

BEPALING VAN DE PRIMAIRE PRODUCTIE TIJDENS DE
PHAEOCYSTISBLOEI IN HET VOORJAAR VAN 1980
IN DE ZUIDELIJKE BOCHT VAN DE NOORD-
ZEE DOOR MIDDEL VAN "IN VIVO"
ZUURSTOFMETINGEN

A. EIJGENRAAM

De Verslagen
lands Instituut voor
oek der Zee, Texel



All rights reserved

Internal reports are not to be reprinted or cited, it is only allowed by consent of the Netherlands Institute For Sea Research.

BEPALING VAN DE PRIMAIRE PRODUCTIE TIJDENS DE
PHAEOCYSTISBLOEI IN HET VOORJAAR VAN 1980
IN DE ZUIDELIJKE BOCHT VAN DE NOORD-
ZEE DOOR MIDDEL VAN "IN VIVO"
ZUURSTOFMETINGEN*

door

A. EIJGENRAAM

INHOUDSOPGAVE

Summary & Samenvatting	2-3
1. Inleiding	4
2. De buret	6
2.1. Beschrijving van de buret	6
2.2. IJking van de buret	8
2.3. Werkwijze bij de ijking van de buret	8
2.4. Resultaten van de ijking van de buret	9
3. De Winkler-titratie	10
3.1. Beschrijving van de Winkler-titratie	10
3.2. Reagentia	13
3.3. De apparatuur	14
3.4. Werkwijze bij de monsternamen en de titratie	14
3.5. Werkwijze bij de titerstelling	16
3.6. Resultaten van de titerstelling en titraties	17
4. IJking van de zuurstofflesjes	18
4.1. De zuurstofmonsterflesjes	18
4.2. Werkwijze inhoudsbepaling	18
4.3. Resultaten inhoudsbepaling	19
5. Veldonderzoek	20
5.1. Monsternamen	20
5.2. De hydrografische en atmosferische omstandig- heden	20
5.3. Nutriëntbepalingen	22
5.4. Zuurstofconcentraties in maart en april	23

* Intern verslag over werk verricht als doctoraal studie in de chemie voor de Rijksuniversiteit te Utrecht bij prof. G. Dijkstra in het tijdvak november 1979 tot juni 1980 aan het NIOZ te Texel, onder leiding van drs. S.B. Tijssen.

5.5. Uitwisseling van zuurstof met de atmosfeer	24
5.6. Snelheid van verandering van de zuurstofconcentratie	25
5.7. Zuurstofconcentratieverschillen in de waterkolom	26
6. Discussie	29
6.1. Definities	29
6.2. Dagelijkse productie van zuurstof en koolstof	31
6.3. Berekening van de fytoplankton biomassa	32
6.4. Conclusies	35
7. Literatuurlijst	36

SUMMARY

Primary production of oxygen and carbon in the Southern Bight of the North Sea was estimated by determining diurnal variations in oxygen concentration of a watermass. Oxygen determinations were carried out according to the method of Winkler with spectrofotometric end point detection. Titrant was added with a motorburette which was built at the NIOZ. Gauging of the burette with mercury showed that small volumes could be measured with good reproducibility.

In March a "steady state" existed with no nett production and only small nett light and gross production. In April a widespread Phaeocystis-bloom was found with high production of oxygen and carbon. The maximum in the velocity of oxygen production increased from day to day. This increase was related to nett carbon production in the previous day. An estimate of total phytoplankton biomass in the watercolumn was made with this relation. Oxygen concentrations at 5 m and 20 m depth showed a diurnal variation in respect to mean oxygen concentrations in the watercolumn. The coefficient of vertical diffusion was estimated from this diurnal variation.

SAMENVATTING

De primaire productie van zuurstof en organisch koolstof in de zuidelijke Bocht van de Noordzee is geschat aan de hand van de dagelijkse variatie in de zuurstofconcentratie. Zuurstofbepalingen werden uitgevoerd volgens de methode van Winkler met spectrofotometrische bepaling van het eindpunt. Titrant werd toegevoegd met een motorburet die was gebouwd op het NIOZ. IJking met kwik toonde aan dat kleine volumes met goede reproduceerbaarheid worden afgepast. In maart en april 1980 werd gedurende enkele etmalen de zuurstofconcentratie van een watermassa gevolgd.

In maart bleek een "steady state" te bestaan met weinig dagelijkse variatie in zuurstofconcentratie. Er was geen netto lichtperiode en bruto productie van zuurstof. In april was er op dezelfde plaats een wijdverspreide Phaeocystis-bloei die zich in de exponentiële fase bevond. Er werd een grote netto, netto lichtperiode en bruto productie van zuurstof gemeten. De dagelijkse variaties in de zuurstofconcentratie waren groot en de zuurstofconcentratie nam, evenals het maximum in de snelheid van zuurstofproductie en de netto, netto lichtperiode en bruto productie van zuurstof, van dag tot dag toe. Gegeven worden ook de productiewaarden voor koolstof zoals die berekend zijn uit de zuurstofproductiewaarden. In april werd een concentratieverschil in de verticaal gemeten waaruit een schatting is gemaakt van de verticale diffusiecoëfficiënt. De toename van het maximum in de productiesnelheid van zuurstof bleek evenredig te zijn met de netto koolstofproductie in het voorafgaande etmaal.

Een gedeelte van de in dit verslag vermelde resultaten is al eerder gepubliceerd in een ICES-rapport (1980).

1. INLEIDING

Het doel van de onderzoeken was het schatten van de primaire productie tijdens de fytoplanktonbloei in het voorjaar in de Zuidelijke Bocht van de Noordzee. Deze fytoplanktonbloei treedt het eerst op in het gebied van maximum saliniteit rond 53°NB (GIESKES & KRAAY 1977). Het begin van de bloei valt tussen half maart en half april en is afhankelijk van de climatologische omstandigheden in de voorafgaande periode.

Bepalingen van de primaire productie worden meestal uitgevoerd door de verandering van een bepaalde component (meestal ^{14}C of O_2) na een incubatieperiode te bepalen. Resultaten verkregen met incubatieproeven zijn niet altijd éénduidig en er blijken systematische fouten op te treden. Factoren als turbulentie en lichtregime zoals die in open water optreden zijn moeilijk te dupliceren in een incubatieproef. HARRIS & PICCININ (1977) toonden aan dat fotoinhibitie na tien minuten begint op te treden. Door de turbulentie die optreedt in de waterkolom bevindt het fytoplankton zich meestal een kortere periode in de bovenste waterlaag waar fotoinhibitie kan optreden. Dit in tegenstelling tot incubatieproeven waar het plankton enkele uren op een bepaalde diepte geplaatst wordt. De invloed van de incubatieduur en de wand van het incubatievat op het plankton zijn moeilijk voorspelbaar. Volgens VENRICK et al. (1977) verandert de samenstelling van het plankton tijdens een incubatieproef. Hierbij maakt het weinig uit of een deel van het zoöplankton wordt afgefiltreerd.

Met de "diurnal curve" methode zoals beschreven door ODUM & HOSKIN (1958) worden deze effecten vermeden. Het grootste voordeel is dat de natuurlijke systemen niet verstoord worden door de metingen. Om een "diurnal curve" op te nemen moet de meetmethode voldoen aan de volgende eisen:

- 1) Voldoende reproduceerbaarheid om de te verwachten variaties te kunnen waarnemen. Omrekening van door GIESKES & KRAAY (1977) met de ^{14}C -methode gevonden primaire productie waarden tijdens een fytoplanktonbloei in hetzelfde gebied leveren variaties op in de orde van grootte van $1,5 \mu\text{gat O}_2 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{hr}^{-1}$ ($0,2\% \cdot \text{hr}^{-1}$).
- 2) De bepaling van de zuurstofconcentratie moet absoluut zijn in verband met correcties voor uitwisseling van zuurstof tussen de atmosfeer en de hydrosfeer.
- 3) De meetmethode moet gedurende de monsterperiode reproduceerbare resultaten opleveren. Ook onder omstandigheden zoals die aan boord van een onderzoekvaartuig op zee voorkomen.

Met zuurstofelectrodes wordt langs electrochemische weg de zuurstofconcentratie gemeten. Ze hebben het voordeel dat de zuurstofconcentratie continue geregistreerd kan worden. Nadelig is dat ze maar een korte tijd reproduceerbaar blijven en pas na een uitgebreide ijking absolute waarden geven.

De zuurstofbepaling volgens de methode van Winkler geeft een absolute waarde en is gedurende langere tijd reproduceerbaar. De klassieke uitvoering heeft een standaarddeviatie van $0,4\%$ (STRICKLAND & PARSONS 1968). Met de door BRYAN et al., (1976) en HARTWIG & MICHAEL (1978) voorgestelde titratie met spectrofotometrische eindpuntbepaling bij 350 nm kan de standaarddeviatie terruggebracht worden tot $0,1\%$ of beter.

On fouten bij het overbrengen van monsters naar een titratievat te voorkomen is het noodzakelijk in het monsterflesje te titreren. Het titrantvolume kan daardoor niet groter zijn dan $0,5 \text{ cm}^3$ en de afwijking in het afgepaste volume mag niet groter zijn dan $0,1 \text{ mm}^3$. Het oplossend vermogen van de uitlezing van de buret moet daarom tenminste $1:5000$ zijn. Voor

vereenvoudiging van de eindpuntbepaling is het wenselijk dat de aandrijving van de recorder gesynchroniseerd kan worden met de aandrijving van de buret.

Tijdens het opnemen van een "diurnal curve" moet telkens in dezelfde watermassa gemonsterd worden. Deze onder invloed van wind en getijde stromende watermassa kon worden gevolgd door een drijverlichaam met een groot onderwateroppervlak. Met zes van deze drijverlichamen werden in dezelfde periode Lagrange-stroommetingen uitgevoerd door R. Mulder van de afdeling fysische oceanografie. Een van de drijverlichamen werd gebruikt om de watermassa waarin gemonsterd werd te definiëren. Een voorlopige mededeling over de resultaten van dit werk werd reeds op de ICES-vergadering in 1980 gegeven (TIJSSSEN & EIJGEN RAAM, 1980).

