

Nitraat en nitriet voor de Nederlandse kust

door

A.J. Beintema

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

PUBLICATIES EN VERSLAGEN:

nummer 1973-3

13170

Nitraat en nitriet voor de Nederlandse kust

door

A.J. Beintema

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

PUBLICATIES EN VERSLAGEN:

nummer 1973-3

Rechten voorbehouden

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

Nitraat en nitriet voor de Nederlandse kust

door

A.J. Beintema

Intern verslag

over

werkzaamheden verricht als doctorale studie
de eerste helft van 1968

aan

het NIOZ te Den Helder

onder supervisie van

Drs. S.B. Tijssen

NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

PUBLICATIES EN VERSLAGEN:

nummer 1973-3

Nitraat en nitriet voor de Nederlandse kust

door

A.J. Beintema

Intern verslag

Inhoud:

I. Summary	1
Samenvatting	2
II. Inleiding	3
III. Doel en verantwoording	9
IV. Methoden	10
A. Uitvoering van de analyses	13
B. Toetsing van de methode	15
V. Resultaten	19
A. Nitraat Wiron-tocht	19
a. Variantiemethode: Schelde/Rijnwater- verhouding 50% -lijn	20
b. Directe methode: Schelde/Rijnwater- verhouding per monsterpunt	23
B. Nitraat Beukelsz-tocht	26
a. Bepaling van het ontbrekende nitraat	27
b. Produktie	30
C. Nitriet	33
VI. Aanhangsel - Correllatierekening	34
VII. Literature	42

I. SUMMARY

Nitrite and nitrate concentrations were studied in the "Southern Bight" in February and August 1968. In February nitrate seems to behave as a conservative property and relative contributions of Scheldt and Rhine Meuse water to the fresh water part of the Dutch coastal water were calculated.

A rough estimate of nitrate consumption in August was calculated.

SAMENVATTING

Na een kort overzicht van de stikstofcyclus en de nitraathuishouding in zee wordt getracht vraagstelling en doel van het onderzoek te omschrijven. Dit is vrij moeilijk gebleken, daar eigenlijk twee vraagstukken naar voren zijn gekomen die niet direkt in nauw verband met elkaar staan, nl. 1e: de verdeling van watermassa's op grond van rivierwatereigenschappen, en 2e: het zoeken van een maat voor de produktie. Deze moeilijkheid weerspiegelt zich ook in de titel van dit verslag, die daardoor een weinig gespecificeerd karakter heeft moeten krijgen. Vervolgens wordt een overzicht gegeven van de gebruikte methodieken, waarna de resultaten besproken worden van de twee monstertochten, t.w. met de M.S. Wiron I in februari 1968 en met de M.S. Beukelsz in mei 1968. Het hoofdaccent wordt gelegd op de nitraatgegevens. Nitriet wordt later pas behandeld. Bij het behandelen van de nitraatgegevens wordt getracht de chronologische ontwikkeling van het onderzoek zo goed mogelijk te volgen. Deze ontwikkeling kan als volgt worden weergegeven:

1. De hypothese dat in februari biologische aktiviteit optreedt wordt verworpen wegens ontbreken van significantie. Nitraat wordt als conservatief beschouwd. Hierbij wordt het woord conservatief in vergelijkende zin gebruikt, en niet in de engere betekenis, waarbij het alleen gebruikt wordt voor elementen die altijd conservatief zijn. (CULKIN, 1965; GOLDBERG, 1965).
2. Op grond van deze conservativiteit wordt getracht aan de hand van nitraatverschillen in Rijn en Scheldewater een scheiding aan te brengen tussen Rijn- en Scheldewater in de Noordzee voor de Nederlandse kust. Dit wordt op twee manieren gedaan, nl:
 - A: aan de hand van regressielijnen in een nitraat-saliniteit-diagram, met een geschatte scheidingslijn die aan de hand van de uitkomsten gecorrigeerd wordt. (Variantiemethode).

B: aan de hand van geëxtrapoleerde rivierwaterwaarden en een gemiddelde kanaalwaterwaarde. (Direkte methode).

Beide methoden worden in de tekst uitvoerig toegelicht.

3. Er wordt getracht een maat te vinden voor de produktie. Hiertoe wordt een ruwe berekening gemaakt van de hoeveelheid ontbrekend nitraat. (d.i. Berekenende conservatieve waarde minus Gevonden waarde). Het blijkt dat niet dit tekort zelf, maar de verandering ervan een maat is voor de produktie. Deze kan niet nauwkeurig bepaald worden aan de hand van het aanwezige cijfermateriaal. Wel kan een grens bepaald worden van een gebied waarbinnen de produktie beduidend groter is dan daarbuiten.
4. Getracht wordt een waarde te berekenen waarbij nitraat als beperkende faktor voor de produktie zou kunnen optreden.

Hierna worden de nitrietcijfers behandeld. Hier komt zeer weinig concreets naar voren.

Tenslotte volgt een aanhangsel waarin wat dieper ingegaan wordt op de correllatierekening, daar hiervan in dit verslag veelvuldig gebruik gemaakt is.

II. INLEIDING

Een van de processen die belangrijk zijn voor de produktie van levende organismen in zee is de stikstofcyclus. Alle levende wezens hebben stikstof nodig voor de vorming van eiwitten. Vele organismen, (de heterotrofe) bouwen hun eiwitten op uit aminozuren die zij betrekken uit de eiwitten van andere organismen. Er is echter een belangrijke groep (de autotrofe organismen) die hun eiwitten opbouwen uit aminozuren die zij geheel of gedeeltelijk zelf synthetiseren. Hieronder vallen de meeste planten. Deze planten zijn het vooral die in zee een zo belangrijke rol spelen. (vnl. wieren). Zij zijn daar hoofdzakelijk

vertegenwoordigd door één- of weinigcellige vormen, het zogenaamde fytoplankton. Zij vormen de eerste trap in een grote verscheidenheid van voedselketens. Men duidt de groei van dit fytoplankton aan als primaire produktie, daar zij de basis vormt voor alle leven in zee. De stikstofbronnen die het fytoplankton tot zijn beschikking heeft zijn verscheiden. Enkele organismen zijn in staat vrije moleculaire opgeloste stikstof te binden. (enkele bacteriën en blauwwieren) (VACCARO, 1965). Vrije aminozuren en ander opgeloste N-houdende organische verbindingen, die als afbraakprodukten van dood organisch materiaal in zee in zeer geringe concentraties aanwezig zijn, kunnen door het fytoplankton opgenomen worden. Voor het overgrote deel van hun behoefte zijn zij echter aangewezen op opgeloste anorganische stikstofbindingen. (Hoewel niet terzake doende, lijkt het interessant hier even aan te merken dat geen enkele plant voor 100% autotroof is. Voor bepaalde eiwitverbindingen zijn zij alle aangewezen op ander organismen. Dit geldt met name voor het vitamine B-12, dat uitsluitend door bacteriën gesynthetiseerd kan worden). Van deze anorganische verbindingen zijn de belangrijkste: NO_3^- , NO_2^- , en NH_3 . Hiervan is nitraat kwantitatief verreweg het belangrijkste. (concentraties in zee van NO_3^- zijn 10 tot 100 maal zo hoog als die van NO_2^- en NH_3). (COOPER, 1937; EWINS & SPENCER, 1967; RAKESTRAW, 1936; POSTMA, 1966). Deze drie verbindingen staan in zeer nauwe samenhang met elkaar. Zij vormen drie direkt aaneensluitende stappen in de stikstofcyclus in zee.

Zeër schematisch kan deze als volgt worden weergegeven:

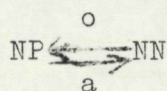
levend materiaal - dood materiaal - NH_3 - NO_2^- - NO_3^- - levend materiaal
(VON BRAND et. al. 1937-40).

NH_3 wordt zeer gemakkelijk geoxideerd tot NO_2^- en dit op zijn beurt tot NO_3^- . Dit nitraat is zeer stabiel. Hierdaar komt het dat NO_3^-

kwantitatief de overhand heeft. Verreweg het grootste deel van de stikstofbehoefte van het fytoplankton wordt dan ook voorzien door nitraat, (VACCARO, 1963) hoewel NO_2^- , en zeker NH_3^- veel sneller en economischer verwerkt kunnen worden. (VON BRAND et. al. 1937-40; HARVEY, 1941).

Bovenstaande stikstofcyclus is zeer simplistisch voorgesteld. Door meer factoren in te voeren kan men de cyclus zo ingewikkeld maken als men zelf wil. (zie bv. VACCARO, 1965; COOPER, 1937). Verschillende auteurs belichten weer verschillende aspecten van het totale proces. Zelf ben ik gekomen tot een eenvoudig schema, waarin een vrij grote mate van verscheidenheid van ideeën van verschillende auteurs is verwerkt. (VON BRAND et. al. 1937-40; COOPER, 1937; EWINS & SPENCER, 1967; HARVEY, 1940; HARVEY, 1941; RAKESTRAW, 1936; VACCARO, 1965). (zie Fig. 1).

Over het algemeen genomen kunnen we zeggen dat het beeld hoofdzakelijk beheerst wordt door de interactie tussen plankton en nitraat. Noemen we de stikstof in het plankton NP en de stikstof in het nitraat NN dan kunnen we de stikstofcyclus zeer symbolisch weergeven in de vorm van een chemisch evenwicht



hierin is $\text{NP} + \text{NN} = \text{constant}$.

Hierin is a de afbraak, o de opbouw van het plankton. (Hierin ook het zoöplankton gerekend). Globaal genomen kunnen we dus zeggen dat een hoge nitraatconcentratie samengaat met een geringe hoeveelheid plankton, en omgekeerd. Een snelle daling van het nitraat wijst op een sterke produktie.

De liggen van het evenwicht wordt bepaald door de sterkte van de processen a en o. Over-all genomen zal deze ligging vrij constant zijn. Over kortere tijd genomen (één jaar) zijn er echter zeer aanzien-

lijke verschillen. In de winter ligt het evenwicht ver naar rechts, in de zomer ver naar links. Bepaalt men over een zeker tijdsbestek de nitraatconcentraties, dan kan men hieruit conclusies trekken met betrekking tot de produktie. (HARVEY, 1941; RAKESTRAW, 1936; COOPER, 1937). In gematigde streken op het Noordelijk Halfronde is de nitraatconcentratie in januari - februari maximaal. Daarna zakt deze in het voorjaar snel, (dit gaat gepaard met een sterke planktonbloei), totdat de concentratie in mei-juni een minimum bereikt. (EWING & SPENCER, 1967; POSTMA, 1966). De planktonbloei komt tot een eind en de afbraak van organisch materiaal vangt aan (eigenlijk liever: krijgt de overhand). De nitraatconcentratie stijgt langzaam, om vaak omstreeks eind augustus een tweede minimum te vormen, tengevolge van een tweede planktonbloei in de nazomer. (VACCARO, 1965). Daarna stijgt de concentratie geleidelijk weer naar het wintermaximum. Deze stijging is vooral sterk omstreeks november, als door de najaarstormen de bovenste thermocline (20-40 m diepte) doorbroken wordt, en menging optreedt met de daarbenedengelegen nitraatrijke water lagen. Dat deze lagen nitraatrijk zijn blijkt aldus: Doordat gedurende de gehele zomer geen menging optreedt tussen water van boven de thermocline met water daaronder, wordt de nitraatvoorraad er beneden niet aangesproken door het plankton, en zal in eerste instantie de waarde houden van het wintermaximum, als de lagen gemengd zijn. Verlies dat optreedt bij de menging met het nitraatarme bovenwater in het najaar, wordt gecompenseerd doordat gedurende de zomer voortdurend nitraat geregenereerd wordt uit dood materiaal dat door de zwaartekracht beneden de thermocline zakt. Nitraat wat bij dit proces vrijkomt vóórdat het materiaal beneden de thermocline gezakt is, wordt door mengprocessen weer naar boven gevoerd waar het direkt weer tot de beschikking van het

fytoplankton komt. (VON BRAND, et. al. 1937-40). De positie van nitriet in het hele systeem is vrij ingewikkeld daar het vrij onstabiel is, zeer gemakkelijk tot nitraat geoxideerd wordt, naast nitraat zelf ook door het fytoplankton geconsumeerd wordt, door nitraat-reducerende bacteriën teruggevormd kan worden uit nitraat, en zelf aangetast kan worden door nitrietreducerende bacteriën. (VACCARO, 1965; RAKESTRAW, 1936). Over het algemeen genomen is het oxidatie-proces het belangrijkste. De verblijfsduur van nitriet is vrij kort. Men kan dus zeggen dat de aanwezigheid van veel nitriet wijst op een hoge nitraatproductie (RAKESTRAW, 1936). Het algemene verloop van de nitrietconcentratie over een jaar vertoont ongeveer hetzelfde beeld als dat van nitraat, daar de seizoensvariatiën veel groter zijn dan alle andere variatiën, hoewel er toch per situatie een slecht verband is tussen nitraat- en nitrietconcentraties. (RAKESTRAW, 1936; POSTMA, 1966). (de NO_3/NO_2 -verhouding kan op een tijdstip binnen een beperkt gebied plaatselijk variëren van minder dan 10 tot meer dan 100). De verticale verdeling van nitriet in zee is echter geheel verschillend van nitraat. Beschouwen we de zomer-situatie, waarbij de oppervlakte laag praktisch geheel ontdaan is van stikstofverbindingen, dan zien we dat naar beneden toe de nitraatconcentratie zeer laag blijft tot de thermocline, om daar-beneden plotseling sterk toe te nemen. Verder naar beneden blijft de concentratie tot grote diepte ongeveer gelijk. De nitrietconcentratie is naar beneden toe tot de thermocline zeer laag, neemt dan in de spronglaag zelf plotseling zeer sterk toe om daarbeneden direkt weer af te nemen. Beneden de thermocline worden weer zeer lage waarden gevonden. (RAKESTRAW, 1936; HARVEY, 1941; VACCARO, 1965). Hierbij moet men bedenken dat nitriet een tussenprodukt is in de afbraak van organisch materiaal. Het wordt verder geoxideerd

tot nitraat. Deze oxidatie kan boven en beneden de thermocline vlot geschieden, alleen worden nitriet en nitraat daar boven verwijderd door het fytoplankton. In de spronglaag zelf echter is de zuurstofspanning zo laag dat het nitriet zich ophoopt zonder verder geoxideerd te worden. (VON BRAND et. al. 1937-40). In de winter is er vrij weinig verschil in de verticale verdelingen van nitraat en nitriet. Een en ander is een vereenvoudigd model van de werkelijke situatie. Men moet zich voortdurend realiseren dat elke waargenomen situatie een momentopname is van allerlei dynamische evenwichten die door elkaar heen spelen. (RAKESTRAW, 1936; HARVEY, 1941).

Bovenstaande geeft een gesloten systeem in de open zee weer. Heel anders is de situatie in een kustgebied als de zuidelijke Bocht. Hier wordt het gehele beeld overheerst door de aanvoer van zeer grote hoeveelheden nitraat en nitriet met het rivierwater. (met name in hoofdzaak de Rijn, Schelde en Thames). Bovendien is hier geen sprake van kwesties met betrekking tot verticale verdelingen (althans weinig), daar wegens de ondiepte geen thermocline tot stand komt. Daar de seizoensvariatie in de hoeveelheden nitraat in het rivierwater klein zijn ten opzichte van die in volle zee, (RIZA-gegevens; Rijknkommissie-tabellen) uit de seizoensverandering zich hier o.a. in een steiler verval van de concentraties van de kust af gerekend, in het voorjaar.

Het is gebleken dat de zeer hoge nitraat- (en fosfaat-) concentraties in kustwateren van grote invloed zijn op de produktie, hetgeen zich o.a. weerspiegelt in een grote visrijkdom (KALLE, 1954).

III. DOEL EN VERANTWOORDING

Doel van het onderzoek was het verkrijgen van inzicht in de verdeling van nitraat en nitriet in de Noordzee voor de Nederlandse kust, en de processen die bij deze verdeling een rol spelen. In het bijzonder geldt de vraag of uit nitraat en nitrietwaarden iets af te leiden valt over primaire productie.

