

1970 II

UNIVERSITETET I OSLO
FELLESBIBLIOTEKET MN
P.B. 1063 BLINDERN, 0316 OSLO

UNIVERSITETSBIKLIOTEKET I OSLO
Bibliotekjeneslen Mat. nat. fak.
P.b. 1063
BLINDERN - OSLO

NITROGEN-og FOSFOR-OMSETNINGEN i
INDRE OSLOFJORD 1967 - 1968
Del I og II
av
Lars Föyn

Denne avhandling tilhører
Det mat. nat. fak. sekretariat
Blindern.



75NS05471

UNIVERSITETET I OSLO
FELLESBIBLIOTEKET MN
P.B. 1063 BLINDERN, 0316 OSLO

NITROGEN- og FOSFOR-OMSETNINGEN I

INDRE OSLOFJORD 1967 - 1968

av

Lars Föyn

Hovedoppgave

innlevert høsten 1970

FORORD

Denne undersökelse er utfört som hovedfagsoppgave ved Institutt for marin biologi avd. A/C ved Universitetet i Oslo, som med dette takkes for å ha stilt arbeidsplass, utstyr og båt til min disposisjon.

Undersökelsen ble foreslått av min far, professor Ernst Föyn, fordi han gjerne ville ha utdypet og utvidet egne tidligere observasjoner fra Bunnefjorden.

Når feltundersökelsene ble startet så tidlig som våren 1967, før mitt egentlige hovedfagsstudium var påbegynt, var dette på oppfordring fra min far. Han mente det var viktig med et fortsatt kontinuerlig oppsyn med Oslofjorden etter at Norsk Institutt for Vannforskning hadde avsluttet sin omfattende undersökelse av fjorden i 1965.

Jeg vil gjerne takke min far for oppmuntrende og innspirerende veiledning og hjelp, og for stor tolmødighet i våre diskusjoner.

En spesiell takk vil jeg rette til herr Arne Træsdal som har hjulpet meg med de fleste oksygen- og salt-analyser, og til fru Ingeborg Træsdal som alltid like hjelpsomt har tatt seg av alle mine flasker. Jeg vil også gjerne takke begge to for at de så sterkt bidrar til å gjøre Instituttet til en hyggelig og vennlig arbeidsplass.

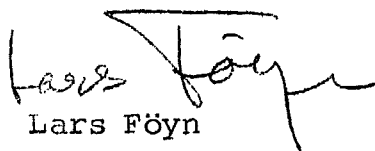
Jeg vil også takke vit.ass. Thorvin Andersen for verdifulle diskusjoner og kjærkommen bistand. Dr.phil. Rolf Lange vil jeg gjerne takke for vektige bemerkninger og Cand.mag. Anders Amble retter jeg en takk til for å ha introdusert meg i regnemaskinens mysterier.

Skipper Bjarne Söreng vil jeg gjerne takke for hyggelig hjelp på sjöen, og amanuensis Finn Walvig på "Biologen" i Dröbak vil jeg takke for alltid å ha tatt vennlig i mot meg på mine tokter i fjorden.

Tilslutt vil jeg takke Instituttet som sådant for et spesielt hyggelig og lærerikt miljø skapt av såvel lærere som studenter.

Jeg skylder også å gjøre oppmerksom på at oppgavens spesielle art gjorde det nødvendig å arbeide noe mer med analysemetodikk, som derfor er behandlet spesielt i en egen del, del II. Således er oppgaven delt i 3 deler, del I og del II i bind I og tabellverket del III i bind II. Del I og II som omhandler henholdsvis oppgavens hovedproblem og en mer utførlig analyse beskrivelse følger fortløpende etter Innledningen.

Oslo i august 1970.


Lars Föyn

I N N H O L D

FORORD

	side
INNLEDNING.....	1
Problemstilling.....	4
DEL I	
MATERIALE OG METODER.....	6
a. Stasjonsvalg.....	6
b. Valg av prøvetagningsdyp.....	6
c. Prøvetagning og transport.....	8
d. Analysemetodikk.....	9
e. Databehandling.....	9
f. Usikkerhet og feilkilder.....	16
RESULTATER OG DISKUSJON.....	19
I HYDROGRAFI.....	19
II NÆRINGSALTENE.....	26
A. Den primærproduserende del av vann-	
massen.....	27
B. Spranlaget.....	31
C. Vannmassen under spranlaget som er	
oksygenrik.....	31
D. Den del av vannmassen som inneholder	
svært lite oksygen.....	36
E. Anoksisk vann.....	38
KONKLUSJON.....	39
DEL II	
ANALYSEMETODIKK.....	40
Nitritt.....	40
Nitrat.....	41
Ammonium.....	42
Kalibrering.....	45
SAMMENDRAG.....	47
ETTERORD.....	50
SITERT LITTERATUR.....	51
APPENDIX.....	56

INNLEDNING

Oslofjordens topografi er beskrevet i detalj tidligere av blant annet Braarud & Ruud (1937), Gade (1963) og Risdal (1963). Det smale midtre parti ved Dröbak som skiller indre fjord fra ytre, hvor en terskel med største dyp på 19,5m vanskeliggjør en regelmessig utskiftning av dypvannet, gir fjorden et spesielt hydrografisk bilde, som sammen med en økende grad av forurensning særlig indre fjord har vært gjenstand for vitenskapelig undersøkelser i mer enn 100 år.

En større detaljert hydrografisk undersøkelse fant imidlertid først sted i 1933 - 1934. Med bakgrunn i denne undersøkelsens oksygen og fosfatregistreringer diskuterer Braarud & Ruud (1937) blant annet stagnasjonen i dypvannet innenfor Dröbakterskelen og den effekt kloakkutslippene har på vannets oksygeninnhold. Med utgangspunkt i samme undersøkelse drøfter Braarud & Bursa (1939) mer i detalj de gjennom kloakkutslippene tilførte næringsstoffers innvirkning på vannets oksygeninnhold og på primær produksjonen. Videre pekte de på at den kvalitative sammensetning av planteplanktonet ble påvirket av kloakkenes tilførsel av stoffer som kan være toksiske. Senere har blant annet Braarud (1945) pekt på kloakkens gjødsling effekt som gir opphav til en enorm produksjon av planteplankton. Således går det frem av alle tidligere undersøkelser at tilførselen av plantenæringsstoffer gjennom kloakkutslipp må sees som hovedårsak til indre Oslofjords forurensnings problemer.

På grunnlag av målinger av nitritt-nitrogen kartla Braarud & Föyn (1951) forurensningene i indre Oslofjord, og "NIVA-undersøkelsene" 1962-65 (Norsk institutt for vannforskning: Oslofjorden og dens forurensnings problemer. I Undersøkelsen 1962-65) ga et detaljert bilde av forurensningens årsaker og virkninger i indre Oslofjord. Stene Johansen (1967) beregnet således den årlige tilførsel av næringsalter til 600 tonn fosfor og 3.500 tonn nitrogen. Tilførselen av næringsaltene beregnet Skulberg & Kotai (1967) til å føre til en produksjon av organisk material i indre fjord 5 til 10 ganger større enn mengden av det organiske stoff som tilføres fra kloakkene direkte. Denne voldsomme produksjonen av organisk materiale fører til at i de stagnerende vannmasser vil oksygenforbruket øke tilsvarende.

