

Usikkerhed ved prøvetagning af havvand

Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

Usikkerhed ved prøvetagning af havvand

September 2002

Agern Allé 11
DK-2970 Hørsholm, Denmark

Tel: +45 70 22 42 30
Fax: +45 70 22 42 55
e-mail: uol@eurofins.dk
Web: www.eurofins.dk

Klient		Klientens repræsentant			
Miljøstyrelsen		Janne Forslund			
Projekt		Projekt nr.			
Usikkerhed ved prøvetagning af havvand		20038-17			
Forfattere		Dato			
Mikael Krysell		September 2002			
		Godkendt af			
		Christian Grøn			
	Rapport	MIK	UOL	UOL	
Revision	Beskrivelse	Udført	Kontrolleret	Godkendt	Dato
Nøgleord		Klassifikation			
Havvand, monitoring, prøvetagning, usikkerhed		☒ Åben ☐ Intern ☐ Tilhører klienten			
Distribution					Antal kopier
Referencelaboratoriets mailingliste					10
Referencelaboratoriets styringsgruppe					10
Eurofins A/S					
Janne Forslund					
Ulla Lund, Mikael Krysell					

INDHOLD

1	BAGGRUND OG FORMÅL	1
2	EKSISTERENDE VIDEN	2
2.1	Resultater fra UBA (Umweltbundesamt), Berlin, Tyskland	3
2.2	Resultater fra BSH (Bundesanstalt für Seeschifffahrt und Hydrographie), Hamburg, Tyskland	4
2.3	Resultater fra FIMR (Finnish Institute for Marine Research), Helsinki, Finland	4
2.4	Resultater fra SMHI (Sveriges Meteorologiska och Hydrologiska Institut), Göteborg, Sverige	6
2.5	Resultater fra Vejle Amt (Danmark)	7
2.6	Resultater fra DMU (Danmarks Miljøundersøgelser), Roskilde, Danmark	7
2.7	Resultater fra BIO (Bedford Institute of Oceanography), Dartmouth, Nova Scotia, Canada	8
2.8	Resultater fra IIM (Instituto de Investigaci3n Marinas), Vigo, Spanien	9
3	KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER	9
3.1	Konklusioner	9
3.2	Anbefalinger	10
3.2.1	Anbefalinger vedr3rende information og dokumentation	10
3.2.2	Tekniske anbefalinger	11
4	REFERENCER	12

BILAG

Bilag A Definitioner	13
----------------------------	----

1 BAGGRUND OG FORMÅL

Moniteringslaboratorier, både i Danmark og i andre lande, har i en række år arbejdet hårdt med at dokumentere og, hvis nødvendigt, forbedre usikkerheden i de kemiske og fysiske analyser, som udføres i forbindelse med monitoring af miljøet. I forhold til det arbejde som er udført for at forbedre og dokumentere analyserne, er der sket forholdsvis lidt for at dokumentere den datausikkerhed, der stammer fra selve prøvetagningen. Indholdet i denne rapport har til formål at se på og diskutere den viden som findes om usikkerhed og problemer i forbindelse med marin vandprøvetagning. De fleste eksisterende resultater vedrører de almindelige hydrografiske parametre (salinitet, ilt, næringsstoffer), hvorfor konklusionerne i rapporten hovedsageligt er baseret på resultater for disse parametre.

Datausikkerhed i marin vandprøvetagning kommer fra flere forskellige kilder, og kan også deles op i forskellige dele, f.eks.:

- Naturlig variabilitet i havet (såvel geografisk som over tid)
- Variabilitet inde i vandhenteren (især for parametre som er afhængige af partikler, f.eks. klorofyl og orthophosphat)
- Kontaminering eller tab i vandhenteren
- Kontaminering eller tab under delprøveudtagningen

Desuden findes flere kilder til datausikkerhed som har tilknytning til prøvetagning, og tit glemmes i forbindelse med udarbejdelse af usikkerhedsestimater:

- Kontaminering eller tab i tiden mellem prøvetagning og analyse (flasker, transport og opbevaring)
- Kontaminering ved konservering af prøver
- Problemer i forbindelse med prøveoparbejdning (partikelfjernelse m.v.)

I denne undersøgelse vil der først og fremmest blive undersøgt data, som kan give information om punkt 1-4, altså selve prøvetagningen, inklusiv delprøveudtagningen, men de tre øvrige punkter vil også blive behandlet, når data tillader det.

Et af problemerne med usikkerhed i prøvetagningen er, at der ikke findes en fælles, etableret måde at undersøge den på. De data, som eksisterer, kan ikke nemt sammenlignes, da de er fremkommet ved forskellige fremgangsmåder, beregnet på forskellige måder, og ikke altid med et fælles mål. Det vil sige, at en del undersøgelser er blevet lavet, fordi man vil påvise den naturlige variabilitet i havet, en del fordi at man vil bevise at der ikke sker kontaminering, og en del måske fordi man vil se, om der bliver forskel på diverse varierende udstyr. Det betyder, at data normalt ikke kan sammenlignes direkte. Det man bliver nødt til at gøre er, at sammenligne konklusionerne fra de forskellige undersøgelser samt de data som faktisk eksisterer.