Hier dient even opgemerkt te worden dat de cijfers van de februaritocht noopten tot uitwerkingen in een geheel andere richting dan produktie, zodat in het begin van het onderwerp eigenlijk een tweede vraagstelling zich opdrong. Het bleek dat uit de nitraat-cijfers inzicht verkregen kon worden in de verdeling van Rijnwater en Scheldewater in de Noordzee.

Het onderzoek heeft plaats gevonden op het Nederlands Instituut voor Onderzoek de Zee (N.I.O.Z.) gevestigd te Den Helder, en wel onder leiding van Prof. Dr. H. POSTMA. Het onderzoek werd ingepast in het zogenaamde Noordzeeprogramma, een uitgebreid zeeonderzoek dat reeds enige jaren loopt en geleid wordt door Drs. S.B. TIJSEN, die ook de direkte praktische leiding had van het hier beschreven onderzoek.

Bovengenoemd Noordzeeprogramma loopt als volgt: Vier keer per jaar wordt er (indien de weersomstandigheden dat toelaten) een vaartocht gehouden, waarbij in ca. twee weken een vast net monsterpunten wordt afgewerkt. Dit monsternet strekt zich ongeveer uit van Ostende tot Terschelling, en van de Nederlandse kust tot aan de Kanaalas. Deze tochten vallen meestal in februari, mei, augustus en november.

Het lijkt interessant even een overzicht te geven van de verichtingen tijdens een dergelijks vaartocht.

Op elk station werden de volgende metingen gedaan:

- 1: helderheidsmeting met de Secchi-schijf (overdag)
- 2: temperatuur op drie diepten (oppervlakte, $\frac{1}{2}$ hoogte, bodem)
- 3: watermonsters van dezelfde drie diepten met drie Nansens-waterscheppers. (Hierop zaten ook de thermometers bevestigd).

Van dit water werden genomen:

zuurstofmonsters van alle diepten,
saliniteitsmonsters van alle diepten,
reactief silicaat monster oppervlakte,
pH monster oppervlakte.

Om het andere station was een zgn. filterstation. Daar werd buiten de eerder genoemde handelingen om met een Postma waterschepper van drie diepten (opp. $\frac{1}{2}$ hoogte, bodem) een liter water gehaald ter filtratie over 0,5 μ millipore filters.

De filters werden in de droogstoof bewaard voor zwevende-stof-bepalingen, van het filtraat werd 80-90 ml in 100 ml infuus-flessen onmiddellijk ingevroren en bewaard bij -20°C voor de nitraat en nitriet bepalingen, het overige filtraat werd na toevoeging van 1 ml chloroform op ijs gezet voor fosfaatbepalingen.

Voorts werden op een aantal van te voren vastgestelde stations de volgende handelingen uitgevoerd naast de hierbovenbeschrevene:

monsters voor totaal fosfaat
monsters voor totaal silicaat
planktonmonsters
produktiemetingen met C_{14}
faunamonsters van de zeebodem.

IV. METHODEN

De monsters voor het hieronder beschreven onderzoek werden genomen tijdens twee vaartochten, en wel van 12 tot 23 februari 1968 met de M.S. Wiron I uit IJmuiden, en van 13 tot 24 mei 1968 met de M.S. W. Beukelsz uit IJmuiden. De monsters werden bij -20°C bewaard en

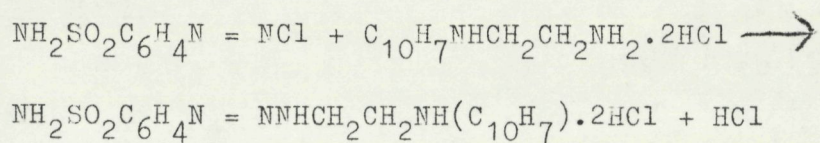
later op het Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee geanalyseerd

Bij de analyses werd voor de nitrietbepaling uitgegaan van de methode van SHINN welke door BENDSCHNEIDER en ROBINSON bewerkt is voor zeewater. (BENDSCHEIDER & ROBINSON, 1952). Deze methode is onveranderd terug te vinden in "A manual of Seawater Analysis" (STRICKLAND & PARSONS, 1965). De methode berust op de Griessreactie en bestaat uit twee gedeelten. In eerste instantie vormt het nitriet met sulphanilamide in aanwezigheid van zoutzuur een diazoverbinding:

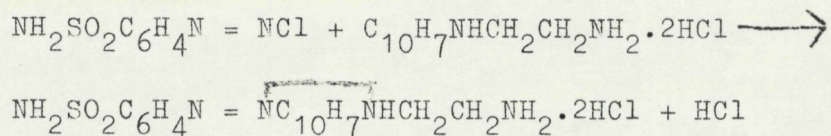
$$\text{NH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} + \text{HNO}_2 \longrightarrow \text{NH}_2\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N} = \text{NCl} + 2\text{H}_2\text{O}$$

Het ontstane produkt wordt met N- (1-naphtyl)ethyleendiamine-dihydrochloride gekoppeld tot een intensief gekleurde azoverbinding, waarvan de intensiteit recht evenredig is met de aanvankelijke nitrietconcentratie. (beide reagentia worden in overmaat toegevoegd). Deze intensiteit kan direkt fotometrisch bepaald worden. Het produkt van deze koppelingsreactie is niet precies bekend. Er zijn twee mogelijkheden. (BENDSCHNEIDER & ROBINSON 1952)

1e:



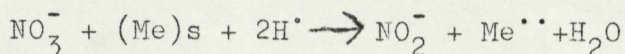
2e:



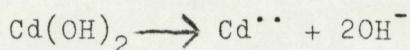
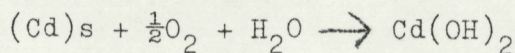
De nitraatbepaling berust uiteindelijk op precies dezelfde reactie, alleen moet dan eerst het nitraat kwantitatief gereduceerd worden tot nitriet. Deze reductie geschiedt door het monster door een kolom te laten lopen die gevuld is met geamalgameerd cadmiumpoeder. Deze methode werd beschreven door MORRIS & RILEY (1963) en verbeterd door GRASSHOFF (1964) door toevoeging van NH_4Cl (zie onder).

In deze vorm is de methode praktisch onveranderd terug te vinden in "A Manual of Seawater Analysis" (STRICKLAND & PARSONS, 1965).

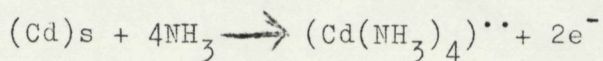
De reductie van nitraat met een metaal verloopt in zijn algemene vorm:



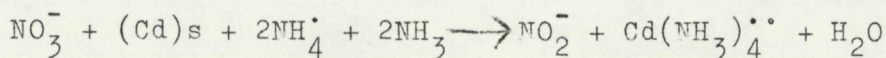
De reactie is zeer gevoelig voor de pH van het medium. Een te hoge pH geeft onvolledige reductie, een te lage pH geeft verdere reductie van het NO_2^- tot NO . Het is gebleken dat cadmium of cadmiumamalgam de beste eigenschappen bezit voor de reductie van nitraat tot nitriet.



De pH kan constant gehouden worden door een bufferoplossing toe te voegen met NH_4^+ -ionen en NH_3 , d.i. zeer zwak alkalisch. Dit kan bereikt worden door aan het monster NH_4Cl toe te voegen. (GRASSHOFF, 1964). Bovendien wordt hierdoor de reducerende werking verhoogd door complexvorming.



De brutoreactie van de reductie wordt dan:



De potentiaal blijft bij deze reactie constant. Daar het aanvankelijk aanwezige nitriet in de reduceerkolom praktisch niet wordt aangetast, geeft de methode de hoeveelheid nitraat plus nitriet weer. De apart bepaalde nitrietwaarde moet hier dus van afgetrokken worden om de nitraatwaarde te vinden.

Bij het vaststellen van het uiteindelijke werkvoorschrift werd een modificatie aangebracht, ontleend aan EWINS & SPENCER. Hierbij werd in plaats van het monster een tienvoudige verdunning hiervan

gebruikt voor de nitraatbepaling (EWINS & SPENCER, 1967). Het is gebleken dat de nitraatconcentraties in de Noordzee ruimschoots hoog genoeg zijn om deze tienvoudige verdunning toe te laten. Op deze wijze is voor de nitraatbepaling slechts 10 ml zeewater nodig. De nitrietbepaling geschiedt in 50 ml onverdund zeewater, zodat met de monstername volstaan kan worden met ca. 80 ml. Op enkel monsterpunten werd een halve liter zeewater extra gefiltreerd en in 500 ml infuusflessen ingevroren voor duplobepalingen.

A. Uitvoering van de analyses

Het maken van de reagentie en de reduceerkolommen geschiedde aan de hand van "A Manual of Seawater analysis" (STRICKLAND & PARSONS, 1965). Voor de procedure werd bij de nitrietbepaling STRICKLAND & PARSONS geheel gevolgd, Voor de nitraatbepaling werden de volgende wijzigingen aangebracht:

- a. Het is gebleken dat de doorloopsnelheid van de kolommen veel te laag was. Aan de uitloop werd een stuk siliconenslang bevestigd dat in verschillende standen vastgezet kon worden. Door de hoogte van het uiteinde van de slang te variëren verandert de sterkte van de hevelwerking, en daardoor de loopsnelheid van de kolom. Bij buiten gebruik zijn werd de slang vastgezet met het uiteinde boven het vloeistofniveau.
- b. Het Cd-poeder werd verkregen in een vorm die volgens de aanwijzing direct gebruikt zou kunnen worden. Inspectie wees uit dat praktisch geen stukken aanwezig waren met een diameter groter dan 2 mm. De gemiddelde grootte werd geschat op ca. $\frac{1}{2}$ mm. Met het oog op het bewaren van de zuiverheid van het materiaal en in verband met het ontbreken van een adequate zeef werd niet de fraktie van kleiner dan 0,2 mm uitgezeefd. Daar echter de grote meerderheid van het

materiaal kleiner was dan 1 mm bleek dat niet 300 g. voldoende was voor 6 kolommen, maar dat 500 g. nodig was. Bovendien trad enig verlies op bij herhaald wassen en bij het uitspoelen en opnieuw vullen van drooggelopen kolommen, zodat uiteindelijk 5 kolommen ingericht werden.

c. Zoals vermeld werd het monster tien maal verdund. Hiertoe werd 10 ml monster gepipetteerd in een 100 ml maatkolf, aangevuld tot 100 ml en na homogenisatie overgebracht in een 125 ml erlenmeyer, waarna 2,5 ml NH_4Cl (geconcentreerde oplossing) werd toegevoegd. Eerst werd ca. 30 ml door de kolom gespoeld en verwijderd. Vervolgens werd ca. 20 ml in de kolom gespoeld en opgevangen in een 50 ml maatcilinder om deze voor te spoelen. De maatcilinder werd drooggeschud en de rest van de vloeistof werd in de kolom gegoten. De 125 ml erlenmeyer werd drooggeschud. In de maatcilinder werd dan 50 ml opgevangen en overgebracht in de oorspronkelijke erlenmeyer. De verdere behandeling geschiedde volgens het normale voorschrift. Na de laatste horveelheid van het verdunde monster werd onmiddellijk de eerste 30 ml. van het volgende monster in de kolom gegoten, zodat deze continu doorloopt. Aan het eind van een serie werd de kolom doorgespoeld met ca. 50 ml verdunde NH_4Cl oplossing. Dit werd ook gedaan vóór de serie. Bij de monsterserie van de WIRON-tocht werd de verdunning uitgevoerd met synthetisch zeewater. Later werd hiervan de overbodigheid ingezien. De monsters van de BEUKELSZ-tocht werden verdund met gedestilleerd water. Uiteraard werd het zoutgehalte van de IJkoplossing hieraan aangepast.

Alle kolommen werden elke dag opnieuw individueel geijkt.

B. Toetsing van de methode

a. Absorptiemaximum

De opgegeven waarde bedraagt 543 m/u.

Het gebied hier vlak omheen werd nauwkeurig bekeken aan een oplossing met een willekeurige concentratie (Tabel I).

Tabel I

λ (m/u)	extinctie	λ (m/u)	extinctie
537	0,415	543	0,419
538	0,417	544	0,417
539	0,418	545	0,416
540	0,419	546	0,415
541	0,419	547	0,415
542	0,420	548	0,412

b. Verband tussen extinctie en tijd na toevoeging van naphtylethyleen-diamine (bij willekeurige concentratie) (Tabel II).

Tabel II

Tijd	extinctie	Tijd	extinctie
15 sec.	0,521	8 min.	0,999
30 "	0,736	9 "	1,001
60 "	0,859	10 "	1,000
90 "	0,928	12 "	1,002
2 min.	0,950	15 "	1,001
3 "	0,967	20 "	1,002
4 "	0,978	60 "	1,002
5 "	0,985	2 uur.	1,001
6 "	0,993	4 $\frac{1}{2}$ "	1,002
7 "	0,998	8 "	1,003

Het opgegeven tijdsinterval waarbinnen gemeten moet worden (10 min-2 uur) blijkt dus wat zijn benedengrens betreft zeer goed te kloppen. Het maximum van 2 uur zou echter zonder veel risico overschreden kunnen worden. Alle metingen van de monsters werden gedaan tussen 15 en 30 minuten.

c. Verband tussen extinctie en het tijdsinterval tussen toevoeging van sulphanilamide en naphtylethyleendiamine (Tabel III).

Tabel III

Tijd	extinctie	Tijd	extinctie
5 sec.	0,862	3 min.	0,995
15 "	0,984	5 "	0,961
30 "	0,992	8 "	0,950
60 "	0,990	12 "	0,942
90 "	0,985	17 "	0,942
2 min.	0,991	25 "	0,918

Hier blijkt dat het vrij belangrijk is het tijdsinterval constant te houden. Het opgegeven tijdsinterval (2-8 minuten) blijkt te ruim te zijn. Het verschil tussen 2 en 8 minuten is te groot. Het lijkt beter dit interval te wijzigen in 1-3 minuten. De methode werd gestandaardiseerd op 3 minuten.

d. Reducerende werking der kolommen

De reducerende werking wordt bepaald door een nitraatoplossing van bekende concentratie te reduceren en daarna de nitriet te vergelijken met een nitrietijkoplossing.

De volledigheid der reductie haalde niet die waarden die in de literatuur opgegeven worden (90-95%). Deze bleek voor de vijf kolommen respectievelijk te begragen:

88% 83% 85% 84% 85%

De onderlinge verschillen wijzen op de noodzaak om de kolommen elk afzonderlijk te ijken.

De lagere waarden zouden aan twee oorzaken toegeschreven kunnen worden: onvolledige reductie of te ver doorgaande reductie. Hiervoor zou een te grote kolomlengte aansprakelijk kunnen zijn. (MORRIS & RILEY, 1963).

Het zou aanbeveling verdienen eens uitgebreid te experimenteren met verschillende kolomlengtes bij verschillende doorloopsnelheden en met verschillende korrelgroottes aan de vulling.

Dit zou mogelijk kunnen leiden tot een verhoogde reproduceerbaarheid.

Deze bedroeg ca. 5 % naar beide zijden (dus 10 %) GRASSHOFF geeft waarden van ca. 1 %.

Alle uitkomsten zijn gegeven in twee cijfers. De optimale doorloop-snelheid werd bepaald op 6 druppels per 5 sec. (dit komt ongeveer overeen met 15 min. voor 100 ml).

Bij hogere doorloopsnelheden was het rendement lager, waarschijnlijk door onvolledige reductie, bij lagere doorloopsnelheid nam het rendement sterk af, waarschijnlijk door verdergaande reductie van het nitriet.

In hoeverre beide effecten elkaar overlappen bij de optimale waarde, kon niet worden nagegaan (Tabel IV).

Tabel IV

Aantal druppels per 5 sec.	gem. extinctie duplo's
8	0,535
6	0,554
5	0,517
4	0,475
3	0,453

e. Zouteffect

Bij de nitrietbepaling is geen waarneembaar zouteffect aanwezig. IJken kan met gedestilleerd water geschieden. Wel stelden BENDSCHNEIDER & ROBINSON vast dat een zéér gering zouteffect optreedt als de beide reagentia niet met een tijdsinterval worden toegevoegd, maar tegelijkertijd, als mengsel. Bij lagere saliniteiten treedt dan een iets geringere optische dichtheid op (BENDSCHNEIDER & ROBINSON, 1952).

