, hvis alle kvalitetskontrollata er tilgængelige.
Emneord:	Interkalibrering, marin, målemetoder, salinitet, temperatur, prøvetagningsdybde, ilt, klorofyl a, næringssalte, lyssvækkelse, primærproduktion, fluorescens
Layout:	Anne van Acker
Illustrationer:	Morten Hjorth/Anne van Acker
Forsidefoto:	Nogle af miljøskibene i Nyborg Havn
Fotos:	Frederik G. Hansen og Erik Pedersen, Vejle Amt
ISBN:	978-87-7772-990-4
ISSN (elektronisk):	1600-0048
Sideantal:	65
Internetversion:	Rapporten er tilgængelig i elektronisk format (pdf) på DMU's hjemmeside http://www.dmu.dk/Pub/FR622.pdf

Indhold

Forord 5

1 Sammenfatning 6

2 Summary 7

3 Introduktion 8

- 3.1 Baggrund 8
- 3.2 Interkalibrering 2006 9

4 Planlægning og måleprogram 11

- 4.1 Tid og sted 11
- 4.2 Deltagende skibe, målehold og deres udstyr 11
- 4.3 Områdebeskrivelse 12
- 4.4 Overordnet program 13
- 4.5 In situ-målinger 14
- 4.6 Temamålinger 14
- 4.7 Karmålinger 15

5 Resultater 16

- 5.1 In situ-målinger 16
- 5.2 Karkontrol 21
- 5.3 Fluoremeterkontrol 27
- 5.4 Temamålinger 32
- 5.5 Positionstest 50
- 5.6 Indrapporterede CTD-data til kvalitetskontrol 51

6 Diskussion 53

- 6.1 Måleteknik og metoder 53
- 6.2 Interkalibreringer 55

7 Konklusioner og anbefalinger 57

8 Referencer 59

Bilag 1 60

Bilag 2 63

Danmarks Miljøundersøgelser

Faglige rapporter fra DMU

[Tom side]

Forord

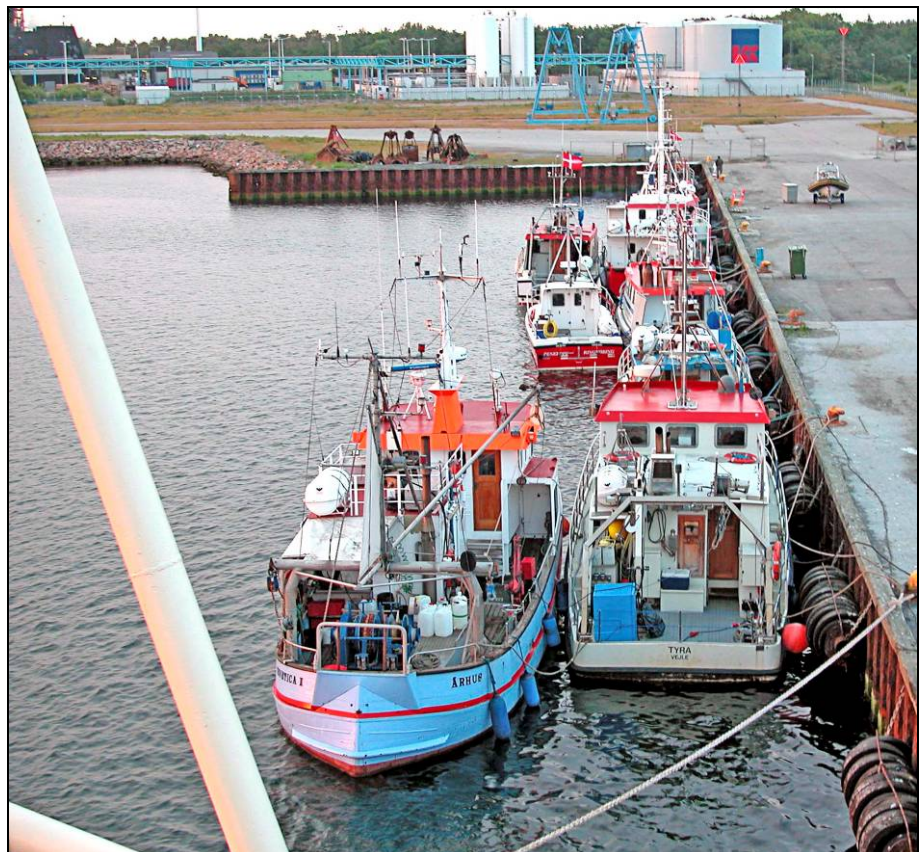
Interkalibreringen i 2006 blev baseret på tidligere års diskussioner af de anvendte metoder og fokuserede på brugen af de tekniske anvisninger og kvaliteten af analyseresultaterne. Resultatet blev et fint engagement og høj faglighed fra deltagernes side, og det vil arrangørerne gerne takke for.

Der skal rettes en stor tak til de deltagende institutioner for at frigive ressourcerne til, at målekvalitet og procedurerne fra 18 målehold, fordelt på 16 miljøskibe kunne evalueres. Specielt skal der rettes tak til DMU's laboranter for et intensivt stykke arbejde, som muliggjorde, at dele af 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.

På arrangørernes vegne
Torben Vang, Vejle Amt

På redaktionens vegne
Morten Hjorth, Danmarks Miljøundersøgelser

Miljøskibene i Nyborg Havn.



1 Sammenfatning

Denne rapport præsenterer resultaterne fra interkalibreringen i Nyborg i juni 2006, hvor 18 målehold på 16 små og mellemstore overvågningsfartøjer gennemførte et intensivt felt- og laboratorieprogram.

Generelt var der en stor nøjagtighed og præcision i målemetoderne, dog med visse problemer i forhold til nogle parametre. Målinger af salinitet, temperatur og O_2 med CTD havde et højt kvalitetsniveau, der fuldt ud lever op til kvalitetskravene. Bestemmelser af prøvetagningsdybde var mærkbart forbedrede i forhold til sidste interkalibrering. Målinger af ilt, fluorescens og lyssvækkelse var også inden for de ønskede kvalitetskriterier. Det skal dog fremhæves, at ilt fortsat bør måles med Winkler-bestemmelse og at fluorescens kun kan levere relative data, men er relevante for bestemmelse af dybden for klorofylmaksimum. Kvaliteten af målinger af klorofyl, næringssalte og primærproduktion foretaget af amternes valgte analyselaboratorier blev vurderet. Klorofylmålinger og analyser af næringssalte varierede betydeligt på grund af kontamineringer og metodiske fejl. En mere grundig vejledning af analyselaboratorierne i de anvendte metoder anbefales sammen med et øget fokus på ensartet prøvetagning og efterbehandling. Målinger af primærproduktion var pålidelige og kvalitetskravene var overholdt i det noget begrænsede datasæt. Specifikt for primærproduktion anbefales det, at interkalibreringen følges op med en beregningstest. Overordnet gælder det for alle laboratoriernes målinger, at udbyttet af interkalibreringen kan blive bedre, hvis alle kvalitetskontrollata er tilgængelige.

2 Summary

This report presents the results from an intercalibration carried out at Nyborg in June 2006, where 18 measurement teams on 16 small and medium-sized monitoring ships conducted a comprehensive field and laboratory program.

The measurements were generally very accurate, although some problems existed in relation to certain parameters. Measurements of salinity, temperature and O₂ with a CTD were of high quality and within the set criteria. Estimations of sampling depth were markedly improved compared to the previous intercalibration. Measurements of oxygen, fluorescence and light attenuation were also within the quality criteria. However, it should be noted that oxygen should still be measured by Winkler titration and fluorescence data are only valid as relative measures but are relevant for determination of the depth of chlorophyll maximum. The quality of measurements of chlorophyll *a*, nutrients and primary production done by the chosen laboratories of the counties were evaluated. Chlorophyll *a* and nutrient analyses varied considerably due to contamination and methodological errors. A more thorough guidance in the used methods to the laboratories is recommended together with an increased focus on uniform sampling and subsequent handling. Primary production measurements were reliable and the quality criteria were met in the somewhat diminished data set. Specifically for primary production it is recommended that the intercalibration is followed up by a test of calculations. For all the data from the laboratories, the outcome of the intercalibration could be improved if all quality control data were available.

3 Introduktion

3.1 Baggrund

Under Vandmiljøplanens Overvågningsprogram (1988-1997) blev der udført interkalibrering af målinger fra skib i 1990 og 1994 (*Vang et al. 1996*). I 1998 og 2002 blev der afholdt interkalibreringer under det nationale overvågningsprogram af vandmiljøet, NOVA-2003 (*Rasmussen et al. 1998; Stæhr et al. 2002*).

Siden 1994 er organiseringen og databehandlingen af data fra interkalibreringerne foretaget af Ad-hoc Gruppen for Måleteknik og Datakvalitet. Gruppen blev etableret af Styringsgruppen for Hav og Atmosfære. Gruppen bestod af erfarne feltfolk og dataansvarlige fra DMU og amterne.

Der har eksisteret en række netværk inden for den marine overvågning i Danmark. Netværkene var delvist uformelle og omfattede deling af udstyr, indkøbt i forskellige fællesskaber, bruger- og ejergrupper af udstyr og software, netværk indenfor søsikkerhed m.m.

I 2005 tog AROP Brugerklubbens sekretariat initiativ til at indkalde samtlige daværende amtslige og DMU ansatte marine prøvetagere til et møde i januar 2006. Formålet med mødet var at drøfte etableringen af en ERFA gruppe for marin prøvetagning – til afløsning af de daværende mere eller mindre løse samarbejdsformer der eksisterede. En ERFA gruppe ville sikre, at udstyr, viden, rettigheder og licenser ikke blev mistet i forbindelse med overgangen til en ny struktur og dermed sikre kontinuiteten.

Der er ingen tvivl om, at det er vigtigt fortsat at udføre de marine interkalibreringer. Der er en tradition for at gøre det hvert 4. år, idet der er gennemført interkalibreringer i 1986, 1990, 1994, 1998 og 2002. Der er udviklet en god og robust metode, som sikrer sammenlignelighed.

I starten af 2006 besluttede den marine styringsgruppe efter indstilling fra ERFA gruppen, at der skulle afholdes en interkalibrering, og styringsgruppen bad ERFA gruppen om at arrangere interkalibreringen.

Denne rapport indeholder en analyse af datamaterialet fra interkalibreringen i Nyborg i juni 2006. Problemområder i de valgte metodikker bliver belyst med fokus på vandkemi, klorofyl og primærproduktion. En evaluering af netop disse elementer er meget værdifuld i forbindelse med strukturreformen, hvor en række underleverandører bliver sammenført.

NOVANA-programmet indeholder kombinerede fysiske, kemiske og biologiske målinger og samtidig prøvetagning, som udføres af mange forskellige målehold i miljøcentrene og DMU. Målingerne udføres i vidt forskellige vandmasser, hvor der kan findes store tidsmæssige og vertikale variationer. De tekniske anvisninger er udfærdiget til at imødekomme disse forhold. De har taget udgangspunkt i internationale ret-

ningslinier men med modifikationer, så de bedst muligt imødekommer de meget variable forhold, der er karakteristiske for de danske farvande. Samtidig er der taget hensyn til de tekniske muligheder og det kvalitetsniveau, der er på de danske miljøskibe. Imidlertid skal vejledningerne hele tiden justeres, således at de er tidssvarende og den tekniske udvikling udnyttes bedst muligt i forhold til opgaverne i NOVANA-programmet. Til disse formål er interkalibreringer et vigtigt element. I NOVANA-programmet anvendes målinger til modellering og helhedsanalyse af tilstand og påvirkning. Det medfører store krav til sammenlignelighed og ensartethed i måle- og prøvetagningsteknik.

Et andet vigtigt element er endvidere krav til dokumentationen af målenøjagtighed og prøvetagning. Denne dokumentation sikrer den umiddelbare anvendelse af datamaterialet og vil ydermere sikre, at datakvaliteten i fremtidige analyser også er kendt, hvilket er en forudsætning for at kunne udføre troværdige tidsserieanalyser. Det er derfor vigtigt at have en ensartet frekvens i interkalibreringer.

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 (*Storstrøms Amt 1997*). Herved kontrolleres kun en del af målesystemet fra skibene og for eksempel ikke støjkluder fra skibet selv. Den måde kan heller ikke 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 sikrer interkalibreringen udveksling af erfaringer blandt kolleger 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 kursus og efteruddannelse i anvendelse af måleudstyr og tolkning af data.

I forbindelse med interkalibreringen er der fokus på et bestemt tema. Ved interkalibreringen i 2002 var temaet bekæmpelse af olieforurening til søs. Det var inspireret af oliekatastrofen i Grønsund, hvor det kom frem, at amterne (i lighed med andre instanser) ikke havde udstyr til prøvetagning af olie. Interkalibreringen medførte, at der i samarbejde med Søværnets Operative Kommando (SOK) blev udviklet kasser med olieprøvetagningsudstyr. Disse kasser anvendtes derefter af samtlige amter – både til lands (miljøvagter m.m.) og til søs. Brug og indhold af kasserne blev opdateret ved denne interkalibrering i Nyborg.

Resultaterne af interkalibreringerne er blevet præsenteret både nationalt og internationalt.

3.2 Interkalibrering 2006

Formålet med interkalibreringen i 2006 var overordnet at sikre og dokumentere ensartede målinger. Endvidere fungerede interkalibreringen som et "brush up-kursus" i de tekniske anvisninger, der blev diskuteret. Oliekasserne fra SOK blev gennemgået, og der var lejlighed til et besøg hos Kommunekemi a/s.

I denne interkalibrering blev der fokuseret på temamålinger og analyser af vandkemi, primærproduktion, iltmålinger og klorofyl. I forbindelse med sidstnævnte parameter blev der også foretaget en kontrol af delta-gernes fluorescensmålere monteret på CTD-sonder. Mere specifikt berørte interkalibreringen en række vigtige problemstillinger vedrørende nøjagtighed og præcision af:

- prøvetagningsdybden
- lyssvækkelsen ud fra sigtdybden og lysprofiler
- CTD-sondernes måling af salinitet, temperatur og ilt
- måleholdenes bestemmelse af nitrit + nitrat, ammonium, fosfat, silikat, klorofyl *a* og ilt
- måleholdenes bestemmelse af primærproduktion
- skibspositionen.

For at belyse disse problemstillinger gennemførte 18 målehold – fordelt på 16 miljøskibe – et omfattende måleprogram inklusive felt- og karmålinger. Måleprogrammet gennemgås i detaljer i kapitel 4.

Miljøskibene Leda, Genetica og Gunnar Thorson.



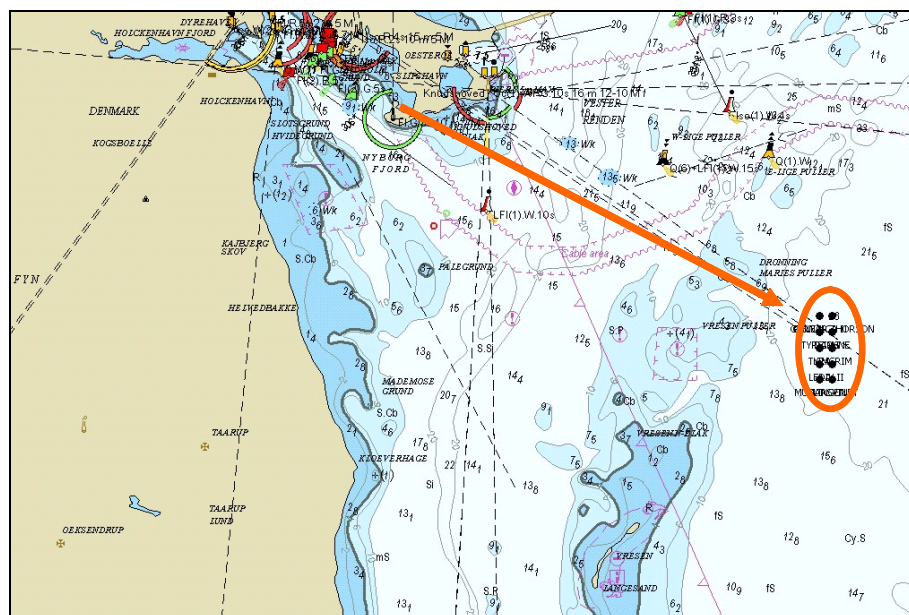
4 Planlægning og måleprogram

4.1 Tid og sted

Miljøskibstræffet i 2006 foregik fra tirsdag 13. juni til torsdag 15. juni 2006 i Nyborg Havn og i farvandet sydøst for Nyborg. Området ligger centralt i landet, havnen er stor, og Storebælt besidder gode muligheder for at måle i et område med springlag. De fleste deltagere kunne bo på Hotel Storebælt lige ved havnen, og Nyborg Havn stillede lokaler til rådighed ikke langt fra den kaj, hvor skibene lå.

Det område, der var udvalgt til in situ-målingerne, var området lige sydøst for Nyborg Fjord (se figur 4.1), hvor der var dybder fra 20 m til ca. 30 m. I tilfælde af blæsevejr var der udvalgt alternative måleområder.

Figur 4.1 In situ-måleområdet sydøst for Nyborg i Storebælt med angivelse af skibenes placering.



4.2 Deltagende skibe, målehold og deres udstyr

Der deltog 18 målehold fordelt på 16 skibe (se tabel 4.1). Nogle hold målte både in situ (til havs) og i kar. Andre målehold målte kun in situ (se tabel 4.1). Mange skibe har en CTD-sonde med rosette-vandhenter eller pumpe/slangesystem. Andre skibe bruger håndholdte CTD-sonder og en separat vandhenter, hvor prøvetagning foregår efter selve CTD-profilmålingen. Skibenes placering fremgår af figur 4.1.

Tabel 4.1 De deltagende miljøskibe, målehold, sonder og hvor de har målt (in situ-/kar-måling).

Institution	Skibsnavn	Målehold	In situ-måling	Kar-måling
DMU	Gunnar Thorson	DMU	Seabird	X
Frederiksborg Amt m.fl.	Frederiksborg Amt, gummibåd	FRB		X
Fyns Amt	Liv II	FYN1	G.M.I.	X (begge)
	Warrior I	FYN2	AROP	
Københavns Amt	Daphne	KBH	G.M.I.	X
Nordjyllands Amt	Aurelia	NJA	Aqua 16	X
Ribe Amt	Macoma	RIB	ME	X
Ringkjøbing Amt	Penelope	RKB	ME	X
Storstrøms Amt	Marsvinet	SSA	G.M.I.	X (begge)
	Humber I			
Sønderjyllands Amt	Musling	SJA	G.M.I.	X
Vejle Amt	Thyra	VEJ	G.M.I.	X
Viborg Amt	Limgrim	VIB1	ME OTS	X (kun Vib1)
	Limgrim	VIB2	ME	
Vestsjællands Amt	Leda	VSA	G.M.I.	X
Århus Amt	Tyrting, to målehold	AAR	G.M.I.	X (kun en)
Århus Universitet	Genetica II	AAU	G.M.I.	X

4.3 Områdebeskrivelse

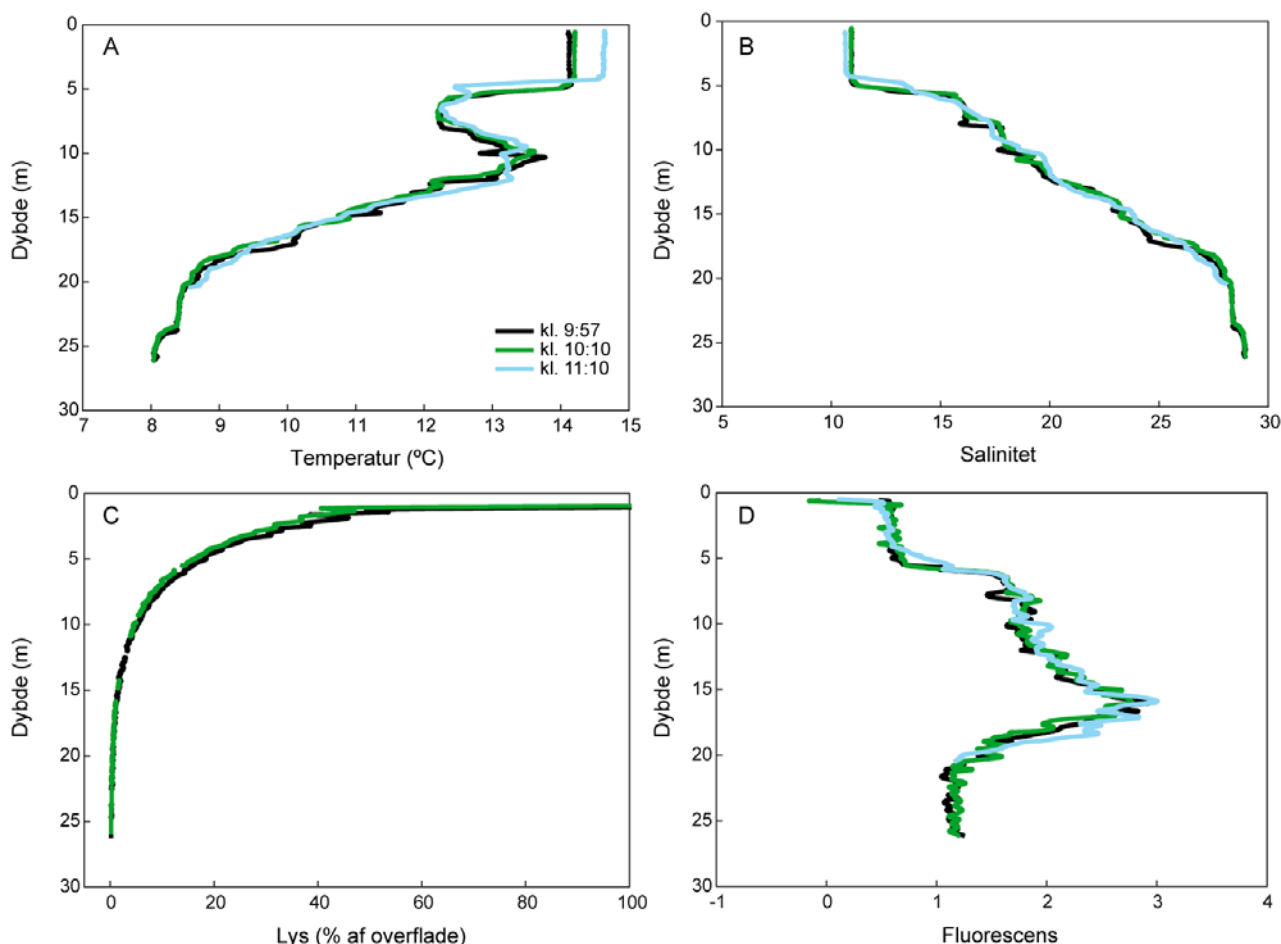
Vejrforholdene omkring Nyborg i dagene op til og under interkalibreringen var fint sommervejr med solskin, let vind (3-5 m/s) fra SV. Det gav gode forhold for gennemførelsen af målingerne for alle bådtyperne.

Måleområdet er et gennemstrømningsområde lidt syd for Storebæltsbroens vestlige ende. In situ-målingerne blev foretaget i løbet af få timer og figur 4.2 viser profiler af temperatur, salinitet, lys og fluorescens, som de blev registreret ombord på Gunnar Thorson, DMU.

Temperatur og salinitet: Figur 4.2 A og B viser, at vandsøjlen var lagdelt med et øvre vandlag på ca. 5-6 m's tykkelse, som var ca. 14° C varmt med en salinitet på 11. Springlaget strakte sig fra ca. 5 m til ca. 20 m's dybde med en tunge af varmere (13,5° C) vand omkring 12 m's dybde. Det nederste bundlag var omtrent 5 m tykt og bestod af vand på ca. 8° C og en salinitet på 29. I det øverste vandlag (0-5 m) varierede salinitet og temperatur med tiden, hvilket havde betydning for resultaterne af in situ-målingerne (se afsnit 5.1).

