

Studie av sensorteknologi og vannkvalitet
i veksthusproduksjon med bruk av
resirkulering av næringsløsning.

Emil Solheim Sundal

Master i realfag

Innlevert: juli 2017

Hovedveileder: Øyvind Mikkelsen, IKJ

Medveileder: Liz Helena Froes Coelho, NTNU Samfunnsforskning
Mona Schiefloe, NTNU Samfunnsforskning

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Institutt for kjemi

Sammendrag

For at grønnsaksprodusenter skal opprettholde økonomisk fortjeneste og fortrolighet kreves det effektiv produksjon og tilfredse kunder. Produkter av høy kvalitet sikrer at kunder kjøper deres produkt flere ganger. Sammensetningen av næringsløsningen som tilføres plantene er helt avgjørende for å oppnå produkter av høy kvalitet. Her kan både høye og lave mengder av ulike næringsstoffer gi uheldige effekter for plantene og matproduksjonen. Produksjonen av salat i Norge benytter seg vanligvis av gjødsel basert på elektrisk konduktivitet (EC) i næringsløsningen. En slik målemetode gir kun et bilde av den totale mengden næring i løsningen og er i seg selv ikke tilstrekkelig for å optimalisere næringsløsningen for hvert enkelt grunnstoff etter plantenes behov. Dette er spesielt ugunstig når veksthuset resirkulerer vann og næringsstoffer, og det kan oppstå ubalanse i næringsløsningen uten at det oppdages.

Denne masteroppgaven er en del av to større prosjekter (OptiDyrk og SensoDyrk) som koordineres av NTNU Samfunnsforskning AS / CIRiS. Prosjektene tar i bruk sensorteknologi fra andre bransjer for å oppnå løpende og automatisk overvåkning av en rekke viktige næringsstoffer i et kommersielt produksjonsanlegg for salat. Andre bransjer benytter allerede i dag sensorer for blant annet nitrogen, fosfor og kalium. Prosjektene vil teste slik sensorteknologi for mulig anvendelse i kommersiell veksthusproduksjon av salat. Det er også satt som mål å demonstrere et teknologikonsept for kontinuerlig overvåkning av kalium og nitrogen, samt jevnlig målinger av fosfor.

Foruten å demonstrere et nytt teknologikonsept for detaljert overvåkning av næringsløsningen, er det også et mål at prosjektene skal gi innsikt om avvik mellom plantenes reelle næringstilgang under kommersiell produksjon og anbefalt næringstilgang. Store variasjoner og avvik medfører større muligheter for å optimalisere produksjonen. Å finne måter å optimalisere produksjonen er utvilsomt av interesse for veksthusprodusentene. Deres verdiskapning og økonomiske resultat harmonerer med deres målsetning om økt vekst og produktkvalitet samt større motstandsdyktighet mot sykdom i plantene.

Prøvetakingen vil bli gjennomført ved hjelp av ulike sensorer som måler kontinuerlig samt manuelle prøver hvor elementanalyse vil utføres ved ICP-MS, oppløst organisk materiale ved forbrenning sammen med NDIR, utvalgte ioner med ioneselektive elektroder og

ionekromatografi. Det vil også bli sett på hvordan endring av EC fører til endring av næringsløsninger, samt om næringsløsningen endrer seg over en kortere periode opp mot langtidsendringer.

Resultatene fra dette prosjektet viser at flere av sensorene som ble testet var pålitelige og ga akseptable målinger. Særlig lovende var kaliumsensoren som målte verdier som ikke hadde signifikante forskjeller med verdier målt med ICP-MS ($P > 0.05$, 95% konfidensintervall). DOC, temperatur, kalium og kalsium hadde en lav nedgang over perioden, mens pH og ammonium hadde en lav økning. Grunnet noen problemer med strømbrudd og ødelagte sensorer/membraner, ble de fleste sensorene påvirket av dette ved å ha noen hull i sine målinger. Målinger gjort over en mer intensiv periode på to dager viste at det var en merkbar nedgang i den totale konsentrasjonen av de ulike næringsstoffene, men at det var ulik nedgang. Økning av konsentrasjon for kalsium etter vanning kontra før vanning ble målt. Det ble også vist at EC påvirker næringsblandingen, og dermed næringstilgangen, for vanninger i form av en kaskade av ujevne målinger.

Summary

In order for vegetable producers to maintain economic profit and confidentiality, efficient production and satisfied customers are required. High quality products ensure that customers purchase their product multiple times. The composition of the nutrient solution applied to the plants is essential for obtaining high quality products. Here, both high and low levels of different nutrients can cause adverse effects on plants and food production. The production of lettuce in Norway usually utilize fertilizers based on electrical conductivity (EC) in the nutrient solution. Such a measurement method only provides an image of the total amount of nutrients in the solution and is not in itself sufficient to optimize the nutrient solution for each individual element according to the plant's needs. This is especially unfavorable when the greenhouse recycles water and nutrients, and there may be imbalances in the nutritional solution without it being detected.

This Master Thesis is part of two major projects (OptiDyrk and SensoDyrk) coordinated by NTNU Samfunnsforskning AS / CIRiS. The projects use sensor technology from other industries to achieve continuous and automatic monitoring of a number of important nutrients in a commercial salad production plant. Other industries already use sensors for nitrogen, phosphorus and potassium. The projects will test such sensor technology for possible use in commercial greenhouse production of lettuce. It is also a goal to demonstrate a technology concept for continuous monitoring of potassium and nitrogen, as well as regular measurements of phosphorus.

In addition to demonstrating a new technology concept for detailed monitoring of nutritional solutions, it is also a goal that the projects will provide insight into deviations between the plants' actual nutrient approaches during commercial production and recommended nutritional access. Large variations and deviations bring greater opportunities to optimize production. Finding ways to optimize production is undoubtedly of interest to the producers. Their economic results are in line with their goal of increased growth and product quality as well as greater resistance to disease in the plants.

The sampling will be carried out using various continuous and continuous sensors, as well as manual samples where elemental analysis will be performed by ICP-MS, dissolved organic matter by combustion with NDIR, selected ions with ion selective electrodes and ion chromatography. It will also researched how the change in EC leads to a change in nutritional

solutions, as well as whether the nutritional solution changes over a shorter period towards long-term changes.

The results from this project show that several of the sensors tested were reliable and gave acceptable measurements. Particularly promising was the potassium sensor as measured values that did not have significant differences with values measured with ICP-MS ($P > 0.05$, 95% confidence interval). DOC, temperature, potassium and calcium had a low decrease over the period, while pH and ammonium had a low increase. Due to some power outages and broken sensors / membranes, most sensors were affected by missing some periods in their measurements.

Measurements made over a more intense two-day period showed that there was a noticeable decrease in the total concentration of the various nutrients, but that there were differences in the decline. Increase in calcium concentration after the irrigation system versus before watering was measured. It was also shown that EC affects the nutrient mixture, and thereby nutrient intake, from watering in the form of a cascade of uneven availability of nutrition solution.

Forord

Arbeidet med denne oppgaven har foregått fra sommeren 2016 til juli 2017, som avsluttende masteroppgave i lektorutdanning i realfag med spesialisering i kjemi og biologi ved Institutt for kjemi ved Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet (NTNU).

For å realisere denne oppgaven har jeg hatt mange hjelpere rundt meg. Først vil jeg takke Mona Schiefloe og Liz Helena Froes Coelho ved NTNU Samfunnsforskning AS, avd. CIRiS for å få jobbe med en så spennende oppgave. Deres engasjement overfor prosjektet smittet over på alle deltagere og dere reiste mange gode spørsmål under de ulike møtene. En stor takk går også til Ragnhild og Jonas Viken ved Viken Østre Gartneri AS på Frosta. Dere lærte meg utrolig mye om drift, planlegging og gjennomføring ved et gartneri av denne størrelsen og vi hadde noen trivelige dager mens jeg hadde intensiv-lab der. Enhver forespørsel ble mottatt med smil og et ønske om at prosjektet skulle gå bra.

Min veileder Øyvind Mikkelsen ved Institutt for kjemi fortjener mer enn en stor takk for god og nyttig veiledning. Uansett hvor du var i verden så var du mulig å nå, hadde du alltid gode svar og kom med verdifulle innspill. Jeg vil også takke Syverin Lierhagen som har utført ICP-MS analysene for meg.

Avslutningsvis vil jeg takke alle mine gode venner og medstudenter på Lektorutdanningen, men spesielt Gisle Roel Bye for uvurderlig samarbeid gjennom utfordrende og minneverdige år. Jeg vil også uttrykke takknemlighet ovenfor Sander Sandvik, Ulf Skjerve og Brage Sæth for korrekturlesing.

Emil Solheim Sundal

Trondheim, 10. juli 2017.

Forkortelser og definisjoner

Akkumulering – Opptak av et stoff uten å ha noen mekaniske for å bli kvitt stoffet.

Biotilgjengelighet - Andel av substansen som er tilgjengelig for organismens stoffskifteprosess (Manahan, 2010).

DOC – Oppløst organisk karbon

EC – Elektrisk konduktivitet

ICP-MS – Induktivt koplet plasma – massespektrometri

(HR)-ICP-MS – Høyoppløselig induktivt koplet plasma - massespektrometri

IC – Ionekromatografi

m/z – masse-til-ladningsforhold

MQ – Milli-Q, rensset vann

NTNU – Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet

Næringsløsning – Vann tilsatt ioner, hovedsakelig for å promotere vekst

TOC – totalt organisk karbon

Innholdsfortegnelse

Summary	iii
Forord	v
Forkortelser og definisjoner	vi
Figurer.....	ix
Tabeller	xi
1 Innledning.....	1
2. Teori	4
2.1 Vannprøvetaking.....	4
2.2 Parametere på vannkvalitet	6
2.2.1 pH	6
2.2.2 Konduktivitet	8
2.2.3 Oppløst organisk karbon (DOC).....	8
2.3 Metaller og næringsstoffer	9
2.3.1 Kilder til metaller i vann	10
2.3.2 Speciering av metaller i vann	10
2.3.3 Essensielle plantenæringsstoffer	12
2.3.4 Biotilgjengelighet.....	15
3 Instrumenter og statistikk.....	16
3.1 Induktivt koplet plasma – massespektrometri (ICP-MS).....	16
3.2 Ionekromatografi	18
3.3 TOC-analysator	19
3.4 Sensorer til automatisk prøveoppsamling	19
3.4.1 Nitratsensor	20
3.4.2 Kalium-, pH- og ammoniumsensor	20
3.4.3 Kalsium sensor.....	21
3.4.4 Sensor for spormetaller.....	21
3.4.5 Sensor for ledningsevne og oksygen	21
3.5 Statistikk.....	22
4 Metoder og utstyr	25
4.1 Introduksjon.....	25
4.2 Oppsettet ved Viken Gartneri	25
4.2.1 Om anlegget	25
4.2.2 Resirkuleringssystemet	26
4.3 Innsamling av data	28
4.4 Automatisk innsamling av prøver	30
4.5 Vurdering av metode og prosedyre.....	32
5 Resultater og diskusjon.....	35
5.3 Nitratsensor	35
6.2 Kalium, pH, temperatur og ammoniumsensor	36
6.3 Kalsiumsensor	40
6.4 Spormetallsensor	41

6.5	Konduktivitetsensor	41
6.6	Instrumentelle data.....	43
6.6.1	IC.....	43
6.6.2	DOC.....	43
6.7	Intensivprosjekt	44
6.8	Forslag til endring av oppsett for næringsløsning	47
7	Konklusjon	49
8	Fremtidig arbeid	51
	Kildehenvisninger	52
	Vedlegg A	A1

Figurer

Figur 1 Oversikt over de ulike fasene metall kan forekomme som i vann (Stumm & Morgan, 1996; fritt oversatt).	11
Figur 2 Eksempler på undernæring av næringsstoffer i mais. Her vist ved underernæring av fosfat, kalium og nitrogen (foto: Reece & Campbell, 2011).	13
Figur 3 Illustrasjon av nitratsensor (t.v.) og kaliumsensor (t.h) benyttet i prosjektet (optidyrk/sensodyrk)	20
Figur 4 Illustrasjon over resirkulasjonssystemet ved Viken Østre Gartneri (foto: SensoDyrk)	27
Figur 5 Bilde fra inne i veksthuset. På bilde kan 15 ml og 50 ml prøverør observeres. De mørke ledningene langs bordet (ned t.h. på bildet) er slangene vanningene inn til bordet kommer gjennom (foto: privat)	28
Figur 6 Illustrasjon av innsamling av vann på slutten av vanningsbordet (foto: privat).	29
Figur 7 Illustrasjon av sensoroppsettet ved Viken Østre Gartneri (Illustrasjon: SensoDyrk)	30
Figur 8 Illustrasjon av sensorsystemet ved SensoDyrk. Diagramtegning for oppsettet (foto: SensoDyrk).....	31
Figur 9 Resultater fra nitratsensor	35
Figur 10 Sammenligning mellom resultater fra nitratsensor opp mot resultater fra IC	36
Figur 11 Resultater fra måling av pH	37
Figur 12 Resultater fra måling av temperatur	38
Figur 13 Resultater fra måling av ammonium	38
Figur 14 Resultater fra måling av kalium.....	39
Figur 15 Sammenligning mellom resultater fra måling av kalium med sensor opp mot resultater fra ICP-MS	40
Figur 16 Resultater fra måling av kalsiumsensor. Måledata fra ICP-MS er også markert (illustrasjon: OptiDyrk)	41
Figur 17 Illustrasjon over beregning av lederevne (uten nitrat) (illustrasjon: OptiDyrk).....	42
Figur 18 Illustrasjon over beregning av lederevne (med nitrat) (illustrasjon: OptiDyrk)	42
Figur 19 Resultater fra ionekromatografi. Figuren viser verdier målt for klorid, fosfat, sulfat og nitrat.	43
Figur 20 Resultater fra målinger av DOC.....	44
Figur 21 Resultater fra intensivmålinger. Målinger er tatt før og etter plantebordet.....	45
Figur 22 Resultat fra intensivmåling vanning 7 med resultat for næringsstoffkonsentrasjon før og etter plantebordet.....	47
Figur 23 Resultat fra intensivmåling vanning 8 med resultat for næringsstoffkonsentrasjon før og etter plantebordet.....	47

Figur 24 Illustrasjon av foreslått forbedring av system for tilsetting av næringsløsninger (Foto: Ulf Skjerve, fritt etter OptiDyrk, 2017)..... 48

Tabeller

Tabell 1 Oversikt over makro- og mikronæringsstoffer som er essensielle for planter. Deres viktigste funksjoner og relativ masseandel er også inkludert i tabellen. (Biologiboka. Fritt oversatt. Nå andre og)	14
Tabell 2 Oversikt over næringsblandingene tilsatt næringsløsningen ved Viken Østre Gartneri, og de konsentrasjonene næringsstoffene foreligger som i næringsløsningen. Nederst er anbefaling for disse konsentrasjonene for rapid salat	27
Tabell 3 Oversikt over gjennomsnittsverdier for målinger gjort ved intensivmålinger over to dager (N=31)	44

1 Innledning

Grønnsaksprodusenter er avhengig av høy produktivitet og kvalitet på sine produkter for å opprettholde økonomisk fortjeneste gjennom effektiv produksjon og tilfredse kunder. I en verden hvor «alle» leter etter revolusjonære løsninger for produksjonen, løsninger som alene kan utgjøre en betydelig prosentvis fortjeneste for bedriften, er det lett å overse de små justeringene. Ved å optimalisere produksjonen kan produsenter se etter mindre forbedringer på flere områder.

Streben etter å øke lønnsomheten hos en bedrift er ikke et unikt fenomen blant veksthusprodusenter, men det settes høye forventninger fra konsumentene til produktene. Salater og urter skal se friske ut, smake godt, ha relativt lang holdbarhet og være sunne. Samtidig skal pris og tilgjengelighet være etter kundens ønske. På den andre siden av produktet er produsentene, som må forholde seg til å produsere både kvantitet og kvalitet med nøye hensyn på god økonomisk vekst.

Det snakkes om «god plantehelse». En plante med god helse som innehar full funksjonalitet, er det beste forsvarssystemet hos en plante, enten det er forsvar mot angrep fra vann, jord eller luft. Planter med god helse er mindre utsatt for infeksjon, mindre attraktive for pester og mer robuste til å motstå suksessfulle angrep på planten. Inne i veksthuset er alle disse tre frontene representert (Dragland, 2003).. Jordsmonnet som benyttes for plantene er relativt lett å kontrollere da det bestilles fra større produsenter. Luften inne i veksthuset er også relativt lett å kontrollere, gitt at det er muligheter for å åpne vindu/tak om det skulle forekomme en lekkasje eller lignende. Det største usikkerhetsmomentet er vannet og næringsløsningen

Fra biologien vet vi at planter og trær vokser som et resultat av fotosyntesen. Dette gjør at næringen som er tilgjengelig rundt røttene hos en plante er vital for dens helse (Reece & Campbell, 2011). Vannkvaliteten i et veksthus, og sammensetningen av næringsløsning, er det viktigste området for plantehelsen. Dette medfører et behov for bevisstgjøring av kvaliteten på det som tilføres plantene via vannet og næringsløsningen (Wang & Tadashi, 1997; Chen et al., 2004).

NTNU Samfunnsforskning AS avd. CIRiS startet opp prosjektene OptiDyrk og SensoDyrk for å kunne se mer på dette. OptiDyrk-prosjektet skulle se mer på optimalisering av salatproduksjon i veksthus ved forbedret overvåkning og kontroll av næringsløsningen. Ved å ta i bruk sensorteknologi fra andre bransjer skulle en kunne få data som kunne gi en indikasjon på avvik mellom plantenes reelle næringstilgang under kommersiell produksjon

opp mot anbefalt næringstilgang. Resultatene fra sensorene skal ideelt sett føre til å utvikle et nytt, teoretisk konsept for automatisert tilførsel av de enkelte næringsstoffene.

SensoDyrk-prosjektet skulle se mer på sensorteknologi og metoder for bekjempelse av rotpatogener i resirkulerende dyrkningsanlegg for salat. Prosjektet hadde som mål å resultere i ny kunnskap om sammenhengen mellom pH, ledetall, ioner i næringsløsningen, vanntemperatur, oppløst oksygen og utvalgte metaller.

Denne oppgaven vil fungere som et skjæringspunkt mellom begge prosjektene. Resultatene fra begge prosjektene vil ligge til grunn for funnene som diskuteres i denne oppgaven. Hovedmålet med oppgaven er å belyse sensorteknologi og vannkvalitet i veksthusproduksjon med resirkulerende næringsløsning. Det vil særlig bli sett på om;

- *ledetall (elektrisk konduktivitet, EC) er et godt mål på en næringsløsningssammensetning, om det eksisterer lang- og korttidsendringer i næringsløsningen (fysikalsk-kjemiske parametere, inkludert pH, ledningsevne, næringsstoffer, sporelementer og oppløst organisk karbon.*
- *det er noen endring i sammensetningen av næringsløsningen på det som sendes til vanning og det som kommer ut etter vanning.*
- *påliteligheten til de benyttede sensorene for måling av næringsløsningen over tid er akseptabel.*

For å finne svar på disse problemstillingene ble det i perioden fra april 2016 og til mars 2017 gjennomført ulike perioder med manuell og automatisk prøvetaking ved Viken Østre Gartneri Frosta. De manuelle prøvene ble tatt av undertegnede, personene bak OptiDyrk og SensoDyrk, Institutt for Kjemi og en ansatt ved gartneriet. For å sikre kvaliteten på prøvetakingene ble det laget en mal i henhold til Norsk Standard samt at en praktisk demonstrasjon ble gjennomført av Institutt for Kjemi. Institutt for Kjemi og SensoDyrk/OptiDyrk sto for oppsettet av sensorsystem med ulike sensorer som skulle testes for både de respektive ionene og pålitelighet. Det vies interesse for å se om det forekommer drift i sensorene, om de går i stykker eller ikke detekterer samme mengde som de ISO sertifiserte apparater som ICP-MS og IC på laboratorium. Det vil også bli sjekket for oppløst organisk karbon ved forbrenning sammen med NDIR.

I etterkant av prøvetakingene, og i forkant av denne oppgaven, har både OptiDyrk og SensoDyrk offentliggjort sine resultater. Ettersom det har vært et samarbeid mellom disse prosjektene og Institutt for Kjemi ved NTNU Gløshaugen er de samme datasettene vært

tilgjengelige for alle parter. Dette medfører noe overlapp av resultater og figurer, men med litt ulike fremstillinger og fokusområder.

2. Teori

I denne delen vil det belyses relevant teori for oppgaven. Det er delt opp litt etter hvilke av de største hovedområdene det faller under. Noen av undertemaene kan ha tilhørighet i flere hovedområder, men da er de satt under den de har mest interaksjon med i forhold til resultat/diskusjon. Temaene vannkvalitet, prøvetaking, veksthus, sensorer, analyseapparater og metaller vil bli gjennomgått og belyst av relevante artikler.

2.1 Vannprøvetaking

Innhenting og oppbevaring av vannprøver, det involverte utstyret og sted for innsamling kan ikke være basert på tilfeldigheter. Det hjelper lite å ha presise instrumenter om prøvene ikke blir tatt på en unison, repeterbar og kvalifisert måte. For å sikre pålitelige resultater må en gjøre nødvendige grep på forhånd for å utelukke at resultatene må ansees som ugyldige. Målinger som foretas i vann er kritiske, og verdiene som utforskes er relativt lave hver for seg. Men om flere av parameterne innehar små feil vil summen av disse kunne utgjøre signifikante feil. Dette medfører et behov for standardisering innenfor alle ledd i slik prøvetaking, og for å muliggjøre vurdering rundt hvorvidt tiltak må iverksettes (Direktoratgruppa for vanndirektivet, 2010).