Bij de nitraatbepaling treedt een zo gering zouteffect op dat dit in het normale saliniteitstraject op zee verwaarloosd kan worden (MORRIS & RILEY, 1963). Wel moet met synthetisch zeewater geijkt worden.

Slechts zeer dicht onder de kust zou het zouteffect van belang kunnen zijn. Hier treedt een extra voordeel naar voren van de eerder genoemde verdunningsmethode.

Het saliniteitsgebied van het monstergebied wordt hierdoor tienmaal zo nauw gemaakt. Een verschil van bv. 15 promille saliniteit tussen kustwater en zeewater wordt dan een verschil van slechts 1,5 promille, waarbij het zouteffect absoluut te verwaarlozen is.

f. Houdbaarheid van de monsters

De berichten hierover in de litteratuur zijn zo chaotisch, (HARVEY, 1941; RAKESTRAW, 1936) dat een zeer uitgebreide proefserie opgezet zou moeten worden om hieromtrent iets te kunnen zeggen. Dit komt omdat twee effecten tegen elkaar in werken, nl. vorming tegenover omzetting van het nitraat en nitriet. Hierbij spelen Licht, temperatuur en de eventuele aanwezigheid van microörganismen een rol.

RAKESTRAW (1936) bv. vond dat van een groot aantal identieke monsters een aantal onveranderd bleef, een aantal armer werd, en een aantal rijker werd in het gehalte aan nitraat en nitriet.

V. RESULTATEN

A. Nitraat WIRON-tocht

De lijsten met extincties zijn niet in dit verslag opgenomen.

De berekende waarden zijn te vinden op de invulstaten van het Noordzeeprogramma. Deze zijn op het NIOZ aanwezig.

De nitraatcijfers van de oppervlakte, halve hoogte, en bodemonsters werden op drie respectievelijke kaarten uitgezet.

Het nitraat gehalte is het hoogst vóór de mondingen der grote rivieren, en neemt van de kust af geleidelijk af. Dit afnemen is voornamelijk toe te schrijven aan menging van het nitraatrijke rivierwater met het nitraatarme zeewater. In het verloop van de kust af viel echter een minimum te bespeuren. Dit noopte tot de veronderstelling dat ook andere factoren een rol zouden kunnen spelen. Dit zou dan zichtbaar gemaakt kunnen worden door de nitraatwaarden uit te zetten tegen de saliniteit.

In het mengproces tussen twee watermassa's is het verband tussen twee conservatieve grootheden strikt lineair. Elke afwijking van dit lineair verband zou wijzen op de aanwezigheid van andere invloeden dan menging. Dit zou betekenen dat dan minstens één van beide grootheden niet conservatief is. In het geval van een nitraat-saliniteitsdiagram weten we dat de saliniteit conservatief is, dus als we daar een niet-lineair verband vinden, weten we dat de andere invloeden op het nitraat inwerken.

Het bleek echter dat de afwijkingen van het lineair verband in het waargenomen minimum niet groter waren dan de natuurlijke variatie over de rest van het gebied.

Er is dan dus geen positieve aanwijzing dat dit minimum niet door het toeval veroorzaakt is.

Statistisch zou men pas dan van een "plek" kunnen spreken waar een minimum optreedt, als blijkt dat dit minimum bij een groot aantal tochten terug te vinden is.

Het op de kaarten waargenomen minimum werd nu verder buiten beschouwing gelaten wegens gebrek aan significantie, zodat nitraat in februari praktisch als conservatieve grootte op te vatten is. Dit brengt met zich dat het verband met de saliniteit lineair moet zijn, zodat men eenvoudige correlatierekening kan toepassen voor het vinden van de beste lijn die dat verband aangeeft. Tevens volgt hieruit de correlatiecoëfficiënt die een maat is voor de nauwheid van dit verband.

a. Variantiemethode: Schelde/Rijnwaterverhouding 50% -lijn

In eerste instantie werden er drie gebieden gecreëerd, nl. het gebied dat geacht werd hoofdzakelijk scheldewater te bevatten, een soortgelijk "Rijngebied" en een "IJselmeergebied". De scheiding geschiedde geografisch op grond van de ligging der grote rivieren, waarbij de noordswaarts gerichte reststroom voor onze kust in rekening gebracht werd (OTTO, 1967). De scheidingslijnen lopen globaal van de kust af in noordwestelijke richting. Het is duidelijk dat de basis van de Rijn-Schelde-scheidingslijn tussen de raaien "Haringvliet" en "Nieuwe Waterweg" ligt. Zo komt de basis van de Rijn- IJselmeer-scheidingslijn voor den Helder te liggen. Verder van de kust af wordt de ligging steeds onzekerder. Hierop valt terug te komen. In het nitraat-saliniteitdiagram waren nu de drie groepen duidelijk terug te vinden. Voor deze drie groepen werd afzonderlijke x- en y-lijn berekend. (Zie aanhangsel "correlatierekening").

De correlatiecoëfficiënten bleken hoog te zijn:

Scheldewater $r = 0,96$

Rijnwater $r = 0,98$

IJselmeerwater $r = 0,94$

Verder zal hoofdzakelijk de y-lijn gebruikt worden, daar deze de saliniteit als vaste grootheid heeft en nitraat als variabele. Voor de y-lijnen van Rijn en Schelde werden de grenzen berekend van hun 95 % significantiegebieden. (Zie aanhangsel "correllatierekening"). Deze blijken elkaar te gaan overlappen bij een saliniteit van ca. 33,5 promille. Bij hogere saliniteiten blijkt scheiding niet meer verantwoord te zijn. Gemakshalve nemen we 33 promille als grens, en laten alle hogere saliniteiten buiten beschouwing. Het blijkt in dit hoge saliniteitsgebied van praktisch geen invloed te zijn of men een bepaald punt tot het Rijn- of tot het Scheldegebied rekent. Het resterende deel van de geschatte 50 % lijn (dus saliniteit lager dan 33 promille) blijkt nu zo te liggen dat slechts zo weinig punten fout kunnen liggen ten opzichte van die lijn, dat dit nauwelijks van invloed kan zijn op de regressielijnen. (een correctie zal aangebracht worden). Het resterende stuk scheidingslijn tussen Rijn- en IJselmeerwater, (geschatte 50 % lijn) ligt tussen drie punten vóór Egmond, en twee punten in het Molengat. Zowel hun resp. ligging ten opzichte van het Marsdiep als het grote verschil in hun nitraatwaarden wijst er op dat de scheiding hier zonder meer ongewijzigd gehandhaafd kan worden.

Correctie van de 50 % scheidingslijn Rijn-Schelde bij saliniteit lager dan 33 promille.

In het onderstaande staat gemakshalve voor nitraat NO_3 , en voor saliniteit (promille) S.

Mengt men zout water met een NO_3 gehalte a met twee zoetwatermassa's

met NO_3 gehalte's van resp. b en c, dan zal in principe in een NO_3 -S diagram elk punt vallen binnen de driehoek ABC (zie Figuur 2). Uit de ligging van elk punt ten opzichte van AB en AC kan men (hetzij door berekening, hetzij direkt grafisch) afleiden uit hoeveel % de zoetwaterfractie van punt bestaat uit de componenten b en c (OTTO, 1967; MILLER, 1950).

De lijn die de 50 % mengverhouding tussen beide zoetwatercomponenten aangeeft is AM waarbij $\text{BM} = \text{MC}$.

Gezien de vrij grote variatie in de nitraatwaarden werd aanvankelijk niet getracht een verdere scheiding aan te geven dan een benadering van 50 % verdelingslijn.

Daartoe werden voor de punten met S kleiner dan 33 promille de volgende grootheden grafisch in het NO_3 -S diagram bepaald:

$$d = \frac{\text{NO}_3 \text{ monsterpunt} - \text{NO}_3 \text{ waarde op de 50 \% lijn bij S monsterpunt}}{\text{S monsterpunt}}$$

$$\begin{aligned} D &= \text{NO}_3 \text{ op 50 \% lijn} - \text{NO}_3 \text{ op y-lijn Rijn} \\ &= \text{NO}_3 \text{ op y-lijn Schelde} - \text{NO}_3 \text{ op 50 \% lijn} \\ &\quad (\text{alles bij S-waarde van het monsterpunt}). \end{aligned}$$

Daarbij zal de waarde d/D positief zijn voor een punt met meer dan 50 % Schelde water in de zoetwaterfractie. d/D zal negatief zijn voor een punt dat meer dan 50% Rijnwater bevat.

Deze d/D waarden werden in kaart gebracht, waarna de lijn getekend werd voor $d/D = 0$, dit is de lijn die de 50 % mengverhouding aangeeft tussen Rijn- en Scheldewater in de zoetwaterfractie (zie Figuur 3 en 4). Deze lijn werd in de kaartjes aangegeven met " 50 % ". De streeplijn voor het Haringvliet in bijlage 2 geeft de verdeling aan zoals deze aanvankelijk gebruik is voor de correlatierekening. Het blijkt dat volgens de nieuwe scheidingslijn 10 punten die gebruikt zijn voor de Rijnregressielijn, voor de Schelderegressielijn gebruikt hadden moeten worden, en dat één punt van de Schelderegressielijn

bij de van de Rijn gerekend had moeten worden. Volgens de nu nieuw gevonden scheidingslijn werden nu opnieuw regressielijnen berekend voor Schelde en Rijngebied. (zie aanhangsel correlatierekening). De verandering van de lijnen bleek gering te zijn. De correlatiecoëfficiënten werden iets hoger:

Schelde r wordt van 0,957 tot 0,958

Rijn r wordt van 0,981 tot 0,990

Met deze nieuwe verdeling en deze nieuwe regressielijnen werd voor alle punten (bij S lager dan 33) weer d/D bepaald. Het bleek dat deze waarde voor geen enkel punt van teken veranderde, zodat een tweede correctie op de 50 % scheidingslijn niet nodig was.

De hierboven beschreven methode voor het bepalen van een 50 % scheidingslijn tussen twee watermassa's is een variantiemethode. Dit kan zeer bewerkelijk zijn, al naar gelang het aantal malen dat correctie nodig is, Via een aantal stappen vindt men uiteindelijk de juiste lijn, door eerst een betrekkelijk willekeurige lijn aan te nemen.

Ondanks de bewerkelijkheid lijkt de methode zeer bruikbaar te zijn daar praktisch geen basisgegevens vereist zijn, en een vrij grote mate van onnauwkeurigheid in de monsterwaarden getolereerd kan worden.

b. Direkte methode: Schelde/Rijnwaterverhouding per monsterpunt
Bij het vinden van de mengverhouding van Rijn en Scheldewater per monsterpunt vindt men eveneens een 50 % scheidingslijn. Onderstaande methode is veel sneller en direkter dan de hierboven beschreven methode.

Er zijn echter veel meer gegevens vereist, en er wordt uitgegaan van een grotere mate van nauwkeurigheid in de monsterwaarden. Hier wordt niet uitgegaan van de regressielijnen, maar van de

buitenste lijnen in het mengdiagram (zie Fig. 2) die de 100 % waarden aangeven voor Schelde- en Rijnwater in de zoetwaterfractie. Deze twee lijnen snijden elkaar daar waar de zoetwaterfractie nul is, bij de nitraatwaarde van het zuivere Kanaalwater.

Dit werd geacht het geval te zijn bij $S = 35,100$ promille. Dit is de hoogste S die in het gebied gevonden werd, naar boven afgerond.

Ook de regressielijnen komen hier zeer dicht bij elkaar, zodat uit het NO_3 - S diagram een representatieve kanaalwaterwaarde voor het NO_3 gevonden werd van $5 \mu\text{g}/\text{l}$.

Een tweede punt van de 100 % Scheldelijn werd gevonden door de gemiddelde waarde te nemen van drie monsters met de hoogste nitraatwaarden, in de Westerschelde mond. (monsterpunt 7, resp. oppervlakte, halve hoogte en bodem). Een tweede punt van de 100 % Rijnlijn werd eveneens gevonden door drie punten te middelen. Het bleek, dat vóór de Rijnmond gelegen punten een duidelijke stratificatie vertonen in de nitraatwaarden. De oppervlaktemonsters hadden aanzienlijk lagere waarden van de diepere monsters. Dit moet toe te schrijven zijn aan het verschijnsel dat het zoetere, dus lichtere Rijnwater als het ware over het Scheldewater heenschruift bij het in zee stromen. Dit Rijnwater is armer aan nitraat. Het scheldewater is voor de Rijnmond reeds meer gemengd met zout water. Deze veronderstelling wordt gestaafd door een even duidelijke stratificatie in de saliniteit. De noordwaarts gerichte reststroom zou het verschijnsel kunnen verklaren dat bovengenoemd effect het meest uitgesproken is bij de kustmonsters van de raaien "Scheveningen", Noordwijk" en "IJmuiden. Op grond hiervan werden voor de bepaling van het tweede punt van de 100 % Rijnlijn oppervlaktemonsters genomen van deze drie raaien (OTTO, 1967).

(61-oppervlakte, 78-opp, en 82-opp).

Zetten we nu beide 100 %-lijnen in het NO_3 -S diagram, dan volgt voor elk monster de mengverhouding direkt uit de volgende betrekking:

$$100 \cdot \frac{\text{NO}_3\text{m} - \text{NO}_3\text{r}}{\text{NO}_3\text{s} - \text{NO}_3\text{r}} = \% \text{ Schelde}$$

waarin: NO_3m = nitraatwaarde monster

NO_3r = nitraatwaarde op de 100 % Rijnlijn bij
de S-waarde van het monster

NO_3s = nitraatwaarde op 100 % Scheldelijn bij
S=monster

% Schelde = het percentage Scheldewater in de
zoetwaterfraktie

(zie Fig. 5).

De gevonden percentages werden in kaart gebracht. Tevens werden vertikale doorsneden getekend door de raaien om de stratificatie in de mengverhouding aan te geven. (Figuur 6).

Door extrapolatie werden de volgende waarden gevonden voor het zuivere rivierwater:

Schelde: 395 μg at/l nitraat

Rijn: 235 μg at/l nitraat

De Scheldewaarde kon niet geverifiëerd worden, daar over de onderhavige periode geen rivierwatergegevens beschikbaar zijn van de Schelde.

De gevonden Rijn-waarde leek te hoog te zijn.

(Rijnkommissie, 1963/66). (RIZA-gegevens 1967).

Opvragen van nog niet gepubliceerde RIZA-gegevens over de periode januari-februari 1968 deed uitkomen dat de bij Gorkum bepaalde nitraatwaarden een uitzonderlijk hoge piek vertoonden op 13 februari, dit is vlak vóór de bemonstering in het gebied voor de Rijnmond.

Een en ander lijkt met elkaar in overeenstemming te zijn.

(zie Figuur 7).

B. Nitraat Beukelsz-tocht

Op dezelfde wijze als dit geschied is bij de nitraatwaarden van de tocht met de M.S. Wiron I werden de regressielijnen berekend voor het "Scheldegebied" en het "Rijngebied". Als noordelijke begrenzing van het Rijngebied gold weer het Marsdiep. Als scheiding tussen Rijn en Schelde werd de 50 % lijn aangehouden die gevonden werd uit de cijfers van de Wiron-tocht.

Er bleek nu echter geen sprake te zijn van conservatief gedrag van het nitraat. In het bijzonder is dit duidelijk te zien aan de punten van het Scheldegebied. (zie Figuur 8). Bij S is groter dan 33,75 en S is kleiner dan 30,5 liggen alle punten op vijf na boven de y-regressielijn. Tussen deze twee waarden liggen alle punten op twee na eronder. Bij de Rijnpunten is het effect veel minder uitgesproken, doch eveneens aanwezig. Ondanks de nog hoge correlatiecoëfficiënten,

Schelde $r = 0,939$

Rijn: $r = 0,950$

wil dit zeggen dat de regressielijnen niet meer te gebruiken zijn als basis voor verder onderzoek. Het verband tussen S en NO_3 is niet meer lineair. Dit wil zeggen dat er anders factoren in het spel zijn dan zuiver fysische. In de eerste plaats moet hier gedacht worden aan consumptie door fytoplankton. Dat het hele mengpatroon hierdoor zeer gecompliceerd wordt zal geïllustreerd worden aan de hand van enkele driedimensionale mengdiagrammen, waarbij NO_3 uitgezet is tegen S en tegen de mengverhouding van Schelde- en Rijnwater in de zoetwaterfractie. (zie Figuur 9).