2. DE BURET

2.1. Beschrijving van de buret

Commerciëel verkrijgbare motorbureten voldeden niet aan de gestelde eisen. Daarom werd op het NIOZ een motorburet gebouwd. Fig. 1 geeft een overzicht van de buret. De glazen precisie cilinder is afkomstig van een microzuigerburet van de firma Ströhlein. Het telfon kapje van de bijgeleverde zuiger slijt vrij snel en werd daarom vervangen door een afdichting met twee rubber O-ringen die slijtvaster zijn en bovendien gemakkelijker verwisselbaar. De zuiger wordt via een vertragingsmechanisme aangedreven door een stappenmotor. Eén stap komt overeen met $0,05 \text{ mm}^3$. De snelheid van de stappenmotor is traploos regelbaar en het aantal stapen wordt elektronisch geteld.

Het volume tussen de precisie cilinder en de punt van de glazen capillair is zo klein mogelijk gehouden door de drie-

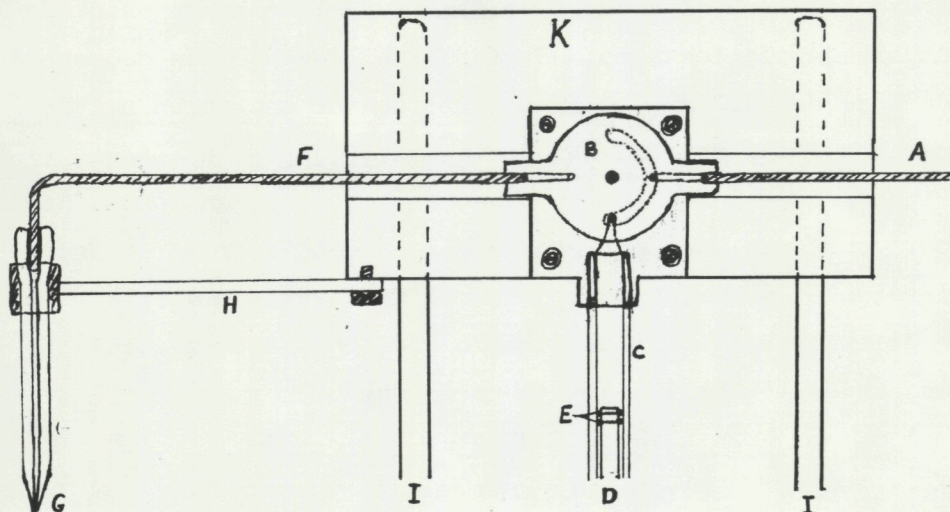


Fig. 1. Schematische tekening van de buret: A. aanvoerleiding titrant; B. glazen driewegkraan; C. precisiecilinder (glas); D. zuiger; E. rubber O-ringen; F. verbindingsleiding; G. glazen capillair; H. steun capillair; I. bevestiging kraanbehuizing op standaard; K. behuizing kraanaandrijving.

wegkraan met een epoxyhars op de cilinder te bevestigen. Het dode volume is hierdoor minimaal zodat sneller doorgespoeld kan worden. Bovendien is door het kleine dode volume de fout die veroorzaakt wordt door temperatuurvariaties tijdens de titraties geringer. De afstand naar het titratievat wordt overbrugd met een roestvrij stalen (rvs) capillair. Dit is eenvoudiger bij de constructie en minder kwetsbaar dan glas. Rvs capillairen werden met een epoxylijm in glas bevestigd. Verbindingen tussen rvs capillairen werden gemaakt met Swagelock fittingen. Aan het uiteinde van de glazen capillair wordt een korte punt getrokken. De doorsnede hiervan moet zo klein zijn dat de laagste titratiesnelheid ($0,05 \text{ mm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$) groter is dan het uitlekken van de titrant. Dit is eenvoudig te controleren door de punt in een bekersglas met water te brengen en de buret, gevuld met een geconcentreerde zoutoplossing, op minimumsnelheid te laten lopen. De punt mag niet te lang en

de opening te smal zijn omdat dan te veel druk kan ontstaan met als gevolg lekkages. De gebruikte punt had een doorsnede van ongeveer 0,2 mm. De capillair is door een steun met de kraanbehuizing verbonden zodat een star geheel ontstaat. Volumeveranderingen ten gevolge van vervormingen worden hierdoor voorkomen. De punt van de glazen capillair wordt in het titratievat gebracht door de buret verticaal te verplaatsen. De driewegkraan wordt electricisch bediend, dit om automatisering in de toekomst mogelijk te maken.

2.2. IJking van de buret

Nagegaan werd hoe de nauwkeurigheid en reproduceerbaarheid van het afgepaste volume is. Daartoe zijn in een klimaatkamer bij twee temperaturen metingen uitgevoerd met kwik. De uitgestroomde hoeveelheden kwik werden gewogen en omgerekend tot volumes, waarbij rekening gehouden werd met correcties voor wegingen uitgevoerd in lucht. Gegevens van het soortelijk gewicht van kwik werden verkregen uit literatuur 1.

2.3. Werkwijze bij de ijking van de buret

De buret is schoongemaakt met achtereenvolgens zuur, alcoholische loog en gedestilleerd water. Na het schoonmaken wordt tussen de twee O-ringen een beetje vaseline gebracht wat ervoor moet zorgen dat de O-ringen langs de cilinderwand glijden en niet te veel gaan vervormen.

Voor het vullen van de buret wordt het kwik, in het voorraadvat van de buret, gedurende één uur hoogvacuüm gezogen om luchtbellens en opgeloste gassen te verwijderen. Daarna laat men het kwik voorzichtig in de cilinder boven de zuiger stromen. Hierna kan de normale druk hersteld worden.

Bij het afmeten van het kwik is het noodzakelijk de volgende procedure strikt te volgen:

- a. Buret volzuigen. Snelheid stappenmoter maximaal.
- b. Driewegkraan om.
- c. Zuigen 350 stappen omhoog op maximum snelheid.
- d. Zuiger op minimum snelheid omhoog tot ongeveer 400 ^{*},
stoppen op het moment dat de kwikdruppel afvalt ^{**}.
- e. Teller nul stellen.
- f. Maximum snelheid omhoog. Uitstromende kwik opvangen in een vooraf gewogen, afsluitbaar potje. Laatste 50 stappen op minimum snelheid ^{***}. Stoppen op het moment dat de kwikdruppel afvalt.
- g. Tellerstand noteren.
- h. Driewegkraan om.

* De 400 stappen omhoog zijn essentiëel. De dode gang die optreedt door overgang van zuigende naar persende fase wordt hierdoor geëlimineerd.

** Het moment waarop de kwikdruppel afvalt is als stoppunt gekozen omdat de kwikdraad in het capillair dan het meest reproduceerbaar afbreekt. Bij aftikken van een kwikdruppel breekt de kwikdraad niet altijd op hetzelfde punt waardoor onnauwkeurigheden ontstaan.

*** De laatste 50 stappen omhoog worden op minimum snelheid afgelegd om de druk, die is opgebouwd bij de hoge snelheid, weg te nemen.

Nadat de potjes een uur in de weegkamer hebben gestaan om te acclimatiseren worden ze op een electronische balans (gevoeligheid 0,01 mg) gewogen.

2.4. Resultaten van de ijking van de buret
De fout in de weging is 0,02 mg. Dit resulteert in een

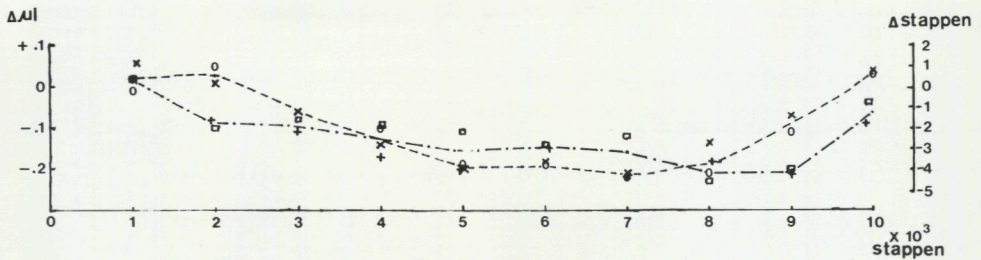


Fig. 2. Afwijking van het afgepaste volume met de berekende waarde bij 17,6 °C (x, o) en bij 24,3 °C (+, □).

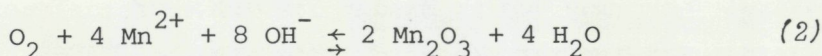
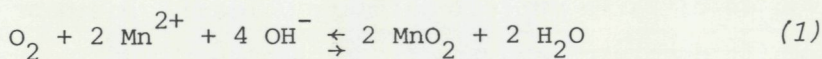
fout in het berekende volume van 0,002 mm³. Dit is veel kleiner dan het oplossend vermogen (0,05 mm³) en dus verwaarloosbaar.

Uit de gewogen hoeveelheden kwik werd het volume berekend. Het verschil met de te verwachten waarde zoals die berekend kan worden uit het aantal stappen (1 stap $\hat{=}$ 0,05 mm³) is uitgezet in Fig. 2. Hieruit blijkt dat de afwijking met het berekende volume nooit groter is dan 0,25 mm³. De verschillen tussen de metingen uitgevoerd bij één temperatuur zijn kleiner dan 0,1 mm³. Een vergelijking van de metingen uitgevoerd bij 17,6 en 24,3 °C laat zien dat de verschillen in het bepaalde volume kleiner zijn dan 0,15 mm³ en het afgepaste volume bij 24,3 °C niet groter is. In de praktijk betekenen de bovenstaande resultaten dat de temperatuur invloed verwaarloosbaar is. De afgelezen waarden van de stappenteller zijn te laag. Hiervoor moet worden gecorrigeerd. In het gebied van 6000 - 9500 stappen is de reproduceerbaarheid beter dan 0,01 %.