International Organization for Standardization (ISO) er en komité som utvikler internasjonale standarder, og Norge er en del av denne komitéen. Et eksempel er standarder for vannundersøkelser (NS-ISO 5667). Denne standarden tar for seg hvordan man kvalitetssikrer feltprosedyrer for ulike forekomster av vann, og beskriver alternativer til forberedelser, oppbevaring og etterarbeid. De teknikker og grep som beskrives er ment å være til hjelp for de(n) som gjennomfører prøvetakingen på en så kvalifisert og ensartet måte som mulig. Det vil videre i dette kapittelet bli lagt frem noen av de grepene som er viktige for vannprøvetaking med vekt på ISOs standarder.

Fetter (2001) poengterer viktigheten med å vite hensikten med innsamling av prøver før den gjennomføres. Det finnes ulike standarder for hvordan prøver skal tas etter hvor og/eller hva som innsamles. ISO opererer med ulike standarder for prøvetaking for områdene som er relativt tett knyttet opp mot dette forsøket, med for eksempel standarder prøvetaking i drikkevann (Standard Norge, 2006b) og for bekker og elver (Standard Norge, 2016).

Vannforskriften (2006) legger føringer for at prøvetaking av normale vannforekomster skal gjennomføres etter gjeldende standarder, enten nasjonale eller internasjonale. Det gjelder også om det skal måles for fysiologiske eller kjemiske parametere.

Det er anbefalt av Norsk Standard at det gjennomføres opplæring før man begynner å utføre prøvetakinger alene (Standard Norge, 2006b). En avgjørende faktor for hvordan man skal utføre prøvetakingene er hva man vil finne ut av. Blant alle ulike teknikker som brukes er de to mest benyttede teknikkene grabbprøver (stikkprøver) og sammensatte prøver (Manahan, 2010). Stikkprøver gjennomføres hovedsakelig manuelt (Standard Norge, 2006a) og viser et øyeblikksbilde av kvaliteten på vannet der det ble tatt. For å få et mer helhetlig bilde, fra både flere steder og tider, kan en sammensatt prøve analyseres (Manahan, 2010; Standard Norge, 2006a). På generell basis bør prøvetakinger av vannforekomster gjennomføres på ulike punkt slik at man får et bedre bilde av vannet. Dersom det er steder hvor vannet kan virke inhomogent fordelt skal disse unngås med mindre det er av spesiell interesse (Standard Norge, 2012a, 2016).

Resultatenes presisjon avhenger i stor grad av utstyret som blir benyttet. Standard Norge (2006a) uttrykker at utstyret som brukes bør være laget til formålet. Analyse av spormetaller nevnes særlig, ettersom enhver «smitte» fra prøvetakingsutstyret vil kunne påvirke resultatet kraftig. Men selv om riktig utstyr blir benyttet, kan andre rutiner påvirke resultatet. Vasking av utstyr er viktig. Utstyr og beholdere som skal komme i kontakt med vannprøvene skal være rensert (Standard Norge, 2006a). Det er fordelaktig å benytte så få mellomsteg som mulig under prøvetakingen for å forhindre kontaminering og endring av vannets egenskaper (Standard Norge, 2016).

Det finnes ingen måte å fullstendig hindre at en vannprøve endrer seg etter innsamlingen. Men ved å oppbevare prøver riktig, og ved tilsetninger, kan man minimere kontamineringen (Manahan, 2010). Plastrør av polyetylen er av de hyppigst benyttede rørene for å oppbevare prøver i ettersom de er egnet for undersøkelser både for fysiske og kjemiske parametere i vann (Standard Norge, 2006a). Disse oppfyller kravene om at utstyret som benyttes skal forhindre fordamping, forurensning og adsorpsjon på veggene. Men det er ikke bare beholderne i seg selv som er avgjørende. Prøvevolumet er også viktig, da små mengder prøvevolum fører med seg et stort overflate:volum-forhold (Standard Norge, 2006a). Dette leder i særlig grad til at adsorpsjon på veggene forekommer. Konserveringsmidler kan tilsettes for å hindre adsorpsjon. Salpetersyre (HNO_3) er et slikt konserveringsmiddel og benyttes ofte når det skal analyseres for spormetaller, da salpetersyre hindrer metallene fra å adsorbere på veggene og heller holder seg i løsningen (Manahan, 2010).

Kontaminering av prøve kan komme fra flere hold enn bare innsiden av prøvetakingsutstyret. Hansker ansees som en viktig faktor for å minimere kontaminering (Standard Norge, 2006b).

Men selv bruk av hansker eliminerer ikke viktigheten av å lagre utstyret i rene omgivelser (Standard Norge, 2006b). Forurensninger på utsiden av utstyr kan blandes med prøvens innhold og gi feilaktige resultater. Innenfor dette faller også viktigheten av å håndtere lokk til rør/flasker riktig ved å ta de av rett før innsamling av prøve og forsikre seg om at lokket posisjoneres på en slik måte at det ikke kan kontamineres på innsiden. Alt utstyr som benyttes må vurderes etter deres grad av påvirkning på kontaminering (Standard Norge, 2006b).

Sesongvariasjoner kan påvirke vannkvalitet (Standard Norge, 2012a). Dette medfører at det kan være nyttig å ta prøver over flere perioder for å få et mer helhetlig bilde. Men det er lett å overse endringene i de naturlige prosessene i vann over tid. Vannkvaliteten kan variere over dager, uker, måneder og år (Standard Norge, 2016). Man må derfor vurdere hvorvidt disse prosessene påvirker vannet som testes, og til hvilke tider prøvene skal tas (Standard Norge, 2012a).

2.2 Parametere på vannkvalitet

Det er vanskelig å sette en enkel definisjon på vannkvalitet grunnet de mange faktorene som spiller inn. Hva kjennetegner god eller dårlig kjemisk tilstand? Kvalitetskravet til vannet avhenger av hva det skal brukes til. Det er derfor viktig å legge mer vekt på de parameterne som er mest aktuell for de enkelte brukerinteressene enn å legge alle parameterne til grunnlag for beslutning om vannets kvalitet (Andersen et al., 1997). Klassifisering av vannforekomster, og informasjon om deres tilstand, kan måles opp mot referanseforhold for å karakterisere vannkjemiske parametere (Direktoratgruppa for vanddirektivet, 2010). Dette innebærer klassifisering av både biologiske, fysisk-kjemiske og hydrologiske egenskaper til vann, og alle tre områdene bør inngå i en vurdering av vannkvaliteten (Chapman, 1992). Denne oppgaven vil i all hovedsak se på et selektert utvalg fysisk-kjemiske støtteparameterne som det har blitt sett på, og disse parameterne vil i dette delkapittelet bli gjennomgått.

2.2.1 pH

En av de parameterne som har størst påvirkning på kjemiske og biologiske variabler i vann er pH (Chapman, 1992; Fondriest Environmental, 2013). pH gir en indikasjon på innholdet av H^+ -ioner, og defineres som en intensitetsfaktor som følger en logaritmisk skala mellom 0 og 14 (Stumm & Morgan, 1996). Dette gjengis i formelen:

$$pH = -\log[H^+] \quad (1)$$

Formel (1) viser sammenhengen mellom pH og den negative logaritmen av konsentrasjonen av H^+ -ioner.

Vann refereres til etter dets pH. Om $pH > 7$ refereres vannet til som basisk. Ved $pH < 7$ refereres det til som surt. $pH = 7$ er ansett som nøytralt. Ettersom pH-skalaen er logaritmisk, vil et fall på 0,1 pH øke surheten med 30%. Alle disse verdiene er gjeldende for 25 °C og 1 atm trykk. Temperatur og trykk har dermed stor påvirkning da disse faktorene påvirker pH (Fondriest Environmental, 2013). Temperatur endrer ikke pH, men skifter skalaen for å matche dette (Fondriest Environmental, 2013 og 2014b) Vann, som ved 25 °C er $pH = 7$, vil ved 0 °C ha $pH = 7,47$ og defineres som nøytralt.

Balansen mellom de oppløste formene av karbondioksid (CO_2), karbonsyre (H_2CO_3), bikarbonation (HCO_3^-) og karbonation (CO_3^{2-}) kontrollerer pH i vannforekomster som ikke er forurenset. Siden bare en liten fraksjon av CO_2 hydratiserer til H_2CO_3 , blir den totale mengden oppløst CO_2 i vann generelt sett satt til å være det samme som $[H_2CO_3]$ (Stumm & Morgan, 1996). Stumm (1996) sier også at det er analytisk vanskelig å differensiere mellom disse. De nevnte elementene er de som hovedsakelig avgjør pH-verdien i vann, men andre forbindelser, som humussyre og fulvosyre, kan også bidra (Chapman, 1992; Stumm & Morgan, 1996).

Målinger av pH bør gjøres *in situ*. Dersom prøven blir stående før det blir gjort måling, kan mange faktorer spille inn og påvirke resultatet (Standard Norge, 2012b). Å måle pH er forholdsvis enkelt og kan gjøres med en pH-elektrode. pH-elektroden er temperaturavhengig, men elektroden som ble brukt til blant annet måling av pH (ISEmax CAS40D fra Endress+Hauser) korrigerer automatisk for dette. Råvannet som kommer inn til gartneriet antas å ha en pH-verdi på rundt 6.7-9.1 (Frosta Kommune, 2009) noe som er innenfor de tillatte grensene satt til pH-verdiintervallet 6.5-9.5.

Måling av pH har enkelte, potensielle feilkilder. Skoog et al. (2004) fremmer problemer med lav ionestyrke som en feilkilde ved pH-målinger. Bruk av glasselektroder i lav ionestyrke kan bidra med feil opp til 1-2 enheter. En annen mulighet til feilkilde er ved kalibreringen av pH-elektroden/instrumentet. Enhver unøyaktighet vedrørende bufferløsningen eller endringer som resultat av lagring (dekomposisjon, bakteriell aktivitet) vil ha utslag for målt pH (Skoog et al., 2004).

2.2.2 Konduktivitet

Som det kommer frem i kapittel 4 er den elektriske ledningsevnen (også kalt konduktivitet) i vannet et viktig område. Elektrisk konduktivitet er et numerisk uttrykk for egenskapen en akvatisk løsning har til å føre en elektrisk strøm, og måles i Simens pr. lengdeenhet (Rhoades, 1996; Chapman, 1992). Dette angir et øyeblikks innsyn i konsentrasjonen av ioner (både kationer og anioner) som er i vannet. Vann med et høyt ioneinnhold (konsentrasjon) gir høye verdier for konduktivitet. Et godt eksempel på dette er hardt vann (avsnitt x.xx). Men siden måling av konduktivitet ikke klarer å skille hvilke ioner som måles, er også påvirkning fra sjøsalter, som også bidrar til høy konduktivitet, med i resultatene. På den andre siden vil vann med lav ionestyrke karakteriseres som «tynt vann», og har en redusert motstandskraft mot forsurening (Rognerud et al., 2008). Vann med høyt saltinnhold bør sjekkes for hvilke salter det inneholder, ettersom betydningen disse har på bruken av vann avhenger av hvilke stoffer som eksisterer i vannet (Nasjonalt Folkehelseinstitutt, 2004a).

Konduktivitet har sammenheng med temperatur. En økning på 1°C øker konduktiviteten med 2-4% (Fondriest Environmental, 2014a). Dette gjør konduktivitet noe påvirket av sesong, og kan gjøre konduktivitet til en vanskelig parameter å kontrollere. Ingen EC meter kan skille mellom ulike typer av ioner (kation, anion), noe som gjør EC kun verdifull for å sjekke for den totale mengden av saltkonsentrasjoner i løsningen (Iow, 2016)

2.2.3 Oppløst organisk karbon (DOC)

Nedbrytning av dyr og planter, og da deres nedbrytningsprodukter, gir opphav til organisk materie i vann (Kördel, Dassenakis, Lintelmann, & Padberg, 1997). Konsentrasjonen vil avhenge av hvor mye som brytes ned, ender i bunnen av vannet eller hvor mye som blir tilført vannet. I flere tilfeller kan vi for dette benytte totalt organisk karbon (TOC) som en måte å måle det totale organiske materie som eksisterer i et akvatisk system (Leenheer & Croue, 2003). Ut ifra TOC kan vi dele opp organiske stoffer i vann i tre: Partikulært organisk karbon (POC), kolloidalt organisk karbon (COC) og oppløst organisk karbon (DOC). Ved å filtrere vannet med et 0,45 mikrometer (μm) filter kan man separere de oppløste og de partikulære bestanddelene (DOC og POC) i vann (Leenheer & Croue, 2003). Filtre med større gitterstørrelser (0,5 og 0,7 μm) er blitt foreslått i noen faglitterære tekster (Chapman, 1992; Kördel et al., 1997), men 0,45 μm er det som blir benyttet oftest. Det en slik filtrering med 0,45 μm betyr er at ingen molekyler som er større enn dette kommer gjennom filteret, og man antar da at dette er alt det oppløste organiske karbonet. En hake ved dette er at COC kan

operere med molekyler som er små nok til å komme gjennom dette filteret. Filterstørrelsen er definitivt avgjørende for mengden av partikler som ender i prøven, ettersom 0,45 µm filter på langt nær kan fjerne alle kolloidale partikler (Chow et al., 2008).

Humusstoffer (HS) kan utgjøre opptil 60-70% av DOC (Nasim, 2012). Disse er en kategori av naturlige, biogene, organiske substanser og innehar ofte en svart eller gul fargefremtoning og eksisterer i relativt høy molekylær vekt (Aiken et al., 1985). HS deles vanligvis inn i tre subkategorier: humin, humussyre og fulvosyre. De to sistnevnte er kategorisert som organiske syrer (Stumm & Morgan, 1996). Avhengig av hvilke biologiske komponenter de stammer fra vil det påvirke strukturen på humusstoffene. En egenskap verdt å nevne er at de danner komplekser med polyvalente kationer, som metallioner (Manahan, 2010). Alle de ulike funksjonelle gruppene HS er bygd opp med, og da spesielt grupper basert rundt oksygen, er årsak til dette. Faktorer som pH, ionestyrke og hyppighet av funksjonelle grupper avgjør hvilken andel av metallionene som er i kompleks med HS (Aiken et al., 1985). Denne komplekseringen med metallioner er bemerkelsesverdig på særlig to måter: det kan føre til en nedgang i toksisiteten til noen metaller og det kan medføre en (bio)tilgjengelighet til noen metaller (Aiken et al., 1985).

Aiken et al. (1985) viser til funn om at det er ulik affinitet til organisk materie blant metallene. Generelt så har H, Al, Fe og Cu høyere stabilitetskonstanter med HS enn Ni, Cr, Zn og Mn. Cao et al. (1995) hadde studier som viste konkurranse om setene mellom ulike metaller, noe som vanskeliggjorde undersøkelser på deres affinitet til humus. pH viste seg også å spille inn på bindingsmulighetene i noe samme grad som tilgjengeligheten på seter. Det ble spekulert i om dette kunne føre til økt opptak i organismer av de kationene som hadde en lavere affinitet for tilgjengelig organisk materie.

2.3 Metaller og næringsstoffer

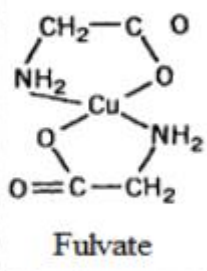
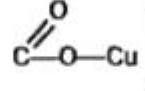
De aller fleste grunnstoffene i det periodiske system er metaller. Metaller har mye å si for vannkvalitet og planter, både for vekst og for deres bruksområde. I hvilken grad dette påvirker i positiv eller negativ forstand avhenger mye på den kjemiske formen og biotilgjengeligheten av metallet. Metaller bidrar som essensielle deler for funksjonen planter og organismer har i akvatiske miljø. Grenseverdiene for lav, riktig og høy konsentrasjon er svært skjøre og avgjør i stor grad om en plante mangler essensielle metaller, er frisk eller er berørt av toksiske mengder av metall(er). Enkelte metaller er uønsket selv i lave konsentrasjoner (Manahan, 2010; Biologi boka, år ; miljøtoks, år).

2.3.1 Kilder til metaller i vann

Det er mange faktorer som bidrar til metaller i norske vann. Rognerud et al. (2008) publiserte resultater fra nasjonale innsjøundersøkelser gjort i Norge som understrekte dette. Opphavet til metaller i vann er så mange. Naturlig tilførsel kommer hovedsakelig fra geologien, da nærliggende mineraler vil bidra som resultat av forvitring. De ulike berggrunnene vil da bidra med ulike komponenter/sammensetninger (Manahan, 2010). Dette medfører at enkelte metaller har en hyppigere forekomst enn andre. Atmosfærisk tilførsel bidrar også, via både naturlig og antropogen (påvirkning med opphav fra menneskelig aktivitet) forekomst. Luftforurensning kan være av langtransportskarakter og mer korttransport (Rognerud et al., 2008). Stumm og Morgan (1996) nevner også skogbranner og vulkanutbrudd som bidragsyttere for spormetaller i vann.

2.3.2 Speciering av metaller i vann

Etter en elementanalyse av vann vil en sitte igjen med en mengde resultater, men det er ikke alltid bare det totale innholdet av metallet som ansees som nyttig informasjon (Florence, 1982; Mikkelsen & Schröder, 2007). Metallet kan eksistere i flere ulike kjemiske faser, ofte omtalt som metallets specier, som til sammen vil utgjøre den totale konsentrasjonen av metallet. Definisjonen på kjemisk speciering kommer i flere ordlyder, men Templeton et al. (2000) har på oppdrag for International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) definert speciering som fordelingen av et grunnstoff blant definerte kjemiske specier. Det faktum at de kjemiske fasenes fordeling har påvirkning på toksisiteten, stabiliteten og mobiliteten av metallene øker betydningen av kunnskap om speciering (Allen, 1993; Stumm & Morgan, 1996; Templeton et al., 2000). Forskjellen mellom to faser for enkelte grunnstoff kan være fra å ha minimal påvirkning i en fase til å utgjøre en helserisiko i en annen fase. Filtrering av prøver vil i noen grad bidra til å kontrollere specieringen i prøven. En fremstilling av ulike faser metall kan forekomme som i vann er vist i figur 1.

Fritt metall-ion	Uorganiske kompleks	Organiske kompleks	Kolloider Store polymer	Overflatebundet	Fast fase Gitter
Cu-aq^{2+}	CuCO_3 CuOH^+ $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$ $\text{Cu}(\text{OH})_2$	 Fulvate	Organisk Uorganisk	Fe-OCu 	CuO $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ Fast løsning
Ekte løsning					
Oppløst			Partikulært		
Membran filtrering					

Figur 1 Oversikt over de ulike fasene metall kan forekomme som i vann (Stumm & Morgan, 1996; fritt oversatt).

Som regel eksisterer metaller i oppløst eller i partikulær fase, og i en kolloidal fase. Ved vannprøvetaking vil man kalle den mengden oppløste bestanddeler av metaller i vann som kommer gjennom et 0,45 μm filter for filtratet (Hedberg et al., 2011). Ved endring av filter vil en oppnå ulike konsentrasjoner av oppløste spormetaller, noe som medfører et viktig krav om å oppgi hvilken filterstørrelse som benyttes. Som det er mulig å se av figur 1 består den oppløste fasen av uorganiske og organiske komplekser og frie metallioner, og i noe grad kolloider. Det er hydrerte metallioner (i formen $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x^{n+}$) som utgjør de frie metallionene (Manahan, 2010). Filtrerte prøver (den oppløste fasen av vannprøven) er tilstrekkelig for å klassifisere konsentrasjonene av metallene i prøven (Vannforskriften, 2006).

Reaktiviteten overfor planter og dyr er høyere for metaller i oppløst fase enn i partikulær fase (Stumm & Morgan, 1996). Det er bare deler av den oppløste fasen som kan sies å være mer labil og biotilgjengelig for akvatiske organismer. Forskning på de ulike specier har potensialet til å øke kunnskapen rundt de mengder som er tilgjengelig for organismene og deres stoffskifteprosesser. Med andre ord, hvor stor biotilgjengelighet metallet/stoffet har (Mikkelsen & Schrøder, 2007). De parameterne som har vist seg å ha størst innflytelse på biotilgjengeligheten av metaller i vann er dets hardhet, pH, alkalitet, temperatur, redokspotensialet, konsentrasjon av andre ioner og innholdet av organisk karbon (Caussy et al., 2003). Dette blir nærmere belyst i avsnitt 2.3.4.

Akkumulering av metaller i organismer er noe det knyttes stor fare ved (International Network for Acid Prevention, 2002). Metallioner vil kunne opptre i en partikulær fase bundet til partikler. Ved å feste seg på partikkeloverflater, opptre som komponent(er) i akvatisk biota eller være del av mineralgitter kan de, på tross av at de er generelt mindre biotilgjengelige enn i oppløst fase, akkumuleres i organismene.

Det er utfordringer knyttet til metoder som benyttes til spesieringsanalyse, både de kjemiske og de fysiske metodene. Kolloider kan påvirke spesieringsstudie av metaller i oppløst fase dersom det benyttes filter. Det er også til dels vanskelig å skille alle partiklene i den oppløste fasen, noe som skyldes variasjonen i størrelsene av partiklene (Stumm og Morgan, 1996). Det kan også slå ut motsatt, da store partikler kan blokkere gitteret i filteret og forhindre at noen av de mindre partiklene kommer gjennom filtreringen (Templeton et al., 2000).