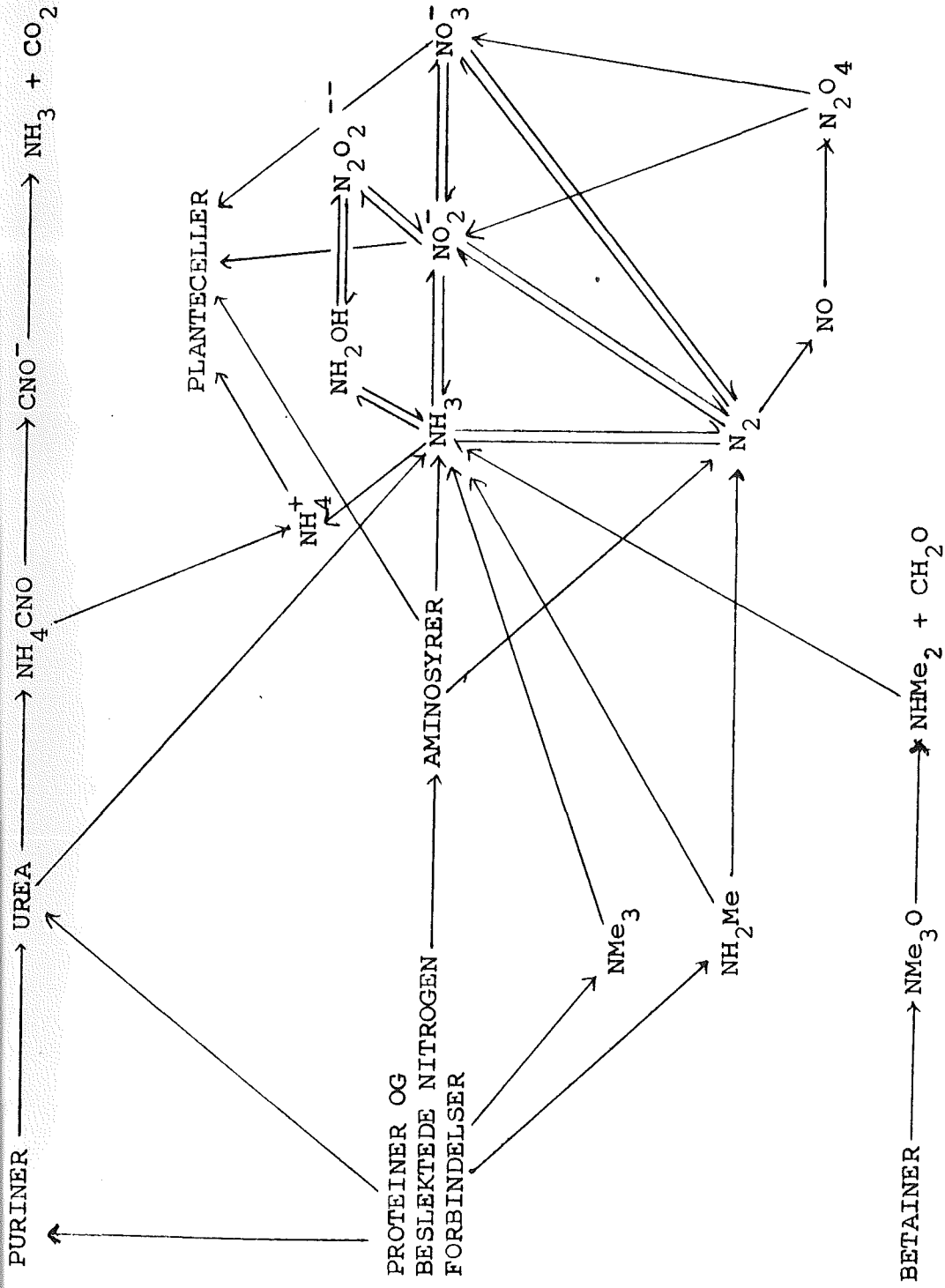
Det er derfor av stor betydning å få en oversikt over de viktigste næringskomponentenes, fosfor og nitrogen, fordeling og mengde i fjordens vannmasser.

Av de 3.500 tonn nitrogen som er beregnet tilført årlig foreligger bare 550 tonn i form av nitrat-nitrogen (Stene Johansen 1967) den resterende del tilføres i det vesentlige i form av ammonium eller organisk bundet nitrogen hvor nitrogenet foreligger i redusert form.

Harvey (1955) antar at planteplanktonet ofte prefererer ammonium som nitrogenkilde. Det er derfor av vesentlig betydning også å få en oversikt over ammoniumfordelingen i Oslofjordens vannmasser dersom primær-produksjonen og dens eventuelle begrensede faktorer skal belyses. "NIVA undersøkelsen" ga sparsomt med opplysninger om nitrogen fordelingen og det ble ikke foretatt regulær ammoniumanalyser. Imidlertid, er analyse metodikken både for nitrat-nitrogen og ammonium-nitrogen nu så forenklet, se del to, at slike analyser kan inngå i en rutine undersøkelse.

På bakgrunn av undersøkelser i Bunnefjorden fra september 1949 til januar 1951 diskuterer Föyn (1962) forholdet mellom nitrat-nitrogen ($\text{NO}_3\text{-N}$), ammonium-nitrogen ($\text{NH}_4\text{-N}$) og nitritt-nitrogen ($\text{NO}_2\text{-N}$). Han fant at variasjonene i $\text{NH}_4\text{-N}$ mengden i de øverste vannlag ofte viste et tilnærmet innverst forhold til variasjonene i $\text{NO}_3\text{-N}$ mengden, han fant også at $\text{NO}_3\text{-N}$ mengden i de forskjellige dyp varierte sterkt med tiden således at en registrert nitratkonsentrasjon i løpet av noen få måneder forskjøv seg oppover i vannmassen. Denne forandring i nitrat maksimum kunne ikke forklares ved en regulær forskyvning eller fornying av vannmassen, men måtte forsøkes forklart ut fra innbyrdes variasjoner i nitrogenforbindelsene. Imidlertid har ikke Föyn (1962) på grunnlag av de observerte data, innsamlet kun fra en stasjon, trukket en entydig konklusjon som kan gjøres generelt gjeldende. Det var derfor et ønske at disse undersøkelsene skulle fortsette og utdypes til et stasjonsnett som kunne representere både den stagnerende vannmasse i Bunnefjorden og en vannmasse i direkte kontakt med havvann samt overgangen mellom disse ytterpunkter.

Nitrogenets kompleksitet vanskeliggjør både en kvantitativ registrering samt en detaljert oversikt over de forskjellige reaksjonsmønstre.



Figur 1. Nitrogencyklus etter Cooper (1937).