Lysdæmpning: Figur 4.2 C illustrerer lyssvækkelsen ned gennem vandsøjlen. Der er kun afbildet kurver fra to profilmålinger omkring kl. 11. De optiske forhold var stabile og homogene i området med en gennemsnitlig sigtdybde på 7,8 m.

Fluorescens: Figur 4.2 D viser et fluorescensmaksimum liggende på ca. 15 m's dybde. Den gennemsnitlige dybde for fluorescensmaksimum var for alle målehold på 15,4 m ($\pm 0,46$ m standardafvigelse).



Figur 4.2 Vertikale fordelinger af A) temperatur, B) salinitet, C) lyssvækkelse og D) fluorescens. Data stammer fra CTD-profiler taget af DMU på miljøskibet Gunnar Thorson med en times mellemrum i den periode, in situ-målingerne fandt sted.

4.4 Overordnet program

Programmet for alle 3 dage er vist nedenfor. Det detaljerede program samt vejledning for *in situ*-målinger findes i Bilag 1 og 2. Programmerne for *temamålinger* og *karkontrol* findes i afsnit 4.6 og 4.7.

Dag 1 - Tirsdag 13. juni 2006

- 16:00-20:00 Skibene ankommer til ADP (Associated Danish Ports) i Nyborg Havn
- 20:00 Velkomst til Interkalibrering 2006 hos ADP på havnen
- 20:30 Sidste nyt fra den Marine Erfa-gruppe
- 21:00 Udlevering af endeligt program, prøveflasker, labels m.m.

Dag 2 - Onsdag 14. juni 2006

- 06:45 Morgenmad på eget hotel/båd
- 07:30 Informationsmøde for alle hos ADP (Lindholm Havnevej 27)
- 07:50 Udlevering af frokost ved ADP
- 08:00 Skibene afgår fra Nyborg Havn til måleposition
- 09:00 - 12:30 Målinger på åbent hav: In situ-målinger
- 12:30 - 14:00 Temamålinger: primærproduktion, iltmålinger og vandkemi
- 13:00 - 17:00 Karmålinger i Nyborg Havn
- 17:30 senest! Aflevering af data på Gunnar Thorson

19:00 - 22:00 Fælles middag på Hotel Storebælt
22:00 - 23:00 Besøg på Gunnar Thorson

Dag 3 - Torsdag 15. juni 2006

08:00 Morgenmad på eget hotel/båd
08:45 - 10:30 Besøg hos Kommune Kemi a/s; Mødested: ADP
10:45 - 11:30 Gennemgang af olieprøvetagningskasse fra SOK på GT

09:00 - 12:00 Opdatering af mappen om Danske Miljøske (ADP)
10:00 - 12:00 "Åbent skib" på Gunnar Thorson, Tyrving og Marsvinet
12:00 Frokost i ADP-bygningen
13:00 - 15:00 Gennemgang af data fra 2006
Gennemgang af feltmålingerne fra onsdag
Gennemgang af data fra karmålingerne onsdag
Egenkontrol (tidsserier af salinitet m.m.)
Diskussion og evaluering - status på tekniske anvisninger
15:00 Marin interkalibrering 2006 slutter

4.5 In situ-målinger

Onsdagens program bestod af 2 dele: in situ-målinger og karkontrol (se afsnit 4.6).

Inden mødet fandt sted havde deltagerne fået tilsendt en detaljeret vejledning med skema til brug for in situ-målingerne (Bilag 1 og 2). Ved at følge tidsplanen nøje og følge vejledningerne ville måleholdene udføre de samme målinger inden for så lille en tidsramme som muligt.

4.6 Temamålinger

Programpunktet temamålinger fokuserede på målinger af tre parametre: Primærproduktion, titrering af ilt og vandkemiske analyser, herunder klorofyl. Inden afsejlingen fra in situ-stationen i det åbne Storebælt fyldte Gunnar Thorson 3 store kar med vand fra hhv. 5 m's dybde, klorofylmaksimum i godt 15 m's dybde og fra bundvandet i 20 m's dybde. Vandet i karrene blev holdt homogent ved jævnlig omrøring.

Alle deltagende amter hentede prøver på Gunnar Thorson mellem kl. 12:30 og 14:00, og hvert amt arrangerede transport til deres sædvanlige analyseinstitut. Transporten blev arrangeret således, at analyser af næringssalte, klorofyl og primærproduktion kunne startes kl. 17:30.

Klorofyl *a* og primærproduktion: Til hvert målehold (hvert amt og Århus Universitet) fyldte DMU to 10 liters rengjorte eddikedunke med vand fra hhv. 5 m og klorofylmaksimum til 3-dobbelt bestemmelse af klorofyl. Dunkene blev rystet, hvorpå 3 liter blev udtaget og overført til 5 liters eddikedunke til bestemmelse af primærproduktion. Prøverne skulle afleveres uåbnede direkte til analyseinstituttet.

Næringssalte: Til hvert målehold (hvert amt og Århus Universitet) fyldte DMU to 5 liters eddikedunke med vand fra hhv. 5 m's og 20 m's dybde til bestemmelse af næringssalte. Prøverne blev afleveret uåbnede direkte til analyseinstituttet.

Ilttitrering: DMU havde fremstillet normalvand til interkalibrering af iltanalyser, dvs. filtreret og autoklaveret havvand, der havde stået lagret i åben beholder, så det var i ligevægt med luftens iltindhold. Vandprøver til titrering af ilt blev tappet af hvert deltagende amt fra DMU's beholder. Der blev lavet en tripel-bestemmelse af ilt. Vandprøverne blev enten analyseret af amterne selv eller efterfølgende af deres eget laboratorium.

4.7 Karmålinger

På kajen i Nyborg Havn (Lindholm) var der opsat to store kar med forskellig salinitet og temperatur. Alle deltagende målehold (kun en sonde pr. skib) skulle lave karkontrol i disse to kar. Hver sonde skulle måle salinitet og temperatur i begge kar. Karmålinger foregik efter nedenstående skema. Trykkontrol af dybdemåler blev udført på skibene i ventetiden mellem karmålingerne.

Program for karkontrol:

Vandprøver blev taget fortløbende til bestemmelse af salinitet.

Temperaturen blev målt med Vejle Amts SIS-CTD i det ene kar, og med DMU's TESTO termometer i det andet kar. Tidsplanen fremgår af tabel 4.2.

Tabel 4.2 Tidsplan for karmålinger af salinitet, temperatur og fluorescens.

Tid	Kar 1 Salt og temperatur	Kar 2 Salt og temperatur	Fluorescens (hvis man har en)
13:00	Daphne		
13:15	Leda	Daphne	
13:30	Macoma	Leda	Daphne
13:45	Penelope	Macoma	Leda
14:00	Marsvinet	Penelope	Macoma
14:15	Musling	Marsvinet	Penelope
14:30	Humber I	Musling	Marsvinet
14:45	Tyra	Humber I	Musling
15:00	Limgrim	Tyra	Humber I
15:15	Aurelia	Limgrim	Tyra
15:30	Tyrting	Aurelia	Limgrim
15:45	Genetica II	Tyrting	Aurelia
16:00	Gunnar Thorson	Genetica II	Tyrting
16:15	Warrior I	Gunnar Thorson	Genetica II
16:30	LIV II	Warrior I	Gunnar Thorson
16:45		LIV II	Warrior I
17:00			LIV II

Der var afsat 15 minutter til hver kontroldel (kar 1, kar 2 og fluorescens).

5 Resultater

5.1 In situ-målinger

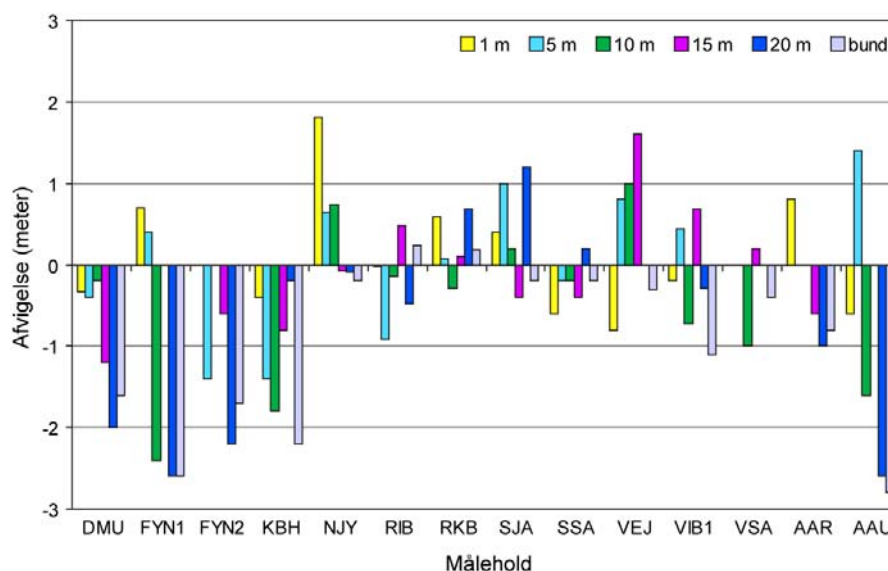
Kontrol af vandhentning

I den marine overvågning er der i høj grad en sammenkobling mellem vandkemiske målinger og CTD-målingerne. Denne sammenkobling er en essentiel del af overvågningsprogrammets tilstandsvurdering og anvendes også i den modellering, der foretages. En egentlig evaluering af denne sammenkobling blev foretaget under interkalibreringen i 2006, hvor en simpel evaluering af sammenkoblingen blev udført på basis af henholdsvis dybde- og salinitetsværdier. Resultaterne viste, at afvigelsen mellem den angivne og reelle prøvetagningsdybde var uforholdsmæssigt stor, men at der var sket en generel forbedring af prøvetagningsdybden, som blev tilskrevet den øgede anvendelse af pumpesystemer.

Vandprøvetagningen blev udført af måleholdene efter retningslinierne beskrevet i de tekniske anvisninger. For hver dybde (1, 5, 10, 15, 20, 22 m og fluorescensmaksimum) blev der udtaget en vandprøve til analyse for salinitet med salinometer.

Saliniteten i vandprøven blev sammenstillet med CTD-målingen fra det enkelte målehold. Den reelle prøvetagningsdybde blev således fundet ud fra profilmålingerne ved at identificere den dybde i profilet, hvor saliniteten svarede til saliniteten i vandprøven. Den reelle dybde for prøvetagningen blev derefter sammenlignet med den angivne dybde.

Figur 5.1 Afvigelse i meter mellem det enkelte måleholds salinitetsprøve og CTD-profil for de angivne dybder 1, 5, 10, 15, 20 meter samt bund.



Resultater

Generelt viste CTD-profilerne, at saliniteten varierede betydeligt med tiden (figur 4.2 B). Især i de øverste 1-3 m og tæt ved bunden var der ikke et monotont voksende forhold mellem salinitet og dybde. Måleholdenes salinometermålinger viste derfor en vis variation i forhold til CTD-profilerne i både top og bund.

Figur 5.1 viser forskellen i meter mellem måleholdenes salinometermålinger på vandprøver og deres dybdeangivelse med samme salinitet fra deres CTD-profil. En positiv værdi betyder, at dybden, hvor CTD'ens salinitetsværdi tilsvarede salinometermålingen, er dybere end den nominelle dybde. Generelt kan det noteres, at dybdeangivelserne samlet afveg med -0,35 m, således at man tog en vandprøve 35 cm højere oppe i vandsøjlen end antaget. Standardafvigelsen var 0,99 m, som hovedsageligt skyldes større afvigelser på 22 meter samt den generelle usikkerhed, der ligger i denne type analyse. Udfaldet af analysen er eksempelvis afhængig af, hvor nøjagtig saliniteten bliver målt af de enkelte måleholds CTD. Der er behov for yderligere arbejde med prøvetagningen, især på lavt vand, hvor dybden kan være betydende for resultaterne.

Lyssvækkelse

Lysniveauet i vandsøjlen er afhængig af overfladeindstrålingen og lyssvækkelsen. Sidstnævnte er styret af mængden af fytoplankton, opløst organisk stof, resuspenderet bundmateriale og andre partikler i vandet. Lyssvækkelsen giver derved et indirekte mål af påvirkningen fra afstrømning, ustabile sedimentforhold og fytoplanktonopblomstringer på det målte vandområde. Denne kobling gør lyssvækkelse til en vigtig parameter i overvågningen som en systemintegreret responsparameter. Lysets nedtrængning i vand estimeres ved at måle lysmængden i flere dybder og ved at måle sigtdybden.

Lyssvækkelseskoefficienten, K_d , beregnes som hældningen på et plot med $\ln(\text{lys})$ mod dybden og har enheden m^{-1} . Estimatet af svækkelseskoefficienten kan variere med det dybdeinterval, som anvendes i beregningen.

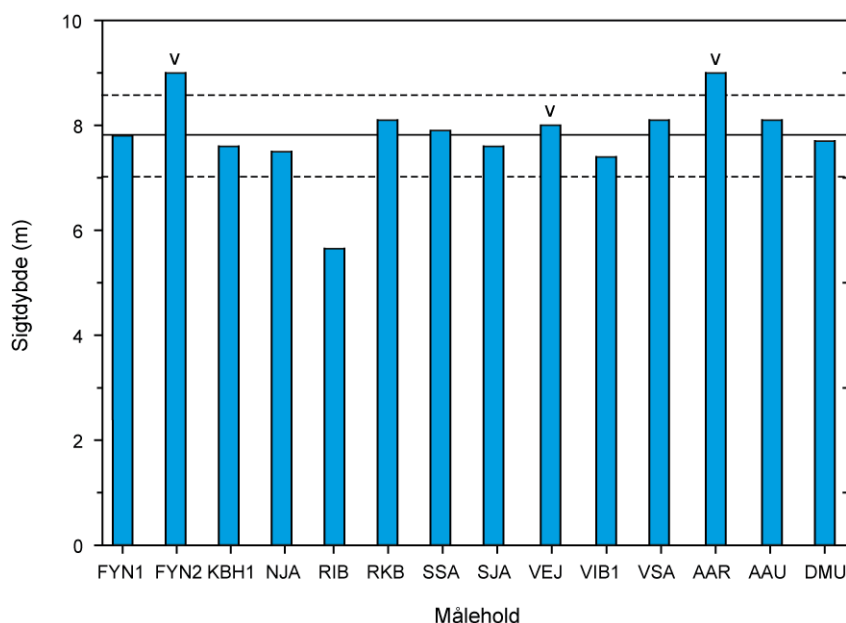
Secchi-dybden er et mål for vandets gennemsigtighed og angives i meter. Secchi-dybden er den maksimale dybde, hvor secchi-skiven netop er synlig. K_d kan også estimeres ud fra secchi-dybden ved anvendelse af en empirisk konstant:

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

Resultater

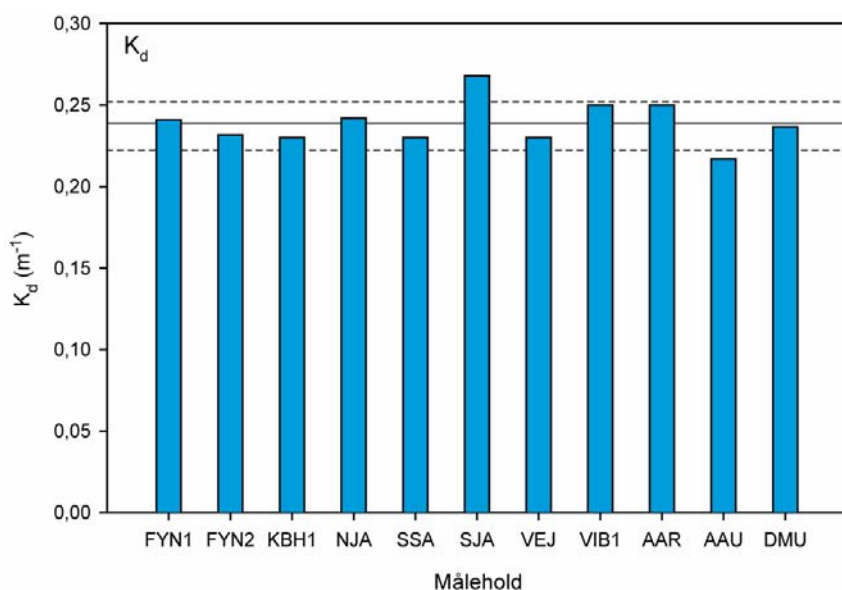
Måleresultaterne for secchi-dybden er vist på figur 5.2 Gennemsnitsværdien for alle målehold var 7,82 m med standardafvigelse 0,79 m. Tre målehold var uden for standardafvigelsen, hvoraf to anvendte vandkikkert og overestimerede sigtdybden og et enkelt hold underestimerede secchi-dybden i forhold til gennemsnitsværdien.

Figur 5.2 Secchi-dybden målt in situ af de deltagende målehold. Linien repræsenterer gennemsnittet og standardafvigelsen er markeret med stiplede linier. Målehold, der anvendte vandkikkert, er markeret med v.



K_d -værdien i figur 5.3. er beregnet ud fra CTD-profilmålinger af lysindholdet i vandet. To målehold faldt uden for middelværdiens standardafvigelse med hhv. et over- og et underestimat.

Figur 5.3 K_d -værdier målt in situ. Gennemsnitsværdien af alle værdier er markeret med den optrukne linie og standardafvigelse med stiplede linier.



Diskussion

De sidste interkalibreringsøvelser i 2002 og 1998 viste, at målingerne af secchi-dybden er forholdsvis præcise, men de er ikke velegnede til at beregne lysniveauet i en given dybde. Secchi-dybden måles fra overfladen og giver kun en enkel måleværdi, hvilket ikke er nok til at beskrive lysniveauet i vandsøjlen. Secchi-målingerne er velegnede til at kontrollere CTD-målinger af lysdæmpningen.

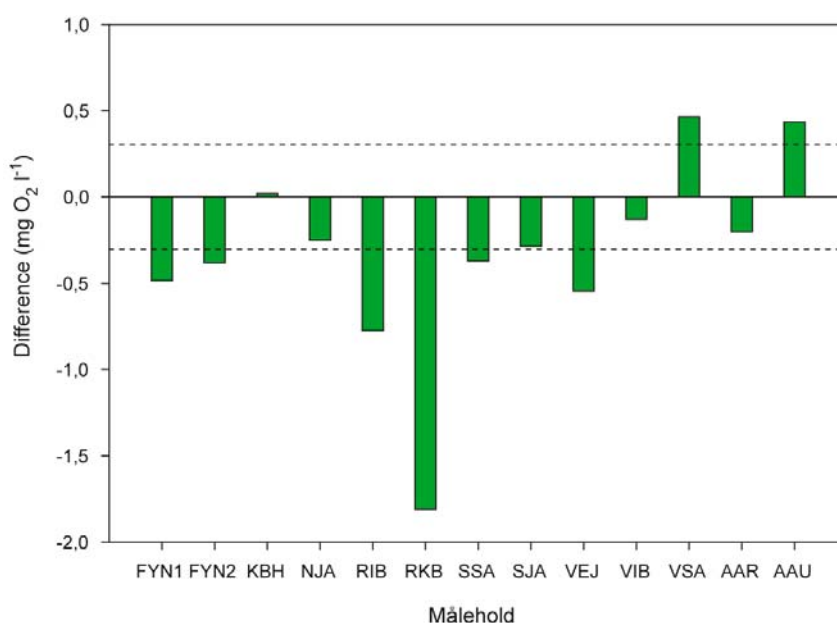
I denne interkalibreringsøvelse var der god overensstemmelse mellem holdenes sigt dybdemålinger og K_d -målingerne og overordnet set gav resultaterne et klart indtryk af, at måleholdene udfører pålidelige og nøjagtige bestemmelser af lyssvækkelseskoefficienten. Interkalibreringen i 2002 viste, at sigt dybdemålinger afveg signifikant fra hinanden med eller

uden brug af vandkikkert. I denne øvelse blev det ikke undersøgt systematisk, men de få målehold, der anvendte vandkikkert, havde alle større sigtdybder i forhold til den totale gennemsnitsværdi. I lighed med interkalibreringen i 2002 var der større variation på sigtdybden end på K_d -værdier, men overordnet set var måleholdenes estimer af sigtdybde og K_d -værdi nøjagtige og pålidelige.

Ilt

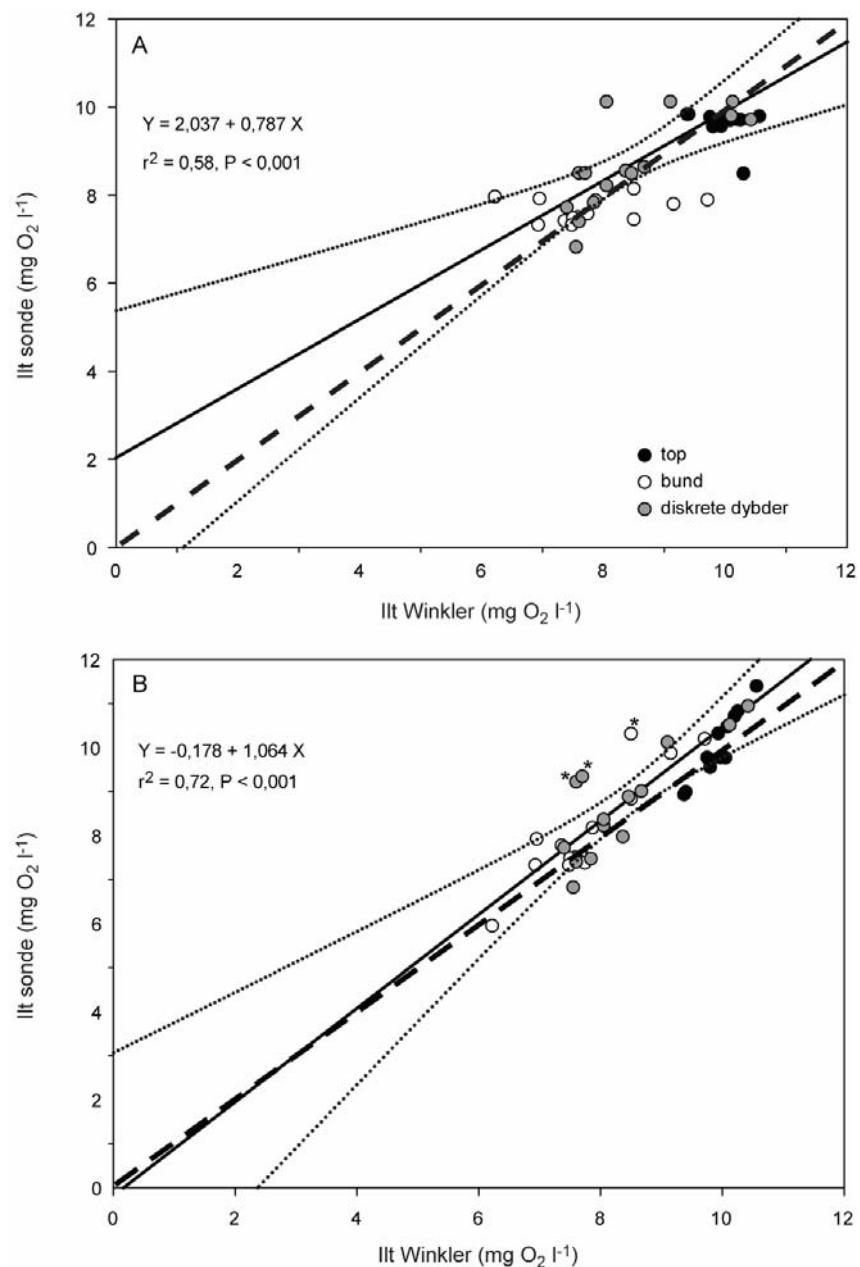
Sammenlignende målinger af iltkoncentrationen ved hjælp af Winkler-titrering og sonde måling viste tydelige forskelle for 8 ud af 13 målehold på 1 m's dybde (figur 5.4). Differencen mellem de to målemetoder må maksimalt overstige $0,3 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$. Overskrides den værdi, skal sensor-estimatet korrigeres med Winkler-bestemmelsen.