Kontaminering fra utstyret som benyttes under filtreringsprosessen kan tilføre unøyaktigheter til prøven. Det er også mulig at enkelte specier er så irregulære og/eller kommer i så små konsentrasjoner at de opererer rundt deteksjonsgrensene for instrumentene som benyttes til elementanalyse/specieanalyse (Florence, 1982; Mikkelsen & Schröder, 2007).

2.3.3 Essensielle plantenæringsstoffer

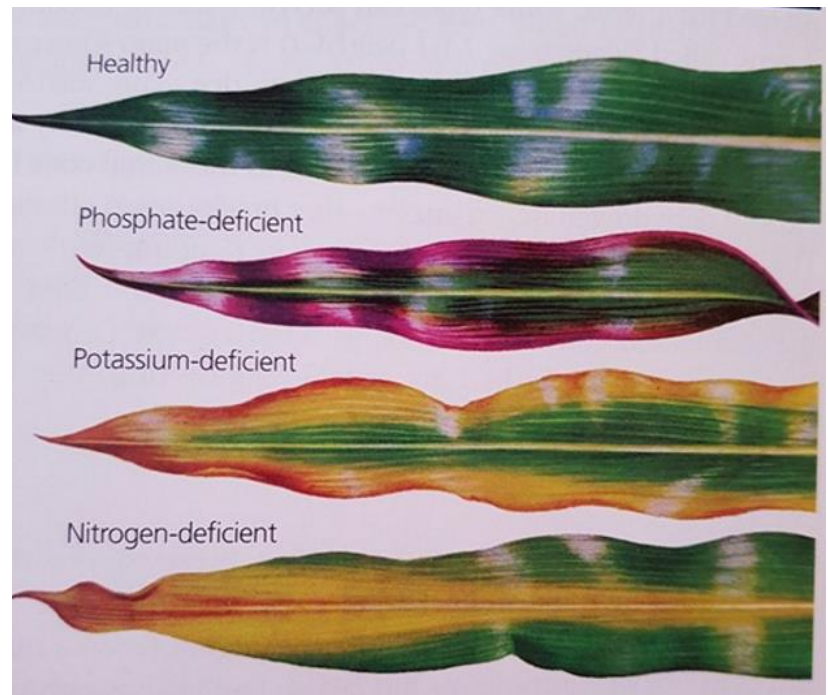
Oppgjennom historien har det eksistert mange teorier om hva som får en plante til å gro. Fra å tro at det var jordsmonnet, til å tro at det var vannet og til at det måtte være luften. Rent vekstmessig er det kun regulering av tilgjengelighet på luft (CO_2), rommets fuktighet og lysenergi som vil være avgjørende (del Amor & Marcelis, 2005). Men for å nyttiggjøre seg av luften og energien, kreves vann. Planter trenger mange ulike næringsstoffer, i ulike konsentrasjoner, og bare et fåtall av disse kan tas opp andre steder enn ved roten (biologiboka). Tabell xx gir en oversikt over de 17 essensielle næringsstoffer som planter trenger for å vokse med god helse og hva de enkelte grunnstoffene bidrar med i planten.

Makronæringsstoffene utgjør ni av disse, og trengs i relativt store mengder. Seks av disse, karbon, oksygen, hydrogen, nitrogen fosfor og svovel, utgjør store bestanddeler ettersom de bidrar til, og selv inngår i, oppbygning av plantens organiske deler. De tre siste er kalium, kalsium og magnesium.

De åtte andre næringsstoffene som er essensielle er klor, jern, mangan, bor, zink, kobber, nikkel og molybden. Natrium kan noen ganger telles med, og utgjøre det 18. essensielle

næringsstoffet, men det benyttes i all hovedsak i planter som benytter C₄ eller CAM til karbonfiksering (og da fotosyntese).

Underernæring av mikronæringsstoffer er mye forbehold geografiske problemer/begrensninger (biologi boka), men makronæringsstoffer kreves i så store mengder uansett hvor planten holder til at enhver underernæring av disse har store konsekvenser. På figur 2 ser vi eksempel på underernæring av fosfat, kalium og nitrogen og hvordan dette påvirker plantene i form av endringer på bladene (biologi boka). I veksthus for



Figur 2 Eksempler på underernæring av næringsstoffer i mais. Her vist ved underernæring av fosfat, kalium og nitrogen (foto: Reece & Campbell, 2011).

salater og grønne matprodukter er

det viktig at det er rikelig med nitrogen tilgjengelig. For planter som vokser raskt vil nitrogenunderernæring vises som bleke og gule flekker på bladene, gjerne de som har vært med lengst og de som er nærmest jordsmonnet. Ettersom disse plantene vokser raskt og har kort tid fra såing til opptak, så vil det være for sent å tilføre noen kur. Da er det bedre å bare ta opp planten(e) og redde det som er mulig (Creasy, 1999).

Tabell 1 viser en oversikt over alle de essensielle næringsstoffene for planter, inkludert hvilken del av plantesyklusen de bidrar mest i samt en relativ representasjon av deres masseandel (i tørket tilstand).

Tabell 1 Oversikt over makro- og mikronæringsstoffer som er essensielle for planter. Deres viktigste funksjoner og relativ masseandel er også inkludert i tabellen. (Biologiboka. Fritt oversatt. Nåen andre og)

Grunnstoff med kjemisk symbol	Tas opp som	Inngår i	Masse i tørkede planter (i %)
Makronæringsstoffer			
Karbon (C)	CO ₂	Organiske molekyler	45 %
Oksygen (O)	O ₂	Organiske molekyler	45 %
Hydrogen (H)	H ₂	Organiske molekyler	6 %
Nitrogen (N)	NO ₃ ⁺ , NH ₄ ⁻	Proteiner, nukleinsyrer, klorofyll, promoterer vekst, koenzym	1,5 %
Kalium (K)	K ⁺	Ionebalanse i cellene, motstand for ytre påvirkninger, sykdomsbekjempelse	1,0 %
Kalsium (Ca)	Ca ²⁺	Cellevegger, signalmolekyler, tidlig rot dannelse og skudd, respons/stimuli	0,5 %
Magnesium (M)	Mg ²⁺	Klorofyll, enzymaktivering, næringsopptak, lysenergi-til-planteenergi omgjøring	0,2 %
Fosfor (P)	HPO ₄ ²⁻ , H ₂ PO ₄ ²⁻	Nukleinsyrer, ATP, cellemembraner, rot dannelse, modning av frø/frukt, koenzym	0,2 %
Svovel (S)	SO ₄ ²⁻	Proteiner, koenzym, forsvarstoffer, klorofyll	0,1 %
Mikronæringsstoffer			
Klor (Cl)	Cl ⁻	Fotosyntese (vannsplitting), vannbalanse	0,01 %
Jern (Fe)	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Enzymkofaktor, cytokromer, klorofyll, fotosyntese	0,01 %
Mangan (Mn)	Mn ²⁺	Enzymkofaktor, klorofylldannelse, aminosyredannelse, deltar i vannsplitting i fotosyntesen	0,005 %
Bor (B)	B(OH) ₃ , H ₂ BO ₃ ⁻	Enzymkofaktor, cellevegger, plantemetabolisme, nukleinsyre syntese, karbohydrattransport	0,002 %
Sink (Zn)	Zn ²⁺	Enzymkofaktor, hormoner, frødannelse, DNA-transkripsjon	0,002 %
Nikkel (Ni)	Ni ²⁺	Enzymkofaktor, nitrogenmetabolisme	0,001 %
Kobber (C)	Cu ⁺ , Cu ²⁺	Enzymkofaktor, metabolisering av nitrogen	0,001 %
Molybden (Mo)	MoO ₄ ²⁻	Viktig for nitrogenfikserende bakterier, kofaktor i nitratreduksjon	0,0001 %
Natrium (Na)	Na ⁺	(hovedsakelig i planter som benytter C ₄ eller CAM til fotosyntese) regenerering av fosfopenolpyruvat	- - -

2.3.4 Biotilgjengelighet

I avsnitt 2.3.2 ble metaller i oppløst fase beskrevet, og at spesielt biotilgjengeligheten til labile metaller er høyere for akvatiske organismer enn metaller som er i partikulær fase. Labile komplekser er kompleksjoner som raskt når likevekt med ligander i nærliggende løsning (ThoughtCo, 2017). Den potensielle skaden oppløste metallioner kan ha på levende organismer fremkommer ikke nødvendigvis fra data om de ulike konsentrasjonene av nevnte oppløste metallioner som en besitter. Organismer innehar biologisk sensitive reseptorer (biotisk ligand) og det er disse som reagerer med den oppløste fasen av metallioner. Forholdene i omgivelsene rundt organismene vil være avgjørende for hvordan disse reseptorene reagerer, og dette bestemmes mye av vannets parametere.

Generelt sett er pH, hardheten i vannet, DOC, alkalitet og partikulært stoff de parametrene som har størst innvirkning på biotilgjengelighet (Caussy et al., 2003). I denne oppgaven vil i all hovedsak kun pH og DOC av disse parametrene bli sett på, og de er beskrevet i hhv. Avsnitt 2.2.1 og 2.2.3.

Bruk av konsentrerte næringsløsninger kan resultere i akkumulering av eksempelvis nitrat i de spiselige delene av planten (Wang & Tadashi, 1997). Dette er hovedsakelig et problem for planter i åkre, men planter grodd i jordsmonn, og med næringsløsning som har høye nitratkonsentrasjoner, har det samme problemet (Chen et al., 2004).

3 Instrumenter og statistikk

For å kunne analysere resultater fra prøver er det ønskelig at resultatene reflekterer det faktiske omstendighetene i prøven. For å oppnå dette er det essensielt at instrumentene måler verdier som er både nøyaktige og presise. Nøyaktigheten viser seg i hvor nære instrumentresultatet er de faktiske verdiene i prøven. Presisjon omhandler hvor spredt resultatene fra samme prøve utarter seg å være. Nøyaktigheten kan i noen grad holdes tilbake av deteksjonsgrenser for instrumenter, noe som medfører at det må gjøres en vurdering av hvilke instrumenter som skal benyttes til analysering. Spredningen bør være så lav som mulig, men det er også ønskelig å finne måter å holde kostnadene for analysemetodene nede og gjøre arbeidsmengden gjennomførbare.

Dette kapitlet vil presentere de instrumentene som er relevante for denne oppgaven, samt de sensorene som er benyttet. Det legges mye vekt på ICP-MS, da hovedvekten av resultater kommer fra dette instrumentet foruten de ulike sensorene. Noe informasjon rundt ionekromatograf og TOC-analysator vil bli belyst. Til slutt vil det også statistiske metoder bli belyst.

3.1 Induktivt koplet plasma – massespektrometri (ICP-MS)

Deteksjon av stoffer krever en detektor. De ulike typer detektor har ulike prinsipper, noe etter hvordan prøven ser ut og hva en leter etter. Prinsippet bak massespektrometri (MS) går ut på å ionisere prøven, for så å separere ionene etter de resulterende masse-til-ladningsforholdene (m/z) via en masseanalysator (Skoog et al., 2004; Wolf, 2005). De hovedkomponentene som utgjør et massespektrometer er: Et system for å føre prøven inn, ionekilde, masseanalysator og en detektor (Skoog et al., 2004). Selve utformingene på komponentene kan variere noe, men prinsippet følges relativt tett.

ICP-MS har de siste tiårene vært tilgjengelig på markedet, og i stadig forbedrede versjoner. Prinsipielt benyttes høytemperatursplasma (ICP) til å danne ioner som kombineres med et massespektrometer for å detektere disse (Wolf, 2005) Ettersom instrumentet er sensitivt for lave konsentrasjoner er det godt egnet for å detektere kationer, herunder spesielt spormetaller. De ulike elementene har ulike deteksjonsgrenser, men en fordel er at hovedvekten av disse opererer med en deteksjonsgrense på under part-per-billion (ppb) området (Skoog et al., 2004). Wolf (2005) viser til at selv om det er mulig å detektere negativt ladde ioner så viser de seg å være vanskelig.

Injeksjon av prøve er første ledd i prosessen. Dette skjer enten som gass, væske eller fast stoff. Den mest benyttede måten for injeksjon av prøve er væske, men gass-injeksjon blir

regnet som enklere (Montaser, 1998). Etter injeksjon blir løsningen pumpet inn i maskinen. Først kommer den inn til en neubilizer. Formålet i dette steget er å omdanne prøven til dråper (aerosoler) (Wolf, 2005). Denne prosessen produserer ikke jevnt store dråper, så for at prøven skal kunne atomiseres, vil aerosolene gå gjennom et spraykammer hvor dråper under 10 μm vil slippe gjennom.

Det neste steget er inn i et plasma. Argon (Ar) er oftest benyttet. For å danne plasma av argon kreves temperaturer på rundt 10 000 °K (Skoog et al., 2004). Dette plasmaet omdanner aerosolene først til atomer og deretter ioner. Ionene vil så bli sendt gjennom et massespektrometer, som vil skille ionene basert på deres m/z-forhold. På NTNU anvendes et ICP-MS instrument med et elektrostatiske kvadrupol-massefilter, hvor filteret har fire stenger som fungerer elektrostatiske (Wolf, 2005). Dette filteret kan kontrollere hvilke ioner som passerer spalten til bestemte tider, og kan dermed gå igjennom et ønsket m/z-område for å detektere innholdet av ionene for det aktuelle området (Skoog et al., 2004). Omgjøring av ioner til noe målbart skjer ved at ionene treffer en overflate som grunnet kollisjonen vil generere et visst antall elektroner. Disse elektronene treffer en detektor som vil omgjøre signalet til konsentrasjon.

ICP-MS med kvadrupol-filter blir ansett som et analyseverktøy som opererer med pålitelig stabilitet og minimalt med bakgrunnsstøy, men det eksisterer flere faktorer som er med på å begrense nøyaktigheten og presisjonen til instrumentet. Dette følger av samme argumenter som ført i avsnitt 2.1 om vannprøvetaking, men preparering av prøven og deteksjon må også legges til. Hver del har selvfølgelig ulik størrelsesorden av komplikasjon og påvirkning på resultatet. Men om man ser lukket på interferenser som hører til ICP-MS instrumentet så deles de i to: spektrale interferenser og matriseeffekter (Skoog et al., 2004). Et problem ved ICP-MS instrumenter er at de kan ha vanskelig for å skille ioner og molekyler som har relativt lik m/z verdi (spektral interferens). Dette gjelder også for ioner med relativt likt m/z forhold som andre isotoper (ioneoverlapp / isobariske interferenser). Selv vannmolekyler, forurensning fra plasma i form av argon og luft kan ha tilnærmet lik spektral-overlapp som en del ioner, og påvirke resultatet ved å øke konsentrasjoner (May & Wiedmeyer, 1998; Montaser, 1998). Sistnevnte fenomen går under polyatomiske interferenser, og er heller vanskelige å rette opp i. Som nevnt er det også en kjent problematikk med matriseeffekter. Dersom analytten innehar høye konsentrasjoner av noen elementer kan det medføre en reduksjon i analyttsignalet som et resultat av oppsamling av stoffer foran åpninger inn mot detektoren (Skoog et al., 2004). Fortynning av prøve er en mulig løsning, men dette kan også føre til problemer med tanke på

følsomheten (Banica, 2006). Det er også mulig å korrigere for matriseeffekter ved å benytte intern standard eller standard tilsetning (Banica, 2006).

Problematikk vedrørende drift og det lineære dynamiske området er kjente faktorer som kan bidra til feil i målingene. Driftsproblemer er noe som alltid diskuteres i instrumenter og sensorer, og ICP-MS er ikke noe unntak. Responsen kan endres over tid (Cheatham et al., 1993). Jevnlige kalibreringer vil være med på å motvirke dette. Problemer innenfor det lineære dynamiske området kan forekomme om responsen til instrumentet ikke samstemmer med lineariteten hos den analytiske konsentrasjonen. Tilførselen av organiske løsemidler er også en ulempe ved ICP-MS og kan bidra til tilstoppinger i systemet (Skoog et al., 2004).

Når en vannprøve er samlet inn er det vanlig å surgjøre prøven for å preservere den, ettersom tilsetning av syre vil bidra til å minske sorpsjon og hydrolyse av metallioner (Lajunen og Perämäki, 2004). Slik syretilsetning vil dog føre til at det dannes, og detekteres, flere polyatomiske ioner (Banica, 2006).

Salpetersyre (HNO_3) er i følge Banica (2006) den beste syren for bruk i ICP-MS. Det er fordi det vil bare være nitrogenkonsentrasjonen som vil øke i plasmaen, og ettersom det er høy konsentrasjon av nitrogen i luften vil det alltid være nitrogen tilgjengelig i prøvene. Den høye ioniseringsenergien (14,53 eV) betyr også at de positive nitrogenionene bare vil resultere i små topper i massespektrumet. Andre syrer, som saltsyre (HCl) og svovelsyre (H_2SO_4), vil tilføre svovel og klor, hvilke interfererer med de abundante grunnstoffene i luften og i vannprøver, samt at de krever høy ioniseringsenergi (hhv 10,36 eV og 12,97 eV) (Banica, 2006)

3.2 Ionekromatografi

Ionekromatografi (IC, noen ganger omtalt som IEC – ion exchange chromatography) er metode for å separere ioner og polare molekyler. Denne prosessen baserer seg på bytte av ioner mellom en stasjonærfase som er ladd og ioner med motsatt ladning som oppholder seg i den mobile fasen. Dette gjør det mulig å velge om en skal analysere for kationer eller anioner (Skoog et al., 2004; Vogt & Orefellen, u.å.). I SensoDyrk prosjektet ble IC benyttet for å analysere nivåene av anionene klorid (Cl^-), nitrat (NO_3^-), fosfat (PO_4^{3-}) og sulfat (SO_4^{2-}) i næringsløsningen som gikk ut til plantene.

Mulige interferenser ved IC er at organisk materie kan kontaminere kolonnen. Ved anion bestemmelser vil fulvosyrer interferere med fluorid (Vogt & Orefellen, u.å.). Fjerning av organisk materie kan føre til tap av polyvalente analyttkationer ved kation bestemmelser (Vogt & Orefellen, u.å.). En vanlig feil ved IC på prøver med lav EC er at løsemiddelet kan karbonat og klorid kan komme ut som samme topp dersom det er varierende karbonatinnhold. Dette fører ofte til at det totale innholdet av karbonat + klorid blir bestemt til å være klorid (Schafer, Laubilg og Dorig, 2003).

3.3 TOC-analysator

Måling av TOC og DOC (beskrevet i avsnitt 2.2.3) ble gjort i en TOC-analysator. En slik TOC-analysator kan brukes til å måle enten DOC eller TOC hvor forskjellen er om prøvene forekommer filtrert eller ikke. I denne oppgaven er prøvene som ble analysert filtrert, noe som tilsvarer at de ble sjekket for DOC. Det som kan være avgjørende for gode analyser for DOC/TOC er at prøvene må lagres i mørket etter innsamling, og at temperaturen holdes ved rundt 3-4 °C. Om de ender opp med å bli langtidslagret før analyse bør det tilsettes syre (Chapman, 1992). Som nevnt i avsnitt 2.2.3, eksisterer det både organisk og uorganisk karbon i vann, og den uorganiske delen består i all hovedsak av CO_2 , HCO_3^- og CO_3^{2-} . Gjennom DOC kan disse separeres ved å først eliminere det uorganiske karbonet, for å deretter analysere det organiske karbonet. Ved videre forbrenning vil dette oksidere det organiske materialet til CO_2 . Dette vil resultere i et signal proporsjonalt med CO_2 -konsentrasjonen.

Signalet som registreres til slutt blir registrert med en NDIR (non-disruptive infrared) sensor. Denne sensoren måler konsentrasjonen av gassene ved å måle den infrarøde strålingen absorbert av disse gassene (You-Wen et al., 2011). Det er dog interferenser koblet til denne sensoren som går på absorberingen av gasser. I det infrarøde bølgeområdet $1\mu\text{m} - 10\mu\text{m}$ er det flere gasser som preges av å ha samme absorberingsinterferenser (You-Wen et al., 2011). Alle former for kontaminering (støv, urenheter på instrumentvinduer) eller instrumentrelaterte problemer (sensoraldring, strømfluktueringer) vil produsere interferenser i NDIR gassanalysatorer (You-Wen et al., 2011).

3.4 Sensorer til automatisk prøveoppsamling

I denne oppgaven ble sensorer for automatisk prøvetaking benyttet. Sensorene vil her bli viet noe oppmerksomhet ved å se på hvordan de fungerer og deres begrensninger.

3.4.1 Nitratsensor

En nitratsensor av modellen CAS51D fra Endress+Hauser ble benyttet (illustrert i figur 3). Dette er en optisk sensor, og skal kunne eliminere interferenser med turbiditet, begroing og organiske hydrokarboner ved hjelp av integrerte matematiske ligninger. Nitratmålinger ved hjelp av optiske sensorer er forholdsvis nytt og er i rask utvikling. CAS51D utnytter at nitrat oppløst i vann absorberer elektromagnetisk stråling som er målbart i ultrafiolett område (UV, 190-230 nm). Sensoren foretar en omgjøring av den spektrale absorpsjonen målt i et fotometer om til nitratkonsentrasjon som leses av fra en kalibreringskurve.

Nitratkonsentrasjonen fremkommer som et resultat av et forholdstall skapt mellom en referansekanal og målekanal i sensoren. Sensoren er godkjent for å måle i området 0.04 - 80 mg/L NO_3^- .

