



Utvärdering av användningen av multielektrodsönder inom miljöövervakning av sjöar

Exempel från Mälaren

Stephan J. Köhler, Svenja M. Hoffmeister, Johannes
Kikuchi och Karin Wallman

SLU, Vatten och miljö: Rapport 2019:3

Referera gärna till rapporten på följande sätt:

Köhler, S., Hoffmeister, S., Kikuchi, J., Wallman, K. (2019) Utvärdering av användningen av multielektrodsoner inom miljöövervakning av sjöar – Exempel från Mälaren. Sveriges lantbruksuniversitet, Institutionen för vatten och miljö; Rapport 2019:3

Omslagsfoto: Ruttnerhämtare och EXO2 sond. (Foto: Stephan Köhler)

Tryck: Uppsala

Tryckår: 2019

Kontakt

Stephan.Kohler@slu.se

<http://www.slu.se/vatten-miljo>

Rapporten har tagits fram på uppdrag av Havs- och vattenmyndigheten. Rapportförfattarna ansvarar för innehållet och slutsatserna i rapporten. Rapportens innehåll innebär inte något ställningstagande från Havs- och vattenmyndighetens sida

Förord

Vi vill tacka Uppsala vatten, Norrvatten och Mälarens vattenvårdsförbund för deras stöd i form av rekommendationsbrev . Utan den stora entusiasm, det stora intresset och det snabba stödet i de praktiska utmaningar som vi fick från provtagarna på SLU labbet och från Christian Demandt hade inte detta projekt kunna genomföras.

Innehåll

Introduktion:	1
Bakgrund:	2
Syfte:.....	2
Material och metoder:	3
Provtagning och analys av vattenkemi inom den regionala miljöövervakningen av Mälaren	3
EXO2-sonden	6
Kalibrering	7
Hantering i fält.....	8
Resultatkorrektio.....	8
Statistisk utvärdering och annan postkalibrering.....	9
Mätvärden	9
Resultat och diskussion:	10
Utvärdering av mätmetodik	10
Reproducerbarhet av EXO värden.....	19
Andra EXO baserade derivatvärden	20
Effekt av temperatur eller andra externa variabler	21
Syntes	21
Referenser	22
Appendix:	23
Beskrivning av hantering av sonden i labb och i fält	23
Beskrivning av effekter av turbiditet och skattning av prediktionsfel	24

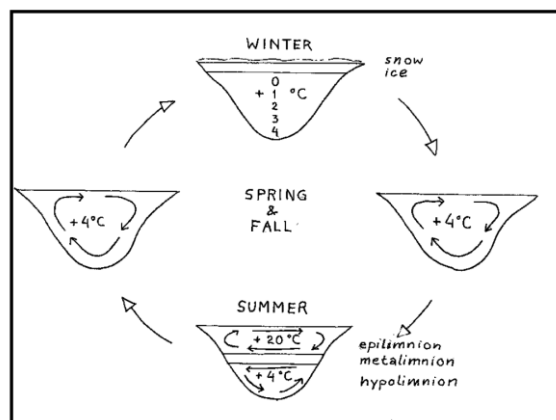
Introduktion:

Miljöövervakningen har under de senaste årtionden haft en mycket viktig roll för uppföljning av effekter i den akvatiska miljön som orsakats av mänsklig påverkan men även av åtgärda miljöåtgärder som syftat till att återställa miljön. Miljöövervakning har under åren anpassats efter behoven för olika kemiska och biologiska parameter i och med upptäckt av nya metoder och analystekniker. I strävan att optimera informationsinnehållet från övervakningen med de finansiella medel som finns att förfoga över ingår idag ett begränsat antal viktiga parametrar i den vattenkemiska analysen. T.ex. så bestäms syrehalten i vatten idag med optiska elektroder istället för med den mera tidskrävande Winkleranalysen.

Inom miljöövervakningen provtas i många sjöar endast ett ytprov vid en halv meters djup. I vissa sjöar tas prov från tre olika djup (yta, 5 meter och botten). Provtagningar vid distinkta och fast återkommande djup eller djupintervall baseras på tidigare erfarenheter om hur sjöar skiftar sig i olika vattenmassor under sommar och vintersäsongen. Dessa provtagningsdjup ger en bild om sjön är skiktad men det begränsade antalet djup ger ingen tydlig bild av sjöns exakta skiktningdjup och betydelsen av de olika vattenmassorna över tid (Figur 1).

Framtida klimatförändringar med mera extremväder där periodvis torrare sommarveckor blandas med intensiva skyfall (t.ex. så observerades en nederbörd av 85mm i Uppsala den 28.juli 2018) under hela året kan leda till att skiktningar i sjön förändras snabbare. För de stora sjöarna, däribland Mälaren, finns det prognoser ¹ om en förändrad framtida vattentemperatur, senare isläggning samt tidigare islossning och avvikelse från långsiktiga värden ². Detta kommer att förändra vatten- och ämnesomsättningen vilket i sin tur kan komma att påverka dricksvattenberedningen och badkvalitén.

Mälaren spelar en viktig roll för befolkningen runt Mälaren både för rekreation och genom att sjön är dricksvattentäkt för drygt två miljoner personer. Det är därmed mycket viktigt att vi med hjälp av miljöövervakningen följer upp vattenkvalitén i Mälaren på bästa möjliga sätt.



Figur 1: Skiss av skiktningförhållanden i sjöar under fyra årstider (Stina Drakare)

¹ https://www.smhi.se/polopoly_fs/1.130362!/klimatologi_49.pdf

² <https://vattenwebb.smhi.se/hydronu/>

Bakgrund:

Baserat på ett större antal forskningsprojekt (Color of water, Genomljusning, Digidrick) har Institutionen för vatten och miljö under de senaste åren arbetat fram kunskaper om användning av sonder inom ett antal tillämpade forskningsområden (uppföljning av övergödning och dricksvattenberedning). Dessa pågående projekt ger stora samordningsvinster och skapar en kritisk massa av forskning för att utvärdera möjligheterna för användning av sonder även inom miljöövervakningen. Sensorer har använts med stor framgång på andra ställen runt om i världen (Downing et al 2012, Saraceno et al 2017 och Lee et al 2015).

Sonderna skulle kunna ge mer detaljerade profiler av temperatur, syrgas, partikelhalt (turbiditet), ledningsförmåga, pH och DOC i Mälaren i både tid och rum vilket kan ge mycket värdefull information för att kunna följa upp klimatets påverkan på skiktningarna.

Syfte:

Det nuvarande provtagningsprogrammet i Mälaren med bara ett fåtal prover vid olika provtagningsdjup är möjligen inte tillräckligt för att kunna förstå vilka vattenkvalitetsfaktorer som är utlösande för snabba förändringar i en del av Mälarens delbassänger. Snabba förändringar av vattnets färg och återkommande algbloomingar styrs av ett antal faktorer så som djupprofil av syrgas, turbiditet och skiktning. Användning av sensorer som ger högupplösta data i rinnande vatten har studerats med framgång inom både specialprogram så som brandområdet och i vattendrag som ingår i den vanliga miljöövervakningen. Användning av sensorer i sjöar skulle kunna vara ett viktigt steg framåt för att studera utlösande faktorer för snabba förändringar i Mälaren. Under hösten 2017 genomfördes en provtagning av institutionen för vatten och miljö på uppdrag av Uppsala vatten i delbassängen Ekoln där en EXO-2 sensor användes på fem olika ställen för att ge en mycket högre rumslig upplösning av kemisk data. Under 2018 har mätningar med en EXO-2 sond utförts i Görvaln på uppdrag av Norrvatten och vid de ordinarie övervakningspunkterna på uppdrag av HaV.

Frågeställning och mål:

- a) Kan högupplösande djupprofiler av ett stort antal relevanta vattenkvalitetsparametrar ge oss värdefull information om framtida snabba förändringar i vattenkvalitén i ett antal delbassänger av Mälaren?
- b) Vilket mervärde har högupplösta data jämfört med ett fåtal djup?
- c) Är användning av sensorer praktiskt genomförbart och ekonomiskt försvarbart inom miljöövervakningen av denna strategiskt viktiga sjö?

Material och metoder:

Institutionen för vatten och miljö ansvarar för provtagning och analys i Mälaren på uppdrag av Mälarens vattenvårdsförbund. Provtagningen sker 6 gånger per år. Norrvatten har lagt till några fler punkter i delbassängen Görvåln. Inom det projektet sker provtagningen 4 gånger per år. I denna studie har sonden använts i samband med den ordinarie provtagningen vid 1-3 tillfällen vid sammanlagt 20 provplatser (Tabell 1).

Tabell 1: Provtagningsplats, stationskod, antal provtagningstillfällen inkluderat i studien, antal djup laboratoriet provtar vid respektive lokal, minimumdjup och maximumdjup som laboratoriet analyserar samt sondens minium- och maxdjup vid respektive lokal.

Provplats	Stationskod	Antal provtagningstillfällen	Antal Djup ¹	Djup [min-max] _{Lab} ²	Djup [min-max] _{Sond} ³
Ekoln	C0003	3	3	0,5-30	0,7-29,3
Skarven	AB0017	1	1	0,5-0,5	0,4-29,1
Görvåln	AB0020	3	3	0,5-40	0,6-39,8
Prästfjärden	AB0078	2	1	0,5-0,5	0,8-45,2
Görvåln ⁴	AB0655	2	9	0,5-45	0,6-45,3
Ulvhällsfjärden	D0042	3	1	0,5-0,5	0,5-5,5
Blacken	D0059	3	1	0,5-0,5	0,6-20,5
Galten	U0055	3	1	0,5-0,5	0,7-9,7
Västeråsfjärden	U0064	3	1	0,5-0,5	0,7-5,3
Svinnegarnsviken	C0072	3	1	0,5-0,5	0,5-5,6
Södra Björkfjärden	AB0031	2	4	0,5-40	0,9-39,4
Gorran	C0344	1	1	0,5-0,5	0,8-1,1
Saltvik ⁴	AB0659	2	6	0,5-30	0,8-30
Ormsundet ⁴	AB0657	2	1	0,5-0,5	0,7-5,2
Stäket ⁴	AB0656	2	1	0,5-0,5	0,5-,9
Långtarmen	AB0662	1	1	0,5-0,5	0,7-5,
Hilleshögsvik	AB0665	1	1	0,5-0,5	0,8-,8
Väsbyviken	D0613	1	1	0,5-0,5	0,8-4,5
Granfjärden	D0047	2	1	0,5-0,5	0,6-30
Strömsängsudd ⁴	AB0658	1	4	0,5-15	0,7-15,1

¹Antal djup som analyseras av laboratoriet för respektive lokal.

