

Rechten voorbehouden

Van interne verslagen zijn nadruk of aanhalingen
slechts toegestaan met uitdrukkelijke toestemming
van het NIOZ.

Enkele stikstofcomponenten in de Waddenzee
(ammonia, nitriet en nitraat in de maanden
november 1970, december 1970 en januari 1971)

door

D.J.W. Meyers

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

PUBLICATIES EN VERSLAGEN

nummer 1972-4

Enkele stikstofcomponenten in de Waddenzee
(ammonia, nitriet en nitraat in de maanden
november 1970, december 1970 en januari 1971)

door
D.J.W. Meijers

intern verslag
over
werkzaamheden verricht als doctorale studie
in het tijdvak september 1970 - februari 1971
aan

het NIOZ op Texel

voor

Prof. Dr. P. Groen

Inst. voor Aardwetenschappen

Vrije Universiteit, Amsterdam

onder supervisie van

Drs. W. Helder

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

PUBLICATIES EN VERSLAGEN

nummer 1972-4

Enkele stikstofcomponenten in de Waddenzee
(ammonia, nitriet en nitraat in de maanden
november 1970, december 1970 en januari 1971)

door

D.J.W Meyers

Inhoudsopgave

I. Samenvatting	3
II. Inleiding en probleemstelling	4
III. Methoden	5
De bepaling van nitriet en nitraat	5
De ammoniakbepaling	11
Slotopmerking bij de bepalingen	16
IV. Beschrijving van de tochten	16
V. Karakterisering van het gebied	17
VI. De monsterpunten	18
VII. Enige opmerkingen over de stikstofcyclus in relatie tot het be- monsterde gebied	20
VIII. Bespreking van de verzamelde gegevens	28
Totaalindrukken van drie tochten	28
De onderlinge verschillen tussen de drie tochten	31
De verhouding $\frac{\text{nitraat}}{\text{nitriet}}$	34
IX. Vergelijking met de gegevens van Postma uit 1960, 1961 en 1962 ..	36
X. Resultaten in tabelvorm	37
Tocht 1 (5 Eider)	38
Tocht 2 (6 Eider)	40
Tocht 3 (7 Eider)	42

Geg. van Postma (voorzover overeenkomen met eigen monsterpunten) ..	44
XI. Bronvermelding	47

I. Samenvatting

Voor een bijvak oceanografie voor het doctoraalexamen werd in opdracht van het NIOZ een drietal tochten met het ms. Eider over de Waddenzee gemaakt. Hierbij werden de concentraties van ammoniak, nitriet en nitraat gemeten. De tochten omvatten een 50-60 tal monsterpunten; het aantal varieerde deels door onvoorziene omstandigheden, deels omdat op de derde tocht tevens een aantal punten op de Eems tot in Duitsland is bemonsterd. De tochten vielen in de maanden november 1970, december 1970 en januari 1971.

De drie N componenten werden alle drie op colorimetrische wijze bepaald. De reactie op ammoniak is gebaseerd op de vorming van indofenol-blauw uit fenol en hypochloriet in aanwezigheid van een geschikte katalisator. Nitriet werd bepaald, door het achtereenvolgens met twee aromatische aminen te laten reageren, waarbij een azokleurstof ontstaat. Nitraat werd tot nitriet gereduceerd, door het over geamalgameerd Cadmium te leiden. Het werd dus als nitriet gemeten. Enige tijd is besteed aan het uitproberen van genoemde methoden en het verkrijgen van handvaardigheid.

De verzamelde gegevens werden gezien vanuit de N cyclus in zijn totaliteit en de oxidatie van ammoniak tot nitraat in het bijzonder. Hierbij is een theoretische beschouwing over de betrokken microorganismen, de nitrobacteriaceae, opgenomen. Eveneens is gepoogd het belang van het slibgehalte en het zoutgehalte voor de nitrificatie aan te tonen. Hier is de adsorbtie aan kleimineralen en gesuspenseerd organische materiaal van microorganismen en allerlei organische en anorganische verbindingen in het geding.

Er is gezocht naar een verklaring voor de pieken in anorganisch N gehalte in de Waddenzee. Een onderscheid kon gemaakt worden tussen de toppen, die het gevolg zijn van de lozing van nitraatrijk IJsselmeerwater en ammoniakrijk water van het Eemsestuarium, en piekjes op de wantijen, waar een natuurlijke verklaring voor is gezocht. Daarnaast zijn ook nog enkele

afvalwaterlozingen besproken (de persleiding bij Noordpolderzijl en een sterke verontreiniging bij Delfzijl - wsch. het Eemskanaal).

De drie tochten werden onderling vergeleken wat betreft de concentraties van de bepaalde stoffen en het totaal hiervan, maar ook wat betreft de verhouding $\frac{\text{nitraat}}{\text{ammoniak}}$; deze laatste is beschouwd als een maat voor de graad van mineralisatie van stikstof.

Tenslotte zijn de gegevens vergeleken met een aantal getallen van Postma (1966). Hieruit kwam niet de toename van de verontreiniging naar voren, die aanvankelijk werd verwacht. Er werd slechts een geringe aanwijzing gevonden voor een verslechtering van de mineralisatietoestand in de waarden voor $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$; de nu gevonden waarden liggen consequent lager dan in 1960 en 1961 op vergelijkbare monsterpunten.

Spijtig is het, dat de adsorptie van ammoniak aan slib niet is onderzocht, evenmin als het zuurstofgehalte, het gehalte aan gesuspendeerd resp. opgelost organisch stikstof zijn bepaald. Van het eerste werd het belang pas naderhand ingezien, de overige gegevens konden door tijdsgebrek niet worden verzameld.

Misschien, dat de inmiddels uitgevoerde nadere analyses meer gegevens hebben opgeleverd. Een verder onderzoek, waarin ook microbiologische aspecten belicht zouden moeten worden, lijkt niet misplaatst.

II. Inleiding en probleemstelling

In het kader van een bijvak oceanografie voor het doctoraalexamen werd op drie tochten met het ms. Eider over de Waddenzee de concentratie van ammoniak, nitriet en nitraat gemeten. De tochten vielen in november 1970, december 1970 en januari 1971. De bepaling van het NH_4^+ vond aan boord van de Eider plaats, terwijl de twee andere stoffen op het laboratorium van het NIOZ werden bepaald. Daar zijn ook de voorbereidende werkzaamheden uitgevoerd. De laatste gegevens over de betreffende stikstofcomponen-

ten in het gebied dateerden uit 1962. In verband met de ontwikkelingen hier, lag het voor de hand, dat het NIOZ een nieuw onderzoek aanving. Ik werd onder de hoede gesteld van drs. W. Helder, die bezig was zich voor te bereiden op een uitgebreid onderzoek naar de stikstofcomponenten. In dat kader was het voor hem van belang, dat de analysemethoden voor genoemde stoffen uitgetoetst werden. Dit gold voor de ammoniakbepaling, omdat deze relatief nieuw was. Later bleek, dat met name aan de nitraatbepaling enige haken en ogen zaten.

Aanvankelijk lag het in de bedoeling om maar twee tochten te maken en daarbij alleen naar ammoniak te kijken. Dit leek echter te weinig om zinvol te kunnen zijn, zodat de twee andere bepalingen en een derde tocht in het programma werden opgenomen. Helaas was het door tijdsgebrek niet meer mogelijk om tevens de concentratie van gesuspendeerd en opgelost organisch gebonden N te bepalen. Door combinatie van een aantal parameters is een poging ondernomen, om een beeld te vormen van de herkomst en verdeling van de verschillende N componenten. Er is een vergelijking met de situatie van een aantal jaren terug gemaakt.

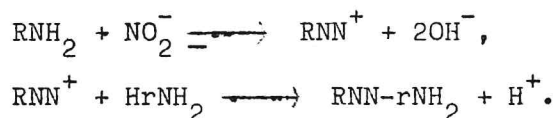
In een later stadium werden literatuur gegevens verwerkt, met de bedoeling om het belang van andere hydrografische gegevens als saliniteit en slibgehalte voor de N balans in dit gebied aan te tonen

III. Methoden

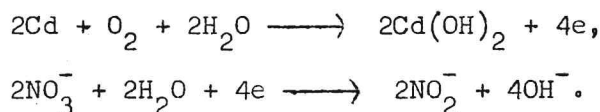
De bepaling van nitriet en nitraat.

De bepaling van nitriet werd gedaan naar Shinn (MB. Shinn, 1941). Deze methode is gebaseerd op het feit, dat NO_2^- in zuur milieu reageert met een aromatische amine (sulfanilamide, $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$). Er ontstaat een diazoverbinding, die met een tweede aromatische amine (1-naftylethyleendiaminedihydrochloride, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{HNCH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$) een azokleurstof geeft.

Schematisch verloopt één en ander als volgt:



De relatie tussen de nitrietconcentratie en de kleurontwikkeling is linear, het maximum in het absorbtiespectrum ligt bij 5430 Å. Nitraat werd eerst tot nitriet gereduceerd, waarna van de hiervoor beschreven reactie gebruik werd gemaakt. Een ander is gedeeltelijk uitgevoerd op de wijze die Wood, Armstrong en Richards beschreven (1967), gedeeltelijk zijn de aanwijzingen ook van Nehring gevolgd (1968). De reactie voor de reductie van NO_3^- verloopt ongeveer aldus;



Voorschriften voor de bepaling van nitriet en nitraatconcentraties.

Nitriet: oplossing A: sulfanilamide.....5 gram

enkele maanden

12 nHCl.....50 ml.

houdbaar.

aqua dest.300 ml.

oplossing B: 1-naftylethyleen-diaminedihydrochloride...0.50 gram

aqua dest.500 ml.

na filtreren is deze oplossing enkele maanden

stabiel (in bruine fles).

Behandeling van het monster; 50 ml. + 1 ml. A, 3 min. wachten. Vervolgens 1 ml. B toevoegen. De kleur die ontstaat na ± 10 min., maar binnen 2-3 uur meten bij 5430 Å. (5 $\mu\text{grat NO}_2^-$ geeft een extinctie van $\pm 0,255$ in een 1 cm. cuvette).

Nitraat: Om dit te meten werd het eerst tot NO_2^- gereduceerd, waarna dezelfde procedure als hiervoor beschreven kon worden gevolgd.

De reductie geschiedde over met Cd gevulde kolommen, de Cd korrels waren met Hg geamalgameerd. Voor een beschrijving van de kolommen raadplege

men het artikel van Wood, Armstrong en Richards. Het amalgameren dient als volgt te geschieden;

- 1) Cadmiumkorrels sorteren door ze te zeven ($0,5 < d < 2,0$ mm.).
- 2) De benodigde hoeveelheid per kolom is ca. 40 gram.
- 3) Dit wassen in aceton om evt. vet van de korrels te verwijderen, daarna spoelen in aqua dest. en wassen in 2 N HCl.
- 4) Weer spoelen in aqua dest., waarna men de Cd behandelt met 0,3 NHNO_3 (niet te lang, daar anders te veel Cd door etsen verloren gaat).
- 5) Wassen met aqua dest. en opnieuw met 2 N HCl spoelen.
- 6) Wassen met aqua dest. tot het waswater niet meer zuur is.
- 7) De Cd behandelen met 3-5% oplossing van HgCl_2 tot de korrels goed donker gekleurd zijn, waarna goed met aqua dest. wordt nagespoeld. (5, 6 en 7 enkele malen (4-5x) herhalen voordat men verder gaat).
- 8) De Cd spoelen met NH_4Cl (dit is de spoeloplossing voor de kolommen) en verder het contact met lucht zoveel mogelijk vermijden.
- 9) Op de kolommen brengen met inachtneming van de onder 8 geplaatste kanttekening.

Voor en na elke bepaling dient men de kolommen te spoelen met een NH_4Cl oplossing, die als volgt wordt bereid: 53 gram NH_4Cl per 10 liter aqua dest. (10% oplossing).

(De punten 1 t/m 6 zijn volgens Wood, Armstrong en Richards, 7 volgens de aanwijzingen van Nehring).

Voor het ijken van de bepalingen en het berekenen van de opbrengst van de reductiekolommen werd gebruik gemaakt van de volgende oplossingen:

NO_3^- : 0,1264 gram KNO_3 (1 uur bij 110° gedroogd) oplossen in 250 ml. aqua dest., 1 ml. komt overeen met 5 μgrat .

NO_2^- : 0,0863 gram NaNO_2 (1 uur bij 110° gedroogd) in 250 ml. aqua dest., 1 ml. komt overeen met 5 μgrat .

Door verdunning van deze oplossing werden de gewenste concentraties verkregen.

Behandeling van het monster bij de bepaling van nitraat:

Men brengt 100 cc. monster - al dan niet verdund - op de kolom. 50 cc laten doorstromen, de volgende 25 cc. wordt voor de bepaling gebruikt.

Hieraan voegt men 0,5 ml. van opl. A (zie de nitriet bepaling) toe na 3 min. kan men 0,5 ml. van opl. B toevoegen, Na 10 min. kan men de extinctie weer meten bij 5430 Å.

Bij de berekening van NO_3^- concentraties moet men ten eerste rekening houden met het feit, dat de kolommen een gedeelte van de NO_3^- verder kunnen reduceren dan NO_2^- , ten tweede bestaat de mogelijkheid, dat niet alle NO_3^- in NO_2^- wordt omgezet. Een en ander kan men als volgt berekenen:

Nitrietopbrengst: 1 ml. NO_2^- ijkoplossing + 999 ml. aqua dest. geeft een oplossing met een sterkte van 5 µgrat per liter. Na toevoeging van de reagentia geeft dit een extinctie van $\pm 0,255$ in een 1 cm. cel. Om de berekeningen te vereenvoudigen is dit gelijk gesteld aan 0,250 (2% verschil). Dit leek geoorloofd, gezien de variatie op het 5 µgrat niveau: 0,245 - 0,265). De waarde $0,250 = e_5$.

Wanneer men dezelfde oplossing van NO_2^- over de kolom leidt en van het product de extinctie bepaalt vindt men doorgaans een afwijking van de e_5 , de gevonden waarde = $e_{k(\text{olom})} \text{NO}_2^-$.

$$\frac{e_k \text{NO}_2^-}{e_5} \cdot 100\% = \% \text{NO}_2^- \text{ opbrengst.}$$

Dit is te beschouwen als een maat voor de sterkte van de reductie die op de kolom optreedt: $100\% - \% \text{NO}_2^- \text{ opbrengst} =$ de hoeveelheid NO_2^- die verder gereduceerd wordt.

Nitraatopbrengst: 1 ml. NO_3^- ijkoplossing per liter aqua dest. geeft een oplossing met een sterkte van 5 µgrat per liter. Na de reductie over de kolommen en het uitvoeren van de kleurreactie is de factor $e_k \text{NO}_3^-$ bekend.

$$\frac{e_k \text{ NO}_3^-}{e_5} \cdot 100\% = \% \text{NO}_3^- \text{ opbrengst.}$$

Dit percentage moet in ieder geval hoger zijn dan 90, liefst echter hoger dan + 95%.

Berekening van de concentraties van NO_2^- en NO_3^- in de monsters verloopt nu als volgt:

De extinctie, die het monster geeft na over de kolom geleid te zijn, is de extinctie van de hoeveelheid nitriet die voor de reductie al in het monster aanwezig was, plus de extinctie van de tot nitriet gereduceerde hoeveelheid nitraat. We kunnen hiervoor schrijven $e_k (\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-)$. 50 ml. monster + reagentia (dus niet over de kolom geweest) geeft een extinctie die alleen het gevolg is van de vóór reductie aanwezige NO_2^- . Dit is te schrijven als $e \text{ NO}_2^-$. De extinctie die afkomstig is van de NO_3^- in het monster laat zich nu als volgt berekenen:

$$e \text{ NO}_3^- = e_k (\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-) - e \text{ NO}_2^-.$$

Beide extincties worden aan de hand van een ijkcurve (Fig. 1) omgerekend in μgrat per liter. Ook is het mogelijk om de e_5 als omrekenfactor te gebruiken; dit is immers de extinctie van 5 μgrat per liter.

Moeilijkheden bij de bepaling van nitriet en nitraat.

In het begin wilden de analyses niet vlottem. Omdat beide bepalingen steeds tegelijk werden uitgevoerd, was het niet duidelijk waar de oorzaak van het aanvankelijke falen gezocht moest worden.

De gebruikte chemicaliën KNO_3 en NaNO_2 zijn vrij hygroscopisch, waardoor een afwijking van het soortelijk gewicht kan ontstaan. Om storingen bij het prepareren van ijkoplossingen te voorkomen werden ze eerst grondig in een droogstoof gedroogd.

Vervolgens was de ouderdom van de Cd korrels, die nog in de op het NIOZ aanwezige kolommen zaten, een mogelijke negatieve factor.

Er werd daarom overgeschakeld op nieuw vijlsel, dat werd behandeld op de wijze die Nehring daarvoor heeft aangegeven.

Ook na diverse malen amalgameren bleken de resultaten echter niet met de verwachtingen overeen te stemmen. De opbrengsten klopten niet, er werden waarden gevonden van 50% tot zelfs 200%. Vooral dit laatste deed sterk het vermoeden rijzen, dat het noch aan de reagentia, noch aan de reductiekolommen lag.

Voor de toevoeging van reagentia voor de colorimetrische reactie werd gebruik gemaakt van een bepaald type dispensers; "Cornwall dispensers". Hierbij werd het reagens met een siliconenrubber slang uit de voorraadstopfles getapt. Toen deze slangen werden weggelaten verliep alles ineens uitstekend: de opbrengst van de reductie van NO_3^- tot NO_2^- bleek zelfs bijna 100% te zijn.

De siliconenrubber slangen bleken dus de bron van moeilijkheden te zijn. De te lage extincties die gevonden werden zouden te verklaren zijn als een van de reagentia door het rubber geabsorbeerd zouden zijn. Aan de andere kant zijn er echter ook veel te hoge waarden gemeten. Dit zou alleen te wijten kunnen zijn aan de mogelijke afgifte van "meekleurend" materiaal door de slangen.

In hoeverre de zojuist geuite veronderstellingen juist zijn is een open vraag.

De Cornwall dispensers werden vervangen door dispensers van het merk Brand, die met metalen of teflonbuisjes zijn uitgevoerd.

Toen deze moeilijkheden uit de weg waren geruimd, kon een aanvang worden genomen met het analyseren van de verzamelde monsters. De nitrietbepalingen leverden bij geen van de drie tochten problemen op. De nitraatbepalingen bij de tochten 2 en 3 (resp. 6 en 7 van de Eider) verliepen echter veel minder vlot. Ter conservering van de monsters was vóór het invriezen aan boord chloroform toegevoegd. Toen de eerste monsters met

CHCl_3 over de kolommen werden geleid, bleek er een sterke gasvorming op te treden. Dit is waarschijnlijk een reactieproduct van de reductie van CHCl_3 geweest, zeker is dit echter niet. De poriën van de reductiekolommen raakten door dit gas verstopt, wat tot gevolg had dat de doorstroomsnelheid te laag werd. De reductie ging daardoor verder dan van NO_3^- naar NO_2^- , de extincties die gemeten werden waren aanmerkelijk te laag (dit werd gecontroleerd met een ijkoplossing). Een en ander werd omzeild door de monsters 5x te verdunnen. Het rendement van de reductie, dat aanvankelijk op 100% gesteld kon worden, kwam door een en ander echter aanmerkelijk lager te liggen; 98% en in een enkel geval zelfs 93%.