Fig. 9a. geeft de situatie weer zoals deze van toepassing is op de

cijfers van de februaritocht. NO_3 gedraagt zich als een conservatieve grootheid. In het vlak dat de menging van 100 % Scheldewater met zeewater aangeeft, (dit is het rechter zijvlak), is de projectie aangebracht van het punt bij S is nul bij 50 % mengverhouding van Rijn- en Scheldewater. Dit is weergegeven door: 50 %'. Op dezelfde wijze is de S-nulwaarde van 100 % Rijnwater in dit vlak geprojecteerd. Het rechterzijvlak geeft nu dus in feite het eerder gebruikte tweedimensionale NO_3 -S diagram weer.

Fig. 9b geeft een situatie waarbij consumptie plaats vindt. Hier wordt gesteld dat eerst Rijn- en Scheldewater mengen, en dat daarna pas consumptie van het nitraat plaats vindt. Hoewel het verband tussen NO_3 en S niet meer rechtlijnig is, ligt toch in de projectie in het rechter zijvlak (dus weer het tweedimensionale mengdiagram, NO_3 -S) de 50 % mengverhouding precies tussen de 100 % waarden van Rijn- en Scheldewater in.

Fig. 9c geeft de vermoedelijke werkelijke situatie weer. Eerst komt de Schelde in zee, later komt de Rijn erbij. Dus tijdens de menging van Rijn- en Scheldewater treedt ook consumptie op. Dit houdt in dat het verband tussen NO_3 en de Schelde/Rijn mengverhouding ook niet rechtlijnig is. De waarden die in de projectie in het rechterzijvlak (het "klassieke" NO_3 -S diagram) precies tussen de 100 % Schelde- resp. Rijnwaarden in liggen, geven nu niet meer de 50 % mengverhouding weer, zoals uit de figuur blijkt. Hoe de verhoudingen in werkelijkheid liggen valt niet uit te maken.

a. Bepaling van het ontbrekende nitraat

Om een indruk te krijgen van hetgeen gebeurd is met het NO_3 in zee werd getracht een maat te vinden voor de hoeveelheid ontbrekende NO_3 per monsterpunt. Hiervoor was het nodig een waarde te creëren

voor elk monsterpunt zoals die zou zijn als geen consumptie plaats zou vinden. In eerste instantie was hiervoor een NO_3 -S diagram nodig, zoals dat zou zijn als NO_3 conservatief was. Voor het bepalen van een conservatieve 100 % Scheldewaterlijn trad weer de moeilijkheid naar voren dat geen Schelderivierwatergegevens verkrijgbaar waren. Het beste wat gedaan kon worden om een Schelde-rivierwaterwaarde van het NO_3 te bepalen, was extrapolatie uit het NO_3 -S diagram (Fig. 8). Hiertoe werd één punt bepaald door de waarden te middelen van een aantal van de laagste NO_3 -waarden van monsterpunten in het Scheldegebied bij de hoogste saliniteiten. Een tweede punt werd gevonden door de drie zoetste punten met de hoogste NO_3 -waarden (in de Scheldemonding) te middelen. Extrapolatie leverde de volgende waarde op:

Schelde: $385 \mu\text{gat/l NO}_3$

dit is iets lager dan in februari. ($394 \mu\text{gat/l}$).

De verdeling van de Rijnpunten leende zich slecht voor extrapolaties. Opvragen van nog niet gepubliceerde RIZA-gegevens deed uitkomen dat het NO_3 -gehalte bij Gorkum vrij regelmatig was verlopen gedurende de periode 8 april - 29 mei. De bemonstering van het gebied vóór de Rijnmondig valt in deze periode. Voor de Rijn-rivierwaterwaarde werd het gemiddelde genomen van deze Gorkumcijfers (Fig. 7).

Rijn: $168 \mu\text{gat/l NO}_3$

Bij de hoge saliniteiten was praktisch geen NO_3 meer aanwezig.

Er werd echter verondersteld dat, indien geen consumptie had plaatsgevonden, de kanaalwaterwaarde praktisch gelijk zou zijn aan die in februari. Als derde punt in het hypothetische conservatieve NO_3 -S diagram werd dus gekozen $5 \mu\text{gat/l NO}_3$ bij S is 35 promille.

Aan de hand van deze drie punten werden de 100 % Rijnlijn en de 100 % Scheldelijn getekend zoals die hadden moeten lopen als geen consumptie

had plaatsgehad. Bovendien werden hierin lijnen getekend voor resp. 90 %, 80 %, 70 %, 60 %, 50 %, 40 %, 30 %, 20 %, 2n 10 % Scheldewater. De sectoren tussen deze lijnen werden in de zelfde volgorde genummerd van 1 t/m 10 (zie Fig. 10). Elk van deze sectoren correspondeert met een gebied in zee waarin het water deze mengverhouding heeft (vergelijk Fig. 6). Zou men nu van elk monsterpunt de mengverhouding van Rijn- en Scheldewater kennen, dan zou men uit deze "percentagewaaier" kunnen aflezen (bij dezelfde S als van het monster) wat het NO_3 -gehalte geweest zou zijn als geen consumptie had plaats gehad. Door hier de werkelijk gevonden waarde af te trekken vindt men dan de hoeveelheid ontbrekende nitraat. Dit tekort zou het gevolg zijn van consumptie door fytoplankton.

Nu werd van de nogal ruwe vooronderstelling uitgegaan dat het zuivere fysische mengpatroon van Schelde- en Rijnwater voor de Nederlandse kust sinds februari ongeveer gelijk gebleven zou zijn. Zodoende werd op grond van de resultaten van de februaritocht het gebied voor de kust verdeeld in tien stukken, corresponderend met de percentage-sektoren uit de percentagewaaier (Fig. 10). Deze stukken werden op de zelfde wijze genummerd van 1 t/m 10 (zie Fig. 11).

Het is duidelijk dat hier een fout geïntroduceerd is, daar van grove vooronderstellingen uitgegaan is. Hierop valt later echter terug te komen.

Op grond van de gebiedenindeling werden alle monsterpunten verdeeld over de bovengenoemde tien percentageklassen.

Het gevraagde nitraattekort werd nu bepaald door de werkelijke nitraatwaarden van een monster af te trekken van de nitraatwaarde die bij de saliniteit van dit monster ongeveer midden in de sektor valt die correspondeert met het gebied waarin dit monster ligt. Deze procedure werd zeer eenvoudig gemaakt door de percentagewaaier

(Fig. 10) op transparant millimeterpapier te construeren en daarna nauwkeurig over het NO_3 -S diagram (Fig. 8) te leggen. Op deze wijze kon, door elk punt de bijbehorende percentageklasse te zoeken, het tekort direkt afgelezen worden op de vertikaal door dat punt.

Voor elk monsterpunt werden de gevonden tekorten van de drie monsters (oppervlakte, $\frac{1}{2}$ hoogte en bodem) gemiddeld. Deze gemiddelde tekorten van elk monsterpunt werden in kaart gebracht (zie Fig. 12).

Boven alle verwachting bleek een regelmatig patroon op te treden. Het beeld werd beheerst door een grote plek, even buiten de kust vóór de mondingsgebieden van de grote rivieren, waar de tekorten maximaal waren. Vanuit deze plek namen de tekorten naar buiten toe geleidelijk af.

Beschouwen wij nu nogmaals de wijze waarop het gebied in 10 stukken verdeeld is, (Fig. 11), dan zien wij dat deze stukken wat vorm en positie betreft fout kunnen zijn, doch onmogelijk wat betreft hun onderlinge volgorde.

Deze volgorde is nu juist wat de regelmaat bepaalt in het patroon van de tekorten. Verandert men de gebiedenindeling (met behoud van volgorde) dan zal dit op de plek van de grootste tekorten geen andere invloed hebben dan dat deze enigszins van vorm en positie verandert. Deze veranderingen kunnen echter niet groot zijn ten opzichte van de grootte van de plek.

b. Produktie

Met nadruk moet gezegd worden dat de plek waar de grootste NO_3 -tekorten heersen, niet gezien mag worden als de plek waar de meeste produktie plaats vindt. Dit zal aan de hand van het volgorde worden toegelicht.

We gaan uit van een menging van één zoetwaterbron met hoog

NO_3 -gehalte met zeewater met NO_3 gehalte nul en een saliniteit van 35 promille. Zou het NO_3 conservatief zijn, dan is het verband met de saliniteit één zuivere rechte lijn.

Ten opzichte van deze conservatieve lijn zal een tekort ontstaan, als na lozing van het zoete water in zee consumptie optreedt. Als overal gelijke consumptie plaatsvindt, dan zal naar het zoutere water tœ het tekort steeds meer toenemen. Houdt ergens de consumptie op, dan zal in het verdere verloop naar zuiver zout water een tekort blijven bestaan dat procentueel gelijk blijft, maar in absolute waarde kleiner wordt. Immers, bij 35 promille is het nitraatgehalte nul, de conservatieve waarde zou dan ook nul zijn, dus daar is het tekort ook nul.

De kromme die het werkelijke verband tussen S en NO_3 weergeeft als overal consumptie optreedt zal door het met toenemende S steeds toenemende tekort bij een saliniteit veel lager dan 35 promille naar de nulwaarde van NO_3 neigen. Daar deze nulas en de conservatieve lijn convergeren, kan dan het tekort niet verder toenemen, het moet afnemen. Dit wil zeggen dat geen consumptie meer plaats kan hebben, dit wil zeggen dat op het punt waar het tekort maximaal is (d.i. het punt waarna met toenemende S het tekort weer afneemt) de NO_3 -concentratie beperkend wordt voor de consument. (Hier wordt buiten beschouwing gelaten dat vóór dit ogenblik reeds een andere voedingsstof beperkend geworden kan zijn).

Het is dus niet zo dat het tekort een maat is voor de produktie, de mate van verandering van het tekort is een maat voor de produktie.

Bij een bepaalde produktie voor het maximum, (vanuit de rivier gerekend) zal een bepaald tekort ontstaan. Bij precies hetzelfde tekort ná het maximum zal daarentegen praktisch geen produktie op kunnen treden.

De grote mate van onnauwkeurigheid in de cijfers die het tekort weergeven, en hun geringe aantal laten geen nauwkeurige analyse toe van de wijze waarop het tekort precies verandert. Bovendien zou hiervoor veel meer bekend moeten zijn over stromingspatronen en stroomsnelheden in het betrokken gebied. Er zal dus niet verder gegaan worden dan het globaal aangeven van de punten waar vanuit de rivieren gezien het tekort maximaal is. Deze punten vormen een lijn, ongeveer evenwijdig aan de kust. Deze lijn moet dus tevens de concentratie aangeven waarbij NO_3 beperkend zou kunnen worden. We zouden op grond van voorgaande redenering kunnen zeggen dat in het gebied tussen deze lijn en de kust de produktie hoger is dan verder naar buiten in de Noordzee. Een verhoogde produktie in het voedselrijke (afvalstoffen!) kustwater werd door KALLE aan de Engelse oostkust gevonden (KALLE, 1954).

Het verloop van bovengenoemde lijn kan aanschouwelijk gemaakt worden door de isolijnen van de tekorten (Fig. 12) te vergelijken met hoogtelijnen in een gebergte. Het grootste tekort geeft de hoogste top aan. Stelt men zich nu in dit model op de plaats van de mondingsgebieden van Rijn en Schelde een oostwaarts stromende rivier voor, en aan de andere zijde van de "top", er tegenover een westwaarts stromende, dan wordt de bedoelde lijn weergegeven door de waterscheiding tussen deze twee rivieren. Deze lijn, in Fig. 12 met A aangeduid, blijkt ongeveer te corresponderen met de isolijnen van 10 en $5 \mu\text{gat/l NO}_3$ (in Fig. 12 resp. B en C). In de literatuur vinden we beperkende waarden van nitraat van 3 á $4 \mu\text{gat/l}$ (HARVEY, 1941). De mogelijkheid blijft dus bestaan dat reeds eerder een andere voedingsstof beperkend was.

C. Nitriet

De cijfers die het nitrietgehalte in het zeewater aangeven bleken niet geschikt te zijn voor uitgebreide interpretatie. Zowel de kaarten van de direkte waarden als het NO_2 -S diagram bieden een zeer grillige aanblik. Bij de resultaten van de WIRON-tocht in het bijzonder. Het bleek dat bij deze tocht geen onderscheid gemaakt kon worden tussen verschillende watermassa's (zie Fig. 13, en ook aanhangsel correllatierekening). Mogelijk kan de grote mate van grilligheid gedeeltelijk worden toegeschreven een defect aan de vrieskast, waardoor een groot aantal monsters enige tijd ontdooit is geweest. Het is bekend dat veranderingen in nitrietmonsters naar alle kanten kunnen optreden (RAKESTRAW, 1936). In overeenstemming met RAKESTRAW (1936) werd gevonden dat tussen nitraat en nitriet geen strak verband bestaat. Dit wordt geïllustreerd door een correllatieberekening aan 25 willekeurige monsters, waarbij voor het verband een correllatie coefficient gevonden werd van 0,38. Met een tolerantie van 5% is dit nog juist significant als correllatie, bij $2\frac{1}{2}\%$ juist niet meer (zie aanhangsel correllatierekening). Dat op zijn minst van enige correllatie sprake moet zijn is zonder meer duidelijk daar nitraat en nitriet in het zelfde monster op de zelfde wijze verdund worden bij menging met zout water. De cijfers van de Beukelsz-tocht vertonen een regelmatig verloop. De waarden bleken afgezien van de waarden dicht onder de kust aanzienlijk lager te zijn dan in februari. Dit blijkt direkt uit de kaarten. Ook in het NO_2 -S diagram bleek de spreiding minder groot te zijn dan in februari. Er bleek een redelijke correllatie te zijn:

februari:

mei:

Schelde: $r = 0,572$ Schelde: $r = 0,718$ Rijn: $r = 0,562$ Rijn: $r = 0,938$

De punten van Rijn en Schelde lagen nu wel gescheiden, waarbij zich he opmerkelijke feit voordeed dat de Scheldewaarden veel lager waren dan de Rijnwaarden (verg. Fig. 13 en 14). Dit zou toegeschreven kunnen worden aan de lange verblijfsduur van het water in het Schelde-estuarium. Het makkelijk opneembare nitriet kan dan reeds grotendeels verbruikt zijn.

Om de situatie in de Schelde te vergelijken met de Rijn (Rijnwater is ca. 2 dagen in Nederland) werd een schatting gemaakt van de verblijfsduur van het water in het Scheldeestuarium. Het oppervlakte is ca. 325 km^2 of: $325 \cdot 10^6 \text{ m}^2$. Bij een gemiddelde diepte van ca. 3 m. is dit een volume van ca. 10^9 m^3 . Het gemiddelde zoutgehalte is ca. 13 promille, dus ca. $2/3$ van het water is zoet water, dit is ca. $7 \cdot 10^8 \text{ m}^3$. De Schelde loost gemiddeld bijna 10^2 m^3 zoet water per seconde. Het duurt dus $7 \cdot 10^6$ sec. voordat al het water (zoet) in de Schelde vervangen is. De verblijfsduur in het Schelde-estuarium is dus: $7 \cdot 10^6 \text{ sec.} = 7000 \cdot 10^3 \text{ sec.} = 2 \cdot 10^3 \text{ uur.}$

Dit is tweeëneenhalve á drie maand. Dat in zoveel tijd veel met de nitrietconcentratie kan gebeuren behoeft geen verder betoog.

VI. AANHANGSEL

Correllatierekening

In het voorgaande werd veelvuldig gebruik gemaakt van lineaire correllatierekening. Het lijkt daarom nuttig een overzicht te geven van de toepaste wiskundige handelingen.

Het gaat hier on het vaststellen van de beste lijn door een verzameling punten gegeven door twee lineair afhankelijke variabelen x en y .

Voor elke gegeven y is er een bepaald gebied waarbinnen de x -waarden liggen. $y = f(x)$

Voor elke gegeven x is er een bepaald gebied waarbinnen de y -waarden liggen. $x = f(y)$

$y = f(x)$ en $x = f(y)$ worden gegeven door twee lijnen.