²Djupintervall inom vilket laboratoriet analyserar prover för respektive lokal.

³Djupintervall inom vilket sondens registrerat data för respektive lokal.

⁴Provtas på uppdrag av Norrvatten

Provtagning och analys av vattenkemi inom den regionala miljöövervakningen av Mälaren

Det generella förfarandet vid provtagning av vattenkemiska samt biologiska parametrar inom miljöövervakningen syftar till att ge så goda och högkvalitativa skattningar av halterna i miljön som möjligt ³

³ <https://www.slu.se/institutioner/vatten-miljo/laboratorier/provtagningsmetoder/vatten-och-biotaprovtagning/>

I hög utsträckning följer laboratoriets provtagningsprotokoll aktuella SIS-standarder samt Havs- och vattenmyndighetens undersökningar. Metodreferenser som anges är

ISO 5667-4:2016 Water quality – Sampling – Part 4: Guidance on sampling from lakes, natural and man-made.

SS 02 81 94, 1988. Vattenundersökningar - provtagning av naturvatten för bestämning av spårmetaller.

Undersökningstyp - Vattenkemi i sjöar, version 1:2, 2016-11-01. Havs- och Vattenmyndigheten.

Material som används vid provtagning av vattenkemiska parametrar i Mälaren är:

Ruttnerhämtare (Figur 2), provtagningsflaskor (av varierande storlek, färg och form beroende på vilken parameter som analyseras), siktskiva samt syrgasmätare med inbyggd termometer (YSI Professional Optical Dissolved Oxygen (ProODO) med en YSI ODO sond).

Om flera parametrar skall provtas vid samma tillfälle tas prover för vattenkemi, växtplankton och djurplankton före provtagning av exempelvis bottenfauna och sediment. Detta för att minimera risken för kontaminering av det överliggande vattnet med halter och material från underliggande nivåer. Samma tillvägagångssätt tillämpas vid provtagning av djupprofiler i sjöar då ytvatten provtas först, varpå provtagning av djupare nivåer följer.

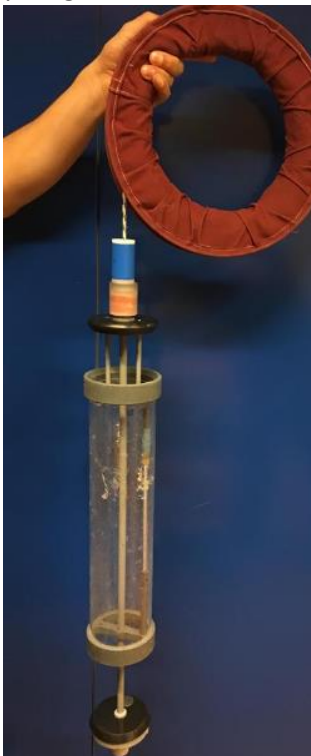
För provtagning av vattenkemiska parametrar i Mälaren används en så kallad Ruttnerhämtare (Figur 2). Varje provlokal i sjön har ett bestämt antal provdjup samt kemiska parametrar som provtas. Enligt tidigare redogörelse provtas ytvattnet först, antingen med provflaska eller med Ruttnerhämtare. Tas ytvattnet direkt i provflaska sköljes denna först minst en gång med provvattnet varpå den nedsänks några decimeter under ytan och förs framåt (från provtagaren) medan flaskan fylls. Används Ruttnerhämtare nedsänkes denna helt under vattenytan och stängs. Ruttnerhämtaren stängs genom att ett metallod (blå cylinder i bild nedan) nedsläpps och tillåts löpa längs med linan för att sedan slå igen hämtaren och innesluta den vattenvolym som befinner sig i hämtaren. Denna volym motsvarar då ett cylindriskt delskikt av vattenpelaren och provet representerar då ett blandprov av det delskiktet. Som tidigare beskrivits sköljs varje provflaska minst en gång med provvatten innan det riktiga provet tas. Underliggande nivåer av vattenkolumnen provtas sedan genom att hämtaren nedsänks till föreskrivet djup (avläses på den uppmärkta linan) och stängs igen. Inneslutna vattenvolymer tappas sedan upp i provflaskor som sedan förvaras i kylväskor framtill laboratoriet mottar dem för analys. Cylindern på Ruttnerhämtaren som används vid Mälarpromtagningen är 40 cm lång med en diameter på 10 cm. Metermarkeringarna på linan börjar från botten av cylindern så när hämtaren nedsänks så att vattenytan ligger i nivå med exempelvis 1 m-markeringen motsvarar provvolymen djupintervallet 0,6 – 1 m.

Siktdjup (m), vattentemperatur (°C) samt syrgashalt (mg L^{-1}) registreras direkt i fält. Siktdjup tas med hjälp av siktskiva och graderad lina. Skivan skall vara vit och ha en diameter på minst 25 cm. Siktdjupet skall tas på skuggsidan av båten och görs med fördel innan eventuella bottenfauna- eller sedimentprover tas då uppvirvat bottenmaterial förhindrar avläsning av korrekt siktdjup. Skivan sänks ned tills den ej längre är synlig från ytan varefter den dras upp tills den återigen blir synlig. Denna procedur upprepas tills siktdjupet kan fastställas. Viktigt att ha i åtanke är att skivan under nedsänkning ej får löpa snett i vattenmassan då detta ej kommer representera den vertikala nivå till vilken ljuset lyckas genomtränga. Det erhållna djupet registreras sedan med en noggrannhet på 0,1 m. Är siktdjupet mindre än 1 m anges resultat med en noggrannhet på 0,01 m.

Vattentemperaturen mäts för att bestämma språngskiktets nivå vid varje lokal och provtagningstillfälle. Varje lokal i Mälaren har, liksom för vattenkemin, en på förhand bestämd djupprofil för vilken vattentemperaturen skall uppmätas. Vattentemperaturen mäts antingen genom avläsning av den inbyggda termometern i Ruttnerhämtaren med en noggrannhet på 0,1 °C, alternativt med en termistor som har en graderad kabel för kontroll av djupet. Termometrarna har kontrollerats mot en referenstermometer och differensen får maximalt vara 0,5°C. Termistorn är att föredra då den möjliggör kontinuerlig registrering av temperaturen medan den nedsänks i vattenprofilen. Används syrgasmätare kan temperaturen avläsas direkt ifrån denna vilket sparar mycket tid och energi då två parametrar kan registreras samtidigt.

Syrgasmätningen följer samma procedur som temperaturmätningen och den lösta mängden syre (mg L^{-1}) registreras löpande vid fastställda djup under nedsänkning av syrgassonden. Liksom för termistorn är syrgasmätarens kabel uppmärkt med meterintervall. På lokaler där djupen är för stora för att syrgasmätarens eller termistorns kablar skall räcka, tas ett vattenprov med Ruttnerhämtare som fylls i en 250 ml flaska. Fyllningen av flaskan från hämtaren görs med en påkopplad slang vars ände placeras i botten av flaskan. Vatten släpps sedan ifrån hämtaren samtidigt som slangen försiktigt förs upp ur flaskan för att förhindra att luftbubblor bildas. Syrgasmätaren registrerar sedan löst syre samt temperatur direkt i flaskan.

Utöver registrering av temperatur, syrgas och siktdjup måste också eventuella klorofyllprover (i vanliga fall 2 x 0,5 L ytvatten) beredas på plats. Detta görs genom att först tillsätta 3 ml MgCO_3 -suspension per liter klorofyllprov vilket förhindrar pigmenten från att blekna. Vid lämpligt tillfälle, inom 8 timmar efter erhållet prov, filtreras vattnet genom ett glasfiberfilter (Whatman GF/C, 47 mm diameter). Volymen filtervatten noteras så att en koncentration klorofyll $\mu\text{g L}^{-1}$ kan beräknas. Filtrat, med filtrat, viks på mitten med filtratet inåt varpå ett nytt oanvänt filter viks om detta och pressas samman för avlägsna så mycket vatten som möjligt från filtratet. Klorofyllfiltret försluts sedan med ett plastgem och förvaras i burk med gulgel fram till leverans till laboratoriet.



Figur 2: Ruttnerprovtagare med lina (till vänster)

De vattenkemiska analyserna utförs efter provtagningen vid det geokemiska laboratoriet vid Institutionen för vatten och miljö. Information till alla **ackrediterade** analysmetoder (såsom metodreferens, mätosäkerhet och ackrediterat mätområde) finns på ⁴:

pH mäts enligt SS-ED ISO 10523:2012 med modifikationen att mätningen görs i ett slutet system. I naturliga vatten är kolsyrahalten vanligen inte i jämvikt med luftens koldioxidtryck. För att mäta provets faktiska pH mäts pH vid geokemilaboratoriet på ett oluftat prov där man försöker att minimera störningar av gasjämvikterna. Mätning görs på ett prov i en separat, fylld flaska som sätts direkt i en provväxlare. Provet överförs från flaskans botten via en slangpump genom ett termostatbad till en flödescell i vilken elektroden är fastsatt.

⁴ https://www.slu.se/globalassets/ew/org/inst/vom/laboratorier/ackrediterade-vattenanalysmetoder_nov18_rattad.pdf

Klorofyll analyseras enligt SS 22028146-1 med modifikationen att filtret inte homogeniseras. Klorofyllpigmenten extraheras från filtret med aceton och extraktets absorbans mäts vid våglängderna 664, 647 och 630 nm, vilket motsvarar absorptionsstopparna för klorofyll a, b och c. Korrektion för andra färgade substanser och partiklar görs genom att subtrahera absorbansen vid 750 nm, där klorofyll har låg absorbans.

En sammanställning av analysmetod samt den tid som det tar för laboratoriet att kunna redovisa preliminära analysdata för de parametrar som i denna studie även mätts direkt eller indirekt med sensorer redovisas i Tabell 2.

Tabell 2: Parameter, analysmetod, arbetssteg samt tillgänglighet av resultat efter provtagningen.