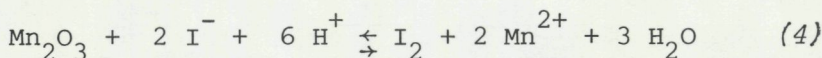
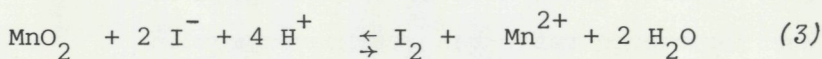
3. DE WINKLER-TITRATIE

3.1. Beschrijving van de Winkler-titratie

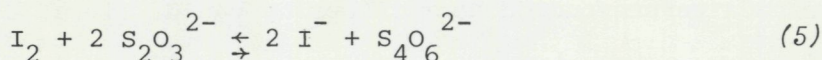
Aan het zeewater wordt Mangaan(II) toegevoegd wat door het aanwezige zuurstof wordt geoxideerd volgens:



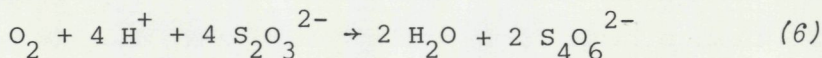
Bij de natuurlijke pH van zeewater verlopen deze reacties niet of nauwelijks. Bij pH 13 zijn de reactiesnelheden veel groter en liggen de evenwichten volledig naar rechts. Met natriumhydroxide wordt de pH op de vereiste waarden gebracht. De gevormde mangaanoxides zijn onoplosbaar en vlokken uit tot een bruinachtig wit neerslag. Dit neerslag wordt later in zuur milieu (pH 1-2) opgelost en gereduceerd met kaliumjodide volgens:



De gevormde hoeveelheid jodium kan worden bepaald via een titratie met natriumthiosulfaat volgens:



Alle reacties verlopen bij de gegeven omstandigheden kwantitatief. De overall reactievergelijking is dan:



Zodat uiteindelijk per zuurstofatoom twee thiosulfaat moleculen worden geoxideerd.

Het bij de reductie van de mangaanoxides gevormde jodium vormt met het in de oplossing in overmaat aanwezige iodide ion een triiodide-complex. Van de sterke absorptie van dit complex bij 350 nm wordt gebruik gemaakt bij de bepaling van het eindpunt

van de titratie met thiosulfaat. Volgens CARPENTER (1965) verschilt de gewichtsverhouding tussen opgelost zuurstof en het daaruit gevormde jodium minder dan 0,1 % van de theoretische waarde. Hij kon met een zorgvuldig uitgevoerde gewichtstitratie het fotometrisch bepaalde eindpunt tot op 0,01 % reproduceren. Voor een ideaal systeem geldt voor het signaal van de fotodetector:

$$I/I_0 = e^{-kcl} \quad (\text{Wet van Lambert-Beer}) \quad (a)$$

waarin: I_0 = Intensiteit bij afwezigheid van het triiodide-complex, k = specifieke absorptie van het triiodide-complex, c = concentratie van het triiodide-complex, en l = weglengte van de lichtstraal door de oplossing.

Voor de concentratie kan geschreven worden:

$$c = c_0 \left(1 - \frac{v \cdot t}{V \cdot c_0}\right) \quad (b)$$

Waarin: c_0 = beginconcentratie, V = Volume van het monster, v = toegevoegd volume titrant en t = titer. Formule (b) kan worden vereenvoudigd door invoering van de titratiecoördinaat x :

$$x = \frac{v \cdot t}{V \cdot c_0} \quad (c)$$

Een voorbeeld van een titratiecurve wordt gegeven in Fig. 3. De piekjes in de curve worden veroorzaakt door de menging van de stapsgewijs toegevoegde titrant. Nabij het equivalentiepunt treden afwijkingen van het ideale gedrag op waardoor de curve afgerond wordt. Door de raaklijnen door het signaal voor en na het equivalentiepunt te trekken wordt in het snijpunt het equivalentiepunt gevonden.

Voor de in Fig. 3 gegeven titratiecurve kan voor de exponent de volgende waarden worden berekend:

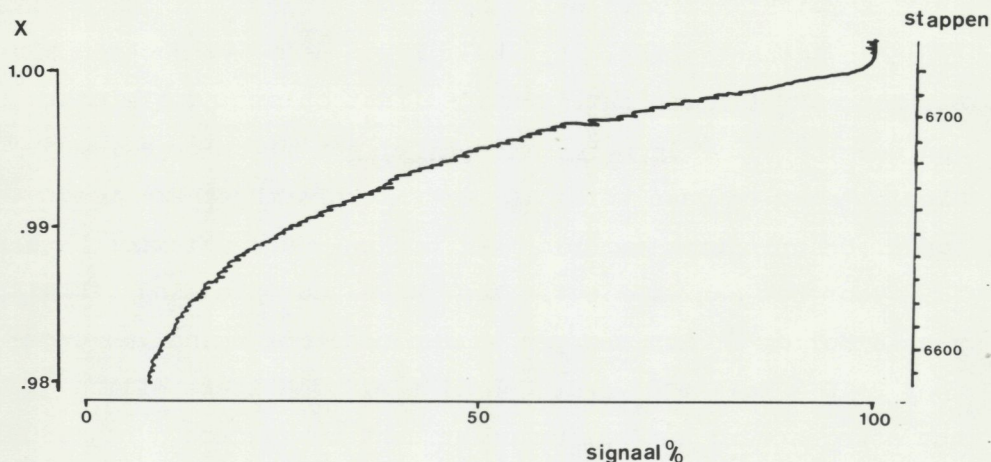


Fig. 3. Registratie van het signaal van de fotodetector tijdens de titratie. X = titratie coördinaat.

$$k l c_0 = 120$$

$$l = 4,5 \text{ cm} ; \quad c_0 = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ Mol I}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$k = 4,4 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{Mol I}_2^{-1}$$

Met behulp van deze gegevens kan worden berekend dat een signaalsverandering van 2% optreedt voor $x = 0,967$, dus op iets meer dan 3% voor het eindpunt. Een signaalsverandering van 50% treedt op tussen $x = 0,994$ en $x = 1$, dus in de laatste 0,6% van de titranttoevoeging.

3.2. Reagentia

De gebruikte chemicaliën waren alle "analytical grade". Voor het maken van de oplossingen werd gebruik gemaakt van twee maal gedestilleerd water (bidest).

De volgende stoffen worden gebruikt bij de monstername: mangaanchloride: $3 \text{ Mol MnCl}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$, kaliumjodide -natriumhydro-

xide: 2 Mol KI \cdot dm⁻³ en 6 Mol NaOH \cdot dm⁻³.

Als titrant wordt, afhankelijk van de te verwachten zuurstofconcentratie, een natriumthiosulfaat oplossing gebruikt van 0,1 tot 0,2 Mol \cdot dm⁻³. Om de groei van micro-organismen hierin tegen te gaan wordt 10 cm³ chloroform per dm³ toegevoegd. De oplossing wordt in het donker onder stikstof bewaard.

Voor het aanzuren wordt een zwavelzuuroplossing gebruikt van 10 Mol \cdot dm⁻³. Een gewogen kaliumjodaatoplossing van ongeveer $2 \cdot 10^{-3}$ Mol \cdot dm⁻³ wordt gebruikt bij de titerstelling. Voor het afwegen werd het kaliumjodaat acht uur gedroogd bij 180 °C.

3.3. De apparatuur

Voor het toevoegen van de reagentia zijn 3 dispensers gebruikt van 1 tot 5 cm³ \pm 0,01 cm³. Technische details van de in eigen beheer gebouwde titrator worden gegeven in Fig. 4. Tevens werden gebruikt de in het voorgaande hoofdstuk beschreven buret en een recorder met externe sturing van SERVOGOR.

3.4. Werkwijze bij de monsternamen en de titratie

Bij de monsternamen laat men eerst drie flesvolumina water door het flesje stromen. Daarna voegt men met de dispensers achtereenvolgens 1cm³ mangaanchloride en 2cm³ natriumhydroxide-kaliumjodide oplossing toe. Men steekt hierbij de uitstroomopening van de dispensers zo diep mogelijk in de monsterflesjes zodat bij het sluiten van de flesjes alleen zeewater verloren gaat. Daarbij mogen geen luchtbellen worden ingesloten in verband met de in de lucht aanwezige zuurstof. Na tweemaal schudden en bezinken kan men direct verder gaan of de monsterflesjes opslaan om ze later te titreren.

De monsterflesjes moeten onder water worden opgeslagen.

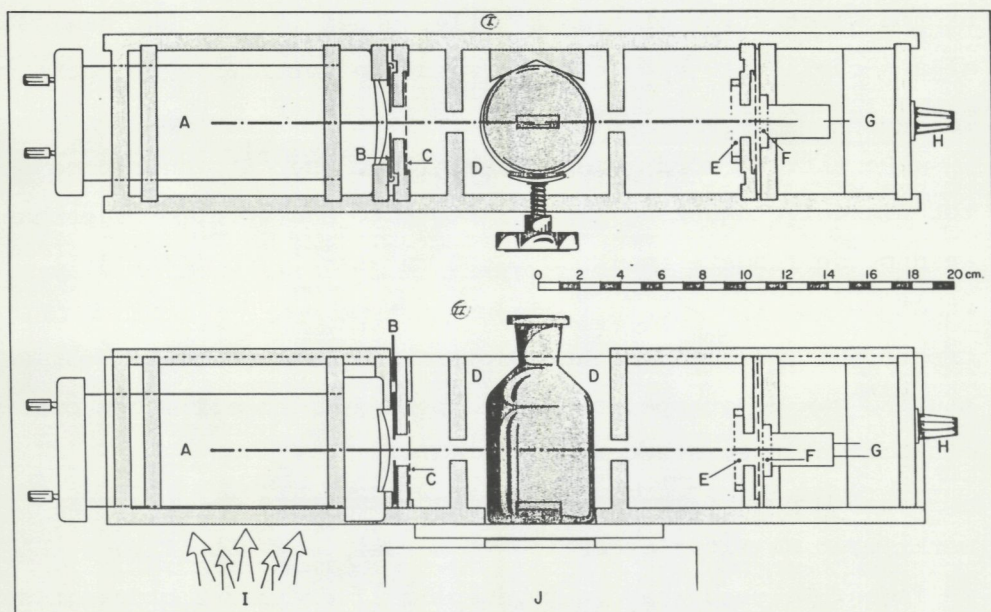


Fig. 4. Horizontale (I) en verticale (II) doorsnede van het detectiesysteem van de fototitratie: A. lamphuis met justeerinrichting, condensor en 6V, 30W gloeilamp (Leybolt 45060, 46017 en 45051); B. diafragma; C. warmtefilter Schott KG3; D. flescompartiment met klemschroef; E. interferentiefilter 350 nm; F. silicium fotodiode (United detector Technology Inc., Pin 10, MWO 4005); G. fotocelversterker; H. versterkingsfactor instelling; I. ventilator voor koeling van de lamp; J. magneet-roerder.