Figur 5.4 Differencen mellem Winkler-titrering og sondebestemt iltkoncentration for de enkelte målehold på 1 m's dybde. De stiplede linier angiver kvalitetskriteriet på $0,3 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$.



Af figur 5.5A fremgår det, at der primært var en stor variation inden for de diskrete prøver (5, 10, 15, 20, og 25 m) og bundprøverne, samt at iltkoncentrationen som forventet var højest i overfladevandet og lavest i bundprøven. Ved at korrigere iltsondemålingerne med Winkler-titreringen ved 1 m opnås overordnet en bedre overensstemmelse mellem de to målemetoder vurderet ud fra hældningen, som bliver tættere på 1, samt determinations-koefficienten (figur 5.5B). Der er dog stadig en uforklaret variation i forholdet mellem sonde og Winkler-bestemmelserne. Enkelte prøver afveg stadig væsentligt efter korrektionen og ved sammenligning med figur 5.4 ses, at dette svarer til et målehold (RKB), som havde den største afvigelse mellem Winkler- og sonde målingerne.

Figur 5.5 Sammenligning af iltkoncentrationer bestemt ved hjælp af Winkler-titrering og ilt-sonder. A) uden korrektion, B) med korrektion. Den stiplede linie er identitetslinien, den fuldt optrukne linie er fundet ved lineær regression og de prikkede linier er 95% konfidensgrænse af regressionslinien. Markant afvigende målehold er markeret med *.



Diskussion

Iltsondemålingerne viste sig at være behæftet med en del usikkerhed, der gav sig udslag i for store forskelle mellem Winkler- og sondedata. Forskellene kunne reduceres betragteligt ved at korrigere med supplerende Winkler-målinger. Det stemmer overens med resultaterne fra den sidste interkalibreringsøvelse, hvor det blev anbefalet at foretage Winkler-målinger på en eller flere dybder. Samtidig understreger det vigtigheden af at overholde de procedurer for iltmålinger, der er beskrevet i de tekniske anvisninger for måling af ilt, hvad angår aftapning, opbevaring af prøver og korrekt kalibrering/korrektion af sondemålinger. Resultaterne viste, at det stadig er nødvendigt at lave Winkler-bestemmelse af iltindholdet for at sikre og eventuelt korrigere CTD-målingerne. Det anbefales, at der laves mindst én Winkler-bestemmelse for hver profilmåling.

5.2 Karkontrol

Resume

Korrekthed og præcision af temperatur- og salinitetsmålinger blev undersøgt for 15 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 generelt rigtig god for alle temperaturmålinger bortset fra en enkelt. Temperaturmålingerne var på samme niveau som de tidligere år, idet 92% af sonderne overholdt kravet om mindre afvigelse end 0,1° C, i modsætning til 75% af sonderne i 1997. Korrektheden af salinitetsmålingerne var også generelt god. Både ved 15 psu og 33 psu overholdt ca. 75% af målesonderne kravværdien. Samlet lå kvaliteten af salinitetsmålingerne næsten på samme niveau som i 2002 og 1998 og væsentlig bedre end i 1997.

Introduktion

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

Metode

Karkontrollen blev udført på kajen i Nyborg Havn, hvor der var opstillet to store kar, som blev fyldt med vand aftenen forinden målingerne. Det ene kar blev fyldt med havvand fra Kattegat medbragt af Gunnar Thorson, det andet med vand fra Nyborg Havn. Vandet fra Kattegat havde en salinitet på ca. 33 psu, mens vandet fra Nyborg Havn havde en salinitet på ca. 15 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. Samtidig med hver temperaturmåling blev der målt en referencetemperatur med et præcisionstermometer. I kar 1 blev anvendt et præcisionstermometer fra DMU, mens der i kar 2 blev anvendt et præcisionstermometer fra Vejle Amt.

I forbindelse med salinitetsmålinger 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.

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 for CTD-sondens temperaturmåling skal være 0,05° C, og 0,05 psu for salinitetsmålingen.

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 for CTD-sondens temperaturmåling er 0,1° C, mens den for salinitetsmålingen er 0,1 psu.

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.

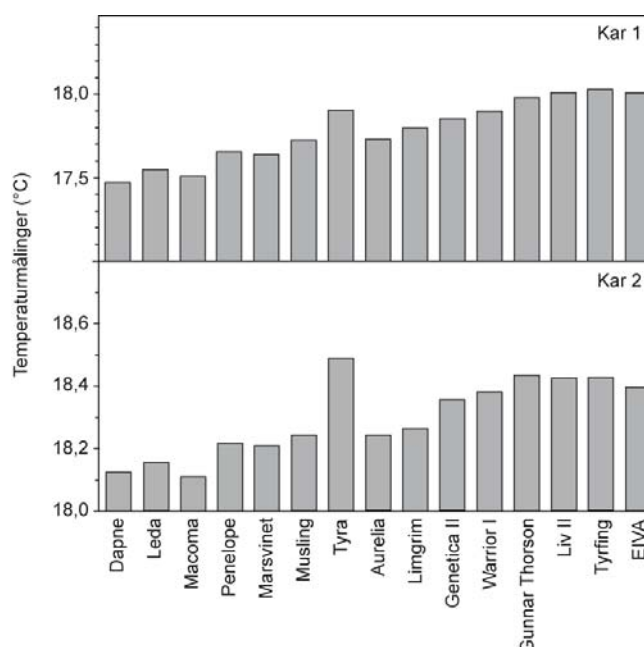
For at evaluere CTD-målingerne behandles måleresultaterne statistisk. Metoden er gennemgået i vejledningen (*Rasmussen et al. 1998*). Med tre observationer er kravene til hhv. korrekthed og præcision 2,9. Der deltog 15 målehold/sonder i karkontrollen.

Resultater

Temperatur

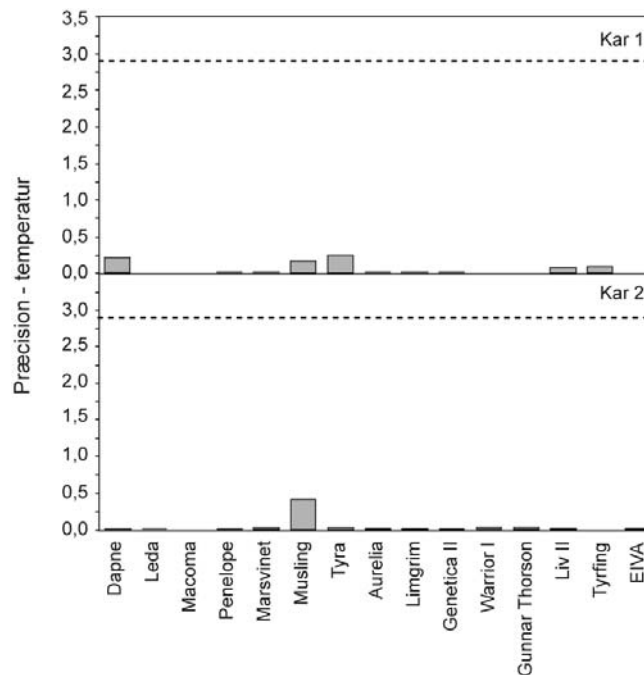
Middelværdien for måleholdenes temperaturmålinger er vist i figur 5.6. Måleholdene er på alle figurer angivet i kronologisk rækkefølge. Som det ses, steg temperaturen signifikant i løbet af måleperioden i begge kar.

Figur 5.6 Middelværdier for temperaturmålinger udført i kar med forskellig temperatur. Vær opmærksom på forskellige skalaer for kar 1 og 2.



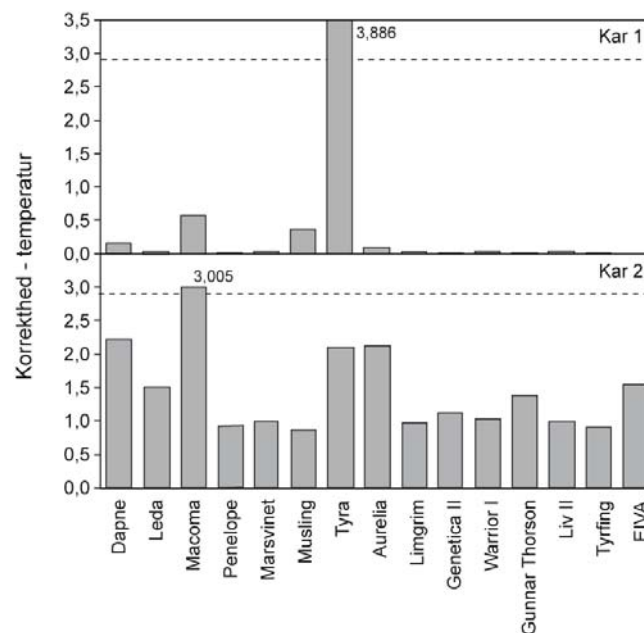
Præcisionen i holdenes temperaturmålinger fremgår af figur 5.7. Alle målehold lå væsentlig under kravværdien på 2,9 både for kar 1 og 2.

Figur 5.7 Præcisionen for temperaturmålinger udført i kar med forskellig temperatur.



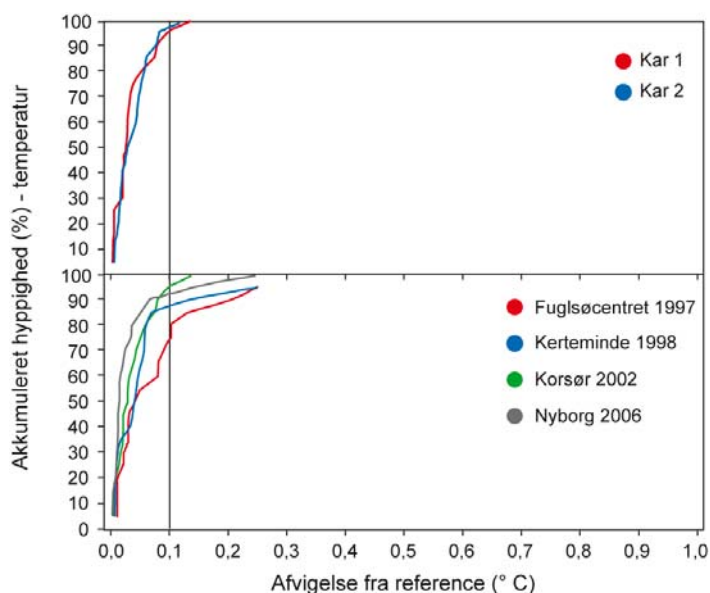
Temperaturmålingernes korrekthed i kar 1 og 2 fremgår af figur 5.8. Kravværdien er angivet med en stiple vandret linie på figuren. Som det ses, lå alle målehold – bortset fra Tyra – væsentlig under kravværdien på 2,9 i kar 1. Det samme gør sig gældende for kar 2, hvor alle – bortset fra Macoma – lå under kravværdien på 2,9. Dog er det med generelt højere værdier end i kar 1.

Figur 5.8 Korrektheden for temperaturmålinger udført i kar med forskellig temperatur.



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 5.9. Resultaterne viser, at 95% af temperaturmålingerne i begge kar opfylder kravet om $< 0,1^{\circ}\text{C}$ afvigelse i modsætning til 75% af sonderne i 1997.

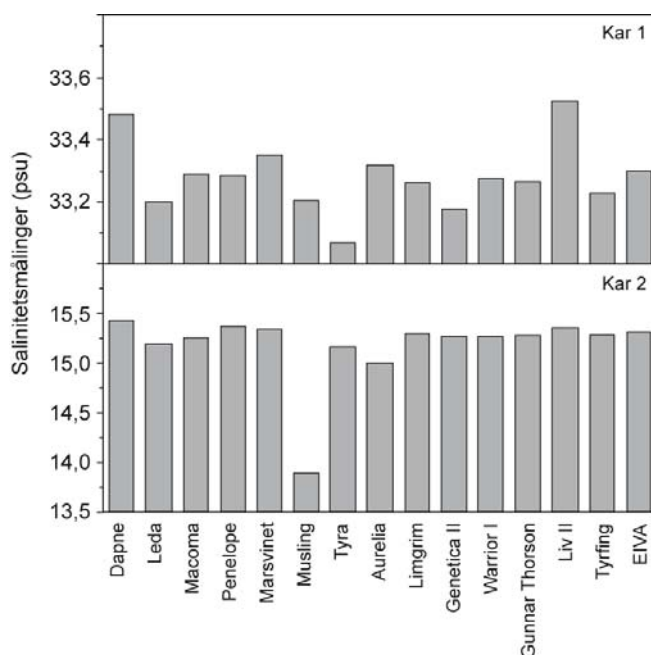
Figur 5.9 Akkumuleret hyppighed af afvigelser i CTD-sondernes temperaturmålinger i forhold til målinger med et præcisionstermometer. Øverste figur viser data fra karmålingerne. Nederste figur viser en sammenligning af alle data fra Nyborg med karmålinger fra tidligere interkalibreringer. Den lodrette linie angiver kravet om maksimalt 0,1° C afvigelse.



Salinitet

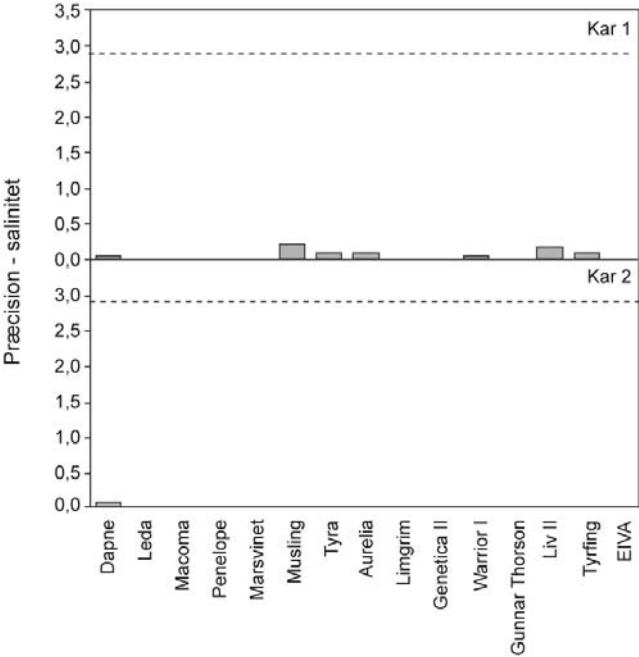
Middelværdien for måleholdenes salinitetsmålinger er vist i figur 5.10. Måleholdene er på alle figurer angivet i kronologisk rækkefølge.

Figur 5.10 Middelværdier for salinitetsmålinger udført i kar med forskellig salinitet. Vær opmærksom på forskellige skalaer for kar 1 og 2.



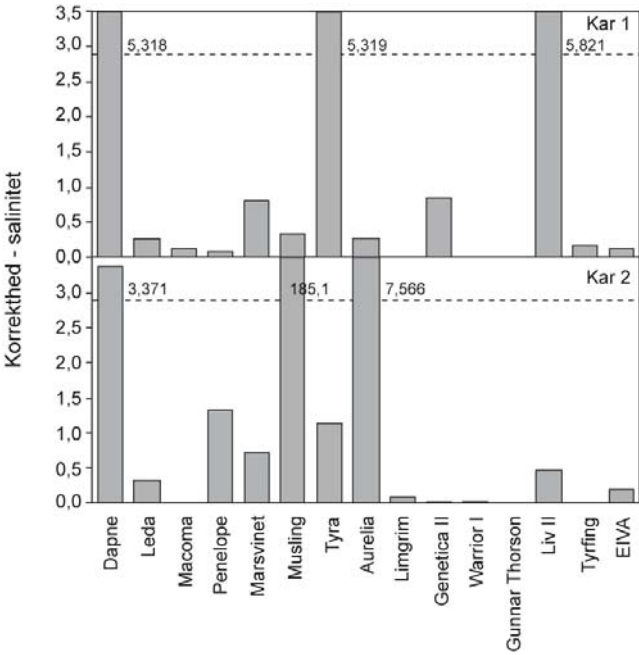
Præcisionen i holdenes salinitetsmålinger fremgår af figur 5.11. De enkelte måleholds præcision varierede mellem kar 1 og 2. Præcisionen var generelt højere for målinger foretaget i kar 2 sammenlignet med kar 1. For begge kar er alle målinger langt under kravværdien på 2,9.

Figur 5.11 Præcisionen for salinitetsmålinger udført i kar med forskellig salinitet.



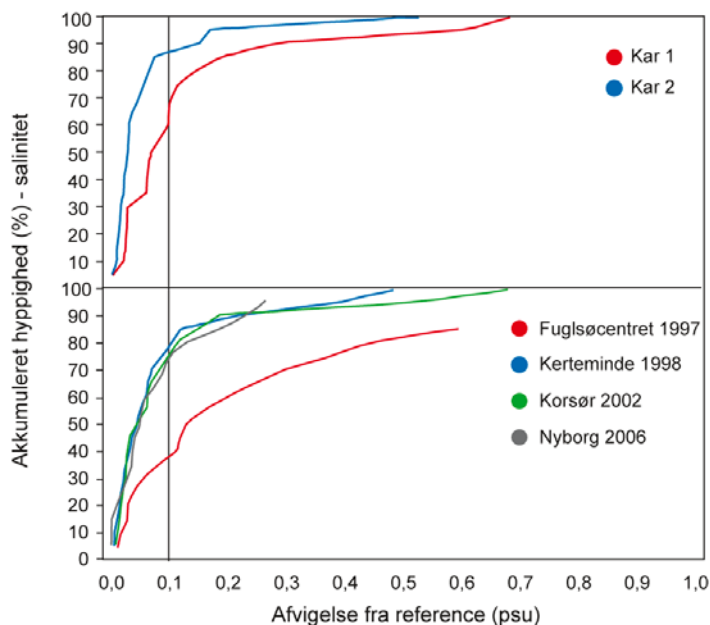
Salinitetsmålingernes korrekthed i kar 1 og 2 fremgår af figur 5.12. Som det ses, er det ikke alle målehold, som overholdt kravværdien på 2,9. Måleholdet Musling havde en ekstremt dårlig korrekthed på 185 i kar 2.

Figur 5.12 Korrektheden for salinitetsmålinger udført i kar med forskellig saliniteter.



For at overholde kravværdien skal afvigelsen fra referencemålingen være $< 0,1$ psu for saliniteten. Kravværdien er angivet med en lodret linie på figur 5.13. Resultaterne viste, at der var stor forskel på kvaliteten af målingerne i de to kar, idet ca. 85% af resultaterne fra kar 2, som indeholdt det lavsaline vand, opfyldte kravet $< 0,1$ psu, mens det kun var ca. 60% af målingerne fra kar 1 med det højsaline vand, der opfyldte kvalitetskravet. Af figuren fremgår det også, at dette års salinitetsmålinger samlet set lå en smule dårligere end målingerne i 1998, men på samme niveau som i 2002.

Figur 5.13 Akkumuleret hyppighed af afvigelserne i CTD-sondernes salinitetsmålinger i forhold til referencemålinger med et salinometer. Øverste figur viser data fra karmålingerne. Nederste figur viser en sammenligning af alle data med karmålinger fra tidligere interkalibreringer. Den lodrette linie angiver kravet om maksimalt 0,1 psu afvigelse.



Diskussion og konklusion

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

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

Resultaterne fra salinitetsmålingerne viste, hvor vigtigt det er at inddrage hele måleområdet 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 var der ikke sket yderligere fremgang i forhold til årene 2002 og 1998. Det må derfor formodes, at der med den kvalitetsbevidsthed og rutine, der er blevet oparbejdet blandt prøvetagerne er nået et niveau for, hvor godt udstyret kan måle i praksis.

Der er ingen tvivl om, at karmålingerne er en meget vigtig kontrol, der bør fortsætte dels for at kunne isolere fejlkilder til forkerte målinger, dels for at kunne følge måleudstyrets tilstand og udvikling.

Der er fortsat behov for at arbejde med kontrollen – både til dagligt og ved interkalibreringer. Resultaterne fra interkalibreringerne tyder på, at det bliver svært at opnå bedre resultater med det nuværende udstyr. Det er sandsynligvis muligt at forbedre målingerne en smule ved hyppig kontrol og kalibrering, men en væsentlig forbedring vil sandsynligvis forudsætte en udskiftning af sensorerne eller målesystemerne.

5.3 Fluoremeterkontrol

Resume

Præcision for de deltagende miljøskibes fluoremetre blev undersøgt ved måling i 4 kar med forskellige koncentrationer af et fluorescerende stof. Fluoremetrenes præcision blev vurderet ud fra lineariteten af målingen i de 4 kar. Præcisionen på fluorescensmålingerne var gode, set ud fra lineariteten på de enkelte fluoremetres målinger, men der var stor variation på de enkelte værdier. Resultaterne viste, at de enkelte fluoremetre var gode relative målere, men de absolutte værdier kan ikke anvendes.

Introduktion

For at skabe et overblik over de enkelte miljøskibes fluoremetre blev der foretaget en kontrol ved interkalibreringen i Nyborg 2006. Kontrollen blev udført for at klarlægge de enkelte fluoremetres præcision ud fra lineariteten af et antal målinger i kar og for at sammenligne resultaterne fra de enkelte miljøskibe.

Metode

Kontrollen af miljøskibenes fluoremetre blev udført i kar på kajen i Nyborg Havn, hvor der var opstillet 4 kar med forskellige koncentrationer. De enkelte kars indhold var fremstillet af havvand samt blended spinat. For at belyse de enkelte fluoremetres præcision blev der foretaget en kontrol, hvor samtlige målehold kontrollerede deres fluoremeter i de 4 kar. Endvidere blev der i hvert kar målt op imod et referencefluoremeter, som blev stillet til rådighed af Århus Amt.

Fluoremeteret blev anbragt ved siden af referencefluoremeteret i en kanal med gennemstrømning for at opnå homogenitet i karret, se figur 5.14.

Der blev udført 10 aflæsninger for de to fluoremetre i de 4 kar og aflæsningerne blev foretaget med ca. 10 sekunders interval (der blev udtaget prøver fra de enkelte kar på forskellige tidspunkter til bestemmelse af klorofyl).

Efterfølgende blev de enkelte miljøskibe bedt om at aflæse deres fluoremeter i luft og sende resultaterne til Århus Amt. Dette blev udført nogen tid efter interkalibreringen i Nyborg var gennemført.

Figur 5.14 Kar som blev anvendt til parallelle fluorescensmålinger. Referencefluoremeter måler op mod fluoremeter fra måleholdene.