Parameter	Enhet		Arbetssteg + Analys	Resultattillgänglighet
Temperatur	°C	Fält	Termometer	Samma dag
Ledningsförmåga	mS cm ⁻¹ @25 °C	Lab	Elektrod	Inom 1 vecka
pH		Lab	Elektrod	Inom 1 vecka
Klorofyll	µg L ⁻¹	Lab	Filtrering + extraktion + analys	Inom 6 veckor
TOC	mg L ⁻¹	Lab	Analys	Inom 3 veckor
DOC	mg L ⁻¹	Lab	Filtrering + analys	Inom 3 veckor
absorbans	A _λ m ⁻¹	Lab	Filtrering + analys	Inom 1 vecka
Syrgashalt	mg L ⁻¹	Fält	spectrophotometer	Samma dag
Turbiditet	FNU	Lab	photometer	Inom 1 vecka

λ våglängd (λ) = 254nm, 335nm, 420nm och 436nm

EXO2-sonden

EXO2-sonden är ett multi-parameterinstrument med sju kanaler (Figur 3). Det innebär att den kan utrustas med sju sensorer för elektrokemiska, optiska eller fysiska analyser. Den sond som nyttjats i denna studie var utrustad med sex sensorer; en kombinerad glaselektrod för pH-mätning samt ORP (oxidation/reduktionspotential), en kombinerad konduktivitetselektrod (ledningsförmåga) och termistor för temperaturmätning, en elektrod för syrgasmätning, en optisk sensor för fluorescensmätning, en optisk sensor för turbiditetsmätning och slutligen en optisk sensor för mätning av klorofyll och pigment från blågrönalger. I den sista kanalen (nummer 7) kopplades en rengöringsmodul som rengör de optiska sensorerna samt konduktivitets- och temperatursensorn.

Från och med augusti månads provtagning utfördes mätningarna med sonden ihopkopplad med EXO Handheld (v2) som är en handhållen enhet vilken tillåter övervakning av mätresultat i realtid. Beroende på inställningar lagras registrerade data antingen i sondens internminne eller i den handhållna enheten. I denna studie gäller det första för maj månad och det senare alternativet för resterande provtagningar. Med den handhållna enheten tillkommer också möjligheten att registrera GPS-koordinater samt att övervaka vilket djup sensorn befinner sig på i djupprofilen i realtid.



Figur 3 Närbild av elektroderna och handmodulen (till höger)

Tabell 3: Översikt av parametrar som bestäms med sonden samt sådana som beräknas baserat på analysresultat.

Parameter	Enhet	Analys	Resultattillgänglighet
Temperatur	°C	Termometer	Samma dag
Ledningsförmåga ¹	mS cm ⁻¹ @25 °C	Elektrod	Samma dag
pH		Elektrod	Samma dag
Klorofyll	µg L ⁻¹	Fluorescens	Samma dag
BGA	µg L ⁻¹	Fluorescens	Samma dag
fDOM ²	mg L ⁻¹	Fluorescens	Samma dag
Syrgashalt	mg L ⁻¹	Fluorescens	Samma dag
Turbiditet ³	FNU	Fluorescens	Samma dag
Tryck	hPa	Sond	Samma dag

¹Salinitet

² DOC [mg L⁻¹], A254 [m⁻¹]

³ Suspenderad material [mg L⁻¹]

Kalibrering

Sonden kalibreras vid behov men minst 4 gånger per år med ett antal standardlösningar under kontrollerade förhållanden i laboriet (Tabell 4). För klorofyll och pigment från blågrönalger (BGA) valdes en Rhodaminstandard som kalibreringslösning. För fDOM användes en Quininsulfatlösning. Denna lösning är sur och ska inte vara i kontakt med elektroden för länge.

Tabell 4: Översikt över vilka kalibreringar som ska utföras innan sonden kan användas.

Parameter	Enhet	kalibrering
Temperatur	°C	Termometer
Ledningsförmåga ¹	mS cm ⁻¹ @25 °C	Standardlösning
pH		2 standardlösningar (pH 4 och pH 7)
Klorofyll	µg L ⁻¹	Rhodamine ⁵ (Sigma Aldrich)
BGA	µg L ⁻¹	Rhodamine
fDOM ²	mg L ⁻¹	Quininsulfatlösning ⁶
Syrgashalt	mg L ⁻¹	Mättad syrgaslösning
Turbiditet ³	FNU	Standardlösning
Tryck	hPa	Ingen kalibrering

⁵ <https://en.wikipedia.org/wiki/Rhodamine>

⁶ <https://en.wikipedia.org/wiki/Quinine>

Hantering i fält

På plats i fält registreras provlokal och datum i ett provtagningsprotokoll. Skyddskoppen avmonteras sedan från sonden varefter den nedsänks en halvmeter i vattnet för att tempereras 2-3 min innan provtagning startar (utfördes ej under maj månads provtagning). Vid provtagningsstart registreras starttid från sondens handhållna enhet och nedsänkning påbörjas. En nedsänkingshastighet på 1,5 – 2 m min⁻¹ eftersträvas för att uppnå tillfredställande upplösning i djupprofilerna. Då sonden registrerar data var 4 sekund motsvarar en hastighet på 1,5 m min⁻¹ en registrerad datapunkt var 10 cm. Under provtagningsgången avläses djupet dels på den handhållna enheten (automatiskt omräknat från sondens inbyggda tryckgivare) samt på den uppmärkta kabeln. När sonden når botten registreras även denna tid varefter uppstigning påbörjas. I största möjliga mån undviks att sonden går ned i sjöbotten då detta kan virvla upp material som kan störa exempelvis de spektrala mätningarna (fluorescens samt turbiditet) som är känsliga för partikulärt material i strålgången. För att göra en bedömning av det ungefärliga djupet till vilken sonden kan nedsänkas kontrolleras alltid lokalens djup med båtens ekolod.

Resultatkorrektion

Tryckmätare, turbiditet, konduktivitet, pH, fluorescens samt syrgashalt påverkas av den omgivande vattenmassans temperatur. Samtliga av dessa parametrar temperaturkorrigeras mot konduktivitet/temperatursensorns temperatur förutom turbiditet som korrigeras mot den inbyggda referenstermistorn i sonden.

Fluorescensmätningarna påverkas dessutom av antal partiklar i vattenfasen (Downing et al 2012). Därför genomfördes optiska analyser av absorbans på filtrerade prover där resultaten används till att korrigera mätningarna från sensorn i ett tidigare projekt (Hoffmeister 2017). Fluorescensmätningen påverkas dessutom av temperatur och halten lösta ämnen i vattnet (Kothawala et al 2013). Ljusstrålen som skickas ut av sonden kan absorberas av både partikulära och lösta ämnen i vattnet. Dessa effekter ökar med stigande temperatur med runt 1.2% per grad. En figur i appendix (**Fel! Hittar inte referensskälla.**) visar hur turbiditet i vatten påverkar fDOM signalen. Följande korrektionsfunktioner, som tagits fram i ett examensarbete ⁷, användes i denna rapport:

$$fDOM_{Temp} = fDOM + fDOM * (0.012 * Temp) \quad \text{Equation 1}$$

$$fDOM_{Turb_temp} = fDOM_{Temp} / ((0.7225 * EXP((-0.004687) * Turb) + 0.3041 * EXP((-0.0003624) * Turb)) \quad \text{Equation 2}$$

$$fDOM_{IFE_Turb_temp} = (((0.2508 * Abs254) / 100) * fDOM_{Turb_temp}) + fDOM_{Turb_temp} \quad \text{Equation 3}$$

I de ovanstående ekvationerna ingår ett antal variabler som kan leda till slumpvisa fel. Därför gjordes en skattning i form av en Monte-Carlo analys där det övergripande felet som kan uppstå (temperatur, absorbans, turbiditet) skattades. Vi antog att de tre sistnämnda variablerna kan variera slumpvis ca 9 % upp och ner. Detta motsvarar ungefär det dubbla felet av de flesta värdena. Det resulterande felet redovisas i Appendix_figur 3 och beskriver ca. 99% osäkerhetsintervall för skattad Fdom.

⁷ <http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A1143805&dswid=-1441>

Statistisk utvärdering och annan postkalibrering

Analysresultat från sensorn utvärderas med avseende på tre frågeställningar.

- a) Påverkas variationen av signalerna av att sensorn är i rörelse?

För detta utvärderas standardavvikelsen av flera mätvärden i profilerna för maj månad då sensorn stod still vid bestämda djup (3-5 mätvärden) mot mätningarna i augusti där sensorn sänktes med en känd långsam hastighet (även här 3-5 mätvärden) under hela mätningen. Resultaten är redovisade i Tabell 6. Den poolade variansen av båda serier för 38 olika provdjup jämfördes med ett F-test med en signifikans nivå av 0.05 baserad på 4 frihetsgrader.

- b) Hur skiljer sig mätvärden om sonden sänks ner gentemot om sonden höjs?

För detta utvärderas resultat från augusti, resultat redovisas i Tabell 7. Kriteriet som utvärderas här var signifikanta skillnader av interceptet och lutning av de registrerade värdena mot laboratorievärdena baserade på en anpassning via linjär regression.

- c) Hur förhåller sig variationen av signalen av sensorn vid en mätpunkt med osäkerheten i den kemiska analysen?

Jämförelsen av relativ osäkerhet (%) i den kemiska analysen och variation av signal av sonden redovisas i Tabell 8.

Mätvärden

Mätvärden från sonden kan jämföras med ett antal parameter från miljöövervakningen. Dessa redovisas i Tabell 5.

Tabell 5: Lista av laboriebaserade mätvärden (X) från miljöövervakningen (MÖ) och sondens (X eller Y) som kan jämföras. Värden angivna i parentes är sådana som inte nödvändigtvis kan jämföras utan korrektion. Värden angivna som Y är sådana som måste räknas fram baserat på ett antal parametrar.

Parameter	Enhet	MÖ	Sond
Temperatur	°C	X	X
Ledningsförmåga	mS cm ⁻¹ @25 °C	X	X
pH		(X)	X
Klorofyll	µg L ⁻¹	(X)	(X)
DOC	mg L ⁻¹	X	Y [f (FDOM, turb, temp, A254)]
absorbans	A ₂₂₂ m ⁻¹	X	Y [f (FDOM, turb, temp)]
Syrgashalt	mg L ⁻¹	X	X
Turbiditet	FNU	(X)	X

λ våglängd (λ) = 254nm, 335nm, 420nm och 436nm

Resultat och diskussion:

Utvärdering av mätmetodik

Stop versus kontinuerliga mätningar. (avsänkingshastigheten)

Som tidigare beskrivits eftersträvades en nedsänkingshastighet på 1,5 – 2 m min⁻¹ för att ge tillfredställande upplösning på djupprofilerna. Provtagningen i maj skiljer sig från detta förfarande då sonden istället nedsänktes till bestämda djup där den hölls statistiskt under insamlande av data för att sedan sänkas ned till lägre nivåer. På grund av detta återger maj månads data lägre upplösning av djupprofilerna. Däremot tillåter det viss jämförelse i precision mellan stillastående och kontinuerlig provtagning. För respektive laboratoriematchat djup utvaldes därför 5 datapunkter från ett urval av provtagningslokalerna i maj respektive augusti månad. För dessa grupper om 5 datapunkter beräknades sedan en standardavvikelse (s). Den poolade variansen (s^2_{pooled}) för varje parameter (i maj respektive augusti) beräknades sedan och skillnaden utvärderades med ett F-test ($\alpha = 0,05$) se Tabell 6 nedan.