Desuden er det meget sjældent, at data vedrørende prøvetagningsusikkerhed er blevet publiceret i den åbne litteratur. Sommetider findes en intern rapport, men ofte findes kun data i en computer eller en reol, og den er naturligvis ikke nem at finde ved f.eks. en litteraturundersøgelse.

Som eksempel på, at en fælles måde at undersøge prøvetagningsusikkerheden mangler, kan nævnes at i forbindelse med det EU-SMT sponsorerede projekt QUASH (Quality Assurance of Sampling and Sample Handling) blev gennemført en spørgeskemaundersøgelse med deltagelse af en række marine monitoringslaboratorier i Europa. I spørgeskemaet blev der stillet spørgsmål om blandt andet, hvordan prøvetagningen blev kvalitetssikret. Der blev for eksempel efterspurgt information vedrørende dobbelt prøvetagning, skriftlige instruks og medarbejdernes uddannelse.

Af de 28 QUASH-laboratorier som returnerede udfyldte skemaer, havde kun 13 erfaring med at sammenligne resultater ved dobbelt prøvetagning eller lignende tiltag. Desuden var det kun 5 laboratorier af disse 13 som udførte nogen form for dobbelt prøvetagning rutinemæssigt. Konklusionen må være at de 15 laboratorier, som aldrig tjekkede usikkerheden i prøvetagningen ved f.eks. dobbeltprøver, ikke vidste ret meget om den totale usikkerhed på deres monitoringsresultater.

Formålet med foreliggende undersøgelse er at sammenstille eksisterende viden om usikkerhed i forbindelse med prøvetagning i havvand, samt at vurdere, hvor stor betydning usikkerhed i prøvetagning har i forhold til måleusikkerhed. Hvis muligt, uddrages anbefalinger til laboratorierne, således at prøvetagningsusikkerheden enten minimeres, eller i hvert fald dokumenteres, i monitoringen af danske farvande.

2 EKSISTERENDE VIDEN

Som første del af undersøgelsen blev udsendt forespørgsler om eksisterende data og publikationer til marine institutter, universiteter og andre laboratorier med marin tilknytning, først og fremmest i Europa og Nordamerika. De som blev spurgt om data var:

- De deltagere i QUASH-projektet som i den spørgeskemaundersøgelse, der blev sendt ud (jvf. afsnit 1), har angivet at de har en form for kvalitetskontrol i prøvetagningen.
- Alle som p.t. deltager i Quasimemes præstationsprøvnings, eller er med i styregruppen eller den videnskabelige vurderingsgruppe, gennem en "Quasinote" (direkte e-mail til alle som er med i Quasimemes register).
- Medlemmer af ICES/HELCOM SGQAC (Steering Group on Quality Assurance of Chemical Measurements in the Baltic Sea).
- Harry Dooley og Janet Pawlak, ICES (International Council on the Exploration of the Sea).
- Medlemmer af ICES MDM (Marine Data Management Group), gennem Harry Dooley.
- Sveriges Meteorologiska och Hydrologiska Institut (SMHI) (Elisabeth Sahlsten samt gamle resultater hos Mikael Krysell).
- Danmarks Miljøundersøgelser (DMU) (Britta Pedersen, Gunni Ærtebjerg, Bjarke Rasmussen).
- Vejle Amt (Torben Vang).

Forespørgslen blev sendt ud pr. e-mail, og det totale antal af modtagere kan estimeres til ca. 200 – 250 stk. Desuden blev der søgt på internet gennem søgemaskinen Altavista, dog uden at finde noget af interesse.

Data fra undersøgelser er indkommet fra 8 forskellige kilder. Desuden er der indkommet e-mails med lidt generelle bemærkninger fra 2 kilder (Scottish EPA og CEFAS, begge i Storbritannien). Her følger en kort beskrivelse af de eksperimenter, som ligger til grund for de indkomne resultater

I beskrivelsen anvendes betegnelser som delprøveudtagning, dobbeltprøve etc. Disse udtryk er defineret i bilag A.

2.1 Resultater fra UBA (Umweltbundesamt), Berlin, Tyskland

I den tyske undersøgelse, under ledelse af Landesamtet i Mecklenburg-Vorpommern, mødtes tre skibe ude på Østersøen og hentede vandprøver fra to forskellige dybder flere gange på én dag. Prøverne blev analyseret for salinitet og næringsstoffer (PO_4 , SiO_4 , NH_4 , NO_2 og NO_{2+3}). Alle analyser blev udført på et af skibene, således at usikkerheden fra selve analysen ville være så lille som mulig.