Deze lijnen vallen samen als alle punten van de verzameling precies op één lijn liggen. Zij vallen dan samen met deze lijn.

Voor de berekening van deze twee lijnen, die ook aldus geformuleerd kunnen worden: $(x - \bar{x}) = b (y - \bar{y})$ en $(y - \bar{y}) = b' (x - \bar{x})$ zijn de volgende grootheden nodig:

$$\begin{aligned}\sum x &= x_1 + x_2 + \dots + x_n \\ \sum y &= y_1 + y_2 + \dots + y_n \\ \sum x^2 &= (x_1)^2 + (x_2)^2 + \dots + (x_n)^2 \\ \sum y^2 &= (y_1)^2 + (y_2)^2 + \dots + (y_n)^2 \\ \sum xy &= (x_1)(y_1) + (x_2)(y_2) + \dots + (x_n)(y_n) \\ n &= \text{aantal punten}\end{aligned}$$

Hieruit worden afgeleid:

$$\begin{aligned}Kx &= \sum x^2 - (\sum x)^2/n && (\text{kwadraatsom } x) \\ Ky &= \sum y^2 - (\sum y)^2/n && (\text{kwadraatsom } y) \\ Pxy &= \sum xy - (\sum x)(\sum y)/n && (\text{produktsom } xy)\end{aligned}$$

In de betrekkingen $(x - \bar{x}) = b(y - \bar{y})$ en $(y - \bar{y}) = b'(x - \bar{x})$

is nu: $b = Pxy/Kx$ terwijl $\bar{x} = \frac{\sum x}{n}$ en $\bar{y} = \frac{\sum y}{n}$.

De correlatiecoëfficiënt r welke een maatstaf is voor de engheid van het lineaire verband is:

$$r = Pxy / \sqrt{Kx \cdot Ky}$$

Zo is voor de berekeningen van de eerste Wirontocht:

$$x = (35,100 - \text{saliniteit}) \cdot 1000$$

$$y = \text{NO}_3$$

Schelde: $\sum x = 153556$

$$\sum y = 1705$$

$$\sum x^2 = 643966294$$

$$\sum y^2 = 71491$$

$$\sum xy = 6652566$$

$$n = 65$$

$$Kx = 281205600$$

$$Ky = 26768$$

$$r = 0,96$$

$$Pxy = 2624674$$

$$b = 0,00933$$

$$b' = 98,1$$

$$y = 0,00933x + 4,2$$

$$x = 98,1y - 208$$

Op dezelfde manier:

Rijn: $y = 0,00746x + 4,9$

$$x = 129y - 529$$

$$r = 0,98$$

IJssel: $y = 0,00379x + 7,8$

$$x = 233y - 1623$$

$$r = 0,94$$

Om de precisie te toetsen stellen we variantietabel op.

Hierin is:

dF het aantal vrijheidsgraden

SS kwadraatsom (Sum of Squares)

MS Mean Square, d.i. SS/dF

s^2 de geschatte variantie van b maal Kx

ofwel $(Ky - b \cdot Pxy) / (n-1)$ waarin $n-1 = dF_{(Ky - b \cdot Pxy)}$

de variantie van b is:

$$V(b) = \frac{s^2}{Kx}$$

de geschatte variantie:

$$V(b)_{est} = s^2 / Kx \quad (\text{est. is estimated})$$

Schelde-Variantietabel:

	SS	dF	MS
Ky	26768	n-1= 64	
b.Pxy	24488	1	24488
Ky-bPxy	2280	n-2= 63	$s^2 = 36,19$

$$V(b)_{\text{est.}} = 0,0000001287$$

Standarddeviatie (Standard Error, s.e.) geschat

$$s.e.(b)_{\text{est.}} = \sqrt{V(b)_{\text{est}}} = 0,000359$$

Voor $100(1-\alpha)\%$ waarschijnlijkheid is b

$$b \pm \frac{t(n-2, 1-\frac{1}{2}\alpha) \cdot s}{Kx_{\frac{1}{2}}} = b \pm t(n-2, 1-\frac{1}{2}\alpha) \cdot (s.e(b))$$

Voor $\alpha = 0,05$ is b:

$$\begin{aligned} &= 0,00933 \pm t(n-2, 1-\frac{1}{2}\alpha) \cdot (s.e(b)) \\ &= 0,00933 \pm t(63, 0,975) \cdot 0,000359 \\ &= 0,00933 \pm 2,00 \cdot 0,000359 \\ &= 0,00933 \pm 0,000718 \end{aligned}$$

($t(63, 0,975)$ opzoeken in tabel)

ofwel:

$$0,01005 \geq b \geq 0,00861 \text{ bij } 95\% \text{ waarschijnlijkheid.}$$

Tevens is $R^2 = b \cdot P_{xy}/K_y$ maal 100 = 91,5 %

dwz. de regressievergelijking verklaart 91,5 % van de totale gevonden variatie.

Op dezelfde manier vinden we voor de Rijn

$$0,00780 \geq b \geq 0,00712 \text{ (95\%)} \quad \text{en } R^2 = 96,1 \%$$

en voor de IJssel

$$0,00436 \geq b \geq 0,00322 \text{ (95\%)} \quad \text{en } R^2 = 88,3 \%$$

Bij resp. Schelde, Rijn en IJssel is $t = b/s.e.(b)$ zeer veel

groter dan resp. 2,00 1,99 en 2,06 zodat $H_0: b = 0$

verworpen moet worden. (cijfers uit tabel)

(H_0 zegt: $b = 0$, er is geen verband tussen x en y).

Toetsing van c in de vergelijking $y = bx + c$

Waarschijnlijkheidsgebied 95 %.

$$s.e.(c) = \left\{ \frac{\sum x^2}{n \sum (x - \bar{x})^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \cdot s$$

$$\begin{aligned} \text{gebied voor } c: \quad & c \pm (n-2, 1-\frac{1}{2}\alpha) \left\{ \frac{\sum x^2}{n \sum (x - \bar{x})^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \cdot s \\ & = c \pm (n-2, 1-\frac{1}{2}\alpha) \sqrt{\sum x^2 / n K_x} \cdot s^2 \end{aligned}$$

$$\text{Schelde:} \quad c \pm 2,00 \sqrt{\frac{643966294}{65.281205600}} \cdot 36,19 = 4,2 \pm 2,26$$

$$\text{dus } 6,46 \geq c \geq 1,94 \quad (95\%)$$

Op dezelfde manier:

$$\text{Rijn:} \quad 6,15 \geq c \geq 3,65 \quad (95\%)$$

$$\text{IJssel:} \quad 9,11 \geq c \geq 6,49 \quad (95\%)$$

Toetsing van y in de vergelijking $y = bx \pm c$

$$\text{est. } V(y) = s^2 \left\{ 1/n + (x - \bar{x})^2 / K_x \right\}$$

$$\text{Schelde:} \quad \text{est. } V(y) = 36,19 \left(1/65 + (x - 2362)^2 / 281205600 \right)$$

$$\text{voor } x = \bar{x} \quad \text{is dus } \text{est. } V(y) = 0,557$$

$$\text{dus } \text{est. } s.e. = 0,746$$

$$\text{voor } x = 0 \quad \text{is } \text{est. } V(y) = 0,557 + 0,718 = 1,275$$

$$\text{est. } s.e.(y) = 1,129$$

$$\text{voor } x = 10,000 \quad V(y) = 0,557 + 7,508 = 8,065$$

$$\text{est. } s.e.(y) = 2,84$$

voor 95 % waarschijnlijkheid is y :

$$y \pm 2,00 \cdot s.e.$$

$$\text{d.w.z.} \quad \text{voor } x = \bar{x} \quad \text{is } 24,71 \leq y \leq 27,69$$

$$\text{voor } x = 0 \quad \text{is } 1,94 \leq y \leq 6,46$$

$$\text{voor } x = 10000 \quad \text{is } 91,82 \leq y \leq 103,18$$

Op analoge wijze werd gevonden voor de Rijn:

$$\text{est.}V(y) = 12,64 \left(\frac{1}{79} + (x-2851)^2 / 433466231 \right)$$

voor $x = \bar{x}$ is $V(y)$ est. = 0,1600 dus est.s.e.(y) = 0,400

$x = 0$ is est. $V(y)$ = 0,397 dus est.s.e.(y) = 0,630

$x = 10000$ is est. $V(y)$ = 1,650 dus est.s.e.(y) = 1,28

bij $p(95\%)$ is y : $y \pm 1,99.\text{s.e.}$

dus voor $x = \bar{x}$ is $25,40 \leq y \leq 27,00$

$x = 0$ is $3,65 \leq y \leq 6,15$

$x = 10000$ is $76,95 \leq y \leq 82,05$

en voor de IJssel:

$$\text{est.}V(y) = 5,948 \left(\frac{1}{27} + (x-1569)^2 / 78579907 \right)$$

voor $x = \bar{x}$ is est. $V(y)$ = 0,220 est.s.e.(y) = 0,468

$x = 0$ is est. $V(y)$ = 0,406 est.s.e.(y) = 0,637

$x = 10000$ is est. $V(y)$ = 5,600 est.s.e.(y) = 2,37

bij $p(95\%)$ is y : $y \pm 2,06.\text{s.e.}$

dus voor $x = \bar{x}$ is $12,74 \leq y \leq 14,66$

$x = 0$ is $6,49 \leq y \leq 9,11$

$x = 10000$ is $40,82 \leq y \leq 50,58$

Vanzelfsprekend zijn de 95% -grenswaarden van y voor $x = 0$ gelijk aan de eerder bepeelde 95%-grenswaarden van c in de vergelijking $y = bx+c$, voor $x = 0$ geldt immers $y = c$.

Bovenstaande behandelingen zijn alle toegepast op de lijn $y = f(x)$. Deze y -lijnen zijn namelijk de lijnen die in de bewerking van de gegevens gebruikt zijn. Daarbij is de nitraat dus als variabele gesteld tegen een zekere saliniteit.

Zou men voor alle y -waarden de 95% grenswaarden bepalen dan zou men een 95% significantiegebied vinden voor de hele lijn. De grenzen van dit gebied worden gevormd door twee hyperbolische krommen. Het gebied is het nauwst bij $y = \bar{y}$, $x = \bar{x}$ en wordt naar beide zijden breder. De grenzen van dit 95% significantiegebied zijn in Fig. 3 gedeeltelijk getekend voor de y -lijnen van Schelde en Rijn, om te laten zien dat

deze gebieden elkaar beginnen te overlappen tussen saliniteit 34 en 33 promille.

Overige correlatieberekeningen:

Wirontocht:

NO_3 "nieuwe" Schelde- en Rijnlijnen. (na correctie 50% verdelingslijn van de mengverhouding)

$$\begin{array}{lll} \text{Schelde:} & b = 0,00946 & b' = 96,9 \\ & y = 0,00946x + 4,0 & r = 0,958 \\ & x = 96,9y - 182 \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} \text{Rijn:} & b = 0,00735 & b' = 133 \\ & y = 0,00735x + 4,4 & r = 0,990 \\ & x = 133y - 529 \end{array}$$

NO_2

$$\begin{array}{lll} \text{Rijn:} & b = 0,00796 & b' = 39,71 \\ & y = 0,00796x + 32,84 & r = 0,562 \\ & x = 39,71y + 498 \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} \text{Schelde:} & b = 0,0122 & b' = 26,79 \\ & y = 0,0122x + 34,21 & r = 0,572 \\ & x = 26,79y + 572 \end{array}$$

correlatie tussen NO_3 en NO_2 bij 25 random monsters

$$\begin{array}{lll} x = 100 \cdot \text{NO}_2 & y = \text{NO}_3 & \\ b = 0,199 & b' = 0,722 & \\ y = 0,199x + 16,53 & r = 0,379 & \\ x = 0,722y + 40,16 & & \end{array}$$

Hoe hoger r is, hoe hoger de waarschijnlijkheid dat de correlatie tussen x en y niet toevallig is. De grootte van r is echter niet een direkte maat voor deze waarschijnlijkheid. Dit is namelijk ook nog afhankelijk van de grootte van n . Hoe groter n is, hoe kleiner r mag zijn om met de zelfde waarschijnlijkheid van een correlatie te mogen spreken. We vinden in een r/n -tabel dat bij een waarschijnlijkheid van 95% $r=0,379$ bij $n=25$ nog significant is. Bij een waarschijnlijkheid van 96 $\frac{1}{2}$ % is dat niet meer het geval. We mogen in dit geval nog van een significante positieve correlatie spreken. Daarbij moeten we ons wel rekenschap geven van het feit dat zowel NO_3 als NO_2 in het rivierwater hoge waarden heeft, en dat beide op gelijke wijze verdund worden door het zoute water.

Beukelsz-tocht:

NO_3 Schelde:

$$\begin{aligned} b &= 0,00963 & b' &= 91,3 \\ y &= 0,00963x - 7,7 & r &= 0,939 \\ x &= 91,3y + 901 \end{aligned}$$

Rijn:

$$\begin{aligned} b &= 0,00543 & b' &= 164,3 \\ y &= 0,00543x - 0,1 & r &= 0,950 \\ x &= 164,3y + 371 \end{aligned}$$

NO_2 Schelde:

$$\begin{aligned} b &= 0,00536 & b' &= 96,2 \\ y &= 0,00536x + 3,2 & r &= 0,718 \\ x &= 96,2y + 478 \end{aligned}$$

Rijn:

$$\begin{aligned} b &= 0,0211 & b' &= 41,7 \\ y &= 0,0211x - 10,8 & r &= 0,938 \\ x &= 41,7y + 840 \end{aligned}$$

N.B!

Bij NO_3 en NO_2 van de Beukelsz werd als x genomen:

$$x = (35,000 - \text{saliniteit}) \text{ maal } 1000$$

als y werd genomen:

$$\begin{aligned} \text{bij } \text{NO}_3: & & y &= \text{NO}_3 \\ \text{bij } \text{NO}_2: & & y &= 100 \cdot \text{NO}_2 \end{aligned}$$

VII. LITERATUUR

- ANONIEM, 1965. Some oceanographic and meteorological data of the of the Southern North Sea. Hydr. Newsl. Spec. Iss. No. 1 to Vol. 1.
- ANONIEM, 1966. De zoet- en zoutwaterbeweging in het mondingsgebied van het Haringvliet en de Nieuwe Waterweg. Deltawerken 38 : 424
- ARMSTRONG, F.A.J., 1965. Phosphorus. In: J.P. Riley & G. Skirrow. Chemical Oceanography.
- BENDSCHNEIDER, K. & R.J. ROBINSON, 1952. A new Spectrophotometric method for the determination of nitrite in sea water. J. Mar. Res. 11 : 87-96.
- BRAND, T. von, N. RAKESTRAW & C. RENN, 1937. Decomposition and regeneration of nitrogenous matter in sea water. Biol. Bull., Woods Hole 72 : 165.
- , 1939. Decomposition and regeneration of nitrogenous matter in sea water. Biol. Bull., Woods Hole 77 : 285.
- , 1940. Decomposition and regeneration of nitrogenous matter in sea water. Biol. Bull., Woods Hole 79 : 231.
- COOPER, L.H.M., 1937. On the ratio of nitrogen to phosphorus in the sea. J. Mar. Biol. Ass. U.K. 22 (1) : 177.
- , 1937. The nitrogen cycle in the sea. J. Mar. Biol. Ass. U.K. 22 (1) : 183.
- , 1938. Phosphate in the English Channel 1933-8, with a comparison with earlier years, 1916 and 1923-32. J. Mar. Biol. Ass. U.K. 23 (1) : 181.
- , 1939. Phosphorus, nitrogen, iron and manganese in marine zoöplankton. J. Mar. Biol. Ass. U.K. 23 (2) : 387.
- CULKIN, F., 1965. The major constituents of sea water. In: J.P. Riley & G. Skirrow. Chemical Oceanography.
- Draper, N.R. & K. SMITH, 1966. Applied Regression Analysis. John Wiley & Sons, Inc.
- EWINS, P.A. & C.P. SPENCER, 1967. The annual cycle of nutrients in the Menai traits. J. Mar. Biol. Ass. U.K. 47 : 533.