Tabell 6: Respektive parameters poolade varians (s^2_{pooled}) i maj och augusti månad och korresponderande F-test ($\alpha = 0,05$).

Parameter	s^2_{pooled} May ¹	s^2_{pooled} Aug ²	F-test	$F_{\text{krit},4} \alpha = 0,05^3$	Resultat
Turbiditet FNU	0,046	0,150	3,28	Ej signifikant	Precisionen bättre i Maj men ej signifikant
fDOM QSU	0,090	0,050	1,81	Ej signifikant	Precision bättre i Aug men ej signifikant
Klorofyll ug/L	0,215	0,137	1,57	Ej signifikant	Precision bättre i Aug men ej signifikant
BGA PC ug/L	1,924	3,638	1,89	Ej signifikant	Precisionen bättre i Maj men ej signifikant
$\mu\text{S/cm}$	2,376	0,195	12,17	Signifikant skillnad	Precisionen signifikant bättre i Aug
pH	0,0011	0,0001	14,47	Signifikant skillnad	Precisionen signifikant bättre i Aug
Temp °C	0,036	0,004	10,25	Signifikant skillnad	Precisionen signifikant bättre i Aug

¹ Poolad varians för 5, i följd, upprepade mätningar vid 38 olika provdjup i maj månad.

² Poolad varians för 5 kontinuerliga mätningar vid korresponderande provdjup för maj månad men i augusti månad.

³ Kritiskt F-värde 9,6053 vid 4 frihetsgrader för bägge provserier och 0,05 signifikansnivå.

Resultathantering

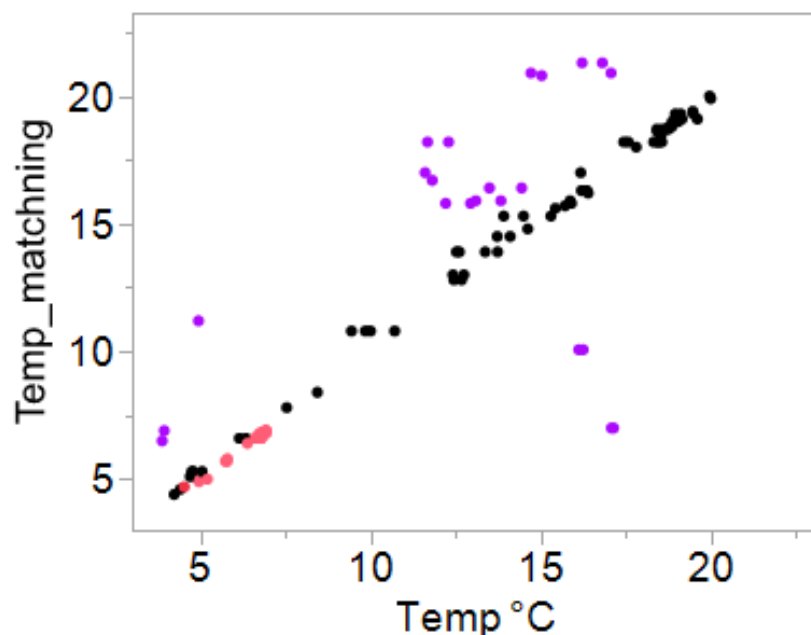
Efter avslutad provtagning synkroniserades den handhållna enheten med sondens medföljande programvara KorExo 2.0. Vid synkronisering laddas filer över från den handhållna enheten till en dator där datafilerna lagras i BIN-format. En fil skapas per start av mätning med sonden. Det är därför önskvärt att, som tidigare beskrivits, notera datum, provlokal samt start- och sluttid vid varje provtagning. Detta eftersom det förenklar genomsökandet av filerna om eventuella oklarheter uppstår om vilken fil som hör till vilken provtagningslokal. Från programvaran exporteras sedan data till Excel-filer eller annat lämpligt filformat.

Då syftet med denna studie var att utvärdera och jämföra mätvärden från sonden och laboratoriet skapades en Excelmall med syfte att extrahera sondmätvärden från provlokaler samt djup matchande de som laboratoriet analyserar (se avsnittet "Utvärdering av mätparametrar" nedan). Då sonden, för alla provtagningar förutom maj, registrerat data kontinuerligt genom djupprofilen var det nödvändigt att extrahera sonddata inom ett rimligt djupintervall kring laboratoriets respektive provtagningsdjup. Ett kriterium var att minst 3 datapunkter kunde extraheras inom givet intervall. Uppfylldes detta ej, utökades djupintervallet tills minst 3 punkter kunde extraheras. För dessa beräknades sedan

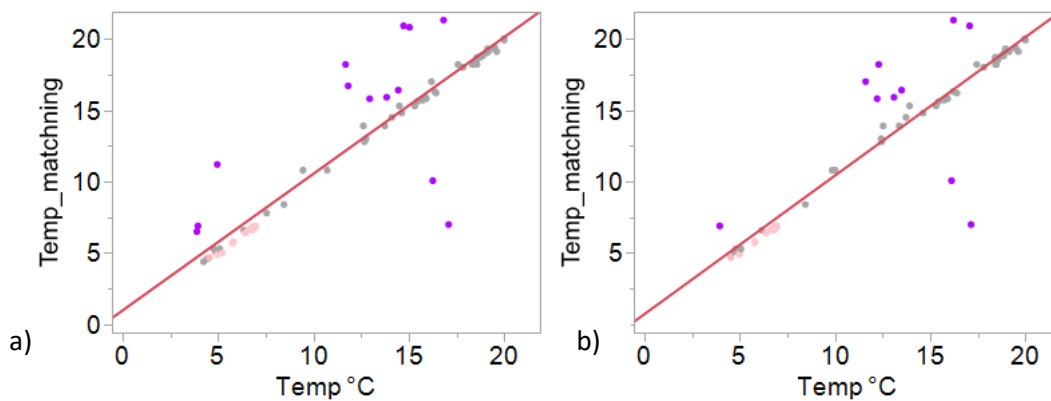
medelvärde, standardavvikelse samt relativ standardavvikelse för samtliga parametrar. En kategorisering av data skedde också baserat på om punkterna registrerats under nedsänkning eller upptagning. Hastigheten hölls jämn och långsam under nedsänkning men snabbare under upptag, varför en kategorisk indelning samt utvärdering skulle kunna ge information om eventuellt hastighetsberoende för mätning av vissa parametrar.

Temperatur

Registrerade temperaturvärden från sonden överensstämmer väl med de värden som registrerats av laboratoriets syrgassond med inbyggd termometer. Viss spridning syns i Figur 4, lilafärgade punkter. Dessa data motsvarar huvudsakligen maj månads provtagning. Vid exkludering av dessa data (lila punkter) erhålls statistik redovisad i Tabell 7. En möjlig förklaring till spridningen kan vara att sonden ej tilläts temperera tillräckligt under maj månads provtagning innan nedsänkning påbörjades. Vikten av denna temperering betonades för resterande provtagningar och som synes är spridningen avsevärt mindre för dessa. En annan förklaring kan ligga i att en annan, identisk men äldre sond användes i maj och att spridningen helt enkelt beror på bytet av instrument. Detta byte är dock ej synligt för andra parametrar (undantaget pH, se nedan). Vi finner ingen skillnad i sondens prestation i förhållande till laboratoriets mätningar mellan nedsänkning eller upptag av sonden. Interceptet är i båda fallen större än noll vilket antyder att laboratoriets mätningar ger högre värden än sonden. Skillnaden är dock ej statistiskt signifikant och avvikelser från noll är mindre än det kvadratiske medelvärdesfelet (root mean square error, RMSE).



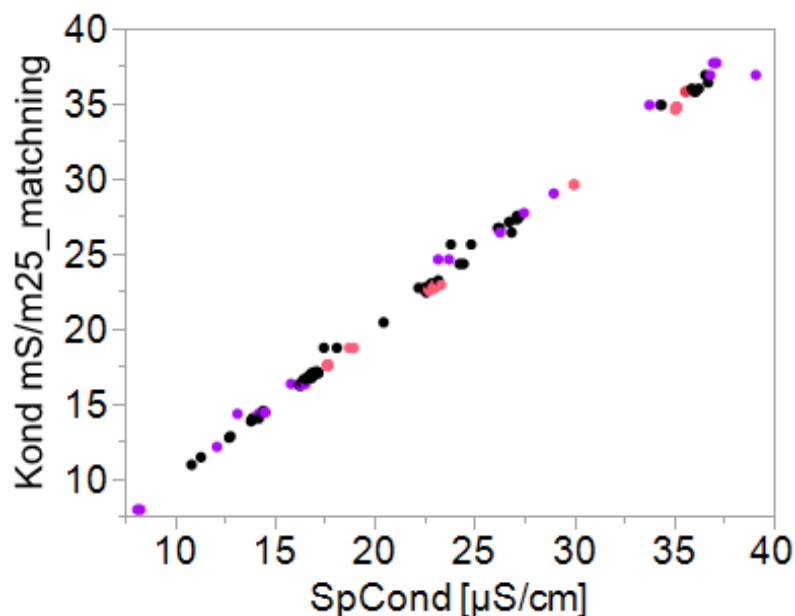
Figur 4: Laboratoriemätvärden för temperatur (y-axeln) samt sondmätvärden för temperatur (x-axeln), (punktfärg: lila = avvikande temperaturvärden, röd = november månads provtagning på uppdrag av Norrvatten)



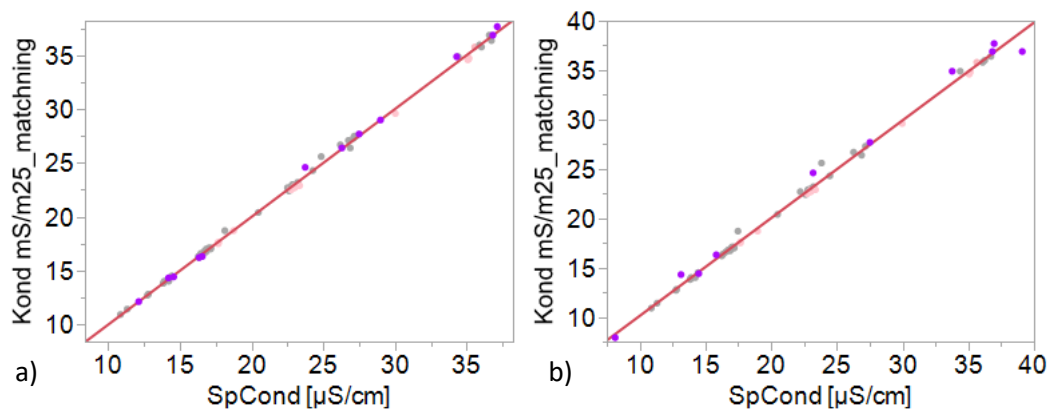
Figur 5: Laboratoriemätvärden för temperatur (y-axeln) samt sondmätvärden för temperatur (x-axeln) när sonden sänks (a) respektive höjs (b). Avvikande temperaturvärden (lila punkter) exkluderades vid linjär regression, röda punkter = provtagning i november för Norrvatten.