Ondanks deze spreiding werd het verantwoord geacht om bij de berekening van de concentraties uit te gaan van de e_5 , de extinctie bij 5 μgrat per liter, die op 0,250 gesteld was. De consequenties voor de nauwkeurigheid leken aanvaardbaar gezien de behandeling van de monsters en de moeilijkheden bij de bepaling.

De ammoniakbepaling.

Voor deze bepaling werd in iets gewijzigde vorm gebruik gemaakt van de methode die door Koroleff is beschreven (F. Koroleff, 1970). Ze is gebaseerd op de reactie van ammoniak NH_3 en hypochloriet HClO^- in basisch milieu tot monochlooramine NH_2Cl . Dit monochlooramine geeft met phenol in aanwezigheid van een daartoe geëigende katalysator - in dit geval natrium-nitroprusside - indophenol, hetgeen een blauwe kleur heeft. Hoe het mechanisme van deze reactie precies is, is nog niet exact bekend. De reactie is pH gevoelig, het traject ligt tussen de 8 en 11,5. Het optimum van de indophenolvorming ligt bij 10,4.

Wanneer men in zout milieu werkt is er - ten gevolge van dit zoutgehalte - een afwijking van de pH mogelijk; wanneer dit stijgt, neemt de pH toe, en omgekeerd. Het gevolg hiervan voor de reactie die moet plaats

vinden is, dat niet alle monochlooramine met phenol tot indophenol reageert.

Daar de monsters werden genomen in een gebied met sterk wisselende zoutgehaltes kon een nadelig effect op de bepaling van NH_4^- verwacht worden.

Afgezien van de invloed op de pH is er nog een verschijnsel dat zich doet gelden, namelijk complexvorming van een der componenten bij de kleurreactie met bepaalde metaalionen uit het zeewater (met name Mg^{++}). Dit geeft aanleiding tot een vlokkig precipitaat, dat om twee redenen een hindernis vormt; ten eerste omdat het stoort bij het bepalen van de extinctie, ten tweede onttrekt het een van de reactiepartners aan de kleurreactie. Solorzano (1969) wist dit te ondervangen door het toepassen van een NaOH - NaCitraat buffersysteem, dat zowel het een als het ander tegengaat. Daar de samenstelling van haar buffer slechts voor puur zee-water was te gebruiken werd aanvankelijk de samenstelling ervan volgens Koroleff (addendum april 1970) gebruikt, waarbij beneden een bepaalde zoutgrens loog toegevoegd doende te worden.

Neerslagen werden echter hiermee niet helemaal vermeden. Bovendien is het zoutgehalte in de Waddenzee zo variabel, dat men nooit zeker is wanneer op de buffer van gewijzigde samenstelling over gegaan dient te worden. Dit werd opgevangen door het recept volgens De Kok (RIVO, mond. inf., 1970), waarbij van een verzadigde oplossing van NaCitraat als buffer gebruik wordt gemaakt.

Procedure voor de ammoniabepaling:

Reagens I: 35 gram phenol,
 400 mg. NaPrusside,
 1000 ml. NH_4^+ -vrij aqua dest.

Reagens II:

47 gram NaCitraat dihydraat,

2,8 gram NaOH,

8 ml. NaHClO - NaOH oplossing (BDH),

71 ml. NH_4^+ -vrij aqua dest.

(samenstelling volgens De Kok, RIVO)

Er treedt geen zoutfout op wanneer de geconcentreerde citraatbuffer wordt gebruikt. Het verband tussen de concentratie van NH_4^+ en de kleurontwikkeling verloopt lineair, de molaire extinctie is ± 11000 (zie de bijgevoegde ijkcurve: Fig. 2).

Behandeling van het monster:

4 reageerbuizen worden gevuld met elk 10 ml. monster. Aan twee van de buizen wordt een standaardtoevoeging gedaan met behulp van een "Eppendorfpipet" (speciaal voor volumes in microliters). De oplossing die hiervoor werd gebruikt was als volgt samengesteld: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 66,07 mg. per liter NH_4^+ -vrije aqua dest. 50 μl iter van deze oplossing bevat 0,05 μgrat NH_4^+ . Wanneer men dit aan 10 ml. toevoegt is dit vergelijkbaar met een concentratieverhoging van 5 μgrat per liter monster.

Men voegt vervolgens de beide reagentia (van elk 1 ml.) aan de vier buizen toe en mengt zorgvuldig op een Whirlmix. Na 6 uur in het donker geplaatst te zijn, of 10 min. in een waterbad van 80°C , kan men de extinctie bepalen bij $6300 \text{ \AA}$. De buizen dienen afgesloten met parafilm danwel knikkers.

Omdat aan boord met een Coleman junior (IIB) fotometer werd gewerkt werden zg. cultuurbuizen gebruikt, die vanwege hun diameter geschikt zijn om voor dit apparaat als cuvette te dienen. Gewone reageerbuizen zijn niet geschikt, omdat de diameter kleiner is en er reflectie van het doorvallende licht kan optreden.

Na aftrek van de turbidity blancs (extinctie van het monster zonder reagentia) kan men de concentratie als volgt berekenen:

Buis nr. 1 en 2

extincties a en b

3 en 4 (met standaardtoevoeging)

"

c en d

$$\frac{(c + d) - (a + b)}{2} = e_5 \text{ (de extinctie van 5 } \mu\text{grat per l. monster)}$$

$$\frac{(a + b) \cdot 5}{2 \cdot e_5} = \text{concentratie van } \text{NH}_4^+ \text{ in het monster in } \mu\text{grat per liter.}$$

De toepassing van standaardtoevoegingen vond plaats met het oog op de sterk wisselende omstandigheden in de Waddenzee. Eventuele invloeden op de kleurreactie worden door de geschetste berekening teniet gedaan omdat de extinctie van de standaardtoevoeging e_5 met de totale extinctie mee verandert.

Moeilijkheden bij de bepaling van NH_4^+ .

Bij controle van de zojuist besproken extinctiefactor e_5 bleken er tussen de verschillende monsterpunten vrij grote verschillen te bestaan. Daar de handelingen bij de bepaling met opzet uniform werden uitgevoerd moeten de geconstateerde afwijkingen te wijten zijn geweest aan bepaalde per monsterpunt variërende factoren. Aanvankelijk had het vermoeden postgevat, dat het aan het zoutgehalte lag. Dit werd echter onwaarschijnlijk, toen later op het laboratorium geen zoutfout kon worden aangetoond (Fig.2).

Wat dan wel de reden voor het verschijnsel is, is moeilijk met zekerheid vast te stellen. Vooral in het Eemsgebied zakte de e_5 waarde tot ver beneden het gemiddeld in de Waddenzee aangetroffen niveau. Gezien de grote mate van verontreiniging in dit gebied moet het niet uitgesloten worden geacht, dat de pH ongunstig beïnvloed werd. Het kan zijn, dat bepaalde stoffen - hetzij organische, hetzij een accumulatie van anorganische - een pH verlagend of een ander op de kleurreactie betrekking hebbend effect uitoefenden. Misschien ware het raadzaam geweest om de pH in de buizen na de reactie op te meten om dergelijke storingen beter te kunnen achterhalen en in de berekening op te kunnen nemen.

Filtratie van het monster vond voor elke bepaling plaats.

Het monster werd genomen met een "Postma-waterschepper" die een capaciteit van 6 liter bezit. Het filtreren geschiedde om diverse redenen; ten eerste

werd de hoeveelheid zwevend materiaal per liter berekend, ten tweede werd de hoeveelheid ATP berekend uit het filtraat, ten derde werd door verassing de hoeveelheid C bepaald. Voor de bepaling van NH_4^+ (en ook voor de later op het lab uit te voeren fotometrische bepalingen) was filtreren noodzakelijk om een storing in de extinctie door het zwevend materiaal te voorkomen.

Een nadeel is dat men moet oppassen waarover men filtreert. Bij het gebruik van gewoon filtreerpapier met het opschrift "voor laboratorium-doeleinden", bleek dit zoveel NH_4^+ af te geven, dat een bepaling helemaal niet mogelijk was. Aan boord werden glasvezel filtreerpapierpjes gebruikt van het merk Wartmann (nr. 11). Deze glasvezelpapierpjes werden getoetst op de afgifte van zowel ammonia als nitriet en nitraat. Een merkbare invloed werd niet gevonden.

Bij een analyse aan boord bleek er echter wel een verschil wat NH_4^+ betreft te bestaan tussen gefiltreerd en ongefiltreerd zeewater. Voor deze bepaling was water genomen van een punt, waar op grond dan de Secchi-disc waarneming een laag gehalte van zwevend materiaal was te verwachten. Ongefiltreerd water gaf een iets hogere extinctie dan gefiltreerd. Daar rekening gehouden werd met de turbidity blanc van het monster, moet filtratie NH_4^+ bevattend materiaal tegenhouden. Waarschijnlijk gaat het hier om aan slib geadsorbeerd NH_4^+ . Het verschil was echter zo gering, dat hier verder geen rekening mee is gehouden. In het hoofdstuk, gewijd aan de N-cyclus, kom ik nader op deze adsorbtie terug.

De bufferoplossing, die werd gebruikt om neerslagen door complexvorming met metaalionen uit het zeewater te voorkomen, had de neiging om tijdens de tocht uit te kristalliseren. Omdat tevoren was gebleken, dat dit het bufferende vermogen negatief beïnvloedde, werd het reagens II onderweg herhaalde malen verwarmd. Of dit het percentage reactief Cl in de oplossing heeft verlaagd is niet nagegaan.

Wanneer we de genoemde storende invloeden voegen bij de variatie, die in de e_5 werd gevonden (dit is immers een belangrijke omrekeningsfactor), dan is het mogelijk, dat de uiteindelijk gevonden concentraties afwijken van de werkelijke concentraties van NH_4^+ op de monsterpunten.

Slotopmerking bij de bepalingen.

Het is voor alle drie de bepalingen noodzakelijk, dat het aqua dest. waarmee men werkt een zo laag mogelijke concentratie van de te bepalen stoffen bevat. Om dit te realiseren werd gebruik gemaakt van een ionenwisselaar, die water met een weerstand van meer dan 0,1 M ohm leverde (wanneer de vulling nieuw is meer dan 1 M ohm). De blanco's die werden gemeten waren dan ook zeer laag.

Bij het bepalen van de invloed van het zoutgehalte werd z.g. substandaard zeewater gebruikt. Dit zeewater, met een zoutgehalte van 32,17 ‰ S, diende doorgaans als referentie bij het ijken van de zoutmeter van het NIOZ.

IV. Beschrijving van de tochten.

Zoals in de inleiding reeds werd vermeld, zijn in totaal drie tochten met de Eider gemaakt. Ten gevolge van de weersomstandigheden en de waterstand was het niet mogelijk om steeds exact dezelfde route te volgen. Er is wel een poging gedaan om zoveel mogelijk op vergelijkbare punten te monstern. Op de bijgevoegde kaart zijn alle monsterpunten die ooit tijdens de drie tochten bemonsterd werden, genummerd weergegeven. Soms hebben twee verschillende boeien hetzelfde nummer gekregen; dit is gedaan, wanneer ze zo dicht bij elkaar lagen, dat ze als één punt beschouwd konden worden. In de Eems, waar twee verschillende routes naar binnen mogelijk zijn, werden de twee alternatieve series punten na elkaar genummerd: of via de Bocht van Watum (BW 8), of door het Friesche Gaatje (rood 22).

Er is getracht om op elke tocht zoveel mogelijk hetzelfde getij-ritme te treffen. Tijdens de laatste tocht is gekeken in welke richting de stroom op de verschillende monsterpunten liep, om later eventuele verschuivingen in pieken te kunnen verklaren. Bovendien is op deze tocht de Eems tot in Duitsland (voorbij Leer) bemonsterd.

De data waarop de respectieve tochten werden uitgevoerd zijn de volgende:

Tocht 1 (5 Eider) van 2 tot 6 november 1970.

Tocht 2 (6 Eider) van 14 tot 18 december 1970.

Tocht 3 (7 Eider) van 18 tot 22 januari 1971.

V. Karakterisering van het gebied.

- I. De westelijke Waddenzee. Mrp. 1 - 20 + 59,60. Dit gebied heeft het grootste volume. Aan de Z. zijde staat het in verbinding met het IJsselmeer, via de sluizen in de Afsluitdijk bij Kornwerderzand en Den Oever. Hierdoor wordt zoet water in het gebied gespuid. Het Marsdiep en de Vliestroom vormen de belangrijkste verbinding met de Noordzee, het Eierlandse gat tussen Texel en Vlieland is veel kleiner. Als O. grens van dit gebied is het wantij onder Terschelling aangehouden.
- II. De oostelijke Waddenzee. Mrp. 21 - 40. De gemiddelde diepte is hier gering. Een groot deel van het gebied valt bij eb droog. De waterstand is zeer afhankelijk van de weersomstandigheden. Ter vereenvoudiging is het gebied tussen het wantij van Terschelling en de O. rand van het Horsbornzand en het Uithuizerwad als een eenheid beschouwd. In feite wordt het gebied door een aantal wantijen in min of meer gescheiden sub-eenheden verdeeld.
- III. Het Eemsestuarium. Mrp. 41 - 54.
- IV. Het IJsselmeer. Mrp. 56,57 en 58.

Het Eemskanaal. Mrp. 55. Dit dient apart beschouwd te worden. Het betreft hier een sterk verontreinigd kanaal, dat op het Eemsestuarium loost.

VI. De monsterpunten. (Men raadplege ANWB waterkaarten van Waddenzee en
bijkgevoegde kaarten)

- | | | |
|-----|--------------------|------------------------------------|
| 1. | Groene wrakboei | Ongeveer halverwege T_3 en m_6 |
| 2. | T_9 | Texelstroom. |
| 3. | BZD | Burgzand |
| 4. | T_{15} | Texelstroom |
| 5. | SO-D | Scheurrak Omdraai - Doove Balg |
| 6. | D_7, D_5 | Doove Balg |
| 7. | D_{13} | Doove Balg |
| 8. | D-AD | Doove Balg - Afsluitdijk |
| 9. | BO_{19}, BO_{21} | Boontjes |
| 10. | BO_{21} | Boontjes |
| 11. | BS_{27}, BS_{29} | Blauwe Slenk |
| 12. | BS_{14}, BS_{15} | Blauwe Slenk |
| 13. | BS_{8a} | Blauwe Slenk |
| 14. | BS_2, BS_1 | Blauwe Slenk |
| 15. | Vlieree | |
| 16. | VL-SG | Vlieree - Schuitengat |
| 17. | Haven Terschelling | |
| 18. | OR | Oort |
| 19. | NB-O | Noorderbalgen - Oosterom |
| 20. | $O_{26} = O_9$ | Oosterom |
| 21. | $O_{32} = O_{15}$ | Oosterom |
| 22. | BG_{11} | Boschgat |
| 23. | WG-BG | Westgat - Boschgat |

24. WG-KB	Westgat - Kromme Balg
25. VH-DG	Vaarwater naar Zwarte Haan - Dantziggat
26. DG ₇	Dantziggat
27. DG ₁₄	Dantziggat
28. DG-KG	Dantziggat - Kikkergat
29. Holwerderbalg	
30. PR-SG	Pesensrede - Smeriggat
31. PR-WR, WR ₂	Pesensrede - Westrak
32. O ₄	Oort, voor haven Lauwersoog
33. O ₁₄	Oort
34. EB-LW	Eilanderbalg - Lutjewad
35. Hornhuizerwad	
36. Sp-PW, Sp ₁₂	Spruit - Pieterburenseswad
37. ZOL-RG	Zuid Oost Lauwers - Robbegat
38. ZOL-VN	Zuid Oost Lauwers - vaarwater naar Noord- polderzijl
39. ZOL ₃₄	Zuid Oost Lauwers
40. E-R	Eems - Rawadje
41. A ₅ -West Ems, A ₆	Oude Westereems
42. Q-Alte Ems, DG ₁	Oude Westereems
43. DG-B, OE ₁₈	Doekegat - Oostereems 18
44. 22 rood	Oost Friesche Gaatje
45. BW ₈	Bocht van Wattum
46. BW ₁₈	Bocht van Wattum
47. BW.PS, PS ₁	Bocht van Wattum - Paapsand
48. MZS ₁	In de mond van de Dollart
49. EE	Gelegen in het vaarwater naar Emden
50. LC	Even voorbij Borssumersiel

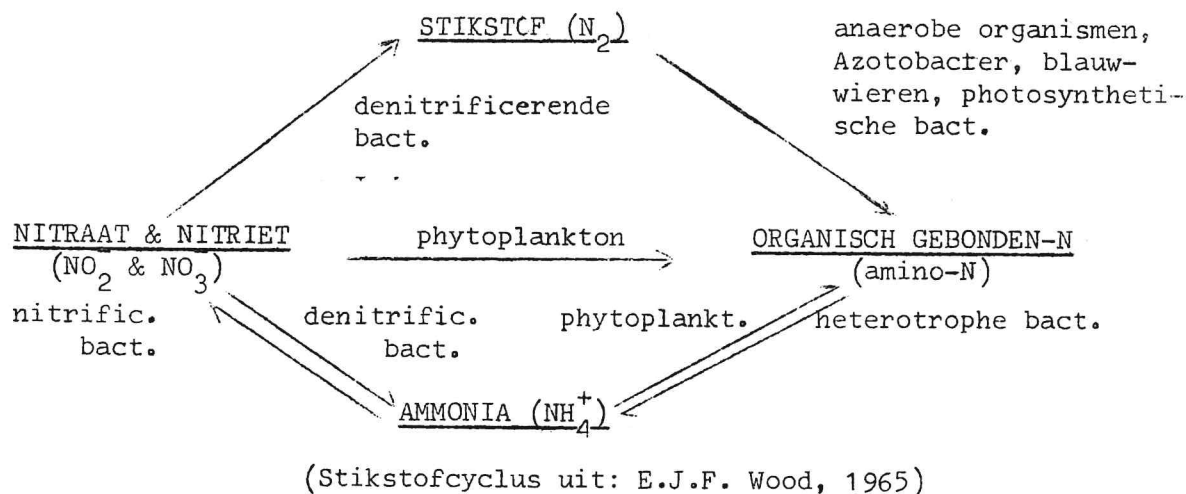
- | | | |
|-----|--------------------------------------|---|
| 51. | LK | Even voor sluis naar Dortmund-Eemskanaal en
Oldersum |
| 52. | LO | Terborg |
| 53. | 56 | Tussen Nüttermoorersiel en Heisfeldersiel |
| 54. | Km. paal 12,5 | Voorbij Leer |
| | | |
| 55. | Delfzijl binnen, kruising Eemskanaal | |
| | | |
| 56. | VF ₁ | Kornwerderzand binnen |
| 57. | Halfweg Afsluitdijk | |
| 58. | WV ₆ | Den Oever binnen |
| | | |
| 59. | O ₁ | Oever |
| 60. | M ₂₁ | Malzwin |

De nummers korresponderen met de nummers op de bijgevoegde kaart.

VII. Enige opmerkingen over de N-cyclus in relatie tot het bemonsterde gebied.

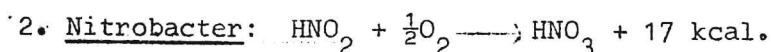
De kringloop.

De vorming van NH_4^+ en de oxidatie hiervan tot NO_2^- en NO_3^- , de drie stoffen die bepaald werden, is in het kader van de totale N-cyclus van vrij groot belang. Dit mineralisatieproces zorgt ervoor dat organisch gebonden N weer in geïoniseerde vorm ter beschikking komt van het fytoplankton.



De microorganismen.