Resultaterne blev brugt til at beregne måleusikkerheden (præcisionen), usikkerheden i data inden for et skib og den totale datausikkerhed (alle data fra de tre skibe). Resultaterne giver altså en mulighed for at sammenligne måleusikkerheden, som er det laboratorierne normalt angiver, med den totale datausikkerhed.

En oversigt over resultaterne viser følgende:

Overfladevand (1 m)				
Parameter	Totalt gennemsnit	Måleusikkerhed	Usikkerhed inden for et skib	Total datausikkerhed (mellem skibe)
	[μM]	[%]	[%]	[%]
Salinitet [PSU]	16,83	Enkeltprøve	0,73	3,80
Cl [g/L]	9,32	Enkeltprøve	0,73	3,91
PO_4	< 0,1	-	-	-
SiO_4	9,05	1,01	2,79	5,39
NH_4	1,89	6,57	8,07	14,15
NO_{2+3}	2,13	5,68	19,72	58,73
NO_2	0,619	1,23	8,11	28,60
Bundvand (1 m over bunden)				
Salinitet [PSU]	19,12	Enkeltprøve	0,26	1,01
Cl [g/L]	10,58	Enkeltprøve	0,32	0,96
PO_4	0,417	3,79	1,96	8,11
SiO_4	14,35	0,59	1,12	5,16
NH_4	2,64	4,60	6,45	13,18
NO_{2+3}	8,94	1,22	1,49	2,54
NO_2	1,51	0,33	1,20	3,31

Når man ser på resultaterne, skal man huske, at alle usikkerheder er beregnet inden for dagen. Den præcision, som et laboratorium normalt opgiver til kunderne, beregnet over et antal dage, inkluderer derfor flere kilder til datavariation (f.eks. forskelle i kalibrering), og ligger normalt 50-100% højere. For at sammenligne størrelsen af de forskellige usikkerheder er dette dog af mindre betydning.

Resultaterne er et meget godt eksempel på, at måleusikkerhed og total datausikkerhed er to helt forskellige ting. Især i overfladevandet, hvor den naturlige variabilitet vil være større end tæt på bunden, ser vi, at den totale datausikkerhed er meget større, faktisk op til 20 gange højere, end måleusikkerheden.

Vi ser også, at forskellen mellem ”usikkerhed inden for et skib” og den totale datausikkerhed er relativt stor. Den første reaktion er at tro, at dette skyldes naturlige variationer i vandmassen. Det ville så betyde, at forholdet mellem den totale datausikkerhed og usikkerheden inde for et skib skal være højere i overfladen, hvor den naturlige variabilitet er størst. Den er også generelt lidt større, men ikke ret meget. Den store forskel i usikkerhed mellem og indefor skibe kan altså sandsynligvis ikke kun skyldes naturlig variabilitet, men også forskelle i prøvetagningsrutiner, prøvehåndtering, valg af flaskematerialer m.v.

Resultaterne findes i en kort rapport på tysk /1/.

2.2 Resultater fra BSH (Bundesanstalt für Seeschifffahrt und Hydrographie), Hamburg, Tyskland

Der blev udført en undersøgelse i 1998, som en del af de aktiviteter, der blev initieret af QUASH-projektet. I undersøgelsen blev 20 vandhenter lukket samtidig, både i overfladevand (med relativt stor naturlig variabilitet i vandet) og i dybt og meget homogent vand (henholdsvis 2000 og 3000 meter).

Resultaterne viser at i overfladen og nær overfladen, er den totale datausikkerhed domineret af bidraget fra naturlig variabilitet i vandet. Den del af datausikkerheden, som kommer fra naturlig variabilitet er større end alle de andre bidrag tilsammen. For vandprøver, der kommer fra det dybe og meget homogene vand på 2000 og 3000 meters dybde, er den totale datausikkerhed sammenlignelig med størrelsen af måleusikkerheden. Konklusionen, for næringsstoffer, er at en rigtigt gennemført prøvetagning af prøver, der ikke indeholder biologisk aktivitet (og dermed er stabile mellem prøvetagning og analyse) i en vandmasse som er meget homogen, ikke giver signifikant bidrag til måleusikkerheden. Bidraget fra kontaminering eller tab i vandhenter, i delprøveflasker og under selve delprøveudtagningen er altså meget lille.

2.3 Resultater fra FIMR (Finnish Institute for Marine Research), Helsinki, Finland

Det finske marine institut, FIMR, udfører én gang årlig et eksperiment, hvor usikkerheden i forbindelse med prøvetagning undersøges. I eksperimentet bruges først en 30 liters vandhenter, hvorfra 6 delprøver udtages til analyse. Umiddelbart efter sendes en roset med 6 vandhenter ned til samme dybde, og en delprøve udtages fra hver af de 6 vandhenter. Man får således én serie med 6 resultater fra samme vandhenter, og én serie med 6 resultater fra 6 forskellige vandhenter. I hver prøve er følgende parametre blevet målt: salinitet, O₂, H₂S, pH, PO₄, TP, SiO₄, NO₂, NO₂₊₃, NH₄, TN. En skematisk oversigt over forsøgene ser ud som følger:

Kast nr.	1	2					
Vandhenter nr	1	1	2	3	4	5	6
Delprøve nr.	1-6	1	2	3	4	5	6
Analyser pr. delprøve	1	1	1	1	1	1	1

De resultater som er modtaget er fra 1998-2002.