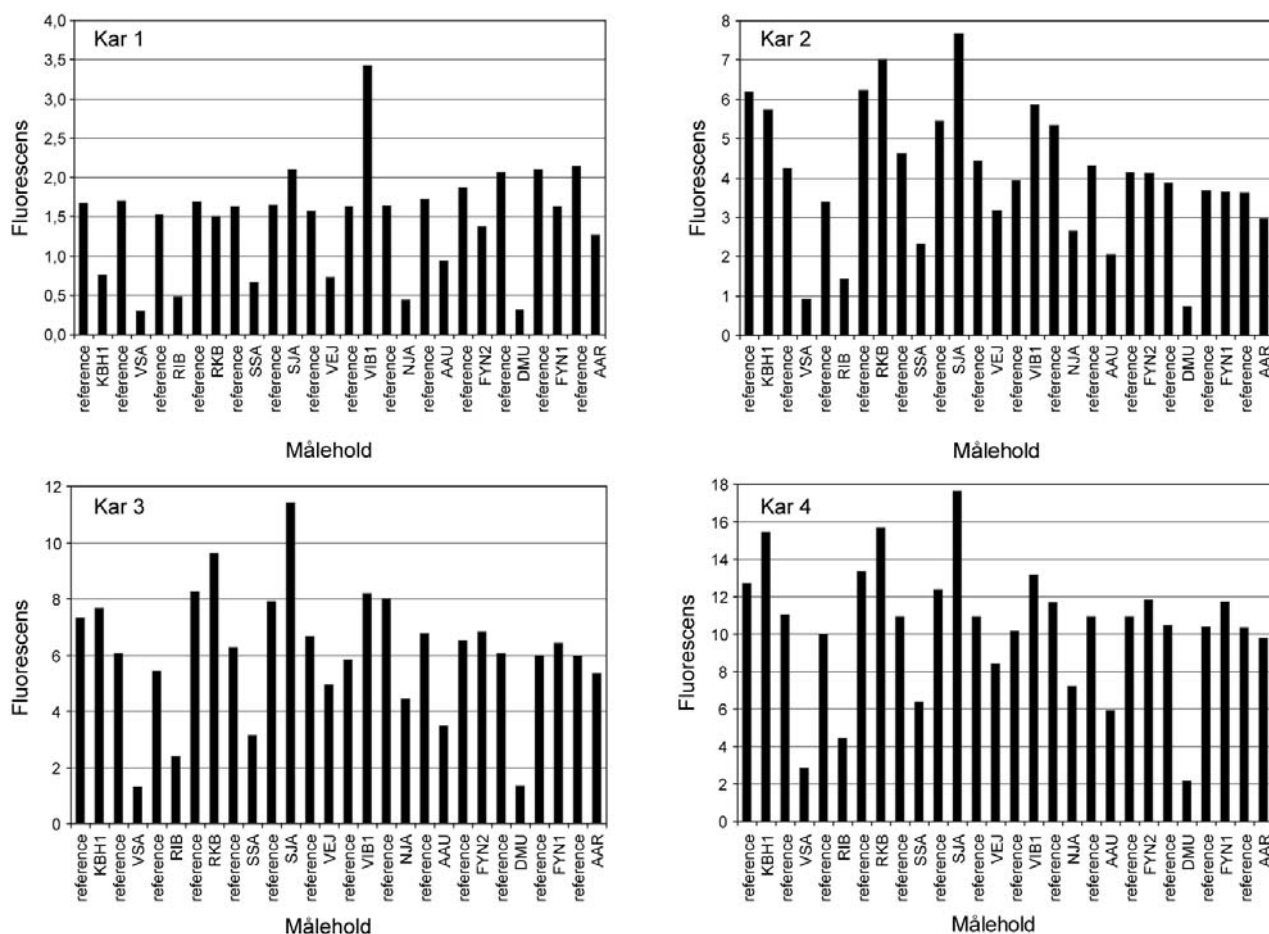
Databehandling

På baggrund af de indsamlede resultater fra de udførte fluorescensmålinger kan præcisionen af de enkelte miljøskibes fluoremetre vurderes. Præcisionen af det enkelte fluoremeter blev vurderet ud fra lineariteten på målingen i de 4 kar. Ligeledes blev måling vurderet i forhold til referencefluoremeteret.

Da fluoremeterets værdi normalt fluktuerer i væsken, blev der gennemført 10 aflæsninger med ca. 10 sekunders interval og midlet for at opnå størst præcision. Middelværdien for de 10 målinger i hvert kar blev plottet mod middelværdien for referencefluoremetrets målinger.

Resultater

Middelværdien for måleholdenes fluorescensmålinger i de 4 kar er vist i figur 5.15. Måleholdenes resultater kan ikke sammenlignes, men kun sammenholdes med referencemålingen, da koncentrationen i de 4 kar ikke kunne holdes konstant.



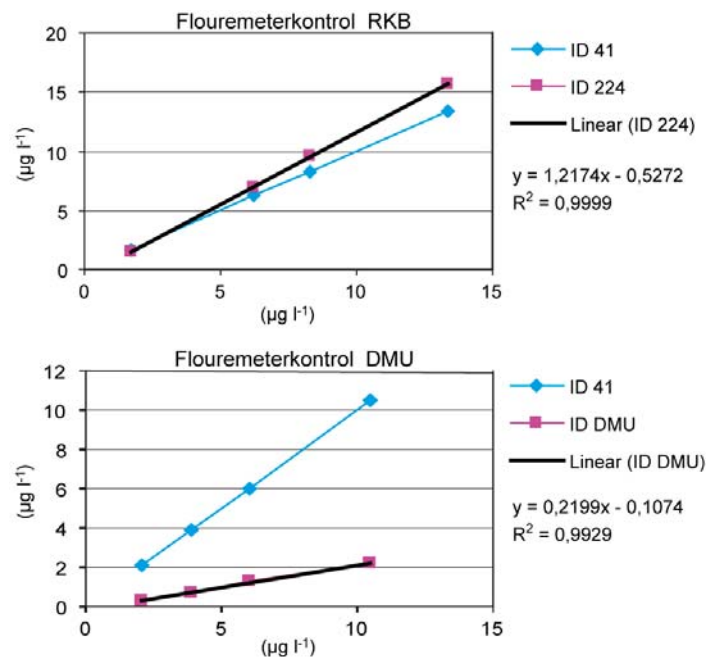
Figur 5.15 Sammenligning af de 4 kar, hvor der blev målt. Søjlerne i diagrammer hører sammen parvis.

For hvert målehold blev data behandlet som tidligere beskrevet og der blev lavet et diagram for hvert målehold. Lineariteten for de enkelte måleholds fluoremetre blev vurderet ud fra graferne. Resultaterne for Ringkjøbing Amt samt DMU er vist som et eksempel i figur 5.16. Som det fremgår, var der stor forskel på de absolutte værdier, som fluoremetrene måler, men lineariteten for begge instrumenter var tilfredsstillende.

Set-up af fluoremeterkontrol på kajen i Nyborg Havn.

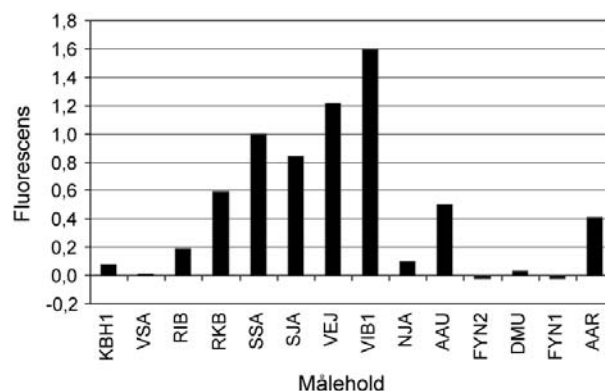


Figur 5.16 Målingerne for henholdsvis Ringkjøbing Amt og DMU.



Som figur 5.16 viser, var niveauet på fluorescensmålingerne meget forskellige, men lineariteten for begge fluoremetre var god og kvaliteten for fluorescensmålingen var tilfredsstillende. Dette kan blandt andet forklares ud fra figur 5.17, hvor de enkelte fluoremetres måling i luft er vist. Figur 5.17 indikerer, at der var stor forskel i de enkelte fluoremetres opsætning med hensyn til offset og gain.

Figur 5.17 Fluorescensmåling i luft for de deltagende miljøskibe.



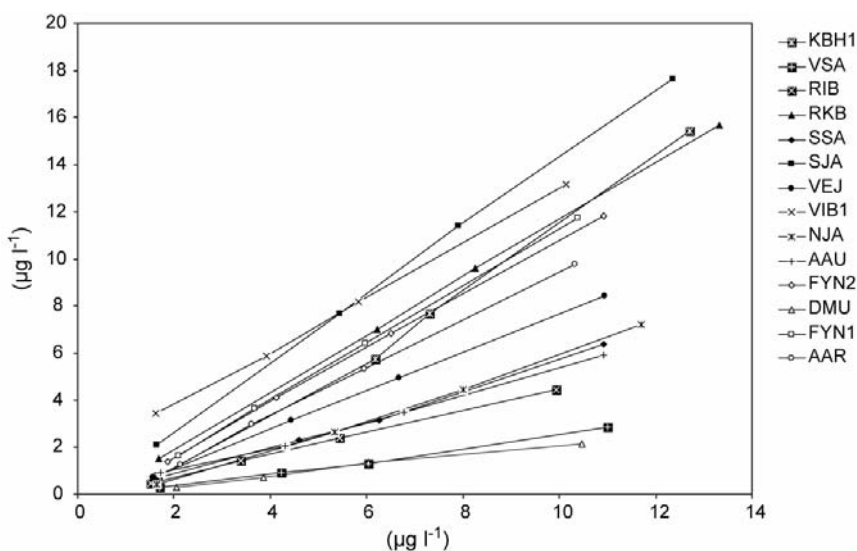
De to målinger i figur 5.16 er et eksempel på målingen fra Nyborg og i tabel 5.1 er resultaterne fra alle målehold medtaget. Resultaterne i tabellen viser, at der var stor forskel på de enkelte fluoremetres opsætning med hensyn til offset og gain, men lineariteten for fluoremetrene var god, hvilket viser, at de er gode som relative målere.

Tabel 5.1 Måleholdenes resultater for måling i de 4 kar.

	Hældning	Skæring med y-akse	R-værdi	Fabrikat
KBH1	1,34	1,94	0,9933	Haardt II.
VSA	0,28	0,25	0,9947	Cyclops
RIB	0,47	0,19	0,9995	Haardt st.
RKB	1,22	0,53	0,9999	Haardt st.
SSA	0,62	0,48	0,9949	Seapoint
SJA	1,45	0,23	0,9996	Haardt st.
VEJ	0,82	0,52	0,9999	Haardt st.
VIB1	1,15	1,46	0,9995	Meres
NJA	0,67	0,81	0,9966	Haardt st.
AAU	0,55	0,16	0,9952	AAU
FYN2	1,15	0,71	0,9998	Haardt st.
DMU	0,22	0,11	0,9929	Haardt st.
FYN1	1,22	0,88	0,9999	Haardt st.
AAR	1,03	0,86	0,9995	Haardt st.

Figur 5.18 viser fordelingen af de enkelte fluoremetres målinger. Fluoremetrene målte alle lineært, men spredningen i de absolutte værdier var stor.

Figur 5.18 Grafisk oversigt over måleholdenes fluorescensmåling i de 4 kar.



Diskussion

Det må vurderes ud fra de foretagne målinger, at måleholdenes fluoremetre er brugbare i den hensigt, de benyttes i dag i måleprogrammet. Fluoremetrene målte alle lineært, men de absolutte værdier for målingerne kan ikke bruges, da spredningen var for stor.

Fluorescensmålingen benyttes primært til at bestemme dybden for et muligt fluorescensmaksimum og det vil de testede fluoremetre alle kunne lokalisere med tilfredsstillende præcision trods forskel i den absolutte målte værdi.

Den her anvendte kalibreringsmetode er hensigtsmæssig, da det er en ensartet kalibreringsprocedure for fluoremetrerne, så resultaterne kan sammenlignes. Det er påvist, at fluoremetrene er stabile og meget lineære,

og en kalibrering som denne mod ens arbitrære koncentrationer af klorofyl er forholdsvist enkel og mulig at gennemføre. Det kan sandsynligvis lade sig gøre at fremstille en mere standardiseret kalibreringsreference.

5.4 Temamålinger

5.4.1 Næringssalte

Resume

Næringssaltdelen af interkalibreringsøvelsen fokuserede på variationen af de data amterne modtog fra analyselaboratorierne. Alle prøver blev sammenlignet med DMU's egne data, som var grundigt kvalitetskontrollerede. I prøver med næringssaltindhold omkring detektionsgrænsen var der, som forventet, stor variation blandt resultaterne. De gange, hvor det samme var tilfældet for prøver med større indhold, kan det tilskrives kontaminering og metodiske fejl i analysen. Mangelfulde oplysninger omkring udførelsen af analyserne betød, at de specifikke fejl ikke kunne identificeres i denne øvelse.

Introduktion

Måling af næringssaltkoncentrationer i vandfasen er en essentiel del af det marine overvågningsprogram og anvendes blandt andet til at vurdere effekten af forskellige tiltag for at nedsætte udledningen af næringssalte.

Målingerne er endvidere vigtige for forståelsen af biologiske processer i det marine økosystem, da de fleste biologiske processer både påvirker og er afhængige af næringssaltkoncentrationer. I overvågningsprogrammet måles en række uorganiske næringssalte (nitrat, nitrit, ammonium, fosfat og silikat). Desuden analyseres for total nitrogen (TN) og total fosfor (TP). Målinger af næringssalte kan være behæftet med en række potentielle fejlkilder. For at undgå disse fejlkilder, stilles der en række krav om kvaliteten af de indsamlede data. Kvalitetskravene omfatter samtlige processer fra prøvetagning til den analytisk-kemiske del af 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 prøver analyseret af både DMU og af de enkelte måleholds analyselaboratorier. Det gjorde det muligt at evaluere forskelle imellem analyselaboratorierne.

Metode

På prøvetagningsstationen i Storebælt blev der taget prøver til temakontrollen af næringssalte. To store kar blev fyldt med op til 200 liter vand fra hhv. overfladen (5 m) og bundvandet (ca. 20 m). Hvert målehold fik en 5 liters prøve fra hvert kar, som blev opbevaret koldt og mørkt og sendt til de respektive laboratorier så hurtigt som muligt. Laboratorierne udtog 6 replikater fra hver prøve, som blev analyseret for nitrit+nitrat, samt ammonium, fosfat og silikat samme dag. Samme antal replikater blev desuden analyseret for TN og TP. DMU analyserede den første og sidste serie fra begge kar for at vurdere eventuel udvikling fra start til slutning af tapningen.

Databehandling

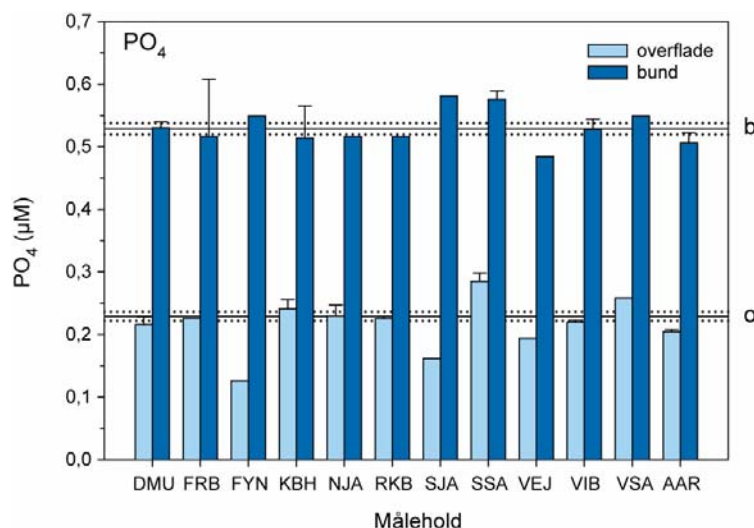
Data blev analyseret i SAS© software, hvor forskellen mellem hvert af de enkelte amter og DMU's resultater blev statistisk testet i en variansanalyse, efterfulgt af en Dunnett's test med DMU som kontrolgruppe. Hvis testen faldt ud som værende ikke signifikant, var der ingen forskel på DMU og amternes/laboratoriernes målinger. Data blev først grupperet efter amt, og derefter grupperet efter analyselaboratorium for at se, om der fremstod mønstre i eventuelle afvigelser.

Resultater

Overordnet set havde overfladevandet lave koncentrationer af næringsalte, som lå tæt på detektionsgrænserne i de anvendte analysemetoder, hvilket påvirker nøjagtigheden af målingerne. Endvidere bør det også bemærkes, at målingernes standardafvigelser, deres præcision eller reproducerbarhed, overvejende var meget fornuftige og forskellene ofte så små, at de lå inden for det acceptable.

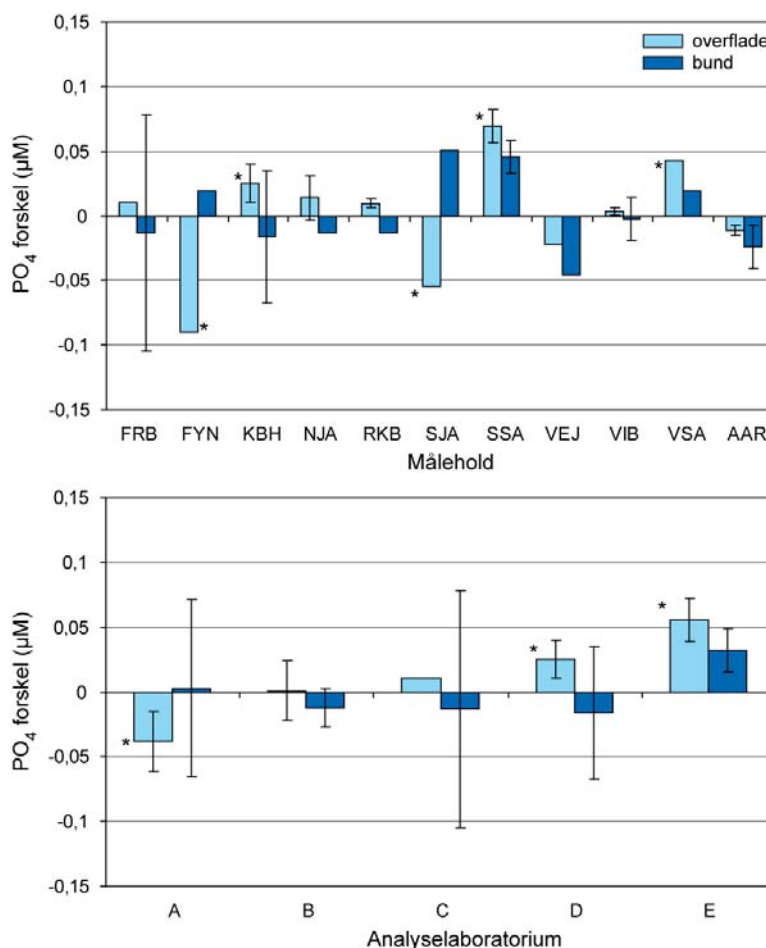
Måleholdene var generelt gode til at estimere koncentrationen af PO_4 (figur 5.19). Den bedste overensstemmelse var i bundvandsprøverne, som også indeholdt de største mængder.

Figur 5.19 Måleholdenes estimer af PO_4 fra overfladevand og bundvand. Vandrette linier angiver total middelværdi med 95% konfidensinterval baseret på alle estimer.



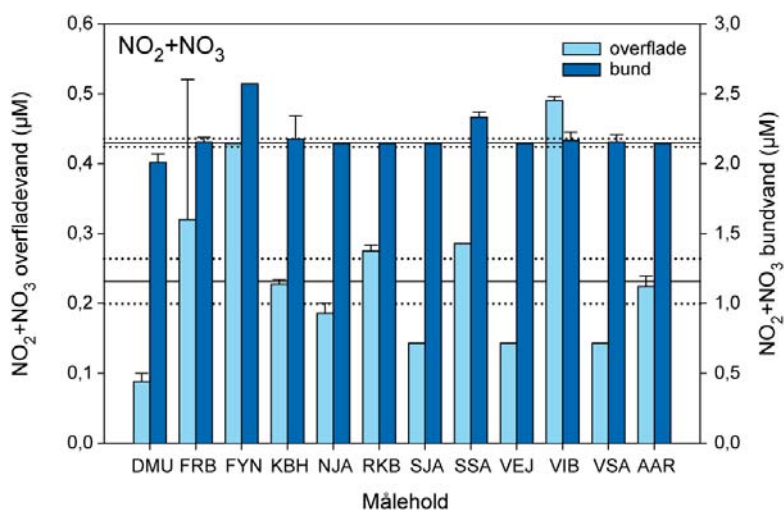
I overfladevandet målte næsten halvdelen af holdene anderledes, både højere og lavere end DMU (figur 5.20). De hold, der målte højere værdier end DMU, anvendte de analyselaboratorier, der afveg signifikant. To målehold havde lavere værdier, der ikke kunne forklares i brug af laboratorium. Alle målte PO_4 ens i bundvandet, hvor koncentrationerne var højere, og ingen amter eller laboratorier målte signifikant forskelligt fra DMU.

Figur 5.20 Forskellen mellem målinger af PO_4 i overflade- og bundvand fordelt på amter (øverst) og på analyselaboratorier (nederst). Søjler markeret med * angiver en signifikant forskel i forhold til DMU's målinger ($p < 0,05$).



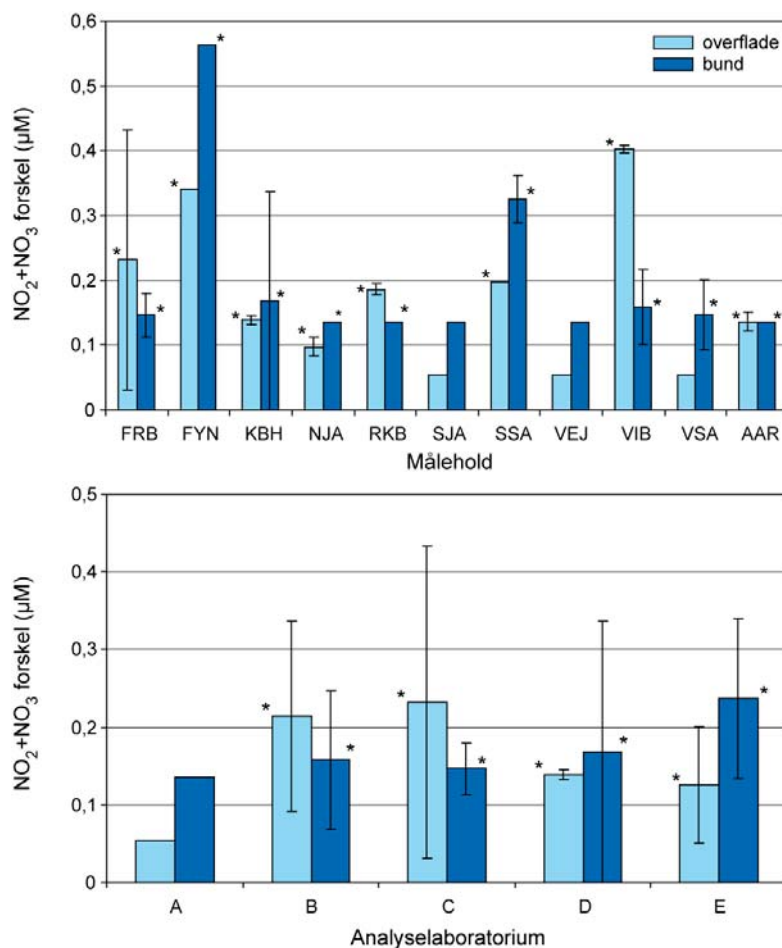
Måleholdenes estimer af koncentrationerne af NO_2+NO_3 er vist i figur 5.21. Bundvandsprøverne indeholdt meget mere end overfladevandet, som balancerede på detektionsgrænsen. Det reflekteres i analysernes nøjagtighed, som forårsager et stort konfidensinterval. Indholdet i bundvandsprøverne var der mere enighed omkring. Som det ses i figur 5.21, målte DMU væsentlig lavere værdier af NO_2+NO_3 end alle andre i både overflade- og bundprøver.