Daar in de Waddenzee een relatief grote zoetwatercomponent aanwezig is, behoren de hier voor de mineralisatie verantwoordelijke bacteriën waarschijnlijk tot dezelfde genera uit de fam. Nitrobacteriaceae (H. Schlegel, 1969) als die, die een en ander in het grondwater bewerkstelligen.



Tot nu toe meende men, dat deze organismen chemolithoautotroof waren.

Dit betekent, dat ze een anorganische H-donor bij hun ademhaling benutten en slechts met behulp van CO_2 fixering hun C-verbindingen kunnen synthetiseren (groei zonder org. koolstofbron).

De laatste tijd twijfelt men echter aan het strikt chemolithoautotrofe karakter van deze bacteriën; Nitrobacter agilis kan acetaat opnemen en inbouwen. Ook is groei mogelijk zonder NO_2^- als H-donor, met acetaat.

Het vrijmaken van NH_4^+ uit organisch gebonden N gebeurt door heterotrofe bacteriën. Deze desaminering noemt men samen met de eropvolgende oxidatie tot NO_3^- , nitrificatie.

Voor een goed verloop van de nitrificatie is O_2 onontbeerlijk. Onder anaerobe omstandigheden kan denitrificatie optreden; NO_3^- wordt dan gereduceerd tot N_2 of zelfs NH_4^+ .

De samenhang der reacties.

De opeenvolging van de reacties die hiervoor besproken werden is in experimenten in aquaria zowel als in vivo duidelijk aangetoond. Het beeld dat men in het eerste geval kreeg is in Fig. 3 weergegeven.

Hoewel het niet mogelijk is om dit model rechtstreeks op de situatie in vivo te betrekken, laat het toch een aantal interpretaties van de verzamelde gegevens toe.

Zo is het opvallend, dat - wanneer er eenmaal NO_2^- is gevormd - dit kennelijk meteen verder wordt geoxideerd tot NO_3^- . Deze laatste stap in de nitrificatie kan op twee manieren geschieden.

- a. Tengevolge van de instabiliteit van nitriet,
- b. door tussenkomst van Nitrobacter.

In de Fig. 5, 6 en 7 komt dit tot uitdrukking in de overal lage nitriet concentraties. Het lijkt erop, dat het een intermediaire stof is met een betrekkelijk korte verblijfsduur.

Uit Fig. 3 kan men ook aflezen, dat een hoge $[\text{NO}_3^-]$, gecombineerd met lage waarden van de beide andere parameters (in het bijzonder NH_4^+) op een eindstadium in de nitrificatie wijst. Een hoge NH_4^+ waarde wijst op een kortelingse aanvoer van organisch materiaal; Het oxidatieproces moet nog op gang komen.

Tussen beide mogelijkheden ligt uiteraard een heel scala van overgangen. Een zeer goede benadering van de situatie, waar we met name in het Eemsestuarium mee te maken hebben vormen de diagrammen van Fig. 4. Daarin is het effect van de lozing van een riool op een rivier weergegeven, plus de veranderingen die stroomafwaarts optreden.

De overeenkomst van B. in Fig. 4 met het schema in Fig. 3 is opvallend. Direct na de lozing ziet men een stijging van de PO_4^{3-} en NH_4^+ concentraties, vergelijkbaar met fase I in Fig. 3. Verder stroomafwaarts wordt de ammoniak omgezet in nitraat, overeenkomstig fase II en III in Fig. 3. De totale

nutrientconcentratie neemt stroomafwaarts af. Dit zal enerzijds een gevolg van verdunning zijn, anderzijds speelt de inbouw in organismen hierbij een rol. Opvallend is de sterke daling in het O_2 gehalte direct na de lozing. Dit is een rechtstreeks gevolg van de zuurstofvergende afbraak van het organisch materiaal (decarboxylering en desaminering), terwijl bovendien het aantal O_2 verbruikende organismen sterk toeneemt (b.v. bacteriën consumerende eencelligen). Een goede maatstaf voor de voortschrijdende afbraak is de afname van de BOD (Biochemical oxygen demand), in A. weergegeven.

Een systeem als in Fig. 4 tot uitdrukking gebracht, is door Th. D. Brock (1965) gekarakteriseerd als een "Heterogeneous continuous flow ecosystem". In het Eemsestuarium wordt het lozingspunt in Fig. 4 vertegenwoordigd door het afvalwater van de stedelijke concentraties Emden en Delfzijl, plus overig zwaar verontreinigd water (Eemskanaal).

De situatie in het estuarium is overigens veel ingewikkelder dan in het model van Hynes; We hebben hier te maken met een zoutgradient van zout-(buitengaats), via brak-(het estuarium) naar zoet rivierwater (de Eems). Deze gradient verschuift met het tij en is sterk afhankelijk van de weersomstandigheden (opstuwing) en het debiet van de Eems.

In het schema herstelt het DO gehalte (dissolved oxygen) zich stroomafwaarts. Het is echter niet ondenkbaar, dat dit herstel bemoeilijkt kan worden, wanneer enerzijds een grote planktonpopulatie veel O_2 consumeert, terwijl anderzijds continu een grote hoeveelheid organisch materiaal wordt aangevoerd, die afgebroken moet worden.

Neemt men de sterk wisselende omstandigheden (zoutgehalte en Pulserende afvoer) in aanmerking, dan is het niet uitgesloten, dat er op bepaalde plekken tijdelijk een anaerobe toestand kan ontstaan.

O_2 gebrek $\longrightarrow$ massaal afsterven van plankton $\longrightarrow$ grote hoeveelheid organisch materiaal extra $\longrightarrow$ anaerobiose (gepaard gaande met putrefactie, H_2S vorming, groei van toxische dinoflagellaten en blauwwieren enz.).

Daar de diepte in het hele gebied echter niet erg groot is en er altijd een sterke turbulentie optreedt, is het O_2 gehalte - zeker in de wintermaanden - doorgaans waarschijnlijk ruim voldoende. De anaerobe toestand, mocht deze intreden, zal dan ook wel niet lang aanhouden.

De gang van zaken in het Eemsestuarium zou men met een variant op de definitie van T.D. Brock als een "heterogeneous discontinuous flow ecosystem" kunnen typeren.

De invloed van het zoutgehalt.

Het zoutgehalte is voor een groot deel microörganismen zonder twijfel een beperkende factor. Ter illustratie het volgende (Postgate, 1969):

"The sea is sufficiently salty to kill most (but by no means all) freshwater bacteria and viruses, a circumstance for which the inhabitants of Great Britain have cause to be grateful, because their islands are situated in what is now a sea of dilute sewage".

Over de tolerantie voor zout van de nitrificerende bacteriën is niet veel bekend. Men heeft aangetoond, dat er verschillen bestaan tussen het verloop van de nitrificatie in zoet water en die in zeewater (aquariumproeven). De proteolyse en de desaminering verlopen in beide gevallen ongeveer even snel, de vorming van nitriet en nitraat is echter in zeewater aanmerkelijk vertraagd. De uiteindelijk gevormde hoeveelheid nitraat bleek in zeewater hoger te zijn (H. Kühl en H. Mann, 1962). In zoet water was de vorming van nitraat afhankelijk van de $[Ca]$. Daar in zeewater deze altijd iets hoger is, zou dat een verklaring voor de verhoogde nitraat concentratie kunnen zijn. Waardoor de reacties in zoet water zoveel sneller verlopen is niet duidelijk. Men heeft geopperd, dat dit komt doordat er in zoet

water veel meer bacteriën voorhanden zijn. Dit zou tot gevolg kunnen hebben, dat de afbraakprodukten sneller in bacteriële lichamen worden opgenomen en dus niet meer kunnen worden aangetoond. Het is de vraag of deze gedachte juist is.

Het zou namelijk ook kunnen zijn, dat het zout in zee een meer algemene remming van het metabolisme veroorzaakt; de omzettingen vinden nog wel plaats, maar veel langzamer (de betrokken enzymen zijn misschien minder actief).

Tevens is het mogelijk, dat de samenstelling van de microflora zich met het zouter worden van het water wijzigt. Men weet, dat de nitrificerende taak in puur marien milieu door andere dan de tot nu toe genoemde bacteriën kan worden overgenomen. Nitrocystis kan zo de rol van Nitrobacter vervullen (H. Schlegel, 1969). Het is voor te stellen, dat een dergelijke verandering het verloop van de nitrificatie kan beïnvloeden.

Beide laatste punten zijn experimenteel heel moeilijk aan te tonen, niet in de laatste plaats tengevolge van de zeer langzame groei van de Nitrobacteriaceae (een generatietijd van 12 uur of langer).

De invloed van het slibgehalte.

Het doorgaans hoge slibgehalte in de diverse delen van de Waddenzee en van het kustwater moet van zeer groot belang worden geacht voor het verloop van de mineralisatieprocessen, die er plaats vinden.

Aan de slibdeeltjes kunnen zowel tal van anorganische en organische stoffen als microorganismen geadsorbeerd zijn.

Dat adsorptieverschijnselen een belangrijke rol bij de microbiële processen in het milieu spelen is reeds lang bekend (C.E. Zo Bell, 1938; Th.D. Brock, 1965; E.J.F. Wood, 1965). Het contact tussen bacteriële lichaam en om te zetten stof wordt geïntensiveerd, omdat beide aan het slibdeeltje zijn geadsorbeerd. Dit is vooral van belang voor processen, waarbij exoenzymen betrokken zijn, zoals de proteolyse en de desaminering.

Wanneer de concentraties van nutrienten zeer laag zijn, is adsorbtie ook erg belangrijk. Men heeft geconstateerd, dat bacteriën in aqua dest. konden groeien. Zij bleken aan de glaswand te zijn geadsorbeerd (E.J.F. Wood, 1965). Dit wees erop, dat er in aqua dest. nog sporen van organische stoffen voorkwamen en tevens dat deze met de bacteriën aan de wand waren geadsorbeerd.

De diameter van slibdeeltjes is bepalend voor de mate waarin adsorbtie optreedt. Immers, hoe kleiner de straal, hoe groter de oppervlakte. Wood (1943) heeft het verband tussen de partikelgrootte en de mate van adsorbtie kunnen aantonen; 99,8% van een bacteriesuspensie werd geadsorbeerd aan deeltjes met een diameter tussen de 1 en 2 micron. Een redelijke mate van adsorbtie trad op aan deeltjes tussen 5 en 20 micron van doorsnede. Deze gegevens betreffen wel klein materiaal. Partikels van andere samenstelling geven lagere waarden. Dit zou verband kunnen houden met het feit, dat meer bacteriën zijn geadsorbeerd, naarmate het gehalte aan organisch materiaal in het slib hoger is.

De samenhang van een en ander wordt gedemonstreerd in de volgende tabel.

Deposit	Median diam. of particles	Nitrogen pp. 10.000	Water content per cent	Bacteria per gram
Sand	50-1.000	9	33	22.000
Silt	5-50	19	56	78.000
Clay	1-5	37	82	390.000
Colloid	less than 1	more than 100	more than 98	1.510.000

(Naar gegevens van Zo Bell, 1938).

Uit deze tabel kan men aflezen, dat kleinere slibdeeltjes een hoger N-gehalte hebben, hetgeen wel eens van betekenis zou kunnen zijn voor de desaminering van het organisch materiaal en de nitrificatie. Er is nog een tweetal processen, dat in het onderzochte gebied kan meespelen.

Van het eerste trekt men reeds lang bij de zuivering van afvalwater profijt; Het betreft hier de uitvlokking van fijn gesuspendeerd en gedeeltelijk opgelost organisch materiaal. Men kon dit experimenteel bewerkstelligen door lucht te leiden door een hoeveelheid zeewater, die tevoren door membraanfiltratie van gesuspendeerd materiaal was ontdaan (G.A. Riley, 1963). Het tweede proces behelst iets dergelijks. Het verschijnsel treedt op, wanneer kleimineralen uit zoet water in zout water terecht komen. Het blijkt dat zeer fijn verdeelde kleimineralen bij een toename van het zoutgehalte gaan uitvlokken door ionen interactie (het wordt met name door kationen geïnduceerd). Omgekeerd vallen de ontstane aggregaten in zoet water weer uiteen (L.M.J.U. van Straaten).

Aan het zeeoppervlak vinden we een zeer geschikt milieu voor het optreden van het eerste verschijnsel. Daar zijn immers door de voortdurende onrust meestal wel luchtbelletjes in het water te vinden die het uitvlokken van organisch materiaal induceren. Dit zou tevens kunnen verklaren, waarom men in de oppervlaktelaag dikwijls meer bacteriën vindt dan wat dieper. Zij kunnen aan de pas gevormde vlokken geadsorbeerd worden. Het uitvlokken van kleimineralen zal daar optreden waar zoet water in zee wordt geloosd. In het onderzochte gebied is dat het geval bij de spuisluizen in de Afsluitdijk, het Lauwersmeer, de vuilwaterpersleiding bij Noordpolderzijl en het Eemsestuarium.

Beide processen, die waarschijnlijk niet naast elkaar maar juist gemengd optreden, leveren een voedselrijk slib op.

Adsorptie van bacteriën aan deze complexen heeft een aantal voordelen;

1. het organisch materiaal is geconcentreerd,
2. het contact tussen het bacteriële lichaam en zijn substraat is verbeterd,
3. het bufferende vermogen van de complexen is gunstig voor microbiële processen.

Het hele complex, het slib plus de bacteriën, zal uiteindelijk bezinken, zodat een niet onaanzienlijk deel van de mineralisatie in het sediment plaats vindt.

VIII. Bespreking van de verzamelde gegevens.

Totaalindrukken na drie tochten.

Een algemeen beeld van de Waddenzee wordt gevormd door de mnp. 1-40, een samenvoeging van de Oostelijke en de Westelijke Waddenzee. Het zoutgehalte ligt bij het merendeel van deze punten tussen de 20 en 32 ‰. Dit is te zien in de Fig. 5, 6 en 7, waaruit men ook kan aflezen, dat de concentraties van de diverse N-componenten die werden gemeten in de Waddenzee vrij matig zijn. Op enkele plaatsen is een duidelijke piek in de concentraties waar te nemen, samenvallend met een daling in het zoutgehalte. Dit duidt op de recente aanvoer van N-rijk zoet water. Zo laten de monsterpunten vóór de spuisluisen in de Afsluitdijk (mnp. 59 en 8), samen met de oostelijk hiervan gelegen monsterpunten (6-11) een duidelijke invloed van het spuien zien. Dat deze invloed zich Oostwaarts uitstrekt is deels een gevolg van de vloedstroom die er op het tijdstip van monsternemen liep (zie de tabel behorend bij tocht 3 achterin dit verslag), deels komt dit door het netto watertransport in oostelijke richting dat in het hele gebied plaats vindt.

Karakteristiek voor de piek tengevolge van het spuien is, dat ze geheel door een hogere NO_3^- waarde wordt bepaald. Dit is in overeenstemming

met de situatie in het IJsselmeer zelf (mrp. 56,57 en 58) waar we vrij hoge nitraatwaarden en in vergelijking met de Waddenzee normale waarden voor de beide andere componenten vinden. De hoge nitraatconcentratie wijst erop, dat er in dit deel van het IJsselmeer van een redelijke mineralisatie sprake is, en dat er geen recente aanvoer van organisch gebonden N is geweest.

In Fig. 6 en 7 (van resp. tocht 2 en 3) zijn vervolgens een aantal kleinere piekjes te zien, die ongeveer op de wantijen vallen. Het eerste van deze aard vinden we op het wantij van Terschelling (mrp. 19 en 20), de twee andere liggen op de Holwerderbalg (29) en het Hornhuizerwad (35). Een mogelijke verklaring voor deze pieken moet mijn inziens in het typische karakter van de wantijen gezocht worden.

1. Het is er ondiep, en het slibgehalte is er meestal hoog. Dit komt omdat het water over de ondieptes wordt gevoerd, waarbij veel zand en slib wordt opgewarreld. Het belang van een hoog slibgehalte is in het vorige hoofdstuk uitvoerig behandeld. In hoeverre de genoemde opwarreling de mineralisatie gunstig zou beïnvloeden is heel moeilijk na te gaan. Een verband tussen het gehalte aan zwevend materiaal (mg/l) en de concentraties van de stoffen die werden gemeten, is niet gevonden. Dit is dan ook niet verder uitgewerkt. Bij de bespreking van de methode voor de bepaling van NH_4^+ kwam naar voren, dat een deel van deze stof aan slib geadsorbeerd zou kunnen zijn. Daar het monsterpunt waar dit werd onderzocht een laag gehalte aan zwevend materiaal vertoonde, moeten we ons afvragen of er niet meer invloed op de NH_4^+ concentratie kan worden geconstateerd, naarmate het slibgehalte hoger is. Het is spijtig, dat hieraan niet meer aandacht is besteed.

2. De afvoer op de wantijen is niet erg gunstig. Het is vaak de grens tussen twee hydrografisch min of meer gescheiden gedeelten van de Waddenzee, die via de verschillende zeegaten elk een eigen aan- en

afvoersysteem bezitten. De stroom die over de wantijen loopt is doorgaans dan ook niet erg krachtig. Het zoutgehalte kan hierdoor en door de geringe diepte, tijdens en na een regenbui verlaagd zijn. Een dergelijke daling mag van korte duur zijn, het zal ongetwijfeld invloed op het micromilieu hebben. Omgekeerd zal ten opzichte van de diepere delen het zoutgehalte stijgen, wanneer de verdamping toeneemt. In de Fig. 5, 6 en 7 kan men op het wantij onder Terschelling een iets lagere saliniteit zien. Misschien is dat een gevolg van de neerslag in die periode.

3. De grote biologische activiteit, die zich juist in de ondiepe gebieden van de Waddenzee manifesteert, zou ook een mogelijke verklaring van de hogere waarden op de wantijen kunnen zijn.

Samenvattend zou men kunnen stellen, dat een verklaring van deze piekjes moet worden gezocht in een combinatie van de drie besproken punten:

1. het hoge slibgehalte,
2. de lagere stroomsnelheden,
3. de grote biologische activiteit.

Het vermoeden is gerezen, dat de piek op de Holwerderbalg (mrp. 29) evenals de nog hogere piek op het Hornhuizerwad (mrp. 35) het gevolg zouden zijn van afvalwaterlozingen, danwel verontreinigd binnenwater. In de jaren 1960 en 1961 waren de waarden op de Holwerderbalg ook al hoger dan in de omgeving (Postma, 1966). Waar de eventuele lozingspunten dan zouden liggen, is mij niet duidelijk. Op het Hornhuizerwad zien we ook een geringe daling in de saliniteit, wat eventueel op de aanvoer van zoet water kan wijzen. De stijging van de N- waarden ten opzichte van de omgeving lijken mij ook te hoog, om aan een natuurlijke oorzaak toegeschreven te kunnen worden. Wanneer in dit gebied niet van lozingen sprake is, dan moeten we misschien denken aan een veenlaag die bloot is komen te liggen en waaruit organisch gebonden N wordt vrijgemaakt (slechts een

losse gedachte). Misschien is de daling in het zoutgehalte rond mrp. 35 wel te verklaren uit de nabijheid van het Lauwersmeer.