De seks resultater fra den store vandhenter er, ligesom de seks resultater fra de seks vandhenter i kast 2, blevet brugt til at beregne gennemsnit, standardafvigelse og relativ standardafvigelse. Af interesse kan altså være at sammenligne den relative standardafvigelse for de seks delprøver fra én vandhenter med tilsvarende cifre for de seks resultater fra seks vandhenter. Da delprøveudtagningen er samme for begge slags prøver, vil en evt. forskel i standardafvigelse hovedsagelig skyldes naturlige variationer i vandmassen, men muligvis også variation indenfor, kontaminering eller tab i vandhenterne.

Forholdet mellem den relative standardafvigelse for de seks prøver fra forskellige vandhenter og den relative standardafvigelse for seks prøver fra én vandhenter fremgår af nedenstående tabel (altså (rsd for 6 vandhenter)/(rsd for 1 vandhenter)):

Parameter	Datasæt 1	Datasæt 2	Datasæt 3	Datasæt 4	Datasæt 5	Datasæt 6
Salinitet	1,33	46,20	9,13	1,00	5,63	-
O ₂	2,95	3,93	0,47	1,05	1,38	1,00
pH	9,95	2,51	1,19	1,97	1,08	>100
NH ₄	1,49	-	4,39	-	0,68	1,02
NO ₂	-	-	-	-	1,85	1,37
NO ₂ +3	0,62	>100	3,22	-	1,13	1,85
TN	2,23	0,26	1,42	-	0,63	1,41
PO ₄	0,28	4,11	>100	-	1,48	1,40
TP	4,63	0,29	(0,33)	-	1,02	(0,16)
SiO ₄	0,87	0,66	1,59	-	1,86	1,64

Alle cifre over 1 indikerer, at datausikkerheden bliver større, når man udtager prøver fra seks forskellige vandhenter. For NO₂ findes forholdsvis få resultater, da koncentrationerne ofte lå tæt på eller under detektionsgrænsen. To af forholdene for TP er i parentes, da de skyldes en eneste stærkt afvigende værdi.

Som forventet ligger de fleste cifre over 1. Det er interessant at notere, at der dog er 9 forhold af totalt 46 (20%) som er mindre end 1. Hvis den naturlige variabilitet i vandet havde været den helt dominerende kilde til datausikkerhed, burde alle værdier ligge over 1. Konklusionen må være, at bidraget (til den totale datausikkerhed) fra problemer med kontaminering eller tab i delprøveudtagningen, vandhenter og delprøveflasker ikke er uden betydning. Den vandhenter som blev brugt til at udtage seks delprøver fra var meget større end man normalt vil bruge ved hydrografiske undersøgelser (30 L). Det kan derfor ikke udelukkes, at en del af forklaringen er variabilitet inde i vandhenteren.

2.4 Resultater fra SMHI (Sveriges Meteorologiska och Hydrologiska Institut), Göteborg, Sverige

På SMHI blev der udført et dediceret prøvetagningseksperiment i 1997-1998, hvor formålet var at finde ud af, hvor stor del af den totale datausikkerhed der stammer fra prøvetagning, delprøveudtagning og selve analysen. Eksperimentet blev udført som en del af den normale marine monitorering af de svenske farvande.

Fire vandhenter, monteret på en CTD-roset, blev lukket på samme dybde, med ca. 10 sekunder mellem hver lukning. Fra hver vandhenter blev udtaget dobbelt delprøve til de parametre, som blev målt. Hver delprøve blev analyseret som ægte dobbeltprøve, således at der blev foretaget 16 analyserer i alt fra ét eneste dybde og et kast på én station. En skematisk oversigt over måleserien for én station:

Kast nr.	1															
Vandhenter nr.	1				2				3				4			
Delprøve nr.	1		2		3		4		5		6		7		8	
Analyseresultat nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16

Eksperimentet blev gentaget 19 gange under varierende forhold. Vandhenterne blev på intet tidspunkt lukket i nærheden af springlaget, men kun i de dele af vandet, som virkede homogene (ifølge temperatur- og salinitetsdata fra CTD-sonden). Der blev dog aldrig udført eksperimenter, hvor rosetten blev sendt ned til den pågældende dybde to eller flere gange. De fire vandhenter blev altid sendt ned sammen og lukket med et så lille tidsinterval som overhovedet muligt. De målte parametre var salinitet, ilt og næringsstoffer (NO_2 , NO_{2+3} , PO_4 og SiO_4)

Disse data blev brugt til at beregne den aktuelle totale datausikkerhed (standardafvigelse på alle resultater), standardafvigelse på gennemsnittet for hver delprøve og standardafvigelse på gennemsnittet for hver vandhenter. De forskellige typer usikkerheder blev brugt til at beregne, hvor stor del af den totale datausikkerhed der stammede fra prøvetagning, delprøveudtagning og måleusikkerhed (præcision).