3.4.2 Kalium-, pH- og ammoniumsensoren

For å måle kalium, pH, temperatur og ammonium ble sensoren ISEmax CAS40D fra Endress+Hauser brukt (illustrert i figur 3). Denne sensoren benytter seg av ioneselektivt måleprinsipp som via potensiometriske målinger bruker ioneselektive elektroder, og det vil da som et resultat av de ladede ionene som migrerer oppstå en forskjell i spenningen mellom måleelektroden og referanseelektroden. Forskjellen i disse potensialene måles og vil være proporsjonale med ionekonsentrasjonen. Sensoren kan holde fire ulike selektive membraner samtidig. Disse er enkle å bytte ut, har vist seg å være robuste og har en antatt levetid på seks måneder. Sensoren kan måle ammonium ($\text{NH}_4\text{-N}$) i konsentrasjoner fra 0.1 mg/L til 1000 mg/L, kalium fra 1-1000 mg/L, pH mellom 1-10 og er laget for å måle temperaturer fra 2 °C til 40 °C.



Figur 3 Illustrasjon av nitratsensor (t.v.) og kaliumsensor (t.h) benyttet i prosjektet (optidyrk/sensodyrk)

3.4.3 Kalsium sensor

Til målinger av kalsium ble det benyttet en Ca800 BNC fra WTW. Sensoren er membranbasert og benytter en ioneselektiv elektrode som baserer seg på potensiometri. Den ioneselektive elektroden er beskyttet av et tungtløselig kalsiums salt som igjen ligger bak en PVC membran dekket med en kationbytter. Kalsiumaktivitet i form av ladningsforskjeller over membranen, som endres som en funksjon av aktiviteten i prøven, registreres av sensoren. Denne ladningsgradienten kan måles mot en kjent referanse. Sensoren kan måle konsentrasjoner av kalsium fra 0.2 mg/L til 40 000 mg/L. Denne sensoren ble koblet til en WTW 350i logger.

3.4.4 Sensor for spormetaller

Til å måle spormetallene jern, sink og kobber ble en SensAqua v601 ATMS benyttet. Sensoren baserer seg på elektrokjemiske spenningsmålinger. Systemet har et treelektrodesystem, hvor det er en arbeidselektrode, en referanselektrode og en motelektrode. Referanselektroden kontrollerer et gitt potensial over en valgt tidsperiode (tidsprofil) opp mot arbeidselektroden ved null strøm. Strømmen mellom arbeids- og motelektroden måles med en påført spenning som er tilpasset den valgte tidsprofilen, og det er dette som utgjør målesignalet. Denne sensoren benytter differensialpuls stripping voltammetri, noe som er blant de mest sensitive metoder blant voltametriske teknikker. Denne metoden vil redusere metallionene i prøven til fast metall som blir deponert på overflaten av en arbeidselektrode. Disse blir så oppkonsentrert før det deponerte metallet blir oksidert. Følsomheten kan økes ved å øke tiden metallet deponeres, og oppgis å kunne detektere sporelementer helt ned i sub-ppb (SensAqua)

3.4.5 Sensor for ledningsevne og oksygen

Ledningsevne og oksygen ble målt ved hjelp av en ConOx-sensor fra WTW (WTW, 2004). Dette er en 4-elektrode sensor som er modulbasert. Konduktiviteten måles ved elektrisk resistans hvor to like elektroder interakterer. Påføring av strøm på den ene elektroden får ioner i vann til å migrere til den andre elektroden, og via Ohms lov blir resultatet omgjort til S/cm (WTW, 2017). Konduktiviteten kan måles i en følsomhet fra 1 μ S/cm til 2 S/cm. Oksygenet (oppløst oksygen, DO) måles ved at en elektrokjemisk reaksjon fører til at strøm går fra mot-elektroden til den andre elektroden, og den genererte strømmen er direkte proporsjonal til konsentrasjonen av det oppløste oksygenet. Til ConOx-sensoren ble en WTW 350i logger benyttet.

3.5 Statistikk

For å kunne presentere data fra ICP-MS og sensordataene må flere statistiske metoder benyttes. De ulike fremstillingsmetodene vil her bli presentert.

Gjennomsnittsverdi

Fremstilling av gjennomsnittsverdier er basert på formelen:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2)$$

hvor x_i er verdiene i datasettet og n er det totale antallet verdier i datasettet (Skoog et al., 2004).

Standardavvik, varians og relativ standardavvik

Det er av interesse å se på spredningen i datasett på en bestemt måte. Fremstillinger i form av standardavvik (σ), varians (Var) og relativ standardavvik (RSD) (link) Standardavviket indikerer hvor stor variasjon det er i prøvene fra gjennomsnittet. Standardavviket i prosent kommer til uttrykk i RSD (Skoog et al., 2004). Disse tre fremstillingene er gjengitt i formlene 3, 4 og 5:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (3)$$

$$Var = \sigma^2 \quad (4)$$

$$RSD = \frac{\sigma}{\bar{x}} * 100 \quad (5)$$

Hvor N er antall målinger og \bar{x} er gjennomsnittet.

Korrelasjon

Sammenhengen mellom innhold av metaller mellom to prøver kan vises ved å regne ut korrelasjonen mellom dem. Dette vil vise om en endring i konsentrasjonen av ett stoff kan være i sammenheng med et annet stoff. Dette viser seg i en korrelasjonsfaktor (R^2), hvor verdier nært 1 viser høy korrelasjon. Verdier nede på 0 viser absolutt ingen korrelasjon, og verdi på 1 viser at de to datasettene følger hverandre lineært (Skoog et al., 2004).

Excel har mulighet til å gjøre mye av disse beregningene for oss, men benytter følgende formel ved beregning av korrelasjon:

$$R^2 = \frac{\sum(x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\sum(x-\bar{x})^2} \quad (6)$$

Hvor formelen benytter tallene regnet ut fra trendlinjen som er basert på en lineær formel $y=ax+b$, hvor a er stigningstallet og b er skjæringspunktet med x-aksen (Skoog et al., 2004).

T-test

For å sammenligne to gjennomsnittsverdier og kunne si om de er ulike fra hverandre, kan man kjøre en t-test på disse. En t-verdi vil kunne si omtrent hvor signifikant ulikhetene er – altså om ulikhetene kunne skjedd ved ren tilfeldighet. T-verdien angir et tall som er forholdet mellom **ulikhetene mellom to grupper og ulikhetene innad i gruppene**. En stor tallverdi angir en stor forskjell mellom gruppene, og motsatt vil lave verdier angi stor likhet. Et eksempel vil være et t-test resultat på 2 vil si at gruppene er 2 ganger så ulike fra hverandre som de er innad i hverandre (Skoog et al., 2004).

En t-verdi har en tilhørende p-verdi. P-verdien angir sannsynligheten for at resultatene fra datasettet kom frem ved tilfeldighet. P-verdiene opererer fra 0-100% (0.00 – 1.00) og lave p-verdier ansees som bra. En p-verdi på 0.01 betyr at det er 1% sannsynlighet at resultatet fra et eksperiment skjedde ved tilfeldighet. Ved de fleste eksperimenter godtas p-verdier på 0.05 (5%) som akseptable (Skoog et al., 2004).

En paret t-test er når man kjører t-testen på avhengige prøver, for eksempel når man skal sjekke for konsentrasjon av et metall tatt med sensor opp mot ICP-MS data fra samme sted og tid. Evaluering av resultatene baserer seg på om resultatet svarer til hypotesen – nullhypotesen. Denne hypotesen settes for å se om resultatet stemmer med hypotesen (for eksempel at konsentrasjonen av et metall målt med ICP-MS skal være lik målingene med sensor). En slik nullhypotese settes opp som $H_0: \mu_1 = \mu_2$; hvor μ representerer måledata fra en type målemetode (1) og en annen (2) (Skoog et al., 2004).

Excel har mulighet for å gjøre dette for oss med datasettene, men om en vil gjøre dette manuelt benyttes følgende formel:

$$t = \frac{\frac{\sum D}{N}}{\sqrt{\frac{\sum D^2 - \frac{(\sum D)^2}{N}}{(N-1)(N)}}} \quad (7)$$

Hvor $\sum D$ er differansen mellom to datasett, $\sum D^2$ er summen av kvadratene av differansen mellom hver enkel måling i datasettet, $(\sum D)^2$ er kvadratet av summen av differansene og N er antall målinger.

Konfidensintervall

Å definere det numeriske intervallet omkring gjennomsnittet av et datasett av replikerte analytiske resultater kalles konfidensintervallet (CI), og er relativt til standardavviket av gjennomsnittsverdien. Et konfidensnivå på 95% medfører en $\alpha=0.05$, og man opererer med et konfidensintervall på omtrent 2 (nøyaktig 1.96) standardavvik på hver side av gjennomsnittsverdien. Dette betyr at verdier i et datasett med 95% sikkerhet ligger innenfor dette intervallet (Skoog et al, 2004).

4 Metoder og utstyr

4.1 Introduksjon

I samarbeid med NTNU Samfunnsforskning AS avd. CIRiS og deres SensoDyrk og Optidyrk prosjekter ble det foretatt ulike målinger ved Viken Østre Gartneri. Det ble tatt målinger for vanntemperatur, pH, ioner i næringsløsningen, oppløst oksygen, ledetall og utvalgte metaller som ble analysert ved hjelp av ICP-MS, TOC-analysator og IC. Dette kapittelet vil ta for seg hvordan prøvetakingene for de ulike komponentene ble tatt og med hvilke sensorer / apparater. De ulike metodene og prosedyrene vil også bli diskutert i et eget avsnitt.

Foruten de nevnte prøvetakingene ble det også foretatt målinger for tilstedeværelse av *Pythium* og/eller *Phytophthora* og test av hurtig-kit for påvisning av *Pythium*. Dette er ikke en del av denne oppgaven, men det må nevnes da noen av sensorene var delvis ment for dette også.

4.2 Oppsettet ved Viken Gartneri

4.2.1 Om anlegget

Prøvetakingen har blitt gjennomført i et gartneri i Frosta Kommune i Nord-Trøndelag. Viken Østre Gartneri AS Frosta eies og drives av Ragnhild og Jonas Viken. Anlegget omfatter 13 000 kvm og produserer salat og urter i veksthus, samt frilandsprodukter som hjertesalat, vårløk og romanosalat. Gartneriet kan vise til mottakelse av prisen «Årets leverandør» av Bama i 2016. (vikengartneri.no)

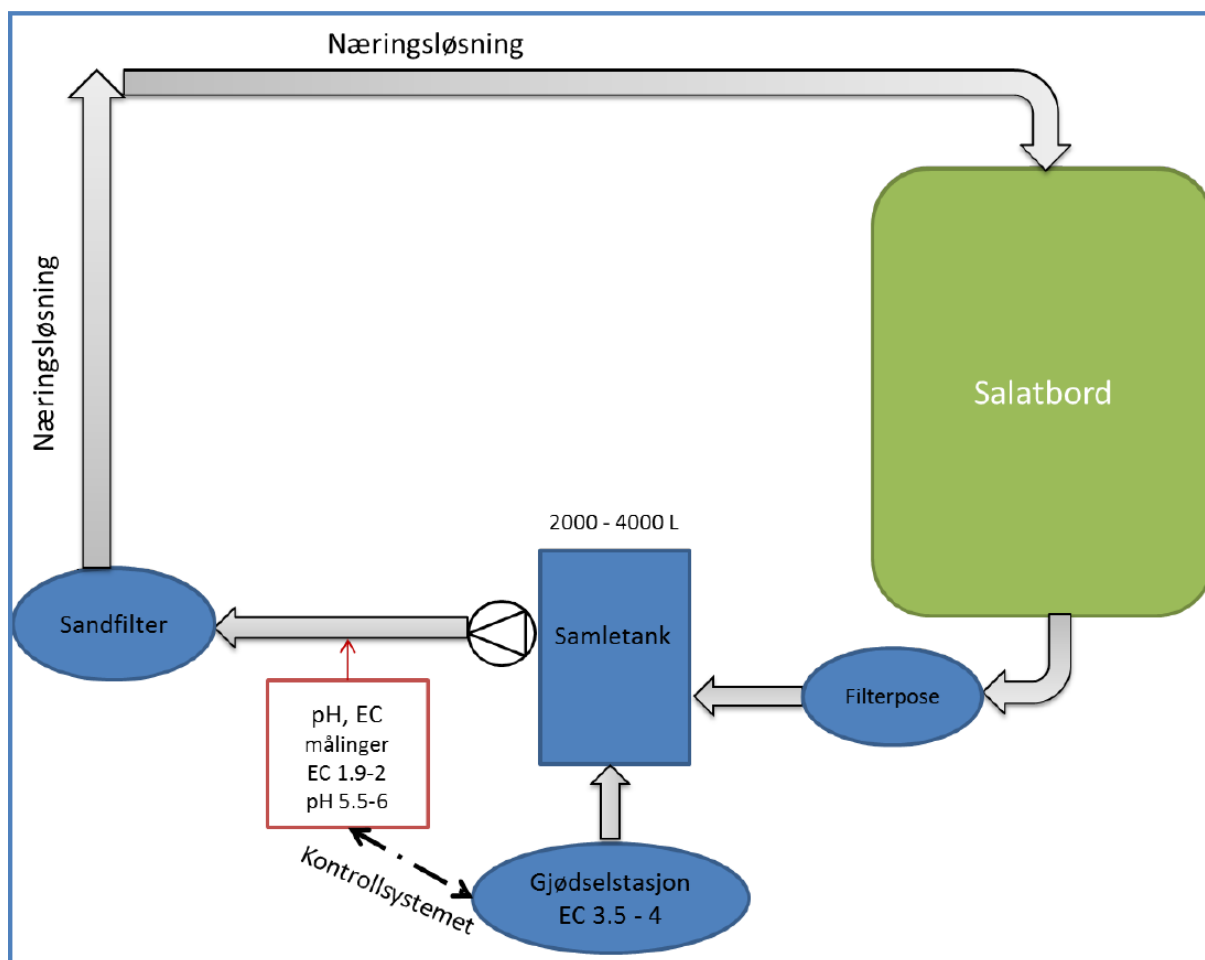
I gartneriet er det oppdelt i avdelinger basert på type salat/urt. Til prøvetakingene ble en avdeling med crispy-salat bruk som forsøksanlegg. Denne avdelingen er bygd opp av omtrent 400 renner på et langstrakt bord med omtrent 55 planter per renne. Før plantene kommer til denne avdelingen står de i en annen avdeling i 2 uker etter såing. I denne avdelingen står de i omtrent 5 uker, hvor de starter i den ene enden og skyves fremover. Bare denne avdelingen alene inneholder dermed til enhver tid omtrentlig 22 000 crispy-salater.

Avdelingen er utstyrt med et eget resirkuleringssystem med sandfilter og automatisk justering av EC og pH. Plantene ble vannet 6-7 ganger daglig i tidsrommet 06.00 til 23.00 med en næringsløsning bestående av en blanding av skreddersydd SUPEREX og CALCINIT. Hver renne har egen tilførsel av næringsløsning (synlig på figur xx).

4.2.2 Resirkuleringssystemet

Viken Østre Gartneri AS benytter som tidligere nevnt EC som ledende indikator på deres næringsløsning. Dette er designet for resirkulering av både næringsløsning og vann. Prosessen for dette er som følger (se figur 4);

- 1) To tanker (med hhv Calcinit og skreddersydd Superex) utgjør gjødselstasjonen hvor EC justeres rundt $3.5 - 4 \text{ mS cm}^{-1}$
- 2) Fra gjødselsstasjonen går næringsblandingen inn i en samletank hvor den blandes med vann (omtrent 2000-4000 L, EC cirka $1.9-2.0 \text{ mS cm}^{-1}$) (se figur xxx for innhold i dette)
- 3) a) På vei ut av samletanken måles pH og EC. Disse målingene sendes til et kontrollsystem ved gjødselstasjonen
b) Fra samletanken blir næringsløsningen pumpet gjennom et sandfilter for mekanisk rensing.
- 4) Etter den mekaniske filtreringen går næringsløsningen ut til plantene. Næringsløsning som ikke blir tatt opp av plantene renner ut og samles opp
- 5) Før næringsløsningen havner i samletanken igjen, går den gjennom en filterpose for å luke ut jord og andre uønskede partikler
- 6) Kontrollsystemet sender så vann og/eller gjødsel til samletanken basert på den målte pH og EC
- 7) Dette gjentas 6-7 ganger hver dag i tidsrommet 06.00 – 23.00.



Figur 4 Illustrasjon over resirkulasjonssystemet ved Viken Østre Gartneri (foto: SensoDyrk)

Tabell 2 Oversikt over næringsblandingene tilsatt næringsløsningen ved Viken Østre Gartneri, og de konsentrasjonene næringsstoffene foreligger som i næringsløsningen. Nederst er anbefaling for disse konsentrasjonene for rapid salat

Tank	Gjødsel	mengde	Ltr	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	B	Cu	Mn	Zn	Mo	Co	Si	Cl	NH ₄	NO ₃	N-div
A	Calcaimit YaraLiva	7.43 kg pr 10000 liter	0.89	115	0	0	141	0	0	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.0	0.0	0.0	8	107	0
B	Sitreddersydd salat 9-4-29 N006	9.29 kg pr 10000 liter	1.02	84	35	266	0	28	37	2.0	0.28	0.16	0.72	0.23	0.037	0.000	0.0	0.0	0	84	0
B	Restart	0.37 liter pr 10000 liter	0.01	0	0	3	0	0	0	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.0	0.0	0.0	0	0	0
B	Pioner jernchelat 6% DTPA	0.04 liter pr 10000 liter	0.00	0	0	0	0	0	0	0.2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.0	0.0	0	0	0
Råvann	Frosta lav - 7633	9 m ³ CO ₂	0.080	0	0	6	0	1	0	0.1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.0	0.0	0	0	
Totalt			2	199	35	275	141	29	37	2.3	0.28	0.16	0.72	0.23	0.037	0.000	0.0	0.0	8	191	0
Kilde	Anbefaling	PH	Ltr	N	P	K	Ca	Mg	S	Fe	B	Cu	Mn	Zn	Mo	Co	Si	Cl	NH ₄	NO ₃	N-div
Kekkele	Salat, Rapid			200	50	260	157	32	27	2.0	0.27	0.08	0.97	0.13	0.030	0.000	0.0	0.0	0	0	

Tabell 2 viser bidragene fra de ulike næringstilsetningene som blir benyttet ved Viken Østre Gartneri. De antatte totalene er gjengitt som total inkl. vann samt at det er med en anbefaling for rapid salat. Ved lav EC vil mer av disse næringsblandingene bli tilsatt næringsløsningen.

4.3 Innsamling av data

I forkant av prøvetakingene ble et system for prøvetaking satt opp på gartneriet og kjørt en kort periode for å sjekke at systemet for automatisk innsamling av data fungerte (mer om dette i avsnitt 4.3). Når systemene virket å være stabile, ble det klargjort en plan for manuell prøvetaking, samt laget en manual for dette. En gjennomgang av hvordan man tok prøver ble gjort sammen med institutt for kjemi for alle som skulle ta prøver for å sikre unison gjennomføring av prøvetaking.

De manuelle prøvene som ble tatt på Viken Gartneri ble bragt med tilbake til lab på NTNU Gløshaugen for testing i ICP-MS, IC og TOC-analysator. Spesielt av interesse her var å kunne ta manuelle prøver for å måle opp mot de automatiske prøvene, men da også samtidig få tatt prøver av vannet før det kommer i renna og etter at det har rent gjennom renna.

Det ble tatt manuelle prøver ukentlig. Det ble også foretatt noen stikkprøver samt en mer intensiv prøvetaking over to dager. Alle prøvetakinger ble gjennomført som beskrevet nedenfor.

Under vanning ble en av vannledningene på den siden hvor vannet kom inn på renna (som er synlig på figur 5) frakoblet oppsettet og næringsløsning ble fylt over i plastrør (metallfrie polypropylen plastrør, 15 ml, VWR International og metallfrie polypropylen plastrør, 50 ml, VWR International) for analyse vha. hhv. HR-ICP-MS og IC+DOC.

Næringsløsningen som skulle i plastrør (metallfrie polypropylen plastrør, 15 ml, VWR International) ble først fylt over i en sprøyte (20 ml, BD Plastipak) som ble vasket med løsningen. Deretter ble et filter (gitterstørrelse 0,45 µm) påført sprøyten (20 ml, BD Plastipak) og forsiktig vasket med næringsløsningen før ca. 15 mL av næringsløsningen ble filtrert over i prøverøret (metallfrie polypropylen plastrør, 15 ml, VWR International). Deretter ble det tilsatt salpetersyre (HNO₃, 3 dråper), og prøven ble analysert med hjelp av ICP-MS. Næringsløsningen som ble samlet opp i prøverør (metallfrie polypropylen plastrør, 50 ml, VWR International) ble videre behandlet på lab.



Figur 5 Bilde fra inne i veksthuset. På bilde kan 15 ml og 50 ml prøverør observeres. De mørke ledningene langs bordet (ned t.h. på bildet) er slangene vanningene inn til bordet kommer gjennom (foto: privat)

På lab ble en sprøyte (20 ml, BD Plastipak) vasket med løsningen tatt fra et prøverør (metallfrie polypropylen plastrør, 50 ml, VWR International), før den ble filtrert (gitterstørrelse 0,45 μm) over i et nytt prøverør (metallfrie polypropylen plastrør, 50 ml, VWR International) og tynnet ut med MQ-vann (forklares i neste avsnitt) til riktig fortynning. Prøvene ble så analysert ved en TOC-analysator. Fra det samme ufiltrerte prøverøret (metallfrie polypropylen plastrør, 50 ml, VWR International) ble 10 mL prøve filtrert (gitterstørrelse 0,45 μm) over i prøverør (metallfrie polypropylen plastrør, 15 ml, VWR International) med en sprøyte (20 ml, BD Plastipak) og tatt med til IC.



