# NY METODE FOR PROSESSERING OG BRUK AV DATA FRA NITRATSENSOR FOR SJØVANN

A NEW METHOD FOR PROCESSING AND APPLYING DATA FROM A NITRATE SENSOR USED IN SEA WATER

# JULIE JOHNSEN



# Ny metode for prosessering og bruk av data fra nitratsensor for sjøvann

A new method for processing and applying data from a nitrate sensor used in sea water

Julie Johnsen

Desember 2013

## Forord

Jeg ønsker å takke Sebastian Gerland, seksjonsleder for hav og havis ved Norsk Polarinstitutt, som var interessert og positiv fra første dag, og lot en student med hjemlengsel komme til Tromsø for å skrive master for Norsk Polarinstitutt. Jeg vil også takke Arne Auen Grimenes, min veileder ved Universitetet for Miljø- og Biovitenskap, som først tok kontakt med Norsk Polarinstitutt for meg, og som har hjulpet meg gjennom masteren med sin evne til å se klart, der jeg har gått meg vill i resonnementer og diskusjoner med meg selv. Han har en effektivitet og klarhet i sine svar som er beundringsverdig. Jeg ønsker også takke Arild Sundfjord ved Norsk Polarinstitutt, som hadde en oppgave til meg, og som har vært min veileder i Tromsø. Han har alltid ryddet plass til meg i en travel hverdag, kommet med gode råd og vist stor tålmodighet ovenfor en fysikkstudent med, inntil i høst, svært begrensede kunnskaper om både nitrat og Barentshavet. Jeg er svært takknemlig for den tiden han har brukt på oppgaven min. Jeg vil også takke Mats Granskog ved Norsk Polarinstitutt, for hjelp til teorikapittelet, og for at han tok seg tid til å lese korrektur på oppgaven min, til tross for en travel arbeidshverdag. Til sist vil jeg takke alle ved Norsk Polarinstitutt, som har tatt meg i mot og inkludert meg. Kaffepausene våre, kakefredag, samt gode råd fra mennesker som selv har vært der jeg er nå, har gitt meg motivasjon til å fullføre denne oppgaven.

Julie Johnsen, Tromsø, desember 2013

## Sammendrag

Nitrat er et begrensende næringsstoff, og fundamentalt viktig for alt liv. Dybdefordelingen av nitrat i havet gir viktig informasjon om hvilke fysiske og biologiske prosesser som foregår i havet. Det er derfor interessant å måle konsentrasjonen av nitrat i havet.

Et UV-spektrometer (Satlantic MBARI-ISUS V3, heretter referert til som ISUS-instrument) som måler nitratkonsentrasjon i hav har vært i bruk hos Norsk Polarinstitutt (NP) siden 2010. Formålet med ISUS-instrumentet var å kunne erstatte dagens metode for undersøkelse av dybdefordelingen av nitrat i havet med ISUS-instrumentet. Med dagens metode finner man dybdefordelingen gjennom analyse av vannprøver tatt fra forskjellige dyp. Vannprøvemålingene har liten usikkerhet, og ble i denne oppgaven antatt å være lik virkelige nitratkonsentrasjoner. Det var imidlertid usikkert hvorvidt ISUS-instrumentets målinger av nitratkonsentrasjon var korrekte. Oppgaven skulle derfor være en studie av data samlet inn på et tokt i forbindelse med prosjektet CONFLUX, hvor ISUS-instrumentmålinger. Var disse konsentrasjon skulle sammenlignes med tilsvarende vannprøvemålinger. Var disse konsentrasjonene ulike, skulle ISUS-instrumentmålingene korrigeres, slik at ISUSinstrumentmålingene ble lik vannprøvemålingene av nitratkonsentrasjon.

Det var også et mål å inkorporere ISUS-instrumentet i et eksisterende standard målesystem kalt CTD-system (conductivity, temperature and depth system). ISUS-instrumentet skulle kobles sammen med CTD-systemet, og levere nitratkonsentrasjonsmålinger til CTD-systemet i sanntid. Også her var det usikkerhet knyttet til om CTD-systemet gjenga ISUSinstrumentmålingene av nitratkonsentrasjon korrekt.

Det ble påvist signifikant forskjell mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon. Det ble funnet et konstant avvik på 41,04 sekunder mellom tidsmerkingen til ISUS-instrumentet og CTD-systemet. Nitratkonsentrasjonene CTD-systemet gjenga var lik nitratkonsentrasjonene målt av ISUS-instrumentet.

For å finne årsaken til avviket mellom vannprøve- og ISUS-instrumentmålingene ble ulike variabler undersøkt. Det ble påvist en sammenheng mellom feil i ISUS-instrumentets målinger og intern oppvarming i ISUS-instrumentet. En lineær funksjon ble tilpasset denne sammenhengen, og brukt til å korrigere ISUS-instrumentets målinger. Etter korrigeringen var det ikke lengre en signifikant forskjell mellom vannprøve- og ISUS-instrumentmålinger for nitratkonsentrasjon.

Resultatene man oppnådde med metoden som ble funnet i oppgaven var gode, men det gjenstår fortsatt å teste metoden på flere datasett. Dette må gjøres for å kunne si mer om sammenhengen mellom intern temperatur og feil i ISUS-instrumentets målinger, og hvor generell metoden er. Det er også anbefalt at en dybdesensor blir knyttet direkte til ISUSinstrumentets målinger og at klokkene til CTD-systemet og ISUS-instrumentet samkjøres før målinger blir gjort. Dette vil forenkle arbeidet med CTD- og ISUS-data.

## Abstract

Nitrate is a limiting nutrient that is fundamentally important for all life. Knowledge concerning nitrate concentration and distribution in the ocean is important for understanding the physical and biological processes of life. Measuring nitrate in the ocean is therefore of vital interest.

A UV-spectrometer (Satlantic MBARI-ISUS V3, referred to as the ISUS instrument hereafter), which measures the concentration of nitrate in sea water, has been in use at the Norwegian Polar Institute (NPI) since 2010. Currently, nitrate concentration is determined by analyzing water samples, collected at the various depths of the water column that are to be examined. The purpose of the ISUS instrument was to replace the current method of measuring nitrate with the ISUS instrument. There is little uncertainty in the analysis of the water samples, and it was assumed for this thesis that the nitrate concentrations from the water samples were true nitrate concentrations.

There was some uncertainty at NPI of the validity of the measurements made by the ISUS instrument. The objective of this thesis was therefore a study of data collected during field work in the CONFLUX project, where measurements from the ISUS instrument were collected alongside water samples, and to compare the two datasets. If the two datasets were different, the measurements from the ISUS instrument were to be corrected so that the ISUS instrument's measurements were equal to the water samples.

The second objective of the thesis was to incorporate the ISUS instrument into the conductivity, temperature and depth (CTD) system, the existing standard measuring system. The ISUS instrument was to be connected to the CTD system, and report the measurements of nitrate concentration to the CTD system in real time. The nitrate concentration measurements of the CTD system and ISUS instrument were to be studied and compared.

A significant difference was found between the nitrate concentrations measured by the ISUS instrument and those of the water samples. A constant offset of 41.04 seconds between the ISUS instrument's and the CTD system's time registration was also discovered. The nitrate concentrations reported by the CTD system and the ISUS instrument were identical.

A correlation between the internal temperature of the ISUS instrument and the error in the measurements made by the ISUS instrument was detected. A linear function was fitted to this correlation and was later used to correct the measurements of nitrate concentration by the ISUS instrument.

After correcting the nitrate concentrations measured by the ISUS instrument there was no longer a significant difference between the nitrate concentrations measured by the ISUS instrument and those measured from the water samples.

The results achieved during this study were found to be satisfactory, but the established method should be further verified by applying it to other, similar data sets. Additionally a depth sensor should be linked directly to the ISUS instrument's measurements and the time registrations of the CTD system and the ISUS instrument should be synchronized before use.

# Innholdsfortegnelse

Forord	3
Sammendrag	5
Abstract	7
1. Innledning	11
1.1. Bakgrunn for oppgaven	11
1.2. Mål med oppgaven	11
1.3. Tidligere arbeid	12
2. Teori	15
2.1. Nitrat	15
2.1.1. En innføring i nitrogensyklusen	15
2.1.2. Klima og nitrogensyklusen	16
2.2. Prinsipper for instrumentell analyse	17
2.2.1. Spektroskopi	17
2.2.2. Beers lov	19
2.3. Nitrat og UV-absorpsjon i sjøvann	19
2.4. Måleteori	20
2.4.1. Feilanalyse	20
2.4.2. Tilfeldige og systematiske feil	22
2.4.3. Kovarians og korrelasjon	23
2.4.4. Begrensende fordelinger	24
3. Material og metode	27
3.1. Instrumentet MBARI-ISUS V3	27
3.2. Datamateriale	29
3.3. Metode	
3.3.1. Prosessering av ISUS- og CTD-data	
3.3.2. Sammenligning av CTD- og ISUS-verdier	
3.3.3. Sammenligning av vannprøve- og ISUS-instrumentverdier	
3.3.4. Årsaker til observert forskjell	41
4. Resultater	45
4.1. Sammenligning av CTD- og ISUS-verdier	45
4.2. Sammenligning av vannprøve- og ISUS-instrumentverdier	46

4.2.1. Var vannprøve- og ISUS-instrumentverdier like?	
4.2.2. Vurdering av data fra CTD- og ISUS-sensorer	
4.3. Korrigering av data	51
4.3.1. Korreksjonsfunksjon	51
4.3.2. Data etter korrigering	
4.3.3. Vertikale profiler målt på opp- og nedtur	
4.4. Undersøkelse av hvorfor temperaturvariabelen $T_{INTERN}$ varierte	
4.4.1. Indre faktorer: temperaturvariabler	
4.4.2. Ytre faktorer: temperatur sjøvann	62
5. Diskusjon	63
5.1. Sammenligning av CTD- og ISUS-verdier	63
5.2. Sammenligning av vannprøve- og ISUS-instrumentverdier	63
5.3. Data etter korrigering	63
5.3.1. Vertikale profiler før og etter korrigering	64
5.3.2. Vertikale profiler målt på opp- og nedtur	65
5.4. Temperaturvariabelen T <sub>INTERN</sub>	
5.4.1. Undersøkelse av hvorfor T <sub>INTERN</sub> varierte	
5.4.2. Hvorfor førte variasjon i <i>T</i> INTERN til feil i ISUS-instrumentmålingene?	
5.5. Vurdering av resultater i forhold til tidligere og videre arbeid	
5.5.1. Resultatenes samsvar med eksisterende kunnskap	
5.5.2. Videre arbeid	70
5.6. Kvalitetsvurdering av arbeidet	71
5.6.1. Usikkerhet knyttet til instrument og metode	71
5.6.2. Hva kunne vært gjort bedre?	73
6. Konklusjon	75
Referanser	77
Vedlegg 1 Matlabprogram	
Vedlegg 2 Vertikale profiler før og etter korrigering	
Vedlegg 3 Diverse figurer	

# 1. Innledning

## 1.1. Bakgrunn for oppgaven

Dybdefordelingen til ulike stoffer i havet gir viktig informasjon om hvilke prosesser som foregår i havet, både fysiske så vel som biologiske [1]. Nitrat er det begrensende næringsstoffet i Polhavet [2], og man er derfor interessert i dybdefordelingen av nitrat.

I dag brukes vannprøver for å måle dybdefordelingen av nitrat i havet. Vannprøvene blir tatt ved ulike dyp, for så å bli sendt til laboratorium for analyse. Dette gjør prøvene både tidkrevende og relativt kostbare.

I 2010 gikk Norsk Polarinstitutt til innkjøp av et in situ UV-spektrometer fra Satlantic, kalt MBARI-ISUS V3 (referert til som ISUS-instrument). ISUS-instrumentet måler nitratkonsentrasjonen in situ, uten noen kjemisk analyse av sjøvannet, og kan ta kontinuerlige målinger med en frekvens på inntil 1 Hz. Dette gir en høyere oppløsning og bedre forståelse av nitratfordelingen nedover i vannsøylen i forhold til de diskrete vannprøvene som brukes i dag.

ISUS-instrumentet ble tatt i bruk sammen med eksisterende målerutiner. Det var imidlertid usikkert hvor korrekte målingene fra ISUS-instrumentet var. Norsk Polarinstitutt ønsket derfor en studie av innsamlede data for å undersøke dette.

## 1.2. Mål med oppgaven

Hovedmålet med oppgaven var å kunne erstatte dagens metode for måling av nitratkonsentrasjon med vannprøver, med ISUS-instrumentet. Dette skulle gjøres gjennom å sammenligne resultatet fra analyserte vannprøver, som ble antatt å være virkelige verdier for nitratkonsentrasjon, med målinger av nitratkonsentrasjon tatt med ISUS-instrumentet samtidig med vannprøvene. Om disse nitratkonsentrasjonene var ulike, skulle man finne årsaken, og korrigere ISUS-instrumentets målinger for denne årsaken. Resultatet skulle være at nitratkonsentrasjonene ISUS-instrumentet målte var lik tilsvarende vannprøveverdier.

En del av målet var også å kunne bruke instrumentet parallelt med et CTD (conductivity, temperature and depth)-system, et standard, oseanografisk instrumentsystem. Basert på ulike sensorer, måler CTD-systemet vertikale profiler som beskriver dybdefordelingen til ulike variabler i havet. Systemet opereres fra skip ved hjelp av vinsj og kabler med dataoverføring.

For å kunne bruke data fra både CTD-systemet og ISUS-instrumentet samtidig, skulle det utvikles en prosedyre for å lese inn og behandle data uavhengig av de kommersielle databehandlingsprogrammene som fulgte med CTD-systemet og ISUS-instrumentet. Det var heller ikke mulig å bruke disse programmene, da CTD-databehandlingsprogrammet ikke kunne behandle data fra ISUS-instrumentet og omvendt.

## 1.3. Tidligere arbeid

En litteraturstudie ble utført for å undersøke hvilke tidligere arbeider som var gjort innenfor dette feltet, med spesielt fokus på de arbeidene hvor ISUS-instrumentet ble brukt.

Det kommersielt tilgjengelige ISUS-instrumentet (som det ved NP) er basert på en prototype utviklet av Johnson og Coletti [3]. UV-spektrometer ble utviklet ut fra et ønske om å måle nitratkonsentrasjoner med en høyere oppløsning og nøyaktighet enn det som var tilgjengelig på det tidspunktet. Instrumentet skulle kunne brukes både i ferskvann og saltvann, og til ulike formål som vertikal og horisontal profilering (bestemme dybdefordeling og horisontal fordeling av nitrat) og posisjonsmålinger av nitrat over lengre perioder (> 1 år).

Instrumentet som ble utviklet av Johnson og Coletti skulle enkelt kunne inkorporeres i et CTD-system [3]. I 2009 etterlyste Christensen og Melling en faktisk beskrivelse av hvordan man rutinemessig skulle gjennomføre denne inkorporeringen [4]. De beskrev i sin artikkel utviklingen av en slik prosedyre. I tilegg ble stabiliteten til ISUS-instrumentet testet mot driftstid i laboratorium. I forsøkene ble temperaturen og nitratkonsentrasjonen til vannet rundt ISUS-instrumentet holdt konstant, og ISUS-instrumentets stabilitet ble testet for driftstider opp mot 3000 sekunder. Christensen og Melling fant da at de målte nitratkonsentrasjonene ble forskjøvet i forhold til virkelige nitratkonsentrasjoner den tiden ISUS-instrumentet brukte på oppvarming før det nådde en tilnærmet konstant driftstemperatur. ISUS-instrumentet ble varmet opp av ISUS-instrumentets UV-lampe.

De målte nitratkonsentrasjonene i laboratorieforsøkene ble av og til mindre enn virkelige nitratkonsentrasjoner, av og til større enn virkelige nitratkonsentrasjoner, og av og til lik virkelige nitratkonsentrasjoner. Christensen og Melling fant at den funksjonen som oftest beskrev denne tidsavhengige forskyvningen av måleverdiene var eksponentiell og kunne korrigeres. Korrigeringen ga en mye større presisjon for ISUS-instrumentets målinger.

Gjennom flere ulike arbeider har målinger fra stasjonære ISUS-instrumenter brukt over lengre tid blitt undersøkt [3, 5-7]. Bruk over lengre tid avslørte ingen store systematiske feil da ISUS-instrumentet ble utviklet [3].

Data fra stasjonære ISUS-instrumenter ble brukt til å lage en modell som forutsa månedlig og årlig ny primærproduksjon på bakgrunn av observasjoner av nitratsyklusen utenfor Monterey Bay, California [7]. (Primærproduksjon er den totale mengden organisk materiale som er produsert av organismer gjennom fotosyntese [8].) Det ble funnet at ved langtidsbruk av ISUS-instrumentet kunne virkelige nitratkonsentrasjonsverdier nær null resultere i negative måleverdier.

I en demonstrasjon av ISUS-instrumentet [6] ble ISUS-instrumentet brukt både til vertikale profiler, en måneds lange posisjonsmålinger og åtte timers horisontal profilering, hvor nitratfordelingen i vannoverflaten ble undersøkt. Selv om tilgroing og sedimentering hadde blitt rapportert som hovedproblemet ved langtidsbruk av ISUS-instrumentet i tidligere arbeider [3], var ikke dette et problem i løpet av denne demonstrasjonen. Hovedutfordringene i demonstrasjonen var at ISUS-instrumentets målinger var temperaturavhengige, og at det var forstyrrende stoffer i vannet målinger ble utført i.

Stoffene i vannet forstyrret målingene gjennom å absorbere og spre stråling, mens temperaturavhengigheten til ISUS-instrumentets målinger skyldtes det kjemiske stoffet bromid. Bromid er et av de kjemiske stoffene som absorberer UV-lys i samme del av spekteret som nitrat, og nitratkonsentrasjonen ISUS-instrumentet måler er avhengig av absorpsjonskarakteristikkene til bromid. Absorpsjonskarakteristikkene til bromid er temperaturavhengige, og ISUS-instrumentets målinger av nitratkonsentrasjon er derfor også avhengige av temperatur.

Ulike erfaringer med ISUS-instrumentet fra en rekke ulike brukere ble oppsummert i en artikkel av MacIntyre et al. i 2009 [9]. Mange av de ulike brukerne hadde rapportert om vellykket bruk i sjøvann, mens områder som elvemunninger og ferskvannsmiljøer var mer utfordrende, fordi det var mange forstyrrende stoffer til stedet i disse miljøene.

Det ble foreslått å arbeide videre med å karakterisere de vanligste stoffene som kan forstyrre absorpsjonsspektrene til de stoffene man ønsker å måle, som ISUS-instrumentets nitratkonsentrasjonsmålinger er avhengige av. Økt kunnskap om disse forstyrrende stoffene og absorpsjonskarakteristikkene deres, kan forbedre algoritmen ISUS-instrumentet bruker til å beregne nitratkonsentrasjoner.

Sakamoto et al. presenterte i 2009 en forbedret algoritme [5] som korrigerte for de temperaturavhengige absorpsjonskarakteristikkene til bromid. Med den forbedrede algoritmen ble ISUS-instrumentets nitratkonsentrasjonsmålinger signifikant mer korrekte i forhold til nitratkonsentrasjonene som ble målt før forbedringen av algoritmen. Det ble i dette arbeidet brukt et spesialdesignet in situ instrument, men dette var funksjonelt likt det kommersielt tilgjengelige ISUS-instrumentet. Instrumentet ble brukt både til å lage vertikale profiler i oligotrofe, østlige deler av Stillehavet, og til ett års stasjonære målinger i Monterey Bay i California. Under laboratorieforsøk ble det funnet at økning i den interne temperaturen i instrumentet senket instrumentets UV-lampeeffekt. Den nedsatte effekten førte ikke til at formen på absorpsjonsspektrene instrumentet målte endret seg, men førte til et lineært skifte i størrelsene til stoffene instrumentet målte. Størrelsesforholdet mellom de ulike stoffene instrumentet målte var fortsatt likt det virkelige forholdet, men konsentrasjonene av stoffene som ble målt var forskjøvet i forhold til virkelige konsentrasjoner.

Artiklene det er referert til her var alle enige i at ISUS-instrumentet er et viktig verktøy når det leverer korrekte nitratkonsentrasjonsmålinger, fordi det har høy oppløsning. ISUSinstrumentet gir et innblikk i fordelingen av nitrat i vannmasser som er langt bedre enn det diskrete vannprøver gir. En artikkel konkluderer med at in situ optiske sensorer (sammen med diskrete målinger) mest sannsynlig vil føre til ny signifikant innsikt i prosesser som igjen kan øke mulighetene til å beskrive effektene av klimaendringer på økosystemer [10].

## 2. Teori

#### 2.1. Nitrat

Om ikke andre kilder er oppgitt er teorien i dette delkapittelet hentet fra lærebøkene "Environmental science: earth as a living planet" av D.B. Botking og E.A. Keller [11], "Plant physiology" av L. Taiz og E. Zeiger [12] og "Nitrogen in the Marine Environment, Chapter 1 -The Marine Nitrogen Cycle: Overview and Challenges" av N. Gruber [1]. Deler av delkapittelet er hentet fra semesteroppgaven "Nitrogensyklusen og miljø" skrevet av J. Johnsen våren 2013 i faget Miljøfysikk ved Universitetet for Miljø- og Biovitenskap.

#### 2.1.1. En innføring i nitrogensyklusen

#### Nitrogenfiksering

Nitrogen er nødvendig for å produsere DNA og proteiner, og er derfor fundamentalt viktig for alt liv på jorden. Nitrogen finnes i utgangspunktet i overflod i atmosfæren som molekylært nitrogen, N<sub>2</sub>. De fleste organismer er likevel avhengig nitrogenkonverterende bakterier som omdanner dette molekylære nitrogenet til andre nitrogenforbindelser. Disse nitrogenforbindelsene blir ofte kalt reaktivt nitrogen, og eksempler er ammonium, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, og nitrat, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Prosessen kalles nitrogenfiksering, og nitrogenfikserende bakteriene står for rundt 90 prosent av all nitrogenfiksering som skjer naturlig.

Gjennom nitrogenfikseringen blir nitrogen tilgjengelige for planter på landjorden, alger i havet og for andre organismer oppover i næringskjedene. Når organismene dør og brytes ned, vil andre typer bakterier (denitrifikasjonsbakterier) under oksygenfattige forhold omforme det reaktive nitrogenet tilbake til molekylært nitrogen gjennom denitrifikasjon.

#### Den marine nitrogensyklusen

Nitrogen er et begrensende næringsstoff både i havet og på landjorden, og det stoffet som oftest begrenser produksjonen av fytoplankton i det øverste laget av havet [13]. Fytoplankton er mikroskopiske, flytende alger, som driver fotosyntesen i det øverste opplyste laget av havet, og er den biologiske hoveddrivkraften i havet. Sonen hvor det er nok lys til å drive fotosyntese kalles den eufotiske sonen. Omtrent seks prosent av nitrogenet i havet er reaktivt nitrogen. Nitrat utgjør rundt 88 prosent av dette reaktive nitrogenet.

I den eufotiske sonen blir karbon og næringsstoffer som nitrat tatt opp og brukt til fotosyntese av fytoplankton. Størsteparten av disse stoffene brukes opp i denne sonen, men noe synker ned mot havbunnen. I havdypet blir reaktivt nitrogen omgjort til molekylært nitrogen igjen. På grunn av sirkulasjon og blanding i havet blir dette molekylære nitrogenet, sammen med andre næringsstoffer, transportert opp i den eufotiske sonen, omgjort til reaktive former, og brukt på ny. Denne kombinasjonen av biokjemiske og fysiske prosesser sørger for en biologisk transport nedover av reaktive stoffer, og en fysisk transport oppover av ikke-reaktive stoffer. Dette kalles en biokjemisk syklus, eller den biologiske pumpen. I tillegg vil vannmasser fra overflaten som inneholder næringsstoffer som for eksempel nitrat blandes nedover i havdypet, og på den måten innvirke på dybdefordelingen av nitrat i havet, uten at det skjer en omforming av dette nitratet fra molekylært til reaktivt nitrogen og omvendt.

#### 2.1.2. Klima og nitrogensyklusen

Om den biologiske pumpen er 100 prosent effektiv, vil for eksempel alt karbon som bringes opp fra dypet av havet til overflaten brukes opp av fytoplankton, og for det meste transporteres nedover i havet igjen. Da slipper lite eller ingenting karbondioksid (CO<sub>2</sub>) ut i atmosfæren. I regioner hvor det er mye gjenværende nitrat i overflaten er det generelt lav biologisk effektivitet, og disse regionene kan være kilder til atmosfærisk CO<sub>2</sub>. Den biologiske pumpen er derfor med på å bestemme konsentrasjonen av CO<sub>2</sub> i atmosfæren.

Tradisjonelt sett har jorden vært en produsent av reaktivt nitrogen, mens havet har fungert som et sluk. Den biologiske nitrogenfikseringen er av samme størrelsesorden på land og i havet, men havet er det største reservoaret for reaktivt nitrogen og lagrer fem ganger så mye reaktivt nitrogen som jorden.