Ledningsförmåga

Sondens mätresultat för konduktivitet i Mälaren korrelerar också väl med laboratoriets analysresultat. Figur 6 visar hur sondens respektive laboratoriets konduktivetsmätningar förhåller sig till varandra. I Figur 7 och Figur 8 redovisas samma förhållande för mätvärden under nedsänkning respektive upptag med infogad linjär regression (röd linje) för dataserierna. I Tabell 7 redovisas seriernas respektive statistiska parametrar. Värt att notera är att trots den avvikande temperaturen som uppmäts för lilafärgade punkter syns inget avvikande beteende i ledningsförmågan. Vidare syns ingen indikation på att bytet av sond mellan maj och augusti månads provtagning skulle bidra till någon ökad spridning i jämförelsen av ledningsförmåga med laboratoriet.



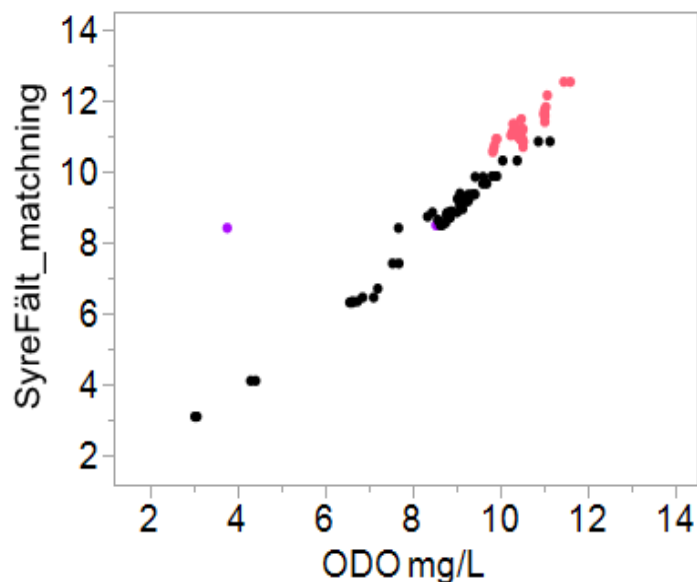
Figur 6: Laboratoriemätvärden för konduktivitet (y-axeln) samt sondmätvärden för konduktivitet (x-axeln). (Punktfärg: lila = avvikande temperaturvärden, röd = november månads provtagning på uppdrag av Norrvatten)



Figur 7 : Labororiemätvärden för konduktivitet (y-axeln) samt sondmätvärden för konduktivitet (x-axeln) när sonden sänks (a) respektive höjs (b). (Punktfärg: lila = avvikande temperaturvärden, röd = november månads provtagning på uppdrag av Norrvatten)

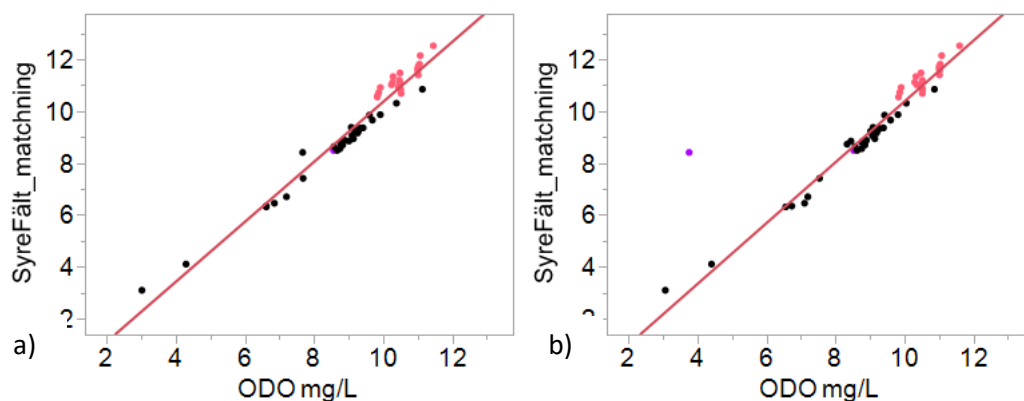
Syrgas

Linjär regression för uppmätt syrgashalt uppvisar ett negativt intercept som är statistiskt signifikant skiljt från noll (Tabell 7). Denna avvikelse är också större än det kvadratiske medelvärdesfelet för regressionen vilket tyder på att sonden i detta fall ger systematiskt lägre värden för syrgashalt för korresponderande uppmätta värden inom den ordinarie miljöövervakningen. Trots förskjutningen av interceptet är lutningen, liksom för de andra jämförelserna, mycket nära 1 och tyder på att sondens mätningar överensstämmer väl, om än dock systematiskt lägre, med ordinarie provtagningsresultat. I övrigt syns ingen skillnad i syrgasmätningarna när sonden sänks ned eller tas upp (Figur 7).



Figur 8: Fältmätvärden från den vanliga MÖ för syrgashalt (y-axeln) samt sondmätvärden för syrgashalt (x-axeln). (Punktfärg: lila = avvikande temperaturvärden, röd = november månads provtagning på uppdrag av Norrvatten⁸).

⁸ Vi testade inte om det observerda offset orsakades av novemberprovtagningen som utfördes för Norrvatten (röda punkter) eftersom det inte fanns anledning för att exkludera dessa punkter.



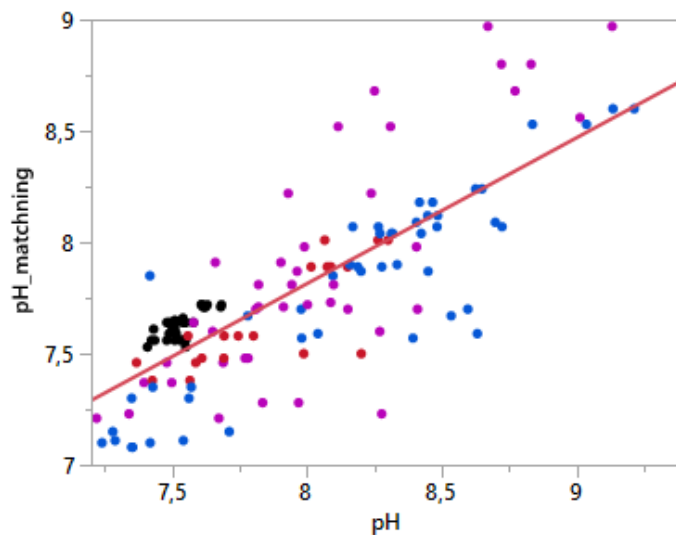
Figur 9: Fältmätvärden från den vanliga MÖ för syrgashalt (y-axeln) samt sondmätvärden för syrgashalt (x-axeln) när sonden sänks (a) respektive höjs (b). (Punktfärg: lila = avvikande temperaturvärden, röd = november månads provtagning på uppdrag av Norrvatten)

pH

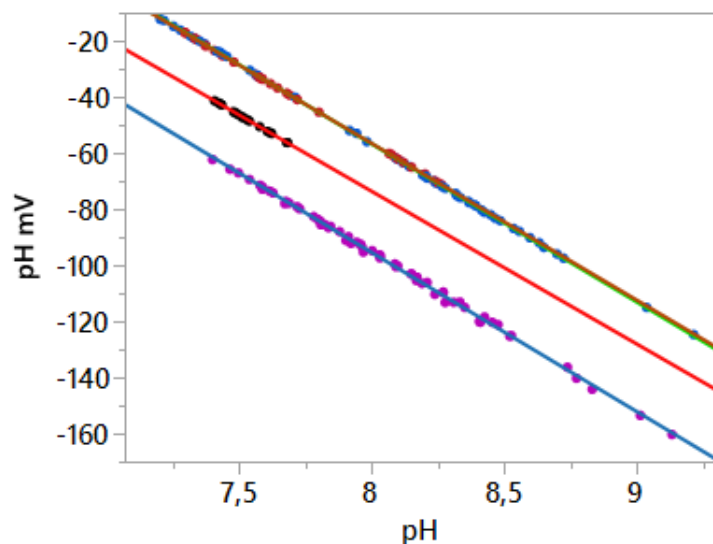
Sondens pH-bestämningar gav dålig överensstämmelse med laboratoriets mätresultat. Som synes i Figur 10, där laboratoriets pH-värden är plottat mot både nedsänkings- och upptagningsdata från sonden, är spridningen stor och det linjära förhållandet mellan variablerna är svagt. Även vid uppdelning i nedsänkings- respektive upptagningsfas är förhållandet svagt, Tabell 7.

Vid utvärdering av pH-elektrodens registrerade potentialskillnad (mV) per pH-enhet för nedsänkingsfasen upptäcktes en tydlig uppdelning av data, Figur 11. De tre distinkta grupperna representerar olika kalibreringstillfällen av sonden. Den nedre linjen (lila) motsvarar maj månads provtagning, denna skiljer sig distinkt från de andra eftersom en annan, äldre sond (dock av samma typ och modell) användes. Den översta linjen (blå och röd) representerar augusti (blå) och september (röd) månads provtagning. Till dessa provtagningar användes en nyare sond vilket skulle kunna förklara förskjutningen i interceptet, då åldrandet av membranet i glaselektroder ofta har en negativ effekt på interceptet vid kalibrering. (Muntlig kommunikation Anders Düker).