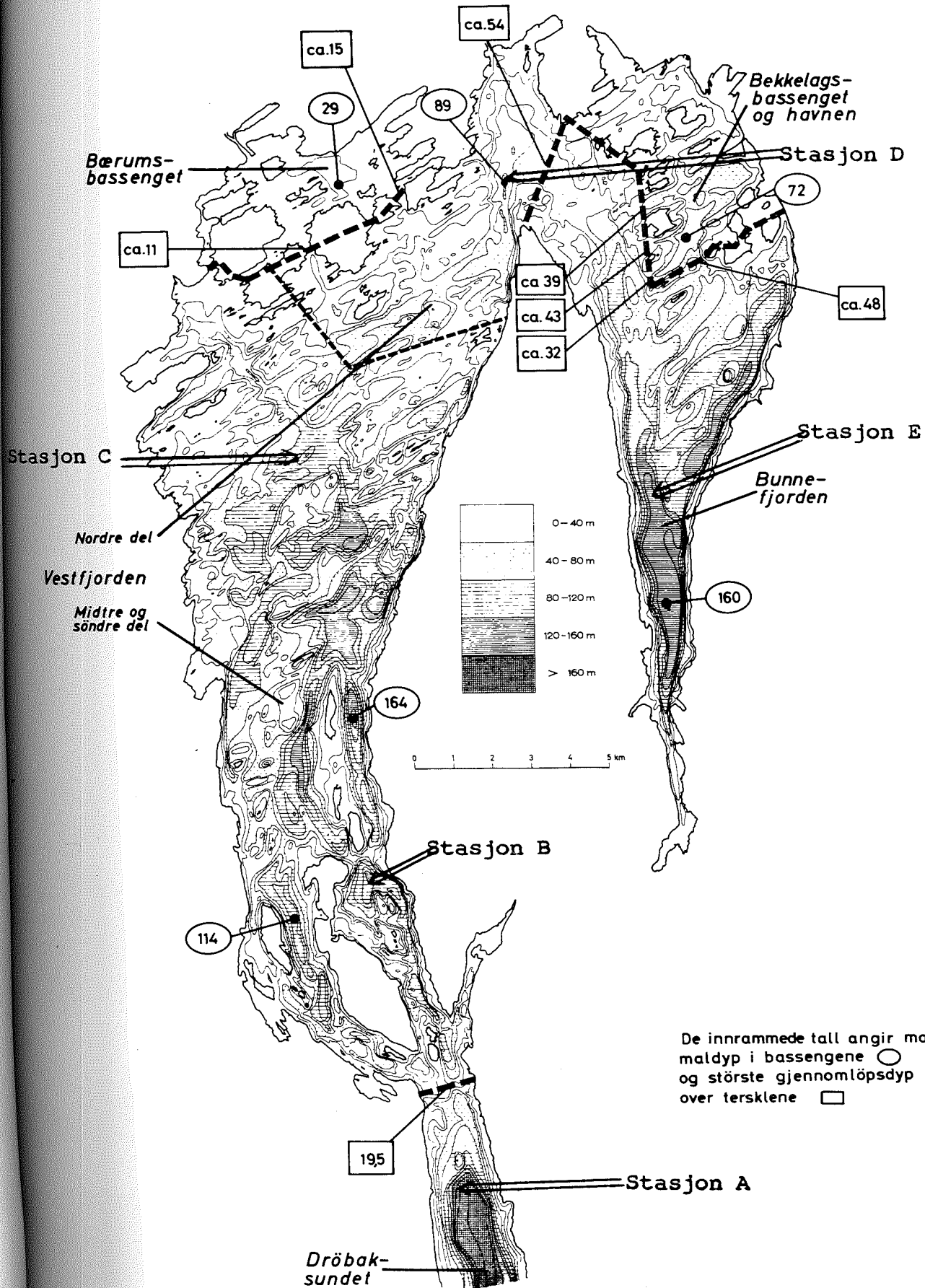
Sjøvann inneholder nitrogen i molekylær form og i bundene former hvor det ifølge Vacaro (1965) kan forekomme i 9 forskjellige oksydasjonstrinn (-3 til +5). Molekylært nitrogen forekommer i mengder 20 ganger større enn den samlede mengde av bundet nitrogen. Av det bundene nitrogen har vi i redusert form oksydasjonstrinnene (-3 til -1) ammonium og organiske nitrogen komponenter i oppløst eller partikulær form. Nitritt (med oksydasjonstrinn +3) og nitrat (med oksydasjonstrinn +5) representerer de mest oksyderte former for bundet nitrogen i sjøen. Mellom disse forskjellige oksydasjonstrinn foregår det reduksjoner og oksydasjoner enten via biologisk materiale, ad biokjemiske, eller direkte kjemiske red-oks prosesser. Cooper (1937) diskuterte de forskjellige mulige prosesser i nitrogen syklus og fig. 1 gjengir han skjematisk oversikt. Av forbindelsene i skjemaet er det kun de delvis nedbrutte former $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ og $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$, samt delvis aminosyrer som kan inngå i en vanlig rutine analyse av sjøvann.

Problemstilling.

1. Hovedhensikten med den foreliggende undersøkelse er på bakgrunn av feltobservasjoner å søke belyst det innbyrdes forhold mellom nitrogenkomponentene i sjøvann og deres mulige reaksjonsveier.
2. Det var videre ønskelig å belyse spørsmålet om hvilket av næringskomponentene (N og P) som er begrensende for Oslofjordens primærproduksjon.
3. Undersøkelsens to formål nødvendiggjorde en datainnsamling som kunne gi et mest mulig representativt bilde av vannmassene i indre Oslofjord. Således måtte følgende faktorer måles: $\text{S}\%$, O_2 , t, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$ og $\text{PO}_4\text{-P}$.

Det var åpenbart at også saltholdighet og temperatur måtte taes med, fordi det ved belysningen av nitrogenkomponentenes innbyrdes forhold er nødvendig å kjenne den hydrografiske situasjon i undersøkelsesområdet.

Dernest var det uttrykt et ønske fra Institutt for marin biologi om at NIVA's datainnsamlinger fra perioden 1962-65 i indre Oslofjord burde følges opp så fullstendig som mulig. Dog måtte denne del av undersøkelsen begrenses av tids- og arbeidsmessige grunner.



De innrammede tall angir maksimaldyp i bassengene ○ og største gjennomløpsdyp over tersklene □

Figur 2. Bathygrafisk kart over den beskrevende del av Oslofjorden, med innregnede stasjoner. Kartet er etter NIVA's Oslofjordundersøkelser I, delrapport 15.

MATERIALE OG METODER

a. Stasjonsvalg

Når så vidt mange som 6 analyser skulle gjøres på hver vannprøve var det ut fra et tidsmessig synspunkt nødvendig å holde antall vannprøver fra hvert tokt så lavt som mulig uten derved å miste for mye av representativiteten av undersøkelsen. Samtidig var det også ønskelig at innsamlingen ble foretatt i løpet av kortest mulig tid. Med utgangspunkt i tidligere undersøkelser, bl.a. da Braarud & Ruud (1937), og erfaringer fra tidligere arbeid ved Institutt for marin biologi, samt fjordens topografiske inndeling (se fig. 2) ble følgende 5 stasjoner valgt:

Stasjon A, Elle, representerer utsiden av Drøbakerskelen.

Stasjon B, Håöya representerer partiet umiddelbart innenfor Drøbakerskelen.