Beregningerne gav følgende resultater, hvor der for hver parameter er beregnet, hvor stor del af den totale datausikkerhed som kommer fra selve prøvetagningen (inklusive naturlig variabilitet i havet og kontaminering eller tab i vandhenterne), fra delprøveudtagningen (f.eks. kontaminering under delprøveudtagning og fra delprøveflasker, variabilitet inde i vandhenterne) samt måleusikkerheden i analysen (præcisionen).

Parameter	Andel af total datausikkerhed		
	% Prøvetagning	% Delprøveudtagning	% Analyse
Salinitet	99,7	0,3	0,1
PO_4	55,3	22,6	22,1
SiO_4	88,6	4,7	6,7
NO_2	47,9	31,9	20,2
NO_{2+3}	40,1	42,7	17,3
O_2	75,9		24,1

Da ilt delprøverne kun blev analyseret som enkeltanalyse, er tallet for analyse inklusiv bidrag fra delprøveudtagningen.

For salinitet giver delprøveudtagning og analyse kun et meget lille bidrag til den totale datausikkerhed. Det er forventet, og skyldes mangel på kontamineringskilder og en analyse (med salinometer), som er behæftet med en meget lille analyseusikkerhed (± 0.003 PSU). Resultaterne for øvrige parametre viser, at den totale datausikkerhed, inklusive naturlig variation, er ca. 4-5 gange højere end selve måleusikkerheden.

Resultaterne er blevet publiceret i QUASH-projektets rapporter /2/.

2.5 Resultater fra Vejle Amt (Danmark)

Der blev i 1998 i Kerteminde gennemført en interkalibrering af marine målemetoder med 13 skibe. Der blev gennemført måling og prøvetagning med CTD-sonder og vandhenter på rosetter. De vandkemiske analyser som blev udført var salinitet, ilt, chlorophyl og næringsstoffer (NO_2 , NO_3 , PO_4 og SiO_4).

En meget vigtig konklusion fra eksperimentet er, at mange vandprøver ikke kommer fra den dybde man tror. Dette blev undersøgt ved at sammenligne salinitet i vandhenterne med den salinitet som blev målt af CTD-sonden i prøvetagningsøjeblikket. Problemer med at lukke vandhenterne på den forventede dybde er altså en mulig forklaring på, at datausikkerheden i forbindelse med selve prøvetagningen ofte er betydende. Problemet er naturligvis størst i kystvand og tæt på springlag. Det anbefales altid at holde rosetten på det pågældende dybde ca. 30 sekunder, før prøvehenteren lukkes, og altid at måle salinitet i hver prøvehenter.

For næringsstofferne er det mest interessante resultat, at der blev fundet relativt stor datausikkerhed for PO_4 , når to delprøver blev udtaget fra samme vandhenter, især i overfladen. Resultaterne for NO_2 , NO_3 og SiO_4 i samme prøver blev meget bedre (se nedenstående tabel). Resultatet skyldes partikelbundet PO_4 , som giver problemer med variationer inde i vandhenteren.

Parameter	Gennemsnit μM	rsd%	Bemærkning
PO_4 (0-6 m)	0,18	126	
PO_4 (> 6 m)	0,21	82	
NO_2	0,025	6	
NO_3	0,124	22	Meget tæt på detektionsgrænsen
SiO_4	4,74	2	

Resultaterne er blevet publiceret i en rapport fra Vejle Amt /3/. En ny undersøgelse er blevet gennemført i 2002, men resultaterne er ikke blevet publiceret, når dette skrives.

2.6 Resultater fra DMU (Danmarks Miljøundersøgelser), Roskilde, Danmark

DMU udførte i 1996 en række næringssaltmålinger i havvand for at undersøge variationer ved forskellige prøvetagningsmetoder. Formålet var at vurdere usikkerheden på nogle af de enkelte delmomenter, dels usikkerheden ved, at en vandhenter kastes mere en én gang fra skibet og usikkerheden forbundet med at prøverne udtages fra

forskellige vandhenter på rosetten. Der blev desuden vurderet usikkerheden af, at målingerne gennemførtes efter én dags henstand samt selve måleusikkerheden.