Figur 5.21 Måleholdenes estimer af NO_2+NO_3 fra overfladevand og bundvand. Vandrette linier angiver total middelværdi med 95% konfidensinterval baseret på alle estimer.



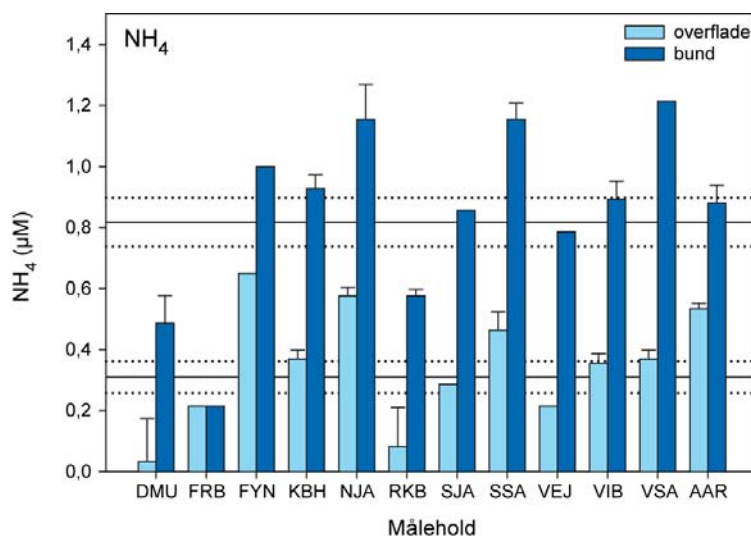
Tendens hos næsten alle analyselaboratorierne til at overestimere koncentrationer i både overflade- og bundvand i forhold til DMU's analyser ses tydeligt i figur 5.22. Der var kun to amter, hvis værdier ikke var signifikant forskellige fra DMU, og begge disse anvendte det samme analyselaboratorium, som også var det eneste laboratorium, der ikke fandt signifikant anderledes værdier end DMU.

Figur 5.22 Forskellen mellem målinger af $\text{NO}_2 + \text{NO}_3$ i overflade- og bundvand fordelt på amter (øverst) og på analyselaboratorier (nederst). Søjler markeret med * angiver en signifikant forskel i forhold til DMU's målinger ($p < 0,05$).



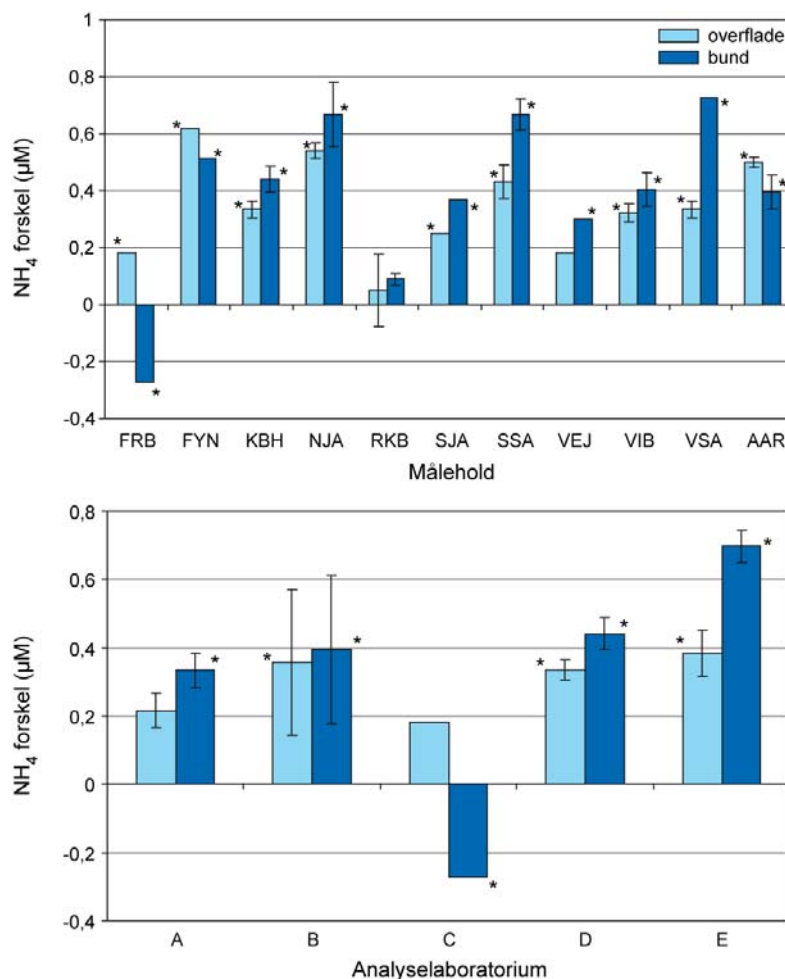
I det store hele gentages det samme mønster i estimererne af NH_4 med væsentlig lavere værdier fra DMU i forhold til alle andre deltagere (figur 5.23).

Figur 5.23 Måleholdenes estimer af NH_4 fra overfladevand og bundvand. Vandrette linier angiver total middelværdi med 95% konfidensinterval baseret på alle estimer.



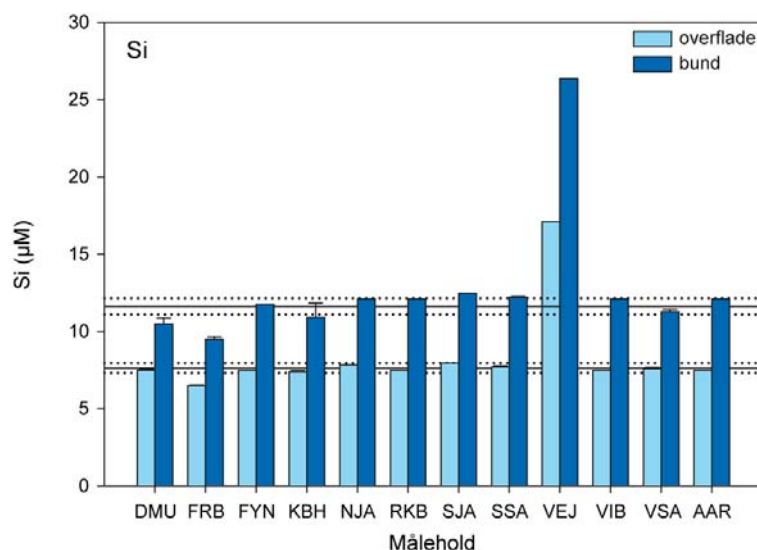
Kun to målehold var ikke signifikant forskellig fra DMU, et var enig i både overflade- og bundvandsestimater og et var kun enig i overfladeestimaterne af NH_4 (figur 5.24). Alle målehold på nær et målte større værdier end DMU. Sammenligningen mellem DMU og laboratorier viste da også, at alle laboratoriernes bundvandsprøver var forskellig fra DMU, og kun to laboratoriernes overfladevandsprøver var ikke signifikant forskellig fra DMU.

Figur 5.24 Forskellen mellem målinger af NH_4 i overflade- og bundvand fordelt på amter (øverst) og på analyselaboratorier (nederst). Søjler markeret med * angiver en signifikant forskel i forhold til DMU's målinger ($p < 0,05$).



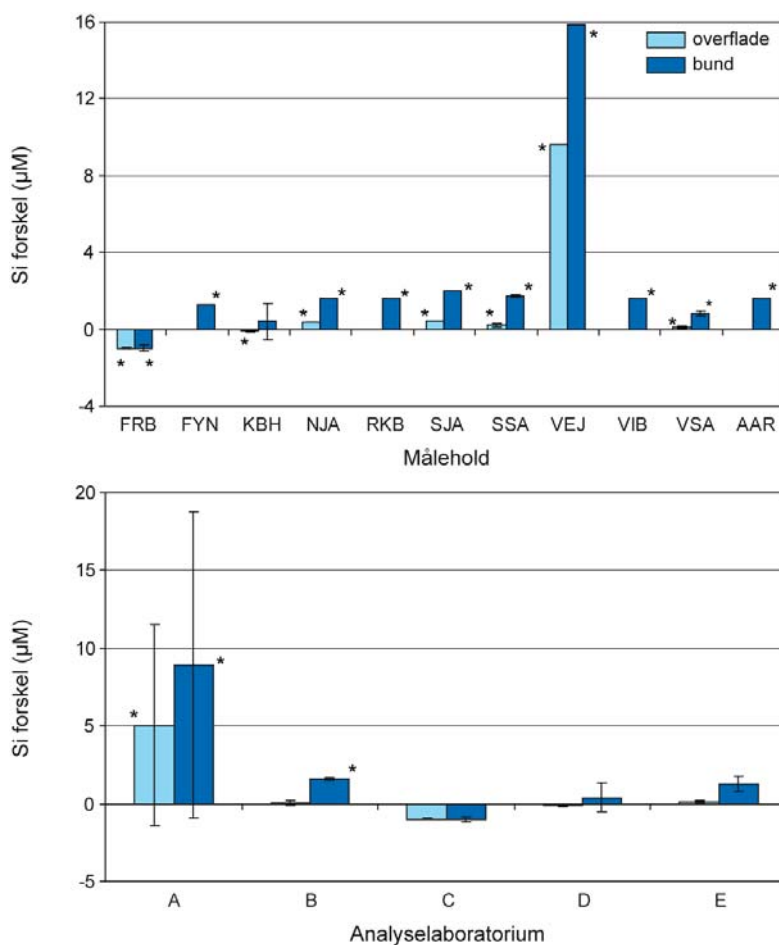
Målingerne af silikat var præget af afvigelser hos et laboratorium, der slog igennem hos flere amter. Bortset fra disse lå målingerne af silikat tæt på hinanden både i overflade- og bundvandsprøver (figur 5.25).

Figur 5.25 Måleholdenes estimer af Si fra overflade- og bundvand. Vandrette linier angiver total middelværdi med 95% konfidensinterval baseret på alle estimer.



Som det tydeligt fremgår af figur 5.26 var lidt over halvdelen af estimerne fra overfladevandet signifikant forskellige fra DMU og alle på nær et af bundvandsprøveestimerne. Sammenlignes med de anvendte analyselaboratorier, hvor der er to laboratorier, der måler signifikant højere værdier, er der næsten totalt sammenfald.

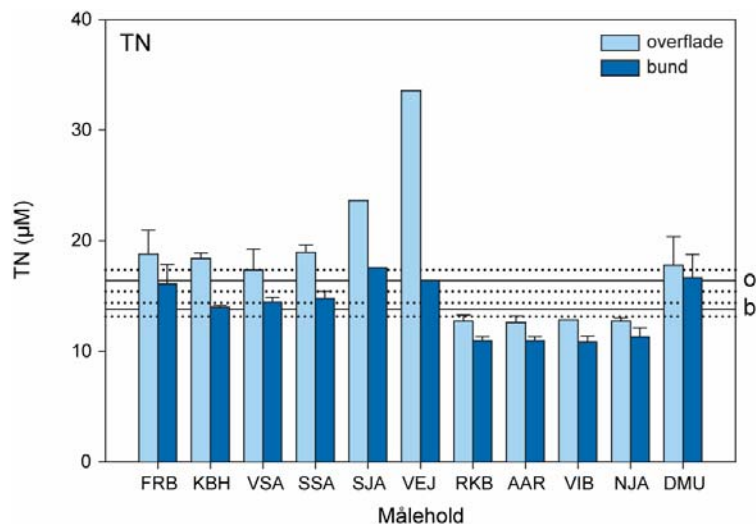
Figur 5.26 Forskellen mellem målinger af Si i overflade- og bundvand fordelt på amter (øverst) og på analyselaboratorier (nederst). Søjler markeret med * angiver en signifikant forskel i forhold til DMU's målinger ($p < 0,05$).



TN og TP

Middelværdier med standardafvigelser af TN-målingerne er vist på figur 5.27. Standardafvigelser på de enkelte måleholds analyser var acceptable, men der var en vis variation imellem måleholdene. Særligt i prøver fra overfladevand var der to målehold med høje estimater af TN. Begge målehold anvendte det samme analyselaboratorium til analysen (figur 5.28). Estimaterne af TN i bundvandsprøverne var i overensstemmelse med hinanden. Dog var der en gruppe målehold med relativt lave estimater, som igen korrelerede med, at de anvendte det samme analyselaboratorium.

Figur 5.27 Måleholdenes estimater af TN fra overfladevand og bundvand. Vandrette linier angiver total middelværdi med 95% konfidensinterval baseret på alle estimater.

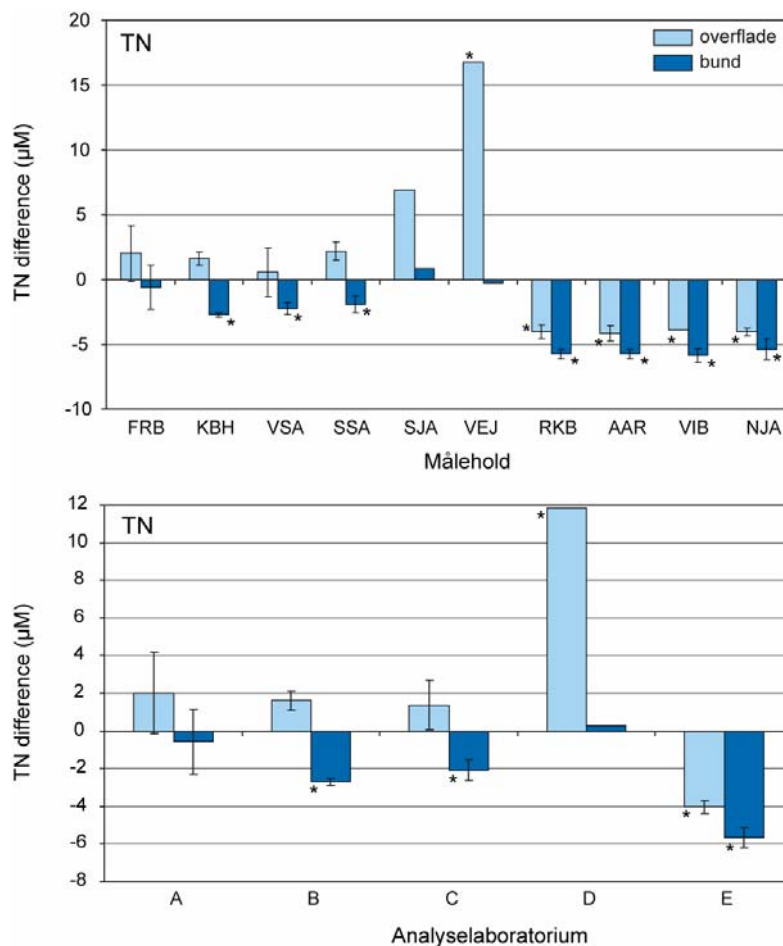


Forskellene træder tydeligere frem i figur 5.28, hvor det ses, at halvdelen af måleholdene målte signifikant forskelligt fra DMU i overfladevandet og størstedelen heraf målte ca. 4 µM lavere koncentrationer. Især et målehold skilte sig ud med meget høje værdier for TN. I bundvandsprøverne var resultaterne fra tre målehold ikke signifikant forskellige fra DMU, mens resten igen målte noget lavere værdier (1,9-5,8 µM).

Dataanalyse i gang under interkalibreringen.

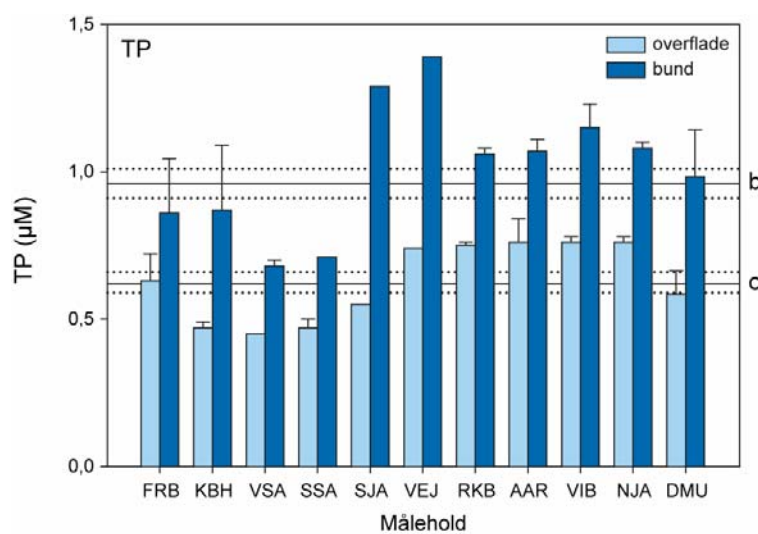


Figur 5.28 Forskellen mellem målinger af TN i overflade- og bundvand fordelt på målehold (øverst) og analyselaboratorium (nederst). Søjler markeret med * angiver en signifikant forskel i forhold til DMU's målinger ($p < 0,05$).



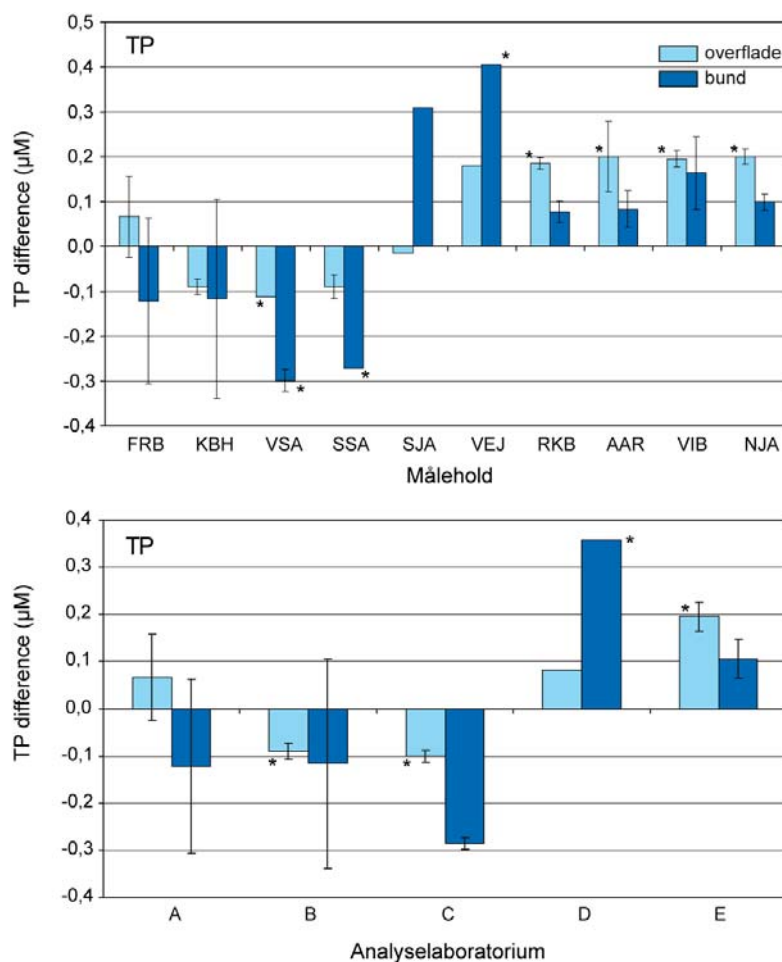
De tilsvarende målinger af TP viste sig ligeledes at være varierende (figur 5.29). Der var større forskel i TP-indholdet mellem overflade- og bundvand og større variation omkring de totale gennemsnit, end det var tilfældet for TN-målingerne.

Figur 5.29 Måleholdenes estimer af TP fra overfladevand og bundvand. Vandrette linier angiver total middelværdi med 95% konfidensinterval baseret på alle estimer.



Figur 5.30 viser, at i analyser af overfladevandet var halvdelen af måleholdene signifikant forskellige fra DMU's analyser med hovedsagligt højere værdier (0,18-0,2 μM). Bundvandsanalyser viste sig til gengæld at være mere ensartede og syv ud af ti målehold målte ikke forskelligt fra DMU. To målehold målte mindre (0,27-0,3 μM) og det samme målehold som for TN-værdier havde meget høje værdier. Igen kan mønsteret stort set forklares med, hvilket laboratorium der er anvendt.

Figur 5.30 Forskellen mellem målinger af TP i overflade- og bundvand fordelt på målehold (øverst) og analyselaboratorium (nederst). Søjler markeret med * angiver en signifikant forskel i forhold til DMU's målinger ($p < 0,05$).



Diskussion

Som nævnt indledende skyldtes en del af variationen i næringssaltmålingerne meget lave værdier i overfladevandet. Især for PO_4 , $\text{NO}_2 + \text{NO}_3$ og NH_4 lå niveauerne meget tæt på detektionsgrænsen. Bortset fra det, var det generelle billede af denne øvelse, at målingernes præcision var god med acceptable standardvariationer på de enkelte estimater, og de gange estimaterne var tvivlsomme, skyldtes det nok i højere grad meto-diske fejl og eventuelle kontamineringsproblemer.

Den valgte metode til at analysere disse data fordrer, at DMU's analyser er tættest på de virkelige værdier. Institutionens analyser er under stadig national og international reference- og kvalitetskontrol og disse tests viser høje genfindingsprocenter og stor nøjagtighed. I instruksen, der var udsendt til analyselaboratorierne med prøverne, var der bedt om at få sammenlignende data fra deres kvalitetskontrol. Det skete ikke og van-

skeliggjorde sammenligninger af kvalitet. Adgang til disse data bør sikres ved fremtidige interkalibreringer for at optimere øvelsens værdi.

For N-holdige analyser var variationen meget stor mellem målehold og DMU. Sidstnævntes kvalitetskontrol bekræftede DMU's korrekthed og dermed må konklusionen være, at kontaminering forårsagede overestimer af de øvrige prøver. Det er yderligere sandsynliggjort af, at kontaminering er et kendt problem for netop N-holdige prøver.

I TN-analyserne var der to målehold med meget høje værdier, som der ikke umiddelbart kan findes en forklaring på, da alle måleholdene fik det samme vand.

Resultaterne viste, at der er behov for løbende interkalibreringer, og at metoden skal udvikles. Det vil formodentligt højne kvaliteten at have hyppige uafhængige interkalibreringsøvelser for underleverandørerne til det danske overvågningsprogram.

5.4.2 Ilt

Introduktion

Formålet med denne øvelse var at sammenligne performance af de laboratorier, der indgår i NOVANA, inklusive de amter som selv måler ilt.

Iltkoncentrationen er bestemt af tabene via biologiske og kemiske processer og tilførselen af ilt fra atmosfæren og fotosyntese. Lave iltkoncentrationer i bundvand som følge af eutrofieringsrelateret øget biologisk produktion er kritisk for den marine fauna og derfor er parameteren en meget vigtig indikator for livsbetingelserne i vore farvande. Ilt i vand-søjlen måles ved alle prøveudtagninger og målinger på pelagiale stationer. På alle stationer bestemmes iltkoncentrationen ved hjælp af Winkler-titrering i 1 m's 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's dybde benyttes til kalibrering af iltprofilen målt med elektrode.

I interkalibreringen udførte måleholdene Winkler- og sondemålinger af iltkoncentrationen in situ samt under kontrollerede forhold. Formålet var at vurdere nøjagtigheden og præcisionen i bestemmelsen af iltkoncentrationen ved forskellige metoder samt at identificere eventuelle fejlkilder.