Ter hoogte van de ZOL/VN boei loost de vuilwaterpersleiding van Hoogkerk naar Noordpolderzijl (mrp. 38). De piek hier is het meest gepro-
nonceerd in de maand januari 1971, de waarde voor het totaal aan organisch N is dan ca. 2 x zo hoog als op de beide voorgaande tochten; $\pm 100 \mu\text{grat./l.}$

Bij het opvaren van het Eemsestuarium is een duidelijke toename van de concentraties aan ammoniak en nitraat te constateren. De waarde voor nitriet blijft ongeveer gelijk (dit verschijnsel is al besproken). De relatie tussen de afname van het zoutgehalte en de toename van ammoniak en nitraat is in de Fig. 8, 9 en 10 zeer opvallend. Dat dit met name geldt voor de Fig. 9 en 10, komt doordat op de betreffende tochten in dit gebied meer monsters werden genomen. In genoemde grafieken ziet men links de westelijke Waddenzee (o) met het IJsselmeer (x) en rechts de oostelijke Waddenzee (o) en het Eemsestuarium (x). Bij Delfzijl is een sterke toevloed van ammoniak geconstateerd. Er is vanuit gegaan, dat het Eemskanaal als de bron hiervan beschouwd kan worden; het punt 55 is apart in de grafieken aangegeven (x). In dit kanaal is de NO_3^- ook wel hoog, maar niet zo uitgesproken als de NH_4^+ , resp. 60 - 90 $\mu\text{grat./l.}$ en 350 $\mu\text{grat./l.}$

Hier is dan waarschijnlijk ook van een anaerobe toestand sprake, waardoor de oxidatie van ammoniak niet op gang kan komen, of zelfs denitrificatie optreedt. Helaas is het zuurstofgehalte niet gemeten, zodat dit niet met zekerheid is vastgesteld. De kleur en geur van het water en de overige bepalingen die er zijn verricht, rechtvaardigen de veronderstelling, dat we hier met zwaar overbelast water van doen hebben.

De onderlinge verschillen tussen de drie tochten.

Wanneer men de Fig. 5, 6 en 7 met elkaar vergelijkt, dan valt direct op, dat de novembertocht een afwijkend beeld vertoont. Ditzelfde geldt voor een vergelijking van de Fig. 8, 9 en 10. De NH_4^+ is iets hoger, terwijl

de NO_3^- veel lager ligt dan de beide volgende maanden. Aanvankelijk rees bij mij het vermoeden dat er een reken- of een verdunningsfout in het spel was. Uit de berekeningen, die ik nog in mijn bezit had bleek dit niet. Toch is de tijd besteed aan het omrekenen van de gegevens. Na langdurig rekenen kwam ik tot de conclusie, dat er geen sprake was van fouten, maar dat de lagere waarden voor nitraat en de hogere voor ammoniak een natuurlijke oorzaak hadden; tussen de novembertocht en de decembertocht is een grote hoeveelheid N vrijgekomen bij het afsterven van de bloei in de nazomer, van het plankton. Een andere oorzaak, met name voor de lage nitraatwaarden in november, kan zijn dat er in de periode voor deze tocht weinig IJsselmeer water is geloosd. Door de hoge waterstanden - een gevolg van opstuwing - was spuien niet mogelijk. Daar de hoge nitraatwaarden in het IJsselmeer een niet onaanzienlijke bron voor nitraat in de Waddenzee vormen, kan de concentratie in een periode dat weinig geloosd wordt, dalen. Hetzelfde argument geldt voor het spuien, dat elders in het gebied gebeurt: Lauwersmeer, Eemskanaal, enz. Dat de totaal anorganisch N concentratie in november lager is dan daarna, is overigens gezien het totaalbeeld van de jaarcyclus van allerlei mineralen (zie voor die van N. Postma, 1966) wel te verwachten. Doorgaans ligt het maximum aan nutrienten in het vroege voorjaar (pal voor er een actieve fotosynthese optreedt). In de onderstaande tabel ziet men deze algemene toename in het najaar en begin van het jaar daarop

Tabel met gemiddelde waarden van NO_3^- , NH_4^+ , tot. anorg. N en % S.

	Nitraat		Ammoniak		tot. anorg. N		% S	
November '70	7,2	7,6	14,0	15,0	23,0	25,6	27,7	29,1
December '70	31,1	23,7	6,2	8,3	43,7	39,8	24,9	29,1
Januari '71	34,7	30,0	9,4	15,3	46,7	49,3	26,6	29,8
W. Wad en O. Wad	WW	OW	WW	OW	WW	OW	WW	OW

In de tabel op de voorgaande pagina is ook heel duidelijk het effect van het spuien van nitraatrijk zoet water uit het IJsselmeer te herleiden.

De nitraatconcentraties zijn in de westelijke Waddenzee (WW) steeds hoger dan in de oostelijke (OW). Tevens is het zoutgehalte in het westelijke deel in alle drie de maanden lager.

Men kan duidelijk zien, dat in november beduidend minder is gespuid, dan in de maanden december en januari daaropvolgend. Het verschil in de saliniteit tussen WW en OW is in november slechts 0,7 ‰ S, tegen 4,2 en 3,2 ‰ S. respectievelijk in december en januari. De nitraatconcentratie is in de maand november het hoogst in de OW, terwijl dit later net andersom is. De in zijn totaliteit bijzonder lage waarde voor totaal anorganisch N wordt geheel veroorzaakt door de lage nitraatconcentraties in november. In december en januari liggen de gemiddelde waarden voor de beide delen van de Waddenzee ongeveer 4 x zo hoog. Men moet toch wel aannemen, dat dit voor het grootste deel een gevolg is van het niet spuien, naast het reeds genoemde nog vastliggen van een hoeveelheid N in het najaarsplankton. De ammoniakwaarden zijn in alle drie de maanden in het oostelijke deel hoger (zij het in vrij geringe mate). Ik dacht hierbij aan de mogelijkheid, dat dit samenhangt met het gegeven dat de bodem in het oostelijke Waddengebied kleiiger is dan in het westen. Hierdoor zou meer ammoniak worden vastgehouden. In tegenspraak hiermee is, dat het lutumgehalte in oostelijke richting zou afnemen (Verhoeven & Akkerman, 1967). Het is bekend dat de lutumfractie van het sediment (deeltjes kleiner dan 2 micron) het rijkst is aan organische bestanddelen. De betreffende gegevens behelzen echter wel slechts het door ons als oostelijke Waddenzee bestempelde gebied, vanaf het wantij onder Terschelling. Hoe het met de gesuspendeerde lutumfractie in het gehele gebied staat is mij niet bekend. Het zou kunnen zijn dat in de W. Waddenzee het lutumgehalte lager is. Dan gaat het gestelde voor ammoniak wel op.

In januari is ook voor het eerst een gedeelte van de Eems tot in Duitsland bemonsterd. Op deze rivier werden de gebruikelijke lage NO_2^- waarden gevonden, terwijl de NO_3^- en NH_4^+ er hoog zijn. De concentratie van ammoniak is er vrij constant, rond de $115 \mu\text{grat./l.}$ De nitraatconcentratie vertoont echter enige schommelingen: $\pm 145 - 195 \mu\text{grat./l.}$ Bij Delfzijl vindt een input van ammoniak plaats, die in Fig. 10 heel duidelijk waarneembaar is. Tussen de 0 en 10 - 13 ‰ S. neemt de NH_4^+ af van ± 115 tot $50 \mu\text{grat./l.}$ Bij een zoutgehalte van 15 ‰ S. zien we een punt met ruim $150 \mu\text{grat.}$, mrp. 47. De punten voorbij Delfzijl en het Eemskanaal zijn hier als blokjes in de Fig. terug te vinden.

De verdunning en verwerking van de gemeten hoge N concentraties schijnt - althans in deze maanden - gunstig te verlopen. Ter hoogte van de ER boei (mrp. 40) zijn de waarden al zo laag, dat dit punt geheel in de cluster van Waddenzeepunten valt. Het is mogelijk dat de stroom naar buiten iets meer oostelijk loopt, waardoor - door de ligging van de monsterpunten - een te gunstig beeld van de mineralisatie en verdunning in het Eemsestuarium kan zijn ontstaan. Slechte menging zou tot gevolg moeten hebben, dat plaatselijk grote verschillen in de concentraties gevonden zouden kunnen worden. Zoet water met een geringere dichtheid dan zeewater heeft de neiging om aan de oppervlakte te blijven. Dit is met name voor Rijnwater in het kustgebied aangetoond (div. bronnen). In het Eemsestuarium schijnt de vermenging voldoende te zijn, anders was dit ongetwijfeld op een der tochten naar voren gekomen. Deze gunstige situatie is zeker voor een belangrijk deel aan de sterk pulserende afvoer uit het estuarium te danken. Bovendien is het debiet van de Eems laag (in vergelijking met bv. de Rijn). Het ontvangende systeem is nog niet overbelast.

De verhouding $\frac{\text{nitraat}}{\text{nitriet}}$.

Deze relatie kan men beschouwen als maat voor de graad van mineralisatie bepaalde plaats. Dit werd reeds besproken bij de N-cyclus. Hoe deze verhouding ligt in de verschillende gebieden op de drie tochten, is in Fig. 11 weergegeven, $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ is hier tegen de saliniteit uitgezet. Het afwijkende beeld voor de maand november is ook hier opvallend. Dit wordt veroorzaakt door de lage nitraatwaarden t.g.v. het niet spuien in deze periode. De waarden zijn hierdoor zeer laag, 0,53 voor het westelijke en 0,52 voor het oostelijke deel van de Waddenzee. In december zien we een puntenzwerm, die weinig samenhang met de saliniteit vertoont. Een maand later is die samenhang er wel. Dit stemt overeen met het gegeven, dat de spuipeik dan scherper en het dal in de saliniteit dieper is (west. Waddenzee). Dit moet men volgens mij zien als gevolg van een kortere spanne tijds tussen het spuien en de monsternamen in januari. In het oostelijke deel is de situatie in november en december ongeveer gelijk. Tussen de 25 en 30 ‰ S. is er een sterke toename van de $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ waarden. Het Eemsestuarium met zijn hoge ammoniakconcentraties heeft in dit gebied kennelijk een grote invloed. In het westelijke deel hebben we juist met een nitraatinput te maken uit het IJsselmeer. Door deze twee factoren liggen de waarden in het oosten gemiddeld dan ook lager dan in het westen.

	november	december	januari
westelijk gebied	0,53	5,28	4,26
oostelijk gebied	0,52	3,73	2,63
IJsselmeer	7,04	(9,87)	8,81
Eemsestuarium	0,95	0,62	1,44

IX. Vergelijking met de gegevens van Postma uit 1960, 1961 en 1962.

De gegevens van Postma (1966) zijn afkomstig van monsterpunten, die niet helemaal overeenstemmen met de nu uitgevoerde bemonstering. Er is daarom een selectie gemaakt van punten met een zoveel mogelijk overeenkomende positie. Bij de geproduceerde grafieken is de nummering van beide series aangegeven om eventueel terugzoeken te vergemakkelijken. De waarden zijn alle omgerekend naar $\mu\text{grat. N per liter}$. Het gaat om de volgende punten:

<u>Postma</u>	<u>Dit verslag</u>	
2	1	wrakboei tussen T_3 en M_6
3	60	M 21
4	59	O 1
5	58	WV 6
6	5	SO D
8	16	VL-SG
9	14	BS2, BS1
11	8	D-AD
12	56	VF 1
14	23	WG-BG
15	26	DG 7
16	29	Holwerderbalg

De Fig. 12 t/m 14 worden beheerst door de IJsselmeerpieken. Ze hebben een aanmerkelijk hoge waarde, behalve in oktober 1961, hetgeen misschien moest worden toegeschreven aan de najaarsbloei van het plankton. De sterke toename van de verontreiniging in de Waddenzee, die werd verwacht en die zich aanvankelijk leek te weerspiegelen in de iets hogere ammoniakconcentraties in november 1970, blijkt nadat alle gegevens zijn uitgewerkt niet aantoonbaar. Het is niet helemaal duidelijk hoe dat te verklaren is, daar zowel het kustwater in zijn totaliteit als het IJsselmeer in de tussenliggende periode sterker zijn vervuild. Men kan zich indenken dat wat het IJsselmeer betreft de randmeren een bufferende werking op de verontreiniging hebben, afgeschermd als ze zijn door de polders.

Bovendien treedt er in het IJsselmeer een vrij sterke gelaagdheid op (mond. inf. Postma). Dat er een zeker effect van de randmeren is te verwachten op de N waarden wordt wel aannemelijk, wanneer men bedenkt dat de PO_4^{3-} waarden er zo hoog liggen, dat men kunstmatig neerslaan overweegt (mond. inf. Golterman). Dat de hoogte van de N waarden in het IJsselmeer van zeer groot belang zijn voor die in de Waddenzee behoeft geen betoog. Hierbij speelt ook het spuibeleid bij de sluizen in de Afsluitdijk een rol.

De enige (geringe) aanwijzing van een veranderde situatie in de N balans in het onderzochte gebied levert de verhouding $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ op.

Er is kennelijk een geringe verschuiving tussen nitraat en ammoniak in het voordeel van laatstgenoemde component. De waarden bij de laatst uitgevoerde analyses liggen consequent lager dan tien jaar eerder. Dit is een aanwijzing voor een mogelijke verslechtering van de mineralisatie-toestand (Fig. 15). De IJsselmeerpunten vertonen deze verschuiving ook.

In hoeverre dit een bewijs is, dat er van een grotere verontreiniging wat N betreft sprake is, staat nog te bezien. Men kan hoogstens stellen dat de tendens aanwezig is. Misschien dat de inmiddels uitgevoerde nadere analyses hier meer over leren.

X. Resultaten in tabelvorm.

De resultaten zijn per tocht in tabelvorm vermeld, ze beslaan de volgende pagina's. In de eerste kolom staan de nummers zoals die op de bijgaande kaart bij de monsterpunten staan aangegeven. De tweede, derde en vierde kolom geven resp. de concentraties van NH_4^+ , NO_2^- en NO_3^- , terwijl de vijfde kolom de som van deze drie, het gehalte aan anorganisch stikstof laat zien. De laatste twee kolommen geven achtereenvolgens de verhouding $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ en het zoutgehalte in ‰ S. De tabel met de waarden, die zijn gebruikt bij de vergelijking met Postma staan apart achteraan.

Tocht 1 (5 Eider), november 1970.

Monster nummer	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	Tot. anorg. stikstof	NO_3^- NH_4^+	% S	
1							
2	16,6	3,1	8,8	28,5	0,53	29,82	
3	14,0	2,1	5,6	21,7	0,40	30,66	
4	11,6	2,1	6,1	19,8	0,53	29,83	
5	10,1	1,7	6,7	18,5	0,66	29,62	
6	11,5	2,1	7,4	21,1	0,66	27,46	
7	13,5					23,58	
8	13,6	2,1	8,9	24,6	0,65	23,43	
9	12,6	2,2	8,0	22,8	0,63	22,18	
10	10,9	2,1	8,2	21,2	0,75	21,18	
11	17,9	2,3	7,1	27,3	0,40	22,96	
12	16,2	2,1	7,7	26,0	0,47	25,74	
13	13,0	2,1	6,9	22,0	0,53	27,19	
14	10,7	1,8	6,4	18,9	0,60	28,16	
15	16,2	2,3	6,2	24,7	0,38	29,61	
16	13,2	1,4	4,4	19,0	0,33	31,42	
17	17,8	1,3	4,4	23,5	0,25	31,03	
18							
19	16,1	1,8	6,3	24,2	0,39	30,97	
20							I
21	13,9	1,5	5,0	20,4	0,36	28,11	II
22	12,6	1,8	5,7	20,1	0,45	29,95	
23							
24							
25	13,6	2,4	6,4	22,4	0,47	30,14	
26	12,6	2,2	6,1	20,9	0,48	29,43	
27	15,3	2,2	7,3	24,8	0,48	26,43	
28	15,5					26,23	
29	19,4	2,9	7,8	30,1	0,40	24,58	
30	16,8	2,3	7,9	27,0	0,47	25,62	
31	13,2	2,6	6,6	22,4	0,50	27,11	
32	11,6	2,1	5,7	19,4	0,49	28,87	

Tocht 1 (5 Eider), november 1970 (vervolg).

Monster nummer	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	Tot. anorg. stikstof	$\frac{\text{NO}_3^-}{\text{NH}_4^+}$	% S	
33	10,2	2,0	5,	17,7	0,54	29,79	
34							
35	15,2					30,13	
36	11,2	2,1	4,6	17,9	0,41	30,29	
37	13,5	5,4	11,6	30,5	0,86	29,55	
38	31,4	4,9	10,9	47,2	0,35	28,10	
39	13,4	5,0	10,7	29,1	0,80	29,09	
40	16,2	5,2	12,4	33,8	0,77	28,31	II
41	23,7					24,21	III
42							
43	23,0	10,4	40,0	73,4	1,74	16,08	
44							
45	35,6	7,1	26,4	69,1	0,74		
46							
47	91,1	7,4	34,7	133,1	0,38	12,64	
48							
49							
50							
51							
52							
53							
54							
55	360,0						
56	5,6	2,4	37,8	45,8	6,75	0,46	IV
57	3,6	2,0	31,4	37,0	8,72	0,39	
58	10,7	3,6	57,3	71,6	5,36	0,30	
59	18,1	4,2	11,4	33,7	0,63	28,91	I
60	12,3	4,0	9,8	26,1	0,80	29,51	

Tocht 2 (6 Eider), december 1970.

Monster nummer	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	tot. anorg. stikstof	NO_3^- NH_4^+	% S	
1	4,8	3,5	22,4	30,7	4,67	30,63	
2	4,6	5,4	32,6	42,6	7,09	27,64	
3	4,5	6,4	31,1	42,0	6,91	26,27	
4	4,7	9,3	32,7	46,7	6,96	24,43	
5	5,6	7,9	38,6	52,1	6,89	22,47	
6	5,5	8,1	40,9	54,5	7,44	22,68	
7	4,9	8,1	36,4	49,4	7,43	18,92	
8	9,4	7,7	46,8	63,9	4,98	17,59	
9	5,2	7,5	37,0	49,7	7,12	14,63	
10	7,2	6,7	47,3	61,2	6,57	15,53	
11	8,2	6,8	37,0	52,0	4,51	22,05	
12	6,3	6,6	31,4	44,3	4,98	26,87	
13	8,2	6,0	27,0	41,2	3,29		
14	6,5	5,3	26,2	38,0	4,03	29,13	
15	6,2	4,5	22,5	33,2	3,63	30,40	
16	6,9	5,0	25,0	36,8	3,68	29,62	
17	7,3	5,4	27,6	40,3	3,78	29,44	
18	8,6	8,1	28,1	44,8	3,27	26,91	
19	7,0	8,7	31,3	47,0	4,47	26,36	
20	5,7	6,8	28,2	40,7	4,95	29,38	I
21	6,5	7,9	30,6	45,0	4,71	28,00	II
22	4,2	5,7	24,9	34,8	5,93	30,29	
23	3,7	5,0	20,0	28,7	5,41	31,04	
24	4,3	4,7	22,9	31,9	5,33	31,20	
25	4,3	5,2	21,8	31,3	5,07	30,90	
26	4,1	6,2	24,3	34,6	5,93		
27	4,6	7,2	29,0	40,8	6,30	29,93	
28	4,8	7,9	28,6	41,3	5,96	29,17	
29	5,5	7,6	28,9	42,0	5,25	28,68	
30	4,9	6,6	25,9	37,4	5,29	29,68	
31	5,8	6,6	25,9	38,3	4,47	29,72	
32	13,1	7,1	23,9	44,1	1,82		

Tocht 2 (6 Eider), december 1970 (vervolg).