Med unntak av eutrofiering i kystnære områder, ser nitrogensyklusen i havet ut til å ha vært stort sett uberørt av menneskelig påvirkning. Dette kan bety at havet har noen mekanismer man ikke forstår enda, som sørger for en negativ tilbakekobling som holder nitrogennivåene i havet stabile. Havet er i tillegg til å være en kilde til CO<sub>2</sub>, en stor kilde til drivhusgassen dinitrogenoksid (N<sub>2</sub>O). Denne drivhusgassen er rangert som 298 ganger mer effektiv enn CO<sub>2</sub> i forhold til potensiell langtidseffekt på global oppvarming (Global Warming Potential) [14].

De fleste klimamodeller for det 21. århundre peker mot økt stratifisering av havet, først og fremst på grunn av økt varmeinnputt i overflaten. Dette vil føre til endringer i produksjonen og transporten av næringsstoffer. Detaljene varierer noe fra modell til modell. De fleste er likevel enige om at den økte oppvarmingen og stratifiseringen av havet, sammen med redusert ventilasjon av termoklinen, det sjiktet i havet hvor den vertikale temperaturgradienten er størst, med stor sannsynlighet vil minske oksygeninnholdet i dyphavet. Dette vil i så fall øke denitrifikasjonen i havet, som er avhengig av oksygenfattige forhold, og øke produksjonen av N<sub>2</sub>O. Om dette ikke blir kompensert for, vil mindre nitrogen fikseres, og sammen med mindre biologisk aktivitet, føre til et netto tap av CO<sub>2</sub> fra havet til atmosfæren. I tillegg til denne positive tilbakekoblingen, er den økte produksjonen av drivhusgassen N<sub>2</sub>O i seg selv en positiv tilbakekobling.

I 1990 var den menneskelige produksjonen av reaktivt nitrogen større enn den naturlige produksjonen på land. Tallene for produksjon var da 160 Tg reaktivt nitrogen produsert antropogent per år, 110 Tg reaktivt nitrogen produsert naturlig på land per år og 140 Tg reaktivt nitrogen produsert naturlig i havet per år. Denne akselerasjonen av nitrogensyklusen skyldes produksjonen av nitrogengjødsel (best kjent som kunstgjødsel), som har ført til økt matproduksjon, men også miljøproblemer. Mye av det reaktive nitrogenet følger vannets kretsløp og havner i elver, innsjøer og hav, hvor det kan føre til eutrofiering (algeoppblomstring) og forsuring. Den økte mengden av CO<sub>2</sub> i atmosfæren er identifisert som hovedgrunnen til oppvarmingen som har skjedd i løpet av det siste århundret, spesielt de siste 30 årene. CO<sub>2</sub>-balansen avhenger av et jordsystem som til nå har absorbert halvparten av de totale CO<sub>2</sub>-utslippene. Den nordlige halvkule er et stort karbonsluk. Dette er også den regionen som mottar mest antropogent reaktivt nitrogen fra atmosfæren. [15]

Det ser ut til at havet reagerer på klimaendringene, men framtidige konsekvenser er vanskelig å forutse uten bedre forståelse av de underliggende prosessene, endringer i atmosfæriske forhold og i overflatevinden [16].

## 2.2. Prinsipper for instrumentell analyse

Om ikke andre kilder er oppgitt er teorien i dette delkapittelet hentet fra lærebøkene *"Principles of Instrumental Analysis"* av D.A. Skoog, F.J. Holler og S.R. Crouch [17] og *"Physics for scientists and engineers"* av P.A. Tipler og G. Mosca [18].

## 2.2.1. Spektroskopi

Spektroskopi er et generelt begrep som tar for seg interaksjon mellom ulike typer stråling og masse. Ulike spektroskopimetoder brukes for å studere atomer og molekyler, og kan for eksempel brukes til å bestemme hvilke stoffer en prøve består av. De vanligste spektroskopimetodene er basert på elektromagnetisk stråling.

## Molekylær ultrafiolett absorpsjonsspektroskopi

Spektroskopi utnytter de karakteristiske energitilstandene til stoffer for å identifisere dem. Som regel vil en prøve med ulike stoffer tilføres energi, hvorpå deler av prøven vil bli eksitert. Man kan så enten se på den elektromagnetiske strålingen stoffene sender ut, eller måle mengden elektromagnetisk stråling absorbert eller spredt på grunn av eksitasjon. Når man vet hvilken stråling stoffene sender ut eller absorberer kan man finne ut hvilke ulike stoffer en prøve består av.

Elektromagnetiske bølger med bølgelengder mellom 10 nm og 400 nm kalles ultrafiolett stråling (UV-stråling). Ultrafiolett absorpsjonsspektroskopi (UV-absorpsjonsspektroskopi) måler mengden UV-stråling absorbert som funksjon av bølgelengde.

Fordi energinivåene i et atom er diskrete vil emisjonsspekteret fra et atom bestå av et sett med skarpe, diskrete linjer, som er karakteristiske for dette elementet. Denne typen emisjonsspekter kalles for linjespekter. Når atomer bestråles med et spekter med en kontinuerlig rekke bølgelengder (et kontinuerlig spekter) absorberes stråling, og det transmitterte spekteret vil da vise mørke linjer som korresponderer med absorpsjonsspekteret til atomet som bestråles. Et kontinuerlig spekter og linjespektre for et utvalg grunnstoffer er vist i figur 1.



Figur 1. Kontinuerlig spekter for synlig lys og linjespektre for ulike kjemiske stoffer. Figuren viser et kontinuerlig spekter øverst, deretter linespekteret til hydrogen, helium, barium og kvikksølv. Figuren er hentet fra læreboka "*Physics for scientists and engineers*" av P. A. Tipler og G. Mosca [18], og er en tilpasning av to figurer fra Eastman Kodak og Wabash Instrument Corporation. Figuren trykkes med tillatelse fra rettighetshaver.

Molekyler har langt flere mulige energitilstander enn atomer, og molekylær absorpsjon skiller seg derfor fra atomabsorpsjon. Atomer kan kun endre energitilstand ved å løfte elektroner fra et energinivå til et annet, noe som resulterer i flere smale absorpsjonslinjer som korresponderer til disse tillatte energiovergangene. Absorpsjonsspekter til atomer har derfor få, men veldefinerte absorpsjonstopper for ulike bølgelengder. Energitilstanden til molekyler består derimot av tre komponenter. De tre komponentene er elektrisk energi (energi fra energitilstandene til de bundne elektronene), vibrasjonsenergi og rotasjonsenergi, som gjør molekylærabsorpsjon mer komplekst enn atomabsorpsjon. På grunn av de mange ulike energitilstandene et molekyl kan ha, består et molekylært absorpsjonsspekter som regel av en serie absorpsjonslinjer som ligger så tett sammen at de utgjør et absorpsjonsbånd.

Et molekylært spekter i UV-regionen karakteriseres normalt av absorpsjonsregioner som ofte omfatter et betydelig antall bølgelengder. Uten et instrument med høy oppløsning vil hver individuelle absorpsjonstopp bli vanskelig å oppdage, og absorpsjonsspekteret vil da bare ha brede, glatte topper.

#### 2.2.2. Beers lov

Konsentrasjonen til et absorberende stoff kan som regel bestemmes ved hjelp av den lineære sammenhengen mellom konsentrasjonen til et stoff og absorbansen til stoffet. Denne sammenhengen er gitt ved Beers lov

$$A = -\log T = \log P_0 / P = \varepsilon bc$$

hvor A er absorbans, T er transmittans,  $P_0$  er innstrålt effekt, P er transmittert effekt,  $\varepsilon$  er molar absorptivitet til det absorberende stoffet, b er lysets veilengde i den optiske cellen og c er konsentrasjonen til det absorberende stoffet.

Molar absorptivitet er en proporsjonalitetskonstant med enheten l/mol·cm. Størrelsen er proporsjonal med sannsynligheten for at en energiovergang gjennom absorbans skal skje og innfangingstverrsnittet til det absorberende stoffet.

Når absorbans A til en prøve som inneholder en konsentrasjon av et kjemisk stoff er kjent, sammen med størrelsene  $\varepsilon$  og b for det kjemiske stoffet, kan Beers lov brukes til å beregne konsentrasjonen av det kjemiske stoffet, c. Loven kan også brukes til å bestemme de ulike konsentrasjonene i prøver bestående av flere ulike kjemiske stoffer.

## 2.3. Nitrat og UV-absorpsjon i sjøvann

Nitratkonsentrasjonen i havet varierer både i tid og rom. I havoverflaten fjerner plankton nitrat gjennom fotosyntese, mens det lenger ned i dypet foregår en tilførsel av nitrat gjennom nedbryting av forbindelser og blanding av vannmassene, som så blir transportert oppover. I tillegg påvirker geografiske forskjeller, som for eksempel lysforhold, nitratkonsentrasjonen i havet. [19]

Nitratkonsentrasjonen kan altså variere mye, men de generelle trekkene er en lav nitratkonsentrasjon i de øvre lagene hvor fotosyntese foregår, og så en gradvis økning nedover i havet til nitratkonsentrasjonen når et omtrent konstant nivå [19].

Måten ulike stoffer påvirker hverandre endres fra medium til medium, derfor vil et stoffs absorpsjonsspekter i vann være ulikt det samme stoffets absorpsjonsspekter i luft. Absorpsjonstopper blir bredere i vann enn i luft, og ulike stoffers absorpsjonstopper overlapper hverandre mer i forhold til i luft. I sjøvann endres absorpsjonsspekter spesielt i UV-regionen, fordi salt har sin absorpsjonstopp i denne regionen. Et UV-spektrometer som skal måle nitratkonsentrasjon under disse forholdene må derfor, som beskrevet tidligere i kapittelet, ha høy oppløsning. [19]

Flere andre forbindelser i sjøvann har absorpsjonskarakteristikker som ligner de til nitrat, men som regel er konsentrasjonen av disse lave i forhold til konsentrasjonen av nitrat [20].

Nitrat absorberer en signifikant andel av UV-stråling for bølgelengder helt opp mot 230 nm [20]. Dette er vist i figur 2, hvor absorpsjonsspekteret for bromid, sulfid, nitrat og nitritt er vist ved typiske konsentrasjoner i sjøvann.



Figur 2. Absorpsjonsspekter for bromid, nitrat, nitritt og sulfid, alle for typiske konsentrasjoner i sjøvann som funksjon av bølgelengde. Venstre y-akse gjelder for bromid, høyre y-akse for de resterende stoffene. Figuren er hentet fra artikkelen *"In situ ultraviolet spectrophotometry for high resolution and long-term monitoring of nitrate, bromide and bisulfide in the ocean"* av K.S. Johnson og L.J. Coletti [3], og trykkes med tillatelse fra rettighetshaver.

#### 2.4. Måleteori

Om ikke andre kilder er oppgitt er teorien i dette delkapittelet hentet fra læreboken "An Introduction to Error Analysis – The study of uncertainties in physical measurements" av J.R. Taylor [21].

#### 2.4.1. Feilanalyse

Feilanalyse er studien og evalueringen av usikkerhet i målinger. Uansett hvor nøyaktig en måling er utført vil den aldri være helt fri for feil og usikkerhet. Målet er å holde usikkerhetene til et minimum, og evaluere de usikkerhetene som ikke kan elimineres.

En god måte å bestemme påliteligheten til en måling på er å gjenta målingen flere ganger under samme forutsetninger, for så å undersøke de verdiene man får.

Standardformen for den sanne verdien av en størrelse x er

$$x = x_{best} \pm \delta x$$

(1)

hvor  $x_{best}$  er beste estimat for størrelsen man ønsker å finne, x, og  $\delta x$  er usikkerheten til denne størrelsen. Den virkelige verdien av størrelsen man måler ligger da mest sannsynlig i intervallet  $x_{best} \pm \delta x$ .

Ved gjentatte målinger under samme forutsetninger er  $x_{best}$  som regel gjennomsnittet av alle målinger av x.

Usikkerhet bør som regel rundes av til ett signifikant siffer. Det siste signifikante sifferet i svaret bør normalt være av samme størrelsesorden som usikkerheten. 92,8 ± 0,3 og 93 ±3 er

to eksempler hvor svaret endrer seg etter usikkerheten. En størrelse kan aldri bli mer nøyaktig enn usikkerheten som følger den.

Usikkerheten kan også presenteres relativt. Den relative usikkerheten er forholdet mellom usikkerheten til x og absoluttverdien av  $x_{best}$ 

$$Relativ \ usikkerhet = \frac{\delta x}{|x_{best}|}$$

hvor  $|x_{best}|$  er absoluttverdien av beste estimat for x, størrelsen man ønsker å finne, og  $\delta x$  er usikkerheten til x.

## Sammenligning av akseptert verdi og målt verdi

Den sanne verdien av størrelsen man måler er ikke nødvendigvis den som er gitt som beste estimat, men ligger mest sannsynlig innenfor intervallet  $x_{best} \pm \delta x$ . Det betyr at selv om beste estimat ikke er lik den aksepterte verdien (den som antas som sann), vil estimatet være tilfredsstillende om den aksepterte verdien finnes i intervallet  $x_{best} \pm \delta x$ .

Man kan også avgjøre om det er et reelt avvik mellom målinger ved å sammenligne disse intervallene med hverandre. Overlapper intervallene hverandre er ikke avviket signifikant. Om intervallene derimot ikke overlapper hverandre, kan avviket være signifikant.

## Beregning av kombinerte usikkerheter

De fleste fysiske størrelser avhenger av at man først måler de størrelsene som kan måles direkte, før de størrelsene man er interessert i beregnes ut i fra disse målte størrelsene. Når målingene består av flere steg, består også usikkerheten av flere steg.

Først estimeres usikkerheten til størrelsene som er målt direkte, og så må man vurdere hvordan disse usikkerhetene forplanter seg gjennom beregningene for å kunne bestemme usikkerheten til det endelige svaret.

Et grovt overslag er å addere usikkerheten til de ulike størrelsene (uavhengig om det adderes, subtraheres, multipliseres eller divideres i beregningene av de størrelsene man ønsker å finne). Om det multipliseres eller divideres blir de relative usikkerhetene addert. Den endelige usikkerheten vil da mest sannsynlig bli overestimert, forutsatt at *x* og *y* er tilfeldige, uavhengige variabler, da sannsynligheten for at både *x* og *y* skal bli under- eller overestimert samtidig med hele usikkerheten til *x* og *y* ( $\delta x$  og  $\delta y$ ) er liten. For at usikkerheten skal bli mindre og mer realistisk, kan man, om usikkerhetene er uavhengige og tilfeldige, bruke likningen

$$\delta q = \sqrt{(\delta x)^2 + (\delta y)^2}$$

hvor  $\delta q$  er usikkerheten til q og er sammensatt av usikkerhetene til x og y,  $\delta x$  og  $\delta y$ .

#### 2.4.2. Tilfeldige og systematiske feil

Ikke alle usikkerheter i forsøk kan adresseres med statistisk analyse basert på repeterte målinger. Derfor klassifiseres usikkerheter i to grupper, tilfeldige feil, som *kan* behandles statistisk, og systematiske feil som *ikke* kan behandles statistisk.

Feil som kan avdekkes med gjentatte målinger kalles tilfeldige feil, mens de som ikke kan avdekkes med gjentatte målinger kalles systematiske feil.

En tilfeldig feil varierer i størrelse og fortegn. Den fører da til at størrelsen som måles av og til blir overestimert, av og til underestimert. En systematisk feil forskyver derimot målingen i den samme retningen hver gang.

Systematiske feil er som regel vanskelige å oppdage og evaluere. Man må lære å forutse mulige kilder til systematisk feil, og sørge for at systematiske feil er mindre enn den påkrevde presisjonen til størrelsen man ønsker å finne med forsøket.

#### Standardavvik ved tilfeldige feil

Standardavviket til målingene  $x_1, ..., x_N$  er et estimat av gjennomsnittlig usikkerhet til målingene  $x_1, ..., x_N$ , og kan beregnes med likningen

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} (d_i)^2} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} (x_i - \bar{x})^2}$$

hvor  $\sigma_x$  er standardavviket til x,  $d_i$  er differansen mellom måling i av x og gjennomsnittet av alle målinger av x,  $\bar{x}$ , og N er antall målinger. N-1 korrigerer en tendens til å underestimere usikkerheten til målingene, spesielt om antall målinger N er lite.

Om samme størrelse x måles mange ganger, alltid med samme metode, og om alle kilder til usikkerhet er uavhengige og tilfeldige, vil resultatet bli distribuert rundt den sanne verdien av x ( $x_{true}$ ) og følge en normal eller klokkeformet kurve. Omtrent 68 prosent av målingene vil da falle innenfor ett standardavvik  $\sigma_x$  på hver side av den sanne verdien av x.

#### Standardfeil ved tilfeldige feil

Standardfeilen til størrelsen x er gitt som

$$\sigma_{\bar{x}} = \sigma_x / \sqrt{N} \tag{2}$$

hvor  $\sigma_{\bar{x}}$  standardfeilen til størrelsen x,  $\sigma_x$  standardavviket til x, og N antall målinger av x. Standardfeilen kan brukes til å beregne usikkerheten til x, hvor  $\sigma_{\bar{x}} = \delta x$ .

Siden  $\sqrt{N}$  vokser forholdsvis sakte mens N øker, og systematiske feil ikke reduseres med økende antall målinger, kan ikke usikkerheten alltid reduseres med flere målinger. Da bør for eksempel heller måleteknikken forbedres.

#### Beregning av systematiske feil

Det finnes ingen enkel teori som forteller hva man skal gjøre med systematiske feil. I forsøk kan instrumentene som brukes ofte ha systematiske feil. Ofte er den systematiske feilen til instrumenter oppgitt fra produsenten, for eksempel 0,5 prosent for en stoppeklokke, som betyr at klokken måler den korrekte tiden innenfor ± 0,5 prosent.

Usikkerheten får da to komponenter

$$\delta q = \delta q_{ran} + \delta q_{sys} \, og \, q = q_{best} \pm \delta q_{ran} \pm \delta q_{sys} \tag{3}$$

hvor  $\delta q$  er usikkerheten til størrelsen q,  $q_{best}$  er beste estimat for q,  $\delta q_{ran}$  er den tilfeldige usikkerheten og  $\delta q_{sys}$  er den systematiske usikkerheten.

Det blir antatt at de tilfeldige og systematiske feilene er uavhengige og til en viss grad kansellerer hverandre, derfor kan eventuelt kvadratsummen brukes for å beregne en felles usikkerhet

$$\delta q = \sqrt{(\delta q_{ran})^2 + (\delta q_{sys})^2} \tag{4}$$

hvor  $\delta q$  er usikkerheten til størrelsen q og består av den tilfeldige usikkerheten  $\delta q_{ran}$  og den systematiske usikkerheten  $\delta q_{sys}$ .

Signifikansen til dette svaret kan ikke bestemmes nøyaktig, og det kan heller ikke hevdes at den virkelige verdien av q ligger med 68 prosent sikkerhet innenfor et intervall  $q_{best} \pm \delta q$ . Uttrykket gir likevel et rimelig estimat for total usikkerhet, gitt at instrumentet som brukes har systematisk usikkerhet som ikke kan elimineres.

Antall målinger kan økes til den tilfeldige usikkerheten går mot null, men poenget forsvinner når den tilfeldige usikkerheten blir mindre enn den systematiske usikkerheten. Den totale usikkerheten kan aldri bli mindre enn den systematiske usikkerheten.

#### 2.4.3. Kovarians og korrelasjon

På samme måte som det finnes varians for én variabel x, finnes varians for to variabler, x og y. Denne variansen er kalt kovarians. Man kan beregne kovarians med likningen

$$\sigma_{xy} = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$$

hvor  $\sigma_{xy}$  er kovariansen for de målte størrelsene x og y, N er antall målinger,  $x_i$  er måling i av N,  $y_i$  er måling i og  $\bar{x}$  og  $\bar{y}$  er gjennomsnitt av målinger for x og y.

Settes denne likningen inn likningen for standardavvik får man at den totale variansen for størrelsene *x* og *y* er avhengig av variansen til *x*, variansen til y og kovariansen til x og y.

Om målingene av x og y er uavhengige, vil  $(x_i - \bar{x})$  og  $(y_i - \bar{y})$  ha like stor sannsynlighet for å være positive og negative, og de vil kansellere hverandre så lenge antall målinger N er stort nok. Kovariansen  $\sigma_{xy}$  går da mot null. Da forsvinner kovariansleddet fra den totale variansen, og man får den generelle likningen for standardavvik for uavhengige og tilfeldige usikkerheter.

Om *x* og *y* er avhengige vil ikke kovariansen gå mot null. Om for eksempel et overestimat av *x* alltid fører til et overestimat av *y*, vil  $(x_i - \bar{x})$  og  $(y_i - \bar{y})$  alltid ha samme fortegn. Produktet av de to vil da alltid bli positivt, og da vil også kovariansen bli positiv. Om tallene har ulikt fortegn blir produktet negativt, og kovariansen blir negativ, selv med uendelig mange målinger *N*.

Når kovariansen ikke er null, korrelerer x og y, og kovarians må legges til i beregningen av den felles usikkerheten til x og y.

Kovariansen kan brukes til å finne ut om et sett med målinger for to variabler (x og y) støtter hypotesen om at x og y er lineært avhengige. I hvilken grad målingene av x og y støtter en lineær relasjon mellom x og y kan måles med den lineære korrelasjonskoeffisienten

$$r = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \sigma_y} = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

hvor *r* er korrelasjonskoeffisienten,  $\sigma_{xy}$  er kovariansen for de målte størrelsene *x* og *y*,  $\sigma_x$  og  $\sigma_y$  er standardavviket til *x* og *y*,  $x_i$  er måling *i* av *N* målinger av *x*,  $y_i$  er måling *i* av *N* målinger av *y* og  $\bar{x}$  og  $\bar{y}$  er gjennomsnitt av *N* målinger av *x* og *y*.

Korrelasjonskoeffisienten *r* er et tall mellom -1 og 1. Et tall nært disse verdiene indikerer en sterk lineær kollerasjon, verdier rundt null indikerer liten eller ingen korrelasjon.

## 2.4.4. Begrensende fordelinger

Begrensende fordelinger er funksjoner som beskriver den forventede sannsynlighetsfordelingen resultatene til et forsøk vil ha om et forsøk gjentas mange ganger. Det finnes mange forskjellige fordelinger som korresponderer med de mange ulike forsøkene som finnes. De tre kanskje viktigste fordelingene i fysikken er normalfordeling (Gaussfunksjonen), binomisk fordeling og Poissonfordeling.

Ved normalfordeling vil de målte verdiene (forutsatt at de har tilfeldige, uavhengige variasjoner), som funksjon av sannsynligheten for å måle disse verdiene, få en kurve med en klokkeformet fasong. Den matematiske funksjonen som beskriver den klokkeformede kurven er kalt normalfordeling eller Gaussfunksjonen. Forutsatt at det er nok målinger av størrelsen man ønsker å finne, vil kurven sentreres rundt den sanne verdien til størrelsen man ønsker å finne.

## Hypotesetesting

Det finnes flere måter å teste resultater av forsøk på. De fleste tar utgangspunkt i en eller flere hypoteser.

Hypotesen er et utsagn som omhandler enten størrelsene i en modell eller størrelsene i en sannsynlighetsfordeling. Ved å teste hypotesen tester man egentlig sannsynligheten for at antagelsen man framsetter ikke stemmer *på tross* av at man får resultater som kan tyde på at antagelsen man har gjort er riktig. De fleste hypotesetester tar utgangspunkt i en nullhypotese hvor observert verdi er lik forventet verdi, og enn alternativ hypotese hvor den ikke er det.

Hypotesetester gir som regel en verdi som kan sammenlignes med en tabellverdi for å se om det er større eller mindre enn en tilsvarende tabellverdi, og om nullhypotesen kan forkastes på bakgrunn av dette. Tabellverdien forteller hvor sannsynlig det er å få en verdi som er større eller mindre enn den man har fått på bakgrunn av den sannsynlighetsfordelingen man antar for forsøket. Altså hvor godt observert og forventet verdier samsvarer. Får man en verdi som er svært usannsynlig må man forkaste nullhypotesen.

#### t-test

Teorien om t-test er hentet fra læreboken "Design and Analysis of Experiments" av D.C. Montgomery [22].

En metode for å teste en hypotese er en t-test. t-testen er knyttet til en begrensende tfordeling.

Et eksempel på hypotesetesting med t-test er

 $H_0$ :  $\mu_1 = \mu_2$ , hvor  $H_0$  er nullhypotesen og  $\mu_1$  og  $\mu_2$  er forventet gjennomsnitt i populasjon 1 og 2.

 $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$ , hvor  $H_1$  er den alternative hypotesen og  $\mu_1$  og  $\mu_2$  er forventet gjennomsnitt i populasjon 1 og 2. I den alternative hypotesen er forventet gjennomsnitt av populasjon 1 og 2 *ikke* like. Dette er kalt en tosidig alternativ hypotese, fordi forventet gjennomsnitt kan være både mindre og større enn den verdien man sammenligner med.