Metode

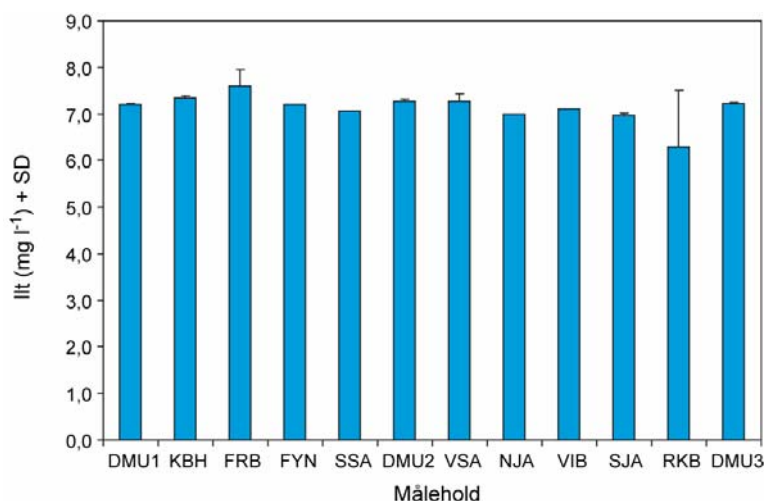
DMU medbragte filteret og autoklaveret havvand mættet med ilt (stabilvand) til brug for analyserne. Straks efter at være vendt tilbage til Nyborg Havn efter in situ-måling i Storebælt, hentede hvert amt/målehold vandprøver med deres egne iltflasker og reagenser. Hvert amt tappede 3 iltflasker og tilsatte reagenser nøjagtigt som ombord til hverdag.

DMU tappede 3 flasker, først, midt i og til sidst efter at alle andre havde tappet vand. Flaskerne blev opbevaret ved konstant temperatur, koldt og mørkt, og sendt til analyse, hvor det enkelte amt normalt får iltprøver analyseret. Der blev også foretaget en serie af iltmålinger, hvor hvert målehold udførte 3 sondemålinger og for hvert hold blev der udtaget en prøve til Winkler-bestemmelse, som blev målt af Århus Amt.

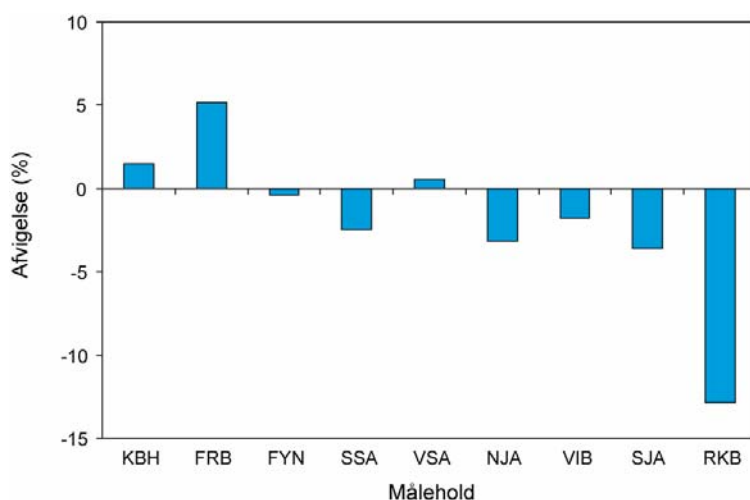
Resultater

Figur 5.31 viser middelværdi og standardafvigelse for de enkelte måleholds analyse af stabilvandet i samme kronologiske rækkefølge som vandprøverne blev taget. I løbet af øvelsen udtog DMU replikate prøver i en tidsserie for at følge udviklingen i iltkoncentrationen (målehold DMU1-DMU3). Tidsserien viste en svag stigning (ikke signifikant) i iltkoncentrationen i midten af perioden. I figur 5.32 er vist måleholdenes procentvise afvigelse fra DMU's målte værdi (gennemsnit af DMU1-DMU3).

Figur 5.31 Middelværdi og standardafvigelse af iltmålinger ved Winkler-titrering af stabilvand fra Gunnar Thorson.



Figur 5.32 Procentvis afvigelse i middelkoncentrationen målt ved Winkler-titrering af måleholdene i forhold til DMU's referencemålinger.



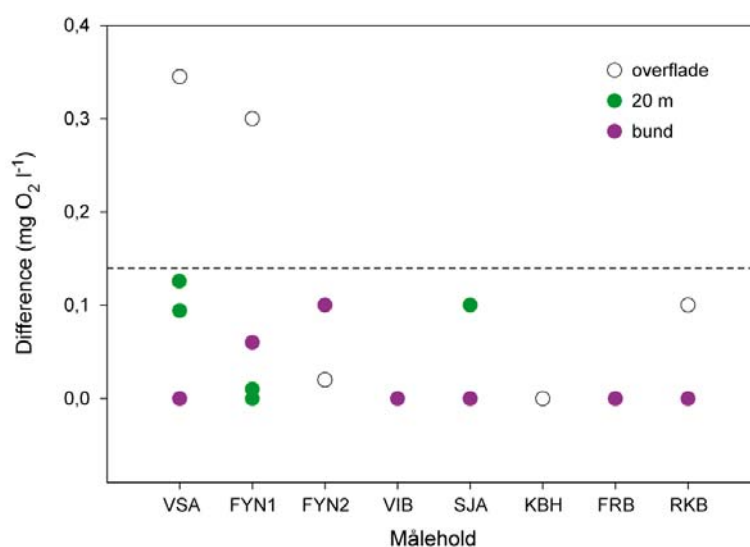
RKB havde en signifikant forskellig ($P < 0,01$, Grubbs test) outlier i sin tripelbestemmelse, som gav en meget høj standardafvigelse. Hvis den blev fjernet, lå de absolutte standardafvigelser på måleholdenes triplicate bestemmelser mellem 0 - 0,35 mg O₂ l⁻¹, og de relative standardafvigelser varierede fra 0 - 4,56% (tabel 5.2).

Analysekvaliteten blev også testet ifølge de tekniske anvisninger ved at udtage dobbeltprøver fra vandhenterne på forskellige dybder. Forskellen på disse dobbeltprøver må ikke overstige 0,14 mg O₂ l⁻¹. Resultatet ses i figur 5.33. I to tilfælde af analyserne fra overfladevandet kunne kvalitetskriteriet ikke overholdes. I begge tilfælde kunne de enkelte målehold måle inden for kriteriet på de øvrige dybder.

Tabel 5.2 Middelværdi og standardafvigelse af iltmålinger ved Winkler-titrering af vandprøver tappet fra stabilvandet på Gunnar Thorson.

Målehold	Middel (mg l^{-1})	Std. afvigelse (mg l^{-1})	% std. afvigelse
DMU1	7,19	0,04	0,50
KBH	7,34	0,06	0,79
FRB	7,60	0,35	4,56
FYN	7,20	0,00	0,00
SSA	7,05	0,01	0,16
DMU2	7,27	0,05	0,69
VSA	7,27	0,16	2,25
NJA	7,00	0,00	0,00
VIB	7,10	0,00	0,00
SJA	7,00	0,10	0,83
RKB	7,00	0,00	0,00
DMU3	7,23	0,02	0,33

Figur 5.33 Differencen mellem måleholdenes dobbeltbestemmelser af iltprøver på tre dybder fra in situ-stationen. Den stiplede linie angiver kvalitetskriteriet på $0,14 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$, som anført i de tekniske anvisninger.



Diskussion

Generelt var nøjagtigheden og præcisionen af iltmålingerne markant forbedrede i forhold til sidste interkalibrering i 2002, når der ses bort fra enkelte outliers. I 2002 blev det i forbindelse med Winkler-titrering anbefalet at være mere varsom med omrystning af prøven, aftapning, opbevaring af prøver før titrering, utætte flasker og vurdering af omslagspunktet ved titreringen. Denne interkalibrering tyder på, at disse anbefalinger i vid udstrækning er blevet fulgt. Dette er positivt, ikke mindst i forbindelse med iltmålinger fra sonde, hvor det er vigtigt med pålidelige iltmålinger fra Winkler-titrering.

5.4.3 Klorofyl

Introduktion

Klorofyl *a*-koncentrationen anvendes som et mål for biomassen af fytoplankton i vandet. Det er en essentiel parameter i karakteriseringen af den biologiske struktur i det marine økosystem, idet fytoplankton biomassen bestemmer den potentielle primærproduktion og dermed den mængde føde og energi, der er tilgængelig for primært zooplankton, men også højere trofiske niveauer. Klorofyl *a*-koncentrationen er tæt forbundet med den tilgængelige mængde af næringssalte og er derfor velegnet til at følge systemets respons til næringssaltbelastningen over tid.

Endelig er klorofylkoncentrationen også vigtig som skaleringsparameter for fotosyntesemålinger (Andersen *et al.* 2004).

Metode

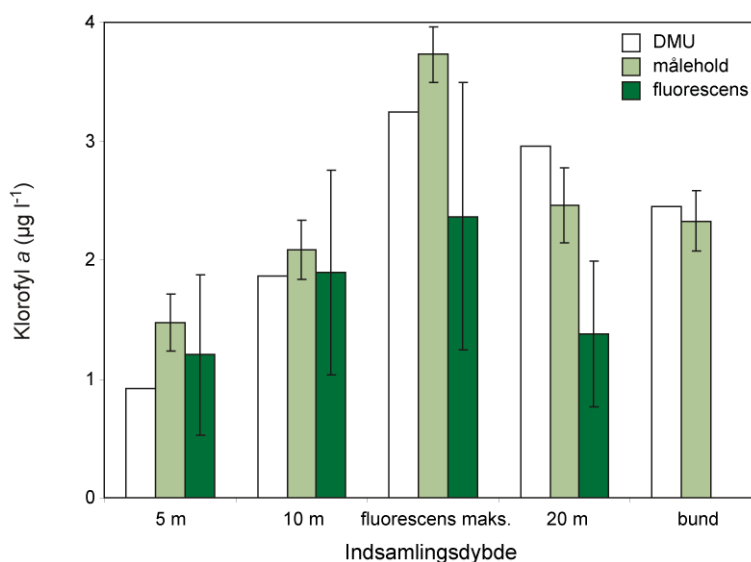
På prøvetagningsstationen i Storebælt blev der taget prøver til interkalibrering af klorofyl på forskellige dybder (5, 10, 20, 25 m, fluorescensmaks. og bund). Efter indsamling blev vandet tappet på vanddunke og opbevaret mørkt og køligt. Prøver analyseret af DMU blev filtreret umiddelbart efter indhentning, tilsat ethanol og opbevaret mørkt.

Yderligere fyldte DMU en plastikdunk på 10 liter fra 5 m (overflade) og fra klorofylmaksimum til hvert amt, hvorfra deres laboratorier skulle udtage 3 replikater af 2 liter til klorofylbestemmelse.

Resultater

Middelværdier og standardafvigelser for klorofyl *a*-koncentrationen og klorofyl *a*-fluorescens i de enkelte indsamlingsdybder er vist på figur 5.34. Ekstraktionsdata fra målehold SJA er ikke medtaget i figuren, da de var kraftigt afvigende fra resten af datasættet (se figur 5.35).

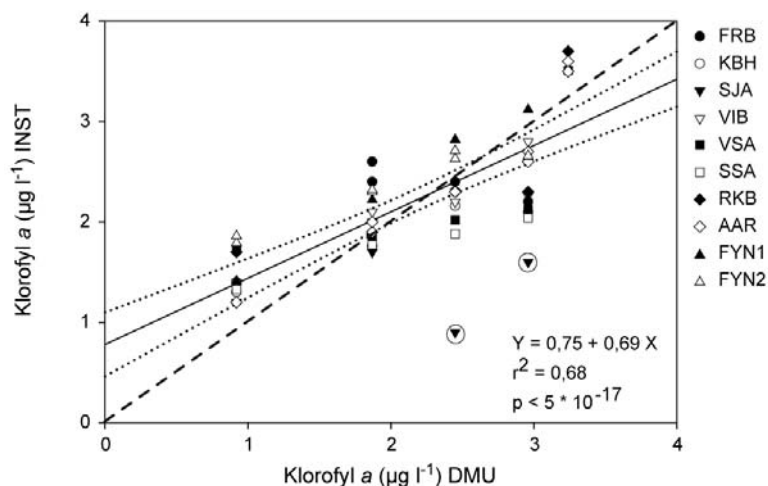
Figur 5.34 Koncentrationen af klorofyl *a* målt på forskellige indsamlingsdybder af DMU og måleholdenes analyselaboratorier, samt holdenes fluorescensmålinger fra CTD-sonderne.



Figur 5.34 viser en generelt god overensstemmelse mellem estimerne af måleholdenes prøver med lave relative standardafvigelser (6-13%).

Overensstemmelsen mellem DMU's og de enkelte analyselaboratoriets værdier fra prøverne på indsamlingsdybderne er sammenlignet i figur 5.35. Er prøverne ens, ville alle punkter ligge på den stiplede identitetslinie. Dette er ikke tilfældet.

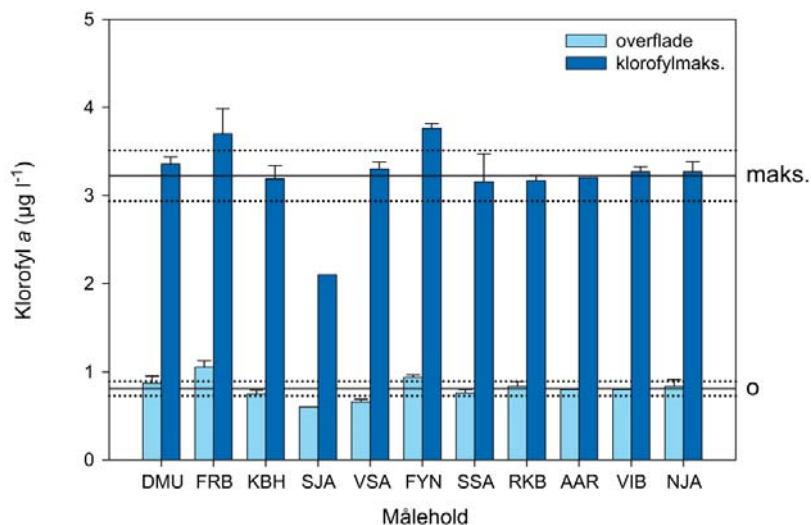
Figur 5.35 Sammenligning af klorofyl *a* målt af DMU og måleholdenes analyselaboratorier (INST). Den stiplede linie repræsenterer identitetslinien, den fuldt optrukne linie er regressionslinien og den punkterede linie 95% konfidensgrænsen. Prøver omringet af en cirkel er signifikant afvigende fra de øvrige værdier ($p < 0,05$).



To prøver afveg signifikant fra de øvrige. I det tilfælde var afvigelsen sandsynligvis på grund af usikkerhed i måleholdets analyselaboratorium, fordi en sammenligning af den målte koncentration i den givne dybde viste højere værdier. SJA målte $0,9 \mu\text{g klorofyl } a \text{ l}^{-1}$ over bunden, hvor de øvrige målinger alle lå omkring $1,9\text{--}2,4 \mu\text{g l}^{-1}$. Lineær regressionsanalyse viste en signifikant korrelation ($p < 5,3 \cdot 10^{-17}$, $r^2 = 0,68$) mellem DMU's og analyselaboratoriernes klorofyl *a*-værdier. Generelt steg variationen med stigende klorofyl *a*-niveau og næsten 60% af variationen kan forklares ved den lineære regression.

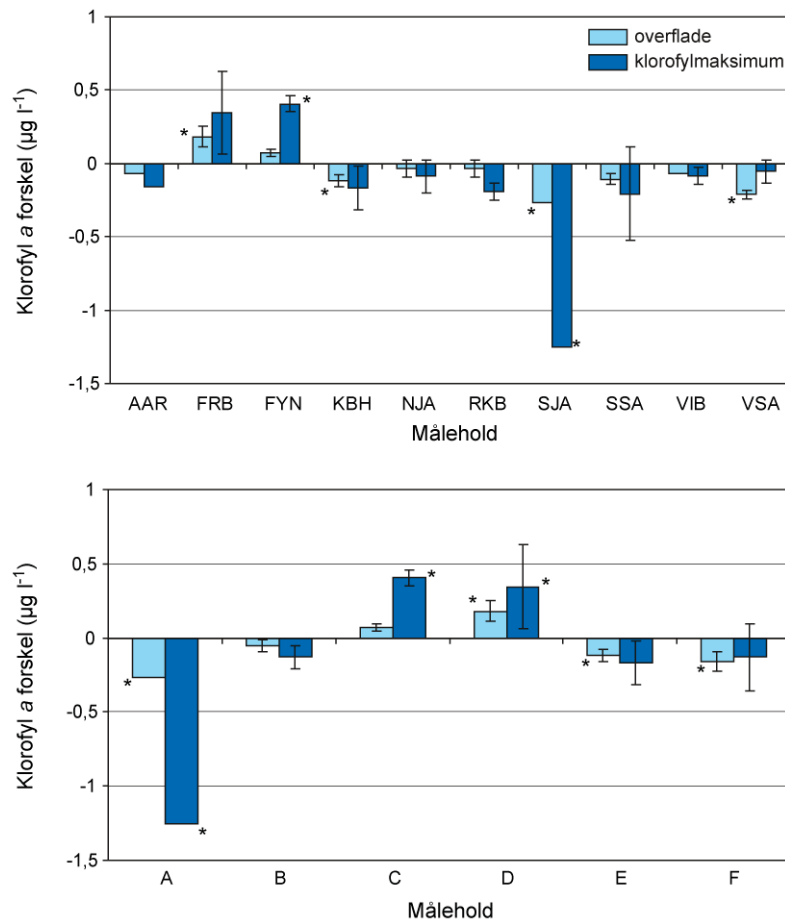
Analyserne fra de to vandprøver, fra henholdsvis overflade og klorofylmaksimum, DMU udtog og forestod udlevering af til amternes analyselaboratorier, er vist på figur 5.36. Fra overfladevandsprøverne var der god overensstemmelse mellem måleholdenes estimer, som det ses af det korte konfidensinterval. Kun to målehold målte uden for 95% konfidensintervallet. Der var større variation i estimerne af klorofyl i prøverne fra klorofylmaksimum. Det var primært et måleholds kraftige underestimat, der afveg fra de øvrige. Det ses også, at estimerne fra DMU lå inden for i vand fra klorofylmaksimum og i den øvre ende af konfidensintervallet i overfladevandet.

Figur 5.36 Måleholdenes estimer af klorofyl *a* fra overfladevand og klorofylmaksimum. Vandrette linier angiver total middelværdi med 95% konfidensinterval baseret på alle estimer.



Estimaterne af klorofyl *a* i overfladevand afveg signifikant fra DMU i fire tilfælde, hvoraf de tre målte mindre (figur 5.37). Ud over den allerede nævnte underestimering fra et målehold i prøverne fra klorofylmaksimum, var der yderligere to målehold, der estimerede signifikant mere end DMU. Sammenlignes forskellene i forhold til analyselaboratorier målte fem ud af seks laboratorier signifikant forskelligt fra DMU i en eller begge prøver. Det var dog overvejende i overfladevand, der blev målt forskelligt, hvor det bør noteres, at DMU målte ret højt.

Figur 5.37 Forskellen mellem målinger af klorofyl *a* i overfladevand og klorofylmaksimum fordelt på målehold (øverst) og analyselaboratorium (nederst). Søjler markeret med * angiver en signifikant forskel i forhold til DMU's målinger ($p < 0,05$).



Diskussion

I visse tilfælde var der tilsyneladende forskel på målingerne, men statistiske test gav ingen signifikant forskel på grund af stor variation på replikaterne af enten målehold eller DMU (se fx figur 5.36 og 5.37).

Der er brug for at udvikle metoden, så den kan være mere præcis og kan bruges til at evaluere den enkelte underleverandør. Som metoden er bygget op nu, kan man med en høj reproducerbarhed få signifikant afvigende resultater med en meget lav afvigelse. I dette datasæt var afvigelserne hovedsageligt under $0,5 \mu\text{g l}^{-1}$ og alligevel signifikant afvigende. Sammenfattende kan det dokumenteres, at der kan være betydelige usikkerheder forbundet med at sammenligne målinger af klorofyl *a* indsamlet af forskellige målehold/miljøskibe. Den store variation blandt de enkelte underleverandørers resultater af klorofylmålinger på de samme vandprøver skyldes sandsynligvis analysens kvalitet. Ved fremtidige interkalibreringer af klorofylparameteren bør der fokuseres på en så ensartet prøvetagning og efterbehandling af prøverne som muligt og delta-

gende analyselaboratorier bør grundigt vejledes i korrekt procedure samt levering af kvalitetskontroldata tilhørende analyserne.

Disse forhold blev også påpeget ved sidste interkalibrering, hvor også målinger på samme vandprøve foretaget af DMU og de enkelte analyselaboratorier varierede, som tilfældet var det også denne gang.

5.4.4 Primærproduktion

Introduktion

Primærproduktionsmålinger indgår som en del af overvågningen af marine områder for at give information om den biologiske produktion (organisk stof), der finder sted pr. areal- og tidsenhed, og det potentielle iltforbrug, det indirekte kan medføre ved bunden. Endvidere kan specifikke fotosynteserater afspejle, om der forekommer en eventuel nærings-saltbegrænsning af primærproduktionen. Data indgår i modellering af marine økosystemers funktion som den eneste ratemåling og er en nøgleparameter i NOVANA.

Princippet bag metoden er indbygning af radioaktivt mærket uorganisk kulstof (^{14}C) i fytoplankton, hvor en kendt mængde ^{14}C tilsættes. Det samlede optag af uorganisk kulstof kan så beregnes, når forholdet mellem radioaktivt mærket kulstof og totalt tilgængeligt kulstof er kendt.

Fotosynteseraten hænger tæt sammen med den tilgængelige lysintensitet, som varierer i forhold til tidspunkt og dybde. Produktionsrater skal kunne integreres over tid og dybde, fx som $\text{mg C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, hvilket kræver, at sammenhængen mellem lysintensitet og kulstofoptag kendes. Dette forhold kan bestemmes via P-I kurven, som sammen med information om overfladeindstråling og lyssvækkelse igennem vandet kan føre til beregninger af fotosyntese pr. volumen ved et givent tidspunkt og dybde og endelig arealproduktion pr. døgn.

Målingen er kun et tilnærmet estimat uden at tage højde for variationer i fysisk-kemiske forhold og algers fotosyntesekapacitet, men ved brug af tilgængelig viden om lysforhold og klorofylmængder kan systemets produktion estimeres bedst muligt.

Metode

På prøvetagningsstationen i Storebælt fyldte Gunnar Thorson 2 store kar med vand fra hhv. 5 m's dybde og klorofylmaksimum i godt 15 m's dybde. Hvert målehold fik udleveret en 10 liter prøve fra hvert kar til interkalibrering af primærproduktion og klorofyl. Hver vandprøve blev rystet og 3 liter blev udtaget til måling af primærproduktion, resten blev anvendt til måling af klorofyl.

Databehandling

Resultaterne fra de modtagne primærproduktionsmålinger blev analyseret efter de kvalitetskrav, der er anvist i de tekniske anvisninger. Nøgleparametrene (α , P_m) til beregning af P-I kurver, som var opnået ved inkubationsforsøg, blev vurderet og testet i forhold til DMU's egne resultater ved en standard t-test. De tekniske anvisninger angiver også kvalitetskriterier for r^2 -værdier fra tilpasningen af P-I kurven og det procentuelle mørkeoptag i inkubationen, hvilket der i videst muligt omfang også er taget stilling til her.