Monster nummer	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	Tot. anorg. stikstof	NO_3^- NH_4^+	% S	
33	13,0	6,8	24,7	44,5	1,90	26,26	
34	24,5	7,6	30,4	62,5	1,24	26,65	
35	24,9	8,3	26,7	59,9	1,07	27,02	
36	10,4	8,2	12,5	31,1	1,20	29,07	
37	9,9	8,2	13,8	31,9	1,39	29,17	
38	12,4	8,5	24,3	45,2	1,96	28,94	
39	5,0	8,3	15,3	28,6	3,06	28,79	
40	13,1	6,8	20,8	40,7	1,59	28,61	II
41	17,5	7,0	31,2	55,7	1,78	26,77	III
42	30,4	7,3	28,1	65,8	0,92	26,65	
43							
44	57,6	5,3	24,2	87,1	0,42	24,26	
45							
46	140,5	5,3	26,6	172,4	0,19	17,76	
47	98,5	4,3	18,1	120,9	0,18	19,05	
48	135,7	3,9	31,6	171,2	0,23	14,92	
49							
50							
51							
52							
53							
54							
55	361,0	5,4	60,0	427,0	0,17	0,99	
56	5,0	0,4				0,48	IV
57							
58	6,0	0,8	59,2	66,0	9,87	0,54	
59	5,1	6,6	22,2	33,9	4,35		I
60	5,9	5,1	13,1	24,1	2,22	27,06	

Tocht 3 (7 Eider), januari 1971.

Monster nummer	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	Tot. anorg. stikstof	NO_3^- NH_4^+	% S	Stroom- richting
1	2,0	2,2	32,8	37,0	16,40	28,96	
2	12,2	2,7	31,2	46,1	2,56	28,20	NO
3	11,3	2,8	33,0	47,2	2,92	27,57	NO
4	8,5	2,9	32,1	43,4	3,78	27,05	NO
5	10,6	2,8	33,8	47,3	3,13	26,96	NO
6	8,9	3,0	33,5	45,4	3,76	26,54	NO
7	11,7	3,1	38,6	53,4	3,30	24,81	NO
8	13,0	3,2	41,1	57,3	3,16	24,07	NO
9	9,9	3,8	77,7	91,4	7,85	10,35	NO
10	10,9	2,7	50,4	64,0	4,62	18,44	Knt.
11	7,3	2,4	36,6	46,3	5,01	26,89	
12	7,5	2,4	29,1	39,0	3,88	28,87	W
13							
14	9,9	2,1	23,4	35,4	2,36	30,96	W
15	8,5	4,1	21,3	33,9	2,51	31,63	N
16	9,1	1,8	23,7	34,6	2,60	30,76	NWN
17	9,8	2,1	23,6	35,5	2,41	29,38	
18						28,84	O
19	7,5	2,7	30,3	40,5	4,04	28,97	O
20	7,5	2,7	30,3	44,2	3,52	29,04	O I
21	10,7	2,7	24,3	37,7	2,27	29,77	O II
22	5,6	2,4	24,1	32,1	4,30	30,71	O
23	4,4	2,2	22,8	29,4	5,18	30,94	O
24	3,8	2,3	22,9	29,0	6,03	31,17	O
25	5,9	2,4	24,1	32,4	4,08	30,94	O
26							
27		2,3	25,3			30,46	O
28	13,9	2,8	25,7	42,4	1,85	30,76	O
29	16,0	3,1	24,7	43,8	1,54	30,03	O
30	22,0	3,1	21,9	47,0	1,00	30,52	O
31	11,0	2,8	22,2	36,0	2,02	31,27	O
32	9,5	3,6	26,9	40,0	2,83	30,24	O

Tocht 3 (7 Eider), januari 1971 (vervolg).

Monster nummer	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	Tot. anorg. stikstof	NO_3^- NH_4^+	% S	Stroom- richting
33	13,2	3,7	31,8	48,7	2,41	29,78	O
34	30,9	3,7	39,8	74,4	1,29	27,81	Knt.
35	34,8	3,7	24,3	72,8	0,70	25,85	
36	30,0	4,2	33,3	68,0	1,11	29,56	
37	17,1	4,1	31,9	53,1	1,87	29,74	N
38	19,5	4,3	75,7	99,5	3,88	29,44	N
39	16,6	4,7	27,3	48,6	1,64	29,14	
40	10,7	4,0	36,5	51,2	3,41	29,09	II
41		3,8	38,7			28,57	III
42		3,7	45,8				
43							
44							
45							
46	59,0	2,7	74,3	136,0	1,26	18,52	
47	141,3	3,6	94,4	239,3	0,67	13,79	Knt.
48	51,8	5,0	94,6	151,4	1,82	12,03	Opk. w.
49	97,1	0,7	157,3	255,1	1,62	7,34	Opk. w.
50	119,4	0,9	146,7	267,0	1,23	6,56	Opk. w.
51	117,4	1,3	199,2	317,9	1,70	0,43	Opk. w.
52	117,2	2,0	176,5	295,7	1,51	0,26	Opk. w.
53	113,7	2,3	193,7	309,7	1,70	0,26	Opk. w.
54	102,7					0,30	
55	338,0	7,7	90,3	436,0	0,27	2,17	
56	8,1	0,8	115,9	124,8	14,31	0,64	IV
57							
58	44,3	1,3	146,7	192,3	3,31	0,70	
59			32,8			21,78	I
60	10,9	2,4	35,2	46,1	3,23	28,89	

Gegevens van Postma (1966) voor zover ze met de eigen monsterpunten overeenstemmen.

October 1960.

Eig. nrs.	Postma nrs.	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	Tot. anorg. stikstof	$\frac{\text{NO}_3^-}{\text{NH}_4^+}$
1	2	2,3				
60	3	4,8				
59	4	2,4				
58	5	6,8				
5	6	2,3				
16	8	2,6				
14	9	2,0				
8	11	3,2				
56	12	2,0				
23	14	1,5				
26	15	5,4				
29	16	12,9				

December 1960.

Eig. nrs.	Postma nrs.	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	Tot. anorg. stikstof	$\frac{\text{NO}_3^-}{\text{NH}_4^+}$
1	2	2,5				
60	3	9,2	11,6	45,0	65,8	4,9
59	4	6,2	9,8	124,1	140,1	20,0
58	5	7,3	5,0	161,0	173,3	21,2
5	6	3,9	9,1	59,6	69,6	7,0
16	8	6,2	7,6	33,9	47,7	5,4
14	9	5,0	10,2	45,0	60,2	9,0
8	11	7,6	5,4	112,7	125,7	14,3
56	12	9,0	6,1	160,0	175,1	17,8
23	14	3,3	7,0	46,7	57,0	14,2
26	15	7,8	8,7	64,4	80,9	8,3
29	16	8,0	11,8	61,2	73,0	7,6

Gegevens van Postma (1966) voor zover ze met de eigen monsterpunten overeenstemmen (vervolg).

Januari 1961.

Eig. nrs.	Postma nrs.	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	Tot. anorg. stikstof	$\frac{\text{NO}_3^-}{\text{NH}_4^+}$
1	2					
60	3					
59	4					
58	5					
5	6					
16	8					
14	9					
8	11					
56	12					
23	14	5,2	5,0	53,1	63,3	10,2
26	15	8,8	8,5	54,9	72,2	6,2
29	16	8,2	24,5	71,0	103,7	8,7

October 1961.

Eig. nrs.	Postma nrs.	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	Tot. anorg. stikstof	$\frac{\text{NO}_3^-}{\text{NH}_4^+}$
1	2	3,5	1,7	12,9	18,1	3,4
60	3	5,2	3,1	25,7	34,0	4,9
59	4	5,1	3,1	32,2	40,4	6,3
58	5	2,4	2,4	40,2	45,0	16,8
5	6	4,0	3,3	27,4	34,7	6,3
16	8	4,1	2,0	19,4	25,5	4,7
14	9	7,5	2,8	22,5	32,8	3,0
8	11	4,7	2,2	32,5	39,4	6,9
56	12		2,6	37,1		
23	14	2,4	1,7	17,7	21,8	7,4
26	15	7,3	3,3	22,5	33,1	3,1
29	16	23,7	3,5	29,0	56,2	1,2

Gegevens van Postma (1966) voor zover ze met de eigen monsterpunten overeenstemmen (vervolg).

December 1961.

Eig. nrs.	Postma nrs.	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	Tot. anorg. stikstof	$\frac{\text{NO}_3^-}{\text{NH}_4^+}$
1	2					
60	3	6,6	9,1	32,2	47,9	4,9
59	4	6,6	8,5	84,0	99,1	7,8
58	5	5,2	3,5	127,7	136,4	24,5
5	6	3,7	5,2	46,6	55,5	11,6
16	8	5,3	5,9	25,7	36,9	4,7
14	9	5,0	7,8	25,7	38,5	5,1
8	11	4,7	3,7	95,1	103,5	20,2
56	12	5,2	3,5	129,0	137,7	24,8
23	14					
26	15					
29	16					

Januari 1962.

Eig. nrs.	Postma nrs.	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	Tot. anorg. stikstof	$\frac{\text{NO}_3^-}{\text{NH}_4^+}$
1	2	6,1	3,3	51,6	61,0	7,8
60	3	10,4	7,8	103,2	121,4	9,9
59	4	17,3	7,6	198,1	223,0	11,4
58	5	17,3	5,6	250,0	272,9	14,4
5	6	9,6	5,2	112,7	127,5	10,9
16	8	5,8	5,9	43,5	55,2	7,4
14	9	9,8	2,4	83,7	95,9	8,5
8	11	16,9	5,2	203,0	225,1	12,0
56	12	16,8	4,8	255,0	276,6	15,2
23	14	4,5	3,7	46,6	54,8	10,4
26	15	8,6	6,3	69,2	84,1	8,0
29	16	17,8	17,2	80,6	115,6	4,5

XI. Bronvermelding

BRAND, T. VON, N.W. RAKESTRAW, C.E. RENN & W.J. ZABOR, 1937-1947.

Experimental decomposition of nitrogeneous organic material in sea water.

- Biol. Bull. mar. biol. Lab., Woods Hole 72, 77, 79, 93 en 92.

BROCK, TH. D., 1965. Principles of microbial ecology. Prentice Hall, N.J.

HYNES, H.B.N., 1960. The biology of polluted waters. Liverpool Univ. Press.

KOROLEFF, F., 1970. Direct determination of ammonia in natural waters
as indophenol. ICES interlaboratory report 3: 19-22.

KHHL, H. & H. MANN, 1962. Modellversuche zum Stoffaushalt in Aquarien bei
verschiedener Salzgehalt. - Kieler Meeresforsch. 18: (3) 89-92.

NEHRING, D., 1968. Some remarks on the determination of nitrate and
ammonia in sea water. ICES interlaboratory report 2: 16-17.

POSTGATE, J., 1969. Microbes and man. Pelican books nr. 1010.

POSTMA, H., 1966. The cycles of nitrogen in the Waddensea and adjacent
areas. - Neth. J. Sea Res. 3: 186-221.

RILEY, G.A. 1963. Organic aggregates in seawater and the dynamics of
their formation and utilization. - Limnol. Oceanogr. 8: 372-381.

SCHLEGEL, H., 1969. Allgemeine Mikrobiologie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

SHINN, M.B., 1941. A colorimetric method for the determination of nitrite.
- Ind. Engng Chem. Analyt. Edn. 13: 33-55.

SOLORZANO, L., 1969. Determination of ammonia in natural waters by the
phenol - hypochlorite method. - Limnol. Oceanogr. 14: (5) 799-801.

STRAATEN, L.M.J.U. VAN, 1966. De bodem van de Waddenzee. In: Het Waddenboek.
H.J. Thieme & cie, Zutphen.

VERHOEVEN, B. & J. AKKERMAN, 1967. Buitendijkse mariene gronden, hun
opbouw, bedijking en ontginning. Serie van zee tot land 45. Tjeenk Willink,
Zwolle.

WOOD, E.J.F., 1953. Heterotrophic bacteria in marine environments of eastern Australia. - Aust. J. mar. Freshwat. Res. 4: 160-200.

_____, 1965. Marine microbial ecology. Chapman & Hall.

ZOBELL, C.E., 1938. Studies on the bacterial flora of marine sediments.

- Sed. petrol 8: 10-18.

Geraadpleegde kaarten.

Kaart voor zeil- en motorjachten nr. 1811. Waddenzee westblad, en 1812,

Waddenzee oostblad. Editie 1970. Uitgegeven door het Hydrografisch Bureau

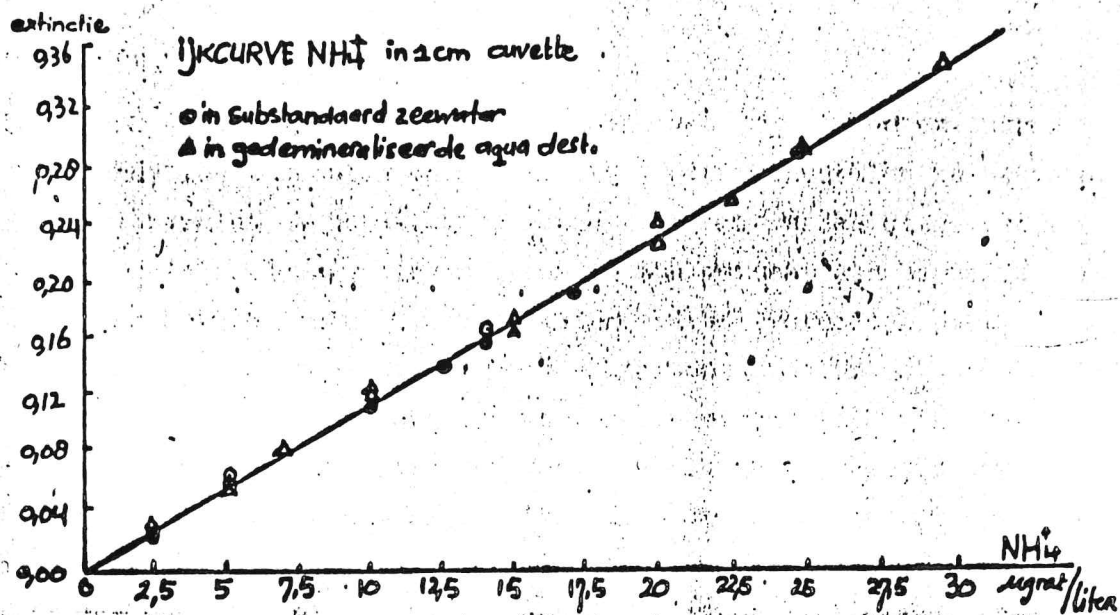
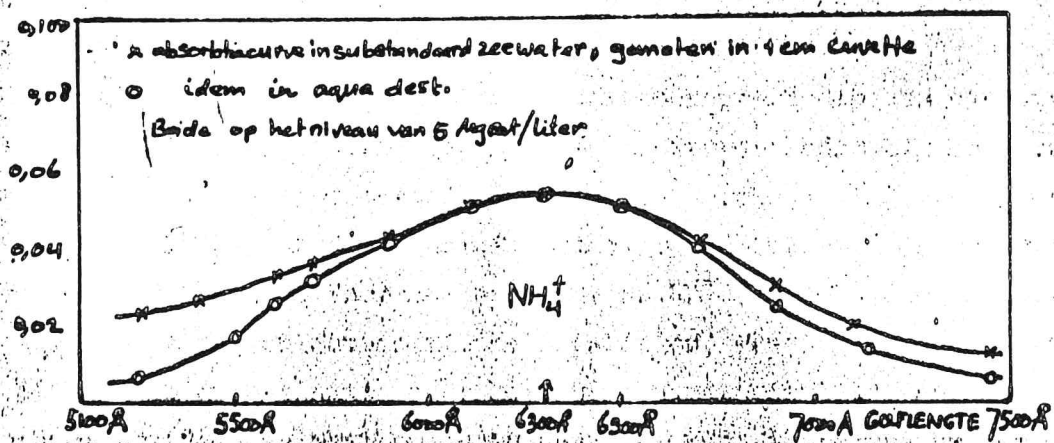


fig. 2^a: verband tussen extinctie en $[\text{NH}_4^+]$

fig. 2^b absorptie piek van NO_2^-



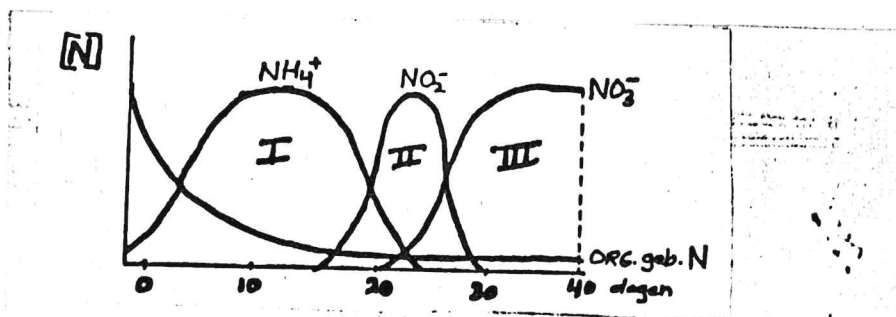


fig. 3. Gewijzigd naar Von Brand e.a., 1937 - '47.

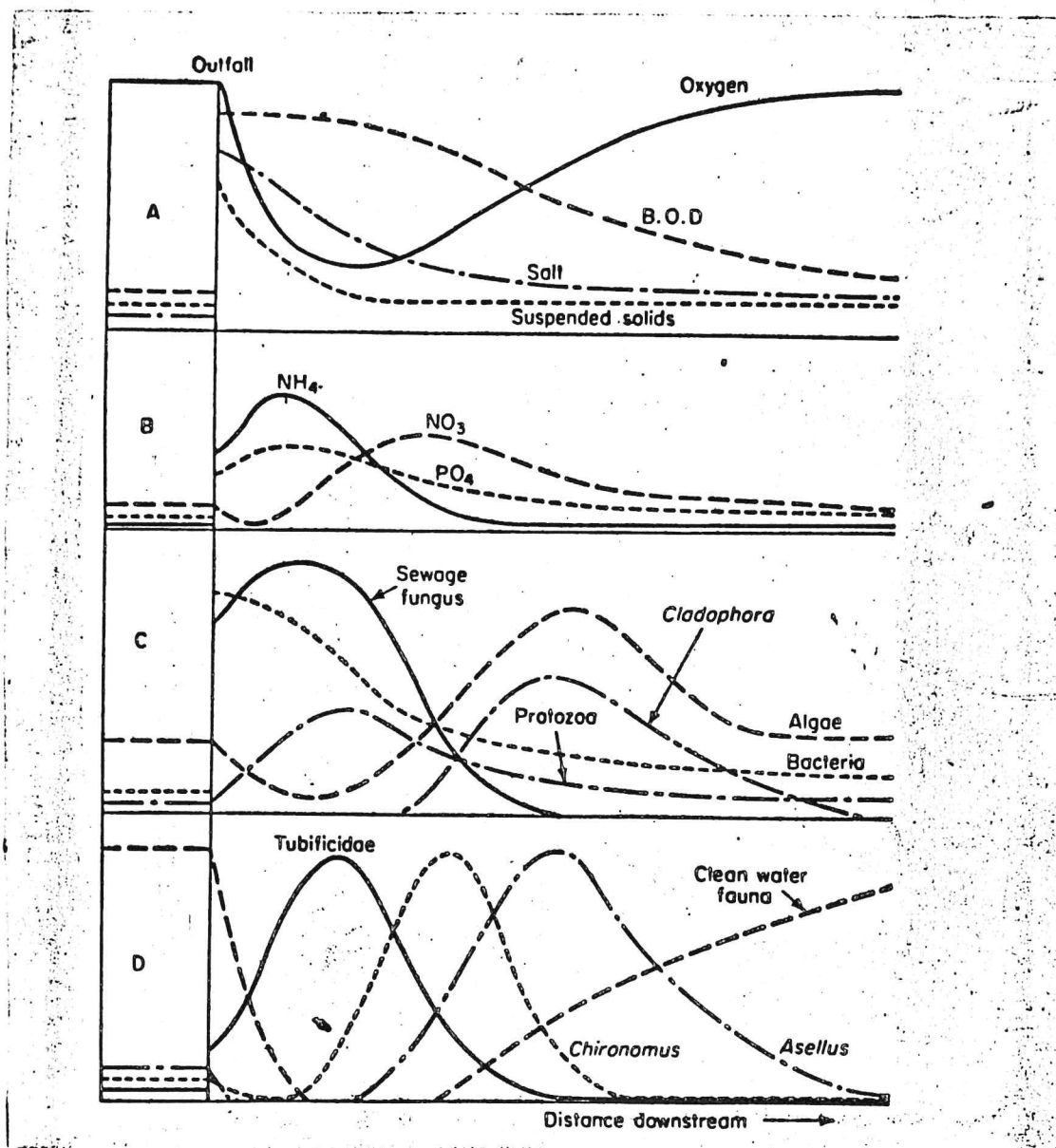


Fig. 4. Schematische weergave van het effect van een organisch effluent op een rivier en de veranderingen die stroomafwaarts van het lozingspunt optreden. A. en B.; fysische en chemische veranderingen, C.; veranderingen in microflora en -fauna, D.; veranderingen wat betreft grotere dieren. Naar Hynes, 1960.