Den mellersta linjen (svart) representerar november månads provtagning. Novembers pH-mätningar skiljer sig från maj månads mätningar på grund av bytet till ny sond. En tydlig skillnad syns också mellan novemberprovtagningen och augusti/september-provtagningen eftersom en ny kalibrering gjordes mellan provtagningen augusti/september och november. Förändringen i y-led av interceptet mellan kalibreringen i augusti och november är 32,5 mV vilket motsvarar en systematisk förskjutning på ungefär 0,5 pH-enheter. Detta förklarar en del av spridningen mellan de olika provtagningarna i Figur 10. En möjlig bidragande faktor till spridningen kan också vara laboratoriets angivna mätosäkerhet på 0,28 pH-enheter. Däremot kvarstår att fastställa varifrån variationen inom respektive provtagningsmånad härstammar.



Figur 10: Laboratoriemätvärden för pH (y-axeln) samt sondmätvärden för pH (x-axeln). (punktfärg: lila = maj, blå = augusti, röd = september, svart = november)



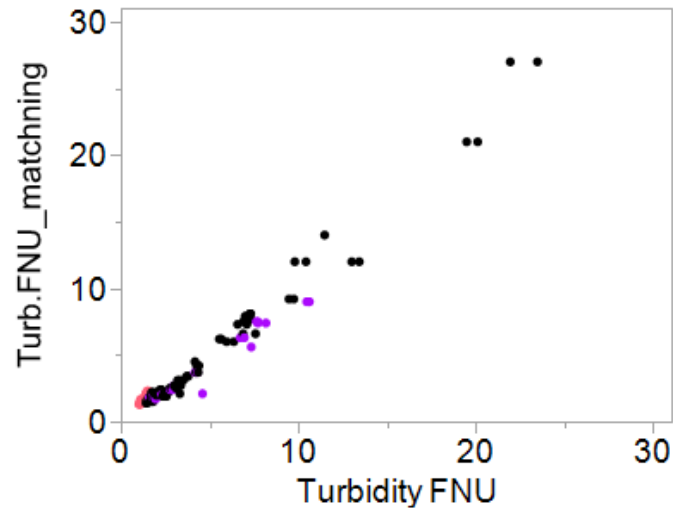
Figur 11: Sondens pH-elektrods uppmätta potential (y-axeln) plottat mot sondens registrerade pH-värden (x-axeln) samt infogad linjär regression för respektive månads värden (punktfärg: lila = maj, blå = augusti, röd = september, svart = november). Notera differensen i interceptet mellan de olika månaderna.

Turbiditet

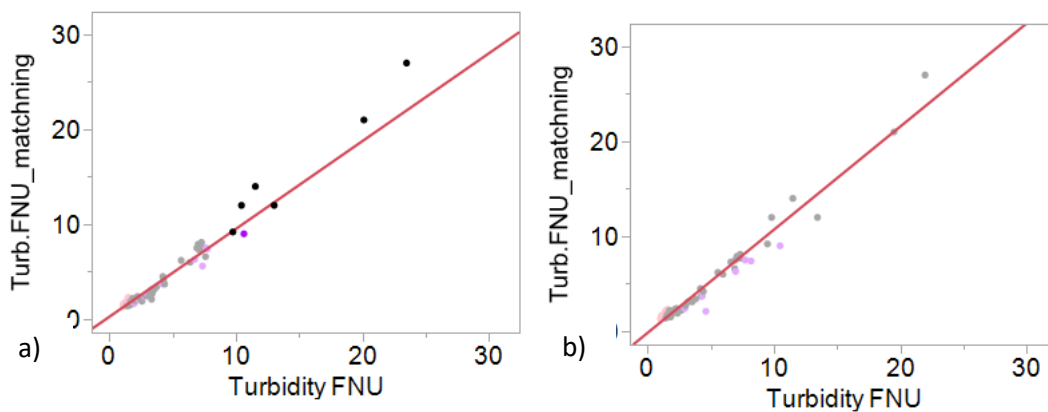
I Figur 12 visas samtliga matchade värden för turbiditet. Vid regressionsanalys (Figur 13) uteslöts alla turbiditetsvärden > 10 FNU .

Statistiska parametrar från regressionsanalysen redovisas i Tabell 7. Som synes avviker interceptet signifikant från noll i positiv riktning i sänkingsfasen. Avvikelsen är större än det kvadratiske medelvärdesfelet för regressionen och tyder på att sonden genomgående ger lägre turbiditetsvärden än laboratoriet. Under upptagning förskjuts interceptet negativt, denna avvikelse är dock inte signifikant skild från noll. Jämfört med regressionslinjen i Figur 12 och Figur 13 svänger punkterna > 10 FNU uppåt vilket skulle kunna indikera en proportionell ökning i respons i laboratoriets mätningar med högre turbiditet. Baserad på få värden med hög turbiditet kan vi inte dra några slutsatser om de observerade skillnaderna har betydelse eller ej. För detta krävs en separat mätning med prover av hög

turbiditet. Turbiditet är en av de svårare parametrarna att få reproducerbara värden på men ska kunna mätas med 5% noggrannhet. Den mätbara ekologiska betydelsen av skillnader i turbiditet mellan 20 och 25 är säkert svårt att kvantifiera. Vi konstaterar att överensstämmelsen vid låga värden (Turb < 10 FNU) är tillräckligt bra.



Figur 12: Labororiemätvärden för turbiditet (y-axeln) samt sondmätvärden för turbiditet (x-axeln). (Punktfärg: lila = avvikande temperaturvärden, röd = november månads provtagning på uppdrag av Norrvatten)



Figur 13: Labororiemätvärden för turbiditet (y-axeln) samt sondmätvärden för turbiditet (x-axeln) när sonden sänks (a) respektive höjs (b). Punkter > 10 FNU inkluderades i grafen men är uteslutna vid linjär regression. (Punktfärg: lila = avvikande temperaturvärden, röd = november månads provtagning på uppdrag av Norrvatten)

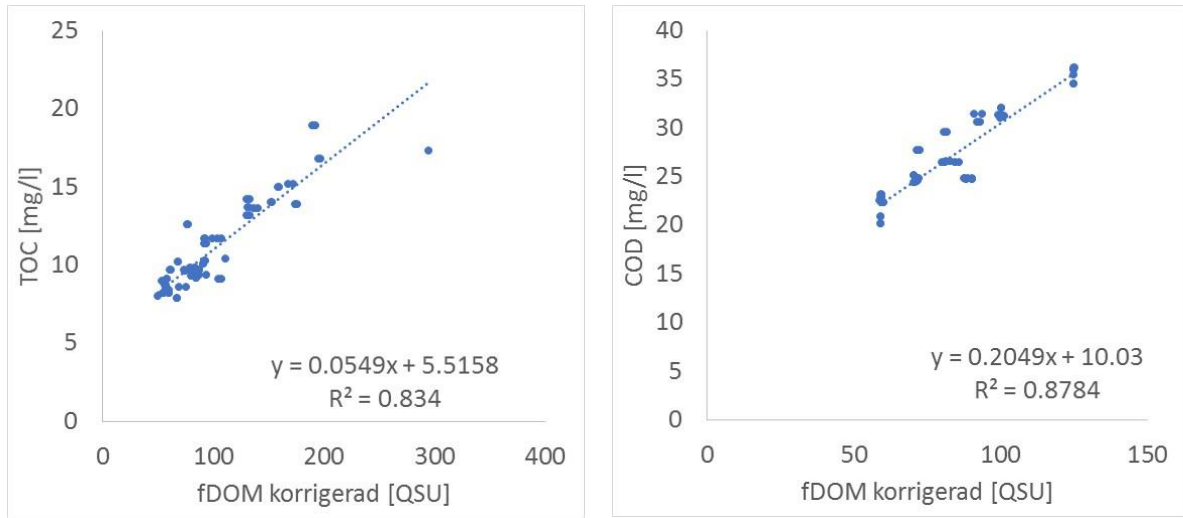
Tabell 7: Statistik från linjär regression av laboratoriemätvärden över sondmätvärden vid nedsänkning samt upptag av sonden.

Parameter	Fas	Parameter	Uppskattat värde	Standardfel	RMSE ¹	Sannolikhet	r ²
Temperatur	Nedsänkning	Intercept	0,138	0,095	0,327	0,1504	0,9968
Temperatur	Nedsänkning	Lutning	0,995	0,007	-	<,0001	-
Temperatur	Upptag	Intercept	0,179	0,112	0,364	0,1168	0,9959
Temperatur	Upptag	Lutning	0,997	0,008	-	<,0001	-
Ledningsförmåga	Nedsänkning	Intercept	-0,064	0,096	0,277	0,5049	0,9987
Ledningsförmåga	Nedsänkning	Lutning	1,003	0,004	-	<,0001	-
Ledningsförmåga	Upptag	Intercept	0,212	0,179	0,503	0,2393	0,9958
Ledningsförmåga	Upptag	Lutning	0,991	0,008	-	<,0001	-
Syrgashalt	Nedsänkning	Intercept	-1,218	0,304	0,380	0,0002	0,9633
Syrgashalt	Nedsänkning	Lutning	1,158	0,032	-	<,0001	-
Syrgashalt	Upptag	Intercept	-1,367	0,259	0,320	<,0001	0,9726
Syrgashalt	Upptag	Lutning	1,174	0,028	-	<,0001	-
pH	Nedsänkning	Intercept	0,490	0,713	0,313	0,4943	0,5907
pH	Nedsänkning	Lutning	0,967	0,092	-	<,0001	-
pH	Upptag	Intercept	0,710	0,543	0,232	0,1954	0,7131
pH	Upptag	Lutning	0,917	0,070	-	<,0001	-
Turbiditet	Nedsänkning	Intercept	0,274	0,096	0,471	0,0059	0,9437
Turbiditet	Nedsänkning	Lutning	0,926	0,027	-	<,0001	-
Turbiditet	Upptag	Intercept	-0,155	0,144	0,859	0,287	0,9646
Turbiditet	Upptag	Lutning	1,087	0,025	-	<,0001	-

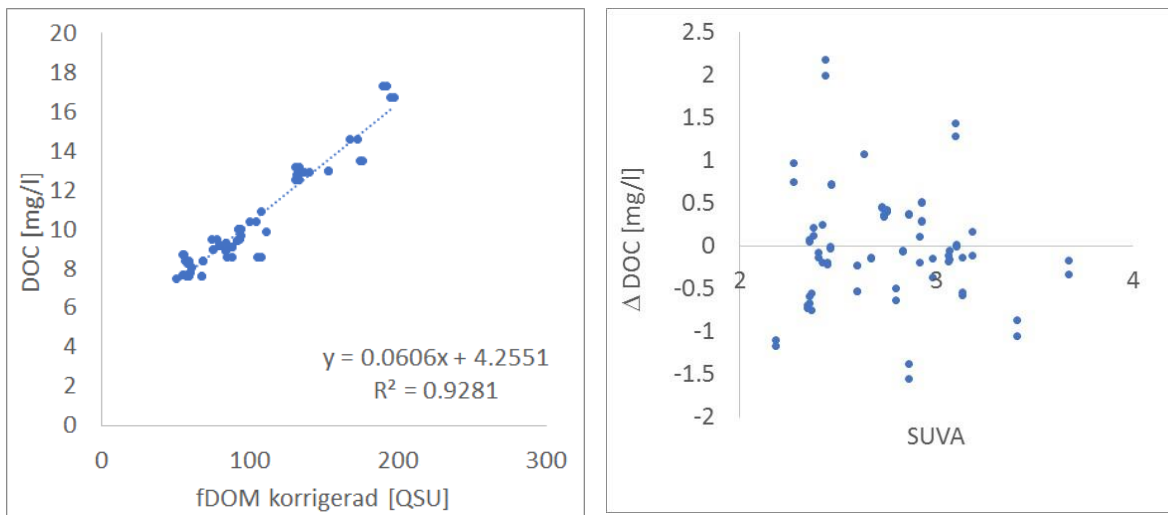
¹RMSE = root mean square error = kvadratmedelvärdesfel

DOC

Som förväntat finns det en bra korrelation mellan de korrigerade fDOM värdena med TOC, COD (Figur 14) och DOC (Figur 15). Ett antal statistiska analyser visar att det inte finns en enkel förklaring för den observerade avvikelserna mellan uppmätt och beräknad halt DOC.