Figur 6 Illustrasjon av innsamling av vann på slutten av vanningsbordet (foto: privat).

Milli-Q vann som ble benyttet til fortynning er ultrarent vann fra Milli-Q systemet (Millipore Corporation). MQ-vann filtreres flere ganger (0,22 μm filtre) for så å deioniseres (18.2 M Ω -cm resistivitet), noe som gir et egnet rent vann med minimal tilførsel av ioner til prøven (Fondriest Environmental, 2014a).

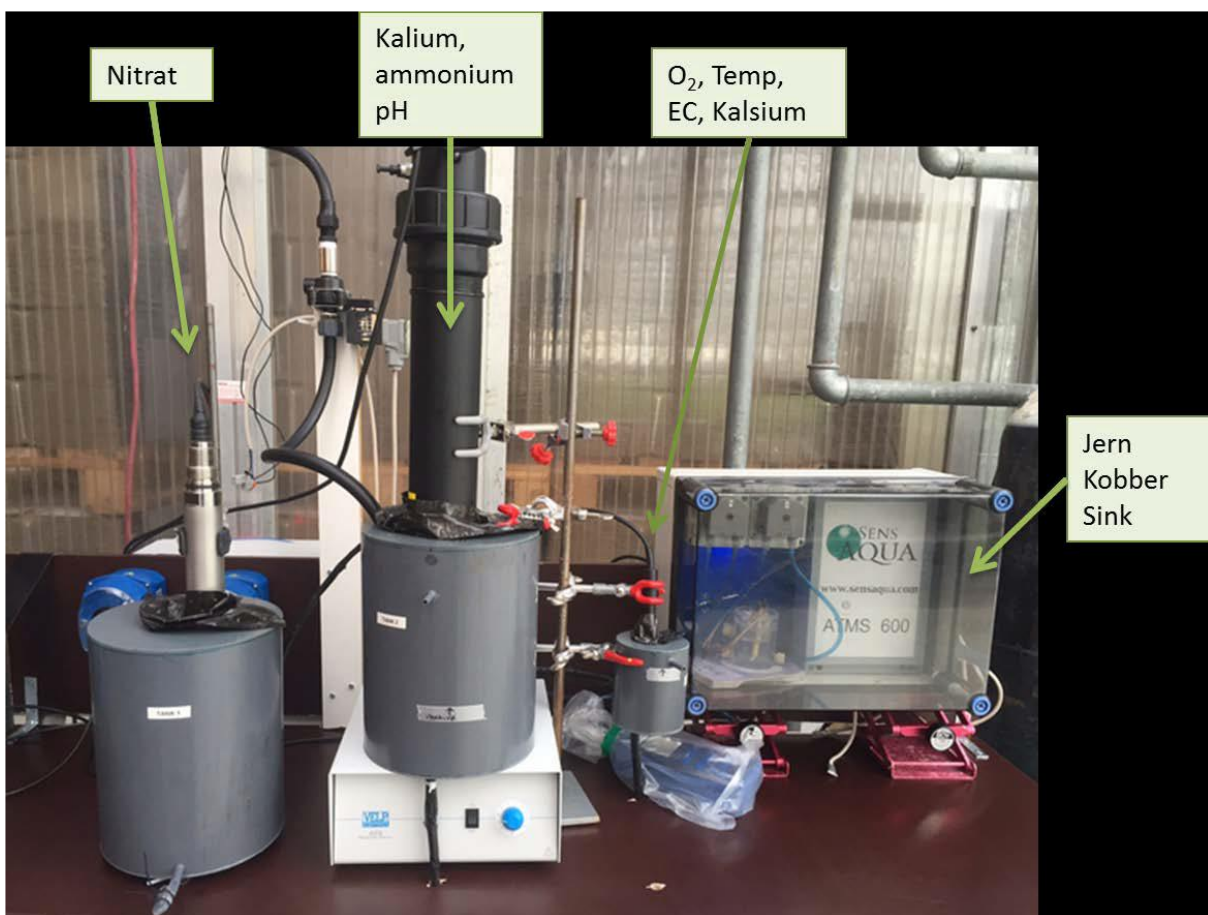
Til målinger ved ICP-MS ble et høyoppløselig ICP-MS instrument av ELEMENT 2 fra ThermoFisher Scientific benyttet. Det ble benyttet 70 elementmiks standardløsninger fra ESI Elemental Scientific (LOT 1081505, 1081504, 1081776). ICP-MS analysene ble gjennomført av Syverin Lierhagen ved Institutt for kjemi, NTNU.

DOC analyser ble gjennomført på en Toc Torch (Teledyne Tekmar, 2014a og b) TOC-analysator. Siden prøvene var filtrerte vil resultatene fra en TOC-analysator være oppløst organisk karbon (DOC) og ikke totalt organisk karbon (TOC). Dette står videre forklart i avsnitt 1.23.13. DOC-analysene ble gjennomført av Øyvind Mikkelsen ved Institutt for kjemi, NTNU.

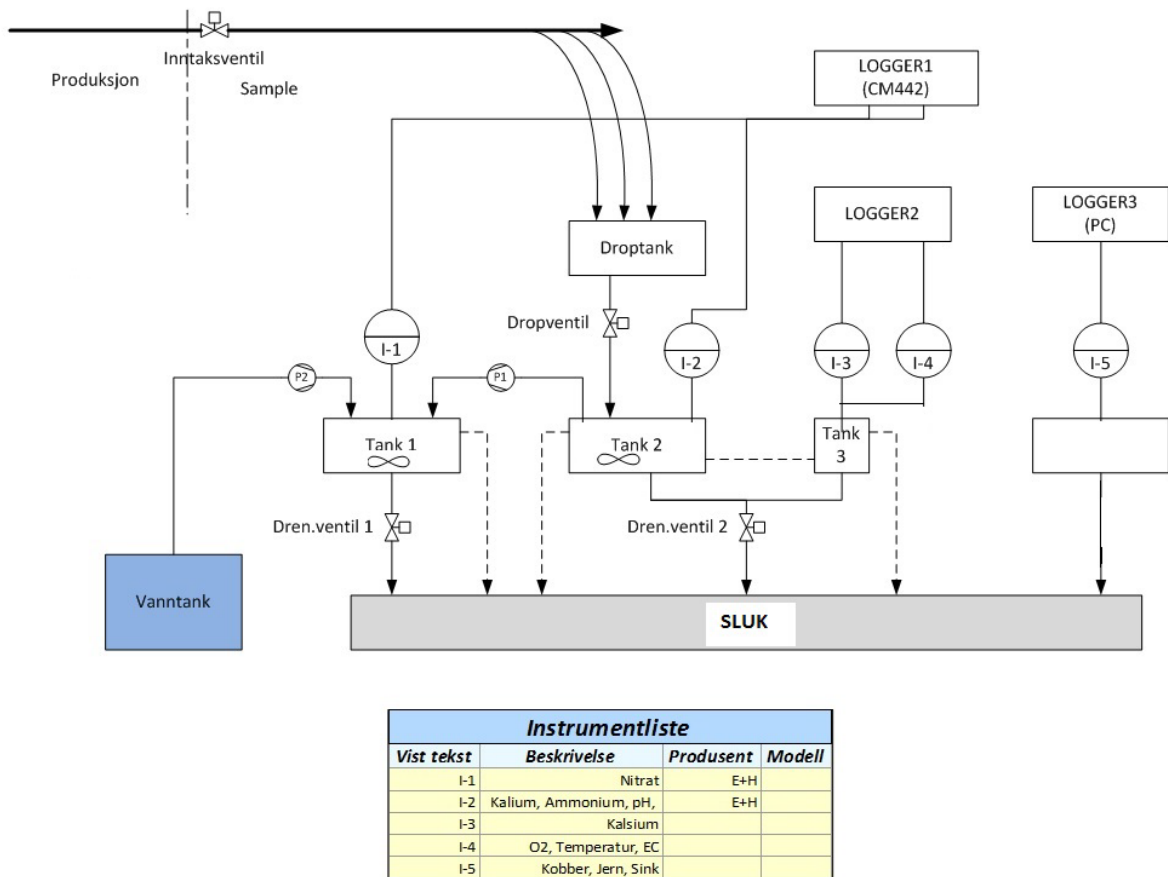
For å analysere ionekromatografiprøvene ble en Metrohm 940 Professional IC Vario med 919 IC Autosampler Plus benyttet. Til dette ble en kolonne av merket Metrosep A Supp 7 – 250/4.0 med Metrosep A Supp 4/5 Guard /4.0 forkolonne benyttet. Fra 1000 pp, TraceCERT IC-standarder fra Fluka ble det tillaget standardløsninger på 10 mg/L. For å kvalitetssirke metoden ble en sertifisert 10 mg/L \pm 0.2 % multielement anionstandardløsning for ionekromatografi (Sigma-Aldrich, LOT #BCVS8327V)) benyttet. IC-prøvene ble analysert av Øyvind Mikkelsen ved Institutt for kjemi, NTNU.

4.4 Automatisk innsamling av prøver

Som nevnt i avsnitt 4.3 ble et system for automatisk innsamling av prøver satt opp og benyttet. Dette systemet besto av sensorer beskrevet i avsnitt 3.4. Figur 7 viser hvordan oppsettet så ut i gartneriet, med henvisning til hvor sensorene for deres ulike kjemisk-fysikalske parametere var plassert.



Figur 7 Illustrasjon av sensoroppsettet ved Viken Østre Gartneri (Illustrasjon: SensoDyrk)



Figur 8 Illustrasjon av sensorsystemet ved SensoDyrk. Diagramtegnning for oppsettet (foto: SensoDyrk)

Figur 8 viser skjematisk hvordan dette systemet var bygd opp. Sensorsystemet fungerte etter følgende fremgangsmåte:

- 1) En inntaksventil er koblet direkte til vanningsdruppene.
- 2) Når det er vanning åpner inntaksventilen seg.
- 3) Næringsløsningen (cirka 4 l) samles i en droptank.
- 4) Nivåbryteren i droptanken aktiveres.
- 5) Dreneringen av tank 1, 2 og 3 starter. Dreneringsventiler (V1 og V2) under bordet åpnes.
- 6) Når tankene er tomme starter skylling av tank 1. Pumpe 1 pumper vann til tank 1. Pumpe 2 går for å fjerne rester av næringsløsningen fra slangene.
- 7) Når skyllingen er ferdig stopper Pumpe 1 og 2. Dreneringsventilene stenges.
- 8) Droppventilen åpner. Næringsløsningen droppes i Tank 2 som også fordeler seg til Tank 3 via et overløp.
- 9) Pumpe 1 og 2 starter fortynningen av næringsløsningen for målinger av nitrat.

- 10) Pumpe 1 pumper næringsløsning fra Tank 2 til Tank 1 og pumpe 2 pumper rent vann fra en tank til Tank 1.
- 11) For å unngå tørrlegging av sensorene blir næringsløsningen liggende i tankene til neste måling/vanning.

-

For å kunne måle direkte verdier med nitratsensoren, måtte det en gjøres en justering for konsentrasjon. Siden nitratsensoren (avsnitt 3.4.1) kun måler for konsentrasjoner mellom 0.04 og 80 mg/L, og det forventede nitratnivået for salatproduksjon vil være nærmere 800 mg/L, ble det satt opp et fortynningssystem for sensoren som fortynnet 1:29.

-

4.5 Vurdering av metode og prosedyre

Ved arbeid med analyse av prøver gjelder det å følge anbefalinger for å oppnå et godt resultat. Kvalitetskontroll og kvalitetssikring hører med for å kunne påse at resultatene er i overensstemmelse med hva som ble analysert. Prøvetaking bidrar alltid til usikkerhet i målinger. Ettersom analytiske metoder og instrumenter krever stadig mindre deler av prøvene for å analysere blir det desto viktigere å minimere usikkerhetene ved målinger (Citac & Eurachem, 2016). Dokumentering av prosedyre tar deg bare et stykke på veien, det er selve gjennomføringen av prøvetakingen som avgjør hvor gode data man sitter på. I dette kapittelet vil det bli diskutert hva som kunne vært grobunn til feilkilder.

For å sikre kvalitet under feltarbeidet ble en rekke grep gjort før oppstart av prøvetaking. Noe av dette er også nevnt i avsnitt 4.1 og 4.3. I samarbeid med veileder, Øyvind Mikkelsen, ble første prøvetaking gjort. Under nøye observasjon ble metode og rutiner gjennomgått. Dette for å sikre at alle manuelle prøver ble gjort etter tilpasninger av anbefalinger fra Norsk Standard, og dermed kvalitetssikre arbeidet (Standard Norge, 2006a; Citac & Eurachem, 2016).

Med tanke på HMS var det få punkter inne i gartneriet som kunne relateres til forsøket og prøvetakingen. Det var derimot krav om godkjent lab-frakk eller låne-frakk fra gartneriet samt hårnett/caps for å unngå hår i salaten som ble produsert. Dette var i liten grad grunnet helsemessige årsaker, men som en måte å beskytte prøvene for kontaminering. Det eneste som potensielt kunne føre med seg en risiko i gartneriet var at det var mange som arbeidet der, det foregikk i høyt tempo og de arbeidet på det stedet hvor sensorene var satt opp og ved det bordet de manuelle prøvene skulle bli tatt. I forbindelse med innhenting av manuelle prøver var det ingen hendelser av HMS som hendte.

Sensorene opplevde ulike problemer, noe det er blitt tatt høyde for når sensordata har blitt målt opp mot instrumentdata. Blant annet var det en periode rundt juli-august 2016 hyppige strømbrudd. Det hendte også at avrenningen av beholderen til den ene sensoren ikke gikk etter planen, og kan ha bidratt til å skade det elektriske utstyret. Sensoren for ledningsevne tørket ut som resultat av strømbrudd. Kalsiumsensoren ble også ødelagt som følger av strømbrudd. Dette medførte tap av mulighet til å måle for disse parameterne over hele perioden.

I løpet av perioden mai-november 2016 ble det tatt manuelle prøver hver uke av en ansatt ved gartneriet. Det ble også foretatt noen ekstra stikkprøver på ulike tidspunkt. Grunnet varierende verdier på disse ble de forkastet fra resultatene. Trolig kommer dette av at de har stått 4-10 måneder før de ble analysert. Det er trolig at det har vært biologisk aktivitet i prøverørene som har påvirket sammensetningen av vannet (jfr. avsnitt 2.3.2 og 2.3.4). Selv om de sto i mørkt rom og ved relativt lave temperaturer (Chapman, 1992), ble det for en del av disse ikke tilsatt syre (HNO_3), noe som kan ha forringet deres troverdighet mot de faktiske forholdene i vannet.

Foruten kilder til feilkilder ved instrumentene (avsnitt 3.1-3.4), er det de manuelle prøvetakingene som er av størst risiko for feilkilder. (eur chem) (2016) sier som tidligere nevnt at med dagens instrumenter, og deres avtagende mengde/volum-behov for prøver, så er det prøvetakingen som er det området en kan forbedre resultatene mest. Prøvetakingen i dette prosjektet ble gjort ved å koble fra en vannledning fra vanningsoppsettet (avsnitt 4.3). Det kan ha vært av kritisk signifikans på hvilket tidspunkt under vanningen prøven ble tatt. Den ble også tatt over et tidsintervall, noe som kan ha forringet resultatet observert ved de ulike instrumentene. Det var likevel mulig å kontrollere kontaminering (avsnitt kontaminering) greit for denne målingen, noe som kan ha vært utslagsgivende for målinger på slutten av vanningsbordet.

Som en del av denne oppgaven, som skulle skille seg ut fra OptiDyrk og SensoDyrk, ble det gjennomført en periode på to dager i mars 2017 med mer intensiv prøvetaking. For hver vanning i disse to dagene ble det foretatt vannprøve av vannet før det gikk inn på vanningsbordet og av det vannet som kom ut på andre siden omtrent 10 minutter etter vanningen startet. Det mest utfordrende med innsamlingen av disse prøvene var hvordan man måtte plassere seg for å holde prøverørene, samtidig som man skulle unngå kontaminering. Vannstrømmen var lav slik at innsamlingen av prøve virket langvarig. Dette kan ha ført til at noen deler av prøvene kan ha kommet i varierende konsentrasjoner avhengig av hvor tidlig/sent de rant gjennom vanningsbordet.

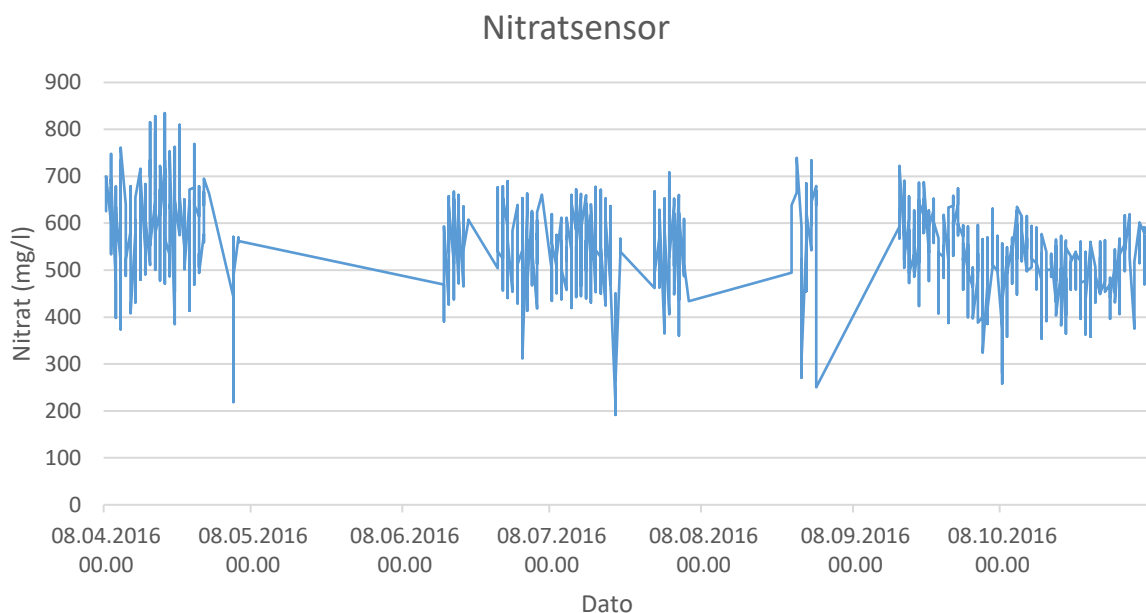
Et annet ledd i arbeidet mot kontaminering var bruken av hansker og håndtering av prøverør og skrukork. Ved måling av slike sporelementer vil enhver kontaminering være merkbar, og en kvalitetssikring i form av bevisstgjøring av hvordan man håndterer utstyret er av stor viktighet. Håndtering av skrukorken var også viktig. For å unngå kontaminering på korken ble den holdt nær prøverøret, for så å vaske det kort med vannet fra vannledningen før det ble satt på.

5 Resultater og diskusjon

I dette kapittelet vil de ulike resultatene fremstilles og diskuteres for de ulike områdene som det er gjort forskning rundt. Kapittelet er delt opp etter de ulike sensorene, instrumentverdier, resultater fra intensivlab og til slutt et forslag til hvordan dette oppsettet kunne blitt forbedret.

5.3 Nitratsensor

Nitratsensoren (CAS51D) kunne ha store variasjoner mellom hver vanning, mellom dager og over en hel uke (som vist på figur xx). På dagsbasis kunne minimum- og maksimumsverdi variere fra 191 ppm til 635 ppm. Denne sensoren ble preget av strømbrudd, hvilket er synlig på figur xx som rettere linjer mellom to datoer. De områdene som har mest aktivitet er de tidene sensoren var operativ. Av figuren er det mulig å se variasjoner i minimums- og maksimumskonsentrasjoner fra 190 ppm til 830 ppm, men en klar hovedvekt mellom 500 ppm og 600 ppm.

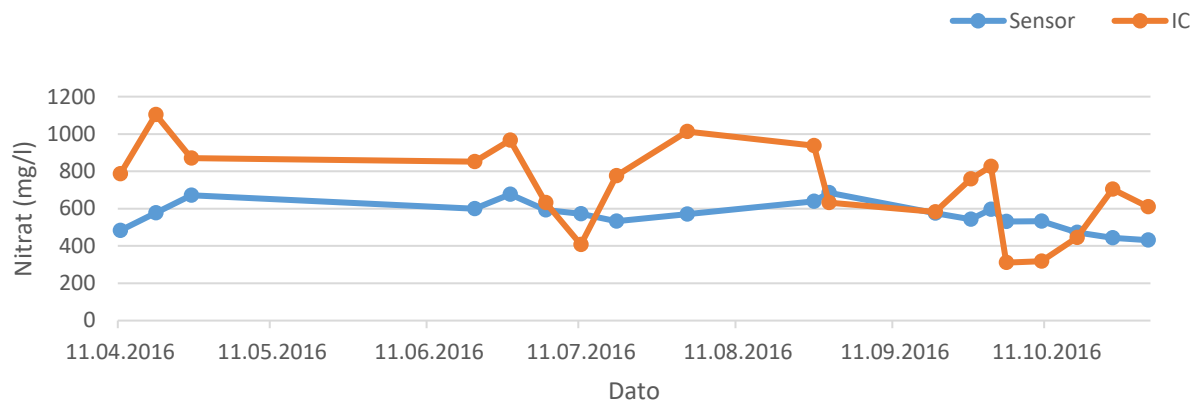


Figur 9 Resultater fra nitratsensor

For å kontrollere påliteligheten til nitratsensoren ble manuelle målinger analysert i ionekromatograf, som kan sees på figur 9. Ved å sammenligne sensordataene og IC-data (figur 10) fra matchende tidspunkt viste statistiske beregninger at det var en signifikant forskjell ($p < 0,05$, 95% konfidensintervall) mellom verdiene målt med sensor og ved IC. Tallene fra IC ligger generelt mye høyere enn sensoren, og opererer med minimums- og

maksimumskonsentrasjoner fra 300 ppm til 1100 ppm, men holder seg for det meste mellom 600 ppm og 900 ppm. Sensoren fulgte stort sett de samme endringene i konsentrasjon av nitrat, men ved lavere konsentrasjoner.