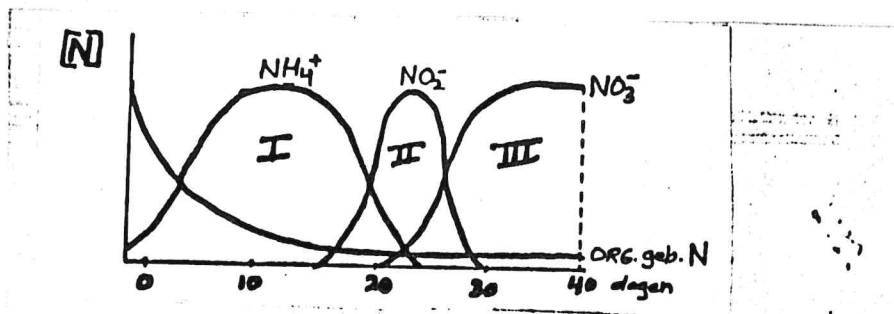


fig. 3. Gewijzigd naar Von Brand e.a., 1937 - '47.

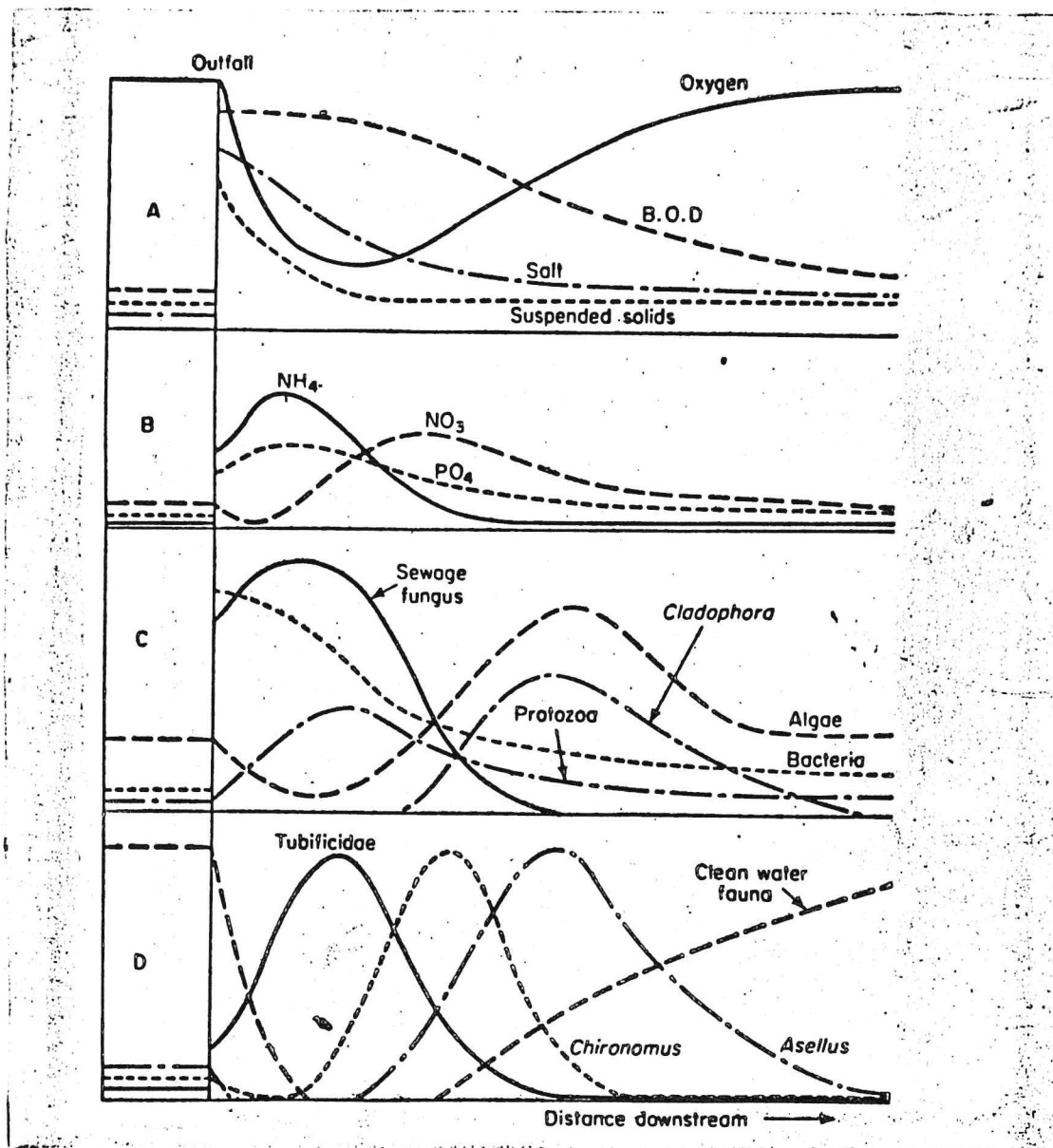


Fig. 4. Schematische weergave van het effect van een organisch effluent op een rivier en de veranderingen die stroomafwaarts van het lozingspunt optreden. A. en B.; fysische en chemische veranderingen, C.; veranderingen in microflora en -fauna, D.; veranderingen wat betreft grotere dieren. Naar Hynes, 1960.

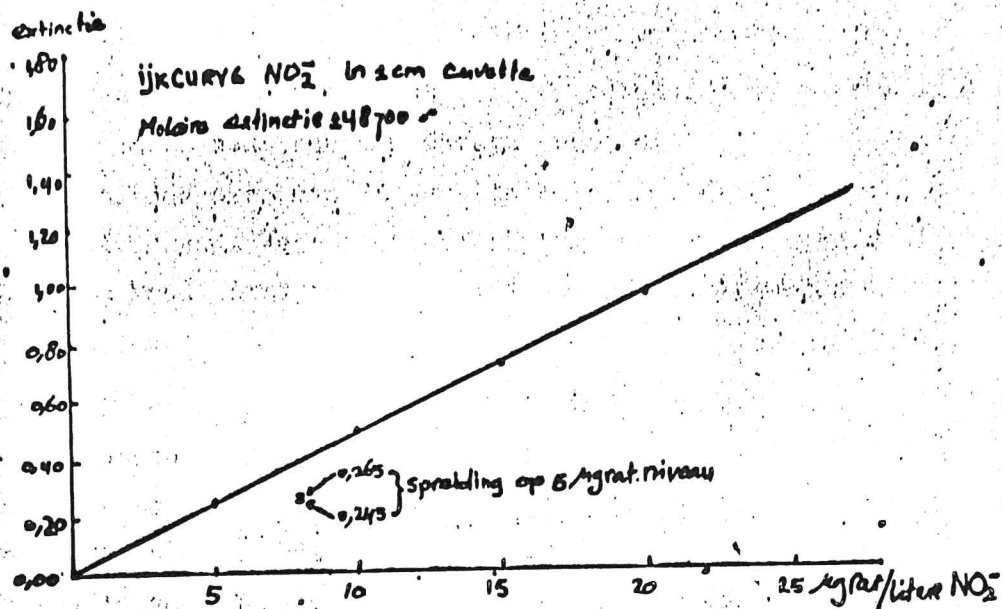
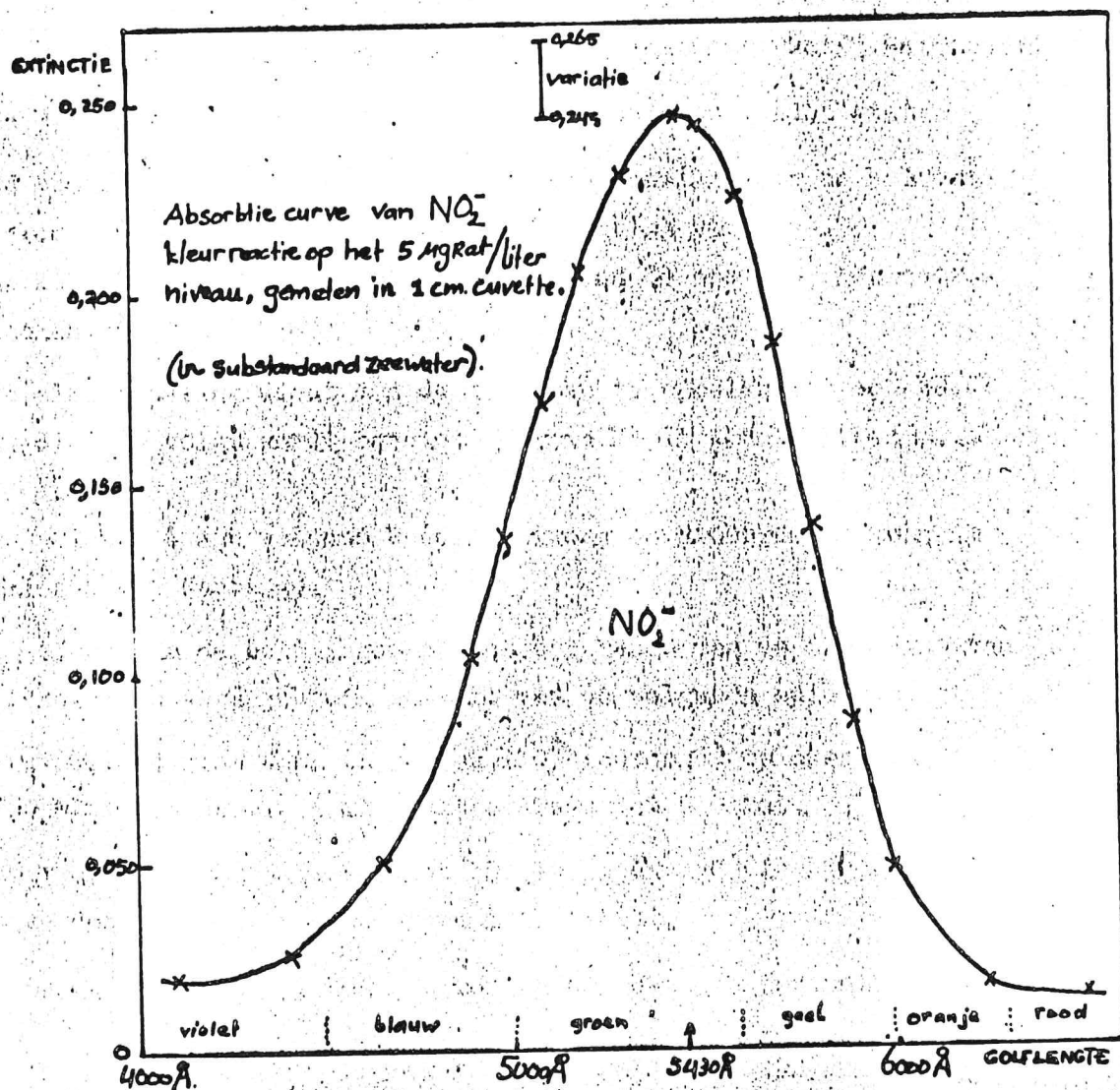
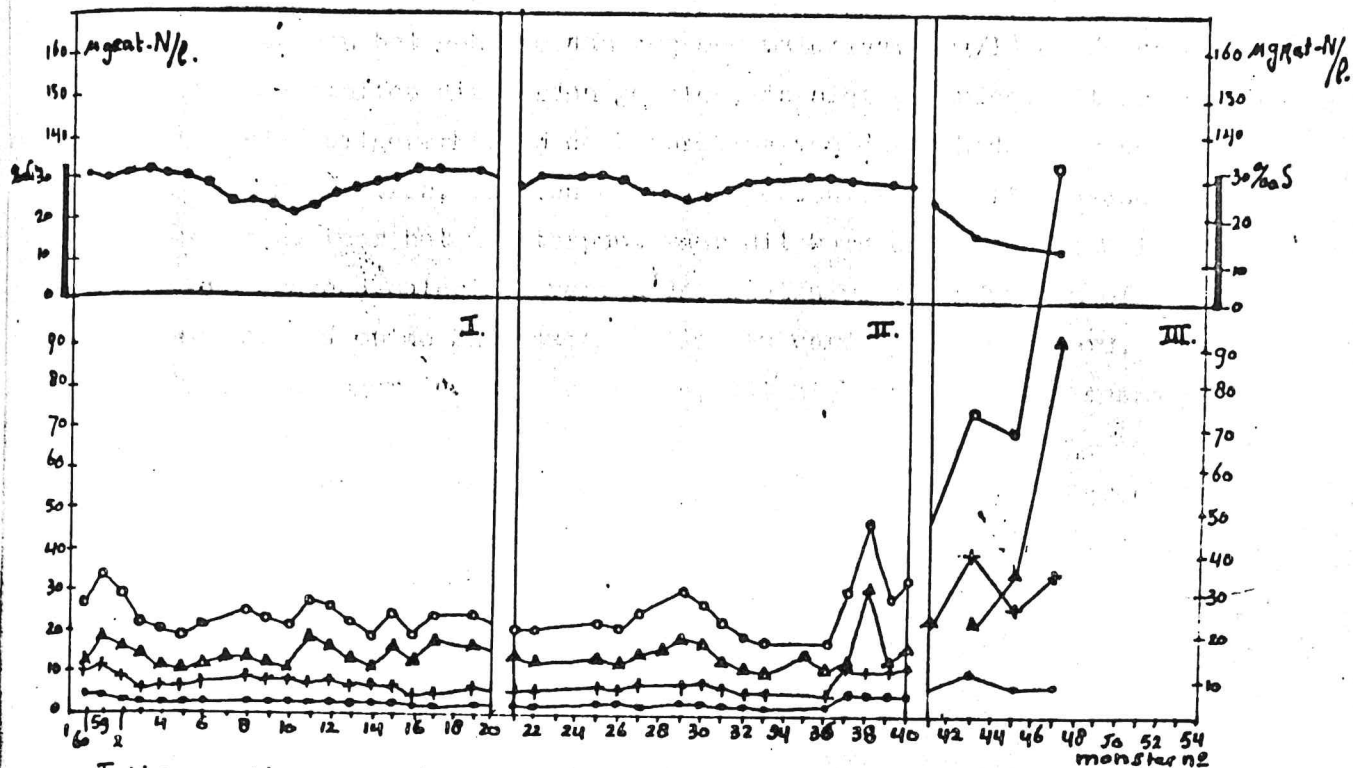


fig. 5^a: verband tussen extinctie en $[\text{NO}_2^-]$.

fig. 5^b: absorptie curve van NO_2^- .



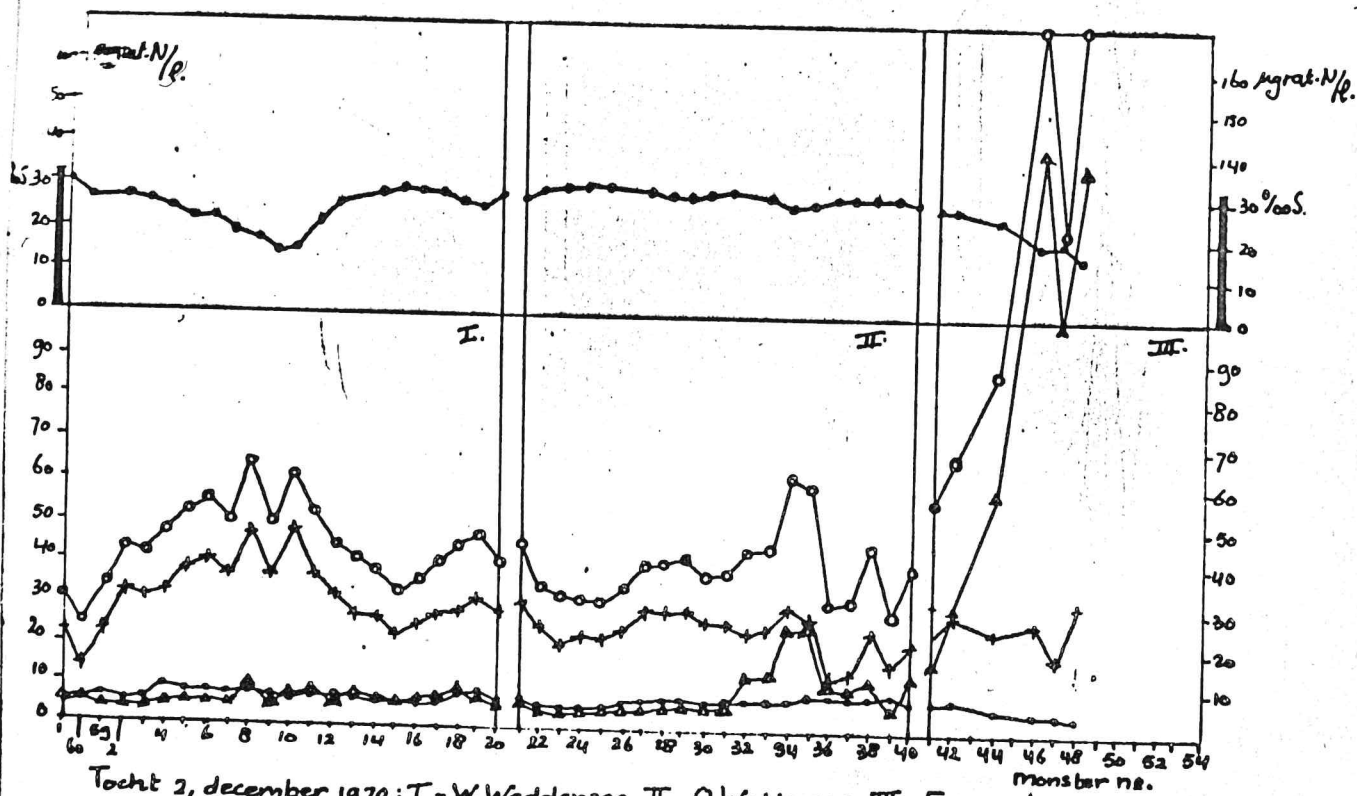


Tocht 1, november 1970; I = W. Waddenzee, II = O. Waddenzee, III = Eemsestuarium

○ = NO_2^- , Δ = NH_4^+ , + = NO_3^- , ○ = tot. anorg. N.

Boven in de fig. is het zoutgehalte uitgezet.

Figuur 5.