- GRASSHOFF, K., 1964. Zur bestimmung von Nitrat in Meer- und Trinkwasser. Kiel. Meeresforsch. 20 (1) : 5.
- HARVEY, H. W., 1939. Substances controlling the growth of a diatom. J. Mar. Biol. Ass. U.K. 23 : 499.
- , 1940. Nitrogen and phosphorus required for the growth of plankton. J. Mar. Biol. Ass. U.K. 24 : 115.
- , 1941. Production of life in the sea. Biol. Rev. 17 (3) : 221.
- INTERNATIONALE KOMMISSION ZUM SCHUTZE DES RHEINS GEGEN VERUNREINIGUNG. 1963, 1964, 1965 und 1966. Zahlentafeln der physikalisch-chemischen Untersuchungen des Rheins sowie der Mosel/Koblenz.
- KALLE, K. 1954. Der Einfluss des Englischen Küstenwassers auf den Chemismus der Wasserkörper in der südlichen Nordsee. Ber. Deutsch. Wiss. Komm. Meeresf. 13 (2) : 130.
- MILLER, A.R., 1950. A study of mixing processes over the edge of the continental shelf. J. Mar. Res. 9 (2) : 145.
- MORRIS, A.W. & J.P. RILEY, 1963. The determination of nitrate in sea water. Anal. Chim. Act 29 : 272-279.
- OTTO, L., 1967. Investigations on optical properties and water-masses of the Southern North Sea. Neth. J. Sea Res. 3 (4) : 532.
- POSTMA, H., 1954. Hydrography of the Dutch Waddensea. Arch. Néerl. Zool. 10 (4) : 405-511.
- , 1966. The cycle of nitrogen in the Wadden Sea and adjacent Areas. Neth. J. Sea Res. 3 (2) : 186.
- RAKESTRAW, N.W., 1936. The occurrences and significance of nitrite in the sea. Biol. Bull. Woods Hole 71 : 133.
- RYTHER, J.H., D.W. MENZEL & NATHANIEL CORWIN, 1967. Influence of the Amazon River Outflow on the ecology of the Western Tropical Atlantic. I. Hydrography and nutrient chemistry. J. Mar. Res. 25 (1) : 69.
- STRICKLAND, J.D.H. & T.R. PARSONS, 1965. A manual of sea water analysis. Fish. Res. Bd. Can. 125 (2nd ed.).
- GOLDBERG, E.D. 1965. Minor elements in sea water. In: J.P. Riley & G. Skirrow. Chemical oceanography.

- VACCARO, R.F., 1965. Inorganic nitrogen in sea water. In: J.F. RILEY & G. SKIRROW. Chemical Oceanography.
- WALLAUTSCHEK & LÜTZEN, 1963. Oceanographical and biological conditions in the North Sea. Health & Safety Office, E.N.E.A. Org. Ec. Co-op. & Dev., Paris.
- WIJVEKATE, M.L., 1964. Verklarende statistiek. Aula-boeken. (6e druk).
- WOLFF, P. de, 1965. Problemen bij de lozing van afval en afvalwater in zee. TNO-nieuws 20 : 923.

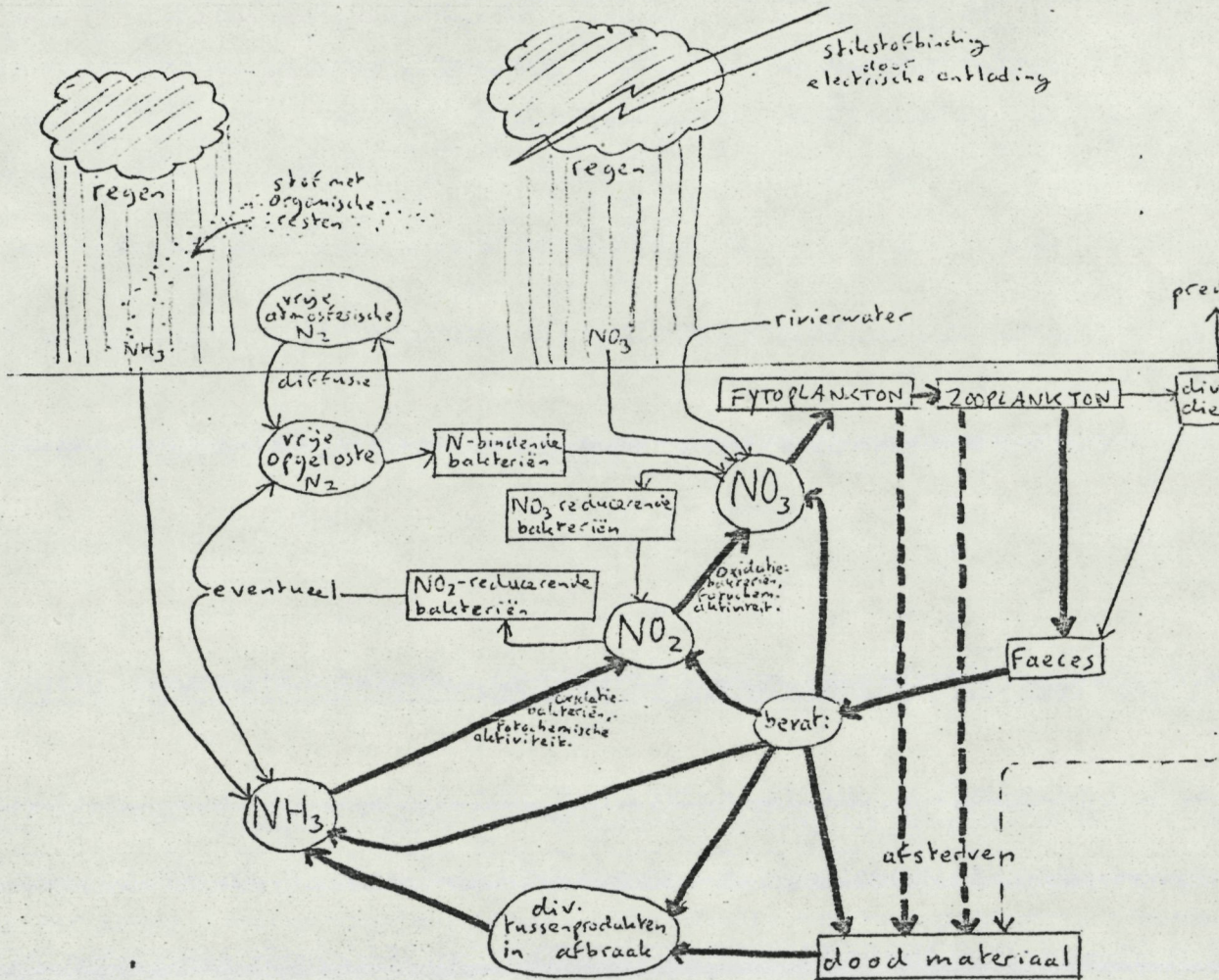


Fig. 1.

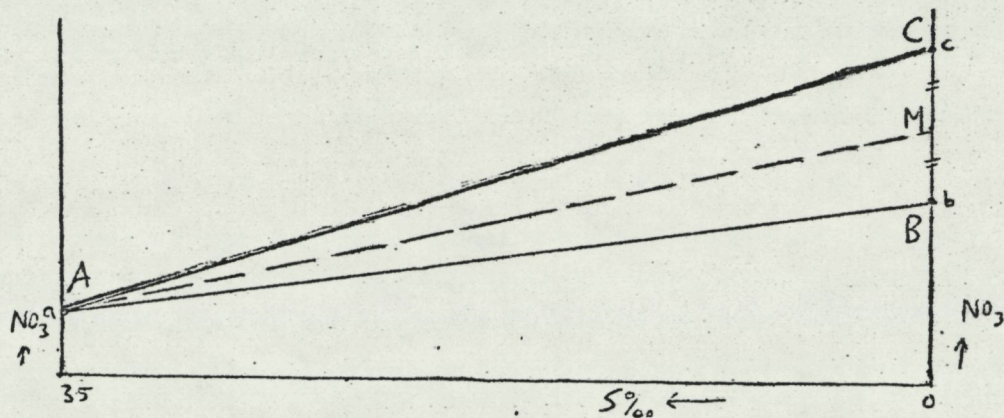
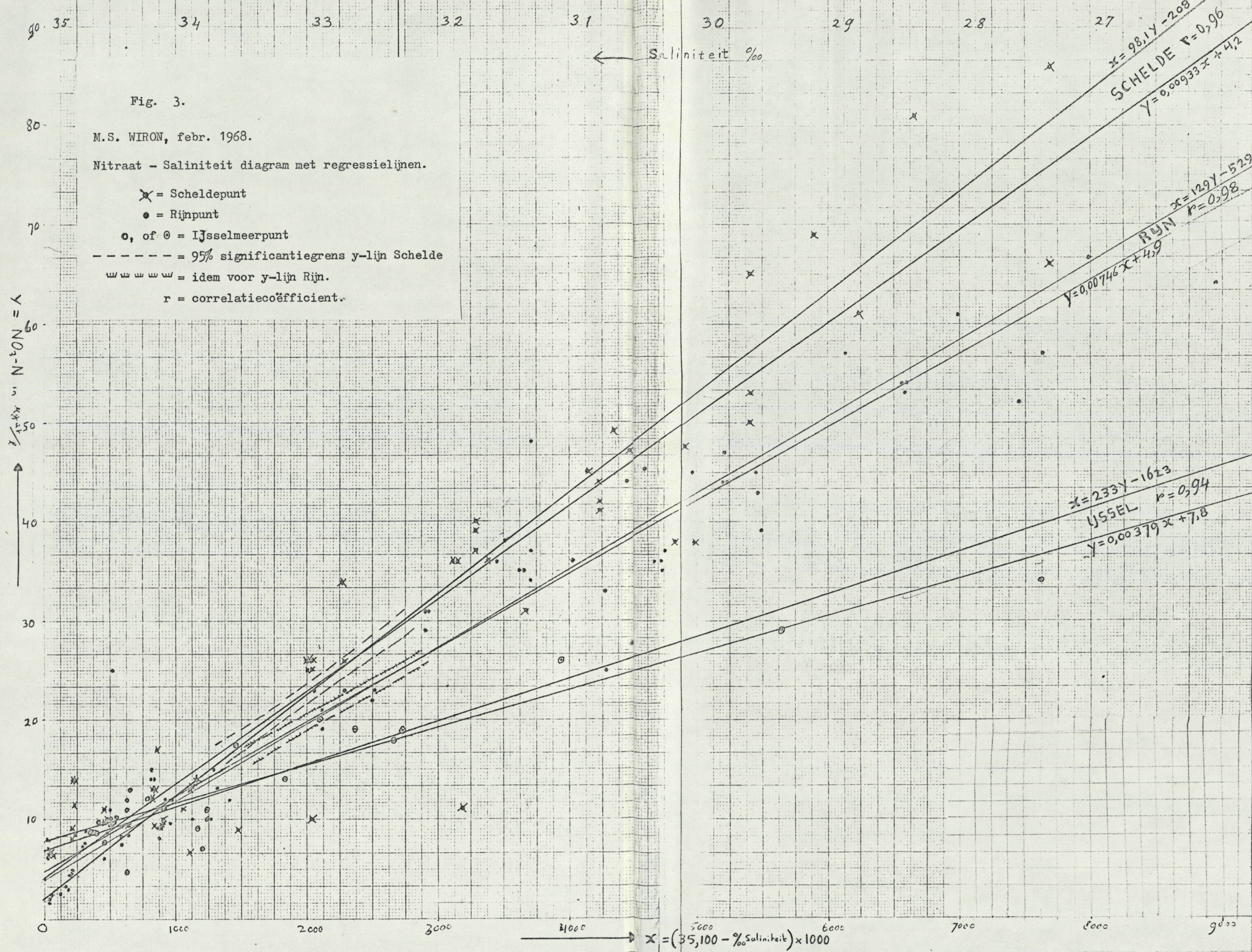


Fig. 2.



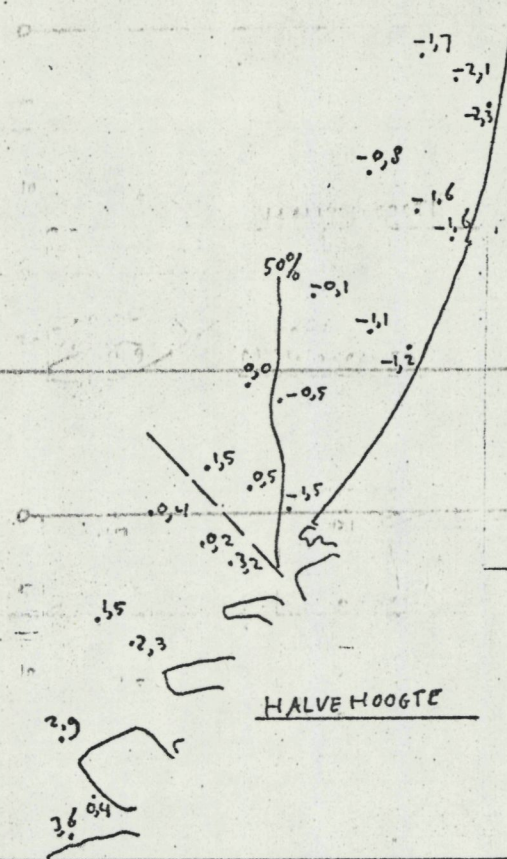
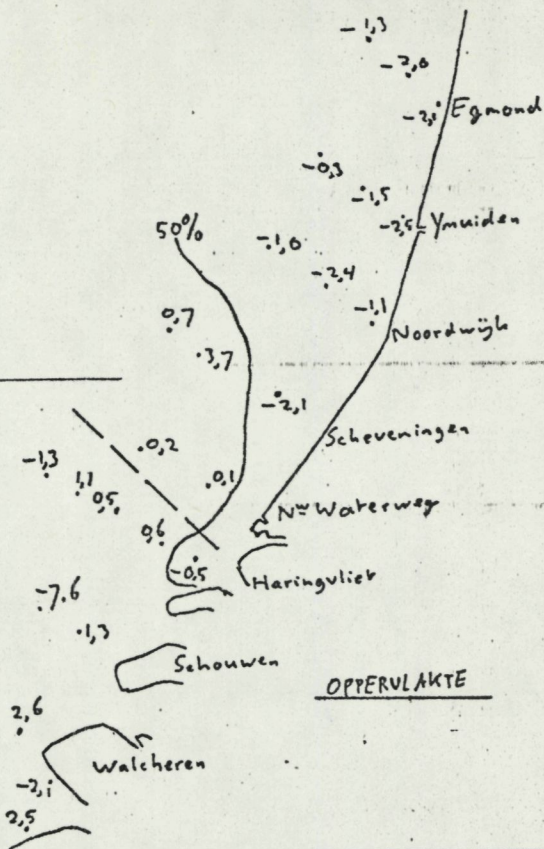


Fig. 4.