Ionekromatografi og nitratsensor



Figur 10 Sammenligning mellom resultater fra nitratsensor opp mot resultater fra IC

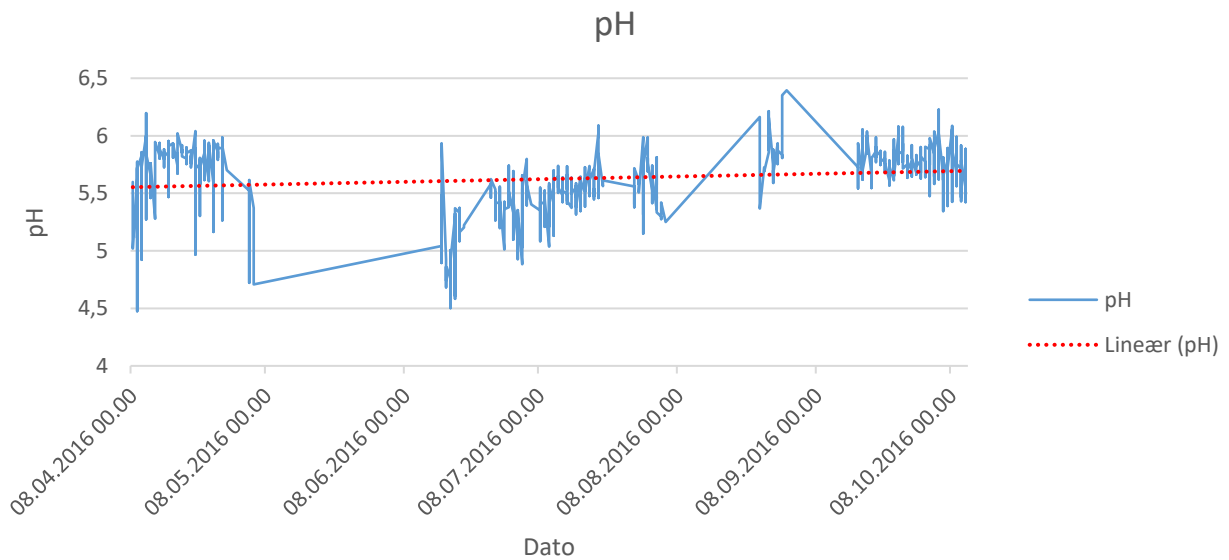
Noe av forskjellen kan ligge i at det måtte til en fortynning av prøvene før de ble analysert av nitratsensoren. Nøyaktigheten av denne fortynningen (x29) fører med seg relativt store potensielle feilkilder. En annen feilkilde kan være at det ble bestemt at feltkalibrering ikke var nødvendig ettersom den målte relativt korrekt på tre ulike, kjente gjødselløsninger som var kontrollmålt med ionekromatografi.

Nitratsensoren viste seg å være robust og krevde minimalt med vedlikehold. Vasking for å unngå begroing hver 6. uke var alt som skulle til.

6.2 Kalium, pH, temperatur og ammoniums sensor

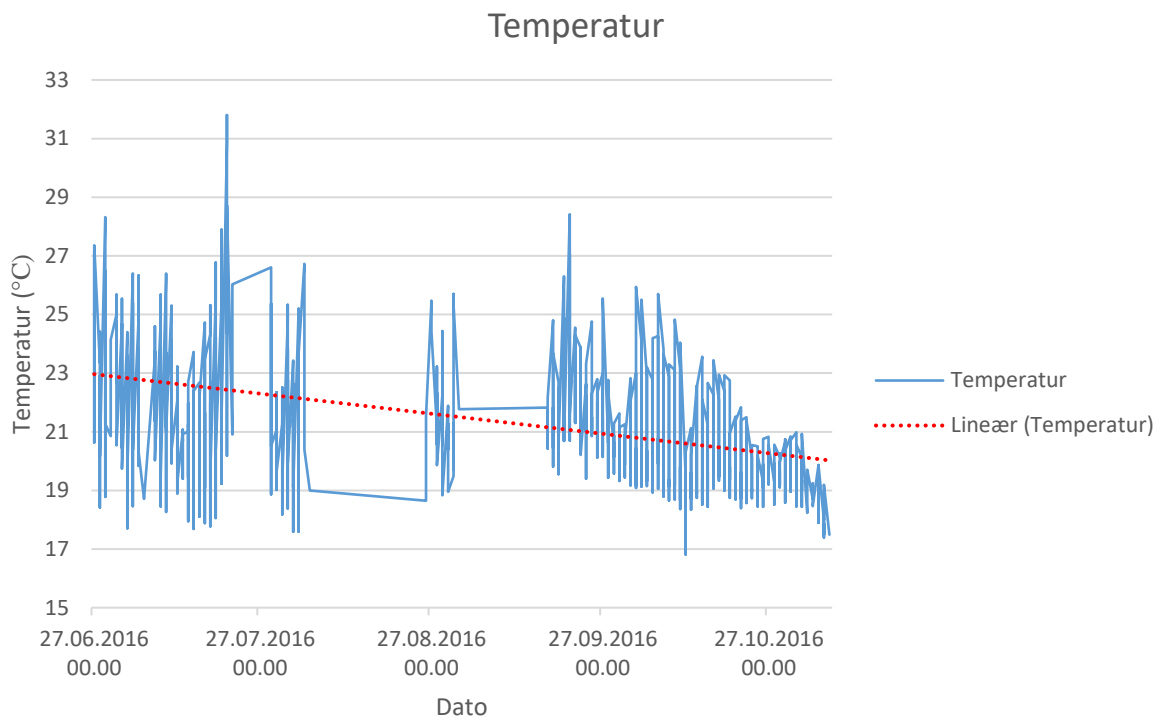
Sensoren som skulle måle kalium, pH, temperatur og ammonium (ISEmax CAS40D) målte store variasjoner for hver måling, foruten pH som virket å være relativt stabil fra måling til måling, men heller noe endring over tid. Sensoren hadde perioder hvor den var ute av drift, hvilket er mulig å se av de neste figurene hvor det er perioder hvor det er helt rett linje mellom målinger. Sensoren viste seg å være robust og krevde minimalt med vedlikehold. Det var derimot nødvendig å vaske og recalibrere den hver 6. uke. Generelt ble det observert at sensoren er noe mindre sensitiv enn nitratsensoren, noe som kom til syne da den virket å bruke lengre tid på å måle raske endringer i næringsløsningen.

Figur 11 viser endringen av pH over perioden. Det er noen perioder hvor det går lengre tid uten hyppig endring – dette er perioder hvor sensoren var ute av drift. Det varierte relativt lite på daglig og ukentlig basis, sjeldent mer enn 0.5 pH fra dag til dag, men endringer på opp til 1,7 pH fra dag til dag ble registrert. En trendlinje viser at pH gikk sakte oppover gjennom perioden, men holdt seg relativt nære 5.5-5.6 hele perioden. Selv på tross av den store nedetiden rundt mai-juni kan en trend i form av økende pH leses av grafen. Effektene av pH er beskrevet i avsnitt 2.2.1, og en ser at den gjennomsnittlige pH-verdien går fra 5.6 til 5.7, noe som i seg selv kan peke mot en surhetsnedgang på omtrent 30%. Verdier for pH ble målt uten noe annet instrument å bli målt mot, slik at det ikke eksisterer noe data å måle opp mot.



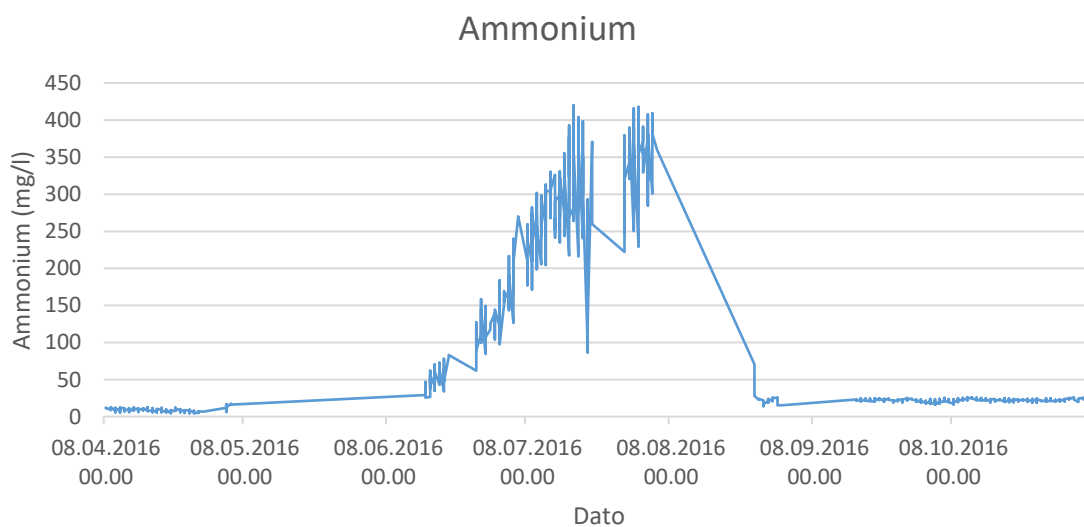
Figur 11 Resultater fra måling av pH

Temperaturdataene er gjengitt i figur 12. Temperaturen virker å ha en stødig nedgang over perioden fra 23 °C til 20 °C, med minimums- og maksimumstemperaturer på hhv 17 °C og 32 °C. Nedgangstrenden ser ikke ut til å være spesielt påvirket av nedetidene, da det er en klar trend gjennom perioden at temperaturen gikk ned. Nedgangen kan være forklart med naturlige faktorer som at målingene starter i månedsskillet juni/juli og ender opp i midten av november. Det kan virke å være en sammenheng mellom temperaturen inne i gartneriet og den utenfor, ettersom temperaturen forsiktig avtar utover perioden.



Figur 12 Resultater fra måling av temperatur

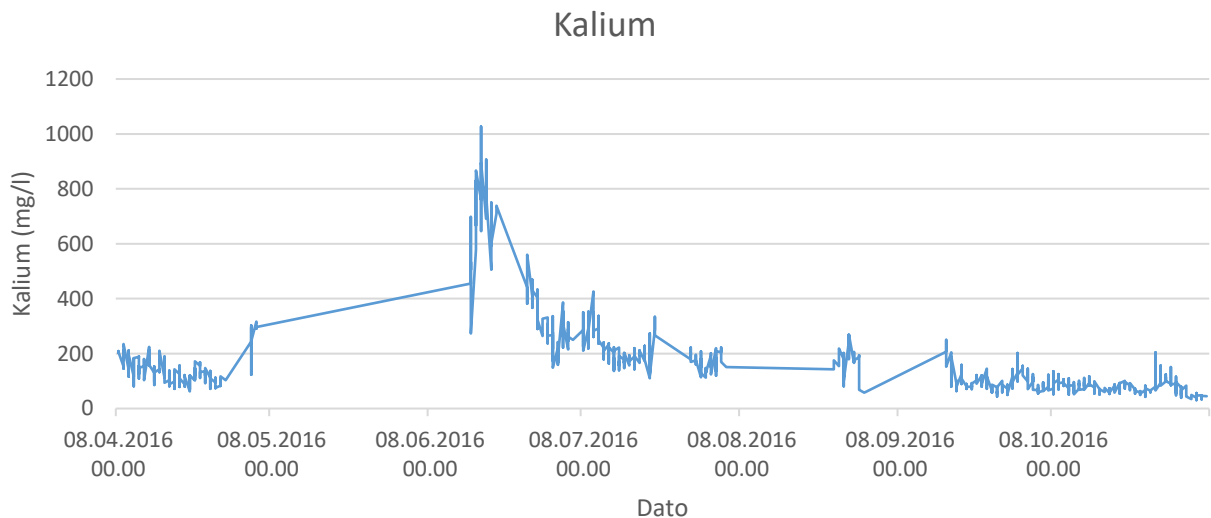
Målingene for ammonium er vist i figur 13. Store deler av perioden ble det målt svært lave mengder ammonium, gjerne i området rundt 15-25 ppm, men fra slutten av juni gikk den dramatisk opp fra 20 ppm til 400 ppm. Sensoren fortsatte med høye målinger, og etter en recalibrering viste sensoren gode resultater igjen. Hvorvidt det var en sensorfeil eller en drift i sensor som begynte etter omtrent 3 måneders bruk er uvisst. Dataene over ca. 30 ppm er trolig alt for høye til å være reelle, og blir sett bort ifra.



Figur 13 Resultater fra måling av ammonium

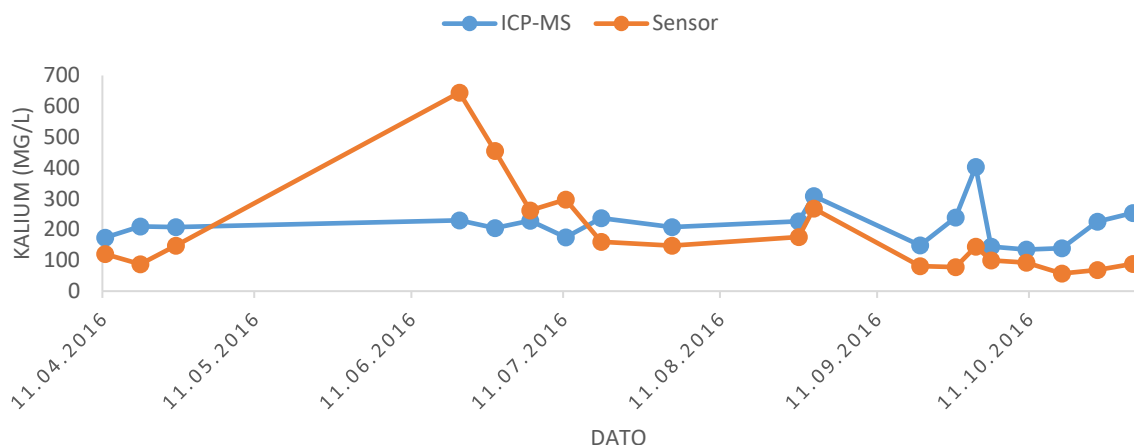
Sensordata for kalium er vist i figur 14. Kalium varierte i relativt stor grad fra dag til dag og innad i uke/måned, men holdt seg også ganske jevnt rundt 100 ppm til 200 ppm, med målte minimums- og maksimumskonsentrasjoner på hhv. 70 ppm og 1050 ppm. Samtidig som ammoniumsensoren ble recalibrert ble kaliummembranen byttet ut med en ny.

Sensordataene for kalium ble målt opp mot manuelle prøver som ble tatt. Disse manuelle prøvene er blitt analysert ved hjelp av ICP-MS. Resultater fra både sensor og ICP-MS fra samme dager er å se i figur 15. Disse målingene viste seg å samsvare, og statistiske beregninger sa at det ikke er noen signifikant forskjell mellom sensordataene og ICP-MS ($P > 0.05$, 95% konfidensintervall). De høye verdiene midt på sommeren kan ha økt gjennomsnittsverdien for sensoren i noe grad, da sensoren ved inspeksjon av figur xx ser ut til å jevnt over ligge like under ICP-MS dataene.



Figur 14 Resultater fra måling av kalium

KALIUMSENSOR OG ICP-MS



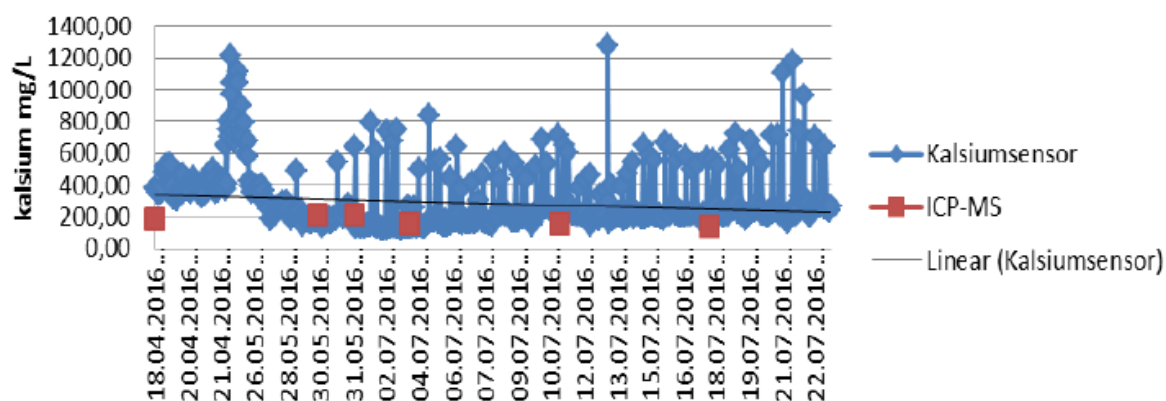
Figur 15 Sammenligning mellom resultater fra måling av kalium med sensor opp mot resultater fra ICP-MS

6.3 Kalsiumsensor

Kalsiumsensoren opplevde å bli veldig påvirket av stopp i systemet. Over sommeren ble systemstoppet for langvarig for sensoren, slik at kaliumsensoren ble tørrlagt. Dette førte til at den ble ødelagt uten reparasjonsmuligheter. De data som ble målt viste at kalsiumsensoren registrerte noe samme døgnvariasjonene som de andre ionene målt med sensorer, med verdier i 200 ppm området og noen topper opp mot 800 ppm (figur 16).

De registrerte dataene ble målt opp mot ICP-MS resultater fra de ukentlige manuelle prøvene som ble tatt. Det var relativt godt samsvar mellom prøvene selv om ICP-MS viste noe lavere tall. Gjennomsnittsmålingene for sensoren var på 319 ppm (når man inkluderer alle toppene) mens de for ICP-MS var på 157 ppm.

Kalsiumsensor



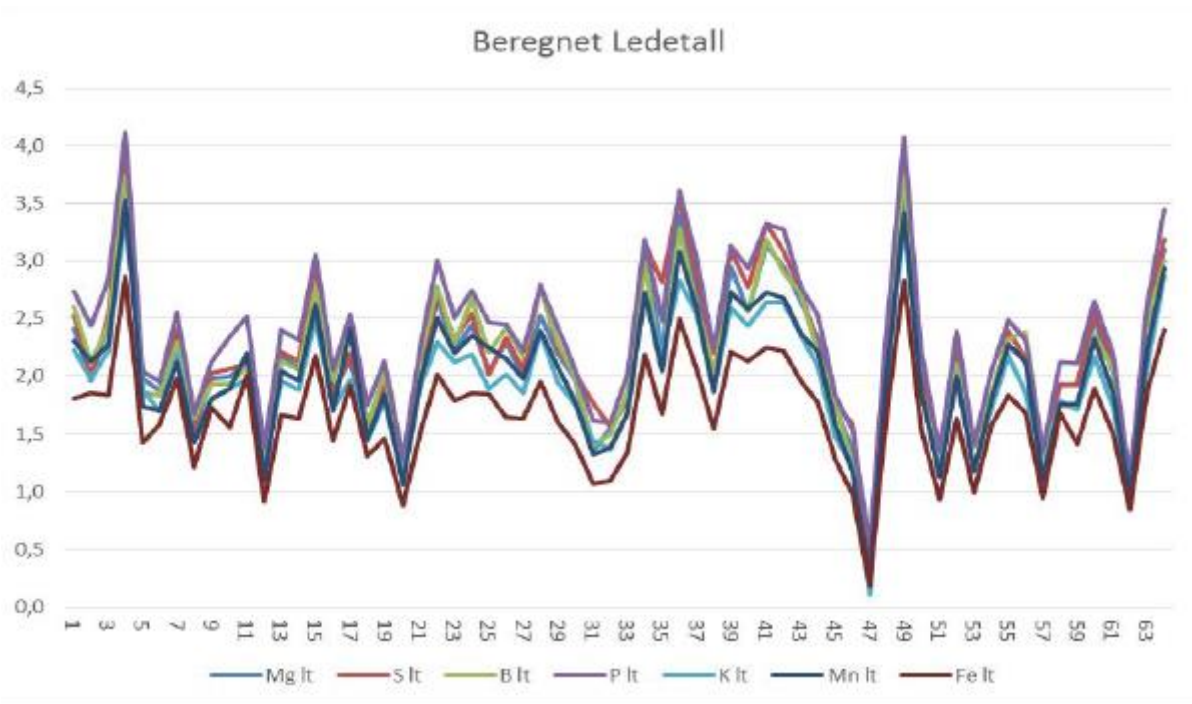
Figur 16 Resultater fra måling av kalsiumsensor. Måledata for ICP-MS er også markert (illustrasjon: OptiDyrk)

6.4 Spormetallsensor

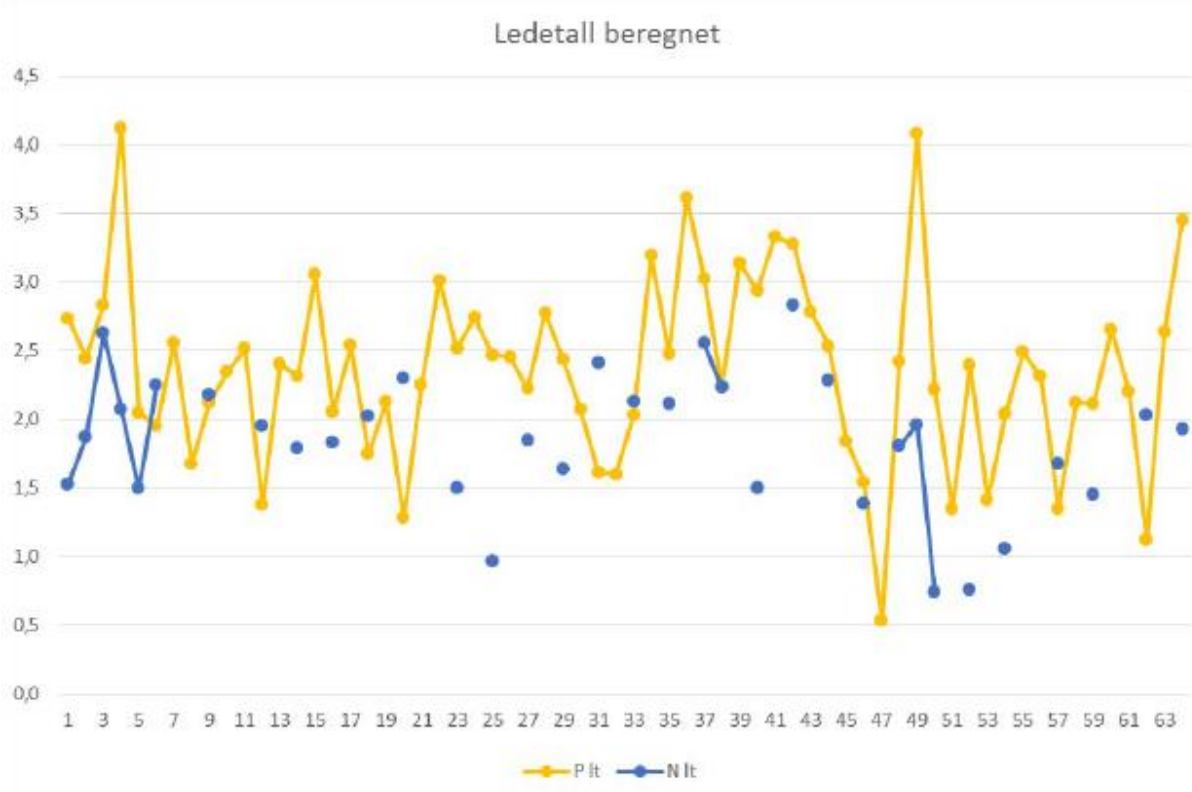
Mikronæringsstoffene jern, kobber og sink ble forsøkt registrert med en SensAqua v601 ATMS. Sensoren klarte ikke å registrere noen labile fraksjoner av kobber og sink, men jern ble registrert. Sensoren hadde noen problemer med at det var usynkronisert mellom når vanningene skjedde og det automatiske inntaket av vann, noe som førte til at systemet ikke fikk gjennomført analyse, og ble etter hvert satt ut av drift. Den rakk å ta gode målinger over en periode i april, fra 8. til 15. april 2016. Da ble det registrert minimums- og maksimumskonsentrasjoner på hhv 8 og 21 $\mu\text{g/L}$, med gjennomsnittlig labil fraksjon av jern på omtrent 15 $\mu\text{g/L}$.