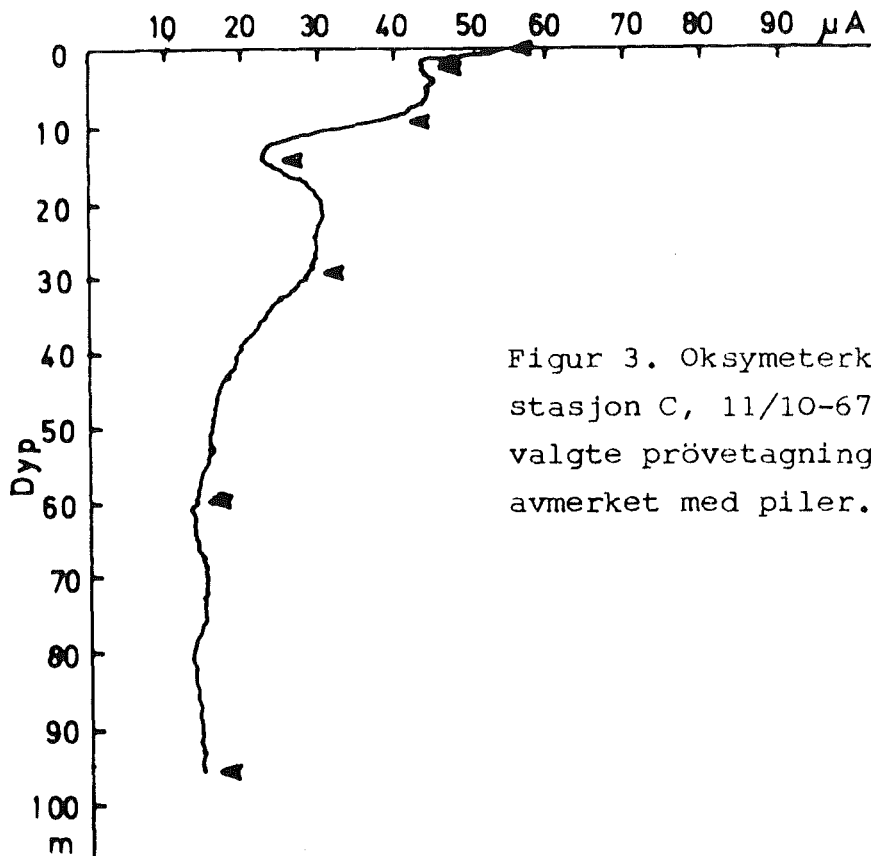
Stasjon C, Steilene, representerer midtpartiet (Vestfjorden) av indre fjord.

Stasjon D, Lysakerfjorden, representerer den innerste og mest forurensete del.

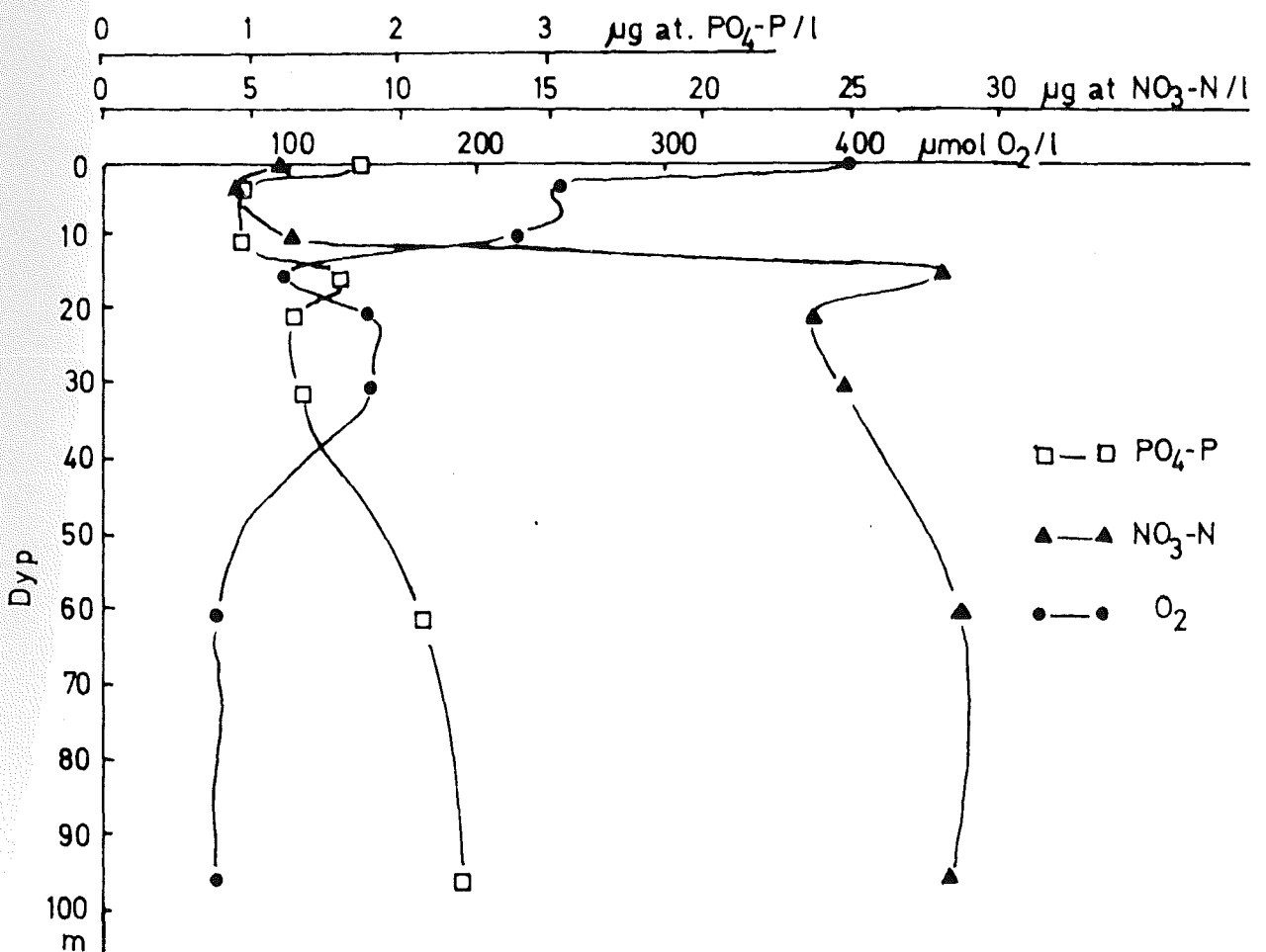
Stasjon E, Svartskog, representerer Bunnefjorden.

b. Valg av prøvetagningsdyp.

I indre Oslofjord er det hydrografiske bilde karakterisert ved raske skiftninger i saltholdighet, temperatur og oksygen såvel med dypet som med tiden (Beyer et al. 1967). Ved hjelp av kontinuerlig registrerende apparatur kan vi danne oss et mer nyansert bilde av disse forandringer. Det ble derfor som første del av rutinearbeidet på hver stasjon gjort registreringer med Bathy thermograf (Andersen og Föyn 1969) og oksymeter (Föyn 1965). På bakgrunn av de kontinuerlige registrerte kurver ble prøvedypene så valgt. Fig. 3 viser en oksymeterkurve hvor det er avmerket de dyp som er valgt til prøvetagning. Som det fremgår av figuren er prøvedypene lagt i knekkpunktene på kurven utfra den antagelse at knekkpunktene registrerer overgangen til en ny vannmasse. Med grunnlag i tidligere undersøkelser bl.a. av Armstrong (1965), hvor det vises til en sammenheng mellom fosfat og oksygen fordelingen nedover i dypet, ble det antatt at nitrogenkomponentene også hadde en liknende sammenheng. Som et eksempel på denne sammenheng er det i fig. 4 inntegnet kurven for oksygen, nitrat-nitrogen og ortofosfat.