Resultater

Tabel 5.3. viser resultatet af den statistiske t-test af nøgleparametrene i primærproduktionsmålingerne. Målingerne af primærproduktion i overfladevandet var ikke signifikant forskellige fra hinanden, heller ikke de specifikke aktiviteter. Målene for vandet taget i klorofylmaksimum var signifikant forskellige fra hinanden. Det ses af F-værdien, at varianserne mellem de sammenlignede gennemsnit (DMU vs. amter) var signifikant forskellige. I tabel 5.4 kan det ses, at variansen var forholdsvis noget større på amternes estimer af P_m end for estimatet fra DMU. Efter korrigering med den målte koncentration af klorofyl (P_m /klorofyl) fås det samme resultat. Her skyldes det nok i højere grad, at der i denne parameter også indgår variationen mellem klorofylestimerne, hvilket har kraftigt forøget F-værdien i t-testen.

Tabel 5.3 Resultater fra t-test af forskellen mellem estimer af alfa, P_m , P_m /klorofyl fra amterne og DMU for vand fra overflade og fra klorofylmaksimum. F-værdien udtrykker, hvorvidt variansen af de sammenlignede estimer er ens.

	F-værdi	P-værdi	Signifikans
Overflade			
Alfa	1,097	0,154	n.s.
P_m	8,507	0,123	n.s.
P_m /klorofyl	3,465	0,394	n.s.
Klorofylmaksimum			
Alfa	6,149	0,175	n.s.
P_m	97,138	0,008	**
P_m /klorofyl	407,982	0,006	**

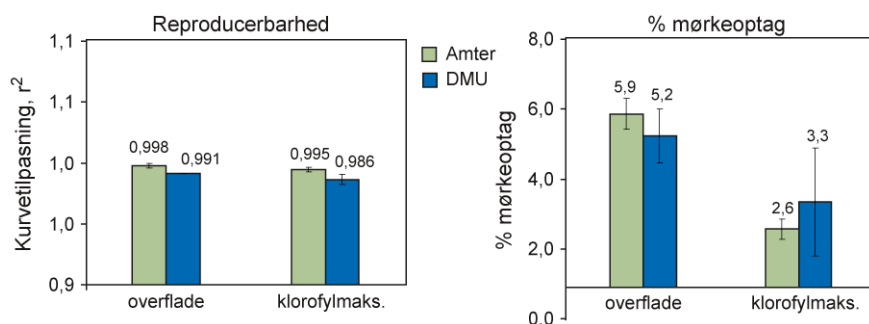
Tabel 5.4 Middelværdi og standardafvigelse af parametrene alfa, P_m og P_m /klorofyl bestemt af amterne og DMU for vand fra overflade og klorofylmaksimum.

	Amter			DMU		
	Gns.	St. afv.	RSD (%)	Gns.	St. afv.	RSD (%)
Overflade						
Alfa	0,021	0,0041	20	0,015	0,0037	25
P_m	1,671	0,107	6	2,231	0,9068	41
P_m /klorofyl	2,00	0,28	14	2,348	0,9545	41
Klorofylmaksimum						
Alfa	0,285	0,142	50	0,121	0,023	19
P_m	7,587	0,972	13	4,752	0,004	0,08
P_m /klorofyl	2,255	0,358	16	1,131	0,0008	0,07

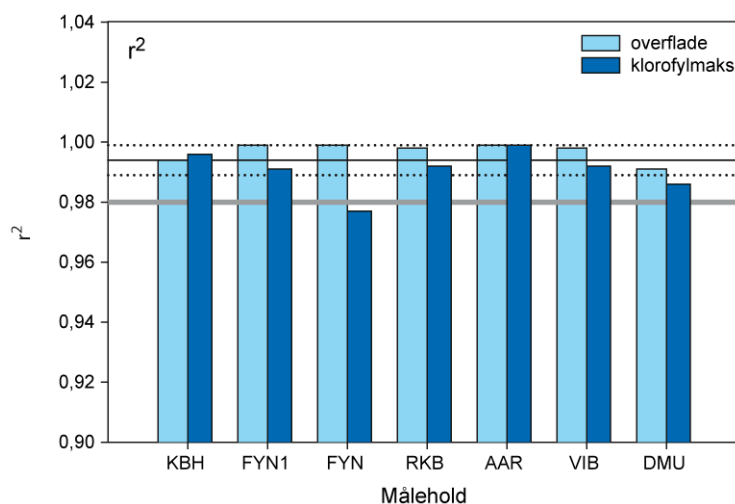
Figur 5.38 viser sammenligningen mellem DMU og amterne af kvalitetskriterierne som angivet i de tekniske anvisninger. Reproducerbarheden vurderes via tilpasningen af P-I kurven (r^2 -værdien). I 90% af tilfældene bør det være muligt at opnå en $r^2 > 0,98$, hvilket – på nær en – blev imødekommet af alle målehold på alle dybder (figur 5.39). Det procentvise mørkeoptag bør være mindre end 5% af P_m i 95% af alle målinger. Fra prøverne taget i dybden med fluorescensmaksimum kunne dette opfyldes, hvorimod mørkeoptaget var større end 5% i alle prøver fra overfladevandet. Figur 5.39 og figur 5.40 sammenligner hhv. r^2 og P_m -værdier beregnet i de enkelte måleholds vandprøver med den totale middelværdi. To målehold havde r^2 -værdier fra fluorescensmaksimumsprøver, der lå under 95% konfidensintervallet, men kun det ene var under kvalitetskriteriet på 0,98. P_m -værdierne for vandprøver fra fluorescensmaksimum

varierede noget mellem måleholdene, som det ses i figur 5.40. Et målehold (DMU) målte markant lavere end gennemsnittet af de øvrige, hvorimod der var større enighed omkring P_m -værdierne for overfladevandet, med deraf mindre konfidensinterval. Igen var DMU et af de målehold, der afveg fra gennemsnittet af de øvrige.

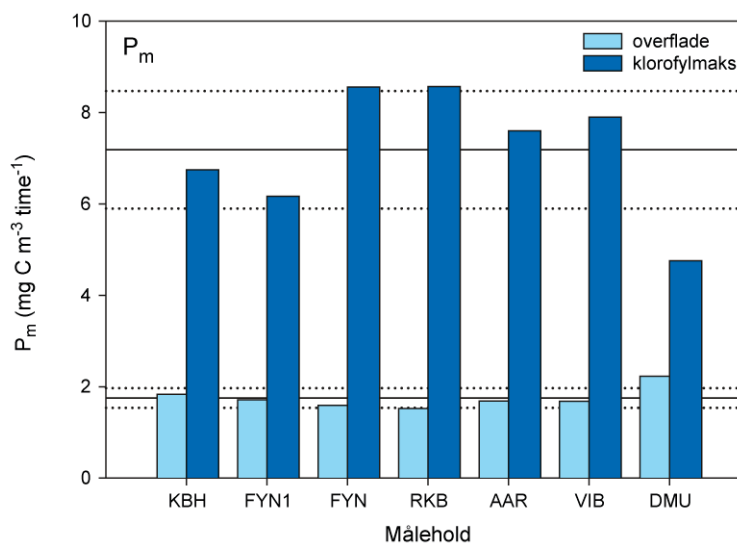
Figur 5.38 Sammenligning af kvalitetsparametre for primærproduktionsmålinger. Til venstre er P-I kurvens r^2 -værdi som et mål for reproducerbarhed og til højre er inkubationens mørkeoptag opgjort som % af totaloptaget.



Figur 5.39 Måleholdenes r^2 -værdier fra inkubationerne fra overfladevand og klorofylmaksimum. Vandrette linier angiver total middelværdi med 95% konfidensinterval baseret på alle estimer. Den grå linie angiver kvalitetskriteriet på 0,98.



Figur 5.40 Måleholdenes P_m -værdier fra inkubationerne fra overfladevand og klorofylmaksimum. Vandrette linier angiver middelværdi med 95% konfidensinterval baseret på alle estimer.



Diskussion

Primærproduktion som parameter i overvågningsprogrammer er anvendelig og data er pålidelige og kan leve op til kvalitetskriterierne opstillet i de tekniske anvisninger. Reproducerbarheden var høj og variansen imellem målehold/analyselaboratorier var acceptabel i de fleste tilfælde. Der var en tendens til større usikkerhed på estimerne fra vandprøver taget i klorofylmaksimum. Sammenligningen mellem DMU-data og målehold skal tages med forbehold i dette tilfælde, da DMU's målinger afveg fra de øvrige. I øvrigt kan det konkluderes, at metoden til at interkalibrere primærproduktion fungerer, men kræver at alle data er til rådighed og ikke kun slutresultater for produktionsrater. Yderligere kan kalibreringen følges op af en beregningstest, hvor kvaliteten af selve dataanalysen kan efterprøves.

Konklusionerne skal dog tages med det forbehold, at denne interkalibrering er foretaget på et relativt lille og ufuldstændigt datagrundlag. I fremtidige interkalibreringer bør flere datasæt tilvejebringes, inklusive resultater af interne kvalitetskontroller, således at en optimal sammenligning kan foretages.

5.5 Positionstest

Introduktion

For ca. 7 år siden blev der skiftet datum 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, blev der udført en simpel positionstest som en del af interkalibreringsøvelsen i Nyborg.

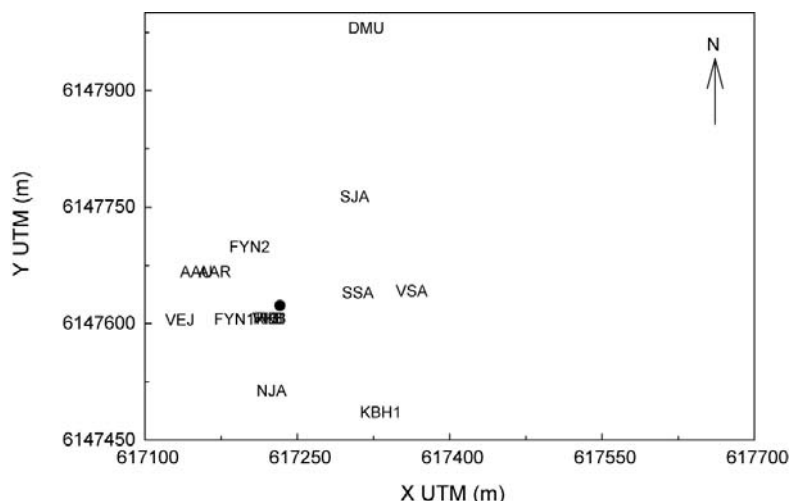
Metode

I forlængelse af in situ måleprogrammet foretog fartøjerne en positionstest på vej tilbage til Nyborg Havn. Testen gik ud på, at skibene skulle notere positionen af 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. 14 skibe deltog i øvelsen. Gunnar Thorson fra DMU havde misforstået opgaven og angav en meget afvigende position og er derfor ikke medtaget i resultatbehandlingen. Alle skibes positioner samt middelpositionen for de 13 skibe uden Gunnar Thorson fremgår af figur 5.41.

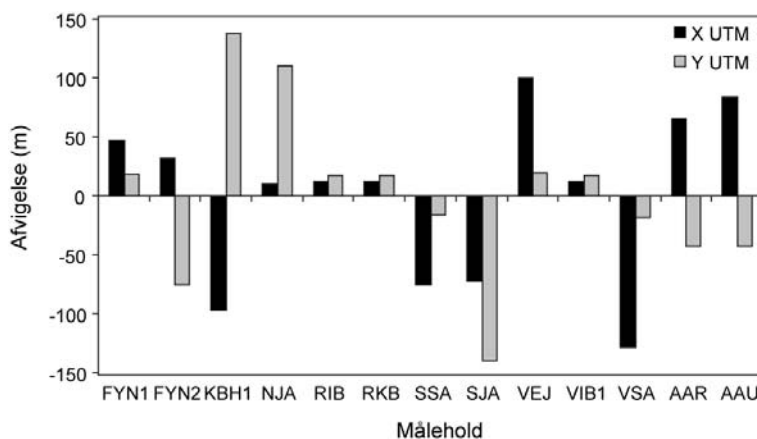
Figur 5.41 Måleskibenes indbyrdes placering. Den sorte prik angiver middelplasseringen beregnet ud fra positionen af alle skibe på nær DMU.



Afvigelsen fra middelplasseringen var i Ø-V retningen gennemsnitligt 57 m mod 52 m i N-S retningen. Afvigelsen i N-S retningen var dog ikke signifikant større end i Ø-V retningen ($p = 0,73$). De enkelte skibes afvigelse i forhold til middelplasseringen fremgår af figur 5.42.

Skibene bestemte den samme position inden for et felt på ca. 300 x 300 m. I betragtning af at GPS instrumenter opererer med en afvigelse på få meter, må det betegnes at være unøjagtigt. Årsagen ligger sandsynligvis i udførelsen af testen, hvor skibene skulle bestemme positionen på en farvandsbøje. Man kunne med fordel sætte en markeringsbøje i stedet for at bruge en farvandsbøje, hvor skibene derefter sejlede på skift op til bøjen og noterede positionen.

Figur 5.42 Afvigelsen i forhold til middelplasseringen for alle måleskibene på nær Gunnar Thorson.



5.6 Indrapporterede CTD-data til kvalitetskontrol

Med interkalibreringen i 2006 var det planlagt at udføre en statistisk analyse over alle kontroldata tilhørende deres CTD-målinger, som amterne løbende udfører i forbindelse med de enkelte togt. Disse data bliver årligt indrapporteret til den nationale database – MADS. Tabel 5.5 viser et summeret udtræk af alle de indrapporterede data siden 1998.

Tabel 5.5 Kontrolldata for CTD-målinger indrapporteret til MADS siden 1998.

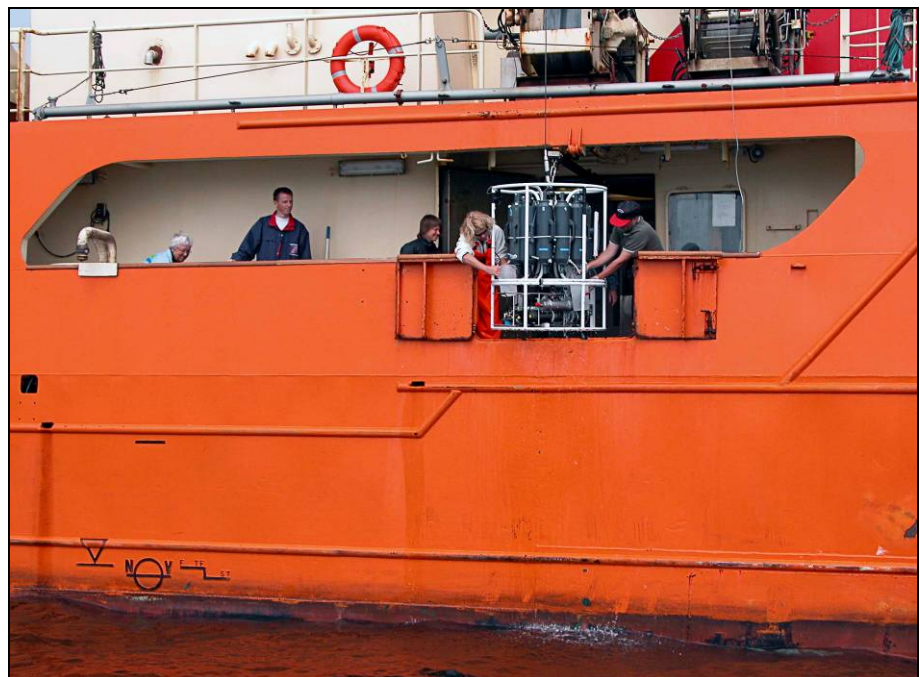
Amt	Målinger	Kun 1 måling
Bornholm	5	5
Sønderjylland	14	14
Nordjylland	68	41
Ringkjøbing	120	96
Frederiksborg	135	125
Viborg	141	139
Roskilde	360	242
Århus	540	1
Storstrøm	693	303
Fyn	953	1

Som det fremgår af tabellen er der enkelte amter, der endnu ikke har indrapporteret data til MADS.

Ydermere er der en fejl i indlæsningsproceduren i MADS, hvilket er vist ved sammenligning af kolonnerne "Måling" og "Kun 1 måling" i tabellen. Det skal forstås sådan, at fx Frederiksborg Amt har indrapporteret data 135 gange, men at der for de 125 gange kun er 1 måling i MADS, hvor der burde være 3. På den baggrund er det meningsløst, at gennemføre en statistisk analyse af de indrapporterede data.

Konklusionen er således, at der mangler en grundig opfølgning og sandsynligvis en ny indberetning fra alle aktører. Det er utilfredsstillende, at der ikke følges op på disse data, da de er vigtige i dokumentationen af de målte og lagrede data. Det vil være vigtigt, at denne dokumentation foreligger i en let tilgængelig form, når man i fremtiden skal evaluere udviklingen i miljøtilstanden på baggrund af historiske data.

CTD på Gunnar Thorson.



6 Diskussion

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

6.1 Måleteknik og metoder

Interkalibreringen 2006 omfattede mange parametre, hvoraf nogle både blev evalueret ud fra in situ-målinger samt målinger foretaget i kar under kontrollerede forhold. Hertil kommer at en del parametre blev testet ved sammenligning af DMU's analyser og måleholdenes analyselaboratorier. Det var således et meget ambitiøst program, hvilket afspejles af det omfattende datamateriale, som er præsenteret i rapporten.

Nøjagtighed af prøvetagningsdybden

Sidste interkalibrering i 2002 anbefalede brugen af pumpesystemer til prøvetagning, da de generelt har en højere nøjagtighed med hensyn til dybden. Dette blev ikke behandlet i denne interkalibrering, hvor nøjagtigheden af prøvetagningsdybden med vandhenter blev testet med salinometermålinger. Resultatet var en generel usikkerhed på 0,35 meter, som er sammenlignelig med pumpesystemerne (*Stæhr et al. 2002*). Resultater fra metoden til denne interkalibrering er dog meget afhængig af skibsplacering, timing af målinger og de vandmasser der analyseres på. Derfor kan der være risiko for, at analysens udfald kan bero mere på tilfældigheder end på reelle procedurer og teknikker.

Lyssvækkelse

I denne interkalibrering var der god overensstemmelse mellem holdenes sigtgybde-målinger og K_d -målinger, og overordnet set giver resultaterne et klart indtryk af, at måleholdene udfører pålidelige og nøjagtige bestemmelse af lyssvækkelseskoefficienten. De få målehold, der anvendte vandkikkert, havde alle større sigtgybder i forhold til den totale gennemsnitsværdi. I lighed med interkalibreringen i 2002 var der større variation på sigtgybden end på K_d -værdier, men overordnet set var måleholdenes estimer af sigtgybde og K_d -værdi nøjagtige og pålidelige.

Iltmålinger

Iltsondemålingerne viste sig at være behæftet med en del usikkerhed, der kunne reduceres betragteligt ved at korrigere med supplerende Winkler-målinger, der er den internationale standardmetode til måling af ilt. Det stemmer overens med resultaterne fra den sidste interkalibreringsøvelse. Data understreger vigtigheden af at overholde de procedurer for iltmålinger, der er beskrevet i de tekniske anvisninger for måling af ilt, hvad angår aftapning, opbevaring af prøver og korrekt kalibrering/korrektion af sondemålinger. Det er stadig nødvendigt at udføre Winkler-bestemmelse af iltindholdet for at sikre og eventuelt korrigere CTD-målingerne. Det anbefales, at der udføres mindst én Winkler-bestemmelse for hver profilmåling. Generelt er nøjagtigheden og præcisionen af Winkler-titreringer markant forbedrede i forhold til sidste interkalibrering i 2002. Dette er positivt, ikke mindst i forbindelse med iltmålin-

ger fra sonde, hvor det er vigtigt med pålidelige iltmålinger fra Winkler-titrering.

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, samt at nøjagtighed og præcision er opretholdt siden sidste interkalibrering. I denne interkalibrering var 92% af temperaturmålingerne under afvigelseskravene. Også salinitetsmålingerne var generelt gode med 75% af målingerne, som overholdt kravværdierne. Det er næsten på samme niveau som i 2002 og 1998 og væsentlig bedre end i 1997.

Fluoremeterkontrol

Præcision for de deltagende miljøskibes fluoremetre blev undersøgt ved måling i 4 kar med forskellige koncentrationer af et fluorescerende stof. Præcisionen på fluorescensmålingerne var gode, bedømt fra lineariteten på de enkelte fluoremetres målinger, men der var stor variation på de enkelte værdier. Resultaterne viste, at de enkelte fluoremetre var gode relative målere, men de absolutte værdier kan ikke anvendes. Fluorescensmålingen benyttes primært til at bestemme dybden for et muligt fluorescensmaksimum og det vil de testede fluoremetre alle kunne udføre tilfredsstillende. Det vil være hensigtsmæssigt med en ensartet kalibreringsprocedure for fluoremetrene, så resultaterne kan sammenlignes, og en kalibrering mod ens arbitrære koncentrationer af klorofyl må være forholdsvist enkelt og muligt at gennemføre. Den vil dog stadig være relativ, da fluorescens afhænger af art, næringstilstand, lys og andre faktorer.

Klorofyl a

Der var ingen signifikant forskel blandt målingerne på grund af stor variation i replikaterne af enten målehold eller DMU. Den store variation blandt de enkelte underleverandørers resultater af klorofylmålinger på de samme vandprøver skyldes måske analysernes kvalitet. Ved fremtidige interkalibreringer af klorofylparameteren bør der fokuseres på en så ensartet prøvetagning og efterbehandling af prøverne som muligt, og deltagende analyselaboratorier bør grundigt vejledes i korrekt procedure samt levering af kvalitetskontrollata tilhørende analyserne.

Næringssalte

Interkalibreringen af næringssalte fokuserede på variationen af de data amterne modtog fra analyselaboratorier. I prøver med næringssaltindhold omkring detektionsgrænsen var der, som forventet, stor variation blandt resultaterne. De gange, hvor det samme var tilfældet for prøver med større indhold, kan det tilskrives metodiske fejl og eventuel kontaminering af analysen. Mangelfulde oplysninger omkring udførelsen af analyserne, trods ønske om især kvalitetskontrollata i instruksen, betød, at de specifikke fejl ikke kunne identificeres i denne øvelse.

Primærproduktion

Interkalibreringen af primærproduktion viste, at parameteren er anvendelig i overvågningsprogrammer. Data var pålidelige og kan leve op til kvalitetskriterierne opstillet i de tekniske anvisninger. Reproducerbarheden var høj, og variansen imellem målehold/analyselaboratorier var

acceptabel. Metoden til at interkalibrere primærproduktion fungerer, men kvaliteten kan forbedres ved adgang til et større datasæt. Yderligere kan kalibreringen følges op af en beregningstest, hvor kvaliteten af selve dataanalysen kan efterprøves.

Positionstest

Skibenes bestemmelse af en bøjes position lå inden for et felt på ca. 300 x 300 m. Det kan konkluderes, at metoden til positionstest bør revurderes og eventuelt konstrueres, så de enkelte skibe sejler op til en forudplaceret bøje enkeltvis og fastsætter positionen.

Indrapporterede CTD-data til kvalitetskontrol

Der mangler en grundig opfølgning og sandsynligvis en ny indberetning fra alle aktører for at kunne anvende disse data til at kvalitetskontrollere CTD-målingerne. Der ligger et stort potentiale i disse data, hvis de følges op til at dokumentere målte og lagrede data. Det er essentielt, at denne dokumentation foreligger i en let tilgængelig form, når man i fremtiden skal evaluere udviklingen i miljøtilstanden på baggrund af historiske data.