Et eksempel på en tosidig t-test for å teste hypotesen gitt i eksempelet over er

$$t_0 = \frac{\bar{y}_1 - \bar{y}_2}{S_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

hvor  $\overline{Y}_1$  og  $\overline{Y}_2$  er gjennomsnittet for målingene tatt fra populasjon 1 og 2,  $n_1$  og  $n_2$  er antall målinger fra hver av populasjonene og  $Sp^2$  er et estimat av den felles variansen  $\sigma^2$ .

Om absoluttverdien av  $t_0$  er større enn  $t_{\alpha/2}$ ,  $n_{1+n_2-2}$ , som er den øvre  $\alpha/2$ -delen av tfordelingen med frihetsgrader  $n_1+n_2-2$  og signifikansnivå  $\alpha$ , kan man forkaste  $H_0$ .

Denne testen gjelder for uavhengige, normalfordelte data.

## 3. Material og metode

## **3.1. Instrumentet MBARI-ISUS V3**

Om ikke andre kilder er oppgitt er informasjonen i dette delkapittelet hentet fra brukerhåndbøkene til instrumentet MBARI-ISUS V3 "MBARI-ISUS V3 Operational Manual", "ISUSCom User Manual ISUS-V3" og "Alkaline Battery Packs Operational Manual" fra Satlantic.

Instrumentet som ble brukt i denne oppgaven var UV-spektrometeret MBARI-ISUS V3, referert til som ISUS-instrumentet i denne oppgaven, og ble levert av Satlantic. ISUSinstrumentet er et kommersielt tilgjengelig UV-spektrometer, som bygger på arbeidet til Kenneth Johnson og Luke Coletti ved Monterey Bay Aquarium Research Institute (MBARI) [3]. Arbeidet til Johnson og Coletti ble beskrevet i innledningen (1.3.).

## ISUS-instrumentets virkemåte

ISUS-instrumentet skulle ta in situ, kontinuerlige målinger med høy oppløsning av nitratkonsentrasjon i sjøvann. ISUS-instrumentet brukte UV-absorpsjonsspektroskopi til å bestemme konsentrasjonen til oppløste kjemiske forbindelser in situ. UVabsorpsjonsspektroskopi er beskrevet i teorikapittelet (2.2.).

ISUS-instrumentet bestod av fire hovedkomponenter: en UV-lyskilde, et UV-spektrometer, en fiberoptisk sensor og en datamaskin som prosesserte og lagret målingene ISUSinstrumentet tok. Alle komponentene var bygget inn i et instrumenthus med separate tilkoblinger for analog, serie- og USB-utgang, i tillegg til tilkobling for strøm. ISUSinstrumentet er vist i figur 3.



Figur 3. MBARI-ISUS V3. De ulike inngangene for kommunikasjon og strøm er vist til venstre på ISUS-instrumentet, mens det til høyre på ISUS-instrumentet vises en beskyttelseskappe for sensoren som måler nitratkonsentrasjonen. Figuren er hentet fra brukerhåndboken til ISUS-instrumentet fra Satlantic, og trykkes med tillatelse fra rettighetshaver.

ISUS-instrumentet beregnet nitratkonsentrasjoner med en frekvens på 1 Hz. Denne høye målefrekvensen kunne for eksempel brukes til å lage vertikale profiler, eller ISUSinstrumentet kunne programmeres til å ta prøver etter en definert timeplan. Data ble logget både internt i ISUS-instrumentet og kunne leveres i sanntid via de ulike utgangene til for eksempel et CTD-system.

Beregningen av nitratkonsentrasjoner som ble gjort i ISUS-instrumentets datamaskin, er basert på absorpsjonskarakteristikkene til uorganiske forbindelser som absorberer i området av UV-spekteret med bølgelengder mellom 200 og 400 nm. Sjøvann ble bestrålt med UV-lys fra en deuteriumlampe i ISUS-instrumentet. UV-lyset ble så reflektert av et speil gjennom et kvartsvindu på et UV-spektrometer. Absorpsjonsspekteret ble deretter målt, og en nitratkonsentrasjon beregnet ut fra dette spekteret.

Figur 4 viser hvordan sjøvann blir bestrålt med UV-lys. UV-lyset blir reflektert via et speil tilbake gjennom et kvartsvindu og på en sensor. Fiberoptiske kabler sender UV-lys fra deuteriumlampen mot sjøvannet, og sender så det reflekterte lyset tilbake til UVspektrometeret. Den optiske veilengden gjennom sjøvannet var 1 cm.



Figur 4. Illustrasjon av den delen av ISUS-instrumentet hvor sjøvann bestråles. Tilsvarer den delen av ISUS-instrumentet vist i figur 3 som befinner seg bak beskyttelseskappen. Illustrasjonen er en tilpasning av en figur hentet fra brukerhåndboken til ISUS-instrumentet fra Satlantic, og trykkes med tillatelse fra rettighetshaver.

Ulike kalibreringskonstanter og absorpsjonsspekter som var nødvendige for ISUSinstrumentets nitratberegninger var lastet inn i ISUS-instrumentet på forhånd av produsenten. Absorpsjonsspektrene i ISUS-instrumentet tilhørte stoffer som absorberer UVlys i den regionen nitrat absorberer i. ISUS-instrumentet kombinerte absorpsjonsspekter for ulike konsentrasjoner av de ulike stoffene, også nitrat, til det totale absorpsjonsspekteret samsvarte med det absorpsjonsspekteret ISUS-instrumentet målte i sjøvannet. Når absorpsjonsspektrene samsvarte, målte ISUS-instrumentet den nitratkonsentrasjonen som ga størst samsvar (i kombinasjon med de andre stoffenes konsentrasjoner) mellom det beregnede og det målte totale absorpsjonsspekteret i sjøvannet. Denne nitratkonsentrasjonen ble rapportert som ISUS-instrumentets måling av nitratkonsentrasjon.

De ulike absorpsjonsspektrene nødvendig for å beregne nitratkonsentrasjoner var basert på laboratorieforsøk. Absorpsjonsspektrene i ISUS-instrumentet var for kombinasjonene nitratkonsentrasjoner fra 0 til 40  $\mu$ M, salinitet fra 0 til 35 psu og temperaturer fra 0 til 20 °C.

#### Instrumentspesifikasjoner

ISUS-instrumenthuset var laget av aluminium, og skulle fungere ned til 1000 meters dyp. ISUS-instrumentets lengde var 608 mm, diameter 114 mm, vekt var 5,0 kg i luft og 0,7 kg i vann. Driftstemperatur var satt fra 0 til 40 °C.

Produsenten oppga en oppløsning ± 0,5  $\mu$ M og usikkerhet ± 2  $\mu$ M eller 10 prosent (avhengig av hva som var størst) for ISUS-instrumentets nitratkonsentrasjonsmålinger. ISUS-instrumentet skulle kunne måle nitratkonsentrasjoner opp til 2000  $\mu$ M.

ISUS-instrumentet ble levert med en batteripakke som skulle levere den spenningen som var nødvendig for bruk av ISUS-instrumentet. Om batterispenningen falt under 11 V, skulle batteriene byttes ut med nye. Ved batterispenning på 12 V skulle ISUS-instrumentet normalt trekke en strøm på 0,55 A, altså en effekt på 6,5 W. I oppstarten trengte ISUS-instrumentet en minimumsstrøm på 1 A med en spenning på 12 V, det vil si en effekt på 12 W. I en situasjon hvor det ikke ble levert høy nok effekt til ISUS-instrumentet, skulle ISUSinstrumentet slå seg av.

Batteripakken til ISUS-instrumentet skulle fullt oppladet levere en spenning på 15 V til ISUSinstrumentet. Batteripakken bestod av 60 celler, 6 parallelle serier med 10 celler i hver serie. Hver celle var et alkanisk engangsbatteri med spenning 1,5 V. Batteripakken var plassert i et aluminiumshus. Under målingene av dataene brukt i denne oppgaven, ble alle batterier skiftet ut og erstattet med nye batterier ved batteriskifte.

## 3.2. Datamateriale

## **CONFLUX-prosjektet**

Informasjon om CONFLUX-prosjektet er hentet fra "*Prosjekt CONFLUX avsluttet: Bedre forståelse av karboneksport i havet*" av Marit Reigstad [23].

ISUS- instrumentet ble brukt sammen med et CTD-system. CTD-systemet bestod av ulike sensorer som målte blant annet konduktivitet, temperatur og trykk. I tillegg var andre sensorer som målte kjemiske og biologiske parametere som klorofyll inkludert i systemet. CTD-sensorene tok målinger med en frekvens på 24 Hz. Ved hjelp av trykk- og konduktivitetsmålingene ble også andre parametere som dybde og salinitet beregnet i ettertid ved hjelp av standard programvare

Dataene som ligger til grunn for arbeidet i denne oppgaven var data som ble samlet inn ved et tokt i 2011 i forbindelse med CONFLUX-prosjektet. Målingene ble tatt i løpet av én uke (21. juni til 28. juni) fra skipet F/F Helmer Hansen, i regi av Universitetet i Tromsø i samarbeid med Norsk Polarinstitutt.

"Fate of organic material in the ocean: CONFLUX (CONtrolling mechanisms in vertical FLUX regulation)" var et treårig prosjekt som hadde som mål å utvide kunnskapen om hva som

regulerer sedimenteringsprosessene i havet. Tromsø Forskningsstiftelse bevilget 5,4 mill kroner til prosjektet i 2009.

Gjennom kvantifisering av hvordan fysiske prosesser som vind, turbulens og stratifisering påvirker opptak av næringssalter og produksjon og sedimentering av plankton, ønsket man å kunne si mer om hvordan klimaendringer, som økt stratifisering, vil påvirke de biologiske prosessene i havet og dermed påvirke den vertikale karbonfluksen i havet.

Det ble tatt målinger for 41 ulike vertikale profiler hvor ISUS-instrumentet og CTD-systemet ble brukt simultant. Disse 41 ulike vertikale profilene ble målt ved 41 ulike posisjoner kalt stasjoner og gitt et stasjonsnummer fra 0252 til 0292.

I tillegg til målinger med CTD-systemet og ISUS-instrumentet ble det tatt seks sett med vannprøver samtidig med seks av de 41 vertikale profilene. Dette er vanlig praksis når målinger fra in situ nitratsensorer skal sammenlignes med det som antas å være virkelige verdier [3-6, 9, 10]. Til hver av de seks vertikale profilene ble det tatt mellom 10 og 12 vannprøver. De fleste vannprøvene ble tatt i løpet av de første 100 dybdemeterne av hver vertikale profil, i tillegg ble det tatt én vannprøve ved omtrent 125 meters dyp og én ved omtrent 200 meters dyp.

Toktet hadde fire hovedstasjoner (M1, M2, M3 og M4) posisjonert fra nord til sør i Barentshavet. Av de seks vertikale profilene med tilhørende vannprøver ble to av de vertikale profilene (nummer 0252 og 0255) målt i løpet av et transekt på vei nordover (T1), mens de fire siste vertikale profilene (nummer 0257, 0269, 0280 og 0286) ble målt på vei sørover ved de fire hovedstasjonene. De seks ulike vertikale profilene er vist med posisjon og stasjonsnummer i figur 5.



Figur 5. Kart over området hvor de seks ulike vertikale profilene med tilhørende vannprøver ble målt på toktet. De vertikale profilene er oppgitt med de tre siste sifrene i stasjonsnummeret og stasjonsnavnet der de ble målt. Figuren er laget av A. Sundfjord ved Norsk Polarinstitutt, og trykkes med tillatelse fra rettighetshaver.

## Måleprosedyre

CTD-systemet, vannflasker og ISUS-instrumentet var koblet sammen i et stativ som ble senket ned i vannet med en konstant hastighet fra skipet ved hjelp av vinsj. Ved normal måling var denne hastigheten omtrent 0,5 m/s. Gjennom kabler ble data sendt fra CTDsystemet og ISUS-instrumentet til datamaskiner på dekk etter hvert som målinger ble gjort.

Da ISUS-instrumentet ble koblet til CTD-systemet ble ISUS-instrumentet kalibrert i forhold til CTD-systemet. Maksimums- og minimumsverdier for signalet fra ISUS-instrumentet ble da sendt via kabel til CTD-systemet, for å undersøke om dataoverføringen fra ISUS-instrumentet til CTD-systemet fungerte som den skulle. Kalibreringsprosessen til ISUS-instrumentet i forhold til CTD-systemet er beskrevet i brukerhåndbøkene til ISUS-instrumentet.

Vannflaskene var sylinderformede og åpne i bunn og topp, slik at flaskene var fylt med vann hele tiden før vannprøvetaking. Ved det aktuelle vannprøvedypet, ble beholderen lukket, slik at vannet som befant seg i vannflasken da ble lukket inne i flasken. Vannprøvene ble tatt på oppturen (på vei opp til overflaten). Et typisk oppsett for vannflasker og CTD-system er vist i figur 6. Oppsettet i denne oppgaven var litt annerledes enn det oppsettet som er vist i figur 6, da færre vannflasker ble brukt, og flere av vannflaskene ble tatt ut for å plassere ISUS-instrumentet og batteripakken til ISUSinstrumentet i oppsettet. Oppsettet kalles ofte CTD-rosett på grunn av plasseringen av vannflasker, og vil heretter bli referert til som CTD-rosett.



Figur 6. Oppsett for CTD-system og vannflasker. På figuren er 24 vannflasker montert i en rosett. I bunnen av oppsettet befinner CTD-sensorene seg. Bildet er tatt av Michael Gonsior og er hentet fra http://www.schmidtocean.org. Figuren trykkes med tillatelse fra rettighetshaver.

Sensorene til CTD-systemet og ISUS-instrumentets kammer, hvor sjøvann ble bestrålt, befant seg nederst på CTD-rosetten. CTD-sensormålingene og ISUS-instrumentets nitratkonsentrasjonsmålinger ble derfor tatt ved bunnen av CTD-rosetten. Vannflaskene som ble brukt var én meter høye. CTD-trykksensoren som ble brukt til å bestemme når vannprøveflaskene befant seg på riktig dyp, befant seg også ved bunnen av CTD-rosetten. På grunn av høyden til vannflaskene, ble vannprøvene derfor tatt fra det dypet CTDtrykksensoren målte og én meter oppover i vannsøylen.

Vannprøvene ble analysert i laboratorium ved Université Laval i Quebec, Canada. Det ble oppgitt at deteksjonsgrensen for nitratkonsentrasjon var omtrent 0,05 µM for de analyserte vannprøvene (J. Trembley, personlig kommunikasjon).

Brukerhåndbøkene til ISUS-instrumentet anbefalte en oppvarmingstid på 8 til 10 minutter før bruk, om ISUS-instrumentet skulle brukes til å måle vertikale profiler og ISUSinstrumentet kom til å være slått på i flere minutter. Dette var for å unngå endringer i ISUS- instrumentets målinger på grunn av systemoppvarming. ISUS-instrumentet ble slått på minst 10 minutter før det ble senket ned i vannet sammen med CTD-systemet. Som regel var oppvarmingstiden lengre enn 10 minutter for de vertikale profilene målt på toktet.

#### **Om Barentshavet**

Om ikke andre kilder er oppgitt er teorien som omhandler Barentshavet og fytoplanktonproduksjon hentet fra artiklene *"Features of the physical oceanographic conditions of the Barents Sea"* av H. Loeng [24] og *"Spring phytoplankton development and zooplankton reproduction in the central Barents Sea in the period 1979-1984"* av H.R. Skjoldal et al. [25].

Fytoplankton er avhengig av tilgang til nok lys for å kunne drive fotosyntese. Det har vist seg at hvor mye lys en fytoplanktoncelle kan motta i stor grad er knyttet til den vertikale stabiliteten i vannsøylen. Vertikal stabilitet oppstår når vannsøylen blir stratifisert.

Området hvor toktet ble gjennomført ligger øst for Svalbard i Barentshavet. Barentshavet er et relativt grunt kontinentalsokkelhav med en gjennomsnittsdybde på 230 meter, hvor bunntopografien i sterk grad påvirker strømforholdene. Barentshavet er et spesielt område på flere måter. For eksempel er tilgangen til lys sterkt sesongavhengig, med en vinter uten lys og en sommer med lys hele døgnet.

Kart over Barentshavet er vist i figur 7.



Figur 7. Kart over Barentshavet av Norsk Polarinstitutt. Figuren trykkes med tillatelse fra rettighetshaver.

Barentshavet er et område hvor ulike vannmasser møtes og blandes. Fra sørvest kommer det inn varmt, salt vann fra Atlanterhavet (3,5 til 6,5 °C og > 35,0 psu), mens det fra nordøst kommer inn kaldt, mindre salt vann fra Polhavet (< 0 °C og 34,2 til 34,4 psu). I Barentshavet er det salinitet og ikke temperaturen som avgjør tettheten til vannet. Noen steder i Barentshavet vil atlanterhavsstrømmen synke under lettere, mindre salt vann fra Polhavet. I noen områder av Barentshavet vil derfor havstrømmer i de øverste delene av havet ha motsatt retning som havstrømmene i dypet av havet. På grunn av disse ulike strømmene og turbulens er dybdefordelingen av nitrat derfor forventet å variere mye i ulike områder av Barentshavet.

Området hvor atlanterhavsvannet og polhavsvannet møtes heter Polarfronten. Polarfronten opptrer som en skarp skillelinje mellom atlanterhavsvannet og polhavsvannet i vest, mens den i øst er mer diffus og flytter seg litt fra år til år. Målingene fra toktet ble gjort fra nord til sør over Polarfronten. Man fikk da målinger fra både det arktiske vannet i nord, det atlantiske vannet i sør og overgangen mellom disse over Polarfronten. Den biologiske produksjonen i havet er helt avhengig av de fysiske forholdene i havet, og det er derfor interessant å måle nitrat og andre størrelser i dette området over Polarfronten, hvor de fysiske forholdene varierer mye.

Stabiliteten i det nordlige og sentrale Barentshavet er i hovedsak avhengig av to mekanismer, smeltingen av is og oppvarming av overflatelaget.

Om vinteren er nordlige deler av Barentshavet dekket av is. Isdekket varierer fra år til år, men generelt har isen en maksimumsutstrekning i mars-mai. Iskanten følger da som hovedregel posisjonen til Polarfronten, mens områdene sør for Polarfronten stort sett er isfrie. Om våren begynner isen å smelte når temperaturen øker. Isen har en minimumsutbredelse i september. Om høsten er omtrent hele Barentshavet mer eller mindre isfritt.

Smeltevannet fra isen er alltid velblandet og uten stratifisering. Smeltevannet er mindre salt og blir etter hvert forholdsvis varmt. Det har derfor lavere tetthet enn vannet ellers i Barentshavet. Smeltevannet vil derfor legge seg i et smeltevannslag på overflaten av sjøvannet, og være med på å stratifisere vannmassene om våren. Dette smeltevannslaget kan ha en tykkelse fra 5 m tidlig i smelteperioden, til 20 meter på slutten av smelteperioden.

Barentshavet går om våren fra å være et havområde uten lys som er lite stratifisert, til et havområde med mye lys og en sterk stratifisering, på grunn av smeltevann og oppvarming av overflaten. Dette er med på å føre til den voldsomme planktonoppblomstringen i Barentshavet om våren.

Fordi nitrat er det begrensende næringsstoffet for fytoplankton i Barentshavet [2], henger tilstedeværelsen av fytoplankton nøye sammen med dybdefordelingen av nitrat. Om våren, når vannmassene går fra å være relativt godt blandet til å bli stratifiserte, vil en intens og effektiv planktonoppblomstringen gjøre at nitrat forsvinner hurtig i overflatelaget. Det blir et minimum av nitrat i den eufotiske sonen, mens konsentrasjonen av nitrat øker nedover i vannsøylen hvor nitrat hele tiden blandes opp fra dypet.

Havstrømmer, temperatur og graden av stratifisering påvirker derfor sammen den vertikale nitratfordelingen gjennom blanding av vannmassene og planktonoppblomstring. I de delene av Barentshavet som er preget av smeltevann og sterk stratifisering når ikke turbulens fra vind så langt ned, og de øvre vannmassene får relativt lite tilskudd av næringsstoffer gjennom blanding, samtidig som fytoplankton blomstrer i den sterke stratifiseringen. Resultatet blir da lave nitratkonsentrasjoner i den eufotiske sonen.

Om vinteren skjer en vertikal miksing gjennom hele vannsøylen i Barentshavet. Nedkjøling av vannet øker tettheten, og vannet synker ned. Når vannet synker ned avtar stratifiseringen i vannet, og turbulensen vind skaper når lengre ned i vannmassene. Sammen fører nedkjølingen av vannet og vind til vertikal miksing. Mangelen på fotosyntese om vinteren,
sammen med den vertikale miksingen, gjør at nitratkonsentrasjonen i de øverste vannlagene bygger seg opp. Det blir etter hvert en jevn fordeling av nitrat i vannsøylen. Konsentrasjonen av nitrat i Barentshavet har en maksimal verdi mellom 12 og 14  $\mu$ M [26].

I Atlanterhavet, som ikke er stratifisert i samme grad som Barentshavet, vil vinddrevet turbulens føre til at nitratkonsentrasjonen i vannsøylen kan være homogen ned mot 200-300 meters dyp på grunn av vertikal blanding. I Atlanterhavet begynner stratifiseringen så snart solen varmer opp overflaten. Denne stratifiseringsprosessen er veldig langsom. En langsom stratifisering av vannmassene fører også til en langsom oppblomstring av fytoplankton.

## 3.3. Metode

Alle Matlabprogram beskrevet i dette delkapittelet finnes i Vedlegg 1.

## 3.3.1. Prosessering av ISUS- og CTD-data

For å kunne analysere både CTD- og ISUS-data samtidig i samme program ble det valgt å overføre både CTD- og ISUS-data til Matlab.

Det ble laget et Matlabprogram for å overføre ISUS-data til Matlab. Programmet leste ISUSfilene linje for linje og hentet ut de ulike variablene som var lagret i filene med rådata fra ISUS-instrumentet. Dataene ble så sortert i hver sin variabel.

Variablene som ble hentet ut fra rådataene til ISUS-instrumentet var tid, nitratkonsentrasjon, temperatur i ISUS-instrumenthus, temperatur i UV-spektrometer, temperatur UV-lampe, spenning til UV-lampe, spenning til analog, intern strømforskyning og spenning til hovedstrømforsyning i ISUS-instrumentet. Variablene er beskrevet i brukerhåndboken til ISUS-instrumentet.

Programmet *"SBE Data Processing Seasoft"* fra Seabird ble brukt for å prosessere rådata fra CTD-systemet. Dette er et standardprogram for CTD-data, som konverterer, formaterer og prosesserer rådataene fra CTD-systemet. Disse prosessene er beskrevet i brukerhåndboken til programvaren. Variablene hentet ut fra CTD-data var tid, trykk, temperatur, konduktivitet, nitratkonsentrasjon, dybde og salinitet.

De prosesserte CTD-dataene ble så lagret som nye filer i Matlab. CTD-data med trykkverdier over nullnivå (havoverflaten), altså i luften, ble fjernet, da det kun var data tatt under havoverflaten som var interessante for oppgaven.

## 3.3.2. Sammenligning av CTD- og ISUS-verdier

Det var usikkert om kalibreringen av ISUS-instrumentets signal i forhold til CTD-systemet i starten av toktet fungerte optimalt, og om lengde på kabler og andre ulike komponenter i kommunikasjonen mellom ISUS-instrumentet og CTD-systemet kunne innvirke på signalet fra ISUS-instrumentet til CTD-systemet. Det ble derfor undersøkt om de verdiene for nitratkonsentrasjon som ble avlest i CTD-systemet faktisk var de samme som ISUS- instrumentet sendte til CTD-systemet. Det var også usikkert om tidsmerkingen til CTDsystemet og ISUS-instrumentet samsvarte.

CTD- og ISUS-verdier for nitratkonsentrasjon ble først sammenlignet grafisk. Grafene for nitratkonsentrasjon fra CTD- og ISUS-data som funksjon av tid for en vertikal profil ble sammenlignet. Det så da ut som om nitratkonsentrasjonene fra CTD- og ISUS-data var like, men at de to grafene var forskjøvet i tid i forhold til hverandre. Deretter ble flere vertikale profiler undersøkt på samme måte. Ulike konstante verdier ble brukt til å korrigere ISUSinstrumentets tidsvariabel, for å undersøke om CTD- og ISUS-verdier for nitratkonsentrasjoner da nærmet seg hverandre.

Det ble laget et Matlabprogram som testet ulike konstante tidsforskyvninger og fant den verdien som ga størst korrelasjon mellom CTD- og ISUS-verdier for nitratkonsentrasjon for én vertikal profil. Den tidsforskyvningen som ga størst korrelasjon mellom CTD- og ISUS-verdier for nitratkonsentrasjon ble valgt ut. Deretter ble det samme Matlabprogrammet brukt på flere vertikale profiler fra toktet. Det ble valgt ut en konstant tidsforskyvning som ble brukt på alle de vertikale profilene.