Figur 3. Oksymeterkurve fra stasjon C, 11/10-67, med de valgte prøvetagningsdyp avmerket med piler.



Figur 4. Oksygen, nitrat og ortofosfat målinger på stasjon C, 11/10-67.

Når prinsippet med bruk av standard dyp ble fraveket i denne undersøkelsen var dette fordi det var nødvendig å redusere antall prøver samtidig som representativiteten ble opprettholdt.

c. Prøvetagning og transport.

Nansenvanthentere utstyrt med vendetermometere ble brukt ved prøvetagning. Overflateprøven ble tatt med pøs og temperaturen målt med vanlig termometer. Som det er fremgått av argumentasjonen tidligere var det nødvendig å redusere arbeidsmengden. Det var derfor naturlig også å lette noe på transporten av vannprøvene. De tidligere brukte saltflasker var av tykt glass og plassert i tunge trekasser, disse ble erstattet med 350 ml's brune ölflasker med tynnvegget glass og dertil hørende plastkasser, vekten av tom-gods ble da redusert betydelig samtidig som plastkassene var langt hendigere ved transport. Ölflaskene ble forsynt med patentkorken "Propper" som ved testing viste seg å være helt tett. Tabell 1 viser 5 tilfeldig valgte saltflasker hvor vannet er analysert med tre måneders mellomrom.

Tabell 1

<u>Flaske nr</u>	<u>S ‰ 13/3-67</u>	<u>S‰ 5/6-67</u>
E9	25,99	26,00
E10	33,57	33,57
D9	22,68	22,68
D10	33,61	33,61
C9	24,75	24,75

Vannprøver for ammonium og nitrittbestemmelser ble samlet på egne flasker fordi det ble funnet hensiktsmessig å tilsette reagensene på sjøen (se del II). Det ble brukt 100 ml brune medisinflasker med skrukork til ammonium og 50 ml's ditto for nitritt. 100 ml's flaskene var kalibrerte flasker med slepen glasskork, disse tre forskjellige typer flasker ble transportert i egne kasser av tre.

d. Analysenetodikk.

Oksygen ble bestemt etter Winklers metode som beskrevet av Gaarder (1915-1916).

Saltholdigheten ble bestemt med vanlig Mohr-Knudsen titrering (Andersen og Föyn 1969) og delvis med et salinometer type C.S.J.R.O. Inductively Coupled Salinometer.

Det er alminnelig antatt at all analysering av næringskomponentene bør skje snarest mulig etter at vannprøven er tatt. Ved henstand i lengre tid bør prøvene dypfryses, for ammonium antydes at selv dypfrysing ikke gjør prøvene holdbare mer enn et par timer (Strickland & Parsons, 1968). Dypfrysing av prøvene på sjøen lot seg ikke gjøre og samtidig var antall prøver så stort at øyeblikkelig analysering var umulig. Det var derfor nødvendig å forandre noe på den vanlige fremgangsmåte og analysemetodikk som Strickland & Parsons (1968) anbefaler. (Se delII).

Ortofosfat, ble bestemt i laboratoriet samme dag prøvene ble tatt ved hjelp av tinnklorid metoden (Strickland & Parsons, 1960). Absorbsjonen ble målt ved 700 nm.

Nitritt ble bestemt etter Bendschneider & Robinson (1952). Absorbsjonen ble målt ved 543 nm.

Nitrat ble redusert til nitritt med en kadmium-kopper reduktor, (Wood et al., 1967).

Ammonium og labile ammoniumkomponenter ble oksydert til nitritt som beskrevet av Richards & Kletsch (1964), med modifikasjoner av Föyn (1968).

e. Databehandling

Utviklingen innen databehandling (EDB) har vært og er enorm. På områder hvor datamengden er stor vil bruken av EDB være en betydelig forbedring og lettelse i det senere arbeid med å bearbeide dataene. Når datamengden er relativ liten vil en oppbevaring på hullkort være å foretrekke, mens andre former for lagring, som f.eks. på magnetbånd eller på magnetskiver, vil være naturlig ved store datamengder.

Ved bruk av dyrere analyseapparaturer vil det være muligheter for en direkte overføring av dataene til f.eks. hullbånd som kan leses direkte inn i en regnemaskin.

De muligheter for databehandling som foreligger ved at Universitetet i Oslo har fått sin egen regnemaskin rimelig tilgjengelig for de forskjellige institutter gjorde det åpenbart at en overføring av dataene fra denne undersøkelsen til hullkort var en fordel. Det var også et ønske fra Institutt for marin biologi å få innført et system der dataene lagres på hullkort for derved å være lettere tilgjengelig for senere bruk. Observasjonene fra denne undersøkelsen finnes nu på hullkort. Programmene for utregning og tabulering slik de i all enkelhet blir utformet for denne undersøkelsen foreligger også på hullkort til senere bruk.

Det arbeides for tiden med opprettelse av en hydrografisk datasentral i Norge og etter konferanse med professor Sælen ble det klargjort at man ville følge ICES standard Hydro Chemistry Card (fig. 5). Skjemaet ble fulgt med to unntakelser, i steden for chlorosity g/dm^3 er brukt saltholdighet i promille og ortofosfat er ført opp bare med to desimaler.

Datakortene ble så kjørt i Universitetets elektroniske databehandlingsanlegg på en Control Data 3300. For å kunne benytte Universitetets regneanlegg var det, imidlertid, nødvendig å sette seg inn i et av de aktuelle maskinsprog. For beregninger og behandlinger som skulle utføres i forbindelse med denne undersøkelsen passet språket FORTRAN best (Mc Cracken, 1967). På bakgrunn av formelene for sigma t og oksygenmetning ble disse verdier regnet ut og listet sammen med de andre parameterne. Verdiene for løsligheten for oksygen og sjøvannets spesifikke vekt, uttrykt som sigma t er tidligere alltid blitt funnet ved å lese ut av nomogram. Nomogrammet er konstruert på grunnlag av eksperimentelt målte verdier. Ved hjelp av de matematiske formelene som kan uttrykke nomogrammene kan vi idag ved hjelp av de store regneanlegg rutinemessig innkorporere beregningene av disse størrelsene i behandling av et innsamlet hydrografisk materiale.