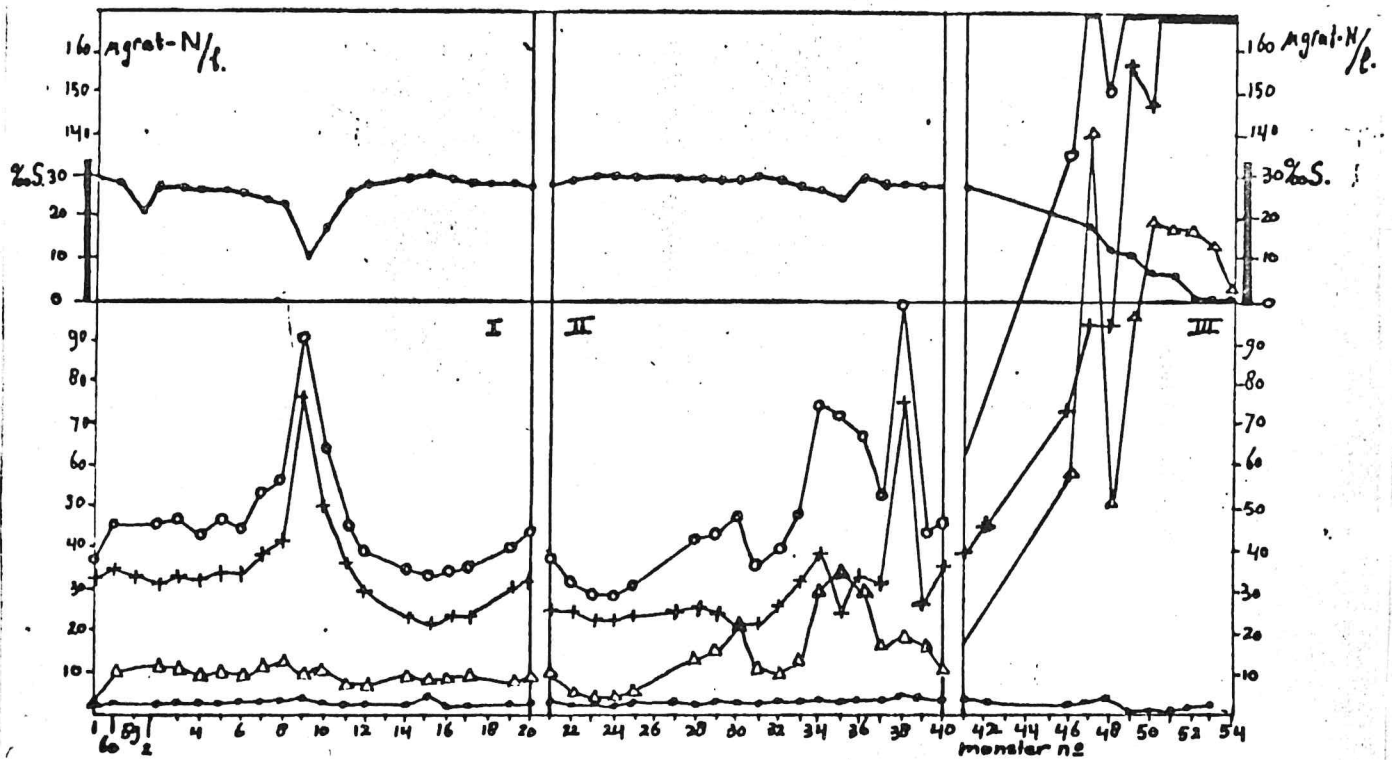


Tocht 2, december 1970; I = W. Waddenzee, II = O. Waddenzee, III = Eemsestuarium.

○ = NO_2^- , Δ = NH_4^+ , + = NO_3^- , ○ = tot. anorg. N.

Boven in de fig. is het zoutgehalte uitgezet.

Figuur 6.

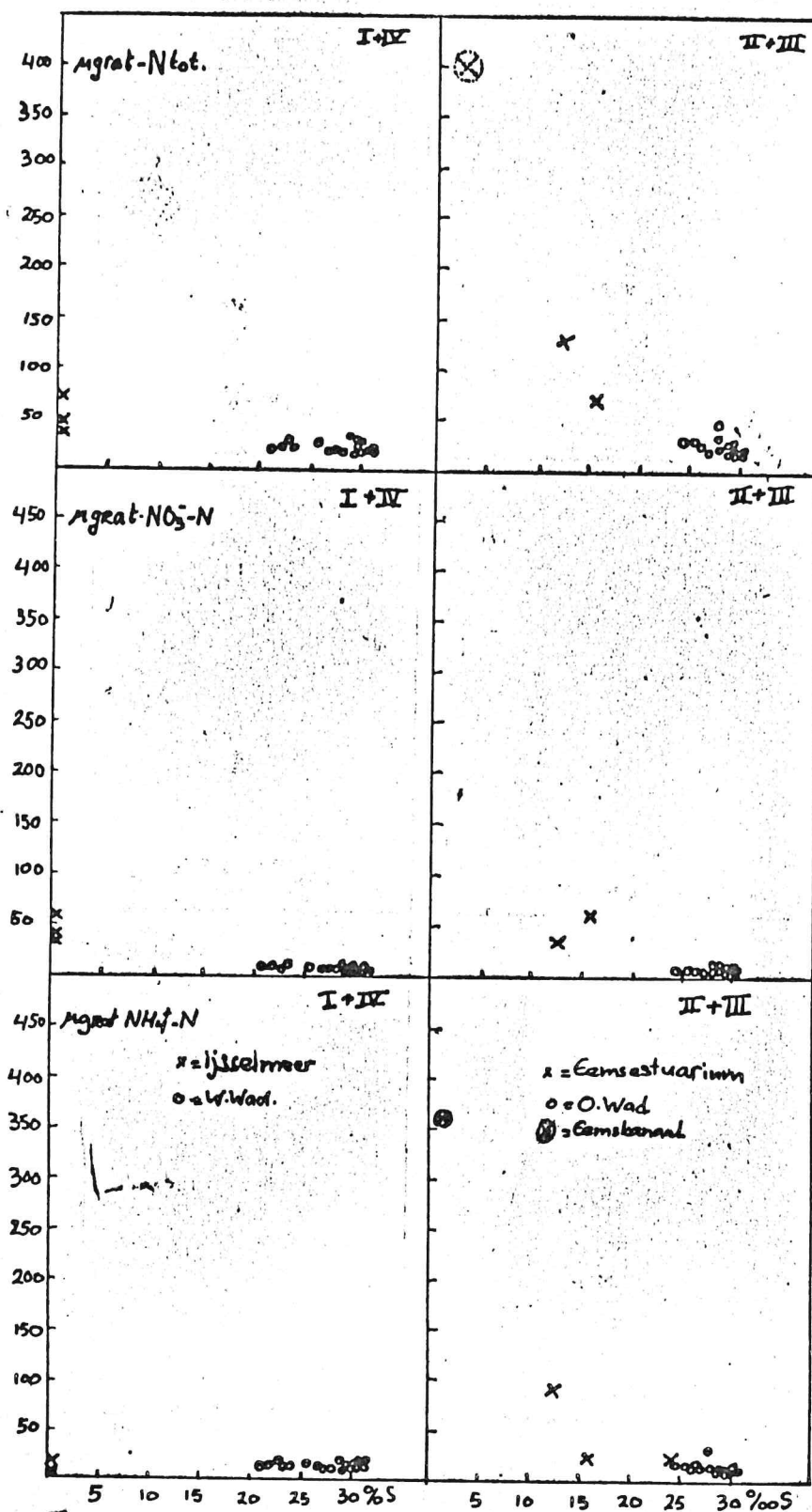


Tocht 3, januari 1971. I = W. Waddenzee, II = O. Waddenzee, III = Eemsestuarium.

○ = NO_2^- , Δ = NH_4^+ , + = NO_3^- en ○ = tot. anorg. N.

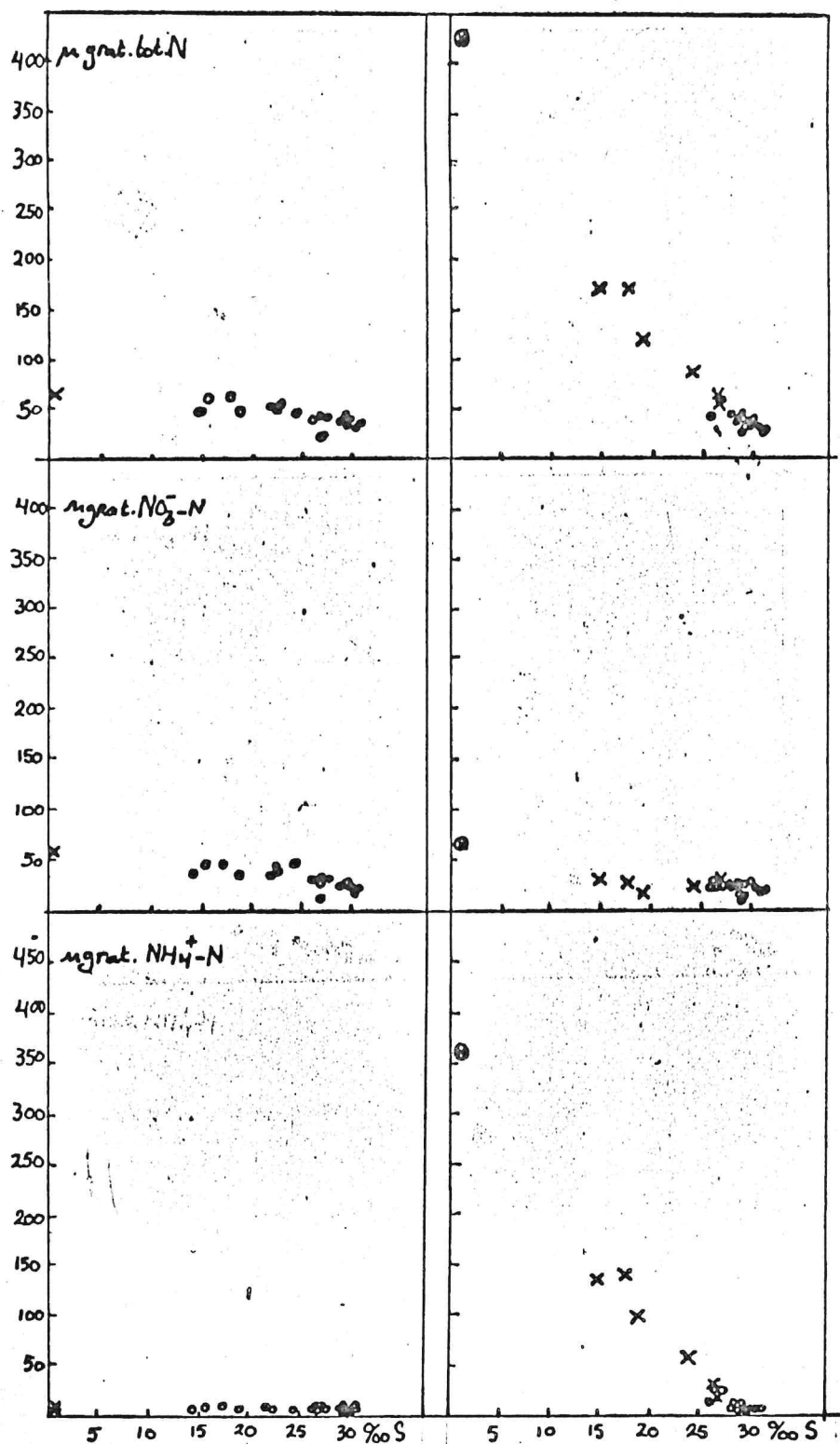
Bovenin de fig. is het zoutgehalte uitgezet

Figuur 7.



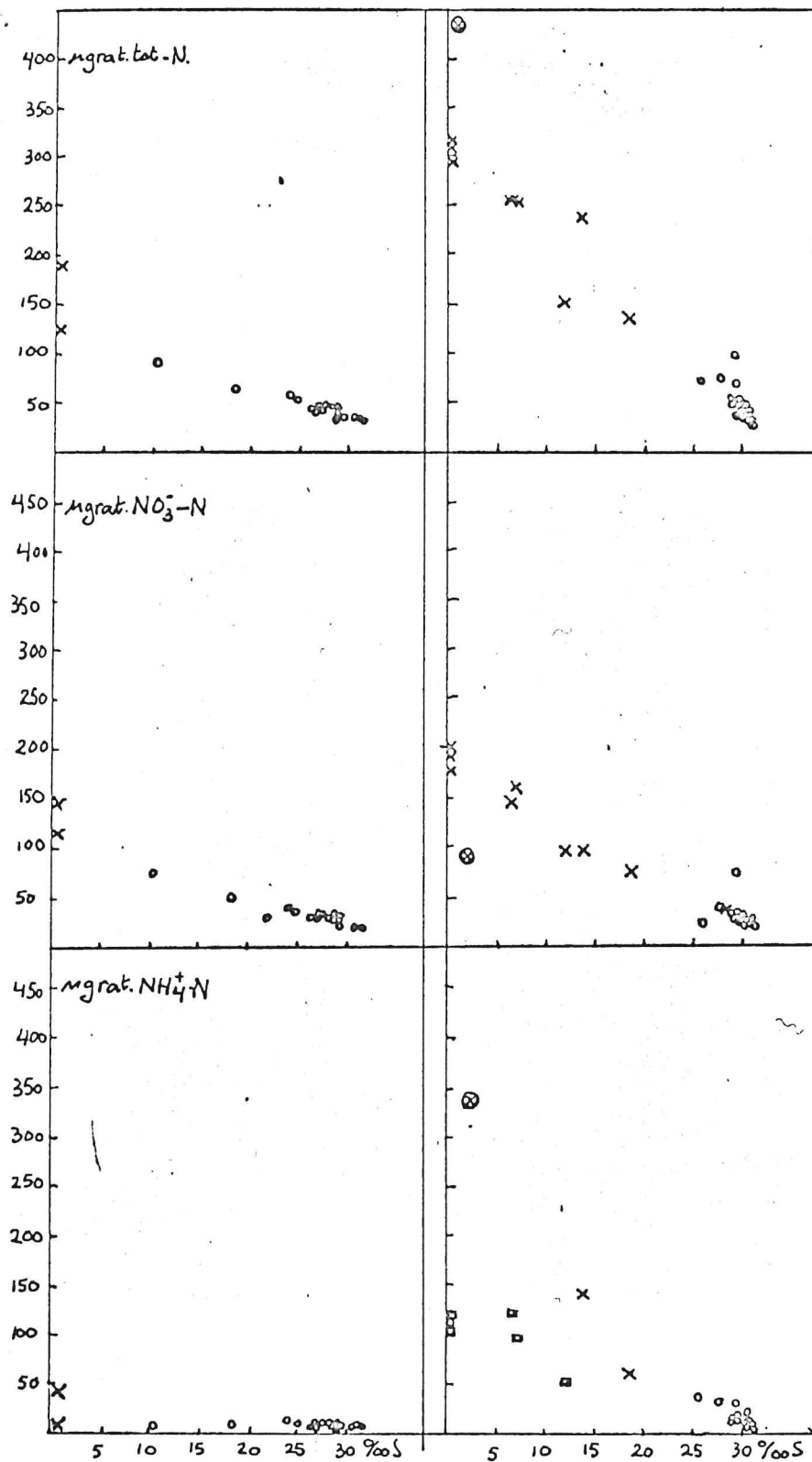
Tocht 1, november 1970; t. anorg. N, $\text{NO}_3\text{-N}$ en $\text{NH}_4\text{-N}$ uit-
gezet tegen het zoutgehalte. Links de W. Waddenzee en
het IJsselmeer, Rechts het O. Wad en het Eemsestuarium,
 $\oplus$ = Eemskanaal.

Figuur 8.

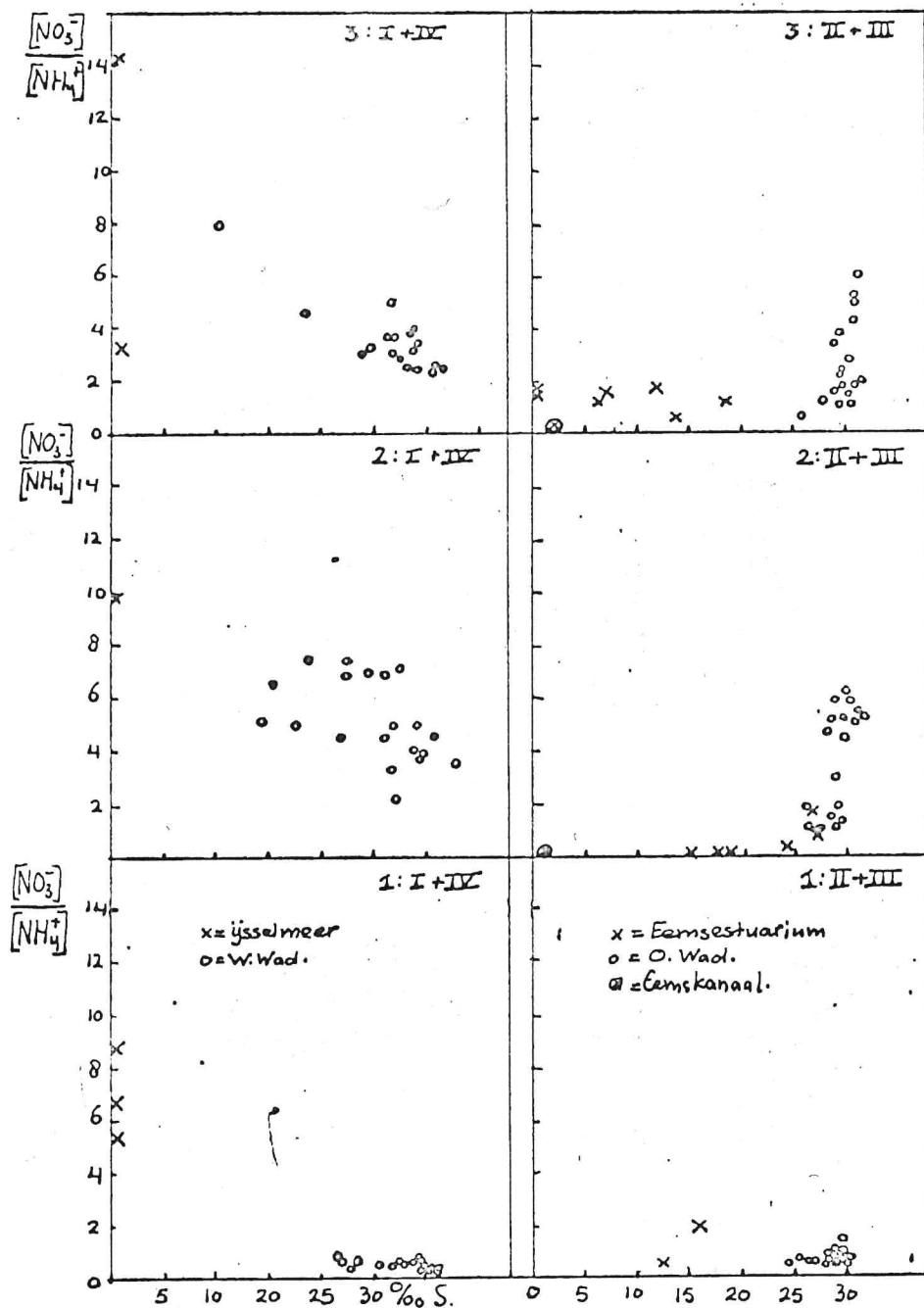


Tocht 2, december 1970; tot. anorg. N, NO₃-N en NH₄⁺-N uitgezet tegen het zoutgehalte. Links de W. Waddenzee (o) en het IJsselmeer (x), Rechts de O. Waddenzee (o) en het Eemskanaal (x).