Fordi CTD-systemet blir kalibrert før hvert tokt og klokkene til CTD-systemet og ISUSinstrumentet kan endres over tid eller når instrumentene er til service, gjaldt den tidsforskyvningen som ble funnet i oppgaven kun for data fra dette toktet. Programmet ble laget slik at det kan brukes til å finne eventuelle avvik mellom CTD-systemet og ISUSinstrumentets tidsmerking for data fra andre tokt også.

## 3.3.3. Sammenligning av vannprøve- og ISUS-instrumentverdier

Man ønsket å finne ut om de nitratkonsentrasjonene ISUS-instrumentet målte var lik virkelige nitratkonsentrasjoner. Derfor ble ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon sammenlignet med vannprøveverdier for nitratkonsentrasjon, da man antok at disse var lik virkelige nitratkonsentrasjoner.

Vannprøveverdiene ble først sammenlignet grafisk med nitratkonsentrasjoner fra CTD-data for de vertikale profilene tatt samtidig som vannprøvene. Det ble først valgt å bruke CTDdata i sammenligningen med vannprøveverdiene, men man gikk etter hvert over til å bruke nitratkonsentrasjonene fra ISUS-data til sammenligningen. CTD-verdier og vannprøveverdier for nitratkonsentrasjon som funksjon av dybde for en av de vertikale profilene er vist i figur 8.



Figur 8. Nitratkonsentrasjon fra vannprøver (blå graf) sammen med nitratkonsentrasjon fra CTD-data (rød graf, kun data fra opptur) som funksjon av dybde. Alle data i figuren er fra vertikal profil nummer 0269. Nullnivået er havoverflaten, mens de negative verdiene på y-aksen viser til antall meter nedover i vannsøylen mot havbunnen.

Når en vannprøve skulle tas ble CTD-rosetten gradvis bremset ned. CTD-rosetten gikk da fra en kontinuerlig hastighet på rundt 0,5 m/s til å stå tilnærmet stille på det dypet en vannprøve skulle tas ved. Flere målinger ble derfor tatt av CTD-systemet og ISUSinstrumentet ved hvert vannprøvedyp sammenlignet med antall målinger per dyp da CTDrosetten var i bevegelse. I figur 8 har CTD-dataene flere horisontale "linjer", som markerer de dypene hvor CTD-rosetten stod stille. Undersøkelse av data viste at CTD-sensoren og ISUS-instrumentet tok målinger i omtrent 15-30 sekunder ved de aktuelle vannprøvedypene. Figur 8 viser at nitratkonsentrasjonene målt med ISUS-instrumentet var høyere enn de nitratkonsentrasjonene som ble målt med vannprøver, men at både vannprøve- ISUSinstrumentverdier for nitratkonsentrasjon så ut til å følge samme kurve.

Det ble besluttet å sammenligne nitratkonsentrasjoner målt for de seks vertikale profilene med tilhørende vannprøver. Målinger tatt på oppturen av den vertikale profilen (fra bunnen og opp til havoverflaten igjen) skulle brukes for å kunne sammenligne de nitratkonsentrasjonene som ble målt av ISUS-instrumentet på samme tid og dybde som vannprøvene.

Man ønsket å bruke verdier for nitratkonsentrasjonen fra ISUS-data til sammenligning med vannprøveverdiene av nitratkonsentrasjon i selve dataanalysen. Dette var fordi det ble antatt at ISUS-instrumentverdiene var de mest korrekte. Fordi ISUS-instrumentet og CTDsystemet målte med ulik hastighet gjentok CTD-systemet en måling av nitratkonsentrasjon fra ISUS-instrumentet 24 ganger per ISUS-instrumentmåling. Christensen og Melling beskrev i sin rutinemessige inkorporering av ISUS-instrument i CTD-systemet [4] at overflødige målinger av nitratkonsentrasjonen, altså de 23 ekstra gjengivelsene per ISUS-måling, ble fjernet.

Fordi ISUS-instrumentet ikke hadde dybdesensor, kun registrering av tid, var det viktig å sammenstille variabler fra CTD-systemet og ISUS-instrumentet, slik at data fra trykksensoren i CTD-systemet kunne brukes til å gi data fra ISUS-instrumentet trykkverdier. Ved å samkjøre alle variablene fra både CTD-systemet og ISUS-instrumentet i tid og rom, ble arbeidet med å sammenligne alle variabler som kunne ha innvirkning på målingene av nitratkonsentrasjonen fra ISUS-instrumentet forenklet. Det ble også enklere å sammenligne vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon.

Et Matlabprogram fant, etter at ISUS-instrumentets tidsvariabel var korrigert, de tidspunktene hvor verdiene til tidsvariablene fra CTD-systemet og ISUS-instrumentet samsvarte. Når tidspunktene samsvarte hentet programmet ut trykkmålinger fra CTD-data, tilsvarende disse tidspunktene. De dataene som ble hentet ut ble lagret i en ny trykkvariabel som samsvarte med ISUS-data ved disse tidspunktene. På den måten ble det laget en trykkvariabel til ISUS-dataene. På samme måte ble verdier for alle variablene til ISUSinstrumentet hentet ut, og lagret på nytt i nye variabler som samsvarte med den nye trykkvariabelen til ISUS-data.

For dataene fra toktet ble mellom 300-600 nitratkonsentrasjonsverdier fra ISUSinstrumentet hentet ut og lagret som en ny nitratkonsentrasjonsvariabel for hver vertikale profil. Et eksempel på nitratkonsentrasjon fra CTD-data som funksjon av dybde for en vertikal profil sammenlignet med de ISUS-dataene som ble hentet ut med Matlabprogrammet beskrevet ovenfor, er vist i figur 9. Figuren viser hvordan verdiene for nitratkonsentrasjon som ble hentet fra ISUS-instrumentets målinger gjengir nitratkonsentrasjonene hentet fra CTD-data. Selv om verdiene for nitratkonsentrasjon fra ISUS-instrumentets målinger var færre enn de verdiene for nitratkonsentrasjon hentet fra CTD-dataene, er de to profilene i figur 9 tilnærmet like.



Figur 9. Nitratkonsentrasjon som funksjon av dybde. CTD-data er rød graf, mens ISUS-data er sort graf. Dataene er fra vertikal profil nummer 0269.

Det ble laget et nytt Matlabprogram, som sammenlignet verdiene i den nye ISUStrykkvariabelen med vannprøvedyp for å finne nitratkonsentrasjonsmålingene tatt samtidig som vannprøvene. De nitratkonsentrasjonsverdiene som var tatt samtidig med vannprøvene ble så midlet til én verdi for hvert vannprøvedyp. På denne måten ble det funnet nitratkonsentrasjonsverdier tilsvarende vannprøveverdier, som kunne brukes til å beregne korrelasjonen mellom nitratkonsentrasjoner målt med ISUS-instrumentet og nitratkonsentrasjonsverdier fra ISUS-instrumentet midlet til én verdi.

De midlede nitratkonsentrasjonene fra ISUS-instrumentet ble sammenlignet grafisk med tilsvarende vannprøveverdier tatt ved samme dybde og tidspunkt. Det ble også utført en statistisk test for å undersøke om nitratkonsentrasjonene fra ISUS-instrumentet var lik nitratkonsentrasjonene målt med vannprøver.

Nullhypotesen var at nitratkonsentrasjonene målt med ISUS-instrumentet og de målt med vannprøvene var like, og at differansen mellom verdiene til de to nitratkonsentrasjonsvariablene derfor var lik null. Den alternative hypotesen var at differansen ikke var lik null, og at det *var* en forskjell mellom de nitratkonsentrasjonene målt med ISUS-instrumentet og de nitratkonsentrasjonene målt med vannprøvene.

Måleavviket til differansen mellom alle vannprøveverdier og tilsvarende verdier for nitratkonsentrasjonen målt med ISUS-instrumentet ble beregnet, og en t-test ble utført for å teste hypotesen. Innebygde Matlabfunksjoner for gjennomsnitt og standardavvik ble benyttet.

Måleavviket til differansen ble presentert på formen gitt i likning (1), hvor  $x_{best}$  for differansen var gjennomsnittet av alle differanseverdiene. Standardavviket til differansen ble brukt til å beregne usikkerheten til målingene av differansen ved hjelp av likning (2). Det ble antatt at den usikkerheten som ble beregnet for målingene til differansen var den totale usikkerheten, både den tilfeldige usikkerheten og den systematiske usikkerheten til målingene til differansen, vist i likning (3).

t-testen som ble brukt i hypotesetestingen var en paret, tosidig t-test gitt som

$$t_0 = \frac{\bar{d}}{\frac{S_d}{\sqrt{n}}} der \, \bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n d_j \, S_d = \left[ \frac{\sum_{j=1}^n (d_j - \bar{d})^2}{n-1} \right]^{1/2}$$
(5)

hvor  $\vec{d}$  var gjennomsnittet av differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon,  $d_j$  var differanseverdi j,  $S_d$  var standardavviket til differansen og summen løp over alle j differanseverdier av totalt n differanseverdier.

Nullhypotesen ble forkastet om absoluttverdien av  $t_0$  var større enn  $t_{\alpha/2,n-1}$ , hvor  $\alpha$  var signifikansnivået, mens n-1 var antall frihetsgrader. Det ble antatt at forutsetningene for bruk av t-testen var oppfylt.

# 3.3.4. Årsaker til observert forskjell

Det ble tatt utgangspunkt i differansen mellom nitratkonsentrasjoner målt med vannprøver og tilsvarende nitratkonsentrasjoner målt med ISUS-instrumentet. Ulike variabler ble undersøkt sammen med denne differansen for å se etter sammenhenger mellom variablene og differansen, som kunne være årsak til denne differansen mellom vannprøve- og ISUSinstrumentverdier.

## Vurdering av data fra CTD-sensorer

Variabler fra CTD-sensorene ble midlet til samme dyp som vannprøvene på samme måte som variablene fra ISUS-instrumentet, slik at antall datapunkter for hver av variablene fra CTD-data ble likt antall vannprøvemålinger.

Noen tanker ble gjort rundt hva denne differansen mellom vannprøve- og ISUSinstrumentverdier for nitratkonsentrasjon kunne skyldes. For temperatur var det et spørsmål om negative temperaturer (°C) i vannet hadde innvirkning på de nitratkonsentrasjonene ISUS-instrumentet målte, siden brukerhåndbøkene til ISUS-instrumentet oppga et bruksområde for ISUS-instrumentet for temperaturer fra 0 til 40 °C. En annen hypotese var at store temperaturgradienter kunne føre til feil i ISUS-instrumentets målinger.

Selv om det er kjent at dybdefordelingen av nitrat endrer seg nedover i havdypet, var det et spørsmål om trykk også påvirket ISUS-instrumentet, slik at målingene av nitratkonsentrasjon ble feil.

Salinitet ble også vurdert som en variabel som kunne påvirke ISUS-instrumentets målinger. Salinitet blir brukt av ISUS-instrumentet i beregningene av nitratkonsentrasjon. Salinitetsverdiene som ISUS-instrumentet bruker var lastet inn i ISUS-instrumentet på forhånd, og ISUS-instrumentet hadde ingen egen sensor for salinitet. Man mistenkte derfor at saliniteten i området som ble undersøkt under toktet ikke samsvarte med verdiene i ISUSinstrumentet, og derfor førte til feil ISUS-instrumentets målinger.

I Coletti og Johnsons artikkel [3] framgikk det at både trykk- og temperatureffekter kunne virke inn på nitratkonsentrasjonene ISUS-instrumentet målte, spesielt temperaturen til vannet, da dette kunne endre absorpsjonsspekteret til bromid.

Variablene fra CTD-dataene som ble undersøkt mot differansen var trykk, vanntemperatur og salinitet. I tilegg ble også tidsvariabelen fra CTD-dataene undersøkt for sammenhenger med differansen.

En graf av differansen mellom nitratkonsentrasjon målt med vannprøver og tilsvarende nitratkonsentrasjon målt med ISUS-instrumentet ble laget. Så ble denne figuren sammenlignet med grafer av salinitet, temperatur sjøvann og tilhørende temperaturgradient, trykk og tidsvariabel. Deretter ble differansen undersøkt som funksjon av hver av variablene. Det ble også beregnet en korrelasjonskoeffisient for korrelasjonen mellom de ulike variablene og differansen ved hjelp av en innebygd funksjon for korrelasjonskoeffisienten i Matlab.

### Vurdering av data fra ISUS-sensorer

Variablene fra ISUS-instrumentet ble så undersøkt for matematiske sammenhenger med differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon. Variablene fra ISUS-instrumentet ble undersøkt både grafisk og med korrelasjonskoeffisienter på samme måte som CTD-data ble undersøkt.

De interne variablene fra ISUS-instrumentet, som ble undersøkt for matematiske sammenhenger med differansen, var temperatur i instrumenthuset ( $T_{INTERN}$ ), temperatur i UV-spektrometeret ( $T_{SPEK}$ ), temperatur UV-lampe ( $T_{LAMPE}$ ), spenning til UV-lampen ( $V_{12}$ ), spenning til den analoge, interne strømforsyningen ( $V_5$ ) og hovedspenningen til ISUSinstrumentet ( $V_{HOVED}$ ). Hovedspenningen  $V_{HOVED}$  kom fra batteriet til ISUS-instrumentet, og ble fordelt videre til de interne spenningene i ISUS-instrumentet  $V_5$  og  $V_{12}$ .

Det ble påvist en matematisk sammenheng mellom en av variablene og differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon, og det ble tilpasset en matematisk funksjon til denne sammenhengen ved hjelp av en kurvetilpasning. Kurvetilpasningen ble gjort med en innebygd funksjon i Matlab. Den kurvetilpasningen som ble funnet ble så brukt til å korrigere nitratkonsentrasjonene målt med ISUS-instrumentet. Målet med korrigeringen var at vannprøve- og ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon skulle bli like. Et nytt måleavvik for differansen mellom vannprøveverdier og korrigerte ISUSinstrumentverdier for nitratkonsentrasjon ble beregnet på samme måte som tidligere og sammenlignet med måleavviket før korrigeringen av ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon. Det ble også laget en figur av den nye differansen.

Det ble antatt at etter korrigeringen av ISUS-instrumentverdiene var usikkerheten til målingene til differansen kun tilfeldig usikkerhet, uten noen systematisk usikkerhet. Likning (4) ble brukt til å beregne den totale usikkerheten for de nye differanseverdiene mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon. Den totale usikkerheten til målingene til differansen bestod da av et ledd for den tilfeldige usikkerheten, som var usikkerheten beregnet for den nye differansen, og et ledd for den systematiske usikkerheten, som var usikkerheten oppgitt i brukerhåndbøkene til ISUS-instrumentet, det vil si oppløsningen til ISUS-instrumentet.

En ny t-test med samme hypotese og antagelser som tidligere (se likning (5)) ble utført.

Det ble laget seks figurer av de seks vertikale profilene undersøkt i oppgaven. Først for vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon *før* korrigeringen av ISUSinstrumentverdiene for nitratkonsentrasjon som funksjon av dybde. Deretter ble det laget seks nye figurer av vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon *etter* korrigeringen av ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon som funksjon av dybde. Figurene for samme vertikale profil før og etter korrigering av ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon ble så sammenlignet.

ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon som ble brukt i figurene var midlet til én verdi for hver halve dybdemeter (0,5 dbar).

Man ville finne årsaken til den matematiske sammenheng mellom variabelen fra ISUS-data og differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon, og også hvorfor denne variabelen fra ISUS-data varierte som den gjorde. Derfor ble ISUS-variablene  $T_{INTERN}$ ,  $T_{SPEK}$ ,  $T_{LAMPE}$ ,  $V_5$ ,  $V_{12}$ ,  $V_{HOVED}$  og temperaturvariabelen for vann  $T_{SJØVANN}$  undersøkt for sammenhenger variablene seg imellom. Denne undersøkelsen ble gjort på samme måte som tidligere undersøkelser av sammenhenger mellom differansen og disse variablene.

For å undersøke mulige sammenhenger mellom variablene fra ISUS-dataene videre, ble det laget figurer av nitratkonsentrasjoner målt med ISUS-instrumentet for både opp- og nedturen for de seks vertikale profilene undersøkt i oppgaven. I tillegg ble flere av de til sammen 41 vertikale profilene fra toktet undersøkt, utover de seks vertikale profilene som ble brukt i oppgaven ellers, i forbindelse med undersøkelsen av temperaturvariablene til ISUS-instrumentet.

## 4. Resultater

## 4.1. Sammenligning av CTD- og ISUS-verdier

Da nitratkonsentrasjonene fra CTD- og ISUS-data ble sammenlignet grafisk, var det en tydelig forskjell mellom dataene fra CTD-systemet og ISUS-instrumentet. Denne forskjellen så ikke ut til å være mellom CTD-systemet og ISUS-instrumentets verdier for nitratkonsentrasjon, men mellom verdiene til tidsvariablene til CTD-systemet og ISUS-instrumentet. Verdiene til de to tidsvariablene så ut til å være forskjøvet i forhold til hverandre. Det ble konkludert foreløpig med at CTD- og ISUS-verdier for nitratkonsentrasjon var like, og ulike konstante verdier ble undersøkt for å finne forskyvningen mellom de to tidsvariablene til CTD-systemet og ISUS-instrumentet.

Resultatet fra Matlabprogrammet som ble brukt til å finne avviket mellom CTD-systemet og ISUS-instrumentets tidsmerking varierte noe, men disse variasjonene var neglisjerbare. Den verdien som ble funnet av Matlabprogrammet, som det beste estimatet for avviket, forskjøv verdiene til tidsvariabelen til ISUS-instrumentet tilbake i tid med 41,04 sekunder.

Etter at tidsvariabelen til ISUS-instrumentet var korrigert med 41,04 sekunder ble korrelasjonen mellom CTD- og ISUS-verdier for nitratkonsentrasjon undersøkt. En koeffisient som beskrev korrelasjonen mellom CTD- og ISUS-verdier for nitratkonsentrasjon ble beregnet for alle de vertikale profilene fra toktet. Disse korrelasjonskoeffisientene hadde alle en verdi over 0,99. Det ble konkludert med at CTD- og ISUS-verdier for nitratkonsentrasjoner var like.

Nitratkonsentrasjonen som funksjon av tid for vertikal profil nummer 0286 for både CTD- og ISUS-data er vist i figur 10. Figur 10 viser øverst de to nitratkonsentrasjonsvariablene som funksjon av tidsvariablene til CTD- og ISUS-data uten korrigering av ISUS-instrumentets tidsvariabel. Nederst på figur 10 er de to nitratkonsentrasjonsvariablene vist som funksjon av tid etter korrigering av ISUS-instrumentets tidsvariabel.

Figur 10 viser nitratkonsentrasjoner målt både på opp- og nedtur for den vertikale profilen, og har en symmetrisk kurve om det punktet hvor CTD-rosetten snur og oppturen starter, rundt tidspunktet 09.22. Figuren viser at nitratkonsentrasjonene hadde negative verdier i starten av den vertikale profilen, og på slutten av den vertikale profilen. Før korrigering av tidsvariabelen til ISUS-instrumentet samsvarte ikke de to grafene i figur 10. Etter korrigeringen så de to grafene ut til å samsvare i stor grad.



Figur 10. Nitratkonsentrasjon som funksjon av tid for CTD- og ISUS-data. CTD-data er rød graf, mens ISUS-data er blå graf. Figuren viser hvordan verdiene for nitratkonsentrasjon fra CTD- og ISUS-data var forskjøvet i tid i forhold til hverandre. Øverst på figuren er nitratkonsentrasjon som funksjon av tid vist for CTD- og ISUS-data uten korrigering, nederst på figuren er nitratkonsentrasjon som funksjon av tid vist for CTD- og ISUS-data med korrigering. Alle verdier for nitratkonsentrasjon vist i figuren var fra vertikal profil nummer 0286.

#### 4.2. Sammenligning av vannprøve- og ISUS-instrumentverdier

#### 4.2.1. Var vannprøve- og ISUS-instrumentverdier like?

Verdier for nitratkonsentrasjon målt med ISUS-instrumentet ble sammenlignet grafisk med tilsvarende vannprøveverdier for nitratkonsentrasjon for de seks vertikale profilene målt på toktet. Det ble oppdaget en tydelig forskjell mellom verdier for nitratkonsentrasjon målt med ISUS-instrumentet og de målt med vannprøver. Nitratkonsentrasjonene målt med ISUSinstrumentet og vannprøvene så ut til å følge omtrent samme kurve, men med en del avvik mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdiene. Dette avviket så ikke ut til å være konstant, men varierte i størrelse for de ulike vertikale profilene. Verdiene for nitratkonsentrasjonen målt med ISUS-instrumentet var av og til større enn vannprøveverdiene for nitratkonsentrasjon, av og til mindre, og av og til omtrent lik vannprøveverdiene. Verdiene for nitratkonsentrasjon målt med ISUS-instrumentet var også negative i starten av noen av de vertikale profilene (fra havoverflaten og omtrent 50 meter nedover i vannsøylen), en annen indikator på at nitratkonsentrasjonene ISUS-instrumentet målte ikke var korrekte.

Måleavviket til differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon ble beregnet til

$$M$$
åleavvik = 0,7  $\pm$  0,5  $\mu M$ .

Resultatet fra t-testen var at hypotesen kunne forkastes. Det var en signifikant forskjell mellom verdiene for nitratkonsentrasjon målt med vannprøver og verdiene for nitratkonsentrasjon målt med ISUS-instrumentet.

Det ble konkludert på bakgrunn av grafisk undersøkelse av nitratkonsentrasjonene målt med vannprøver og ISUS-instrumentet og t-testen, med at det *var* en forskjell mellom vannprøveog ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon for de seks vertikale profilene som ble undersøkt i oppgaven.

Det var til sammen 68 vannprøveverdier for nitratkonsentrasjon, og det ble beregnet 68 verdier tilsvarende vannprøveverdiene for hver av de ulike variablene som ble undersøkt i oppgaven.

Figur 11 viser differansen mellom vannprøveverdier for nitratkonsentrasjonen og tilsvarende verdier for nitratkonsentrasjon målt med ISUS-instrumentet for de 68 verdiene undersøkt i oppgaven. Figur 11 viser hvordan differansen fram til omtrent måling nummer 44 hadde en negativ lineær trend, hvor differansen avtok. Etter måling nummer 44 økte differansen, før differansen igjen så ut til å få en negativ lineær trend. Verdiene til differansen varierte mellom omtrent -3,7  $\mu$ M og 7,5  $\mu$ M.



Figur 11. Differansen mellom nitratkonsentrasjonene målt med vannprøver og de midlede nitratkonsentrasjonene målt med ISUS-instrumentet på tilsvarende dyp. Verdiene for differansen i figuren var fra de seks ulike vertikale profilene undersøkt i oppgaven (nummer 0252, 0255, 0257, 0269, 0280 og 0286).

### 4.2.2. Vurdering av data fra CTD- og ISUS-sensorer

Etter å ha slått fast at det *var* en forskjell mellom nitratkonsentrasjon målt med vannprøver og nitratkonsentrasjon målt ISUS-instrumentet, var hypotesen at en eller flere av variablene målt med CTD-systemet og/eller ISUS-instrumentet var årsaken til denne forskjellen.

Da data fra CTD-sensorene og temperaturen i vannet ( $T_{SJØVANN}$ ) ble undersøkt grafisk som funksjon av differansen, ble det ikke påvist noen sammenheng mellom disse variablene og differansen.

Da data fra ISUS-sensorene ble undersøkt, ble det påvist en sammenheng mellom  $T_{INTERN}$  og differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon. Differansen som funksjon av  $T_{INTERN}$  er vist i figur 12. Figuren viser at det var en lineær sammenheng mellom differansen og  $T_{INTERN}$ . Differansen hadde negative verdier i starten av kurven og positivt stigningstall. Da verdiene til  $T_{INTERN}$  var høyere enn omtrent 16 °C ble verdiene til differansen positive, og verdiene til differansen fortsatte å øke med økende verdier for  $T_{INTERN}$ .



Figur 12. Differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon som funksjon av *T*<sub>INTERN</sub> for de seks ulike vertikale profilene undersøkt i oppgaven (nummer 0252, 0255, 0257, 0269, 0280 og 0286).

For å undersøke denne sammenhengen videre, ble differansen mellom vannprøve- og ISUSinstrumentverdier for nitratkonsentrasjonen og  $T_{INTERN}$  sammenstilt i en felles figur, figur 13. I figuren var verdiene til differansen spredt uten noe tydelig inndeling, mens verdiene for  $T_{INTERN}$  hadde seks uavhengige grupperinger, som hver tilsvarte én av de seks vertikale profilene som dataene var hentet fra. Kurven til differansen fulgte kurven til  $T_{INTERN}$ . Dataene for  $T_{INTERN}$  tilsvarende de fire første vertikale profilene hadde en nedadgående trend. Denne nedadgående trenden fantes også for de fire første vertikale profilene til differansen. Etter fire vertikale profiler gikk verdiene til  $T_{INTERN}$  opp fra omtrent 12 °C til omtrent 26 °C. Verdiene til differansen gikk også opp i dette området fra vertikal profil nummer fire på figuren (fra venstre på figuren) til vertikal profil nummer fem (fra venstre på figuren).