Daardoor kan bij volumeveranderingen, veroorzaakt door temperatuurschommelingen, geen zuurstof uit de lucht in de flesjes komen. Er kan wel zuurstof met het omringende water in de flesjes komen, maar de zuurstofconcentratie in water is per volumeenheid meer dan 30× kleiner als in de lucht. Bovendien vermindert het water de temperatuurschommelingen.

Voor de titratie moet men het monster aanzuren met 1 cm^3 zwavelzuuroplossing. Vervolgens wordt de oplossing, onder stikstof, geroerd tot alle neerslag is opgelost waarbij een gele kleur ontstaat.

Het flesje wordt hierna in de titrator geplaatst. Ook

hierin wordt stikstof over het flesje geleid. De punt van de glazen capillair van de buret wordt in het flesje gebracht tot juist boven de lichtweg van de spectrofotometer.

De titrant wordt daarna snel ($5 \text{ mm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$) toegevoegd tot signaalverandering zichtbaar wordt. Dan wordt overgeschakeld op de laagste snelheid ($0,05 \text{ mm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$). Gelijktijdig wordt de recorder gestart die het signaal van de fotocel registreert. De snelheid van het papiertransport is zodanig aan de sturing van de stappenmotor gekoppeld dat één milimeter overeenkomt met twee stappen van de buret.

Als men niet in een ruimte met constante temperatuur werkt moet de titer gecorrigeerd worden voor temperatuurschommelingen. Volgens waarden gegeven in literatuur 2 bedraagt de temperatuurcorrectie $0,02\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ voor temperaturen tussen 16 en $22 ^\circ\text{C}$. Tijdens het hervullen wordt de punt van de capillair schoongespoeld met bidest. Na het vullen (en omzetten van de driewegkraan) wordt de zuiger 400 stappen omhooggebracht waarvan de laatste 20 stappen op minimum snelheid. Hierdoor wordt de dode gang weggenomen. Tevens wordt de titrant in de punt van de capillair ververst. De uitstromende titrant wordt opgevangen met een tissue. Daarbij moet men vermijden dat de vloeistof de buitenkant van de capillair bevochtigt waardoor resten thiosulfaat achter kunnen blijven. Door de tissue slechts licht tegen de punt te drukken kan men tevens voorkomen dat titrant uit de capillair wordt weggezogen.

Na nul stellen van de teller is de buret gereed voor de volgende titratie.

3.5. Werkwijze bij de titerstelling

Voor het stellen van de titer wordt 10-15 g van de kaliumjodaat oplossing afgewogen in een monsterflesje. Na aanzuren

met 1cm^3 zwavelzuur oplossing bijvullen met bidest tot $4/5$ van het volume. Vervolgens 2cm^3 natriumhydroxide-kaliumjodide oplossing toegevoegen, aanvullen met bidest tot aan de hals en homogeniseren. De titratie verder uitvoeren zoals hierboven beschreven is.

3.6. Resultaten van de titerstelling en titraties

De standaarddeviatie van een in tienvoud uitgevoerde titerstelling bedroeg $0,04\%$. Niet zorgvuldig werken resulteerde in een hogere standaarddeviatie maar gaf geen afwijking van het gemiddelde. De titer bleef gedurende een maand constant. De chloroform die aan de titrant was toegevoegd bleek aan het eind van de titraties de epoxyhars, waarin de driewegkraan was gegoten, te hebben aangetast. Daarom moet nog gezocht worden naar een ander middel om groei van microorganismen tegen te gaan.

Bij titraties die in het laboratorium uitgevoerd werden op een groot aantal viervoudige monsters, die genomen waren tijdens tochten op de Noordzee in maart en april, bedroeg de standaarddeviatie respectievelijk $0,1\%$ ($N=35$) en $0,2\%$ ($N=50$). Het verschil in standaarddeviatie tussen maart en april werd waarschijnlijk veroorzaakt door de oververzadiging van het zeewater met zuurstof die in april optrad. Er werden waarden gemeten tussen 15 en 25% oververzadiging. Dit in tegenstelling tot de situatie in maart toen de zuurstofconcentratie nabij de verzadigingswaarde lag.

Bij blancobepalingen werd een gemiddelde waarde van $1,3 \mu\text{gatO}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ met een standaarddeviatie van $0,1 \mu\text{gat O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ gevonden. Deze blancowaarde wordt veroorzaakt door oxidatie van het jodide en thiosulfaat door andere oxiderende bestanddelen dan de mangaanoxides. De belangrijkste oxidator is jodaat

dat in zeewater in concentraties van ongeveer $0,4 \cdot 10^{-6} \text{ Mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ voorkomt. Bij omrekening komt dit overeen met $1,2 \text{ } \mu\text{gat } \text{O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$.

Van de ongeveer 400 monsters viel 20% uit door fouten bij de titratie. Het grootste gedeelte hiervan door vermindering van het concentratievermogen van de analist waardoor het begin van de signaalverandering te laat werd opgemerkt. Door automatisering van de sturing van de buret zal het afvalpercentage verminderen.

Als geconcentreerd wordt gewerkt kan een titratie binnen vijf minuten worden uitgevoerd.

4. IJKING VAN DE ZUURSTOFFLESJES

4.1. De zuurstofmonsterflesjes

Het overbrengen van oplossingen vanuit monsterflesjes in een titratievat kan op vele manieren onzekerheden veroorzaken. Om die te voorkomen wordt de titratie rechtstreeks in de monsterflesjes uitgevoerd. Om de zuurstofconcentratie te kunnen berekenen moet daarom de inhoud van de genummerde flesjes met stop bepaald worden. Met het oog op de invloed van de temperatuur op het volume is van een tiental flesjes de gemiddelde uitzetingscoëfficiënt bepaald. Deze is alleen van belang voor de absolute waarde van de zuurstofconcentratie. Voor relatieve metingen, die uitgevoerd worden bij één temperatuur, mag ze verwaarloosd worden.

4.2. Werkwijzer inhoudsbepaling

De flesjes en stoppen werden eerst gereinigd in een verdunde sulfiet/zoutzuur oplossing om mangaanoxide resten te verwijderen. Na spoelen met leiding- en gedemineraliseerd water werden ze gedroogd in een droogstoof. Bij het afkoelen van de flesjes kan condens ontstaan veroorzaakt door de hoge

vochtigheidsgraad van de warme lucht in de flesjes. Dit kan worden tegengegaan door de flesjes met een schone, droge gasstroom te spoelen. Hiervoor mag geen gas met een andere dichtheid dan lucht gebruikt worden. Spoelen met zuurstof gaf aanleiding tot een systematische gewichtsvermeerdering. De flesjes werden, na enige uren acclimatiseren, in een gethermostreerde ruimte gewogen op een electronische balans (± 1 mg). Hierna werden de flesjes gevuld met gedemineraliseerd water dat enkele graden kouder was dan de temperatuur in de weegruimte. Door uitzetting van de vloeistof kan dan tijdens het acclimatiseren geen lucht in de flesjes komen.

Uit het gewichtsverschil en de dichtheid van water bij de weegtemperatuur werd het volume berekend.

Voor de bepaling van de uitzettingscoëfficiënt van de flesjes is van tien flesjes de inhoud bepaald bij verschillende temperaturen.

4.3. Resultaten inhoudsbepaling

Bij de bepaling van de uitzettingscoëfficiënt van de flesjes bleek het gewicht na verloop van tijd af te nemen door verdamping van water langs de slijpstukken. De verdampingsnelheid bedroeg ongeveer $5\text{mg}\cdot\text{hr}^{-1}$. Het gaat hierbij om zulke kleine hoeveelheden dat bij de bepaling van het volume een fout kan ontstaan van 0,01%. De hoeveelheden zijn echter wel van dezelfde orde van grootte als de verschillen die veroorzaakt worden door de uitzetting van de flesjes. Uit het gemiddelde volume bij de verschillende temperaturen is een uitzettingscoëfficiënt berekend van $3 \times 10^{-5} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$. Dit komt overeen met in de literatuur gegeven waarden. De volumebepaling van alle flesjes (± 400) werd in een week door twee personen uitgevoerd. De weegresultaten werden rechtstreeks in een micro-

computersysteem (ITT-2020) ingevoerd zodat er minder kans op schrijf- en leesfouten was en de resultaten direct verwerkt konden worden.

5. VELDONDERZOEK

5.1. Monstername

Met een rosette-sampler werd om de vier uur op 5m; 10m ; en 20m diepte gemonsterd binnen 100m van het drijverlichaam. In april waren zes drijvers in gebruik die in een cirkel met een straal van 500m lagen. Op elke diepte werden met drie $1,2\text{dm}^3$ waterflessen monsters genomen. Aan één van de drie waterflessen was telkens een thermometerframe bevestigd. Zuurstofmonsters werden op elke diepte in viervoud genomen en, na toevoeging van reagentia en tweemaal schudden, onder water opgeslagen. Op elke diepte werd tevens een zoutmonster genomen. Alleen in april werd de temperatuur per diepte in duplo met kantelthermometers tot op $0,01^\circ\text{C}$ gemeten. Per station werd een blanco en een nutriënt-monster genomen en na filtratie over $0,45\mu$ in diepgevroren toestand bewaard tot ze bepaald konden worden.