Beregningene av oksygenets løslighet er foretatt etter følgende uttrykk hentet fra Green & Carritt (1967):

$$\alpha \cdot 10^3 = \exp \left\{ \left(-7,424 + \frac{4417}{T} - 2,927 \log_e T + 0,04238 T \right) - C1 \left(-0,1288 + \frac{53,44}{T} - 0,0442 \log_e T + 7,145 \cdot 10^{-4} T \right) \right\}$$

$$P_{Vap} = \left\{ \left(1 - 9,701 \cdot 10^{-4} C1 \right) \cdot \exp \left(18,1973 \left(1 - \frac{373,16}{T} \right) + 3,1813 \cdot 10^{-7} \left(1 - \exp \left[26,1205 \left(1 - \frac{T}{373,16} \right) \right] \right) - 1,8726 \cdot 10^{-2} \left(1 - \exp \left[8,03945 \left(1 - \frac{373,16}{T} \right) \right] \right) + 5,02802 \log_e \left(\frac{373,16}{T} \right) \right\}$$

$$S = 0,2094 \left(10^{-3} \alpha \right) \left(1 - P_{Vap} \right)$$

S er oksygenets løslighet i sjøvann fra en vandamp-mettet atmosfære hvor oksygenet utgjør en molfraksjon på 0,2094, eksklusiv vandamp. α er Bunsen koeffisienten, T den absolute temperatur, C1 er kloriniteten i tusendeler og P_{Vap} er sjøvannets damptrykk.

Formlene har jeg, når oksygenmetning i % også taes med, programert slik:

```

34 D5=S/1.805 $D1=0.030/1.805 $D2=D5-D1 $D3=9.701/10**4 $D4=D3*D2
D=1.-D4 $E=18.1973 $E1=1.-373.16/TA $E2=1.8726/10.0**7
E3=26.1205
E4=1.-TA/373.16 $E5=1.8726/10**2 $E6=8.03945 $E7=5.02802
E8=373.16/TA $F1=E*E1 $F2=E3*E4 $F3=E6*E1 $F4=ALOG(E8)
F5=E7*F4 $F6=E5*EXPF(F3) $F7=E2*EXPF(F2)
F8=F1+E2-F7-E5+F6+F5 $F9=EXPF(F8)
PVAP=D*F9
G4=7.424 $G5=4417.0/TA $G6=2.927*ALOG(TA) $G7=0.04238*TA
G8=0.1288 $G9=53.44/TA $H1=0.04442*ALOG(TA)
H2=7.145*TA/10**4
H3=-G8+G9-H1+H2
H4=-G4+G5-G6+G7
H5=H4-D2*H3 $H6=EXPF(H5)
ALF=H6/10**3
G1=0.2094 $G2=1-PVAP $G3=(G1*ALF)/10**3
SOLU=G3*G2
H=IUX*22.4/1000.
ROX=H*100/SOLU
PROX=ROX/1000000.
    
```

Sigma t ble utregnet etter et program laget av Bente Baalsrud (pers.medel. 1970), det har følgende form:

```

26 A=9.909          $A1=28.1263      $A2=3.98        $A3=4.7867
   b=0.2759         $B1=0.8060      $B2=503.570    $B3=0.098185
   C=0.005398       $C1=0.00023     $C2=283        $C3=0.0010843
   D=0.0000452     $D1=0.0000068  $D2=67.26
   E=0.0588         $ET=0.1324
   F=0.00179
   G=0.0000262
   U=S-35.0
   SIGMA0=A1+B1*U+C1*U*U+D1*U*U*U
   EPSIT=-((T-A2)**2)*(T+C2)/(B2*(D2+T))
   AT=1*(A3-B3*T+C3*T**2)*0.001
   BT=T*(A4-B4*T+C4*T**2)*0.00001
   SIGMAT=EPSIT+(SIGMA0+ET)*(1-AT+BT*(SIGMA0-ET))
    
```

Programmene foreligger på hullkort som er lagret på Institutt for marin biologi. De er derfor lett tilgjengelig for senere bruk. I fig.6 er gjengitt hele regnemaskinprogrammet slik jeg har formet det for å få alle dataene over i tabellform, se del III. Korrelasjonene mellom de forskjellige parametere ble beregnet ved hjelp av Universitetets EDB-avdelings bibliotek-program for beregning av korrelasjonsfaktorer, ADPP-programmet INTERCORE.

f. Usikkerhet og feilkilder.

Når et stort antall analyser skal utføres innen en sterkt begrenset tidsramme, av hensyn til mulige forandringer i sammensetningen av næringssaltene, vil metodikken være avgjørende for den nøyaktighet resultatene kan presenteres med. Imidlertid er et resultat ikke bare avhengig av den kjemiske analysering. Det er nødvendig også å vurdere den nøyaktigheten med hvilken det eksakte dyp for vannprøvene kan bestemmes. I arbeid på sjøen selv i relativt rolig farevann som indre Oslofjord vil bestemmelsen av det korrekte dyp ofte være vanskelig. Under selv de gunstigste forhold vil selve vannhenterens høyde bety at to vannmasser blir representert samtidig, særlig da i områder hvor variasjonene med dypet er så store og skarpe som i indre Oslofjords øverste vannmasser (se fig. 4).

```

PROGRAM MARINE
DIMENSION AR(5,10)
INTEGER ST
50 FCRMAT (1H ,F14,2F15.2,F15,F15.2)
51 FCRMAT(46H      BEREGNET FORHOLD FCSFOR NITROGEN I ATOMER)
52 FCRMAT(45H      DYP          PO4-P          SUM N)
53 FCRMAT(76H      METER          MIKROGRAMATOM PR.LITER)
1 FCSFOR TIL NITROGEN)
I=-1
NST=0
10 READ 1,ST,IYR,IMO,IDAG,IKL,IDYP,ITEMP,ISA,IOX,IPO,NO3,NO2,NH4
IF (ST.EQ.1R ) GO TO 30
IYR=IYR+1000
TEMP=ITEMP/100.0
SA=ISA/100.0
PC=IPO/100.0
IKL=IKL*100
ANC3=NO3/100.0
ANC2=NO2/100.0
ANH4=NH4/10.0
IF(ST.NE.NST)GOTO 30
GOTO 22
30 PRINT 31
IF (I.EQ.-1) 60,61
60 I=0
GO TO 301
61 OCNTINUE
PRINT 31
PRINT 31
PRINT 51
PRINT 52
PRINT 53
PRINT 31
DC 55 L=1,I
PRINT 50,(AR(K,L),K=1,5)
DC 55 K=1,5
55 AR(K,L)=0
I=0
PRINT 31
PRINT 31
PRINT 31
PRINT 300
IF(ST.EQ.1R ) STOP
301 PRINT 5
PRINT 31
PRINT 31
PRINT 31
PRINT 31
PRINT 31
PRINT 31
PRINT 31
PRINT 31
PRINT 31
NST=ST
IF (ST.EQ.1RA) GOTO 11
IF (ST.EQ.1RE) GOTO 12
IF (ST.EQ.1RC) GOTO 13
IF (ST.EQ.1RD) GOTO 14
IF (ST.EQ.1RE) GOTO 15
GOTO 21
11 PRINT 16
GOTO 21
12 PRINT 17
GOTO 21
13 PRINT 18