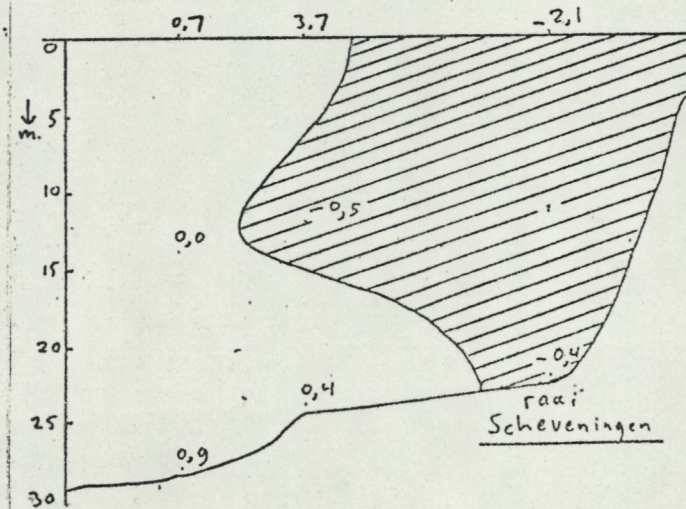
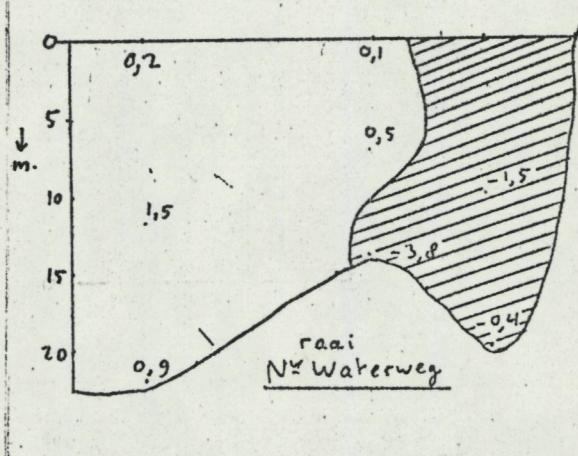
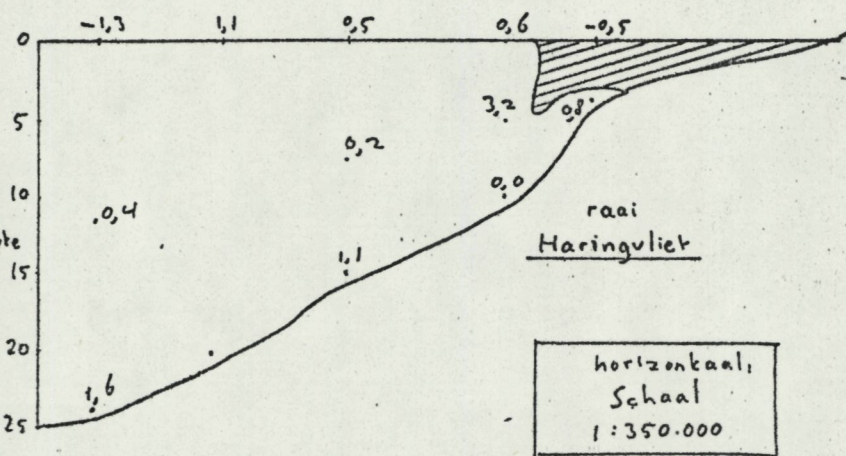
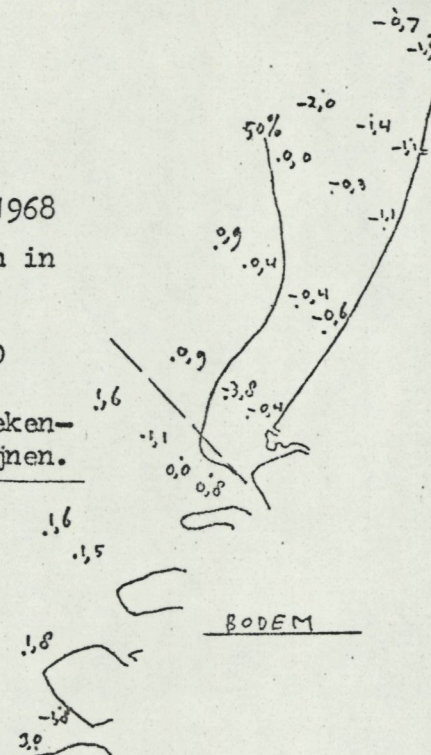
M.S. Wiron, Febr. 1968

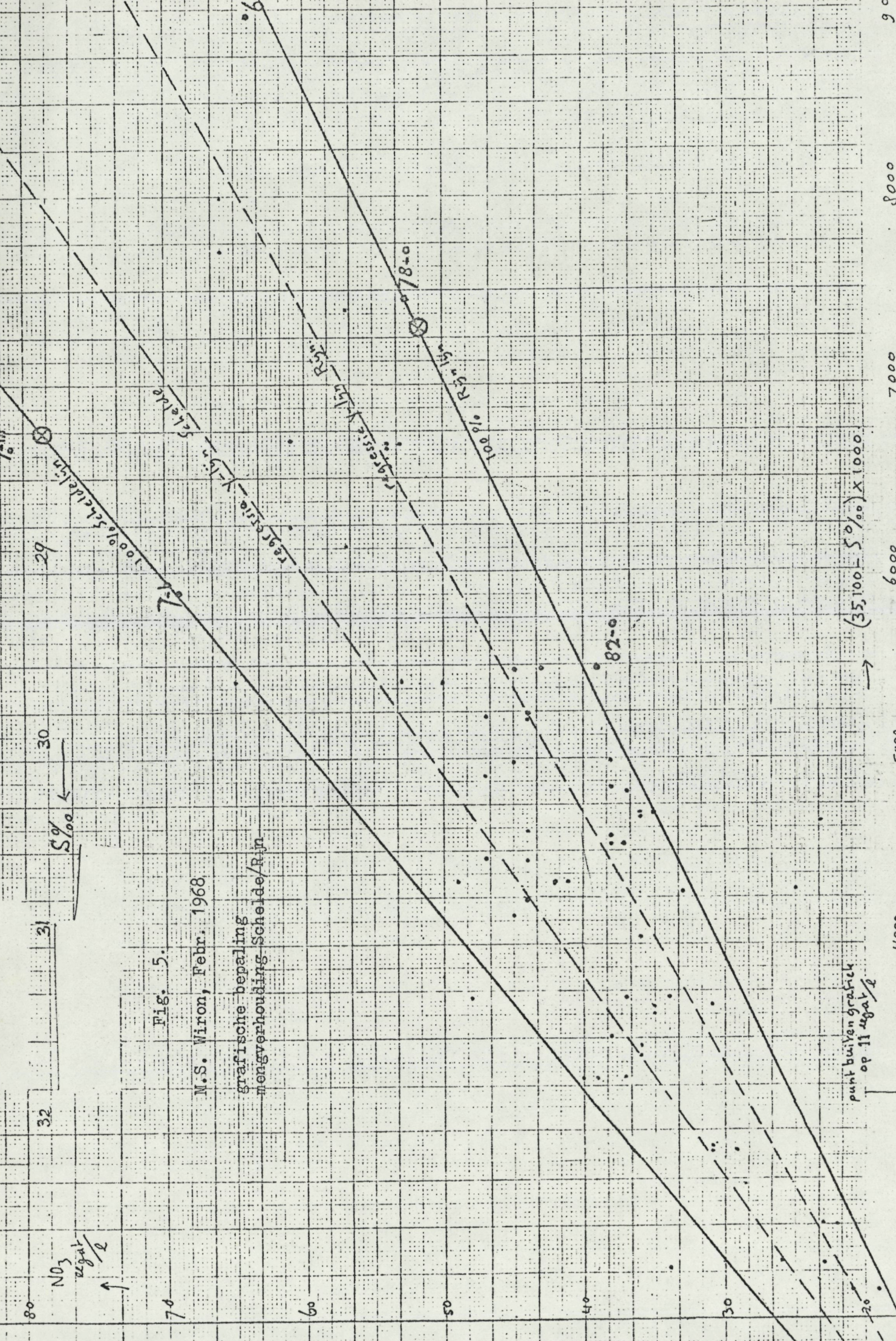
constructie 50% lijn in
mengverhouding

Schelde - Rijn.

Schaal 1: 1,400.000

--- = scheiding
gebruikt bij de bereken-
ing der regressielijnen.





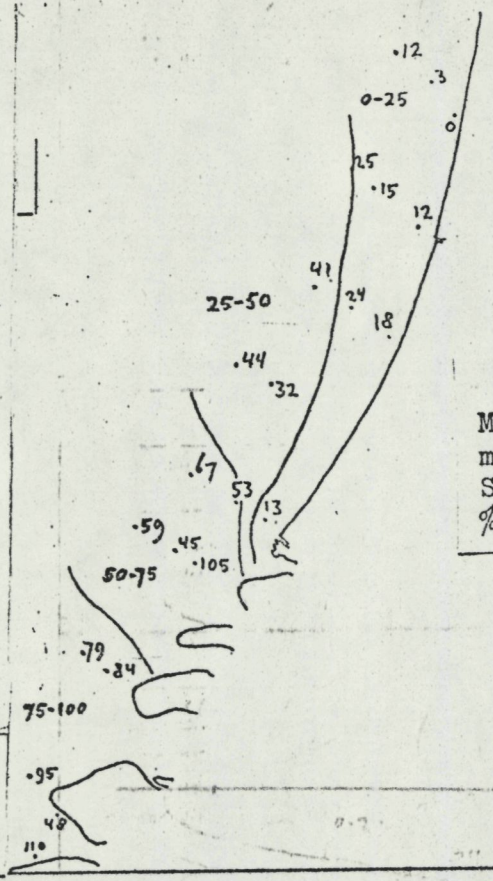
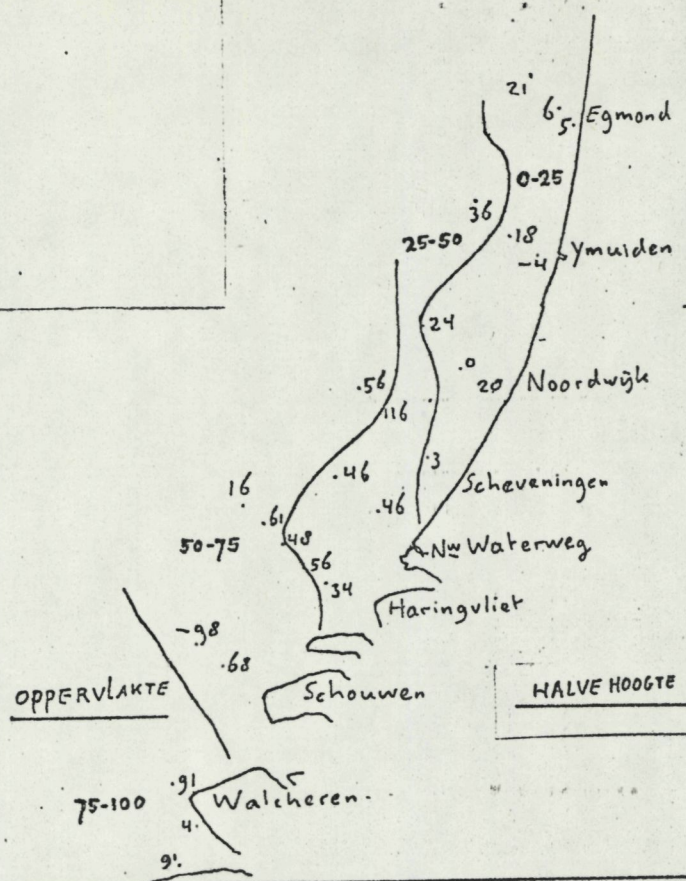
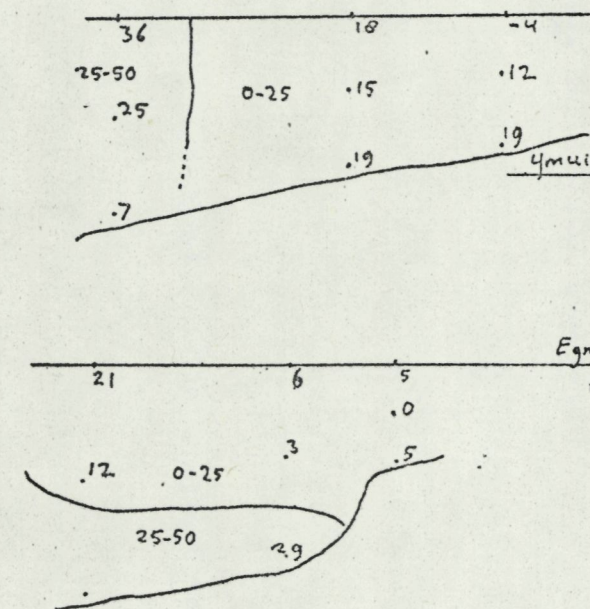
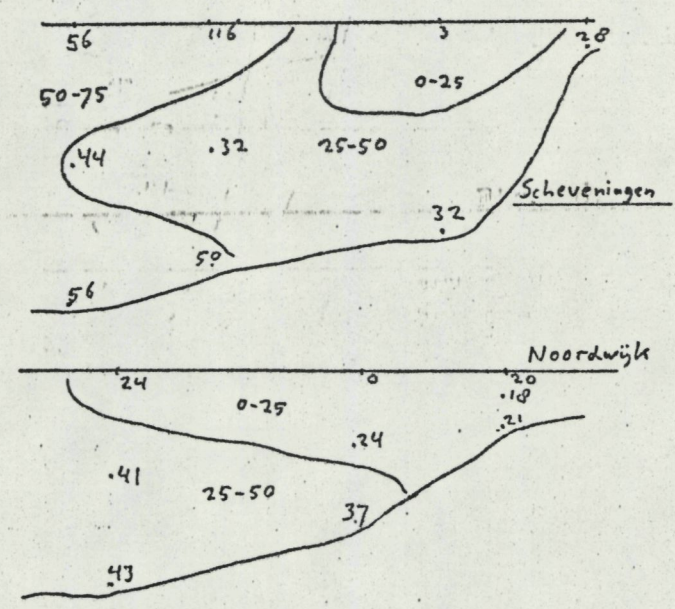
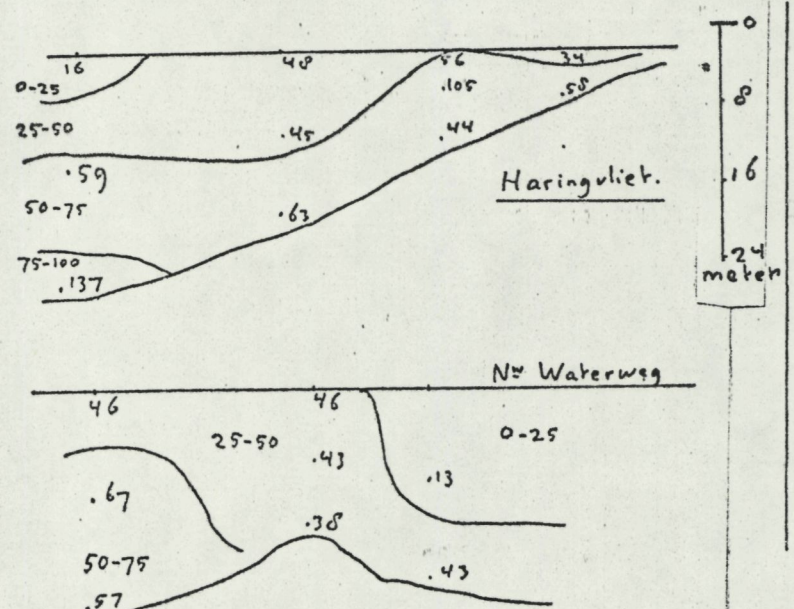
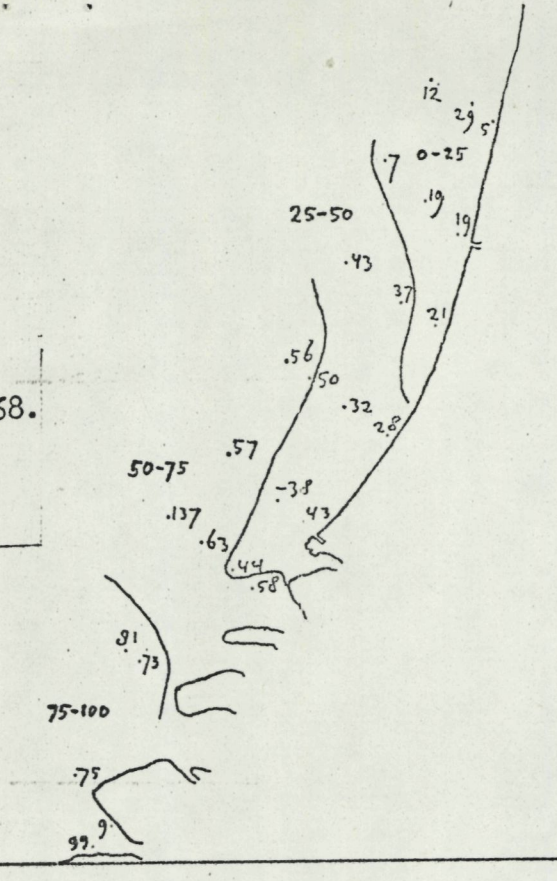