De zuurstofmonsters werden in mei bepaald volgens de in hoofdstuk 3 beschreven Winkler titratie. Zoutgehaltes werden tot op $0,001^\circ/\text{ooS}$ gemeten met een Autosal 8400 Guildline salinometer. Nutriënt concentraties werden bepaald met een Technicon Autoanalyzer.

5.2. De hydrografische en atmosferische omstandigheden

De gemeten saliniteit, watertemperatuur en windsnelheid worden gegeven in Fig. 5, tezamen met gegevens over de dage-

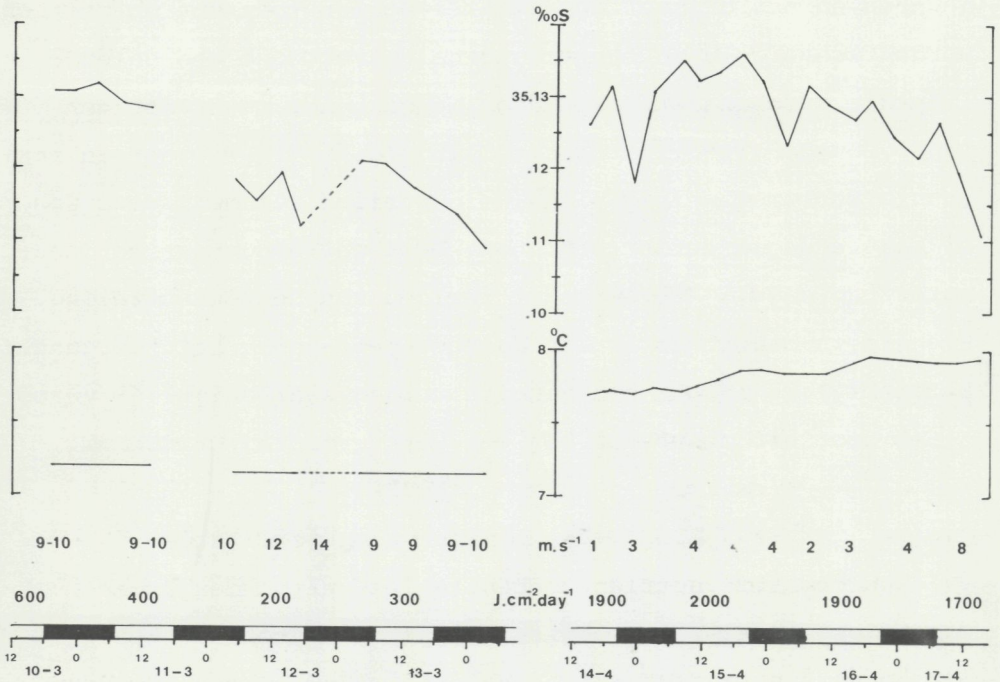


Fig. 5. Hydrografische en atmosferische condities in maart en april. Zoutgehalte, watertemperatuur, windsnelheid, dagelijkse zonnestraling en licht/donker periodes.

lijks zonnestraling, gemeten op vliegveld de Kooy, Den Helder. Volgens GIESKES & KRAAY (1977) verschillen de zonnestralingswaarden van dit meetpunt niet significant met die gemeten op de Noordzee. Voor zoutgehalte en temperatuur zijn de gemiddelde waarden voor de waterkolom gegeven omdat de verschillen gering waren. Maximaal verschil in zoutgehalte bedroeg $0,005$ ‰ en in april $0,03^{\circ}\text{C}$ in temperatuur.

In maart was het, zoals ook uit de zonnestralingswaarden blijkt, donker weer. Er was veel wind waardoor de tweede serie (12-13/3) onderbroken moest worden omdat door de zware zee-gang tijdelijk geen monsters konden worden genomen. De twee series in maart zijn niet in de zelfde watermassa genomen omdat het onderzoekvaartuig in de tussentijd naar Den Helder is

gevaren en het drijverlichaam niet zonder toezicht op zee kon worden achtergelaten. Het zoutgehalte vertoont een dalende lijn die veroorzaakt wordt door menging met water met een lager zoutgehalte. In tegenstelling tot maart was het in april zonnig weer met weinig wind. Deze periode met mooi weer was al enkele dagen eerder begonnen. De temperatuur van het zee-water nam dagelijks toe onder invloed van de zonnestraling. Evenals in maart was er een dalende tendens in het zoutgehalte. De uitbijters in het zoutgehalte werden waarschijnlijk veroorzaakt door het monstereven bij een verkeerd drijverlichaam.

5.3. Nutriëntbepalingen

De bepaalde nutriëntconcentraties vertoonden grote variaties. Deze zijn waarschijnlijk te wijten aan het feit dat ze wegens tijdgebrek pas na drie maanden konden worden geanalyseerd. In Tabel I worden de gemiddelde waarden van de nutriëntconcentraties (onder weglating van uitbijters) gegeven. Het nitraat was de enige nutriënt waarvan de concentratie in april duidelijk afnam.

Tabel I

Gemiddelde nutriëntconcentraties met standaarddeviaties (s.d.) tijdens de monsterevenperiodes in maart en april 1980 in $\mu\text{gat}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Nutrient	12/3 - 15/3		14/4 - 17/4	
	gem. conc.	s.d.	gem. conc.	s.d.
$\text{PO}_4\text{-P}$	1,2	0,5	0,30	0,08
$\text{NH}_3\text{-N}$	0,8	0,2	1,4	0,6
$\text{NO}_2\text{-N}$	0,25	0,05	0,10	0,02
$\text{NO}_3\text{-N}$	5,7	0,9	1,5	0,5
Si	6,2	1,0	1,5	0,3

5.4. Zuurstofconcentraties in maart en april

De zuurstofconcentraties zijn gecorrigeerd voor de bij de blancobepaling gemeten waarde ($1,3 \mu\text{gat O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$). De verschillen in zuurstofconcentratie in de waterkolom (april max. $4\mu\text{gat O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$) waren klein ten opzichte van de dagelijkse variaties (april gemiddeld $20\mu\text{gat O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$). Daarom werden gemiddelde zuurstofconcentraties voor de waterkolom berekend met de formule:

$$[\text{O}_2] = 0,3 \times [\text{O}_2]_{5\text{m}} + 0,3 \times [\text{O}_2]_{10\text{m}} + 0,4 \times [\text{O}_2]_{20\text{m}}$$

De resultaten van de metingen zijn weergegeven in Fig. 6. In maart is de dagelijkse variatie van de zuurstofconcentratie

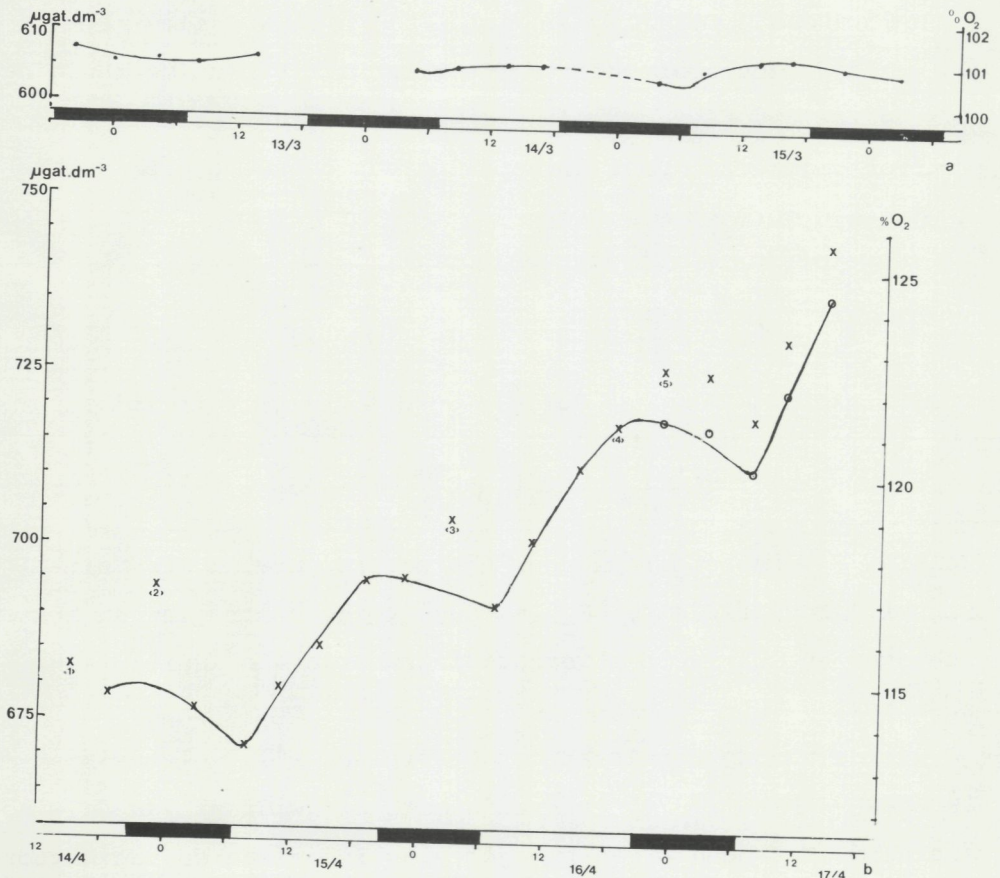


Fig. 6. Zuurstofconcentratie curves van maart (a) en april (b). x = oorspronkelijke waarden, o = verschoven waarden.

klein ($2-3 \mu\text{gat O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$), maar wel significant ten opzichte van de meetfout ($0,6 \mu\text{gat O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$). De curve van april blijkt een aantal uitbijters te bevatten. De punten (1), (2) en (3) zijn verder buiten beschouwing gelaten en het laatste deel van de grafiek is $7,5 \mu\text{gat O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ omlaag gebracht. De punten (2) en (3) komen overeen met uitbijters in het zoutgehalte (Fig. 5). De toename van de zuurstofconcentratie tussen de punten (4) en (5), aan het begin van de donkerperiode, is onwaarschijnlijk en daarom op nul gesteld. De meest waarschijnlijke oorzaak van deze afwijkingen is het nemen van monsters bij een verkeerd drijverlichaam.