Ved hver station er der foretaget to kast med vandhenteren umiddelbart efter hinanden. I det første kast blev én vandhenter lukket per dybde, og i det anden kast to vandhenter per dybde. Fra hver vandhenter blev der udtaget to delprøver. Den ene delprøve blev middelbart analyseret som ægte dobbeltprøve, men den anden henstod i køleskab et døgn, og blev så analyseret som enkeltprøve. En skematisk oversigt over måleserien:

Kast	1		2			
Vandhenter	1		1		2	
Måledag	1	2	1	2	1	2
Antal målinger	2	1	2	1	2	1

Alle resultater fra springlaget blev fjernet, før man gik i gang med beregningerne, hvor usikkerheden i de forskellige delmomenter blev beregnet. Betydningen af de forskellige usikkerheder mod måleusikkerheden (præcisionen) blev testet i en variansanalyse.

Resultaterne viser, at det som har størst betydning for datausikkerheden, er om prøverne står natten over før analyse. Forskellen mellem data fra kast 1 og kast 2 er også af betydning for datausikkerheden. Dog kunne man ikke påvise, at brug af to forskellige vandhenter gav et tilskud til datausikkerheden.

Resultaterne er blevet publiceret i en intern DMU-rapport /4/. Desuden er der udført en lignende undersøgelse for klorofyl i 1998, også den er publiceret i en intern rapport /5/.

2.7 Resultater fra BIO (Bedford Institute of Oceanography), Dartmouth, Nova Scotia, Canada

BIO har i en række år haft som standard altid at udtage en dobbelt delprøve per station. Disse data bliver brugt til at sammenligne usikkerheden fra prøvehåndteringen (delprøveudtagning og opbevaring af prøven plus evt. variabilitet inde i en vandhenter) med måleusikkerheden. Resultaterne siger altså ikke noget om problemer i selve prøvetagningen, inklusive naturlig variabilitet i vandet.

Normalt udtages dobbelte delprøver for de fleste parametre, men det er kun for næringsstoffer (NO_{2+3} , PO_4 og SiO_4), at der laves en sammenligning mellem usikkerhed fra prøvehåndtering og analyse.

Tabellen viser et gennemsnit for "felt rsd%" (relativ standardafvigelse for dobbeltprøver fra samme vandhenter) og "analyse rsd%" (relativ standardafvigelse for alle kontrolprøver under togten, altså "mellem-dage precision"). Resultaterne viser, at størrelsen på de to bidrag er relativt ens, og konklusionen fra det er, at variabiliteten i selve prøvehåndteringen (delprøveudtagning, flaskevask, opbevaring før analyse) er af samme størrelsesorden som den totale måleusikkerhed.

Parameter	SiO ₄		PO ₄		NO ₂₊₃	
	Felt rsd%	Analyse rsd%	Felt rsd%	Analyse rsd%	Felt rsd%	Analyse rsd%
Gennemsnit for 6 togter	1,63	1,28	3,18	3,49	1,40	1,48
Togt 96006	10,73	0,88	7,72	3,26	9,48	1,07

Resultaterne fra togt 96006 (som ikke er medregnet i gennemsnittet) er interessante. Her er variabiliteten mellem delprøverne pludselig meget stor, til trods for at selve måleusikkerheden er bedre end gennemsnittet. Årsagen er, at prøverne fra dette togt ikke blev analyseret ombord, men frosset ned og analyseret på laboratoriet efter togtet. Den betydende forøgelse i datausikkerheden skyldes altså stabilisering og opbevaring af prøverne.

2.8 Resultater fra IIM (Instituto de Investigaci3n Marinas), Vigo, Spanien

Instituttet udf3rer monitoring af 3bne farvande, som en del af det globale WOCE projekt (World Ocean Circulation Experiment). Som en del af rapporteringen skal data for måleusikkerhed og usikkerhed ved dobbelt prøvetagning rapporteres. Under et togt udf3rer instituttet derfor et antal af disse m3linger. Resultaterne fra et togt viser f3lgende. Måleusikkerhed for dobbeltanalyse af en delpr3ve er her sammenlignet med variansen for analyse af to CTD-flasker lukket p3 samme dybde (3n delpr3ve fra hver flaske).

	NO ₃	PO ₄	SiO ₄
Måleusikkerhed for dobbelte analyse af 3n delpr3ve (CV%)	0,11	0,24	0,11
Måleusikkerhed for dobbeltpr3ver (CV%)	0,13	0,16	0,08

Resultaterne bekr3fter de konklusioner som blev draget fra unders3gelsen lavet af BSH (afsnit 2.2), nemlig at prøvetagningen ikke bidrager med s3rlig meget datausikkerhed hvis vandmassen er homogen. De m3linger som ligger til grund for cifrene oven kommer fortrinsvis fra store dybde.

3 KONKLUSIONER OG ANBEFALINGER

3.1 Konklusioner

Da resultaterne fra de forskellige unders3gelser ikke er fremkommet ved et fors3gs-design egnet til at besvare alle sp3rgsm3l vedr3rende vandpr3vetagning, m3 det f3rst og fremmest konkluderes, at vi ikke kan forvente at finde svar p3 alt. Vi er lige nu begr3nset til at bruge eksisterende data, men det var ogs3 hensigten med denne unders3gelse.