Verdiene til *T*<sub>INTERN</sub> i den femte vertikale profilen (fra venstre, tilsvarende vertikal profil nummer 0280) varierte mye innad i den vertikale profilen i forhold til de andre vertikale profilene i figur 13. Verdiene til differansen i den tilsvarende vertikale profilen så også ut til å variere mer innenfor denne vertikale profilen enn i de andre vertikale profilene. Differansene i denne vertikale profilen (nummer 0280) varierte mellom omtrent 3 og 8 μM.



Figur 13. Differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon og *T*<sub>INTERN</sub> i forhold til hverandre og tid. Grafen til differansen er kurven vist øverst på figuren, og grafen til *T*<sub>INTERN</sub> er kurven vist nederst på figuren. Verdiene var fra de seks vertikale profilene undersøkt i oppgaven (nummer 0252, 0255, 0257, 0269, 0280 og 0286).

De beregnede korrelasjonskoeffisientene for et utvalg av variablene som ble undersøkt, er vist i tabell 1. Tabell 1 viser at variablene med høyest korrelasjon med differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon var temperaturvariablene fra ISUS-instrumentet,  $T_{INTERN}$ ,  $T_{LAMPE}$  og  $T_{SPEK}$ . Korrelasjonen var høyest mellom differansen og  $T_{INTERN}$ , hvor verdien til korrelasjonskoeffisienten var 0,87.

Tabell 1. Beregnede korrelasjonskoeffisienter for de ulike variablene som ble undersøkt, sammen med differansen og
temperatur i vannet (for alle 68 målinger fra vertikal profil nummer 0252, 0255, 0257, 0269, 0280 og 0286). Tabellen er et
sammendrag av ulike korrelasjonskoeffisienter funnet i løpet av oppgaven, og viser også korrelasjonskoeffisientene for
korrelasjon mellom de ulike variablene som ble undersøkt.

Korrelasjonskoeffisienter								
	<b>T</b> <sub>LAMPE</sub>	<b>T</b> <sub>SPEK</sub>	<b>T</b> INTERN	<b>V</b> HOVED	<i>V</i> <sub>5</sub>	<i>V</i> <sub>12</sub>	Differanse	
$T_{\text{LAMPE}}$	1,00	0,98	0,93	-0,21	0,22	-0,00	0,81	
<b>T</b> <sub>SPEK</sub>	0,98	1,00	0,93	-0,15	0,25	-0,00	0,81	
<b>T</b> INTERN	0,93	0,93	1,00	-0,32	0,37	-0,03	0,87	
V <sub>HOVED</sub>	-0,21	-0,15	-0,32	1,00	-0,29	0,21	-0,23	
<b>V</b> 5	0,22	0,25	0,37	-0,29	1,00	-0,02	0,32	
<i>V</i> <sub>12</sub>	-0,00	-0,00	-0,03	0,21	-0,02	1,00	-0,06	
<b>T</b> <sub>SJØVANN</sub>	0,62	0,64	0,49	-0,03	0,16	0,04	0,52	

## 4.3. Korrigering av data

### 4.3.1. Korreksjonsfunksjon

 $T_{\text{INTERN}}$  var den variabelen som ga høyest korrelasjon mellom korrigerte ISUSinstrumentverdier for nitratkonsentrasjon og vannprøveverdier for nitratkonsentrasjon. Den lineære funksjonen som ble funnet i Matlab er vist i figur 14. Figuren viser differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon som funksjon av  $T_{\text{INTERN}}$  sammen med den lineære funksjonen funnet med Matlab for differansen som funksjon av  $T_{\text{INTERN}}$ . Funksjonen krysset y-aksen i omtrent -2,6 µM, og stigningstallet var 0,46 µM/°C.



Figur 14. Differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon som funksjon av *T*<sub>INTERN</sub> (blå graf) for de seks ulike vertikale profilene undersøkt i oppgaven (nummer 0252, 0255, 0269, 0280, 0286). Den lineære tilpasningen som ble funnet i Matlab er vist som matematisk funksjon til venstre på figuren, og som kurve til høyre på figuren (rød linje).

Koeffisienten som beskrev korrelasjonen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjoner før korrigering var 0,86. Etter korrigering av ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon var korrelasjonskoeffisienten 0,95.

Den lineære funksjonen som ble brukt til korrigering av nitratkonsentrasjonene målt med ISUS-instrumentet var

$$y = 0,46 \cdot x - 7,22$$

hvor y er differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon og x er  $T_{INTERN}$ .

Den korrigerte nitratkonsentrasjonsvariabelen for ISUS-instrumentet var

$$N_{ISUS} + y = N_{VANN}$$

hvor  $N_{ISUS}$  er ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon, y er den korrigerende funksjonen og  $N_{VANN}$  er vannprøveverdier for nitratkonsentrasjon.

### 4.3.2. Data etter korrigering

Etter korrigeringen av målte ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon, ble et nytt måleavvik til differansen mellom vannprøveverdiene og de korrigerte ISUSinstrumentverdiene for nitratkonsentrasjon beregnet. Det nye måleavviket til differansen ble beregnet til

$$M$$
å $leavvik = 0,0 \pm 0,5 \mu M$ .

Figur 15 viser differansen mellom vannprøveverdiene for nitratkonsentrasjon og de korrigerte ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon for de 68 verdiene undersøkt i oppgaven. Figur 15 viser nå en differanse med verdier sentrert rundt null, med tilfeldige variasjoner. Verdiene til differansen varierte etter korrigering mellom omtrent -2,2  $\mu$ M og 3,7  $\mu$ M.



Figur 15. Differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjonen etter korrigering av ISUSinstrumentverdier for nitratkonsentrasjon for data fra de seks ulike vertikale profilene undersøkt i oppgaven (nummer 0252, 0255, 0257, 0269, 0280 og 0286).

Resultatet fra t-testen, etter korrigeringen av ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon, var at hypotesen ikke kunne forkastes. Det var ikke en signifikant forskjell mellom verdiene for nitratkonsentrasjon målt med vannprøver og verdiene for nitratkonsentrasjon målt med ISUS-instrumentet.

## Vertikale profiler før og etter korrigering

Vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjonen ble undersøkt sammen grafisk som funksjon av dybde. Figurer for de seks ulike vertikale profilene ble sammenlignet parvis, først før korrigering av ISUS-instrumentverdiene, så etter korrigering.

Generelt fulgte vannprøve- og ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon samme kurve før korrigering, men ISUS-instrumentverdiene var ofte forskjøvet langs x-aksen enten mot høyre eller venstre i forhold til tilsvarende vannprøveverdier i figurene. Etter korrigering var de fleste av ISUS-instrumentverdiene sentrert rundt vannprøveverdiene for nitratkonsentrasjonen. Nitratkonsentrasjonene målt med ISUS-instrumentet så i større grad ut til å gjenskape nitratkonsentrasjonene målt med vannprøver etter korrigeringen. Et eksempel på nitratkonsentrasjonene som funksjon av dybde for en vertikal profil før og etter korrigeringen av ISUS-instrumentverdier, er vist i figur 16 og 17.

Figurer for nitratkonsentrasjonene som funksjon av dybde for alle de seks vertikale profilene (nummer 0252, 0255, 0257, 0269, 0280 og 0286) målt med ISUS-instrumentet før og etter korrigering sammen med vannprøver finnes i Vedlegg 2.

Noen av de vertikale kurvene viste negative verdier for de korrigerte nitratkonsentrasjonene fra ISUS-instrumentmålingene i de områdene hvor vannprøveverdiene for nitratkonsentrasjon nærmet seg null.

Figur 16 og 17 viser at formen på grafen til ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon var omtrent den samme før og etter korrigering, men at verdiene var forskjøvet langs xaksen. Før korrigering var ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon mindre enn tilsvarende vannprøveverdier for nitratkonsentrasjon, og lå til venstre for vannprøveverdiene i figur 16. I figur 17, etter korrigering av ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon, var vannprøveverdiene for nitratkonsentrasjon omtrent midt i ISUSinstrumentverdiene for nitratkonsentrasjon.

Figur 18 og 19 viser hvordan én av vannprøveverdiene for nitratkonsentrasjon lå utenfor ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon etter korrigeringen. Både vertikal profil nummer 0255 og vertikal profil nummer 0269 hadde en vannprøveverdi rundt 100 meters dyp som lå utenfor ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon. Vannprøveverdien for nitratkonsentrasjon var omtrent 8  $\mu$ M, mens ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon for tilsvarende dybde var mellom 3 og 5  $\mu$ M.

Vertikal profil nummer 0255 og 0269 var begge målt i det samme området, med 3 dagers mellomrom. Vertikal profil nummer 0255 ble målt først, da fartøyet var på vei nordover (transekt T1), deretter ble vertikal profil nummer 0269 målt ved stasjon M2, da fartøyet var på vei sørover igjen. Ved stasjon M2 ble det gjort målinger av vertikale profiler i til sammen et døgn. Alle de vertikale profilene ved M2 viste tilnærmet samme dybdefordeling av nitrat som for vertikal profil nummer 0269.



Figur 16. ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon før korrigering (rød graf) sammen med vannprøveverdier for nitratkonsentrasjoner (blå graf) som funksjon av dybde for vertikal profil nummer 0252. ISUS-instrumentverdiene var midlede verdier.



Figur 17. ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon etter korrigering (rød graf) sammen med vannprøveverdier for nitratkonsentrasjoner (blå graf) som funksjon av dybde for vertikal profil nummer 0252. ISUS-instrumentverdiene var midlede verdier.



Figur 18. ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon før korrigering (rød graf) sammen med vannprøveverdier for nitratkonsentrasjoner (blå graf) som funksjon av dybde for vertikal profil nummer 0269. ISUS-instrumentverdiene var midlede verdier.



Figur 19. ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon etter korrigering (rød graf) sammen med vannprøveverdier for nitratkonsentrasjoner (blå graf) som funksjon av dybde for vertikal profil nummer 0269. ISUS-instrumentverdiene var midlede verdier.

Figur 20 og 21 viser nitratkonsentrasjon som funksjon av dybde for vertikal profil nummer 0280 før og etter korrigering av nitratkonsentrasjonene målt med ISUS-instrumentet. Koeffisienten som beskrev korrelasjonen mellom nitratkonsentrasjoner målt med vannprøver og nitratkonsentrasjoner målt med ISUS-instrumentet før korrigering var 0,84, mens korrelasjonskoeffisienten etter korrigering var 0,86. Nitratkonsentrasjonene målt med ISUS-instrumentet for denne vertikale profilen var de nitratkonsentrasjonene som stemte dårligst overens med vannprøveverdier for nitratkonsentrasjon av alle de seks vertikale profilene som ble undersøkt i oppgaven etter at ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon var korrigert.

Nitratkonsentrasjonene målt med ISUS-instrumentet for vertikal profil nummer 0280 før korrigering var veldig lave i forhold til tilsvarende vannprøveverdier. Det så også ut som nitratkonsentrasjonsgradienten var større for vannprøvemålingene enn for ISUSinstrumentmålingene for nitratkonsentrasjon. Det kunne se ut som vannprøveverdiene for nitratkonsentrasjon var en mer komprimert utgave av den vertikale profilen ISUSinstrumentverdiene for nitratkonsentrasjon viste. Vannprøveverdiene for nitratkonsentrasjon var målt mellom 0 og omtrent 200 meters dyp, men viste omtrent den samme kurven som ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon, som var målt fra 0 til omtrent 275 meters dyp.

Etter korrigeringen samsvarte nitratkonsentrasjonene målt med ISUS-instrumentet stort sett med vannprøveverdier, for hele den vertikale profilen i figur 21, men mellom 50 og 100 meters dyp var det fortsatt tre vannprøveverdier som ikke fulgte samme kurve som nitratkonsentrasjonene målt med ISUS-instrumentet.



Figur 20. ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon før korrigering (rød graf) sammen med vannprøveverdier for nitratkonsentrasjoner (blå graf) som funksjon av dybde for vertikal profil nummer 0280. ISUS-instrumentverdiene var midlede verdier.



Figur 21. ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon etter korrigering (rød graf) sammen med vannprøveverdier for nitratkonsentrasjoner (blå graf) som funksjon av dybde for vertikal profil nummer 0280. ISUS-instrumentverdiene var midlede verdier.

#### 4.3.3. Vertikale profiler målt på opp- og nedtur

Undersøkelsen av nitratkonsentrasjonene målt på opp- og nedtur for de seks vertikale profilene nummer 0252, 0255, 0269, 0280 og 0286, viste at målingene tatt på opp- og nedtur ofte viste forskjellige ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjonen. Da nitratkonsentrasjonene for de seks vertikale profilene ble undersøkt i figurer som funksjon av dybde, var nitratkonsentrasjonene på opp- og nedtur forskjøvet langs x-aksen i forhold til hverandre. For noen av de vertikale profilene var nitratkonsentrasjonene målt på opp- og nedturen omtrent like, mens for noen vertikale profiler var noen av nitratkonsentrasjonene målt på opp- og nedtur mer ulike. Én av de seks vertikale profilene (nummer 0257) hadde veldig høye verdier for nitratkonsentrasjon i starten av nedturen. Denne vertikale profilen, med nitratkonsentrasjon både for opp- og nedtur som funksjon av dybde, er vist i figur 22.

Nitratkonsentrasjonen målt på nedturen av vertikal profil nummer 0257 var veldig høye de første 20 meterne, opp mot 25  $\mu$ M, mens tilsvarende verdier målt på oppturen var lavere, mellom 0 og 5  $\mu$ M. Formen på profilen som ble målt på oppturen med ISUS-instrumentet stemte overens med formen til nitratkonsentrasjonsprofilen som ble målt med vannprøvene, men vannprøveverdiene var noe lavere enn ISUS-instrumentverdiene (se Vedlegg 2).



Figur 22. Nitratkonsentrasjoner for både opp- og nedtur målt med ISUS-instrumentet som funksjon av dybde for vertikal profil nummer 0257 (rød graf er nedtur, svart graf er opptur). Verdiene for nitratkonsentrasjon var verken korrigert eller midlet.

For å undersøke hvorfor ISUS-instrumentet målte så høye nitratkonsentrasjoner på nedturen av vertikal profil nummer 0257, ble  $V_{\text{HOVED}}$  og temperaturvariablene  $T_{\text{LAMPE}}$  og  $T_{\text{INTERN}}$  som funksjon av tid for vertikal profil nummer 0257, satt sammen til én figur, figur 23. Figur 23 viser at spenningen ( $V_{HOVED}$ ) fulgte en lineær kurve med negativt stigningstall. Spenningen så ut til å avta relativt konstant som funksjon av tid i den vertikale profilen, fra en spenning på omtrent 12,6 V til omtrent 12,3 V. Temperaturen til UV-lampen ( $T_{LAMPE}$ ) så ut til å følge samme kurve som spenningen, og avtok relativt lineært i den vertikale profilen, fra en temperatur på rundt 25,5 °C til en temperatur på rundt 24 °C. Verdiene til  $T_{LAMPE}$  så ut til å øke litt rundt tidspunktet 16.59, for så igjen å avta lineært. Verdiene til  $T_{INTERN}$  økte først, for deretter å nå sin høyeste verdi, omtrent ved dette tidspunktet (16.59). Før tidspunktet 16.59 økte verdiene til  $T_{INTERN}$  fra omtrent 12,4 til 13,0 °C, mens verdiene til  $T_{INTERN}$  etter dette punktet flatet ut mellom 13,0 og 12,8 °C. Grafen for temperaturen til UV-lampen  $T_{LAMPE}$  viste mer støy enn det kurven til  $T_{INTERN}$  gjorde.



Figur 23. V<sub>HOVED</sub> øverst på figuren, T<sub>LAMPE</sub> i midten og T<sub>INTERN</sub> nederst. Alle dataene vist i figuren var fra vertikal profil nummer 0257 for både opp- og nedtur. Oppturen for den vertikale profilen nummer 0257 startet mellom 16.55 og 17.00.

### 4.4. Undersøkelse av hvorfor temperaturvariabelen TINTERN varierte

#### 4.4.1. Indre faktorer: temperaturvariabler

Det ble laget en figur av  $T_{INTERN}$  som funksjon av  $T_{LAMPE}$ , for å undersøke hvorfor  $T_{INTERN}$  varierte (se Vedlegg 3). Denne figuren av temperaturvariablene  $T_{INTERN}$  og  $T_{LAMPE}$  viste at hver av de seks vertikale profilene som ble undersøkt hadde en positiv lineær sammenheng

mellom de to temperaturvariablene, men at denne varierte noe fra vertikal profil til vertikal profil.

Figur 24 viser hvordan de fire ulike temperaturvariablene  $T_{\text{LAMPE}}$ ,  $T_{\text{SPEK}}$ ,  $T_{\text{INTERN}}$  og  $T_{\text{SJØVANN}}$ endret seg i løpet av de seks vertikale profilene som ble undersøkt i oppgaven. Kurvene til temperaturvariablene  $T_{\text{LAMPE}}$ ,  $T_{\text{SPEK}}$  og  $T_{\text{INTERN}}$  fulgte hverandre, men med ulike temperaturer.  $T_{\text{LAMPE}}$  hadde høyest temperatur, like under 35 °C, og temperaturen varierte mellom 20 og 35 °C, mens temperaturene til  $T_{\text{SPEK}}$  varierte mellom 10 og 20 °C og temperaturene til  $T_{\text{INTERN}}$ varierte mellom 10 og 30 C°. Temperaturene til  $T_{\text{SJØVANN}}$  varierte mellom omtrent -2 og 5,5 °C.



Figur 24. *T*<sub>LAMPE</sub>, *T*<sub>SPEK</sub>, *T*<sub>INTERN</sub> og *T*<sub>SJØVANN</sub> for de seks vertikale profilene undersøkt i oppgaven (nummer 0252, 0255, 0257, 0269, 0280 og 0286). Grafene fra toppen av figuren er *T*<sub>LAMPE</sub>, *T*<sub>SPEK</sub>, *T*<sub>INTERN</sub> og *T*<sub>SJØVANN</sub>.

 $V_{12}$  ble funnet å være konstant lik 12 V for alle data fra de seks ulike vertikale profilene som ble undersøkt i denne oppgaven.

Fordi differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon varierte mye og hadde høye verdier for vertikale profil nummer 0280, ble de vertikale

profilene målt før og etter denne vertikale profilen (nummer 0279 og 0281) også undersøkt. Det ble undersøkt hvordan verdiene til  $V_{\text{HOVED}}$  og  $T_{\text{LAMPE}}$  endret seg i løpet av de tre vertikale profilene.  $V_{\text{HOVED}}$  og  $T_{\text{LAMPE}}$  for de tre vertikale profilene er vist i figur 25.

Hovedtrekkene i figur 25 var at kurvene til  $V_{\text{HOVED}}$  og  $T_{\text{LAMPE}}$  var lineære med negativt stigningstall. For vertikal profil nummer 0280 og 0281 var kurven til både  $V_{\text{HOVED}}$  og  $T_{\text{LAMPE}}$ lineær med negativt stigningstall. For vertikal profil nummer 0279 var kurven til  $V_{\text{HOVED}}$ lineær med negativt stigningstall, mens verdiene til  $T_{\text{LAMPE}}$  først økte, før de begynte å flate ut og deretter fulgte det som så ut som en lineær kurve med negativt stigningstall. Verdiene til  $T_{\text{LAMPE}}$  varierte mellom omtrent 28 og 30 °C for vertikal profil nummer 0279, 30 og 40 °C for vertikal profil nummer 0280 og 26 til 28 °C for vertikal profil nummer 0281.



Figur 25. *V*<sub>HOVED</sub> og *T*<sub>LAMPE</sub> for vertikal profil nummer 0279 (øverst), 0280 (i midten) og 0281 (nederst). Dataene i figuren var fra både opp- og nedtur for de vertikale profilene.

Nitratkonsentrasjonen målt for de tre vertikale profilene nummer 0279, 0280 og 0281 som funksjon av dybde er vist i figur 26, sammen med vannprøveverdiene for nitratkonsentrasjon som funksjon av dybde for vertikal profil nummer 0280.

Figur 26 viser at vertikal profil nummer 0280 var den vertikale profilen med nitratkonsentrasjonsverdier lengst unna vannprøveverdier for nitratkonsentrasjon, mens nitratkonsentrasjonsverdiene målt med ISUS-instrumentet for vertikal profil nummer 0279 og 0281 var nærmere vannprøveverdiene for nitratkonsentrasjon.



Figur 26. Nitratkonsentrasjon som funksjon av dybde for de tre vertikale profilene nummer 0279 (grå graf), 0280 (lilla graf) og 0281 (rød graf), sammen med nitratkonsentrasjon målt med vannprøver for vertikal profil nummer 0280 (blå graf). Dataene i figuren var for både opp- og nedtur for de vertikale profilene.

### 4.4.2. Ytre faktorer: temperatur sjøvann

Undersøkelsen av  $T_{LAMPE}$  viste ingen sammenheng med temperaturen i vannet,  $T_{SJØVANN}$  (se Vedlegg 3).

# 5. Diskusjon

## 5.1. Sammenligning av CTD- og ISUS-verdier

Avviket mellom verdiene til CTD- og ISUS-tidsvariabelen var omtrent 41 sekunder for alle de 41 vertikale profilene som ble målt i løpet av toktet. Fordi verdiene til avviket ikke økte med tid, ble det antatt at avviket var konstant og ikke skyldtes en feil i selve tidsmerkingen til CTD-systemet og ISUS-instrumentet.

Verdiene til de to nitratkonsentrasjonsvariablene fra CTD-systemet og ISUS-instrumentet samsvarte i stor grad, og det ble konkludert med at de to variablene var like. Om det likevel var et avvik mellom nitratkonsentrasjonsverdiene fra CTD-systemet og ISUS-instrumentet, måtte dette avviket være relativt lite sammenlignet med avviket som ble funnet mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon. Konklusjonen var derfor at et eventuelt avvik mellom nitratkonsentrasjonsverdiene fra CTD-systemet og ISUSinstrumentet var uviktig i forhold til målene i denne oppgaven.

## 5.2. Sammenligning av vannprøve- og ISUS-instrumentverdier

På bakgrunn av grafisk sammenligning og t-testen ble det konkludert med at det var en signifikant forskjell mellom nitratkonsentrasjoner målt med vannprøver og med ISUS-instrumentet. Nitratkonsentrasjonsverdiene ISUS-instrumentet målte var dessuten tidvis negative i området fra femti meters dyp og oppover til havoverflaten, noe virkelige nitratkonsentrasjoner umulig kunne være.

### Vurdering av CTD- og ISUS-sensorer

Resultatene viste at de variablene man i utgangspunktet antok var årsak til differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon, temperatur i vannet, trykk og salinitet, ikke hadde noen sammenheng med differansen.

Det ble påvist en sammenheng mellom temperaturvariablene til ISUS-instrumentet ( $T_{LAMPE}$ ,  $T_{SPEK}$  og  $T_{INTERN}$ ) og differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon. Korrelasjonen mellom differansen og de tre temperaturvariablene var høyest for  $T_{INTERN}$ . Det var  $T_{INTERN}$  som ble brukt til korrigeringen av ISUS-instrumentets målinger av nitratkonsentrasjon.

## 5.3. Data etter korrigering

Etter korrigeringen av ISUS-instrumentets målinger var det ikke lengre en signifikant forskjell mellom nitratkonsentrasjoner målt med vannprøver og med ISUS-instrumentet.

Den lineære trenden i differansen før korrigeringen var borte etter korrigeringen av ISUSinstrumentets nitratkonsentrasjonsmålinger. Variasjonene i differansen så, etter korrigeringen, ut til å være tilfeldige og uavhengige. Disse resultatene bekreftet antagelsen om at det var variasjoner i  $T_{INTERN}$  som førte til feil i ISUS-instrumentets nitratkonsentrasjonsmålinger.

## 5.3.1. Vertikale profiler før og etter korrigering

Korrigeringen som ble brukt på ISUS-instrumentets målinger av nitratkonsentrasjon fungerte godt, noe både undersøkelsen av de seks vertikale profilene for nitratkonsentrasjon etter korrigering og differansen etter korrigeringen bekreftet. Det var likevel noen avvik blant disse korrigerte dataene, hvor de korrigerte nitratkonsentrasjonene ikke samsvarte med vannprøvemålingene i like stor grad som de resterende korrigerte nitratkonsentrasjonene. Dette gjaldt vertikal profil nummer 0255, 0269 og 0280. Noen av verdiene til de korrigerte nitratkonsentrasjonene var også negative i områder hvor vannprøveverdiene for nitratkonsentrasjon nærmet seg null.