Figuur 9.



Tocht 3, januari 1971; tot. anorg. N, NO₃-N en NH₄⁺-N uitgezet tegen het zoutgehalte. Links de W. Waddenzee (o) en het IJsselmeer (x), Rechts de O. Waddenzee (⊗) met het Ems-estuarium (x) en de Ems (□) voorbij Delfzijl, + het Emskanaal (⊗).



Nitraat uitgezet tegen het zoutgehalte. Links de W. Waddenzee (I) + de punten v.h. IJsselmeer (IV), Rechts de O. Waddenzee (II) + de punten v.h. Eemsestuarium (III), + het Eemskanaal (@).
Van beneden n. boven resp. tocht 1, 2 en 3.

Figuur 11.

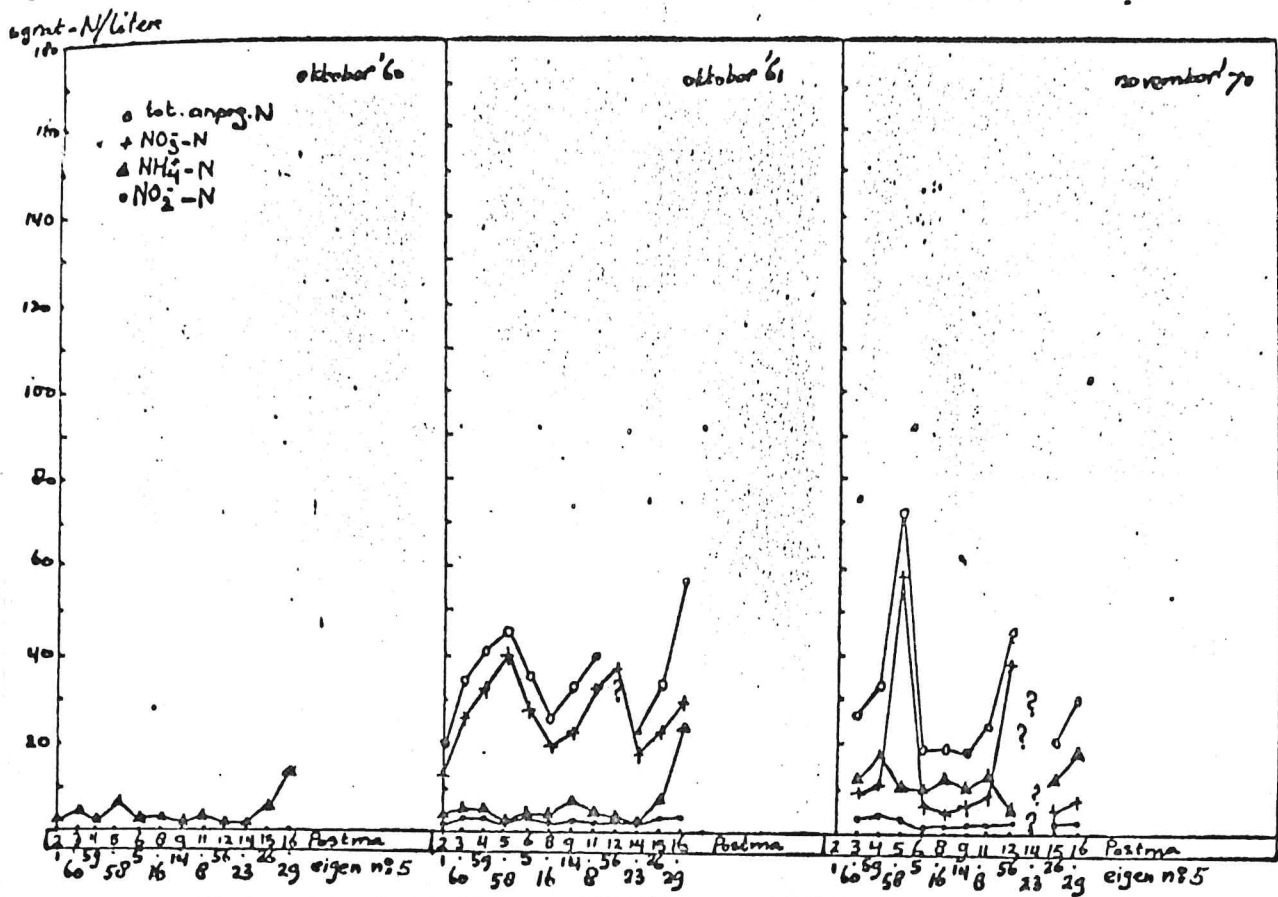


Fig. 12; N waarden in oktober '60 en '61 en november '70

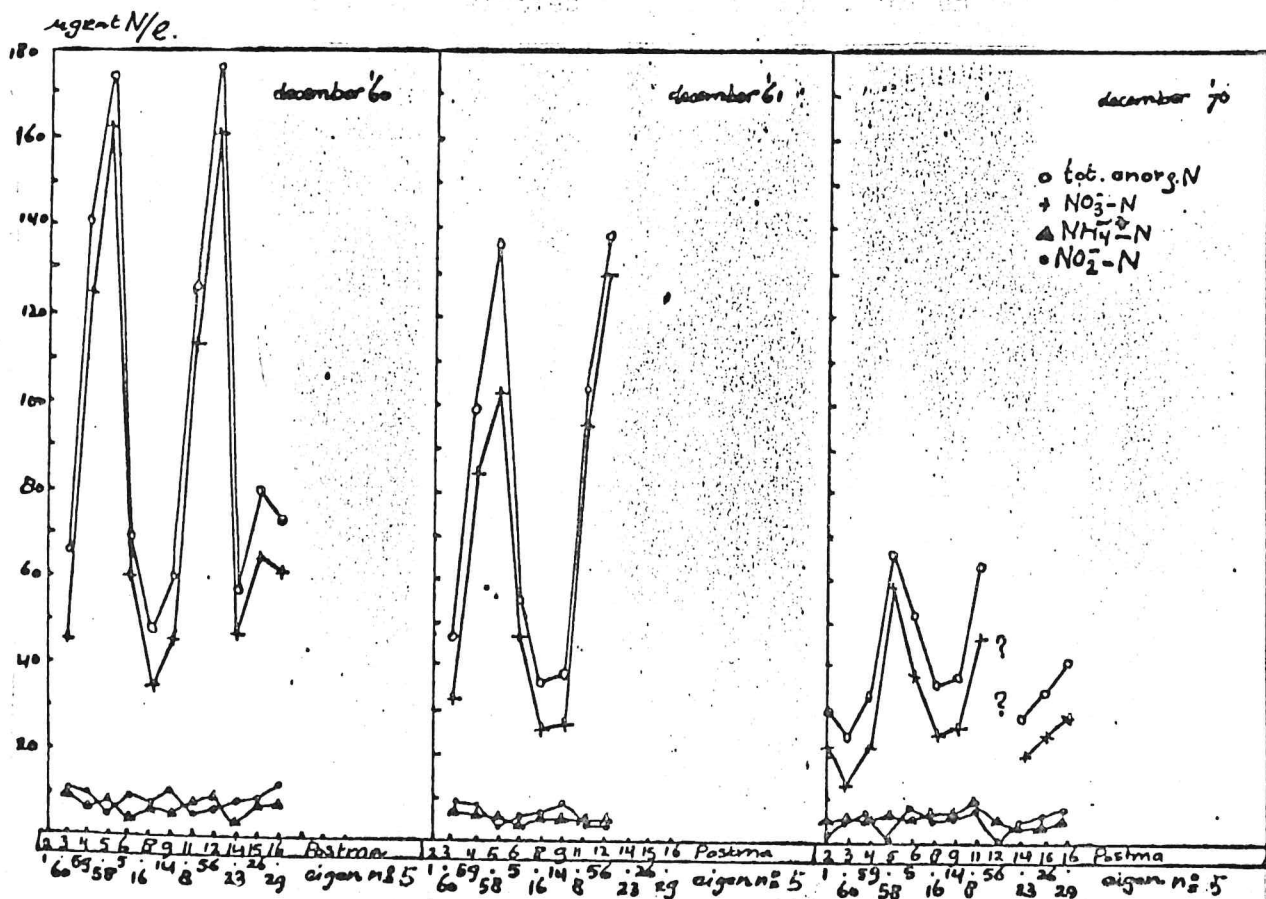


Fig. 13; N waarden in december 1960, '61 en '70.

mg NH_4^+ /liter

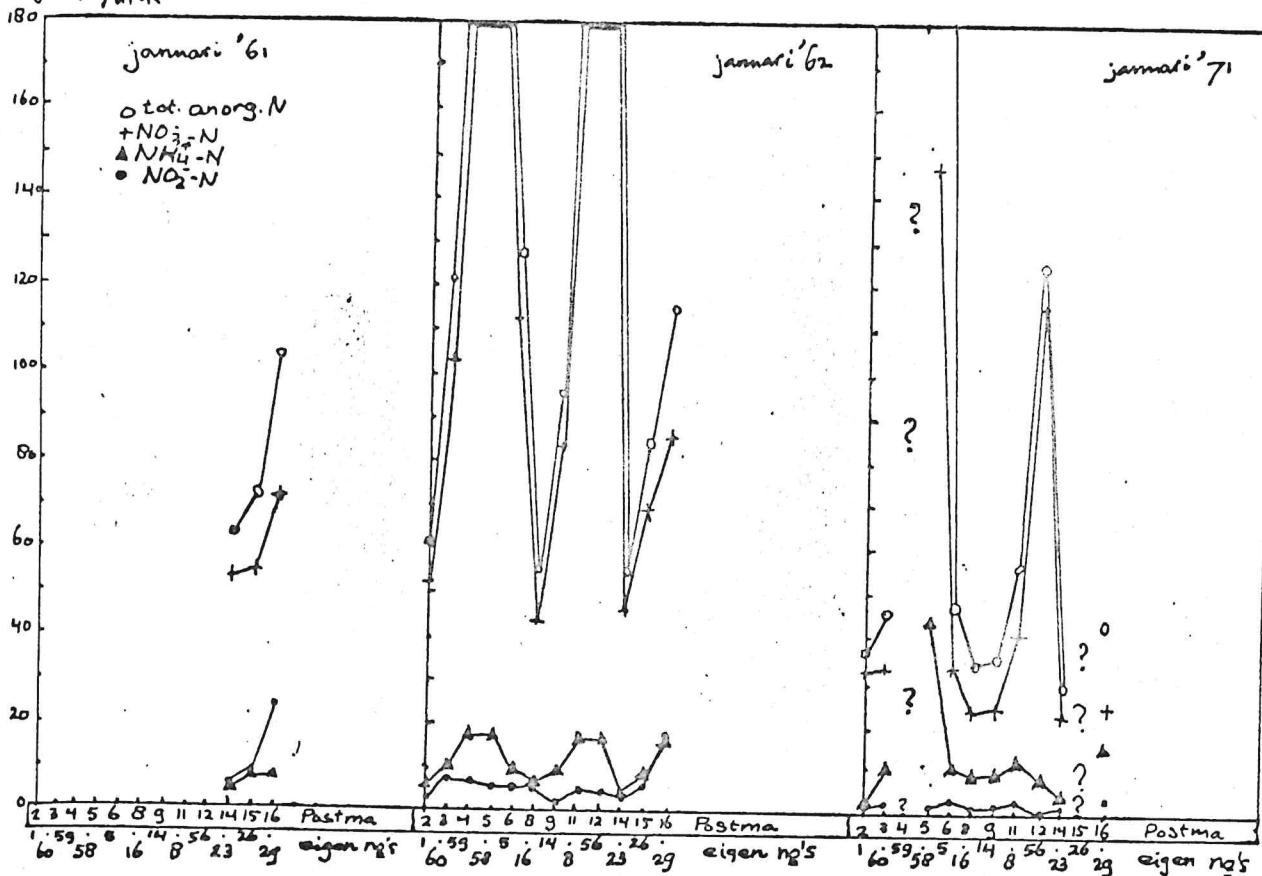


Fig. 14; N concentraties in januari 1961, '62 en '71.

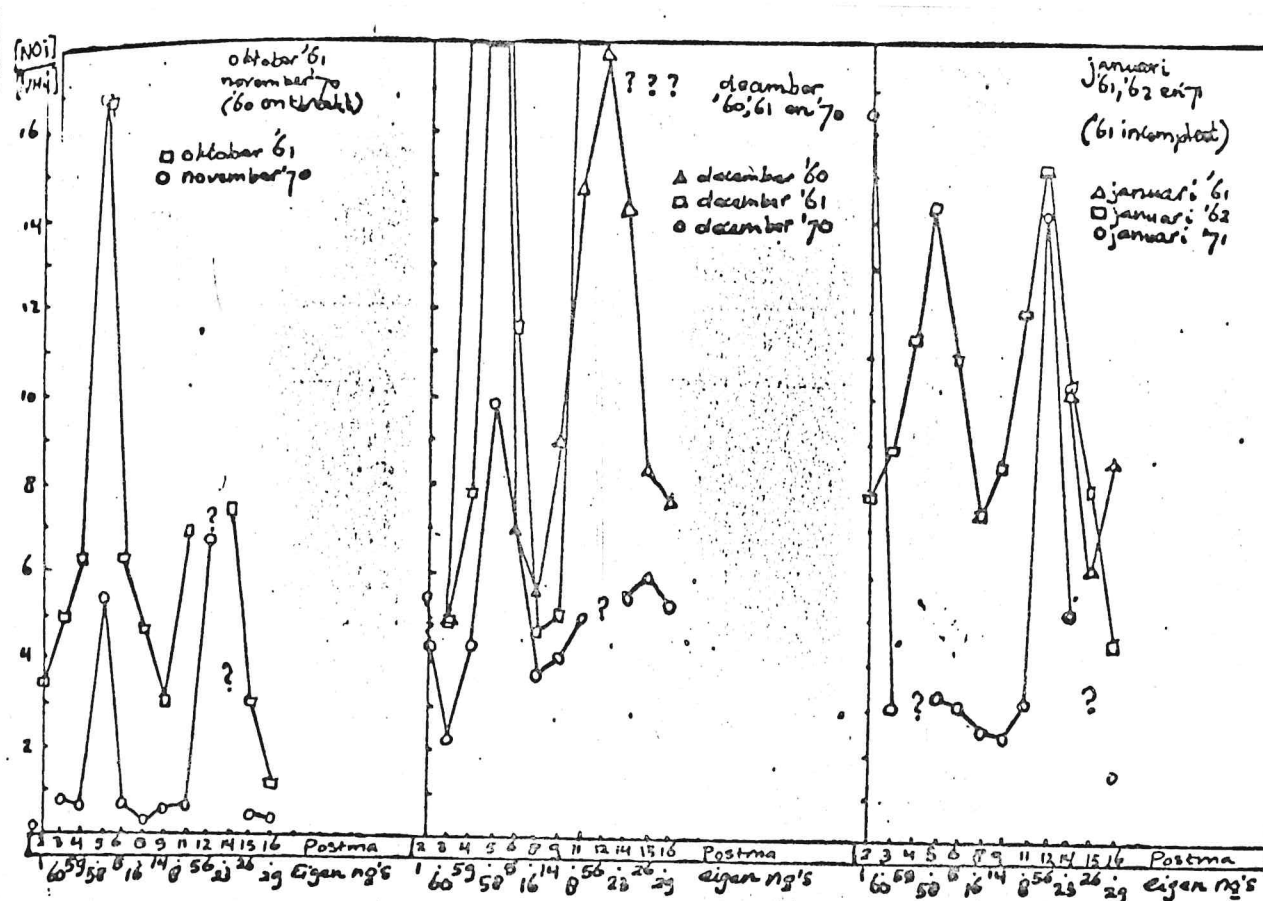


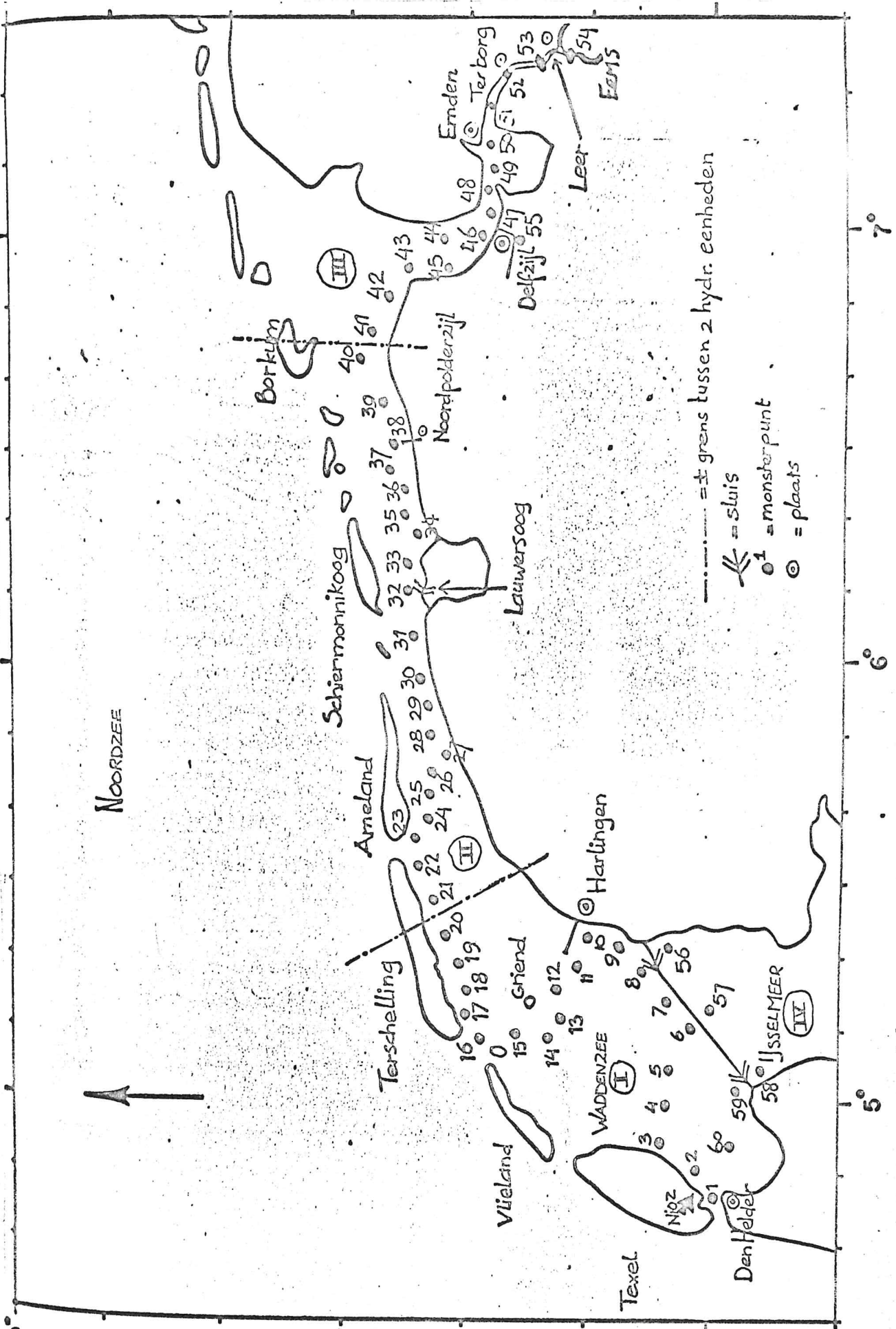
fig. 15; $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$, vergelijking met Postma

53

54

53

54



7°

6°

5°