Figur 14: Samband mellan korrigerad fDOM och uppmätt halt TOC i Mälaren (till vänster) och samband mellan korrigerad fDOM och uppmätt halt COD i Mälaren.



Figur 15: Samband mellan korrigerad fDOM och uppmätt halt DOC i Mälaren samt avsaknad av samband mellan beräknad halt DOC och SUVA (specifik UV absorbans = UV/DOC [$mg^{-1} m^{-1}$]).

DOC över hela Mälaren kan beräknas enligt nedan:

$$DOC = 4.3 \pm 0.2 + 0.0606 \pm 0.002 * fDOM \text{ 8QSU}; RMSE = 0.7 \text{ mg/L}; R^2 = 0.93$$

Equation 4

80% av alla värden kan beräknas med ett fel mindre än 0.8 mg/L och 95% av alla värden kan beräknas med ett fel mindre än 2 mg/L. Felet i prediktionen ligger mycket nära den analytiska precisionen av DOC analysen.

Reproducerbarhet av EXO värden

Utvärdering av mätparameterna

Mätosäkerhet för laboratoriets respektive analys anges i Tabell 8. Den angivna mätosäkerheten från laboratoriet är ett konfidensintervall ($\alpha = 0,05$, med täckningsgrad $k = 2$) som innebär att det "sanna" värdet bör ligga inom mätresultatet \pm osäkerheten, också kallat den utvidgade mätosäkerheten (U). U är en sammanvägning av *bias* (både negativa och positiva systematiska fel i metod och laboratorie) samt precision under reproducerbara förhållanden (mellan-lab-precision) *över tid*. Det systematiska felet skattas med hjälp av certifierat referensmaterial samt deltagande i inter-laboratoriestudier medan precisionen skattas genom analys av kontrollprover samt dubbelprover.

En jämförelse av sondens precision med laboratoriets angivna mätosäkerhet bör därför tolkas enbart utifrån förhoppningen att sonden inte uppvisar ett större mätfel än laboratoriet. Detta eftersom angivna värden för sonden enbart visar det tillfälliga mätfelet (i form av relativ standardavvikelse, RSD %) för ett antal, i följd, upprepade mätningar. Då sonden ej testats mot certifierade referensmaterial och ej heller utvärderats i någon inter-laboratoriestudie kan något systematiskt fel ej fastställas och därmed ej heller någon mätosäkerhet beräknas.

En tredje aspekt att begrunda är att laboratoriets mätosäkerhet också involverar tillfälliga och systematiska fel som uppstår *över tid*, exempelvis beroende på analytiker, kalibreringar, rumsliga förhållanden samt instrument. Med detta poängteras alltså att laboratoriets mätosäkerhet i hög utsträckning tar i beräkning fler faktorer i den analytiska processen som ger upphov till mätfel än det ytterst begränsade måttet på precision som beräknats för sonden.

Tabell 8: Tabellerade mätosäkerheter samt beräknad relativ standardavvikelse (%) för sondens parametrar.

Analys	Osäkerhet ¹	Enhet	Haltområde ²	\bar{x}_{RSD} ³	RSD _{MIN}	RSD _{MAX}	Enhet	n ⁴
Klorofyll	16 ⁷	%	-	6,0	1,8	9,6	%	160
Ledningsförmåga	10	%	< 10 mS/m	5,9	1,8	9,6	%	160
Ledningsförmåga	5	%	> 10 mS/m	-	-	-	-	-
TOC	10	%	< 20 mg/l	-	-	-	-	-
TOC	11	%	> 20 mg/l	-	-	-	-	-
pH	0,28	pH	-	5,9	1,8	9,6	%	160
Syrgashalt	5	%	-	5,5	3,2	9,6	%	160
Turbiditet	0,42	FNU	< 5 FNU	5,9	1,8	9,7	%	160
Turbiditet	5	%	> 5 FNU	-	-	-	-	-
Temperatur ⁵	-	-	-	5,9	1,8	9,6	%	160
fDOM (QSU) ⁶	-	-	-	5,9	1,8	9,6	%	160

¹Laboratoriets beräknade mätosäkerhet för respektive analys

²Mätosäkerhetens relaterade haltområde för respektive analys.

³Beräknat medelvärde för den relativa standardavvikelsen för sondens respektive analyser.

⁴Antal laboratoriematchade provtagningsdjup som använts för beräkning av medelvärdet för den relativa standardavvikelsen.

⁵Mätosäkerhet ej tillgänglig för laboratoriets mätningar.

⁶Endast uppmätt av sonden.

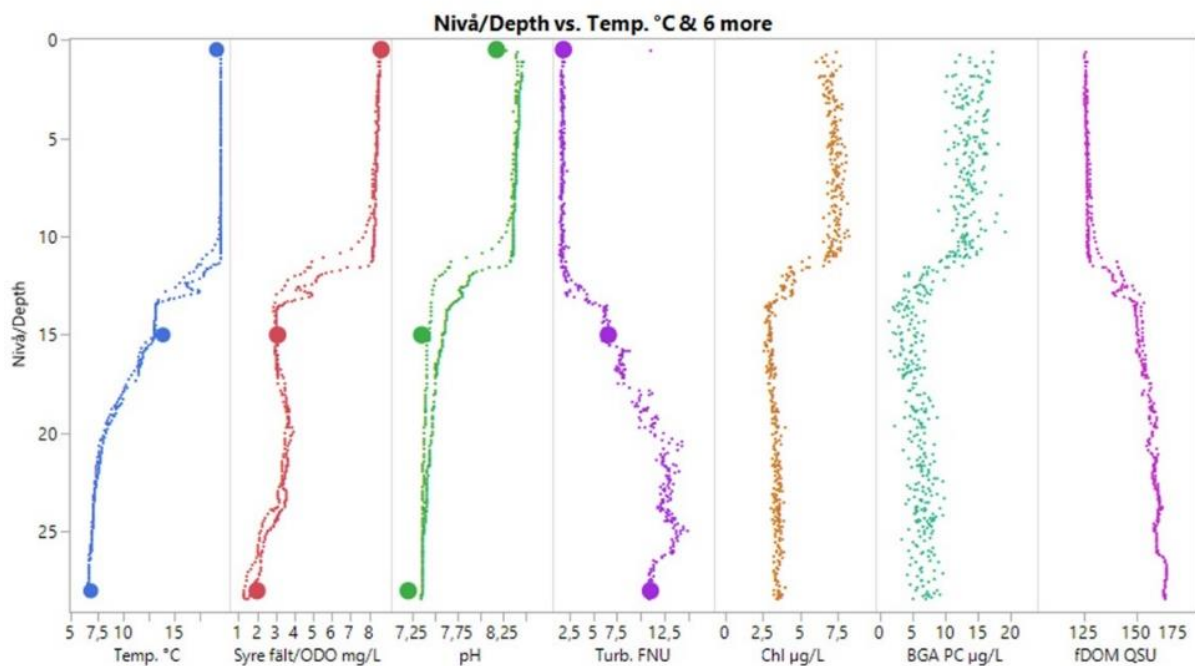
⁷ Mätosäkerheten för klorofyll ej beräknad med bias.

Som synes i Tabell 8 är det tillfälliga mätfelet, representerat av medelvärdet av RSD, unison mellan sondens olika sensorer. Även spridningen för RSD är mycket homogen med ett minimum-RSD på 2 % och ett maximum på 10 %, oberoende av parameter. Undantaget är syrgashalten som uppvisar ett minimum på 3 %, alltså något större minimum-mätfel än övriga parametrar. Sondens mätfel för klorofyll är mindre än laboratoriets mätosäkerhet. Detsamma gäller för ledningsförmågan då laboratoriet anger en osäkerhet på 10 % för prover > 10 mS/m. För prover < 10 mS/m är sondens mätfel av samma storlek som laboratoriets mätosäkerhet (5 %). Intressant nog, trots problematiken med kalibreringen, ger sondens pH-elektrod ett mätfel i samma storleksordning som övriga parametrar. Räknas RSD om för ett prov med pH 7 blir dock felet ungefär 0,4 pH-enheter vilket är ca 30 % större än laboratoriets mätosäkerhet för pH. Det tillfälliga mätfelet i syrgashalt från sonden är ungefär i samma storleksordning som den angivna mätosäkerheten för laboratoriets mätningar. Sondens mätfel i turbiditet är 6 %, vilket är mindre än laboratoriets osäkerhet för turbiditet < 5 FNU och i samma storleksordning som för prover > 5 FNU.

Andra EXO baserade derivatvärden

Under projektet mättes även klorofyllhalt (Chl) och halt av blågrönalger (BGA). Sonden kalibrerades med ett färgämne som liknar pigmenten istället för klorofyll. Detta leder till att det beräknade värden måste anses vara relativa värden. Dessa resultat utvärderades inte systematiskt i denna rapport. En översiktlig analys tyder dock på att dessa sonder ger profiler som är samstämmiga med andra mätvärden (syrgashalt, turbiditet, pH). Vi tror att en systematisk utvärdering av sonder för klorofyll och BGA kan vara av värde i ett framtida projekt.