For både vertikal profil nummer 0255 og 0269 så korrigeringen av nitratkonsentrasjonene målt med ISUS-instrumentet ut til å fungere, med unntak av den ene vannprøveverdien som var større enn tilsvarende, korrigerte nitratkonsentrasjoner målt med ISUS-instrumentet (se figur 19). Fordi korrigeringen så ut til å fungere ellers i de to vertikale profilene, ble det konkludert med at om avviket mellom de til sammen to vannprøve- og ISUS-instrumentet, så måtte årsaken være en annen enn  $T_{\text{INTERN}}$ .

Det ble antatt at en tilfeldig feil i ISUS-instrumentet ikke kunne være årsaken til avviket mellom de to vannprøve- og ISUS-instrumentmålingene for nitratkonsentrasjon, fordi flere vertikale profiler fra samme område, tatt på ulike tidspunkt, viste samme profiler for nitratkonsentrasjon som vertikal profil nummer 0255 og 0269. Var det feil i ISUSinstrumentets målinger som var årsaken til avvikene, måtte dette skyldes en systematisk feil.

Avviket mellom vannprøve- og ISUS-instrumentmålingene av nitratkonsentrasjon kunne derimot skyldes en tilfeldig feil i vannprøvetakingen. Om vann har trengt inn i flasken eller flasken har blitt lukket på feil dyp, kunne dette forklare hvorfor vannprøveverdiene for nitratkonsentrasjon var så ulik ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon for disse to vertikale profilene (nummer 0255 og 0269).

Fra formen til de to vertikale profilene (nummer 0255 og 0269) kan det se ut som det er to havstrømmer med ulik retning som møtes ved omtrent 50-100 meters dyp. Vertikal profil nummer 0255 0269 er målt i samme området. Et område hvor det er vanlig å finne havstrømmer med ulik opprinnelse og retning (se metodedel 3.2.). Formen til de to vertikale profilene var derfor sannsynlig.

Vertikal profil nummer 0280 var den av de seks vertikale profilene undersøkt i oppgaven, hvor de målte ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon samsvarte dårligst med vannprøveverdiene for nitratkonsentrasjon, både før og etter korrigering (se figur 20 og 21). Andre årsaker enn *T*<sub>INTERN</sub> ble undersøkt for å finne årsaken til at vannprøve- og ISUSinstrumentverdiene for nitratkonsentrasjon ikke samsvarte for denne vertikale profilen.

Det var lite sannsynlig at avviket mellom så mange vannprøve- og ISUS-instrumentmålinger av nitratkonsentrasjon skyldtes tilfeldige feil i vannprøvemålingene. Heller ikke tilfeldige feil i ISUS-instrumentets målinger ble ansett som en mulighet, da flere vertikale profiler målt i samme området viste samme profil for nitratkonsentrasjonen som vertikal profil nummer 0280. Det ble antatt at uavhengig av om årsaken til avvikene lå i vannprøve- eller ISUSinstrumentmålingene, så måtte avvikene mellom vannprøve- og ISUS-instrumentmålingene av nitratkonsentrasjon skyldes systematiske feil.

Man fant det lite sannsynlig at noen av de variablene som tidligere ble undersøkt for sammenhenger med differansen skulle ha innvirkning på denne ene vertikale profilen, og ikke på de fem andre vertikale profilene som ble undersøkt i denne oppgaven. Vertikal profil nummer 0280 hadde dessuten de høyeste verdiene for differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon og den største temperaturgradienten for  $T_{\text{INTERN}}$  av alle de seks vertikale profilene som ble undersøkt. Til sammen kunne dette bety at vertikal profil nummer 0280 var et avvik i forhold til de fem andre vertikale profilene som ble undersøkt i oppgaven.

 $T_{\text{INTERN}}$  varierte mye mellom de ulike vertikale profilene som ble undersøkt, men innad i hver enkelte vertikale profil varierte den lite. Den korrigerende lineære funksjonen var derfor avhengig av en temperaturvariabel som var tilnærmet konstant for hver vertikale profil. ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon ble da korrigert med en tilnærmet konstant verdi, som varierte for hver vertikale profil. Fordi verdiene til  $T_{\text{INTERN}}$  varierte så mye for vertikal profil nummer 0280, kan dette ha vært grunnen til at den korrigerende funksjonen fungerte dårlig for denne vertikale profilen.

Fra figurene av differansen før og etter korrigering av ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon (se figur 11 og 15), var det tydelig at selv om den lineære trenden i dataene var borte etter korrigeringen, hadde differansen i vertikal profil nummer 0280 fortsatt høye verdier.

## 5.3.2. Vertikale profiler målt på opp- og nedtur

For vertikal profil nummer 0257 målte ISUS-instrumentet høyere nitratkonsentrasjoner på nedturen av den vertikale profilen enn de nitratkonsentrasjonene som ble målt på oppturen (se figur 22). Nitratkonsentrasjonene ISUS-instrumentet målte på begynnelsen av nedturen var så høye i forhold til de nitratkonsentrasjonene det forventes å måle i dette området, at det var usannsynlig at disse målingene var korrekte.

En undersøkelse av  $V_{\text{HOVED}}$ ,  $T_{\text{LAMPE}}$  og  $T_{\text{INTERN}}$  for hele vertikal profil nummer 0257 ble gjort, se figur 23.

Mens  $V_{\text{HOVED}}$  og  $T_{\text{LAMPE}}$  hadde en tilnærmet konstant nedadgående lineær kurve, varierte kurven til  $T_{\text{INTERN}}$  mer. På bakgrunn av kurvene til  $T_{\text{LAMPE}}$  og  $T_{\text{INTERN}}$ , ble det antatt at det var  $T_{\text{INTERN}}$  som førte til feil i ISUS-instrumentets målinger, siden denne endret seg mest i løpet av den vertikale profilen.  $T_{\text{INTERN}}$  varierte mer for første del av profilen enn for andre del av profilen (før og etter toppunktet på kurven i figur 23). Dette kunne bety at (relativt) stor variasjon i  $T_{\text{INTERN}}$ resulterte i stor variasjon i feilen i ISUS-instrumentets målinger av nitratkonsentrasjon. På oppturen var  $T_{\text{INTERN}}$  mer konstant, og variasjonen mellom vannprøve- og ISUSinstrumentverdier for nitratkonsentrasjonen var tilnærmet konstant (se Vedlegg 2 for figur med vannprøveverdier).

Formen på kurven til  $T_{\text{INTERN}}$  i figur 23 kan skyldes oppvarmingstiden til ISUS-instrumentet. Temperaturen til UV-lampen til ISUS-instrumentet kan for eksempel ha hatt lang nok tid til å stabilisere seg, mens den interne temperaturen ikke har hatt det, på grunn av treghet i systemet. Da ville det være naturlig å se en stigning i verdiene til  $T_{\text{INTERN}}$  som den i figur 23, før den interne temperaturen stabiliserte seg.

Rundt bunnpunktet til den vertikale profilen så det ut til at temperaturen til UV-lampen økte noe. Det ble antatt at det var en svært effektiv varmeledning mellom vannet og ISUSinstrumentet på grunn av overflaten til ISUS-instrumentet av aluminium, som leder svært godt, den direkte kontakten mellom ISUS-instrumentets instrumenthus og vannet og en høy temperaturforskjell mellom temperaturene i ISUS-instrumentet (mellom 10 og 30 °C) og temperaturene i vannet (mellom -2 og 5,5 °C). På bakgrunn av dette ble det antatt at årsaken til temperaturøkningen til UV-lampen rundt bunnpunktet skyldtes at ISUSinstrumentet var i ro en tid i dette punktet. Fordi ISUS-instrumentet da ikke hadde en hastighet, forsvant noe av den effektive varmeledningen. Den lineære kurven til  $T_{LAMPE}$  ellers i figur 23 tyder på en relativt konstant avkjøling av ISUS-instrumentet fra vannet rundt.

For vertikal profil nummer 0257 ble det ikke funnet noen forklaring på hvorfor nitratkonsentrasjonene de første 20 meterne av nedturen var så høye. *T*<sub>INTERN</sub> variert noe for nedturen, og mindre for oppturen av den vertikale profilen. Variasjonen på nedturen så ut til å være omtrent lik for hele nedturen, mens de høye nitratkonsentrasjonene bare ble målt de første 20 meterne av nedturen. Nitratkonsentrasjonene målt fra 20 meter og nedover på nedturen var lik nitratkonsentrasjonene målt på oppturen.

## 5.4. Temperaturvariabelen TINTERN

Etter at sammenhengen mellom  $T_{INTERN}$  og feil i nitratkonsentrasjonsmålingene til ISUSinstrumentet var påvist, ønsket man å undersøke hvorfor  $T_{INTERN}$  varierte, og hvordan denne variabelen påvirket ISUS-instrumentet.

## 5.4.1. Undersøkelse av hvorfor *T*INTERN varierte

Det ble antatt at den eneste varmekilden av betydning i ISUS-instrumentet var UV-lampen. Det ble videre antatt at UV-lampens temperatur varierte med effekten UV-lampen mottok og at ISUS-instrumentet hadde et varmetap til omgivelsene (vannet), som til sammen var med på å påvirke den interne temperaturen,  $T_{INTERN}$ .

Korrelasjonskoeffisientene i tabell 1 viste at  $T_{LAMPE}$  og  $T_{SPEK}$  var svært nært knyttet til hverandre, mens  $T_{INTERN}$  viste en litt mindre korrelasjon med  $T_{LAMPE}$  og  $T_{SPEK}$ . Det var naturlig å

tenke seg at veien mellom UV-lampen og spektrometeret i ISUS-instrumentet var kortest mulig for å få færrest mulig forstyrrelser mellom disse to komponentene.  $T_{\text{LAMPE}}$  hadde høyest temperaturer, og  $T_{\text{SPEK}}$  hadde lavest, og det ble konkludert med at både  $T_{\text{INTERN}}$  og  $T_{\text{SPEK}}$ fulgte den variabelen med høyest verdier, altså  $T_{\text{LAMPE}}$ .

Det ble antatt at for å finne årsaken til at  $T_{\text{INTERN}}$  varierte, måtte man finne årsaken til at  $T_{\text{LAMPE}}$  varierte.

Fra korrelasjonskoeffisientene i tabell 1 var det ingen korrelasjon mellom  $V_{\text{HOVED}}$  og  $T_{\text{LAMPE}}$ ,  $T_{\text{SPEK}}$  og  $T_{\text{INTERN}}$ . I brukerhåndboken til ISUS-instrumentet var det oppgitt at  $V_{12}$  var spenningen UV-lampen mottok.  $V_{12}$  var konstant for alle dataene målt på toktet. Fordi det kun var spenningen til UV-lampen som ble målt, og ikke strømmen eller effekten, var det vanskelig å si hvordan effekten til UV-lampen endret seg i løpet av de vertikale profilene. Den totale effekten til ISUS-instrumentet var oppgitt som 6,5 W, noe som nok er svært lite i forhold til den antatte nedkjølingen av ISUS-instrumentet fra vannet rundt. Variasjoner i spenningen og effekten til UV-lampen var sannsynligvis neglisjerbare sammenlignet med varmetapet til vannet.

Figur 25 viste  $V_{\text{HOVED}}$  og  $T_{\text{LAMPE}}$  for tre påfølgende vertikale profiler. Figur 25 viste at temperaturen til UV-lampen varierte spesielt mye for vertikal profil nummer 0280 sammenlignet med vertikal profil nummer 0279 og 0281. Både  $T_{\text{LAMPE}}$  og  $T_{\text{INTERN}}$  varierte spesielt mye i vertikal profil nummer 0280, sammenlignet med de andre vertikale profilene som ble undersøkt i oppgaven.

Figur 26 viste at de ulike vertikale profilene var forskjøvet langs x-aksen i forhold til hverandre, og at den vertikale profilen med høyest temperaturvariasjon, var den vertikale profilen med ISUS-instrumentmålinger for nitratkonsentrasjon som avvik mest fra vannprøvemålingene.

Spørsmålet var fortsatt om en korrigering av nitratkonsentrasjonene ISUS-instrumentet målte ville fungert for nitratkonsentrasjonene målt for vertikal profil nummer 0280, om en annen korrigerende funksjon var blitt brukt. Eller om feilene i ISUS-instrumentets målinger av nitratkonsentrasjon for denne vertikale profilen skyldtes noe annet enn  $T_{INTERN}$ . I figur 26 så det ut som variasjoner i  $T_{LAMPE}$  (og variasjoner i  $T_{INTERN}$  som følge av  $T_{LAMPE}$ ) kun endret ISUS-instrumentets målinger av nitratkonsentrasjon med en konstant verdi, uten å endre formen på de vertikale profilene for nitratkonsentrasjonen. ISUS-instrumentmålingene av nitratkonsentrasjon for de andre vertikale profilene undersøkt i oppgaven gjenskapte stort sett kurven til vannprøveverdiene, men det gjorde ikke vertikal profil nummer 0279, 0280 og 0281. Samtidig var vertikal profil nummer 0280 den av de seks vertikale profilene med størst gradient for  $T_{INTERN}$ , og høyest verdier for differansen.

Selv om variasjonen i  $T_{\text{INTERN}}$  var større for vertikal profil nummer 0280, var de tre kurvene til vertikal profil nummer 0279, 0280 og 0281 fortsatt tilnærmet like. Konklusjonen ble derfor at det var noe annet som påvirket denne vertikale profilen, i tillegg til  $T_{\text{INTERN}}$ . Om dette var

tilfeldig avvik eller for eksempel forstyrrende stoffer i vannet som var spesielle for akkurat det området den vertikale profilen ble målt i ble ikke avdekket i løpet av oppgaven.

Det ble ikke påvist en matematisk sammenheng mellom temperaturen i vannet og ISUSinstrumenttemperaturene  $T_{\text{LAMPE}}$ ,  $T_{\text{SPEK}}$  og  $T_{\text{INTERN}}$ . Det er likevel liten tvil om at vanntemperaturen påvirker temperaturene i ISUS-instrumentet. Man bør kunne avdekke sammenhengen mellom vanntemperaturen og temperaturene i ISUS-instrumentet gjennom for eksempel et energibudsjett.

## 5.4.2. Hvorfor førte variasjon i *T*INTERN til feil i ISUS-instrumentmålingene?

Temperaturen i vannet kan ha påvirket de kjemiske egenskapene til de absorberende stoffene som finnes i vannet [3, 5, 9]. Fordi ISUS-instrumentet beveger seg med en hastighet på omtrent 0,5 m/s, og kammeret hvor vannet befant seg var lite, ble det antatt at utskiftingen av vannet var veldig hurtig. Denne utskiftningen av vannet var mest sannsynlig for hurtig til at UV-lampen kunne varme opp sjøvannet i kammeret. Det var derfor lite sannsynlig at det var oppvarming av selve vannet, og en endring av de kjemiske egenskapene til stoffene i vannet, som førte til at ISUS-instrumentet målte feil nitratkonsentrasjonsverdier. Det ble heller ikke påvist noen sammenheng mellom temperaturen i vannet og differansen mellom vannprøveverdiene og ISUSinstrumentverdiene for nitratkonsentrasjon. Dessuten var det ikke temperaturvariablene knyttet til spektrometeret og UV-lampen ( $T_{SPEK}$  og  $T_{LAMPE}$ ), men  $T_{INTERN}$ , som hadde høyest korrelasjon med differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon. Det virket sannsynlig at feilen i ISUS-instrumentets måling av nitratkonsentrasjon skyldtes noe instrumentelt som variasjoner i  $T_{INTERN}$  påvirket.

# 5.5. Vurdering av resultater i forhold til tidligere og videre arbeid

## 5.5.1. Resultatenes samsvar med eksisterende kunnskap

Christensen og Melling fant i sin artikkel [4] at nitratkonsentrasjonene ISUS-instrumentet målte avvek i forhold til virkelige nitratkonsentrasjonsverdier den tiden ISUS-instrumentet brukte på oppvarming, før instrumentet nådde en tilnærmet konstant driftstemperatur. Det var den endrede temperaturen i ISUS-instrumentet som var skyld i endringen av måleverdiene til ISUS-instrumentet, ikke vanntemperaturen, som ble holdt konstant under forsøkene. Dette funnet stemte overens med resultatene i denne oppgaven.

I Christensen og Mellings forsøk målte ISUS-instrumentet av og til for lave verdier i forhold til virkelige nitratkonsentrasjoner, av og til for høye, og av og til målte ISUS-instrumentet nitratkonsentrasjoner lik de virkelige nitratkonsentrasjonene. Dette stemmer overens med det som ble funnet i denne oppgaven. I tillegg viste undersøkelse av de målte nitratkonsentrasjonsverdiene til ISUS-instrumentet mellom opp- og nedtur at de målte nitratkonsentrasjonsverdiene ofte endret seg i mer eller mindre grad fra opp- til nedturen.

I Christensen og Mellings artikkel gikk det av og til opp mot 3000 sekunder før ISUSinstrumentet målte korrekte nitratkonsentrasjonsverdier. Det vil si en oppvarmingstid for ISUS-instrumentet på opp mot 50 minutter, langt mer enn den oppvarmingstiden som ble brukt for målingene i denne oppgaven hvor oppvarmingstiden var så kort som 10 minutter i noen tilfeller. Brukerhåndboken til ISUS-instrumentet oppga 8-10 minutters oppvarmingstid for formålet vertikal profilering.

I sin artikkel fra 2009 [5] beskrev Sakamoto et al. hvordan intern temperatur i ISUSinstrumentet kunne føre til en lineær forskyvning av nitratkonsentrasjonsverdiene ISUSinstrumentet målte i forhold til virkelige nitratkonsentrasjonsverdier. Økningen i den interne temperaturen i ISUS-instrument reduserte UV-lampeeffekten, noe som kan redusere intensiteten i UV-lyset som sendes ut fra UV-lampen, og føre til mer feil i de målte nitratkonsentrasjonene [3]. En forbedret algoritme for ISUS-instrumentets nitratkonsentrasjonsmåling ble presentert. I sin forbedrede algoritme la Sakamoto et al. til et ekstra lineært ledd i algoritmen som ble brukt til å beregne nitratkonsentrasjon i ISUSinstrumentet, for å kompensere for denne forskyvningen. Den korrigeringsfunksjonen som ble funnet i denne oppgaven var også lineær.

Sakamoto et al. brukte et instrument som var spesialdesignet, men fordi instrumentet ble opplyst å være funksjonelt likt det kommersielt tilgjengelige ISUS-instrumentet, ble det antatt at erfaringer fra dette spesielle instrumentet kunne overføres til ISUS-instrumentet brukt i denne oppgaven.

Resultatene som ble funnet i denne oppgaven kan bety at den forbedrede algoritmen til Sakamato et al. [5] ikke var i brukt i ISUS-instrumentet som ble brukt til målingene av nitratkonsentrasjonene undersøkt i denne oppgaven, siden det ble funnet en lineær funksjon for korrigering, basert på den interne ISUS-instrumenttemperaturen ( $T_{INTERN}$ ).

Både Christensen og Melling [4] og Sakamoto et al. [5] konkluderte med at det var UVlampen som førte til økt indre temperatur i ISUS-instrumentet, det var også konklusjonen i denne oppgaven.

Ulike artikler viste at det var en sammenheng mellom temperatur i vannet og de kjemiske egenskapene til stoffene som ligger til grunn for nitratkonsentrasjonene ISUS-instrumentet måler [3, 5, 9]. I denne oppgaven ble det ikke funnet noen sammenheng mellom avvik i ISUSinstrumentmålingene av nitratkonsentrasjon i forhold til vannprøvmålingene av nitratkonsentrasjon og vanntemperaturen.

Det ble rapportert at nitratkonsentrasjoner nær null kunne føre til negative måleverdier for nitratkonsentrasjon fra ISUS-instrumentet [7]. Noen av de vertikale profilene for nitratkonsentrasjon målt med ISUS-instrumentet hadde etter korrigering negative verdier for nitratkonsentrasjon i området med virkelige nitratkonsentrasjoner rundt null, men dette ble ikke undersøkt videre.

Johnson og Coletti fant for ISUS-instrumentet at usikkerheten for en måling av nitratkonsentrasjonen var  $\approx \pm 0.5 \ \mu$ M, mens det for midlede verdier fra et intervall på 30

sekunder var ± 0,2  $\mu$ M [3]. Christensen og Melling fant at ISUS-instrumentet målte nitratkonsentrasjonsverdiene lik tilsvarende vannprøveverdier innenfor en usikkerhet på ± 0,28  $\mu$ M [4]. Usikkerheten til målingene av differansen mellom vannprøve- og ISUSinstrumentverdier for nitratkonsentrasjon var 0,5  $\mu$ M i denne oppgaven, som er større enn 0,2  $\mu$ M og 0,28  $\mu$ M, men av samme størrelsesorden.

## 5.5.2. Videre arbeid

Algoritmen som brukes av ISUS-instrumentet til å beregne målingene av nitratkonsentrasjon var ikke oppgitt i brukerhåndbøkene til ISUS-instrumentet. Det var derfor vanskelig å vite om algoritmen for beregningen av nitratkonsentrasjon inneholdt en korrigering for noen av de interne temperaturene  $T_{\text{LAMPE}}$ ,  $T_{\text{SPEK}}$  eller  $T_{\text{INTERN}}$ . I brukerhåndbøkene til ISUS-instrumentet ble det anbefalt en oppvarmingstid på 8-10 minutter før bruk, for at temperaturen i ISUS-instrumentet skulle stabilisere seg før målingene begynte. Selv om det finnes temperatursensorer i ISUS-instrumentet som måler  $T_{\text{INTERN}}$ , kan det virke som om  $T_{\text{INTERN}}$  ikke er inkludert i algoritmen, og at produsenten har beregnet at oppvarmingstiden til ISUS-instrumentet skal korrigere for effekten av  $T_{\text{INTERN}}$ .

Et generelt råd videre for korrigeringen av ISUS-instrumentmålinger av nitratkonsentrasjon må da være å undersøke videre hvordan  $T_{INTERN}$  påvirker nitratkonsentrasjonsmålingene til ISUS-instrumentet. Om en korrigering av nitratkonsentrasjonsmålingene basert på  $T_{INTERN}$ ikke allerede eksisterer i ISUS-instrumentets algoritme bør en korrigering legges til, enten gjennom utvikling av en ny algoritme, eller ved å forsøke å bruke allerede eksisterende algoritmer [4, 5].

En stor del av tiden satt av til denne oppgaven gikk med til å sammenstille tidskoordinatene til CTD-systemet og ISUS-instrumentet for å kunne knytte en dybdevariabel til ISUSinstrumentmålingene. En dybdesensor i ISUS-instrumentet, eventuelt en enkel metode for å koble dybdesensoren til CTD-systemet direkte til ISUS-instrumentet, ville gjort arbeidet med CTD- og ISUS-data enklere. For framtidig bruk av CTD-systemet og ISUS-instrumentet bør tidskoordinatene til CTD-systemet og ISUS-instrumentet synkroniseres før bruk, slik at disse blir like.

Det er interessant å måle den vertikal profilen for nitratkonsentrasjon både på opp- og nedtur. Det bør derfor undersøkes om en funksjon basert på  $T_{INTERN}$  kan brukes til for å korrigere nitratkonsentrasjoner målt både på opp- og nedturen av en vertikal profil. Dette kan gjøres gjennom å ta vannprøver både på opp- og nedtur for vertikale profiler, og bruke samme metode som i denne oppgaven for å finne en sammenheng mellom  $T_{INTERN}$  og differansen mellom nitratkonsentrasjoner målt med vannprøver og med ISUS-instrumentet.

Det virker mest hensiktsmessig å jobbe videre med en korrigering av ISUSinstrumentmålinger av nitratkonsentrasjon, heller enn å prøve å finne en metode hvor man venter med målinger til temperaturen  $T_{INTERN}$  er stabil. I Christensen og Mellings artikkel [4] kunne det ta opp mot 3000 sekunder, altså nesten en time, før  $T_{INTERN}$  var stabil. For en vertikal profilering, som tar mindre enn en time å gjennomføre (omtrent 15-20 minutter for dataene brukt i denne oppgaven), er det ikke en god løsning å måtte vente en time fra ISUSinstrumentet slås på til det er mulig å gjennomføre en måling av en vertikal profil.

Korrigering av nitratkonsentrasjonene målt med ISUS-instrumentet basert på  $T_{INTERN}$  fungerte godt for nitratkonsentrasjonene målt for de seks vertikale profilene som ble undersøkt i denne oppgaven, men antall data er for lite til å kunne bruke korrigeringen på andre datasett uten å ta vannprøver samtidig, som ISUS-instrumentmålingene kan kontrolleres mot. Metoden som ble utviklet i denne oppgaven må testes på data fra andre geografiske områder, med nye kalibreringer av ISUS-instrumentet til CTD-systemet, og et større antall datapunkter, før det kan trekkes noen generelle slutninger om hvordan  $T_{INTERN}$  påvirker ISUSinstrumentets målinger. Fordi vanntemperaturen ikke kan kontrolleres, kan heller ikke variasjonen i  $T_{INTERN}$  kontrolleres. Man kan derimot undersøke hva  $T_{INTERN}$  påvirker som fører til feil i ISUS-instrumentets målinger, og om det som påvirkes eventuelt kan kontrolleres eller byttes ut med komponenter som ikke påvirkes av  $T_{INTERN}$ .