De samlede resultater peger ret samstemmende p3, at den totale datausikkerhed ved marin monitoring, inklusive naturlig variabilitet, prøvetagning, pr3veh3ndtering og

opbevaring kan være flere gange større end den måleusikkerhed (præcision), som laboratorierne har i selve analysetrinet.

Foreliggende resultater udpeger to store kilder til datausikkerhed: naturlig variabilitet i vandet samt instabilitet/kontaminering under stabilisering og opbevaring af prøverne før analyse. Desuden er delprøveudtagning i mange tilfælde en kilde til datausikkerhed. Dette kan f.eks. skyldes kontaminering fra luft eller dårligt rensede delprøveflasker, men er helt sikkert i mange tilfælde også en effekt af prøvernes henstand før analyse.

Det er ikke nemt at beregne størrelsen på det tilskud til datausikkerheden som kommer fra prøvetagningen, da det er meget afhængigt af den naturlige variabilitet, prøvernes biologiske aktivitet, håndtering af udstyret og prøverne, samt hvor nemt det er at analysere med god præcision. Tre af de dataset, som er indkommet, indeholder dog tal for såvel den totale datausikkerhed som måleusikkerhed (præcision) i kystnære vand, og kan derfor bruges til en del beregninger. I nedenstående tabel er beregnet forholdet mellem ”total datausikkerhed” og ”måleusikkerhed”.

		UBA %rsd	SMHI %rsd	DMU %rsd
NH ₄	Datausikkerhed	8,07		23,0
	Måleusikkerhed	6,57		20,0
	Forhold	1,2		1,2
NO ₂	Datausikkerhed	8,11	15,8	23,0
	Måleusikkerhed	1,23	3,19	8,00
	Forhold	6,6	5,0	2,9
NO ₃	Datausikkerhed	19,7	12,3	12,0
	Måleusikkerhed	5,68	2,13	5,00
	Forhold	3,5	5,8	2,4
PO ₄	Datausikkerhed		4,95	16,0
	Måleusikkerhed		1,09	8,00
	Forhold		4,5	2,0
SiO ₄	Datausikkerhed	2,79	2,31	22,0
	Måleusikkerhed	1,01	1,55	13,0
	Forhold	2,8	1,5	1,7
Salinitet	Datausikkerhed		0,16	
	Måleusikkerhed		0,01	
	Forhold		33	

Resultaterne varierer fra 1,2 for NH₄ op til 33 for salinitet. Resultatet er ventet, idet NH₄ har den største måleusikkerhed af de pågældende parametre, og salinitet den mindste. Rent generelt for næringsstoffer er den totale datausikkerhed 1,5-5 gange større end måleusikkerheden i selve analysen.

3.2 **Anbefalinger**

3.2.1 **Anbefalinger vedrørende information og dokumentation**

Alle, som bruger data fra marin monitoring, er nødt til at forstå, at opgivne analyseusikkerheder fra laboratorierne normalt slet ikke siger alt om den totale usikkerhed på monitoringsdata. Når man bruger data til beregninger af flows, totalindhold, trender

m.v. er dette meget vigtig at huske. Det er et ansvar, for den institution som udtager prøverne, sammen med laboratorierne at tilse, at der findes information om usikkerheden i prøvetagningen, således at den som bruger monitoringsdata kan forholde sig til den totale datausikkerhed.

I dag findes kun få undersøgelser eller løbende internkontroller, som giver mulighed for direkte at sige noget om, hvor stor den totale datausikkerhed er, og hvordan den varierer med f.eks. årstid og andre ydre forhold. Eksisterende data giver også kun begrænsede muligheder for at sammenligne den totale datausikkerhed med den usikkerhed, som er knyttet til selve prøvetagningen (altså datausikkerhed eksklusiv naturlig variabilitet) for varierende udstyr og prøvehåndteringsrutiner.

Det anbefales derfor, at usikkerheden i prøvetagningen dokumenteres løbende i forbindelse med havvandsmonitoringen. En relativt nem måde at gøre dette på er, for hver prøvetagning (f.eks. én gang pr. prøvetagningsgang eller én gang pr. dag under et togt) at udtage en dobbeltprøve fra to forskellige kast til samme dybde, og analysere disse to prøver for et antal nøgleparametre. Til dette kan man fortrinsvis bruge relativt ”nemme” parametre, dvs. parametre, som ikke er alt for dyre at analysere, monitoreres hyppigt og ikke er behæftet med en alt for stor måleusikkerhed, således at man kan sige mest muligt om usikkerheden i forbindelse med prøvetagning og -håndtering. Resultaterne fra dobbeltprøven afsættes i et r-kort (forskell mellem dobbeltprøverne som procent af gennemsnittet), og vil dermed give en meget god opfattelse af den totale datausikkerhed. Brug af r-kort, ikke R-kort, anbefales, da koncentrationerne for mange parametre vil variere relativt meget med årstiden.