Ekoln



Figur 16: Exempel profil av data för Ekoln och jämförelse mellan uppmätta värden och Lab värden för parametrarna Temperatur, Syrgashalt, pH, turbiditet samt profiler för skattade halter av klorofyll, pigment från blågrönalger och fDOM som ett mått på halten DOC.

Effekt av temperatur eller andra externa variabler

Ett antal parameter så som pH, ledningsförmåga och fluorescens påverkas av vattnets temperatur. Det är därför avgörande för exaktheten av resultaten att temperaturen av sonden överensstämmer med omgivande vattenfas (sondens ska jämviktas, den ska inte stå i solen, tempvärde kan avläsas från display). I framtida mätningar ska provtagare se till att sonden jämviktas innan mätningar påbörjas. Hastigheten med vilken sonden sänks under skiktade förhållanden ska dokumenteras och följas upp.

Syntes

Under de gångna månaderna har vi samlat in ett antal erfarenheter från användning av sonden vid provtagningen. Ovanstående resultat är mycket lovande med avseende på riktigheten och precisionen av analysresultaten. Möjligen kan kvalitetsarbetet med pH kalibreringen förbättras.

Vi har utvecklat ett system att effektivt sänka och lyfta sonden och samlat kunskaper om kalibreringen. Under nuvarande förhållanden måste sonden vridas ner manuellt av en provtagare och denna manöver ta ungefär 30 minuter beroende på vilket djup man ska nå. Denna provtagare är i så fall inte tillgänglig för andra provtagningsmoment på båten. Detta resulterar i extrakostnader för arbetstid för varje provplats. Vid provtagning av fyra platser per dag leder detta till ett extraarbete med två timmar per dag. Både kalibrering (3 dagar per år), databehandling (3 dagar per år) och avskrivningskostnader (180 000 SEK över tre år) tillkommer. En mera exakt beräkning har inte utförts och frågan som kommer upp är hur den ökade arbetsbelastningen och investeringskostnaderna står sig gentemot mervärdet?

De erhållna djupprofilerna innehåller en stor datamängd som ger möjlighet att extrahera värdefull och ny information som inte är tillgänglig via den vanliga provtagningen. Sammanställningen nedan är en ofullständig lista av möjliga frågeställningar och användningsområden av den nya typen av data som sonden ger:

- Kan data från sonden användas för att få fram volymintegrerade värden över humushalten i vattnet?
- Kan data från sonden ge bättre information om skiktning, skiktningdjupet och hur skiktningen påverkas av olika väderförhållanden?
- Kan data från sonden användas för att få fram siktdjup?
- Kan antalet kemiska parametrar minskas ned och ersättas med sondbaserade värden?
- Kan profilerna av olika dataparametrar kopplas till modeller och meteorologiska förhållanden?
- Kan klorofyll och andra mätparameter från sonden användas för att få en bättre förståelse för planktonproduktionen och förekomsten av blågrönalger? Sensorer för mätning av klorofyll finns men utvärdering av dessa data från dessa mätningar utvärderades inte i detta projekt.

Institutionen för vatten och miljö kommer förmodligen att erbjuda analysverksamhet med sonden för Mälarens vattenvårdsförbund och dess medlemmar. Därefter kan både de ekonomiska och miljövetenskapliga delarna utvärderas mera noggrant.

Referenser

Hoffmeister, S. Inter-Calibration of Optical Sensors and Implications for Water Quality Monitoring. 2017. , p. 61. Examensarbete vid Institutionen för geovetenskaper, ISSN 1650-6553 ; DiVA, id: [diva2:1143805](https://diva2.org/1143805).

Downing, B.D., Pellerin, B. a., Bergamaschi, B. a., Saraceno, J.F., Kraus, T.E.C., 2012. Seeing the light: The effects of particles, dissolved materials, and temperature on in situ measurements of DOM fluorescence in rivers and streams. *Limnol. Oceanogr. Methods* 10, 767–775. <https://doi.org/10.4319/lom.2012.10.767>

Kothawala, D.N., Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Weyhenmeyer, G.A., Tranvik, L.J., 2013. Inner filter correction of dissolved organic matter fluorescence. *Limnol. Oceanogr. Methods* 11, 616–630. <https://doi.org/10.4319/lom.2013.11.616>

Saraceno, J.F., Shanley, J.B., Downing, B.D., Pellerin, B.A., 2017. OCEANOGRAPHY : METHODS Clearing the waters : Evaluating the need for site-specific field fluorescence corrections based on turbidity measurements. <https://doi.org/10.1002/lom3.10175>

Lee, E.J., Yoo, G.Y., Jeong, Y., Kim, K.U., Park, J.H., Oh, N.H., 2015. Comparison of UV-VIS and FDOM sensors for in situ monitoring of stream DOC concentrations. *Biogeosciences* 12, 3109–3118. <https://doi.org/10.5194/bg-12-3109-2015>

Appendix:

Beskrivning av hantering av sonden i labb och i fält

På nedre delen av sonden fästes en ca 1 kg metallisk motvikt för att underlätta positioneringen av sonden. Detta syns på bilden på första sidan av denna rapport till höger.

Sonden kopplades till en 70 m lång sladd som rullades upp på en slangvagn. Slangvagnen underlättade både transport till båten samt hanteringen av sonden vid provtagningen.



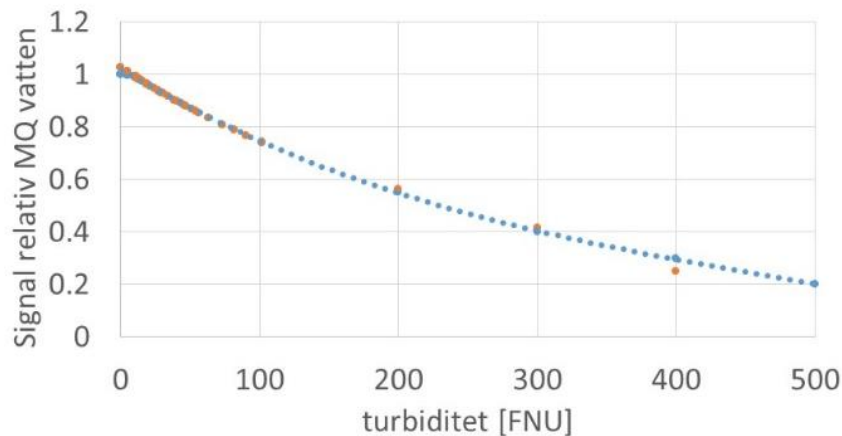
Appendix_figur 1. Bild av slangvagn med upprullad sladd.

För att underlätta skattningen av sondens mätdjup gjordes markeringar var femte meter på sladden. Sonden sänktes ner ca. 0.5 m under vattnet i några minuter för att jämvikta sensorn med vattnets temperatur. Sonden sänktes sedan ner med långsam hastighet (1.5-2.5m/min) och med samma hastighet upp igen. Under denna tid registrerades signalen var femte sekund. Beroende på djupet kan en profilläggning därför ta mellan 15-35 minuter.

Vid kalibrering av sensorn fästes den på ett ställ i laboratoriet vid bestämd temperatur (20-22 °C). Där mättes kalibreringslösningar för pH, turb, kond etc. Sonden sköljdes med MQ mellan kalibreringarna.

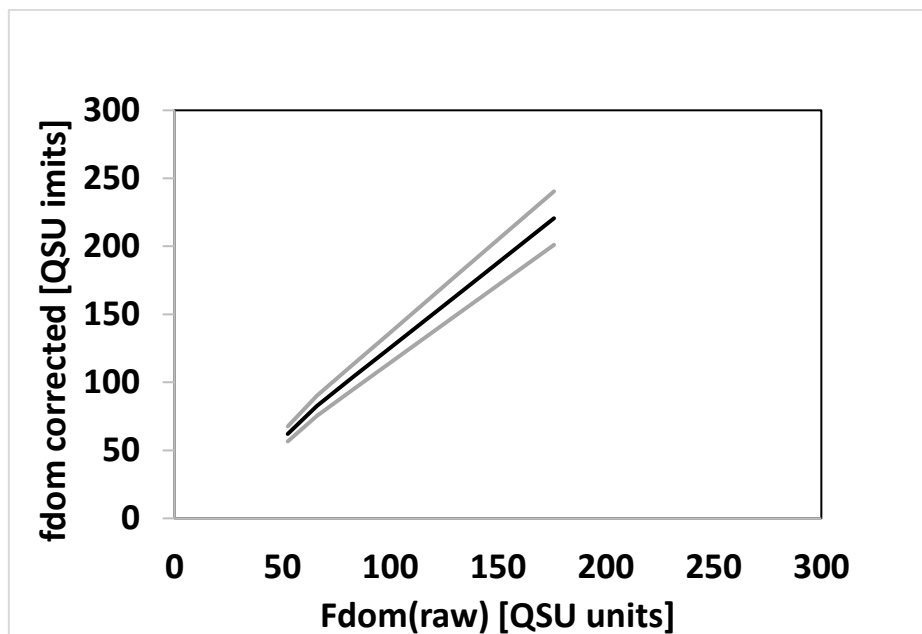
Beskrivning av effekter av turbiditet och skattning av prediktionsfel

Signalkorrekturen för temperatur är linjär och redovisas inte. Korrekturen för turbiditet däremot är inte linjär. För att ge läsaren en bild av hur olika turbiditet påverkar Fdom signalen visas en anpassning av mätvärdena nedan. De flesta prover i Mälaren (> 99%) har en turbiditet under 30 FNU. Detta påverkar korrekturen mindre än 15-20%. Enligt skattningar nedan (Appendix_figur 3) så anses de sammanlagda osäkerheterna i Fdom vara lägre än 15% under förhållanden där turb ligger under 20 FNU .



Appendix_figur 2: Skattad effekt av turbiditet i vattenprovet på FDOM signal relativ till ett vatten helt utan partiklar (MQ). Data ligger utanför kalibreringsområdet.

Baserad på ekvationer (1-3) i kapitlet "Resultatkorrektion" kan osäkerheter beräknas för skattning av Fdom. Excel användes för att skatta möjliga osäkerheter i Fdom beräkningar baserad på en slumpmässig (Monte-Carlo) variation (18%) av en given situation i sjön för turbiditet (FNU = 18, detta motsvarar ca det överste 95% percentil av turb uppmätt i Mälaren), temperatur (5.5 °C) och absorbans (0.55).



Appendix_figur 3: Osäkerheter för korrigerade värden för Fdom med ett 95% konfidenzintervall