```

```

14 PRINT 19
   GOTO 21
15 PRINT 20
21 CONTINUE
   PRINT 31
   PRINT 31
   PRINT 4, IDAG, IMO, IYR, IKL
   PRINT 31
   PRINT 31
   PRINT 6
   PRINT 200
   PRINT 31
   PRINT 201
   PRINT 31
   PRINT 7
   PRINT 203
   PRINT 31
22 T=TEMP
   GOTO 400
400 IF(ITEMP.LT.0) GOTO 700
   GOTO 401
401 IF(ISA.LT.0) GOTO 700
   GOTO 500
500 S=SA
   GOTO 23
23 IF(T) 25,25,24
24 IF(S) 25,25,26
25 SIGMAT=0
26 A=9.909           $A1=28.1263           $A2=3.98           $A3=4.7867
   B=0.2759         $B1=0.8060           $B2=503.570       $B3=0.098185
   C=0.005398       $C1=0.00023         $C2=283           $C3=0.0010843
   D=0.0000452     $D1=0.0000068      $D2=67.26
   E=0.0588         $E1=0.1324
   F=0.00179
   G=0.0000262
   U=S-35.0
   SIGMA0=A1+B1*L+C1*U*U+D1*U*U*U
   EPSIT=-((T-A2)**2)*(T+C2)/(B2*(D2+T))
   AT=T*(A3-B3*T+C3*T**2)*0.001
   BT=T*(A4-B4*T+C4*T**2)*0.000001
   SIGMAT=EPSIT+(SIGMA0+ET)*(1-AT+BT*(SIGMA0-ET))
   GOTO 600
700 CONTINUE
   SIGMAT=0
600 IF(IOX.LT.0) GOTO 2
   GOTO 27
27 TA=T+273.16
   GOTO 28
28 IF(T) 33,33,29
29 IF(S) 33,33,32
32 IF(IOX) 33,33,34
33 PROCX=0
34 D5=S/1.805 $D1=0.030/1.805 $D2=D5-D1 $D3=9.701/10**4 $D4=D3*D2
   D=1.-D4 $E=18.1973 $E1=1.-373.16/TA $E2=1.8726/10.0**7
   E3=26.1205
   E4=1.-TA/373.16 $E5=1.8726/10**2 $E6=8.03945 $E7=5.02802
   E8=373.16/TA $F1=E*E1 $F2=E3*E4 $F3=E6*E1 $F4=ALOG(E8)
   F5=E7*F4 $F6=E5*EXPF(F3) $F7=E2*EXPF(F2)
   F8=F1+E2-F7-E5+F6+F5 $F9=EXPF(F8)
   PVAP=D*F9
   G4=7.424 $G5=4417.0/TA $G6=2.927*ALOG(TA) $G7=0.04238*TA
   G8=0.1288 $G9=53.44/TA $H1=0.04442*ALOG(TA)
   F2=7.145*TA/10**4
   H3=-G8+G9-H1*F2
   H4=-G4+G5-G6+G7

```

Figurb. forbs.

```

H5=H4-D2*H3 $H6=EXPF(H5)
ALF=H6/10**3
G1=0.2094 $G2=1-PVAP $G3=(G1*ALF)/10**3
SCLL=G3*G2
H=ICX*22.4/1000.
RCX=H*100/SCLL
PRCX=ROX/1000000.
GCTC 1001
2 CONTINUE
PRCX=0
1001 CONTINUE
PRINT 8, IDYP, TEMP, SA, SIGMAT, IOX, PROX, PO, ANO3, ANO2, ANH4
I=I+1
AR(1, I)=IDYP
AR(2, I)=PO
AR(3, I)=ANO3+ANO2+ANH4
AR(4, I)=1
AR(5, I)=AR(3, I)/AR(2, I)
GC TO 10
1 FCRMAT (7X, R1, 10X, I3, 3I2, 3I4, I3, I4, 7X, I4, 2I3)
4 FCRMAT (1H I6, 2H .I2, 3H . I4, 6H . KL. I4)
5 FCRMAT (1H1)
6 FCRMAT (117H DYP TEMPERATUR SALTHOLDIGHET SIGMA T OXYGEN
1 OXYGEN- CRTOFOSFAT NITRAT NITRIT AMMONIUM OG LABILE)
7 FCRMAT (114H METER GRADER C PROMILLE MIKRO-
1 PROSENT M I K R O G R A M A T O M P R . L I T E R)
200 FCRMAT (116H AMINOKOMPONENTER)
1 METNING
201 FCRMAT (110H
1 P04-P N03-N N02-N NH4-N)
203 FCRMAT (57H MOL/LITE
1R)
8 FCRMAT (1H I7, F10.2, 3X, F10.2, 3X, F10.2, I9, 3X, 2F10.2, F11.2, F9.2, 5X, F1
10.1)
16 FCRMAT (19H STASJON A, ELLE)
17 FCRMAT (20H STASJON B, HA OYA)
18 FCRMAT (23H STASJON C, STEILENE)
19 FCRMAT (29H STASJON D, LYSAKERFJORDEN)
20 FCRMAT (24H STASJON E, SVARTSKOG)
300 FCRMAT (73H -99 ELLER -9.9 ELLER -0.99 I TABELLEN BETYR AT OBSE
1RVASJONEN MANGLER)
31 FCRMAT (1H )
END

```

FORTRAN DIAGNOSTIC RESULTS FOR MARINE

0 ERRORS

MARINE F 02670 C 00000 D 00000
 XXX, LGC

Figur 6. forts.

Dette betyr i realiteten at en avveing mellom usikkerhetene i de forskjellige ledd i prosedyren for resultatet kommer på papiret er på sin plass.

For de kolorimetrisk. bestemmelser av $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ og $\text{PO}_4\text{-P}$ vil usikkerheten være avhengig av hvilke konsentrasjoner som blir målt og av hvor nøyaktig selve måleinstrumentet er, både når det gjelder selve innstillingen av bølgelengder og avlesningsmulighetene. I følge Kolthoff & Sandell (1952) er den relative feil i konsentrasjonsbestemmelsene 2% i området 13 til 79% transmisjon, utenfor disse grenser øker feilen sterkt. Følgelig bør næringssaltkonsentrasjonen ved analyseringen gi en farge som ligger innenfor disse transmisjonsgrenser. I sterkt forurenset vann kan ofte konsentrasjonene være langt større og det er nødvendig å fortynne løsningen. Med fortynning innføres så nok en feilkilde.

Når det for hver analyseserie lages en kalibreringskurve, og hvor standardløsningene gis de samme reaksjonsbetingelser som prøven, må vi kunne se bort i fra at det blir noe vesentlig usikkerhet i selve analyseringen. Usikkerheten ved dybdeangivelsen, som nevnt over, vil derfor være det springende punkt i farvann av indre Oslofjords karakter.

I ICES standard Hydro Chemistry Card er det ført opp plass til tre desimaler for fosfat angivelse, dette angir en nøyaktighet som vanskelig kan oppnås i praktisk arbeid.

Ved punching av datakort til denne undersøkelsen er det bare benyttet to desimaler i fosfatverdiene. Ammonium er bare gitt en desimalplass mens det for nitritt og nitrat er ført opp plass for to desimaler. Ammonium har tidligere bydt på visse problemer, og det har derfor vært alment anerkjent at usikkerheten har vært stor, derfor er det bare avsatt plass til en desimal. Denne undersøkelse har, imidlertid, vist at nøyaktigheten ved ammoniumanalysene utført slik de er beskrevet i del II er like gode som for nitrat og nitritt analysene. Fordi standard skjemaet ble benyttet gikk det ikke an av plasshensyn å forandre på antall desimaler.