5.5. Uitwisseling van zuurstof met de atmosfeer

Als de zuurstofconcentratie verschilt van de verzadigingswaarde zal een flux optreden van de hydrosfeer naar de atmosfeer of omgekeerd. Voor de bepaling van de zuurstofproductie is dan een correctie nodig.

De zuurstofflux wordt gegeven door:

$$dm = -DA \frac{dc}{dx} dt \quad (\text{Wet van Fick})$$

Voor ons geval kan deze formule worden herschreven tot:

$$F = k \left([O_2]_z - [O_2]_{100\%} \right)$$

waarin: F = zuurstofflux door het wateroppervlak, k = uitwisselingscoëfficiënt, $[O_2]_z$ = zuurstofconcentratie van het zeewater en $[O_2]_{100\%}$ = verzadigingswaarde van zuurstof in zeewater.

De waarde van de uitwisselingscoëfficiënt k is volgens BROECKER & PENG (1974) evenredig met het kwadraat van de windsnelheid. Met behulp van hun gegevens is de waarde van k voor

Tabel II

Zuurstofflux door het zeeoppervlak onder invloed van windsnelheid en zuurstofoververzadiging.

Datum	Wind (m·s ⁻¹)	k (m·dag ⁻¹)	[O ₂] _z - [O ₂] _{100%} (g·m ⁻³)	F (g O ₂ ·m ⁻² ·dag ⁻¹)
12/3-15/3	10	8,6	0,1	0,86
14/4-17/4	3,6	1,0	1,7	1,7

de meetperiodes in maart en april berekend. De voor deze berekening relevante gegevens staan tezamen met de berekende zuurstofflux vermeld in Tabel II.

Het verlies van zuurstof naar de atmosfeer is in maart relatief hoog ten gevolge van de hoge windsnelheden. In april is het zuurstofverlies weliswaar groter maar klein ten opzichte van de dagelijkse variatie.

5.6. Snelheid van verandering van de zuurstofconcentratie

Van de vloeiend gemaakte curve is de snelheid van verandering van de zuurstofconcentratie afgeleid. De afname in de nacht is constant verondersteld wegens een tekort aan meetpunten. De voor verliezen naar de atmosfeer gecorrigeerde curve van de productiesnelheid van zuurstof is weergegeven in Fig. 7.

Uit de productiesnelheidscurve blijkt dat deze al snel na zonsopgang een maximum waarde bereikt. Dit is het gevolg van het bereiken van de lichtintensiteit waarbij de snelheid van de fotosynthese maximaal is. Een verdere stijging van de lichtintensiteit resulteert niet in een toename van de fotosynthesesnelheid (o.a. STEEMANN NIELSEN 1975 ; RAYMONT 1980).

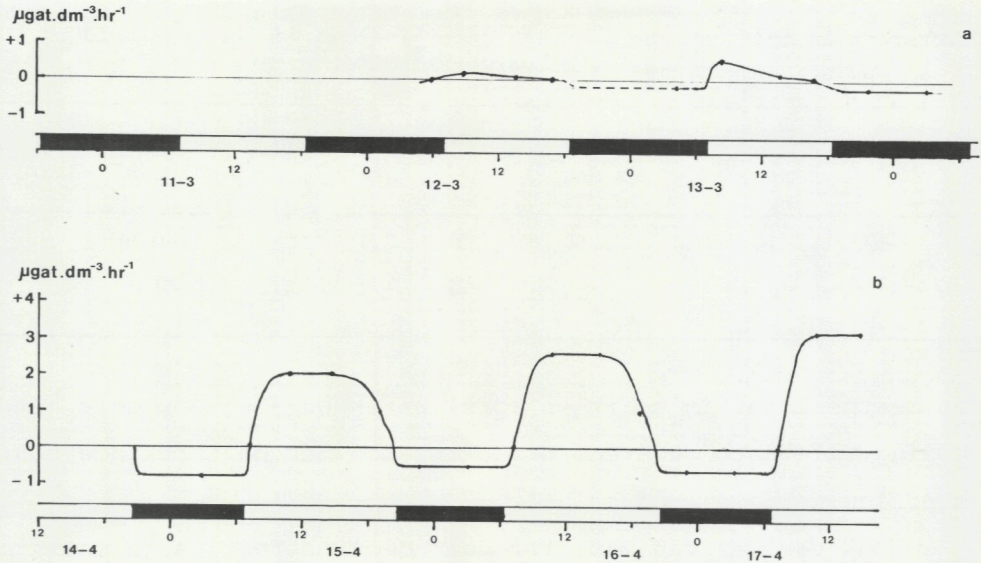


Fig. 7. Snelheid van verandering van de zuurstofconcentratie in maart (a) en april (b).

De in april gemeten zonnestraling was groter dan de door GIESKES & KRAAY (1977) en anderen gevonden waarde van $1000 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{dag}^{-1}$ waarbij lichtverzadiging aan het zeeoppervlak optreedt.

In april werd door de groei van de fytoplanktongemeenschap de snelheid waarmee zuurstof geproduceerd werd dagelijks groter. Gezien de toename van het maximum in de productiesnelheid van zuurstof op de achtereenvolgende dagen, respectievelijk 2,1 ; 2,7 en 3,4 $\mu\text{gat O}_2 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{hr}^{-1}$, bevond de fytoplanktonbloei zich in de exponentiële fase.

5.7. Zuurstofconcentratieverschillen in de waterkolom

Voor april zijn de verschillen in zuurstofconcentratie van de afzonderlijke dieptes ten opzichte van de gemiddelde waarde in de waterkolom berekend. De gemiddelden over de drie dagen voor de meetdieptes en tijdstippen worden gegeven in Fig. 8.

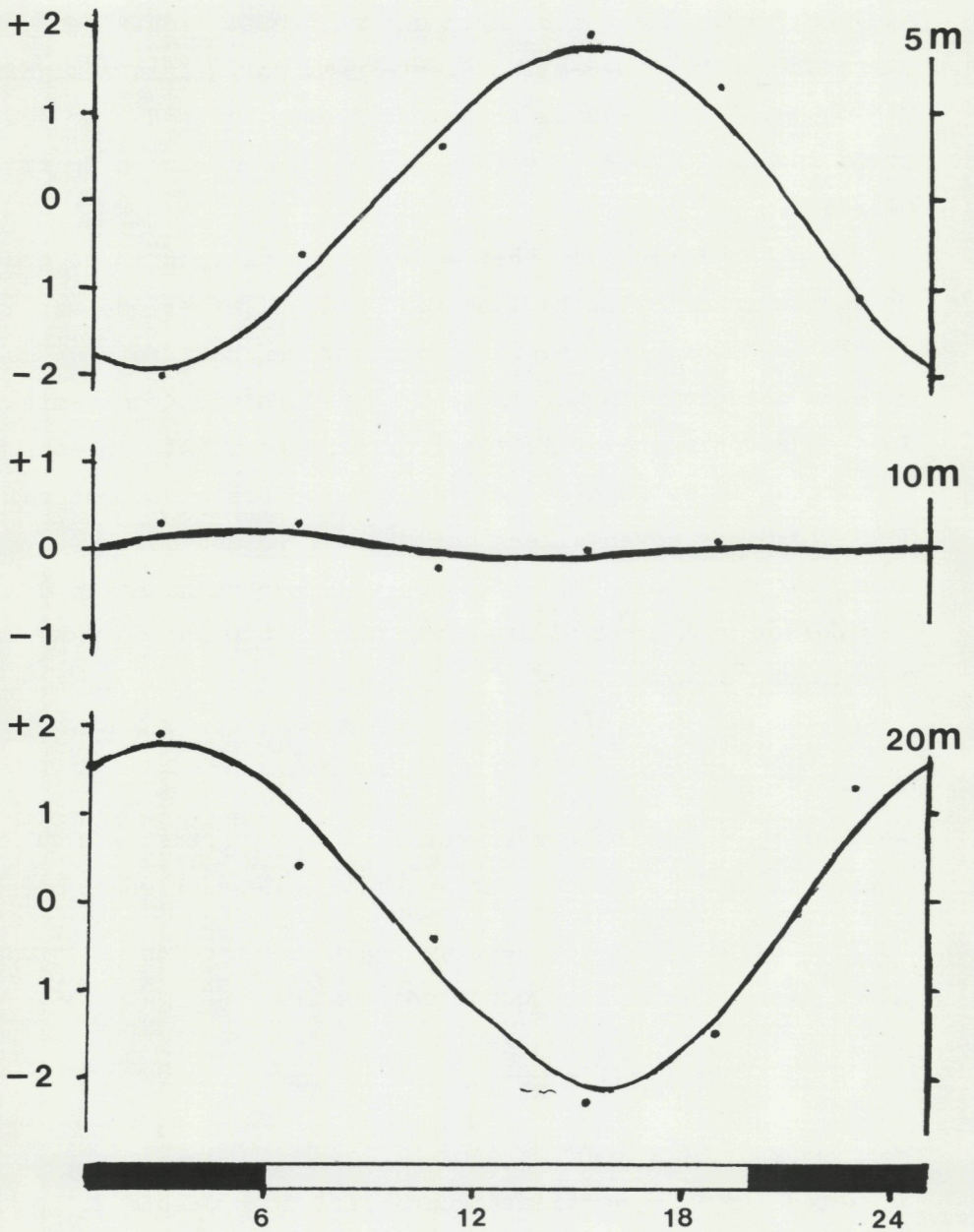
$\Delta \mu\text{gat O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$


Fig. 8. Zuurstofconcentratieverschillen in de waterkolom in april.
(gemiddeld over de dagen 15, 16, 17 april 1980).