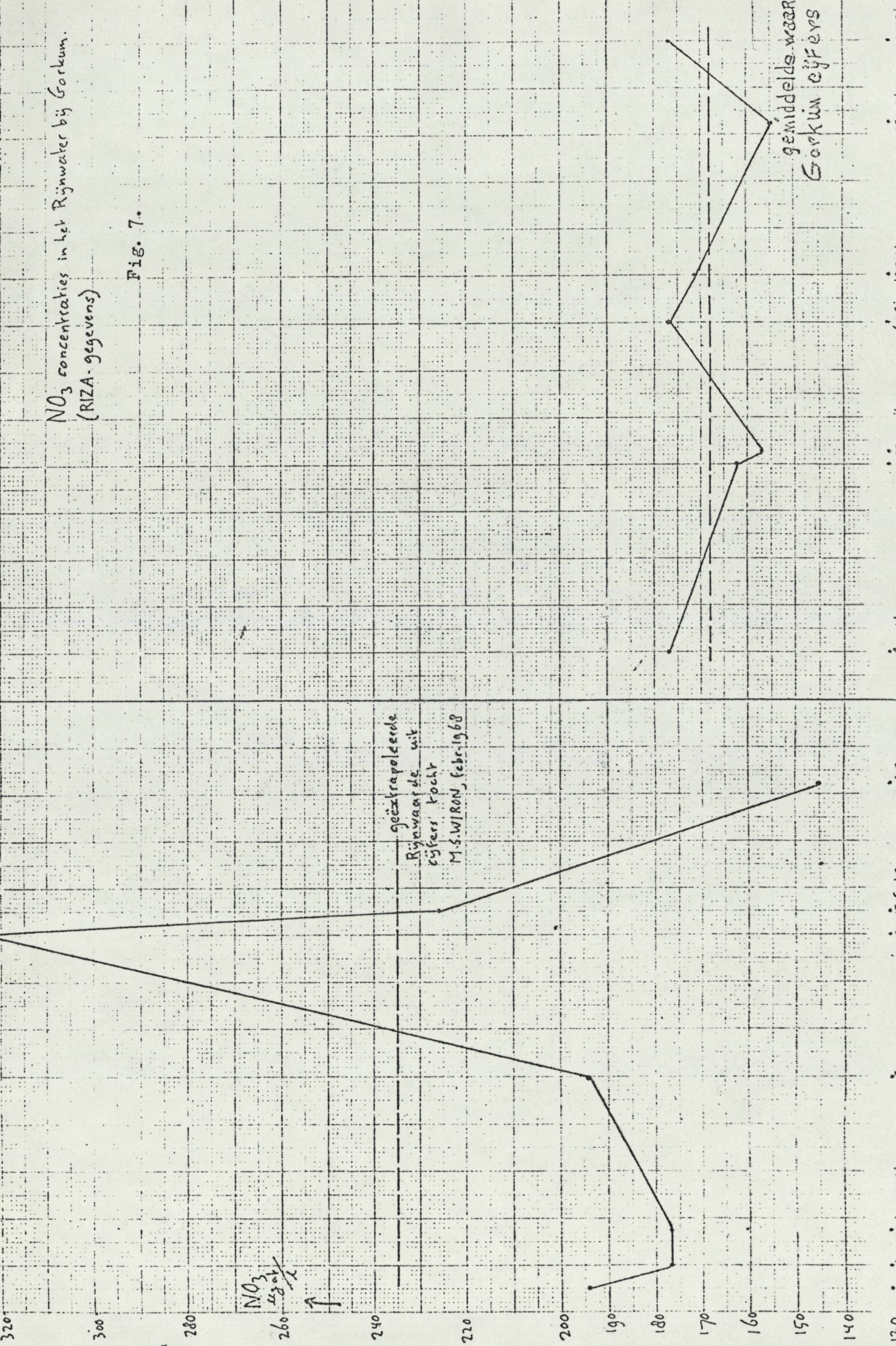
Fig. 6.
M.S. Wiron, Febr. 1968.
mengverhouding
Schelde - Rijn
% Schelde

BODEM



NO_3 concentraties in het Rijnwater bij Gorkum.
(RIZA-gegevens)

Fig. 7.



60 35

34

33

32

31

30

29

M.S. Weenkelsz., mei 1968

NO₃ - Saliniteit.

x = Schelde

o = Rijn

r = correlatie coefficient

--- = Schelde } regressie-

--- = Rijn } lijnen

Fig. 8.

← Saliniteit ‰

SCHELDE
r = 0,939

Rijn

r = 0,9

100% Rijn

700%

40

30

20

10

↑

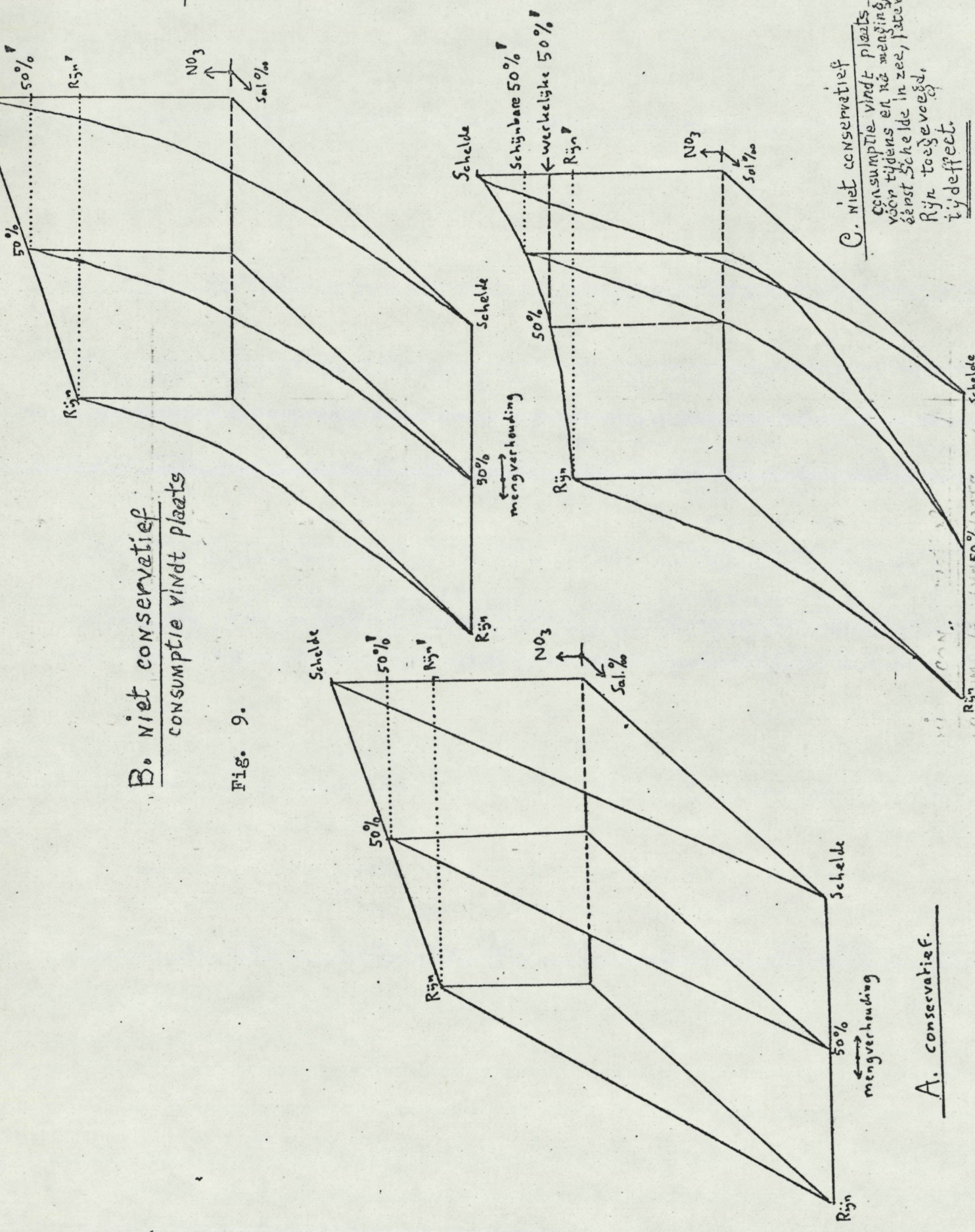
30

20

10

B. niet conservatief
consumptie vindt plaats

Fig. 9.



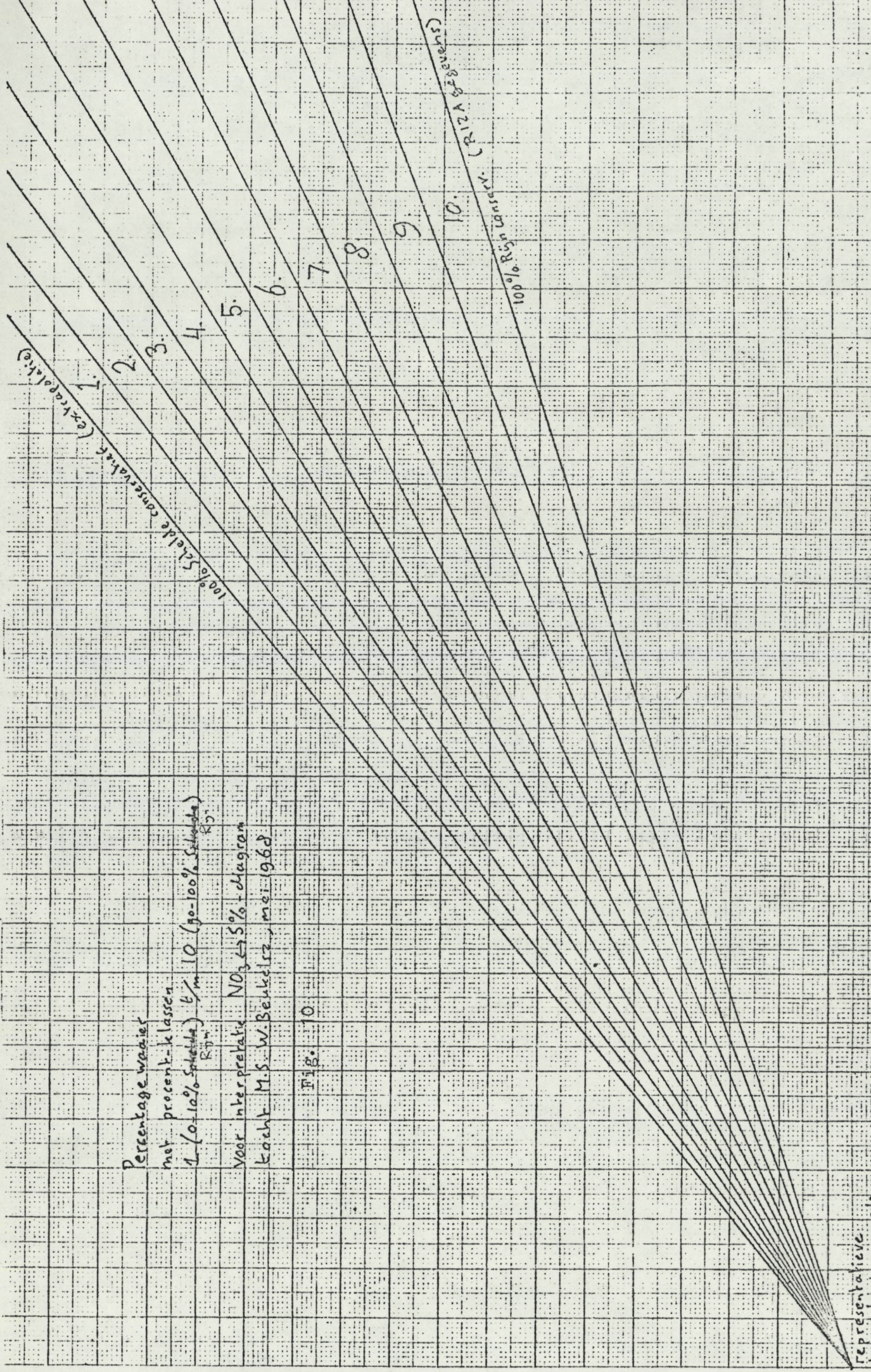
C. niet conservatief
consumptie vindt plaats
voor tijdens en na menging,
éénst Schelde in zee, later
Rijn toegevoegd,
tijdeffect

A. conservatief.

Percentage waaijer
 met percent-klassen
 L (0-10% Schelde) $\frac{L}{R_{pm}}$ 10 (90-100% Schelde)

Voor interpretatie NO₃ 55% - diagram
 Koelt M.S. W. Bekker, mei 1968

Fig. 10



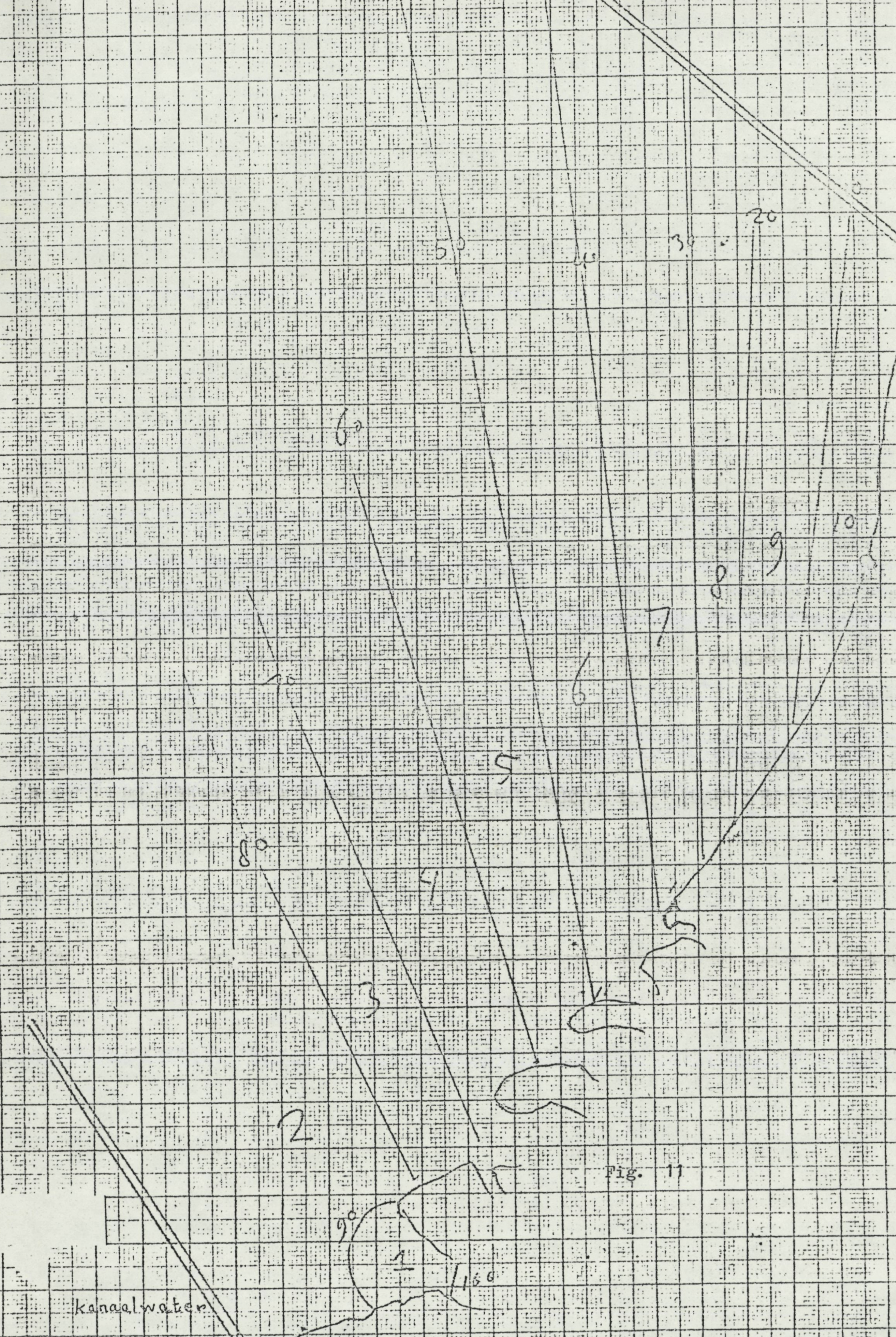


Fig. 11

M.S. WIRON, Febr. 1962

NO₂ - Saliniteit diagram

x = Schelde

• = Rijn

⊙ = Ysselmeer

--- = Rijn regressielijn

— = Schelde regressielijn

r = correlatie coëfficiënt.

Fig. 13