6.5 Konduktivitetssensor

Elektrisk konduktivitet (EC) var en av de store temaene som skulle sjekkes ved prosjektstart. Det faktum at resirkuleringssystemet baserte seg på EC var noe av det man ville se mer på. EC ble fulgt med online, men grunnet de store problemene med strømbrudd ble sensorens logger ødelagt. Det ble funnet en løsning, og Gunnar Larsen (NLR) beregnet EC i næringløsningen basert ut ifra de ukentlige målingene av ionekonsentrasjoner. Beregninger er foretatt for resultater uten nitrat (figur 17) og med nitrat (figur 18). Og ut ifra disse figurene leses det at EC lå mellom 1,0 og 3,0 store deler av tiden.



Figur 17 Illustrasjon over beregning av lederevne (uten nitrat) (illustrasjon: OptiDyrk)



Figur 18 Illustrasjon over beregning av lederevne (med nitrat) (illustrasjon: OptiDyrk)

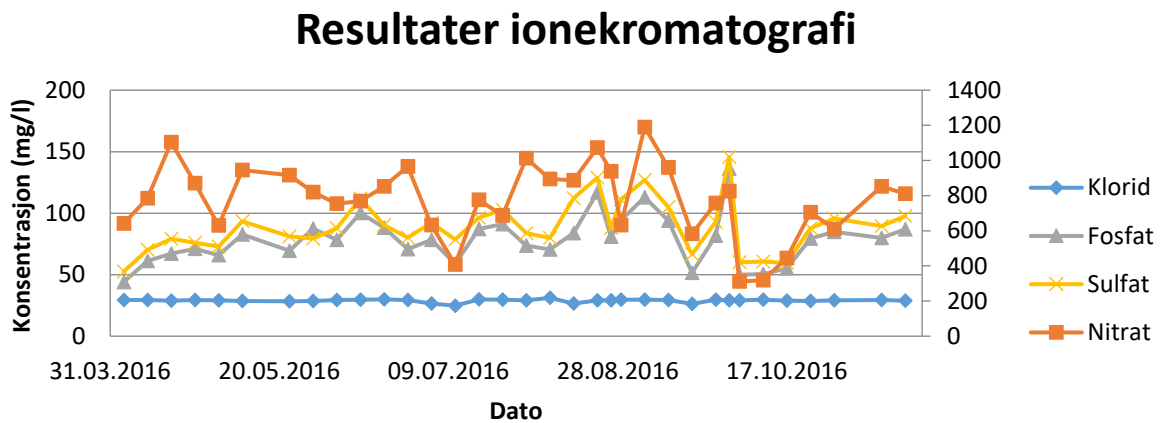
6.6 Instrumentelle data

Her vil data fra ionekromatografen og DOC analysene bli fremvist.

6.6.1 IC

Ved hjelp av ionekromatografi ble klorid, fosfat, sulfat og nitrat analysert ut fra manuelle prøver.

Figur 19 viser resultatet for alle fire verdiene. Viktig å merke seg er at nitrat sine verdier hører til på sekundær y-akse.



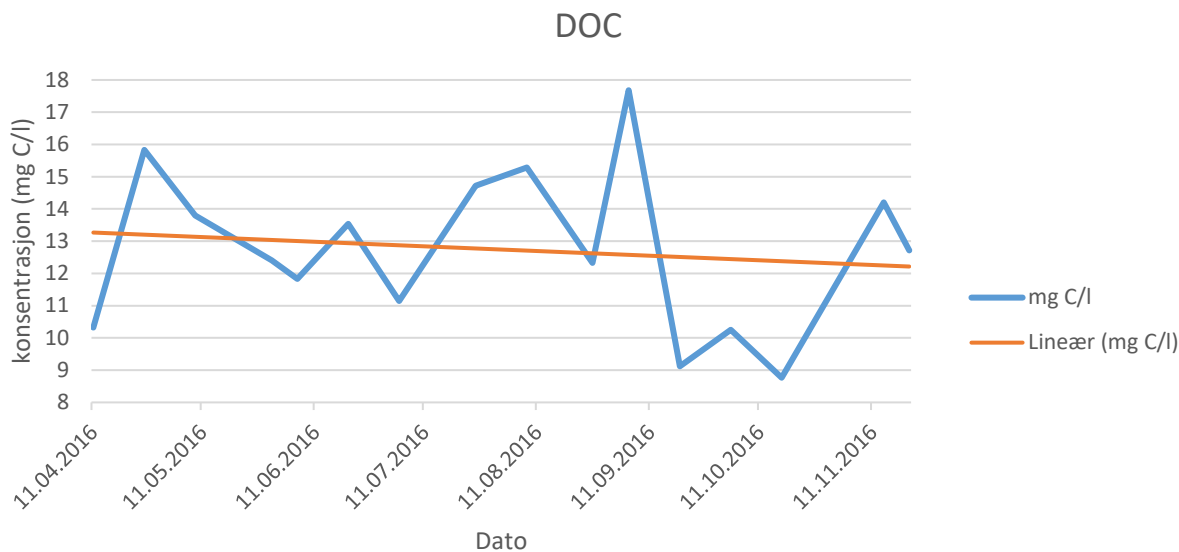
Figur 19 Resultater fra ionekromatografi. Figuren viser verdier målt for klorid, fosfat, sulfat og nitrat.

Som det er mulig å se av figur 19 er at de fire ionene følger hverandre relativt tett. Nitrat har mye høyere konsentrasjon, men den følger stort sett de samme trendene som de andre. Klorid er som forventet lavest (jmf. Tabell essensielle næringsstoffer), men viser også noe tendens til å følge samme trendene som de andre når de dropper litt. Mellom sulfat og fosfat er det en $R^2=0.96$ korrelasjon, noe som indikerer at det kan være en stor sammenheng mellom deres trender. Det blir vanskelig å ta med klorid ($R^2=0,27$ med nitrat, $R^2=0,22$ med fosfat), som har så mye lavere konsentrasjon enn de andre, og motsatt er det vanskelig å ta med nitrat ($R^2=0.54$ med fosfat, $R^2=0,27$ med klorid) grunnet mye høyere konsentrasjon, hvor ingen av disse kan sies å ha noen klar korrelasjon med de andre.

Det kan virke som at nitratkonsentrasjonen, og dens endringer i næringsløsningen, kan være førende for flere næringsstoffer i næringsløsningen. Endringer for nitratkonsentrasjonen vises i de andre næringsstoffene.

6.6.2 DOC

Resultater fra DOC-analysene er vist i figur 20. Den viser store variasjoner i mengden oppløst organisk karbon. Over perioden er det registrert verdier fra 8,8 ppm og opp til 17,5 ppm, men et gjennomsnitt nær 13 ppm. I løpet av perioden er det en forsiktig avtagende trend, noe påvirket av lave verdier målt i september og oktober. på $12,75 \text{ mg C/L} \pm 4,9 \text{ mg C/L}$



Figur 20 Resultater fra målinger av DOC

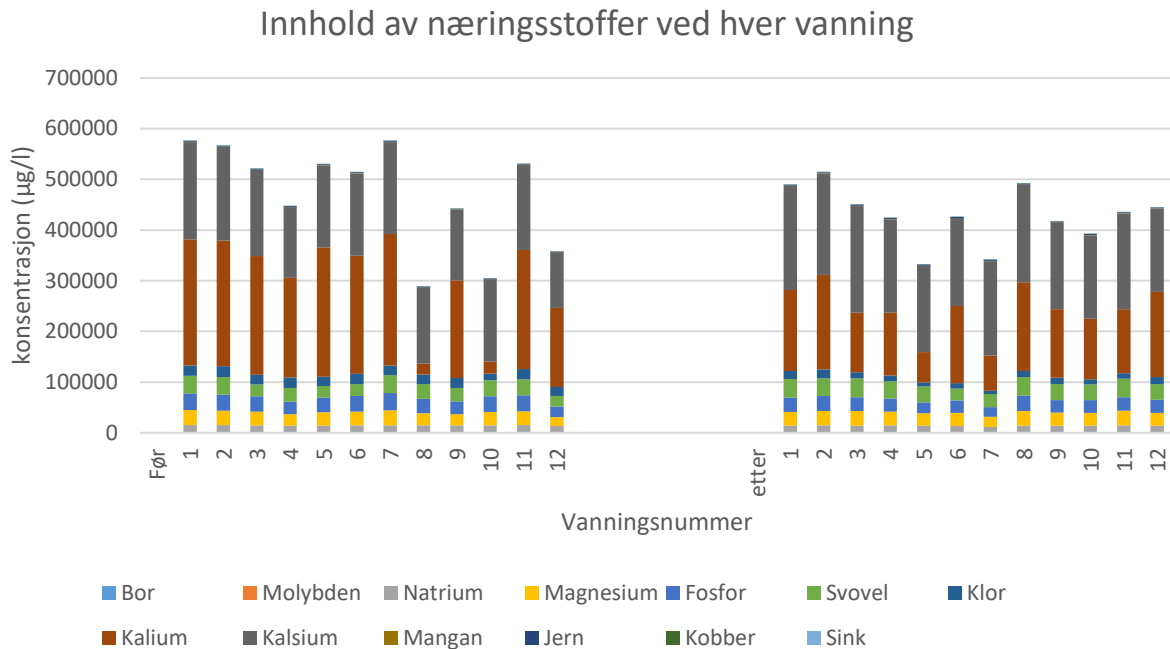
6.7 Intensivprosjekt

Intensivlabdata viser et bilde av innholdet i næringsløsningen over en periode på to dager, noe som kan være en styrke ettersom potensiell akkumulering av stoffer henger mer sammen og ikke er gjenstand for variasjon over tid. Tabell 3 viser verdiene for de essensielle næringsstoffene som er målt med ICP-MS for disse to dagene. Denne tabellen skiller ikke mellom verdiene før eller etter vanning.

Tabell 3 Oversikt over gjennomsnittsverdier for målinger gjort ved intensivmålinger over to dager (N=31)

Grunnstoff	Snitt (µg/L)	RSD (%)	Min (µg/L)	Max (µg/L)
Bor	218	17,1	145	298
Natrium	13884	5,2	11318	15224
Magnesium	25886	13,3	17599	31503
Fosfor	28276	18,3	18821	43054
Svovel	31833	31,9	19927	38378
Klor	16528	26,5	6484	21784
Kalium	186913	30,2	59993	278674
Kalsium	164807	16,6	98498	210508
Mangan	565	18,4	338	814
Jern	1805	17,2	1044	2517
Kobber	135	17,4	76	179
Sink	266	22,7	154	445
Molybden	26	37,4	10	50

Vedlegg 1 viser verdiene fra den konsentrerte prøvetakingen analysert ved ICP-MS basert på om det var tatt før eller etter vanning. Figur 21 viser det totale innholdet av utvalgte næringsstoffer i næringsløsningen før og etter vanning.



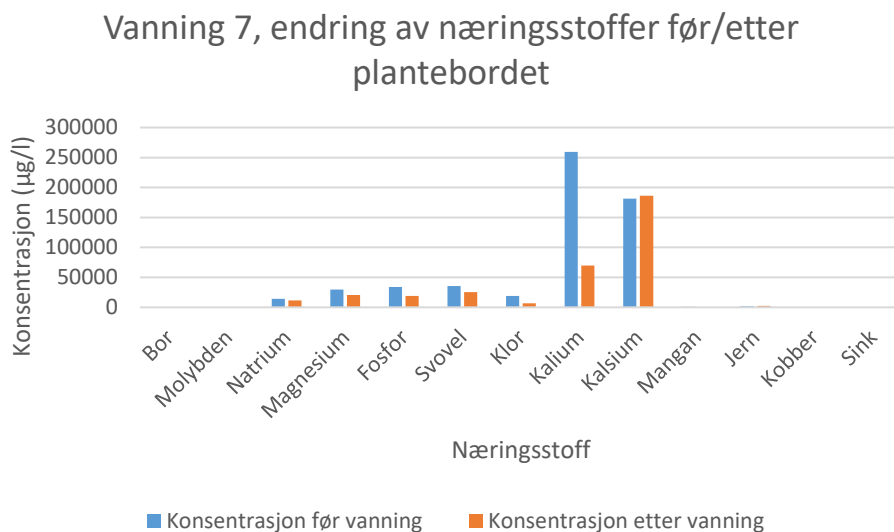
Figur 21 Resultater fra intensivmålinger. Målinger er tatt før og etter plantebordet

Figuren viser at det ble målt en nedgang i næringsinnhold i vannet som kom ut etter vanning bortsett fra ved vanning 8, 10 og 12 hvor det er registrert høyere mengder etter vanning enn før. For vanning 8 kan dette skyldes en veldig høy vanning «før 7», som var den første vanningen for dagen hvor det har blitt spekulert i om det foregår en akkumulasjon over natten. Vanning «før 1» var den høyeste totale konsentrasjonene for dag 1 (vanning 1-6) og vanning «før 7» er den høyeste før på dag to (7-12). Dette kan i noen grad støtte teorien om akkumulering over natten, men vanning «før 1» til «før 2» er på langt nær like overbevisende som «før 7» til «før 8». En kan se at «etter 7» har av de største droppene av total mengde næringsløsning, og en kan lure på om det kan ha ligget igjen noe materie langs rotsystemet. Her kan det også selvfølgelig være snakk om at prøvetakingen etter bordet ble tatt for tidlig/sent og dermed påvirket innholdet av prøven.

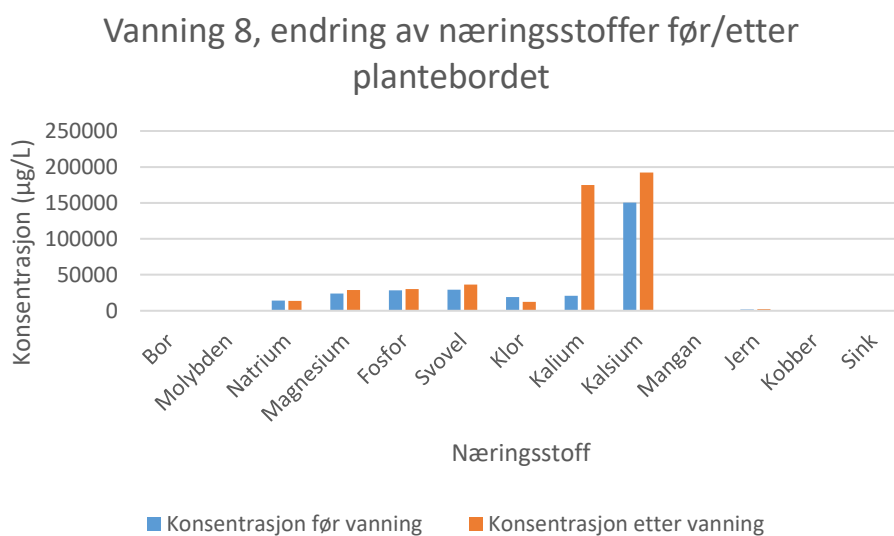
For de fleste vanningene var kalsiumkonsentrasjonen økt fra før vanning til etter vanning (gjennomsnitt før =160 mg/L mot 184 mg/L etter). Dette kan skyldes at næringsløsningen plukker opp kalsium fra jordsmonnet plantene er i. Kalsium er essensielt for plantevekst, slik at noe av næringsløsningen må bli tatt opp, men det virker dermed som at noe blir revet fra jorden de står i, og eventuelt jord på røtter.

De ujevne verdiene for vanningene «før 8, 10 og 12» kan skyldes at EC er med å styre tilsetting av næringsblandingen. Denne registreres når vannet er på vei ut, og vil ikke korrigere for den gjeldende vanningen, men den neste. Slik at høy registrering av EC for blandingen som ble sendt ut for «før 7», vil føre til at det bare tilsettes mer vann for å øke volum for næringsløsningen som blir sendt ut for vanning «før 8». Denne påvirkningen fra EC virker å fungere som en kaskade, hvor den prøver å justere EC ved å gi høyere EC i form av økt næringsblanding tilsatt næringsløsningen etter en måling som er lav og motsatt - lavere EC etter en måling som er høy. Dette kan sees som at vanning før 8,10 og 12 stadig får høyere total konsentrasjon næringsstoffer, og at økningen fra «før 10» til «før 12» kontra «før 8» til «før 10» er relativt til hvor mye mer næringsløsning som ble tilsatt i målingen før (hvh «før 11» og «før 9»).

Figur 22 viser endringen av hvert næringsstoff ved vanning 7 som var den første for dagen. Foruten kalsiumkonsentrasjonen, går alle verdiene ned fra før til etter vanning. I særlig grad har kalium en betydelig nedgang. Dette kan være grunnet den tidligere nevnte EC i vannet som kan være noe styrt av kalium grunnet dens høye konsentrasjonsfraksjon av vannet. De aller fleste vanningene har tilsvarende utforming på endring av konsentrasjon. Figur 23 viser derimot noe spennende for vanningen etter, vanning 8. Der ser vi at alle næringsstoffene øker etter vanning (foruten de aller minste spormetallene som er nærmere deteksjonsgrensen og har minimal endring), og spesielt kalium, kan sies å ha en motsatt reaksjon fra vanning 7. Dette forsterker teorien om at EC kan drive næringsinnholdet i litt for store variasjoner grunnet punktet for EC måling og når EC kan endres. Tilsvarende verdier (som kan sees på figur xx) kan bli sett for vanning 10.