Det eneste som mangler for at lave et totalt usikkerhedsbudget er faktisk at fastlægge et bias for resultaterne. Det er ikke nemt, men muligheder findes gennem brug af blindprøver og standardtilsætning til prøver, under selve prøvetagningen, således at kontaminering og /eller tab under prøvetagning og prøvehåndtering bedre kan dokumenteres.

Da usikkerheden i prøvetagningen er afhængig af, blandt andet, lokale hydrografiske forhold, udstyr og prøvetagningsteknik, anbefales det, at alle prøvetagere/laboratorier dokumenterer deres egen prøvetagningsusikkerhed, hvis nødvendigt også for forskellige type af prøvetagning (recipient, kystnære, i åbne farvande m.v.).

3.2.2 Tekniske anbefalinger

Kan laboratorierne og prøvetagerne, inklusive dem som fastlægger design af selve monitoringsprogrammet, gøre noget ved situationen? Resultaterne som er blevet undersøgt i denne rapport giver baggrund for et antal forslag til forbedring af monitoringsdata. Den totale usikkerhed for marine monitoringsdata i vandfasen burde kunne mindskes ved følgende tiltag og forandringer:

- Dobbeltanalyse af prøver er ikke nødvendig, da måleusikkerheden er lille i forhold til anden usikkerheder. Det er bedre at bruge tid og ressourcer på at udtage dobbeltprøver. Da den naturlige variabilitet normalt er betydelig, vil dette tiltag give større mulighed for at ramme en ”sand” værdi.

- Salinitet skal måles i alle vandprøver. Det dur ikke at bruge CTD-salinitet til at fastlægge dybde, og at prøverne ikke er fra det forvente dybde har vist sig være et problem.
- Rosethenteren skal holdes stille på den ønskede dybde i ca. 30 sekunder før prøvetagning.
- Prøver fra danske farvande (som alle er relativt tæt på overfladen) skal analyseres så hurtig som muligt, især på den tid af året, hvor de indeholder biologisk aktivitet af betydning. Stabilisering af prøverne ved frysning eller med kemikalier vil øge data-usikkerheden.
- Delprøveflasker til næringsstofprøver skal renses og steriliseres, f.eks. ved brug af 10% HCl og tørring, således at prøverne forbliver så stabile som muligt i tidsrummet mellem prøvetagning og analyse.

4 REFERENCE

1. Schiffsvergleichsmessung Ostsee 21.3.2000. Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie, Mecklenburg-Vorpommern
2. M. Krysell: Simple water sampling is not that simple! Presented at the Quasimeme/QUASH conference "Quality into the next Century", Egmont-an-See, 1999
3. B. Rasmussen m.fl: Interkalibrering af marine målemetoder 1998. Vejle Amt.
4. Helle Friman og Britta Pedersen. Kvalitetskontrol af nærsaltsmålinger. Intern DMU rapport, 1996
5. Helle Friman og Britta Pedersen. Kvalitetskontrol af klorofylmålinger. Intern DMU rapport, 1998

Desuden direkte kommunikation og data fra

- Anthony Isenor, Bedford Insitute of Oceanography, Dartmouth, Nova Scotia, Canada
- Horst Gaul, Bundesanstalt für Seeschifffahrt und Hydrographie, Hamburg, Tyskland
- Peter Voitke, Umweltbundesamt, Berlin, Tyskland
- Michael Glutschke, Mecklenburg-Vorpommern, Tyskland
- Panu Hänninen, Finnish Institute for Marine Research, Helsinki, Finland
- Ken Medler, Centre for Environment, Fisheries and Aquaculture Science, Lowestoft, Storbritannien
- John Redshaw, Scottish Environmental Protection Agency, Storbritannien
- Xosé Alvarez-Salgado, Instituto de Investigaci3n Marinas, Vigo, Spanien

B I L A G A

Definitioner

Vandhenter: Den beholder, som nedsænkes i havet, f.eks. en Niskin-flaske på line eller en Go-Flo flaske på en roset.

Delprøveudtagning: Opdeling af indholdet i en vandhenter på mindre beholdere

Dobbeltprøve: To forskellige vandhenter

Dobbelt delprøve: To forskellige delprøver fra samme vandhenter

Dobbeltanalyse: To målinger i samme delprøve (f.eks.: efter reagenstilsætning og reaktion hældes samme prøve ned i spektrofotometeret to gange).

Ægte dobbeltanalyse: Fra en delprøve udtages to forskellige prøver til analyse (f.eks.: en delprøve deles op i to portioner, som hver for sig tilsættes reagenser og måles på)

Datausikkerhed: Den totale analyseusikkerhed, inklusive alle momenter fra prøvetagning til beregning af resultater. Normalt beregnet på prøvetagning fra ét skib, ikke flere, og med samme slags udstyr.

Måleusikkerhed (præcision): Usikkerheden i forbindelse med selve analysen af prøven (altså undtaget prøvetagning, opbevaring, transport m.v.)