De verschillen (max. $2 \mu\text{gat O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$) zijn klein ten opzichte van de dagelijkse variatie in de gemiddelde zuurstofconcentratie. De verschillen om 3 en 15 uur zijn $>90\%$ significant. De zuurstofconcentratie op 10m diepte vertoont weinig afwijking van de gemiddelde waarde in de waterkolom en is daarom een goede indicatie voor de veranderingen die hierin in de tijd optreden.

Een verklaring voor het waargenomen patroon is de grotere productie in de bovenste laag tijdens de lichtperiode met als gevolg een concentratieverval waardoor een zuurstofflux naar beneden ontstaat. 's Nachts neemt de zuurstofconcentratie af door consumptie en verlies naar de atmosfeer. Als de consumptie overal in de waterkolom gelijk verondersteld wordt zal deze flux naar boven alleen veroorzaakt worden door het verlies naar de atmosfeer. Uitgaande van deze aanname kan de gemiddelde verticale diffusieconstante K_v geschat worden met behulp van de formule:

$$F_v = K_v \frac{dc}{dz} \quad (1)$$

waarin: F_v = verticale zuurstofflux, K_v = verticale diffusieconstante en $\frac{dc}{dz}$ = concentratieverval in de verticaal.

De flux op diepte z ten gevolge van transport van de hydrosfeer naar de atmosfeer wordt gegeven door:

$$F_z = F_o \cdot \left(1 - \frac{z}{25}\right) \quad (2)$$

Waarin: F_o = zuurstofflux door het zeeoppervlak, z = diepte in meters en F_z = verticale zuurstofflux op diepte z .

Met behulp van onderstaande gegevens kan voor de verticale diffusieconstante K_v een gemiddelde waarde worden berekend uit:

$$K_z = \frac{F_t}{\frac{dc}{dz}} \left(1 - \frac{z}{25}\right)$$

$$F_t = 4,4 \text{ mgat } O_2 \cdot m^{-2} \cdot hr^{-1}$$

$$\frac{dc}{dz} = 0,27 \text{ mgat } O_2 \cdot m^{-4}$$

$$z = 12,5 \text{ m}$$

Deze gegevens leveren een K_V op van $8,3 \text{ m}^2 \cdot hr^{-1}$ ($23 \text{ cm}^2 \cdot s^{-1}$). Uit de verschillen in de waterkolom zoals die om 15 uur worden gevonden kan worden berekend dat 54% van de zuurstof vrijkomt in de bovenste helft van de waterkolom.

6. DISCUSSIE

6.1. Definities

In de discussie wordt gebruik gemaakt van de volgende definities:

- 1) Netto Lichtperiode Productie van Zuurstof (NLPZ) is de in een gegeven watermassa door het ecosysteem geproduceerde hoeveelheid zuurstof. Deze hoeveelheid wordt berekend uit de oppervlakte boven de nullijn van de zuurstofproductiesnelheidscurve (ZPS) (Fig. 7) zoals schematisch aangegeven in Fig. 9. Deze hoeveelheid komt overeen met de toename van de zuurstofconcentratie, gecorrigeerd voor verliezen naar de atmosfeer, van het minimum aan het begin tot het maximum aan het eind van de lichtperiode (Fig. 6).
- 2) Donker Respiratie (DR) is de in een gegeven watermassa tijdens een donkerperiode door het ecosysteem geconsumeerde hoeveelheid zuurstof. Deze wordt berekend uit de opper-

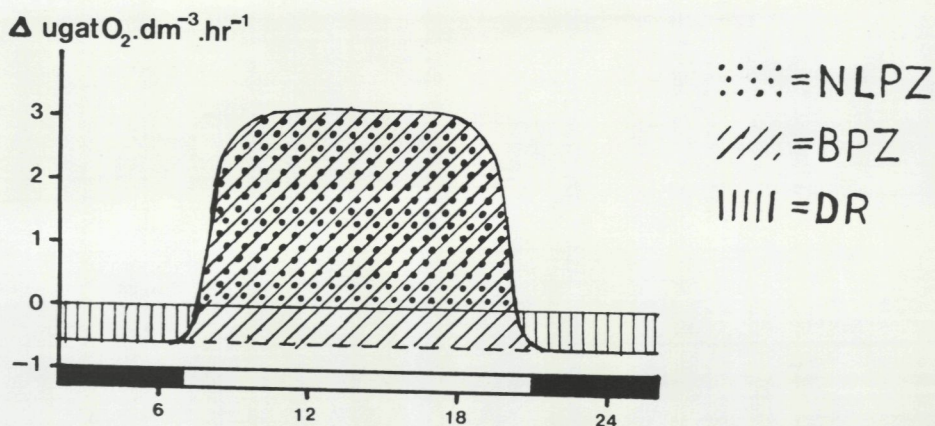


Fig. 9. Oppervlakten waaruit zuurstofproductie en consumptie zijn berekend.

vlakke van de ZPS onder de nullijn (Fig. 7 en 9) en komt overeen met de afname van de zuurstofconcentratie, gecorrigeerd voor verlies naar de atmosfeer, van het maximum aan het begin tot het minimum aan het eind van de donkerperiode (Fig. 6).

- 3) Bruto Productie van Zuurstof (BPZ) is de totale, door het ecosysteem in een gegeven watermassa in één etmaal geproduceerde hoeveelheid zuurstof, aannemende dat de consumptiesnelheid overdag en s'nachts gelijk is. Deze hoeveelheid wordt berekend uit de oppervlakte van de ZPS boven basislijn die gelijk wordt gesteld aan de consumptiesnelheid (Fig. 7 en 9).
- 4) Netto Productie van Zuurstof (NPZ) is de netto in één etmaal door het ecosysteem in een gegeven watermassa geproduceerde hoeveelheid zuurstof. Dit is gelijk aan NLPZ min DR en komt overeen met de toename van de zuurstofconcentratie, gecorrigeerd voor de uitwisseling met de atmosfeer, tussen de minima van twee opeenvolgende dagen.

6.2. Dagelijkse productie van zuurstof en koolstof

De met behulp van Fig. 7 berekende zuurstofproductie wordt gegeven in Tabel III. De waarde voor 17 april werd gevonden door extrapolatie van de snelheidscurve.

In maart is er netto geen zuurstofproductie. Er bestaat dan een "steady state" waarbij kan worden aangenomen dat stikstof via ammonia assimilatie en mineralisatie door het ecosysteem wordt gerecycled. Dit wordt bevestigd door ANTIA et al. (1975) die vonden dat ammonia als eerste stikstofbron voor fytoplankton in aanmerking komt. Daarna komen nitraat en nitriet waarop de groeisnelheid gelijk is aan die op ammonia. Voor ammonia-assimilatie wordt een fotosynthetisch quotient (PQ) van 1,25 aangehouden (WILLIAMS et al. 1979).

In april bestaat geen "steady state". Voor de netto productie (NPZ) is daarom nitraat-assimilatie verondersteld met $PQ = 2,0$ (WILLIAMS et al. 1979). Voor bruto min netto productie wordt ammonia-assimilatie aangenomen ($PQ = 1,25$). De berekende productie van koolstof wordt gegeven in Tabel IV. De

Tabel III

Zuurstofproductie en consumptie waarden in de zuidelijke Bocht van de Noordzee op $52^{\circ}45'N$, $3^{\circ}30'E$ in $g\ O_2 \cdot m^{-2} \cdot dag^{-1}$ (17/4 geschat door extrapolatie van de snelheidscurve).

Datum	NLPZ	DR	NPZ	BPZ
12/3	0,4		-0,6	1,2
		1,0		
13/3	1,0		0	2,0
15/4	9,9	2,7	6,8	12,6
16/4	11,4	2,4	9,0	14,6
17/4	14,3	2,6	11,6	18,0

Tabel IV

Koolstofproductiewaarden in de zuidelijke Bocht van de Noordzee op
 $52^{\circ}45'N$, $3^{\circ}30'E$ in $gC \cdot m^{-2} \cdot dag^{-1}$ (17/4 geschat door extrapolatie).

Datum	NLPC	NPC	BPC
12/3	0,1	-0,2	0,4
13/3	0,3	0	0,6
15/4	2,1	1,3	3,1
16/4	2,4	1,7	3,4
17/4	3,0	2,2	4,1

definities voor NPC, NLPC, BPC en DR zijn equivalent aan die voor zuurstof.

De waarden van NLPC zijn vergelijkbaar met de waarden die GIESKES & KRAAY (1977) verkregen met behulp van de ^{14}C -methode voor hun gebieden VI en VII.

6.3. Berekening van de fytoplankton biomassa

De toename van het maximum in de bruto productiesnelheid van zuurstof (par 5.6) is het gevolg van de groei van de biomassa van het fytoplankton. Bij benadering kan gesteld worden dat de toename in de productiesnelheid evenredig is met de netto koolstofproductie op de voorafgaande dag:

$$\Delta mbp = K \cdot NPC$$

De gevonden verhoudingen zijn opmerkelijk constant. Als deze verhouding ook geldt voor de totale fytoplankton biomassa en de maximum bruto productie snelheid (mbp) van zuurstof dan kan daaruit de biomassa berekend worden.

$$\text{Biomassa} = \frac{\text{mbp}}{K}$$

De gevonden verhoudingen en de daarmee berekende biomassa worden gegeven in Tabel V.

Tabel V

Biomassa berekend uit de toename van het maximum in de bruto productiesnelheid van zuurstof (mbp) en de netto koolstofproductie (NPC).

Datum	$\frac{\Delta \text{mbp}}{\text{NPC}} = k$	m.b.p. ($\mu\text{gat O}_2 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$)	Biomassa ($\text{g C} \cdot \text{m}^{-2}$)
15/4	0,46	2,7	6,0
16/4	0,44	3,3	7,3
17/4		4,05	9,0

Als de respiratie door een pure fytoplankton culture inderdaad $5\text{mgC} \cdot \text{gC}(\text{standing crop})^{-1} \cdot \text{hr}^{-1}$ is (McALLISTER 1969) dan komt van de donkerrespiratie ongeveer 50% voor rekening van het fytoplankton.