Figur 22 Resultat fra intensivmåling vanning 7 med resultat for næringsstoffkonsentrasjon før og etter plantebordet

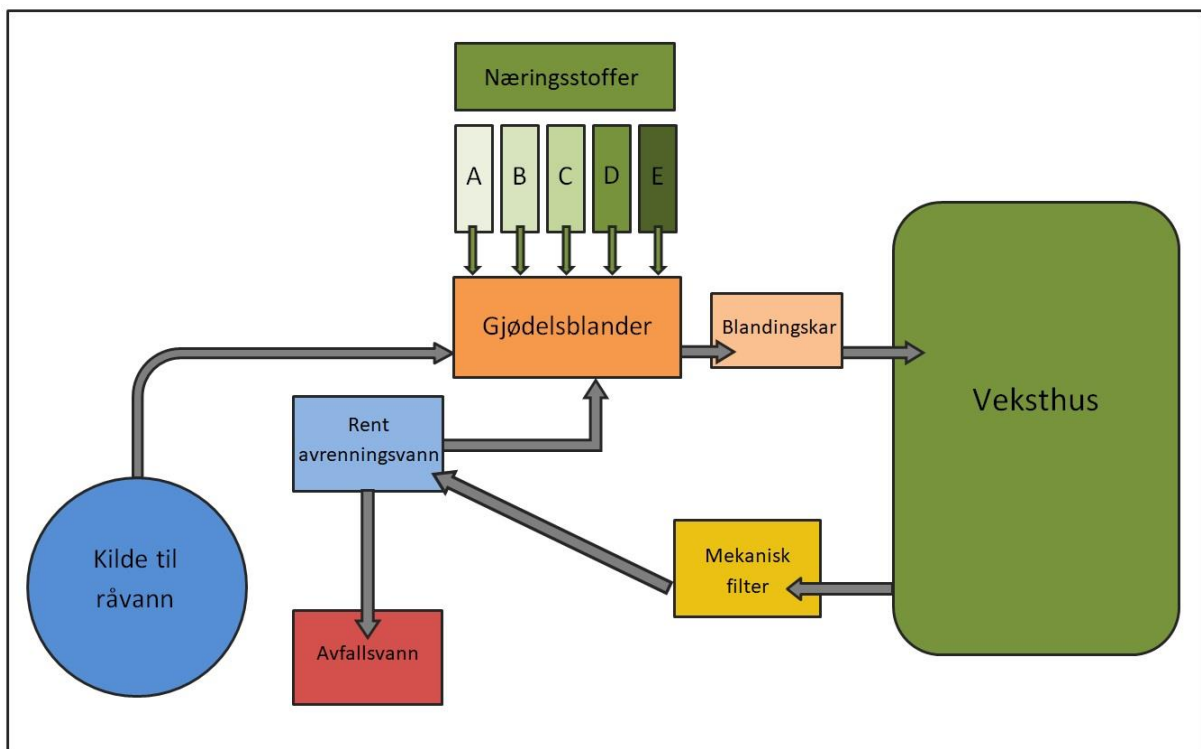


Figur 23 Resultat fra intensivmåling vanning 8 med resultat for næringskonsentrasjon før og etter plantebordet

6.8 Forslag til endring av oppsett for næringsløsning

Basert på resultatene fremstilt i denne oppgaven er det mulig å komme med en anbefaling til forbedring av systemet. Gjennom resultatkapittelet er det lagt frem flere ganger at det nåværende oppsettet for måling av EC og behandling av disse målingene ikke nødvendigvis gir ønsket resultat. Figur x (den for oppsettet) viser at EC blir målt etter blanding av næringsløsning og vil justere neste blanding etter målingene fra forrige næringsløsning.

OptiDyrk/SensoDyrk utarbeidet et forslag (som er foreslått i deres rapport) for forbedring av systemet. Der er det foreslått å gjøre det mulig å tilføre enkelt-næringsstoffer fra egne tanker, og dermed kontrollere EC før vannet går ut til plantene i stedet for å justere neste vanning basert på EC fra forrige. Figur 24 viser deres forslag. Dette oppsettet har tatt resultatene fra avsnitt 6.1-6.6 som grunnlag. Resultatene i avsnitt 6.7 er ikke del av den forskningen som er tatt med i deres rapporter, men de støtter opp under dette systemet. Det figur 21 viser særlig at vanning «før <7-12>» jobbet med å finne riktig konsentrasjon. Hvorvidt dette var et resultat av feil EC kommer ikke frem av resultatene, men de peker i alle fall mot at det var en ujevn konsentrasjon av næringsløsninger som ble sendt ut til plantene ved vanning «før 8, 10 og 12». En slik løsning vil øke muligheten til å kontrollere næringsløsningen for hvert næringsstoff, avhengig av hvor mange ulike næringsstoffer det blir lagt opp til at kan tilsettes enkeltvis.



Figur 24 Illustrasjon av foreslått forbedring av system for tilsetning av næringsløsninger (Foto: Ulf Skjerve, fritt etter OptiDyrk, 2017)

7 Konklusjon

Vannkvaliteten ved Viken Østre Gartneri på Frosta har blitt undersøkt ved hjelp av sensorteknologi og instrumentanalyse. Denne masteroppgaven hadde en målsetning om å undersøke hvor gode sensorene som ble tatt i bruk var ved å kontrollere de opp mot instrumentelle analyser i form av IC, ICP-MS og DOC. En mer intensiv prøvetakingsperiode ble også gjennomført hvor alle resultatene ble analysert ved hjelp av ICP-MS. Det har blitt fokusert på hvordan sensorene har klart å måle de kjemisk-fysikalske parameterne de er laget for i næringsløsninger i veksthus. Det har hovedsakelig blitt sett på pH, temperatur, DOC, ledningsevne og utvalgte ioner. Perioden med intensiv prøvetaking fokuserte på endringer i næringsløsningen før og etter vanning. Prosjektet har foregått i to perioder, en kontinuerlig periode fra april til november 2016 samt en kort periode i mars 2017. Resultatene fra dette prosjektet kan være av nytte for videre arbeid rundt næringsløsninger og utarbeiding av bedre systemer for kontroll av EC i disse.

Sensorene som ble testet endte med noe ulike bedømmelser. Nitratsensoren, CAS51D, var pålitelig og enkel å vedlikeholde. Den krevde kun å recalibreres hver 6. uke. Sensoren registrerte jevnt over litt for lave konsentrasjoner enn ICP-MS viste, men at de fulgte samme trender. En plausibel årsak kan være behovet for å fortenne næringsløsningen (29x) før den ble sendt til sensoren.

Kalium (og ammonium, pH og temperatur)-sensoren (ISEmax CAS40D) var i likhet med nitratsensoren pålitelig og enkel å vedlikeholde. Foruten kalibrering og vasking av sensor hver 6. uke så må sensormembranene byttes ut hver 6. måned. Verdiene sensoren målte for kalium samstemte med data fra ICP-MS, og ble satt til å ikke ha noen signifikant forskjell mellom sensor og ICP-MS ($P > 0.05$, 95% konfidensintervall). Dette tyder på at denne sensoren absolutt kan benyttes til målinger av kalium. Målingene for pH, temperatur og ammonium ble i større grad påvirket av nedetid for systemet. Ammoniumsmålingene som ble registrert før/etter det antatte membranproblemet så derimot ut til å ligge innenfor akseptable verdier.

Kalsiumsensoren ble dessverre tidlig ødelagt, men verdiene den målte i sin operasjonelle tid var i samsvar med data fra ICP-MS.

I likhet med kalsiumsensoren ble sensoren for ledningsevne og oppløst oksygen ødelagt. Beregninger for ledningsevne ble gjort manuelt (av ekstern person), hvorpå beregningene

viste ledningsevne mellom 1,0 og 3,0 mS/m. Dette er noe stort variasjon fra næringsløsningens innstilling om å være 1,9-2,1 mS/m.

Oppløst organisk karbon ble målt ukentlig i den kontinuerlige perioden. En gjennomsnittsverdi på 12,75 mg C/L \pm 4,9 mg C/L tyder på en relativt stor svingning. Dette kan komme av når prøvene ble tatt, om de var tatt fra første eller en av de andre vanningene.

Næringsinnholdet ble undersøkt over en intensiv periode på to dager. Resultatene bekreftet teorier om at det er en nedgang i den totale konsentrasjonen av næringsstoffer før og etter vanning, men at noen næringsstoffer har større nedgang enn andre. Det ble også vist at kalsium generelt øker i konsentrasjon etter vanningen kontra før vanningen. Dette kan skyldes jord-vann og rot-vann interaksjoner i vanningsrennen.

Et forslag til forbedring av systemet er foreslått i oppgaven. Denne baserer seg på å tillate mer kontroll av næringsløsningene før de går til vanning ved å tilsette nødvendige konsentrasjoner av hvert enkelt næringsstoff. Da vil ledningsevne kontrolleres bedre, og kvalitetssikring av mengder av de essensielle næringsstoffene i næringsblandingen økes. Et annet forslag er å benytte seg av UPS for å sikre konstant tilgang av strøm. Dette vil redusere utgifter i form av ødelagt materiell samtidig som det vil sikre at flere prøver blir analysert og da øke datagrunnlaget.

8 Fremtidig arbeid

Videre arbeid på disse områdene må gjøres ved å finne mer egnede sensorer for å øke kvaliteten på næringsløsningen sendt til plantene. Store variasjoner tyder på at nåværende system ikke er optimalisert, men det kreves også forskning som kan vise til at det er skadelig for plantene. Under perioden var det ingen tegn til underernæring av noen av næringsstoffene noe som tyder på at til tross for målte ujevnheter i næringsløsning så virket det ikke som at dette påvirket plantene. Hvorvidt dette er fordi plantene kun er i veksthuset over en periode på 7 uker er også av interesse å undersøke.

Det kan også være av interesse å undersøke mer rundt opptak og avlevering av næringsstoffer mellom tidspunktet vannet går inn i renna og det går ut. Det kan være variasjoner på hvor mye av hvert næringsstoff som blir tatt opp av plante 1, plante 2 og så videre. kontra hva som er igjen for den siste planten, og om dette påvirker kvalitet.

Det er allerede mye spennende forskning på gang rundt næringsløsninger for plantevekst, men fremtidig forskning bør se mer på hvordan EC påvirker næringsopptaket fra vanning til vanning. Dette for å både se på om EC holder et jevnt nivå og systemet fungerer, men også for å se på næringsopptaket for hver plante.

Kildehenvisninger

- Adamowicz S., Bot L. J., Magaña, H. And Fabre J. Totomatix. (2002): *a novel automatic set-up control diurnal, diel and long-term plant nitrat nutrition*. Annals of Botany
- Aiken, G. R., KcKnight, D. M., Wershaw, R. L., & Maccarthy, P. (1985). *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*. Canada: John Wiley and Sons
- Allen, H. E. (1993). *The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards*. Science of The Total Environment, 134, Supplement 1(0), 23-45.
- Caussy, D., Gochfeld, M., Gurzau, E., Neagu, C., & Ruedel, H. (2003). *Lessons from case studies of metals: investigating exposure, bioavailability, and risk*. Ecotoxicol. Environ. Saf., 56(1), 45- 51.
- Chapman, D. (1992). *Water quality assessment: A guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring* (1. utg.). London: Chapman and Hall.
- Cheatham, M. M., Sangrey, W. F., & White, W. M. (1993). *Sources of error in external calibration ICP-MS analysis of geological samples and an improved nonlinear drift correction procedure*. Spectrochim. Acta, Part B, 48B(3), E487-E506.
- Chen, B. M., Wang, Z.H., Li, S.X., Wang, G.X., Song, H.X., Wang, X.N. (2004). *Effects of nitrate supply on plant growth, nitrate accumulation, metabolic nitrate concentration and nitrate reductase activity in three leaf vegetables* Plant Science, 167, pp. 635-643
- Chow, A. T., Dahlgren, R. A., Zhang, Q., & Wong, P. K. (2008). *Relationships between specific ultraviolet absorbance and trihalomethane precursors of different carbon sources*. J. Water Supply Res. Technol.--AQUA, 57(7), 471-480
- Citac & Eurachem. (2016). *Guide to quality in analytical chemistry*. 3rd edition. Hentet 01.07.2017, fra <https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/qa>
- Creasy, L. (1999). *The Edible Salad Garden* (1st. ed.). USA. Periplus Editions LTD.
- del Amor, F.M. and Marcelis, L.F.M. (2005). *Regulation of growth and nutrient uptake under different transpiration* Acta Hortic. 697, 523-528
- Direktoratgruppa for vanndirektivet. (2010). *Veileder 02: 2009 - Overvåkning av miljøstand i vann*. : Direktoratgruppa for gjennomføring av vanndirektivet.
- Direktoratgruppa for vanndirektivet. (2013). *Veileder 02:2013. Klassifisering av miljøtilstand i vann, Økologisk og kjemisk klassifiseringssystem for kystvann, grunnvann, innsjøer og elver*: Direktoratgruppa for gjennomføring av vanndirektivet.

- Direktoratsgruppa for vanndirektivet. (2009). *Veileder 01:2009 - Klassifisering av miljøtilstand i vann* Direktoratets gruppa for gjennomføring av vanndirektivet.
- Dragland, S. 2003. *God dyrkingspraksis for hagesalat i veksthus- og frilandsdyrking med sikte på redusert nitratinnhold*. Grønn kunnskap. Lest: 05.07.2017. Hentet fra:
http://www.bioforsk.no/ikbViewer/Content/89803/gke_vol7_133_God_dyrking_spraksis_for_hagesalat.pdf
- Drikkevannsforskriften. (2001). Forskrift om vannforsyning og drikkevann
- Endress+Hauser. *Viomax CAS51D operating instructions*. Hentet fra https://portal.endress.com/wa001/dla/5000316/2021/000/02/BA459CEN_1310.pdf
- Fetter, C. W. (2001). *Applied Hydrogeology* (4. utg.). Upple Saddle River: Prentice Hall.
- Florence, T. M. (1982). *The speciation of trace elements in waters*. *Talanta*, 29(5), 345-364.
- FONDRIEST ENVIRONMENTAL (2013). *pH of water* . Fondriest.com. Lest 09.07-2017. Hentet fra <http://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/ph/>
- FONDRIEST ENVIRONMENTAL (2014a). *Conductivity, salinity and total dissolved solids* Fondriest.com. Lest 09.07.2017. Hentet fra <http://www.fondriest.com/environmentalmeasurements/parameters/water-quality/conductivity-salinity-tds/#cond6>
- FONDRIEST ENVIRONMENTAL. (2014b). *Water temperature*. Fondriest.com. Lest 09.07.2017. Hentet fra: <http://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/watertemperature/>
- Frosta Kommune. (2009). *Hovedplan vann Frosta kommune 2000-2010*
- Gray, N. F. (1994). *Drinking Water quality. Problems and solutions*. Chichester, England: John Wiley and Sons
- Iow, G. (2016). *Integral Hydroponics Evolution*. Lest 08.07.2017. Hentet fra <https://manicbotanix.com/hydroponic-nutrient-science/>
- Manahan, S. E. (2010). *Environmental Chemistry* (9. utg.). Boca Raton, FL: CRC Press
- Mikkelsen, Ø. & Schrøder, K. (2004). *Speciering – et viktig, men overset begrep i regelverket om forurensninger*. Vannforeningen.no. Tilgjengelig på http://vannforeningen.no/wp-content/uploads/2015/06/2004_30425.pdf
- Mikkelsen, Ø. & Schrøder, K. (2007). *Analyse/overvåking av kjemiske parametere - Specieringsproblematikk*. Hentet 26.01 2015, fra <http://www.slideserve.com/jarah/analyseoverv-king-av-kjemiske-parametere-specieringsproblematikk>

- Montaser, A. (1998). *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. New York: John Wiley & Sons.
- Morgan, L. (1999). *Hydroponic Lettuce Production*. Caspar publications Pty Ltd.
- Nasim, G. (2012). *Arbuscular Mycorrhizae for Sustainable Agriculture*. I: Ashraf et al. (eds). *Crop production for agricultural improvement*. Springer Science. New York: 2012. S. 592.
- Reece, J. B., & Campbell, N. A. (2011). *Campbell biology*. Boston: Benjamin Cummings / Pearson.
- Rhoades J.D. (1996) *Salinity: Electrical Conductivity and Total Dissolved Solids*. I: Sparks D.L., Page A.L., Helmke P.A., Loeppert R.H., Soltanpour P.N., Tabatabai M.A., Johnston C.T., Sumner M.E., editors. *Methods of Soil Analysis, Part 3, Chemical Methods*. SSSA Inc. and ASA Inc.; Madison, WI, USA: pp. 417–435.
- Rognerud, S., Fjeld, E., Christensen, G. N., Røyset, O., & Skjelkvåle, B. L. (2008). *Nasjonal innsjøundersøkelse 2004-2006, del 1: vannkjemi*. Oslo.
- Schafer H., Laubil M., Dorig R. *Ion chromatography. Metrohm Monograph*. 2003;50143:11.
- SensAqua, ATMS 600 manual. Hentet fra <http://www.sensaqua.com/dokumenter/ATMS600-Manual.pdf>
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2004). *Fundamentals of Analytical Chemistry* (8. utg.). Belmont, CA: Brooks/Cole.
- Standard Norge. (2006a). *NS-ISO 5667-1:Vannundersøkelse - Prøvetaking - Del 1: Veiledning i utforming av prøvetakingsprogrammer og prøvetakingsteknikker* Standard Norge.
- Standard Norge. (2006b). *NS-ISO 5667-5: Vannundersøkelse - Prøvetaking - Del 5: Veiledning i prøvetaking av drikkevann fra vannbehandlinganlegg og distribusjonssystem: Standard Norge*.
- Standard Norge. (2012a) *NS-ISO 5667-3: Vannundersøkelse - Prøvetaking - Del 3: Konservering og behandling av vannprøver: Standard Norge*
- Standard Norge. (2012b). *NS-EN ISO 10523:2002: Vannundersøkelse - Måling av pH* Standard Norge.
- Standard Norge. (2016). *NS-ISO 5667-6: Vannundersøkelse - Prøvetaking- Del 6: Veiledning i prøvetaking fra elver og bekker: Standard Norge*.
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters*. New York: Wiley.
- Templeton, D. M., Ariese, F., Cornelis, R., & Danielsson, L.-G. (2000). *Guidelines for terms related to chemical speciation and fraction of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches*, (IUPAC Recommendations 2000). *Pure Appl. Chem*, 72(8), 1453-1470

- ThoughtCo. Definisjon på labile kompleks. Lest 10.07.2017. Hentet fra <https://www.thoughtco.com/definition-of-labile-complex-604553>
- Vannforskriften. (2006). Forskrift om rammer for vannforvaltningen. fra <https://lovdata.no/dokument/SF/forskrift/2006-12-15-1446>
- TEKMAR, T. (2014a). *Torch combustion TOC analyzer*. Teledynetekmar.com. Lest 05.07.2017. 05.07.2017.p å <http://www.teledynetekmar.com/Documents/Torch%20Product%20Brochure%202014.pdf>
- TEKMAR, T. (2014b). *Understanding Total organic carbon (TOC)*. TeledynTekmar.com. Lest 05.07.2017. Tilgjengelig på <http://blog.teledynetekmar.com/blog/bid/392322/Understanding-Total-OrganicCarbon-TOC-and-Why-it-should-be-Measured>
- Vogt, R. D. & Orefellen, H. (u.å.). *PP presentasjon om: bestemmelse av hovedioner i naturlig vann ved bruk av ionekromatografi*. Lest 01.07.2017. Hentet fra : <http://folk.uio.no/rvogt/CV/Presentations/ic3c.pdf>
- Wang, X.F., Tadashi, I. (1997). *Effect of NO₃-N in the additional nutrient solution on the growth, yield and NO₃ content in spinach plant grown in hydroponics*. Journal of the Japanese Society for Horticultural Science, 66, pp. 313-319
- Wolf, R.E. (2005). *What is ICP-MS ... and more importantly, what can it do*. Lest 05.07.2017. hentet fra <https://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html>
- WTW. (2004). ConOx combined conductivity and dissolved oxygen sensor. Globalw.com
- WTW. (2017). Conductivity meters. wtw.de.
- You-Wen et al. (2011). *Water vapor interference correction in a non dispersive infrared multi-gas analyzer*. Chinese Physics Letters, 28(7):073302

Vedlegg A

Vedlegg A viser tabell over de målte verdiene ved intensiv prosjektet. Verdiene er gitt som µg/L

	Bor	Molybden	Natrium	Magnesium	Fosfor	Svovel	Klor	Kalium	Kalsium	Mangan	Jern	Kobber	Sink
Før													
	1	260	34	14937	29544	32837	34929	20330	248305	192016	660	1908	137
	2	254	35	14810	28633	31561	34424	21784	247493	185123	648	1895	143
	3	239	33	14396	27081	29994	23441	19453	234113	169824	612	1797	131
	4	204	28	13640	22900	24509	27423	20398	196801	139088	511	1474	110
	5	235	33	13927	26094	29000	23031	18382	255158	161496	588	1771	128
	6	252	32	14154	27470	30767	23612	20070	233166	162047	615	1776	128
	7	266	37	14215	29456	34111	35648	19095	259394	181356	678	1898	145
	8	231	31	14044	24010	28369	29464	18949	21033	150325	564	1625	120
	9	199	29	14058	22610	25138	26541	19720	192657	139497	502	1449	108
	10	249	32	14063	26500	31322	31682	13269	23306	161809	596	1705	125
	11	236	33	14624	27704	31337	31783	19808	234974	167861	624	1781	155
	12	154	22	12951	17961	20437	21232	17875	155987	10281	412	1152	94
etter													
	1	223	17	13439	27386	28484	36447	15741	159963	205356	606	2054	157
	2	223	18	14167	28673	29294	35229	17687	186239	200037	585	2049	156
	3	206	10	13550	29049	27284	37552	11828	117130	210508	748	2223	169
	4	183	10	14595	27090	25568	34084	11413	124074	184425	647	1960	150
	5	163	20	13764	24483	21486	31841	7260	59993	170517	427	1966	145
	6	230	21	13179	25693	24542	23304	11231	151827	173582	465	1878	141
	7	145	50	11318	20290	18821	25549	6484	69753	186193	338	2517	179
	8	224	15	13694	29006	30165	36520	12167	174986	192365	544	2104	163
	9	192	11	13666	26168	24250	31872	12433	134995	171118	542	1884	143
	10	178	11	13764	25299	25147	31108	10113	119222	164830	504	1810	137
	11	197	162	14502	28545	26715	36681	10795	126170	188782	520	2000	153
	12	200	21	13761	25029	26128	30645	14114	167739	164496	495	1745	132

Tabell A1 Resultater fra intensivprosjekt. Resultatene er gitt i µg/L.