Metoden der er anvendt til at teste målehold og analyselaboratorier, hvor deres målinger bliver sammenlignet statistisk med DMU's estimater, har både fordele og ulemper. Først og fremmest er det afhængigt af nøjagtigheden og kvaliteten af DMU's analyser, og om den er tilstrækkelig god til at bruges som sammenligningsgrundlag. Det kan bekræftes af akkrediteringsresultater mv., men eksempelvis i interkalibreringen af primærproduktion var der usikkerhed i DMU's analyser, som forringede analysens kvalitet. Lever kvaliteten af data op til det forventede, giver det et godt grundlag at sammenligne de øvrige med.

6.2 Interkalibreringer

Interkalibreringer generelt

Interkalibreringer er et væsentligt og obligatorisk element i overvågningsprogrammet. Via interkalibreringer sikrer man, at målekvaliteten dokumenteres, og at eventuelle 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 vedligeholdes og udvides, således at alle involverede dermed får del i den videnuudveksling, netværket giver. I forhold til disse aspekter vurderes det her, at interkalibreringer fortsat skal afholdes minimum hvert fjerde år. Især med tanke på de væsentlige omstruktureringer der har været foretaget blandt aktørerne i miljøovervågningen.

Interkalibreringen i 2006 var en succes på grund af den positive stemning og det høje engagement fra deltagernes side, samt fordi interkalibreringen var omhyggeligt planlagt, arbejdsintensiv og primært involverede relevante 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 kan sikres igennem en løbende diskussion af de tekniske anvisninger mellem prøvetagerne og Det Marine Fagdatacenter, samt at planlægningen af interkalibreringerne sker som samarbejde mellem prøvetagerne og fagdatacentret.

Kursusfunktion

Interkalibreringen fungerer 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 15-20 år. Målingerne og udstyret er blevet væsentligt mere avanceret, samtidig med at prøvetagningen og kvalitetssikring er blevet standardiseret. Det bør derfor gentages, at der er behov for at de marine prøvetagere akkrediteres via kurser, interkalibreringer og procedurebeskrivelser.

Genetica (Århus Universitet) og
Musling (Sønderjyllands Amt).



7 Konklusioner og anbefalinger

Dette kapitel sammenfatter de vigtigste konklusioner og giver anvisninger til forbedringer af de anvendte måle- og analyseprocedurer.

Detaljerede konklusioner er anført i de enkelte resultatafsnit.

Generelt

Interkalibreringen 2006 dokumenterede generelt en stor nøjagtighed af en lang række af de marine målemetoder, som indgår i overvågningsprogrammet. For nogle parametre kan der dog være visse problemer. Det anbefales, at man evaluerer disse ved næste interkalibrering, som igen bør fokusere på færre parametre og være baseret på et måleprogram, som muliggør en grundig statistisk analyse af de forskellige usikkerhedselementer.

Karkontrol

Karkontrollen af CTD-målinger af temperatur og salinitet dokumenterede et højt kvalitetsniveau i trit med de tidligere interkalibreringer. Det skyldes uden tvivl den kvalitetsbevidsthed og rutine, der kendetegner prøvetagerne. Der er ingen tvivl om, at karmåling er en meget vigtig kontrol. Dels for at man kan isolere fejlkilder til forkerte målinger, dels for at følge måleudstyrets tilstand og udvikling.

Prøvetagningsdybde

Afvielser på prøvetagningsdybden var mærkbart forbedret i forhold til sidste interkalibrering. Anbefalingen i 2002 var, at en vis del af vandprøverne også blev analyseret for salinitet, som indgår i en kontrol af prøvetagningen. Det viste sig at være meget brugbart og bør anbefales at viderebringes i fremtidige interkalibreringer.

Klorofyl a og fluoremeterkontrol

Ved fremtidige interkalibreringer af klorofylparameteren bør der fokuseres på en så ensartet prøvetagning og efterbehandling af prøverne som muligt, og deltagende analyselaboratorier bør grundigt vejledes i korrekt procedure samt levering af kvalitetskontrollata tilhørende analyserne. Fluorescensmålinger med sonde er velegnet til at bestemme dybden for et muligt fluorescensmaksimum. Det vil være hensigtsmæssigt med en ensartet kalibreringsprocedure for fluoretre mod ens arbitrære koncentrationer af klorofyl.

Lyssvækkelse

Overordnet set var måleholdenes estimer af sigtdybde og K_d -værdi nøjagtige og pålidelige. Der var varierende resultater ved brug af vandkikkert og dette kan med fordel belyses nærmere i næste interkalibrering.

Iltmålinger

Vigtigheden af at overholde de procedurer for iltmålinger, der er beskrevet i de tekniske anvisninger for måling af ilt, blev atter understreget i denne interkalibrering. Det er stadig nødvendigt at udføre Winklerbestemmelse af iltindholdet for at sikre og eventuelt korrigere CTD-

målingerne. Det anbefales, at der laves mindst én Winkler-bestemmelse for hver profilmåling.

Næringssalte

Generelt for næringssaltanalyserne var der i prøver med indhold omkring detektionsgrænsen stor variation blandt resultaterne. De gange, hvor det samme var tilfældet for prøver med større indhold, kan det tilskrives kontaminering i analysen og eventuelle metodiske fejl. Metoden for interkalibreringen er anvendelig, men det anbefales at sikre et mere ensartet datagrundlag fra de deltagende aktører, især vedrørende kvalitetskontrol, som det var udbedt, således at specifikke fejl kan identificeres.

Primærproduktion

Primærproduktion som parameter i overvågningsprogrammer lever op til pålidelighed og opstillede kvalitetskriterier. Metoden til at interkalibrere primærproduktion fungerer, men kvaliteten kan forbedres ved adgang til et større datasæt. Det anbefales, at interkalibreringen følges op af en beregningstest, hvor kvaliteten af selve dataanalysen kan efterprøves.

Indrapporterede CTD-data til kvalitetskontrol

Der ligger et stort potentiale i disse data til at dokumentere målte og lagrede data. Det er essentielt, at denne dokumentation foreligger i en let tilgængelig form, når man i fremtiden skal evaluere udviklingen i miljøtilstanden på baggrund af historiske data. Derfor anbefales det at få opdateret og vedligeholdt disse datasæt centralt.

8 Referencer

Andersen, J., Markager, S.S. & Ærtebjerg, G. (red.) 2004: Tekniske anvisninger for marin overvågning. Er tilgængelig på følgende internet adresse: <http://www.dmu.dk/Overvaagning/Fagdatacentre/Det+Marine+Fagdatacenter/Tekniske+anvisninger+NOVANA+2004-2009/>

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.

Storstrøms Amt 1997: Kontrolmåling 1997, Fuglsøcenteret.

Stæhr, P.A., Vang, T., Angantyr, L.A., Holm, I.H., Pedersen, V. & Boel, B. 2002: Interkalibrering af marine målemetoder 2002. Danmarks Miljøundersøgelser. 88 s. – Faglig rapport fra DMU nr. 425. <http://faglige-rapporter.dmu.dk>

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.

Bilag 1

Vejledning for in situ-målinger, som var blevet tilsendt deltagerne

Detailprogrammet indeholder følgende elementer: In situ-målinger med måleskemaer, temamålinger af primærproduktion, næringssalte og ilt samt karmålinger. Det er vigtigt, at deltagerne på forhånd grundigt har sat sig ind i programmet. Programmet er som sædvanligt meget koncentreret. Eventuelle spørgsmål kan rettes til Torben Vang.

Medbring:

- køletaske(r) til bestemmelse af næringssalte og primærproduktionsprøver – skal kunne rumme 4 stk. 5 liters og 2 stk. 10 liters eddikedunke
- prøvebeholdere til egen analyse af klorofyl *a* (6 prøver)
- prøvebeholdere til egen analyse af Winkler (7 analyser).

Hvert amt arrangerer selv transport af prøver til deres sædvanlige analyseinstitut. Analyserne skal påbegyndes kl. 17:30.

Ved interkalibreringen i 1998 oprettede vi en mappe, Danske Miljøskibe, med oplysninger og billeder af alle skibene. Der er behov for, at denne mappe opdateres. De erfarne skibsførere, Erik Pedersen og Alex Kristensen står for dette arbejde. Du bedes udfylde skemaerne med skibsoplysninger – disse skal sendes til Erik Pedersen, Vejle Amt (ep@vejleamt.dk). Der skal udfyldes et skema for alle fartøjer inkl. joller og småbåde, der anvendes inden for marin prøvetagning.

Der er ca. 6 sømil fra havnen i Nyborg til måleområdet. Udlæg din måleposition på forhånd. Maksimumsdybde i området er 28 meter. Enkelte mindre fartøjer behøver ikke udlægge anker, men fortøjrer sig til de lidt større fartøjer.

Målepositioner i Storebælt:

Målehold	Position	Lægger sig på siden af:
Gunnar Thorson	55° 15,300 N 10° 56,750 Ø	
Daphne	55° 15,150 N 10° 56,750 Ø	
Limgrim, begge målehold	55° 15,000 N 10° 56,750 Ø	
Liv II	55°14,850 N 10°56,750 Ø	
Marsvinet	55°14,700 N 10°56,750 Ø	
Muslingen	55°14,700 N 10°56,550 Ø	
Leda	55°14,850 N 10°56,550 Ø	
Tyra	55°15,000 N 10°56,550 Ø	
Tyrving, begge målehold	55°15,150 N 10°56,550 Ø	
Genetica II	55°15,300 N 10°56,550 Ø	
Frederiksborg Amt gummibåd	55°15,150 N 10°56,750 Ø	Daphne
Warrior I, Fyns Amt	55°14,850 N 10°56,750 Ø	Liv II
Aurelia, Nordjyllands Amt gummibåd,	55°15,000 N 10°56,750 Ø	Limgrim
Macoma	55°14,700 N 10°56,550 Ø	Muslingen
Penelope	55°14,700 N 10°56,750 Ø	Marsvinet
Humber I, Storstrøms Amt	55°14,700 N 10°56,750 Ø	Marsvinet

In-situ måleprogram og skemaer

Læs programmet og vurder, hvad I kan deltage i. Alle tider er angivet i dansk sommertid.

Medbring prøveflasker (med videre) til jeres sædvanlige vandprøvetagning og efterfølgende analyse af ilt og klorofyl *a*:

- 7 flasker til egen analyse af ilt
- 6 flasker til egen analyse af klorofyl *a*.

Derudover udleveres en kasse med flasker og kemikalier til de vandprøver, der analyseres af Århus Amt og DMU. Gør de enkelte dele af programmet så færdigt som muligt inden for den afsatte tid. Hvis I ikke når det hele, så skip det der mangler af det enkelte punkt og gå videre til næste programpunkt. Alle CTD-profiler skal gemmes og afleveres på diskette hurtigst muligt til GT. Alle aflæste værdier skal skrives i skemaerne, der afleveres hurtigst muligt til GT.

Kl. 9:10-9:20 testes beregningen af K_d og der måles sigtdybde.

Kl. 9:30-9:40 afprøver vi en in situ kontrol af iltsensorer. Iltprøverne analyseres efterfølgende af Århus Amt.

Kl. 10:00-10:45 testes vandprøvetagningen:

Husk at vandprøverne skal tages i flere dybder, end I normalt gør. Alle vandprøver for ilt analyseres på de skibe, der har udstyr til det. Dem, som ikke har udstyr til det, kan sende prøverne til analyse på deres laboratorium. I skal tage vandprøver til klorofyl *a* og salinitet. Saliniteten analyseres af DMU, klorofyl *a* analyseres af eget laboratorium.

Husk at orientere jeres laboratorium om, at der afsendes primærproduktion, vandkemi, klorofyl *a*-prøver og evt. ilt til analysestart onsdag kl. 17:30. Evt. kan forsendelsen af vandprøverne koordineres, så prisen kan holdes nede.

Kl. 10:45 positionstest og afgang til Nyborg Havn.

Hurtigst muligt efter ankomst til havnen afleveres udfyldte skemaer og data på diskette.

Bilag 2

Skib: _____.

CTD: _____.

Vandprøver fra vandhentere	ja	nej	_____.
Vandprøver fra pumpeslangesystem	ja	nej	_____.
Vandhentningen laves samtidig med CTD-målingen	ja	nej	_____.

8:00 Afgang Nyborg Havn. Indstil radio til **VHF kanal 73**. Der er ca. 6 sømil fra havnen til måleområdet.

9:00 På positionerne. Klarmelding til Gunnar Thorson på VHF kanal 73.

9:10 Lav en CTD-profil til lysmåling uden vandprøvetagning. Beregn K_d .

9:15 K_d _____ m^{-1}

Mål sigtdybden:

9:20 Sigtdybde _____ m

Observatør højde _____ m

Linebølge _____ m

Bølgehøjde _____ m

Vandkikkert _____ ja _____ nej

9:30 Kontrol af ilt-sensor nær overfladen

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

Tag 2 vandprøver til Århus Amts analyse af ilt (Århus Amts flasker og reagens).

9:30 O_2 1 m: ILT sensor: _____ mg/l

9:30 O_2 1 m: ILT sensor: _____ %

9:30 O_2 1 m: SALINITET CTD: _____ PSU

9:30 O_2 1 m: Temperatur CTD: _____ °C

9:30 O_2 1 m: Dybde: _____ m

9:40 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 får bundkontakt!

Tag 2 vandprøver til Århus Amts analyse af ilt (Århus Amts flasker og reagens).

9:40 O_2 bundnær: ILT sensor: _____ mg/l

9:40 O_2 bundnær: ILT sensor: _____ %

9:40 O_2 bundnær: SALINITET CTD: _____ PSU

9:40 O_2 Bundnær: Temperatur CTD: _____ °C

9:40 O_2 bundnær: Dybde: _____ m

10.00 Kontrol af vandhentning

Tag vandprøver til:

1. egen bestemmelse af klorofyl *a* (dybderne 5 m, 10 m, 20 m, 25 m, bundnær og fluorescensmaksimum)
2. egen bestemmelse af ilt (dybderne 5 m, 25 m og bundnær)
3. enkeltbestemmelse af SALINITET (50 ml plastflaske til DMU) tages sammen med hver vandprøve – dog kun en pr. prøvetagningsdybde
4. **NB: Ligger I på lavt vand (10-15 m) laves egenbestemmelserne nær overfladen, i fluorescensmaksimum og bundnært.**

1 m: SALINITET CTD: PSU

1 m: Dybde: m

1 m: Fluorescens: /

Tag vandprøver til DMU's analyse af salinitet.

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 DMU's analyse af salinitet.

Tag vandprøver til egen analyse af klorofyl *a*.

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 DMU's analyse af salinitet.

Tag vandprøver til egen analyse af klorofyl *a*.

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 DMU's analyse af 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 DMU's analyse af salinitet.

Tag vandprøver til egen analyse af klorofyl *a*.

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 DMU's analyse af salinitet.
Tag vandprøver til egen analyse af klorofyl *a*.
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 DMU's analyse af salinitet.
Tag vandprøver til egen analyse af ilt.

Fluore.max.: SALINITET CTD: PSU
Fluore.max.: Dybde: m
Fluore.max.: Fluoresence: ✓
Tag vandprøver til DMU's analyse af salinitet.
Tag vandprøver til egen analyse af klorofyl *a*.

10:45: Afgang til Nyborg 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: Klokkeslæt:

11:45-13:00 Husk at aflever vandprøver, disketter og skema på Gunnar Thorson, **STRAKS efter ankomst i havnen !!!!!!!**

[Tom side]

DMU Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser er en del af Aarhus Universitet.	På DMU's hjemmeside www.dmu.dk finder du beskrivelser af DMU's aktuelle forsknings- og udviklingsprojekter.
DMU's opgaver omfatter forskning, overvågning og faglig rådgivning inden for natur og miljø.	Her kan du også finde en database over alle DMU's udgivelser fx videnskabelige artikler, rapporter, konferencebidrag og populærfaglige artikler.

Yderligere information: www.dmu.dk

Danmarks Miljøundersøgelser Frederiksborgvej 399 Postboks 358 4000 Roskilde Tlf.: 4630 1200 Fax: 4630 1114	Direktion Personale- og Økonomisekretariat Forsknings-, Overvågnings- og Rådgivningssekretariat Afdeling for Systemanalyse Afdeling for Atmosfærisk Miljø Afdeling for Marin Økologi Afdeling for Miljøkemi og Mikrobiologi Afdeling for Arktisk Miljø
Danmarks Miljøundersøgelser Vejlsovej 25 Postboks 314 8600 Silkeborg Tlf.: 8920 1400 Fax: 8920 1414	Forsknings-, Overvågnings- og Rådgivningssekretariat Afdeling for Marin Økologi Afdeling for Terrestrisk Økologi Afdeling for Ferskvandsøkologi
Danmarks Miljøundersøgelser Grenåvej 14, Kalø 8410 Rønde Tlf.: 8920 1700 Fax: 8920 1514	Afdeling for Vildtbiologi og Biodiversitet

Faglige rapporter fra DMU

På DMU's hjemmeside, www.dmu.dk/Udgivelser/, finder du alle faglige rapporter fra DMU sammen med andre DMU-publikationer. Alle nyere rapporter kan gratis downloades i elektronisk format (pdf).

Nr./No. 2007

- 613 PAH i muslinger fra indre danske farvande, 1998-2005. Niveauer, udvikling over tid og vurdering af mulige kilder. Af Hansen, A.B. 70 s.
- 612 Recipientundersøgelse ved grønlandske lossepladser. Af Asmun, G. 110 s.
- 611 Projection of Greenhouse Gas Emissions – 2005-2030. By Illerup, J.B. et al. 187 pp.
- 610 Modellerings af fordampning af pesticider fra jord og planter efter sprøjtning. Af Sørensen, P.B. et al. 41 s.
- 609 OML : Review of a model formulation. By Rørdam, H., Berkowicz, R. & Løfstrøm, P. 128 pp.
- 608 PFAS og organotinforbindelser i punktkilder og det akvatiske miljø. NOVANA screeningsundersøgelse. Af Strand, J. et al. 49 s.

Nr./No. 2006

- 607 Miljøtilstand og udvikling i Viborgsøerne 1985-2005. Af Johansson, L.S. et al. 55 s.
- 606 Landsdækkende optælling af vandfugle, januar og februar 2004. Af Petersen, I.K. et al. 75 s.
- 605 Miljøundersøgelser ved Maarmorilik 2005. Af Johansen, P. et al. 101 s.
- 604 Annual Danish Emission Inventory Report to UNECE. Inventories from the base year of the protocols to year 2004. By Illerup, J.B. et al. 715 pp.
- 603 Analysing and synthesising European legislation in relation to water. A watersketch Report under WP1. By Frederiksen, P. & Maenpaa, M. 96 pp.
- 602 Dioxin Air Emission Inventory 1990-2004. By Henriksen, T.C., Illerup, J.B. & Nielsen, O.-K. 88 pp.
- 601 Atmosfærisk kvælstofbelastning af udvalgte naturområder i Frederiksborg Amt. Af Geels, C. et al. 67 s.
- 600 Assessing Potential Causes for the Population Decline of European Brown Hare in the Agricultural Landscape of Europe – a review of the current knowledge. By Olesen, C.R. & Asferg, T. 30 pp.
- 599 Beregning af naturtilstand ved brug af simple indikatorer. Af Fredshavn, J.R. & Ejrnæs, R. 93 s.
- 598 Klimabetingede effekter på marine økosystemer. Af Hansen, J.L.S. & Bendtsen, J. 50 s.
- 597 Vandmiljø og Natur 2005. Tilstand og udvikling – faglig sammenfatning. Af Boutrup, S. et al. 50 s.
- 596 Terrestriske Naturtyper 2005. NOVANA. Af Bruus, M. et al. 99 s.
- 595 Atmosfærisk deposition 2005. NOVANA. Af Ellermann, T. et al. 64 s.
- 594 Landovervågningsoplande 2005. NOVANA. Af Grant, R. et al. 114 s.
- 593 Smådyrfaunaens passage ved dambrugsspærringer. Af Skriver, J. & Friberg, N. 33 s.
- 592 Modelling Cost-Efficient Reduction of Nutrient Loads to the Baltic Sea. Model Specification Data, and Cost-Functions. By Schou, J.S. et al. 67 pp.
- 591 Økonomiske konsekvenser for landbruget ved ændring af miljøgodkendelsen af husdyrbrug. Rapport fra økonomiudredningsgruppen. Af Schou, J.S. & Martinsen, L. 55 s.
- 590 Fysisk kvalitet i vandløb. Test af to danske indices og udvikling af et nationalt indeks til brug ved overvågning i vandløb. Af Pedersen, M.L. et al. 44 s.
- 589 Denmark's National Inventory Report – Submitted under the United Nations Framework Convention on Climate Change, 1990-2004. Emission Inventories. By Illerup, J.B. et al. 554 pp.
- 588 Agerhøns i jagtsæsonen 2003/04 – en spørgebrevsundersøgelse vedrørende forekomst, udsætning, afskydning og biotoppleje. Af Asferg, T., Odderskær, P. & Berthelsen, J.P. 47 s.
- 587 Målinger af fordampning af pesticider fra jord og planter efter sprøjtning. Af Andersen, H.V. et al. 96 s.
- 586 Vurdering af de samfundsøkonomiske konsekvenser af Kommissionens temastrategi for luftforurening. Af Bach, H. et al. 88 s.
- 585 Miljøfremmede stoffer og tungmetaller i vandmiljøet. Tilstand og udvikling, 1998-2003. Af Boutrup, S. et al. 140 s.
- 584 The Danish Air Quality Monitoring Programme. Annual Summary for 2005. By Kemp, K. et al. 40 pp.

Denne rapport er baseret på en interkalibrering af pelagiske marine målemetoder, som blev gennemført i juni 2006 i Nyborg med deltagelse af 18 målehold, fordelt på 16 miljøskibe. Resultaterne omfatter målinger af vandkemi, primærproduktion, iltmålinger og klorofyl foretaget af analyselaboratorier. Derudover berørte interkalibreringen en række vigtige problemstillinger vedrørende nøjagtighed og præcision af prøvetagningsdybde, lyssvækkelse ud fra sigtdybde og lysprofiler, CTD-sondernes måling af salinitet, temperatur, fluorescens og ilt og skibsposition. Kontrollen af CTD-målinger af temperatur og salinitet dokumenterede et højt kvalitetsniveau i trit med de tidligere interkalibreringer. Afvigelser på prøvetagningsdybden var mærkbart forbedrede i forhold til sidste interkalibrering. Klorofyl *a* og fluoremeterkontrol viste, at ved fremtidige interkalibreringer af parameteren bør der fokuseres på en så ensartet prøvetagning og efterbehandling af prøverne som muligt, og deltagende analyselaboratorier bør grundigt vejledes i korrekt procedure samt levering af kvalitetskontrolldata tilhørende analyserne. Fluorescensmålinger med sonde er velegnede til at bestemme dybden for et muligt fluorescensmaksimum. Overordnet set var estimater af sigtdybde og K_d -værdi nøjagtige og pålidelige. Vigtigheden af at overholde de procedurer for iltmålinger, der er beskrevet i de tekniske anvisninger for måling af ilt, blev atter understreget i denne interkalibrering. Det er stadig nødvendigt at udføre Winklerbestemmelse af iltindholdet for at sikre og eventuelt korrigere CTD-målingerne. Generelt for næringssaltanalyserne var der stor variation i prøver med indhold omkring detektionsgrænsen, som kan tilskrives kontaminering i analysen og eventuelle metodiske fejl. Primærproduktion som parameter i overvågningsprogrammer lever op til pålidelighed og opstillede kvalitetskriterier. Det anbefales, at interkalibreringen følges op af en beregningstest, hvor kvaliteten af selve dataanalysen kan efterprøves.