Man bør også undersøke nærmere de nitratkonsentrasjonene som fortsatt var negative etter korrigering av ISUS-instrumentets nitratkonsentrasjonsmålinger.

## 5.6. Kvalitetsvurdering av arbeidet

## 5.6.1. Usikkerhet knyttet til instrument og metode

### **ISUS-instrument**

ISUS-instrumentet hadde en oppløsning på  $\pm$  0,5  $\mu$ M og en usikkerhet på  $\pm$  2  $\mu$ M (eventuelt 10 prosent, avhengig av hva som var størst).

Usikkerheten til en størrelse er avhengig av antall målinger N (se likning (2)). Johnson og Coletti viste i sin artikkel [3] at usikkerheten til ISUS-instrumentets målinger av nitratkonsentrasjon kunne reduseres ved å beregne usikkerhet for gjennomsnittet av flere måleverdier.

Antall målinger for nitratkonsentrasjon fra ISUS-instrumentet som ble midlet i denne oppgaven var alltid mer enn én måling, som regel rundt 10 målinger, derfor var usikkerheten til målingene for nitratkonsentrasjon fra ISUS-instrumentet alltid mindre enn usikkerheten oppgitt i brukerhåndbøkene til ISUS-instrumentet.

## Vannprøver

Fordi usikkerheten i analysen av vannprøvene var så liten i forhold til usikkerhetene knyttet til målingene fra ISUS-instrumentet, ble usikkerhet knyttet til vannprøveanalyse sett bort fra da den totale usikkerheten til differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon ble beregnet. Det kunne derimot være noe usikkerhet knyttet til selve prøvetakingen av vannprøvene, da det alltid er mulighet for menneskelig eller mekanisk svikt. Vann fra andre dyp enn det ønskede vannprøvedypet kan ha trengt inn i flaskene og forurenset innholdet, eller lukkemekanismen til flaskene kan ha feilet og ikke lukket seg på
det ønskede dypet. Feil i prøvetakingsprosedyren kan kanskje forklare noen av vannprøvene som hadde veldig ulike nitratkonsentrasjoner i forhold til de nitratkonsentrasjonene ISUSinstrumentet målte, for eksempel for vertikal profil nummer 0255 og 0269.

### Måleavviket til differansen

Måleavviket til differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon før korrigering av ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon ble beregnet til 0,65  $\pm$  0,26  $\mu$ M. Denne usikkerheten var mindre enn oppløsningen til ISUSinstrumentet, og ble derfor oppjustert til 0,5  $\mu$ M. Fordi usikkerheten bør rundes av til ett signifikant siffer, og fordi en størrelse ikke kan være mer nøyaktig enn usikkerheten som følger den (se delkapittel 2.4.1.), ble måleavviket rundet oppover til 0,7  $\pm$  0,5. Det ble videre antatt at den usikkerheten som ble beregnet for målingene av differansen var den totale usikkerheten, både tilfeldig og systematisk usikkerhet (se likning (3)), fordi målingene for nitratkonsentrasjon ikke var korrigerte på noen måte, og fordi det ble sett bort ifra usikkerhet i vannprøvemålingene. Da inneholdt usikkerheten til målingene av differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon alle feil, både tilfeldige variasjoner for hver enkelt måling, og de systematiske feilene i målingene på grunn av ISUS-instrumentet.

Måleavviket til differansen mellom vannprøve- og ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon etter korrigering av ISUS-instrumentverdiene for nitratkonsentrasjon, ble beregnet til 0,00 ± 0,12 µM. I dette tilfellet ble det antatt at den systematiske usikkerheten til ISUS-instrumentet var korrigert for, og at variasjonene i målingene av differansen etter korrigering var tilfeldige og uavhengige. På grunn av oppløsningen til ISUSinstrumentet, hadde ISUS-instrumentet fortsatt en systematisk usikkerhet, selv om den systematiske usikkerheten i ISUS-instrumentmålingene for nitratkonsentrasjon som skyldtes  $T_{\text{INTERN}}$  var korrigert for. Likning (4) ble derfor brukt til å beregne en total usikkerhet for måleavviket til differansen, med ett ledd for den tilfeldige usikkerheten og ett ledd for den systematiske usikkerheten. Måleavviket til differansen ble da 0,0 ± 0,5 µM.

### Prøvetaking

Dataene ble ikke målt under kontrollerte, konstante forhold (i et laboratorium for eksempel). De ble målt ved ulike posisjoner i Barentshavet, med ulike vanntemperaturer, ulike nitratkonsentrasjoner og under ulike værforhold. Vinsjen med CTD-rosetten ble operert fra skip, og CTD-rosetten fulgte til en viss grad skipets bevegelser, og kunne da få bevegelser oppover og nedover i vannsøylen utover den vanlige hastigheten på 0,5 m/s i én retning. Alle disse forholdene kan ha skapt usikkerhet i de målte dataene, og gjorde at målemetoden ble ulik fra gang til gang for de vertikale profilene som ble målt. På grunn av variasjon i tiden målingene tok, var det ulike mengder data for hver av de vertikale profilene. I tillegg var den varierende oppvarmingstiden ISUS-instrumentet fikk før målingene, en kilde til usikkerhet.

### Data

På grunn av prøvetakingsmetoden (nærmere beskrevet i metodedelen) ble vannprøvene fra toktet tatt i et prøveintervall av vannsøylen på én meter, mens tilsvarende CTD- og ISUS-data ble målt ved bunnen av flasken, altså på bunnen av dette prøveintervallet. Dette var en kilde til usikkerhet, da vannprøveverdiene for nitratkonsentrasjonen ble sammenlignet med de tilsvarende CTD- og ISUS-dataene målt ved bunnen av vannflaskene. Skulle data målt ved samme dyp ha blitt sammenlignet, måtte CTD- og ISUS-data målt i det en meter lange intervallet tilsvarende vannprøven ha blitt sammenlignet med vannprøvene. En vannprøvetaking tok omtrent 15-30 sekunder, noe som tilsvarer 15-30 ISUSinstrumentmålinger og 360-720 CTD-sensormålinger. CTD-rosetten beveget seg ellers med hastigheten 0,5 m/s, det vil si at tilsvarende ISUS-instrumentmålinger og CTD-sensorer for 1 m, mens CTD-rosetten har konstant hastighet, var henholdsvis 2 målinger og 48 målinger.

Fordi antallet CTD- og ISUS-målinger tatt samtidig med vannprøvene var så stort i forhold til CTD- og ISUS-målingene tatt i fart for vannprøveintervallet, ble det besluttet å bruke CTD- og ISUS-målingene tatt ved samme tidspunkt som vannprøvene. I tillegg kunne det være en fordel at CTD-rosetten var i ro så lenge at noe av vannmassene fikk stabilisert seg til målingene ble tatt, da sensorene ble utsatt for en del turbulens mens CTD-rosetten beveget seg.

### Dataanalyse

Fordi korrigeringen av nitratkonsentrasjoner målt med ISUS-instrumentet ga så gode resultater, ble det konkludert med at metoden som ble brukt til å hente ut og analysere data fungerte godt. En korrigering basert på 10-12 datapunkter for hver vertikale profil, ble brukt på datasett med mellom 300-600 målinger av nitratkonsentrasjon for én vertikal profil, og korrigeringen fungerte fortsatt godt.

### t-test

Forutsetningene for t-testen var at dataene som ble testet var normalfordelte med tilfeldige, uavhengige feil. Differansen i figur 15 etter korrigering av nitratkonsentrasjonene målt med ISUS-instrumentet tydet på at disse antagelsene var korrekte.

### 5.6.2. Hva kunne vært gjort bedre?

Metoden fungerte godt for de dataene som ble brukt i oppgaven, men metoden kunne vært testet på flere datasett for å undersøke hvor generell metoden var, da flere datasett var tilgjengelige. I tillegg kunne man forsøkt å få algoritmen som brukes til beregninger av nitratkonsentrasjoner i ISUS-instrumentet enten fra produsenten, eller å finne den gjennom videre undersøkelse av spektraldata fra ISUS-instrumentet. En korreksjon for  $T_{INTERN}$  kunne så inkluderes i algoritmen, for å korrigere nitratkonsentrasjonene ISUS-instrumentet måler før målingene rapporteres, heller enn å korrigere nitratkonsentrasjonene i ettertid, slik metoden er i dag. Disse tingene er teoretisk mulige å gjennomføre i dag, men på grunn av tidsrammene for denne oppgaven ble de ikke gjennomført.

# 6. Konklusjon

Hovedmålet med oppgaven var å sammenligne nitratkonsentrasjoner målt med vannprøver og med ISUS-instrumentet. Om det var en forskjell mellom disse nitratkonsentrasjonene skulle man finne årsaken og, om mulig, korrigeres for denne.

Et av målene var også å bruke ISUS-instrumentet parallelt med et CTD-system og utvikle en prosedyre for å behandle både CTD- og ISUS-data samtidig i et felles program. En slik prosedyre ble utarbeidet innledningsvis.

Det ble påvist en signifikant forskjell mellom nitratkonsentrasjoner målt med vannprøver og ISUS-instrumentet. En sammenheng mellom denne forskjellen og den indre temperaturen i ISUS-instrumentet,  $T_{INTERN}$ , ble funnet, og ISUS-instrumentmålingene av nitratkonsentrasjon ble korrigert for dette avviket. Etter korrigering var det ikke lengre en signifikant forskjell mellom nitratkonsentrasjonene målt med vannprøver og ISUS-instrumentet.

Det ble ikke funnet noen signifikant forskjell mellom nitratkonsentrasjonene som ble målt med ISUS-instrumentet og de nitratkonsentrasjonene som ble sendt til og lagret i CTDsystemet. Det ble funnet en forskjell på 41,04 sekunder mellom tidsmerkingen til CTDsystemet og ISUS-instrumentet, som ble korrigert for. Arbeidet kunne vært gjort enklere om ISUS-instrumentet hadde vært koblet direkte til en dybdesensor og klokkene til CTDsystemet og ISUS-instrumentet hadde vært synkronisert før målinger ble gjort.

Metoden som ble utviklet i denne oppgaven fungerte godt, men metoden må testes på flere lignende datasett som det i oppgaven, for å finne hvor generell metoden og korrigeringen av ISUS-instrumentets nitratkonsentrasjoner er.

Det ble antatt at  $T_{INTERN}$  varierte med avkjølingen av ISUS-instrumentet fra vannet rundt ( $T_{SJØVANN}$ ). Produsenten anbefalte en oppvarmingstid for ISUS-instrumentet på 8-10 minutter for den typen målinger som ble undersøkt i oppgaven. For dataene i denne oppgave hadde ISUS-instrumentet fått en oppvarmingstid på minimum 10 minutter før målingene ble gjennomført. Det så likevel ut til at det kunne være en sammenheng mellom oppvarmingstid og feil i ISUS-instrumentets målinger i dataene som ble undersøkt i denne oppgaven.

Det ble funnet at ved enkelte tilfeller så ISUS-instrumentet ut til å bedre avdekke gradienter i nitratkonsentrasjonene, enn det vannprøvene gjorde. Dette var for eksempel steder hvor havstrømmer med ulike egenskaper møttes og det var store gradienter i dybdefordelingen av nitrat nedover i vannsøylen. I løpet av arbeidet ble det tydelig at ISUS-instrumentet var et nyttig verktøy i kartlegging av dybdefordelingen av nitrat. ISUS-instrumentet viste, når målingene var korrigerte, detaljer i dybdefordelingen som ville vært ukjente om kun vannprøvemålinger av nitratkonsentrasjon hadde vært undersøkt.

## Referanser

- 1. Gruber, N., *Chapter 1 The Marine Nitrogen Cycle: Overview and Challenges*, in *Nitrogen in the Marine Environment (2nd Edition)*. 2008, Academic Press: San Diego. p. 1-50.
- 2. Carmack, E. and F. McLaughlin, *Towards recognition of physical and geochemical change in Subarctic and Arctic Seas.* Progress in Oceanography, 2011. **90**(1): p. 90-104.
- 3. Johnson, K.S. and L.J. Coletti, *In situ ultraviolet spectrophotometry for high resolution and long-term monitoring of nitrate, bromide and bisulfide in the ocean.* Deep-Sea Research Part I-Oceanographic Research Papers, 2002. **49**(7): p. 1291-1305.
- 4. Christensen, J.P. and H. Melling, *Correcting nitrate profiles measured by the in situ ultraviolet spectrophotometer in Arctic Ocean waters*. Open Oceanogr. J, 2009. **3**: p. 59-66.
- 5. Sakamoto, C.M., K.S. Johnson, and L.J. Coletti, *Improved algorithm for the computation of nitrate concentrations in seawater using an in situ ultraviolet spectrophotometer*. Limnology and Oceanography: Methods, 2009. **7**: p. 132-143.
- 6. Koles, T., et al., *PERFORMANCE DEMONSTRATION STATEMENT Satlantic ISUS V3 Nitrate Sensor.* 2008: p. 1-33.
- 7. Johnson, K.S., L.J. Coletti, and F.P. Chavez, *Diel nitrate cycles observed with in situ sensors predict monthly and annual new production*. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2006. **53**(3): p. 561-573.
- 8. Berner jr., E., Hjermann, D. Ø. *Primærproduksjon.* 2011 23.10.2013; Available from: http://snl.no/prim%C3%A6rproduksjon.
- 9. MacIntyre, G., et al., *ISUS/SUNA nitrate measurements in networked ocean observing systems*. 2009, IEEE. p. 1-7.
- 10. Pellerin, B., et al., *Taking the pulse of snowmelt: in situ sensors reveal seasonal, event and diurnal patterns of nitrate and dissolved organic matter variability in an upland forest stream.* Biogeochemistry, 2012. **108**(1-3): p. 183-198.
- 11. Botkin, D.B. and E.A. Keller, *Environmental science : earth as a living planet*. 6th ed. 2007, Hoboken, NJ: Wiley. 1 v. (various pagings).
- 12. Taiz, L. and E. Zeiger, *Plant physiology*. 5th International ed. 2010, Sunderland, Mass.: Sinauer Associates. 1 v. (various pagings).
- 13. Capone, D.G., *Marine nitrogen fixation: what's the fuss?* Current Opinion in Microbiology, 2001. **4**(3): p. 341-348.
- 14. Solomon, S., I.P.o.C. Change, and I.P.o.C.C.W.G. I., *Climate Change 2007 The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fourth Assessment Report of the IPCC.* 2007: Cambridge University Press.
- 15. Gruber, N. and J.N. Galloway, *An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle.* Nature, 2008. **451**(7176): p. 293-296.
- 16. Le Quere, C., *Trends in the land and ocean carbon uptake*. Current Opinion in Environmental Sustainability, 2010. **2**(4): p. 219-224.
- 17. Skoog, D.A., F.J. Holler, and S.R. Crouch, *Principles of instrumental analysis*. 6th ed. 2007, Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole. xv, 1039 p.
- 18. Tipler, P.A. and G. Mosca, *Physics for scientists and engineers : standard*. 6th ed. 2008, New York, NY: W.H. Freeman. 1412.
- 19. Prien, R.D., *The future of chemical in situ sensors*. Marine Chemistry, 2007. **107**(3): p. 422-432.
- Finch, M.S., et al., A low power ultra violet spectrophotometer for measurement of nitrate in seawater: introduction, calibration and initial sea trials. Analytica Chimica Acta, 1998. 377(2–3): p. 167-177.
- 21. Taylor, J.R., *An introduction to error analysis: the study of uncertainties in physical measurements.* 1997: University science books. 327.
- 22. Montgomery, D.C., *Design and analysis of experiments*. Vol. 7. 1984: Wiley New York. 656.

- 23. Reigstad, M. *Prosjekt CONFLUX avsluttet: Bedre forståelse av karboneksport i havet*. Nyheter fra AMB, 2013.
- 24. Loeng, H., *Features of the physical oceanographic conditions of the Barents Sea*. Polar Research, 1991. **10**(1): p. 5-18.
- 25. Skjoldal, H.R., Hassel, R., Rey, F., Loeng, H., Spring phytoplankton development and zooplankton reproduction in the central Barents Sea in the period 1979-1984. 1987.
- 26. Sakshaug, E., et al., Økosystem Barentshavet 1992. 304.

## Vedlegg 1

### **Matlabprogram**

(Programmene ble brukt i metoden i den rekkefølgen de er satt opp i vedlegget.)

```
Program for å lese inn ISUS-instrumentfiler i Matlab
% % PROGRAMMET LESER INN DAT.FILER FRA ISUS-INSTRUMENTET % %
% Programmet leser ISUS-filen rad for rad og gjør tekststrenger som starter
% med SATNHR til blanke felt, om de ikke starter med SATNHR går den videre
% og gjør det om til celler. Programmet deler så cellene inn i variabler
% med navn lik de navnene variablene har i liste i brukerhåndboken
% til ISUS-instrumentet fra Satlantic.
% SATNHR er en headerlinje (HR), og inneholder ingen av variablene
% programmet skal hente ut fra ISUS-filen.
clear all;
fclose('all');
fid = fopen('S:\NITRAT\ISUSfiler\CONFLUX 2011\SCH11124.DAT'); % ISUS-filen
% man ønsker å lese inn.
% Her kan man legge inn noe som for eksempel [m,n]=size("ISUS-fil") for
% senere å bruke i=(1:m), slik at dette går autmoatisk, og man slipper å
% skrive inn øvre grense hver gang slik som nå.
x=0; %start telling
indx1=1; %start telling
indx2=1;%start telling
for i = (1:27325)% Her er 27325 antall linjer i filen som skal leses.
tline = fgetl(fid); % fgetl lager en text string (tline)
TF=strfind(tline,'SATNHR'); %TF er logisk, 1 om den finner SATNHR i linjen
% finnes ikke SATNHR i linjen som leses er TF 0.
if TF==1;
    tline = fgetl(fid); % får beskjed om å lese videre uten å lagre noen
% variabler
  indx1=indx1+1;
x=x+1;
else
% C = strsplit(tline,','); Om TF er 0 skal linjen som leses deles opp
C=str2double(C); % Gjør om tekststrengen til "double"
% Variabler som hentes ut fra linjen som lese og lagres i nye variabler i
% Matlab, de samme som listes i brukerhåndboken til ISUS-instrumentet.
INSTRUMENTID(indx1)=C(1,1);
DATE(indx1) = C(1,2);
TIME(indx1) = C(1,3);
NTR CONC(indx1) = C(1, 4);
AUX1(indx1) = C(1,5);
AUX2(indx1) = C(1, 6);
AUX3(indx1) = C(1,7);
RMSERROR(indx1) = C(1, 8);
T INT(indx1) = C(1,9);
T SPEC(indx1) = C(1, 10);
T LAMP(indx1)=C(1,11);
L\overline{AMP} TIME (indx1) = C(1,12);
HUMIDITY (indx1) = C(1, 13);
VOLT 12(indx1)=C(1,14);
VOLT 5 (indx1) = C(1,15);
VOLT MAIN(indx1)=C(1,16);
REFAVG(indx1) = C(1, 17);
REFSTD(indx1)=C(1,18);
SWDARK(indx1)=C(1,19);
```

```
SPECAVG(indx1) =C(1,20);
```

```
% Kanalvariablene fra 1 til 256, måler hvor høye intensitet de ulike
% kanalene (hver kanal tilsvarer én bølgelengde) mottar. Nærmere beskrevet
% i brukerhåndboken til ISUS-instrumentet.
for indx2=(1:256);
CHANNEL(indx1,indx2)=C(1,20+indx2);
```

#### end indx1=indx1+1; indx2=indx2+1; x=x+1; end

end

```
% Lager struktur av variabler og samler de under ISUSdata, kan da hente de
% ut ved å skrive feks ISUSdata.INSTRUMENTID.
ISUSdata=struct('INSTRUMENTID',INSTRUMENTID.','DATE',DATE.','TIME',TIME.','NTR_CONC
',NTR_CONC.','AUX1',AUX1.','AUX2',AUX2.','AUX3',AUX3.','RMSERROR',RMSERROR.','T_INT
',T_INT.','T_SPEC',T_SPEC.','T_LAMP',T_LAMP.','LAMP_TIME',LAMP_TIME.','HUMIDITY',HU
MIDITY.','VOLT_12',VOLT_12.','VOLT_5',VOLT_5.','VOLT_MAIN',VOLT_MAIN.','REFAVG',REF
AVG.','REFSTD',REFSTD.', 'SWDARK',SWDARK.', 'SPECAVG',
SPECAVG.','CHANNEL',CHANNEL.');
```

% % % % LAGRER nye data i en ISUSdatafil. save('ISUS\_CONFLUX\_2011\_SCH11124.mat','ISUSdata');

fclose(fid);

#### Program for å endre formatet på ISUS-instrumentets tidsvariabel til juliansk tid

```
% % PROGRAM FJERNER DARK CURRENTS (NULLMÅLINGER) OG ENDRER DAT OG TID % %
% % FOR ISUS-DATA TIL JULIAN TIME % %
% Programmet lager julian time for ISUS. Slik at ISUS og CTD-data blir
% lettere å sammenligne på samme tidsskala.
DATE=ISUSdata.DATE; % ISUS-datovariabel
TIME=ISUSdata.TIME; % ISUS-tidsvariabel
% Endrer ISUS-tidsvariabelen til julian time og lagrer i en ny tidsvariabel
% kalt ISUSTimeVec
ISUSTimeVec=datenum(floor(DATE/1000),1,0,0,0,0)+DATE-floor(DATE/1000)*1000+TIME/24;
% Deretter fjerner programmet nullverdier for både CTD-data og ISUS-data,
% og erstatatter disse med NaN (Not a Number). Nullverdiene er de "dark
\ currents"-målingene ISUS-instrumentet gjør, og verdier som stammer fra
% programmene som er brukt for å få ISUS- og CTD-data over i Matlab
% (forhåndsdefinerte variabler som gjør Matlabprogrammet raskere for
% eksempel).
[m,n]=size(CTDdata.JTime); % Størrelsen til tidsvariabelen til CTD-data.
for j=1:n;
for i=1:m;
 if CTDdata.JTime(i,j)==0; % Om CTD-dataverdi er lik null
   CTDdata.JTime(i,j)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
   end
end
end
[m,n]=size(ISUSTimeVec); % Størrelsen til tidsvariabelen til ISUS-data.
for j=1:n;
for i=1:m;
 if ISUSTimeVec(i,j)==0; % Om ISUS-dataverdi er lik null
   ISUSTimeVec(i,j)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
   end
```

```
end
[m,n]=size(ISUSdata.NTR CONC); % Størrelsen til
% nitratkonsentrasjonsvariabelen til ISUS-data.
for j=1:n;
for i=1:m;
if ISUSdata.NTR_CONC(i,j)==0; % Om ISUS-dataverdi er lik null
   ISUSdata.NTR CONC(i,j)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
   end
end
end
[m,n]=size(CTDdata.NITRA); % Størrelsen til
% nitratkonsentrasjonsvariabelen til CTD-data.
for j=1:n
for i=1:m
if CTDdata.NITRA(i,j)==0; % Om CTD-dataverdi er lik null
   CTDdata.NITRA(i,j)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
   end
end
end
% OSV. Programmet går igjennom de CTD- og ISUS-variablene man brukte
% videre i dataanalysen og erstatter nullverdier med NaN. Om man ønsker å
% analysere flere av variablene som ikke er tatt med her, bør man skrive
% disse inn i programmet.
[m,n]=size(CTDdata.PR);
for j=1:n
for i=1:m
 if CTDdata.PR(i,j)==0;
   CTDdata.PR(i,j)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
   end
end
end
[m,n]=size(CTDdata.COND);
for j=1:n
for i=1:m
 if CTDdata.COND(i,j)==0;
   CTDdata.COND(i,j)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
   end
end
end
[m,n]=size(CTDdata.TE);
for j=1:n
for i=1:m
 if CTDdata.TE(i,j)==0;
   CTDdata.TE(i,j)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
   end
end
end
% Programmet fjerner også trykkverdier til CTD-trykkvariabel som er under
% null.
[m,n]=size(CTDdata.PR);
for j=1:n;
for i=1:m;
 if CTDdata.PR(i,j)<0;</pre>
   CTDdata.PR(i,j)=NaN; % Erstatter trykkverdier under 0 med NaN
   CTDdata.NITRA(i,j)=NaN; % erstatter tilsvarende nitratverdier med NaN
```

```
end
end
end
% %
```

ISUSTimeVec=ISUSTimeVec-datenum(2011,1,0,0,0,0);

Program for å finne tidsforskyvningen mellom CTD- og ISUS-tidskoordinater % PROGRAM SOM FINNER TIDSFORSKYVNING MELLOM CTD- OG ISUS-TIDSKOORDINATER % t=31; % kolonne FRA CTD-data som man ønsker å undersøke s=length(CTDdata.NITRA(:,t)); % lengden av nitraktonsentrasjonsvariabelen % tilsvarende kolonne t. % Fordi ISUS-filene er lagret i kontinuerlige serier må man hente ut % manuelt de ulike vertikale profilene tilsvarende CTD-kolonner. (Én % CTD-kolonne tilsvarer èn vertikal profil.) ITID1=ISUSTimeVec(2500:3650); % ISUS rådata tid tilsvarende CTD-kolonne. INTR1=ISUSdata.NTR CONC(2500:3650); % ISUS rådata nitrat tilsvarende CTD-% kolonne. CTID1=CTDdata.JTime(1:s,t); %CTD tidsdata CNTR1=CTDdata.NITRA(1:s,t);% CTD nitratdata c=[0.0:0.000005:0.05]; % et tidsintervall som endres med 0.000005 for hver % runde, tilsvarer omtrent 0.1. Intervallet år fra 0 til 1 time og 14 min % ca. indx1=1; p=zeros(length(c),2); % Forhåndsderfinerer noen av variablene for økt % hastighet bla11=zeros(s,1); bla22=zeros(s,1); x=[]; % Nullstiller variablene som brukes i programmet ved å si at de er % tomme. v=[]; xq=[]; vq3=[]; bla1=[]; bla2=[]; X=[]; Y=[]; XX=[]; for f=1:length(c) x=ITID1-c(indx1);% % Input Arguments, x - Sample points, minus c(tidskonstant) v=INTR1; % % Input Arguments, v - Sample values xq=CTID1;% % Input Arguments, xq - Query points vq3 = interp1(x,v,xq,'linear','extrap');% % Output Arguments, vq -% Interpolated values % Interpolerer ISUNitratverdier over CTDstørrelse % "Interpolated values, returned as a scalar, vector, matrix, or array. % The size of vq depends on the shape of v and xq. % vq = interp1(x,v,xq) returns interpolated values of a 1-D function at % specific query points using linear interpolation. Vector x contains the \$ sample points, and v contains the corresponding values, v(x). Vector xq % contains the coordinates of the query points." Informasjon fra % Matlab.