Extrapolatie van de gegevens is alleen mogelijk als wordt uitgegaan van gelijkblijvende omstandigheden (o.a. lichtverzadiging, watertemperatuur, nutriënten en begrazing). In Fig. 10 is het verloop van de biomassa onder gelijkblijvende omstandigheden weergegeven. In deze periode was de dagelijkse zonnestraling $1000 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{dag}^{-1}$ (vanaf 12/4 $1900 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{dag}^{-1}$). De watertemperatuur was sinds half maart met slechts $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ toegenomen. Uit het verloop blijkt dat de bloei zich in de exponentiële fase bevond en de biomassa aan het begin van de bloei ongeveer $2 \text{ gC} \cdot \text{m}^{-2}$ moet zijn geweest.

De hierboven geschetste relatie tussen maximum bruto productiesnelheid van zuurstof en biomassa geldt alleen voor de

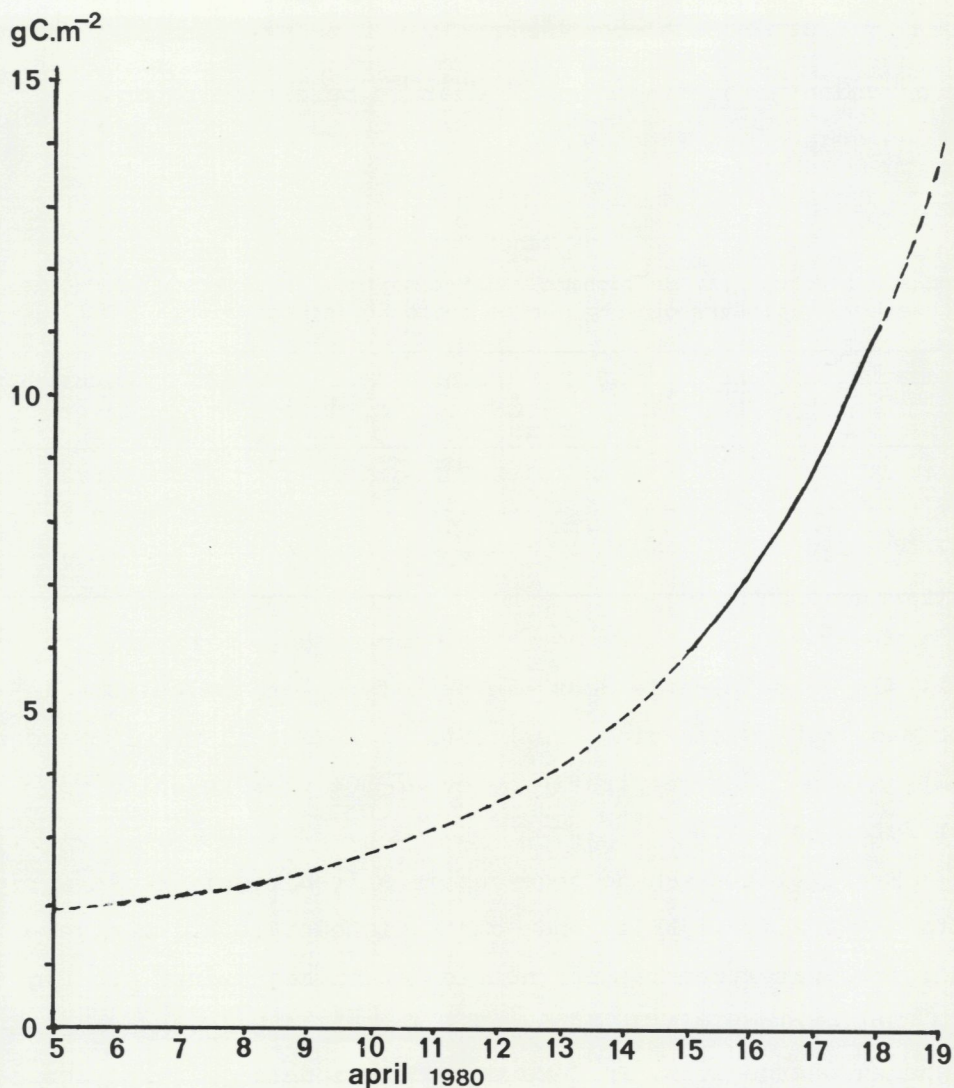


Fig. 10. Berekende biomassa in april 1980.

omstandigheden waaronder is gemeten. De gegeven waarden moeten dan ook gezien worden als een ruwe schatting. Ze liggen echter wel in dezelfde orde van grootte als de door GIESKES & KRAAY (1977) gegeven biomassa's.

6.4. Conclusies

De beschreven bepaling van zuurstof had in de praktijk een standaarddeviatie van 0,1%. Dit bleek nauwkeurig genoeg om een schatting te kunnen maken van de primaire productie door het volgen van de dagelijkse variaties in de zuurstofconcentratie. Een voordeel van deze werkwijze is dat onderscheid gemaakt kan worden tussen netto, netto lichtperiode en bruto productie van zuurstof.

De primaire productie waarden kunnen redelijk nauwkeurig worden geschat. Om hierin nog verbetering aan te brengen moeten rond zonsopgang en zonsondergang extra metingen worden uitgevoerd. Hierdoor kan het verloop van de productiesnelheid van zuurstof beter worden bepaald.

Een mogelijke foutenbron is de verandering die kan ontstaan door menging van de watermassa met andere watermassa's. Daarom is onderzoek nodig naar de zuurstofconcentraties in de omringende watermassa's.

De aannames zoals die zijn gemaakt bij de omrekening van zuurstof naar koolstof productie moeten worden geverifieerd door de veranderingen die optreden in de concentraties van ammonia en nitraat nauwkeuriger te bepalen dan nu is gebeurd.

De sterke turbulentie die optreedt ten gevolge van de getijde stromingen zorgt ervoor dat de waterkolom goed gemengd blijft. Alleen bij extreme omstandigheden zoals in april blijkt het mogelijk een significant verschil in zuurstofconcentratie tussen 5m, 10m en 20m diepte aan te kunnen tonen. Een ander gevolg van de sterke turbulentie is dat in april 46% van het geproduceerde zuurstof in de onderste helft van de waterkolom vrijkomt.

De relatie tussen de toename van het maximum in de pro-

ductiesnelheid van zuurstof en de netto koolstofproductie moet met enig wantrouw en worden bekeken omdat de gegevens waaruit de relatie is gevonden slechts uit een korte meetperiode gehaald zijn. Voor nader onderzoek zal een planktonbloei gedurende een langere periode gevolgd moeten worden, waarbij zoveel mogelijk relevante parameters worden bepaald.

7. LITERATUURLIJST

- ANTIA, J.R., B.R. BERLAND, D.J. BONIN & S.Y. MAESTRINI, 1975. Comparative evaluation of certain organic and inorganic sources of nitrogen for phototrophic growth of marine microalgae.—*J. Mar. Biol. Ass. U.K.* 55: 519-539.
- BROECKER, W. S. & T.H. PENG, 1974. Gas exchange rates between air and sea.—*Tellus XXVI*, 1-2: 21-35.
- BRYAN, J.R., J.P. RILEY & P.J. leB. WILLIAMS, 1976. A Winkler procedure for making precise measurements of oxygen concentration for productivity and related studies.—*J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 21: 191-197.
- CARPENTER, J.H., 1965. The accuracy of the Winkler method for dissolved oxygen analysis.—*Limn. Oceanogr.* 10: 135-140.
- GIESKES, W.W.C. & G.W. KRAAY, 1977. Primary production and consumption of organic matter in the Southern North Sea during the spring bloom of 1975.—*Neth. J. Sea Res.* 11 (2): 146-167.
- HARRIS, G.P. & B.B. PICCININ, 1977. Photosynthesis by natural phytoplankton populations.—*Arch. Hydrobiol.* 80 (4): 405-457.
- HARTWIG, E.O. & J.A. MICHAEL, 1978. A sensitive photoelectric Winkler titrator for respiration measurements. *Environ. Sci. Technol.* 12 (6): 712-715.
- MCALLISTER, C.D., 1969. Aspects of estimating zooplankton production from phytoplankton production. *J. Fish. Res. Bd. Can.* 26: 199-220.
- ODUM, H.T. & C.M. HOSKIN, 1958. Comparative studies on the metabolism of marine waters. *Publ. Inst. Mar Sc., Univ. Texas* 5: 16-46.
- RAYMONT, J.E.G., 1980. Plankton and productivity in the oceans, 2nd Ed., Vol. 1, *Phytoplankton*. Pergamon Press, Oxford.
- STEEMANN NIELSEN, E. 1975. *Marine Photosynthesis*. Elsevier Oceanography Series 13. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- STRICKLAND, J.D.H. & T.R. PARSONS, 1968. A practical handbook of seawater analysis.—*Bull. Fish. Res. Bd. Can.* 167: 1-311.
- TIJSSEN, S.B. & A. EIJGENRAAM, 1980. Diurnal oxygen rhythm in the Southern Bight of the North Sea : Net and gross primary production in April 1980 in a *Phaeocystis* bloom.—*ICES-rapport : CM 1980/C*: 17.
- VENRICK, E.L., J.R. BEERS & J.F. HEINBOKEL, 1977. Possible consequences of containing microplankton for physiological rate measurements.—*J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 26: 55-76.
- WILLIAMS, P.J. leB., R.C.T. RAINE & J.R. BRYAN, 1979. Agreement between the ¹⁴C and oxygen methods of measuring phytoplankton production : reassessment of the photosynthetic quotient.—*Oceanol. Acta* 2 (4): 411-416.

- 1) Handbook of chemistry and physics. 47th Edition. The Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio, 1966. F5.
- 2) Lijst van tabellen ten dienste van laboratoria. 17^e druk. Nederlandse Chemische Vereniging. S.B. Centen's uitgeverij N.V. Amsterdam 1952. Blz. 164.