%program for å fjerne NaN-verdier, siden disse ikke kan brukes i %corrcoeff-funksjonen%

```
bla1=CNTR1;
bla2=vq3;
indx2=1;
[q,r]=size(bla1);
for i=1:q
   X=isnan(bla1(i)); % er X og Y lik NaN
   Y=isnan(bla2(i)); % er X og Y lik NaN
if X==1 || Y==1; % Om en eller begge er lik Nan, fortsett,
else %Om X og Y begge ikke er lik Nan, lag nye variabler av disse verdiene,
% bla 1 og bla2.
bla11(indx2)=bla1(i);
bla22(indx2)=bla2(i);
indx2=indx2+1;
end
end
XX=corrcoef(bla11,bla22); % Regn ut korrelasjonsokoeffisienten til bla11
% og bla22.
p(indx1,1)=XX(1,2);
p(indx1,2)=c(indx1);
 indx1=indx1+1;
indx2=indx2+1;
end
[value, position] = max(p(:,1));
beste tidsforskyvning=-p(position,2) % Programmet oppgir hvilken
% tidsforskyvning som ga høyest korrelasjon mellom CTD- og
% ISUS-nitratkonsentrasjonsverdier.
Program for å koble sammen variabler fra CTD- og ISUS- data i tid og rom
% PROGRAM FOR Å KNYTTER DYBDE OG ANDRE PARAMETERE FRA CTD-data TIL %
% ISUS-DATA %
% Antar at tidsforskyvningen er -0.000475 (ISUS ligger etter CTD).
% Alle data er rådata, altså ingen midling gjort på forhånd for eksempel.
% Lager en ny variabel med trykket til CTD hver gang ISUStid er lik CTDtid
KOL=18; %kolonne CTD-data som man vil undersøke/hente data fra
q=1; %start av ISUS-vektor som tilsvarer CTD-kolonne
[o,p]=max(CTDdata.PR(:,KOL)); % maksstørrelsen trykkvariabel CTD, blir
% funnet for å kunne hente ut data KUN fra oppturen av den vertikale
% profilen, altså samtidig med vannprøver.
tid1=ISUSTimeVec(q:1300); % Sett inn ca det område som tislvarer CTD-data,
% setter inn sluttverdien for dette området.
tid1=tid1-0.000475; % Tidsforskjell, funnet tidligere
slutt=31230; % Finn ut sånn ca hvor CTD-kolonnen slutter så man slipper så
% mange data, korter ned programtid.
% Variablene man vil hente ut for tidspunktene CTD-tidsverdi =
% ISUS-tidsverdi, forhåndslaget for et hurtigere program.
tid2=CTDdata.JTime(p+1:slutt,KOL);
CTDPR=CTDdata.PR(p+1:slutt,KOL);
ISUSPR=zeros(1,2000);
T LAMP=zeros(1,2000);
T INT=zeros(1,2000);
T SPEC=zeros(1,2000);
VOLT 12=zeros(1,2000);
```

VOLT 5=zeros(1,2000);

```
VOLT MAIN=zeros(1,2000);
ISUSNTR=zeros(1,2000);
ISUSTID=zeros(1,2000);
ISUSPR=zeros(1,2000);
[m,n]=size(tid2); % Størrelse CTD-tidsvariabel
[M,N]=size(tid1); % Størrelse ISUS-tidsvariabel
% Fordi CTD- og ISUS-tidsvariabelen har ulik oppløsning må man runde tidl
% ned til like mange desimaler som tid2.
% AVRUNDING:
indx1=1; % Start telling
for i=1:M;
   v=sprintf('%.6f',tid1(i)); %runder av tiden tid1 til 6 desimaler.
   tid1(indx1)=str2double(v);
     V=str2double(v); %Gjør om tekststrengen v til variabel V av typen
2
    "double"
8
indx1=indx1+1;
end
% SAMMENLIGNING AV TID:
indx2=1;
for i=1:M; %tid2 er tiden til CTD-DATA og har flere verdier enn tid1.
    for j=1:m;
        if tid1(i) == tid2(j);
8
              Om CTD-tid=ISUS-tid skal programmet hente ut variablene som
Ŷ
              tilsvarer dette tidspunktet listet opp under:
        ISUSPR(indx2)=CTDPR(j,1);
        T LAMP(indx2)=ISUSdata.T LAMP(i+q);
        T INT(indx2)=ISUSdata.T INT(i+q);
        T_SPEC(indx2) = ISUSdata.T_SPEC(i+q);
        VOLT 5(indx2)=ISUSdata.VOLT 5(i+q);
        VOLT MAIN(indx2)=ISUSdata.VOLT MAIN(i+q);
        VOLT 12(indx2)=ISUSdata.VOLT 12(i+q);
        ISUSTID(indx2)=tid1(i);
        ISUSNTR(indx2)=ISUSdata.NTR CONC(i+q); %Tilførende verdier til ISUS
        end
    end
    indx2=indx2+1;
end
% Fordi variablene er forhåndsdefinerte som nullverdier (0) går programmet
% igjennom variablene og fjerner nullverdier til slutt etter at variablene
% er "fyllt opp" med virkelige verdier.
for i=1:2000 %eventuelt like stor som den matrisen man forhåndsdefinerer
 if ISUSPR(i) == 0;
   ISUSPR(i)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
 end
 if ISUSNTR(i) == 0;
   ISUSNTR(i)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
 end
 if ISUSTID(i) == 0;
   ISUSTID(i)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
```

```
if T LAMP(i) == 0;
  T LAMP(i)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
end
 if T INT(i) == 0;
 T_INT(i)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
end
 if T SPEC(i) == 0;
 T SPEC(i)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
 end
 if VOLT MAIN(i) ==0;
  VOLT MAIN(i)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
end
  if VOLT 5(i) ==0;
  VOLT 5(i)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
   end
     if VOLT 12(i) == 0;
  VOLT 12(i)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
end
```

end

#### Program for å midle ISUS-data til vannprøvedyp

% PROGRAM FOR Å MIDLE ISUS-DATA FOR DYP TILSVARENDE VANNPRØVEDYP %

```
% Et program som tar vannprøvenes dybder og henter ut ISUS-data
% tilsvarende disse og midler disse, slik at man får én verdi for hvert
% vannprøvedyp som kan sammenlignes med annprøver.
% Programmet er avhengig av at man har hentet ut trykkvariabel for
% ISUS-data fra CTD-data på forhånd.
vannprove=BOT DEPTH(58:69); % Vannprøve man vil undersøke
indx1=1;
indx2=1;
% Definerer de variablene man ska bruke, og setter disse til tomme.
[M,N] =max(ISUSPR);
meanT_LAMPE=[];
meanT_INT=[];
meanT SPEC=[];
meanVOLT 12=[];
meanVOLT_5=[];
meanVOLT MAIN=[];
meanISUSTRYKK=[];
meanISUSNTR=[];
meanHUMIDITY=[];
ISUSTRYKK=[];
T LAMPE1=[];
T<sup>_</sup>INT1=[];
T SPEC1=[];
VOLT 121=[];
VOLT_51=[];
VOLT MAIN1=[];
ISUSNTR1=[];
HUMIDITY1=[];
% Programmet går gjennom trykkvariabelen til ISUS-data og undersøker om
\% verdiene er lik trykkvariabelen til vannprøvene man undersøker.
% Programmet runder av vannprøvene til nærmeste halve meter oppover og
% nedover, og midler de ISUS-verdiene som befinner seg i dette intervallet.
% Om vannprøven er nøyaktig lik en avrundet verdi, altså er et heltall,
```

85

```
for i=1:length(vannprove)
for k=1:length(ISUSPR(N+1:end));
  if vannprove(i) == round(vannprove(i))
      % Om programmet finner at vannprøvetrykkverdien er lik heltall.
      if floor(vannprove(i))-0.5 <=ISUSPR(N+k) &&
ISUSPR(N+k) <=ceil(vannprove(i))+0.5;</pre>
  % NB! Problem om trykkverdien er heltall, da blir det kun feks 121 og 121 det
  % må være mellom, derfor er denne løkken satt inn (som forklart lengre
  % opp i programmet).
  % Variablene som midles:
    T_LAMPE1(indx1,i)=T_LAMP(N+k);
    T_{INT1}(indx1,i) = T_{INT}(N+k);
    T SPEC1(indx1,i) = T SPEC(N+k);
    VOLT_121(indx1,i)=VOLT 12(N+k);
    VOLT 51(indx1,i) = VOLT \overline{5}(N+k);
    VOLT MAIN1(indx1,i)=VOLT MAIN(N+k);
    ISUSTRYKK(indx1,i)=ISUSPR(N+k);
    ISUSNTR1(indx1,i)=ISUSNTR(N+k);
    HUMIDITY1(indx1,i)=HUMIDITY(N+k);
    indx1=indx1+1;
      end
  end
  % Gjentar programmet for verdier av vannprøvetrykket som ikke er heltall.
      if floor(vannprove(i))<=ISUSPR(N+k) && ISUSPR(N+k)<=ceil(vannprove(i));</pre>
    T LAMPE1(indx1,i)=T LAMP(N+k);
    T_INT1(indx1,i) = T_INT(N+k);
    T SPEC1 (indx1, i) = T SPEC (N+k);
    VOLT 121(indx1,i)=VOLT 12(N+k);
    VOLT 51(indx1,i) = VOLT \overline{5}(N+k);
    VOLT MAIN1(indx1,i)=VOLT MAIN(N+k);
    ISUSTRYKK(indx1,i)=ISUSPR(N+k);
    ISUSNTR1(indx1,i)=ISUSNTR(N+k);
    HUMIDITY1(indx1,i)=HUMIDITY(N+k);
    indx1=indx1+1;
      end
end
end
% Fjerner nullverdiene i variablene som bare definerer celler uten verdi
% egentlig.
[m,n]=size(T_LAMPE1);
for j=1:n;
for i=1:m;
if T LAMPE1(i,j)==0;
   T LAMPE1(i,j)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
   end
end
end
[m,n]=size(T_SPEC1);
for j=1:n;
for i=1:m;
 if T SPEC1(i,j)==0;
   T SPEC1(i,j)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
   end
end
end
[m,n]=size(T INT1);
for j=1:n;
for i=1:m;
if T_INT1(i,j)==0;
```

```
T INT1(i,j)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
   end
end
end
[m,n]=size(VOLT 121);
for j=1:n;
for i=1:m;
 if VOLT_121(i,j)==0;
   VOLT_121(i,j)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
   end
end
end
[m,n]=size(VOLT 51);
for j=1:n;
for i=1:m;
 if VOLT 51(i,j)==0;
   VOLT 51(i,j)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
   end
end
end
[m,n]=size(VOLT MAIN1);
for j=1:n;
for i=1:m;
 if VOLT MAIN1(i,j)==0;
   VOLT MAIN1(i,j)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
   end
end
end
[m,n]=size(ISUSTRYKK);
for j=1:n;
for i=1:m;
 if ISUSTRYKK(i,j)==0;
   ISUSTRYKK(i,j)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
   end
end
end
[m,n]=size(ISUSNTR1);
for j=1:n;
for i=1:m;
 if ISUSNTR1(i,j)==0;
   ISUSNTR1(i,j)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
   end
end
end
[m,n]=size(HUMIDITY1);
for j=1:n;
for i=1:m;
if HUMIDITY1(i,j)==0;
   HUMIDITY1(i,j)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
   end
end
end
% Programmet tar gjennomsnittet av verdiene til de ulike variablene som ble
% funnet for hvert av vannprøvedypene og lagerer disse i nye variabler.
for i=1:length(vannprove)
S=ISUSNTR1(:,i);
T=T SPEC1(:,i);
U=VOLT_121(:,i);
V=T LAMPE1(:,i);
W=ISUSTRYKK(:,i);
X=VOLT_51(:,i);
Y=VOLT MAIN1(:,i);
Z=T INT1(:,i);
R=HUMIDITY1(:,i);
```

```
meanVOLT_MAIN(indx2) =mean(Y(~isnan(Y)));
meanVOLT_5(indx2) =mean(X(~isnan(X)));
meanT_SPEC(indx2) =mean(T(~isnan(T)));
meanT_INT(indx2) =mean(Z(~isnan(Z)));
meanT_LAMPE(indx2) =mean(V(~isnan(V)));
meanVOLT_12(indx2) =mean(U(~isnan(U)));
meanISUSTRYKK(indx2) =mean(W(~isnan(W)));
meanISUSNTR(indx2) =mean(S(~isnan(S)));
meanHUMIDITY(indx2) =mean(R(~isnan(R)));
indx2=indx2+1;
```

```
% Fordi det var seks ulike vertikale profiler som ble undersøkt i denne
% oppgaven, ble det valgt å gi disse ulike gjennomsnittsvariablene en
% ekstra bokstav kronoligisk etter tidspunkt de vertikale profilene var
% målt.
% a = stnr0252, b = stnr0255, c = stnr0257, d = stnr0269, e = stnr0280 og
% f =stnr0286.
```

meanVOLT\_MAINd=meanVOLT\_MAIN; meanVOLT\_5d=meanVOLT\_5; meanT\_SPECd=meanT\_SPEC; meanT\_INTd=meanT\_INT; meanT\_LAMPEd=meanT\_LAMPE; meanVOLT\_12d=meanVOLT\_12; meanISUSTRYKKd=meanISUSTRYKK; meanISUSNTRd=meanISUSNTR; meanHUMIDITYd=meanHUMIDITY;

00 NB! Programmet er slik at hver av variablene blir omvendt i forhold 8 til tidspunkt, altså det som tilsvarer minst trykk kommer først, og Ŷ dette er sluttpunkt for vertikal profil, fordi det er veien fra 8 bunn til topp som undersøkes her. Orientert etter vannprøvene, 8 meanISUSNTR(1) er lik vannprøve nummer 1 og nedover i vannsøyla. 8 Skal man se på noen av variablene og hvordan disse utvikler seg over tid, feks mot "Måling (nummer)" som i denne oppgaven, må man snu 8 8 gjennomsnittsvariablene her. Man kan feks bruke funksjonen "flipud" i Matlab. 8

#### Program for å midle ISUS-data til hver halve dbar

```
\%~\% Program for Å Midle isus-verdier til en halv desibar \%~\%
```

```
% Program som midler verdiene til ISUS-variabler til nærmeste halve
% desibar. Programmet runder verdiene fra ISUS-trykkvariabelen
% oppover og nedover til nærmeste halve dbar, og sorterer deretter disse
% verdiene og tilhørende andre ISUS-variabler i hver sin kolonne før de
% blir midlet.
% For ISUS-data både for opp- og nedtur vertikal profil. (Altså er CTD- og
% ISUS-data for både opp- og nedtur for en vertikal profil funnet på
% forhånd og knyttet sammen.)
[o,p]=max(ISUSPR);
ISUSPR1=ISUSPR(p+1:end); % Bruker kun data for oppturen, altså fra når
% ISUS-trykkvariabelen har nådd sin største verdi (bunnen av den vertikale
% profilen) og oppover i vannsøylen.
RundISUS=round(ISUSPR1/0.5)*.5; %Runder av verdien til ISUS-trykkvariabel
% til nærmeste halve dbar (0.5 dbar). Verdiene blir da 0 dbar, 0.5 dbar,
% 1.0 dbar osv, i stedet for for eksempel 1.2 dbar osv.
[x,y]=size(RundISUS);
for i=1:y;
```

```
if RundISUS(i)<0; % Erstatter de trykkverdiene som er mindre enn null med NaN
RundISUS(i)=NaN;
end
```

```
indx3=1; % Start telling
indx4=0; % Start telling
indx5=1; % Start telling
% Fårhåndsdefinerer variablene:
variabel1=[]; % Nitratkonsentrasjonsverdier for ISUS-data
variabel2=[]; % Temperaturvariabelen T INT for ISUS-data
ISUSPRvarb=[]; % Trykkvariabelen for ISUS-data
for k=1:y;
    indx3=1;
for i=1:y
    % Løkken sammenligner verdiene trykkvariabelen til ISUS-data med
    % avrundede trykkverdier for å sortere de ulike verdiene i en kolonne
    % for 0.0 dbar, en for 0.5 dbar, en for 1 dbar osv. For deretter å
    % kunne bergne gjennomsnittet av alle disse ulike kolonnene, og på den
    % måten få èn verdi for hver halve desibar.
    % Programmet henter ut verdier fra ISUS-data som tilsvarer
    % disse trykkverdiene, alt etter hvilke variabler man ønsker å midle
    % etter dybde. I dette tilfellet er det nitratkonsentrasjon og
    % temperaturvariabelen T INT som blir hentet ut.
if RundISUS(i)==0+indx4; % Sjekker om avrundet trykkverdi = 0, 0.5, 1 osv
    variabel1(indx3, indx5)=ISUSNTR(i+p); % Lagrer
    % nitratkonsentrasjonsverdier tilsvarende trykkverdiene i ny variabel.
    variabel2(indx3,indx5)=T INT(i+p);% Lagrer
    % temperaturverdier tilsvarende trykkverdiene i ny variabel.
    ISUSPRvarb(indx3, indx5)=RundISUS(i); % Lagrer trykkverdiene i en ny
    % variabel.
indx3=indx3+1;
end
end
indx4=indx4+0.5;
indx5=indx5+1;
end
% Fjerner nullverdier fra variablene. Nullverdien oppstår fordi indeksene
% ikke nullstilles mellom hver trykkverdi, og er bare der fordi variabelen
% ikke har noen verdi der, og Matlab setter inn null autmoatisk.
% Dette betyr at man mister trykkverdien og tilsvarende variabelverdier for
% ISUS-data hvor trykkverdien er null. For de tilfellene programmet ble
% brukt i oppgaven var det ikke nødvendig med ISUS-data for trykkverdi
% tilsvarende null.
[a,b]=size(variabel1);
for j=1:b;
for i=1:a;
if variabel1(i,j)==0;
  variabel1(i,j)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
end
end
end
[c,d]=size(variabel2);
for j=1:d;
for i=1:c;
if variabel2(i,j)==0;
  variabel2(i,j)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
end
end
end
```

```
[s,t]=size(ISUSPRvarb);
for j=1:t;
for i=1:s;
if ISUSPRvarb(i,j)==0;
   ISUSPRvarb(i,j)=NaN; % Erstatter 0 med NaN
 end
end
end
% Deretter ble gjennomsnittet av de ulike verdiene i variablene som
% tilsvarte én trykkverdi midlet.
ISUSNTRmean=[];
ISUSPRmean=[];
ISUST INTmean=[];
hallo=[];
hei=[];
goddag=[];
indx7=1;
% Variabel for nitratkonsentrasjonsvariabel til ISUS-data:
for l=1:b
    hallo=variabel1(:,1);
ISUSNTRmean(indx7)=mean(hallo(~isnan(hallo))); %tar gjennomsnittet av
% variabel og lagrer som ny variabel for alle verdier som ikke er lik NaN
% (NotA Number).
indx7=indx7+1;
end
% Variabel for trykkvariabelen til ISUS-data:
ISUSPRmean=[];
indx8=1;
for l=1:t
    hei=ISUSPRvarb(:,1); %Tar gjennomsnitt av trykk, disse verdiene er jo
 % like i utgangspunktet, blir gjort for å få ut en enkel trykkverdi som
% kan kobles til variabelen ISUSNTRmean.
ISUSPRmean(indx8)=mean(hei(~isnan(hei)));
indx8=indx8+1;
end
% Variabel for temperaturvariabel T INT:
ISUST INTmean=[];
indx9=1;
for l=1:d
    goddag=variabel2(:,1);
ISUST INTmean(indx9)=mean(goddag(~isnan(goddag)));%tar gjennomsnittet av
% variabel og lagrer som ny variabel for alle verdier som ikke er lik NaN
% (NotA Number).
indx9=indx9+1;
end
```

# Vedlegg 2

Vertikale profiler nummer 0252, 0255, 0257, 0269, 0280 og 0286 før og etter korrigering av ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon.





Figur A. Midlede ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon før korrigering (rød graf) sammen med vannprøveverdier for nitratkonsentrasjoner (blå graf) som funksjon av dybde for vertikal profil nummer 0252.



Figur B. Midlede ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon etter korrigering (rød graf) sammen med vannprøveverdier for nitratkonsentrasjoner (blå graf) som funksjon av dybde for vertikal profil nummer 0252.



Figur C. Midlede ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon før korrigering (rød graf) sammen med vannprøveverdier for nitratkonsentrasjoner (blå graf) som funksjon av dybde for vertikal profil nummer 0255.



Figur D. Midlede ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon etter korrigering (rød graf) sammen med vannprøveverdier for nitratkonsentrasjoner (blå graf) som funksjon av dybde for vertikal profil nummer 0255.



Figur E. Midlede ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon før korrigering (rød graf) sammen med vannprøveverdier for nitratkonsentrasjoner (blå graf) som funksjon av dybde for vertikal profil nummers 0257.



Figur F. Midlede ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon etter korrigering (rød graf) sammen med vannprøveverdier for nitratkonsentrasjoner (blå graf) som funksjon av dybde for vertikal profil nummer 0257.



Figur G. Midlede ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon før korrigering (rød graf) sammen med vannprøveverdier for nitratkonsentrasjoner (blå graf) som funksjon av dybde for vertikal profil nummer 0269.



Figur H. Midlede ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon etter korrigering (rød graf) sammen med vannprøveverdier for nitratkonsentrasjoner (blå graf) som funksjon av dybde for vertikal profil nummer 0269.



Figur I. Midlede ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon før korrigering (rød graf) sammen med vannprøveverdier for nitratkonsentrasjoner (blå graf) som funksjon av dybde for vertikal profil nummer 0280.



Figur J. Midlede ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon etter korrigering (rød graf) sammen med vannprøveverdier for nitratkonsentrasjoner (blå graf) som funksjon av dybde for vertikal profil nummer 0280.



Figur K. Midlede ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon før korrigering (rød graf) sammen med vannprøveverdier for nitratkonsentrasjoner (blå graf) som funksjon av dybde for vertikal profil nummer 0286.



Figur L. Midlede ISUS-instrumentverdier for nitratkonsentrasjon etter korrigering (rød graf) sammen med vannprøveverdier for nitratkonsentrasjoner (blå graf) som funksjon av dybde for vertikal profil nummer 0286.

# Vedlegg 3

Diverse figurer fra undersøkelsen av årsaken til differansen mellom nitratkonsentrasjon målt med vannprøver og nitratkonsentrasjon målt med ISUSinstrumentet

Temperaturvariabelen TINTERN som funksjon av temperaturvariabelen TLAMPE



Figur M. Temperaturvariabelen *T*<sub>INTERN</sub> som funksjon av temperaturvariabelen *T*<sub>LAMPE</sub> for de seks vertikale profilene som ble undersøkt i oppgaven (nummer 0252, 255, 257, 0269, 0280 og 0286).

Temperaturvariabelen TLAMPE som funksjon av temperaturvariabelen TSJØVANN



Figur N. Temperaturvariabelen *T*<sub>LAMPE</sub> som funksjon av temperaturvariabelen *T*<sub>SJØVANN</sub> for de seks vertikale profilene som ble undersøkt i oppgaven (nummer 0252, 255, 257, 0269, 0280 og 0286).