Dersom dataene som nu ligger i hullkort skulle brukes av andre ville forandringer av denne type med utvidelse av antall brukte kolonner på en parameter (se fig. 5) komplisere betraktelig for eventuelt senere brukere av dataene.

Med salinometer bestemmes saltholdigheten med tre desimaler. Dette er en nøyaktighet som kan ha sin betydning for vurdering av forholdene i det åpne hav, men med bakgrunn i argumentasjonen om de spesielle forhold i Oslofjorden er en slik nøyaktighet her uakseptabel.

Som konklusjon kan anføres at analysemetodikken er god nok til å oppgi alle verdier med to desimaler. På grunn av lagdelingen, er imidlertid, den riktige dybdeangivelse vanskeligere og derfor skulle dette tilsi at de forskjellige verdier angis bare med en desimal

"..... angis bare med en desimal i de dyp hvor lagdelingen gjør seg særlig gjeldende.

Når det her likevel ikke er tatt hensyn til denne argumentasjonen er dette gjort fordi det for det første oppgis i alle tidligere arbeider verdier med to desimaler, samt at Standard puncheskjemaet også benytter to desimaler med de unntak som er nevnt over, og at det i dypvannet er fullt forsvarlig med så stor nøyaktighet.

Den nøyaktighet en analyseverdi oppgis med burde avpasses etter de hydrografiske forhold som kontinuerlig registrerende apparatur avdekker .

RESULTATER OG DISKUSJON

I HYDROGRAFI

Det har ikke vært denne oppgavens hensikt å drøfte i detalj de hydrografiske forandringer i Oslofjorden i perioden undersøkelsen har foregått. Dataene foreligger i tabellsform og på hullkort for eventuelt senere brukere. Imidlertid, skal det her likevel nevnes de viktigste hydrografiske forandringer fra undersøkelsesperioden.

Oslofjordens generelle hydrografi er kjent fra mange tidligere arbeider bl.a. Gade (1963 og 1968). Det synes klart at vi hvert år får en innstrømning av vann over Drøbacterskelen og derved en delvis fornying av dyvannet i indre Oslofjord. Når forholdene er slik at det er tyngere vann i dyp over terskeldybden utenfor enn innenfor vil vann fra den ytre del av Oslofjorden trenge inn i indre del. Det innstrømme vann vil dersom det er tungt nok strømme til bunnen innenfor og vi får en fornyelse av bunnvannet innover i fjorden. En innstrømning hvor vannet kommer inn i et mellomdyp vil også være mulig fordi det er det innstrømmende vanns tyngde, (som vi angir som σ_t , tettheten), som bestemmer hvilket dyp det nye vannet blir liggende i. I tillegg kommer en stadig fornying av overflatelaget som følge av tidevanns effekt, vindpåvirkning og tilførselen av ferskvann som innblandes med saltvann og dermed fører til en transport av friskt vann inn fjorden.

Som nevnt skjer det hvert år en innstrømning og en delvis fornyelse av indre Oslofjord, men graden av fornyelsen, og hvor langt inn det friske vannet når, varierer sterkt.

I Vestfjorden skjer fornyingen av bunnvannet hyppigst. Bunnefjorden, som er avstengt med en rygg fra Nesodden til Bygdøy med største dyp 50 m, har sjeldenere en fornyelse av bunnvannet.

Det vanligste i Bunnefjorden er en innstrømning som skifter ut vannet i mellomdypet og da er dette vannet ofte "gammelt" vann fra Vestfjorden.

Gade (1968) antyder at mengden av innstrømmende vann over Drøbacterskelen synes å være bestemt av styrken og varigheten av nordlige vinder.

I tabellverket (del III) er ført opp resultatene fra de tokt som ble foretatt i undersøkelsesperioden.

I tabell 2 er ført opp tetthets (σ_t) beregninger fra stasjon A utenfor Dröbakterskelen og stasjon B innenfor terskelen. Som det fremgår er betingelsene for innstrømming, (dvs. at det er tyngere vann utenfor enn innenfor, over terskeldypet på 19,5m), tilstede 10/10-67, 12/12-67 og 16/1-68. At en innstrømming har funnet sted viser oksymeterregistreringene fra stasjon C 11/10-67, 12/12-67, 16/1-68 og 27/2-68, se fig. 7, hvor det tydelig fremgår at oksygenrikt vann har kommet inn i de dypere lag.

Forfølger vi denne innstrømming, som synes å ha kunnet starte i oktober (tabell 2) og som markerer seg typisk i oksymeterregistreringene fra Vestfjorden særlig på toktene 16/1- og 27/2-68 (fig.7), videre til Bunnefjorden fremgår det av oksymeterregistreringene 16/1- og 27/2-68 fra stasjon E (se fig. 8) at det trenger oksygenrikt vann inn i Bunnefjorden i mellomdypet altså over terskelen Nesodden-Bygdöy.

Ved begynnelsen av undersøkelsesperioden inneholdt dypvannet i Bunnefjorden relativt mye oksygen, men oksygenet forsvant etter hvert og fra desember 1967 og de resterende tokt var det nesten ikke registrerbart oksygen under 70 m i Bunnefjorden, stasjon E. Oksygenfordelingen er vist på fig. 9 for stasjon E fra 13/3-67 - 27/2-68.

Tabell 2

<u>Stasjon A,Elle</u>		<u>Stasjon B,Håöya</u>		<u>Stasjon A,Elle</u>		<u>Stasjon B,Håöya</u>	
13.3.1967		13.3.1967		14.4.1967		14.4.1967	
dyp	<u>Sigma t</u>	dyp	<u>Sigma t</u>	dyp	<u>Sigma t</u>	dyp	<u>Sigma t</u>
<u>meter</u>		<u>meter</u>		<u>meter</u>		<u>meter</u>	
0	20,68	0	21,06	0	17,31	0	19,74
5	20,83	10	22,51	10	21,89	8	22,10
10	21,95	25	24,49	20	23,62	20	24,76
25	25,07	40	25,79	30	24,92	30	25,36
45	25,63	75	25,99	70	26,80	40	25,71
60	26,10	120	26,01	120	26,94	50	25,82
80	26,62					100	26,30

<u>Stasjon A,Elle</u>		<u>Stasjon B,Håöya</u>		<u>Stasjon A,Elle</u>		<u>Stasjon B,Håöya</u>	
12.5.1967		12.5.1967		6.6.1967		6.6.1976	
Dyp	<u>Sigma t</u>	dyp	<u>Sigma t</u>	dyp	<u>Sigma t</u>	dyp	<u>Sigma t</u>
<u>meter</u>		<u>meter</u>		<u>meter</u>		<u>meter</u>	
0	16,12	0	15,62	0	8,31	0	9,38
5	18,04	5	18,86	5	8,27	7	12,24
10	19,73	10	22,15	10	13,85	10	15,20
15	20,61	20	24,97	20	20,39	12	18,13
20	21,20	30	25,40	30	24,86	17	21,21
30	23,16	40	25,63	37	25,63	75	24,92
40	25,53	120		140	27,04	130	25,52
80	27,12						
160	27,18						

Tabell 2 fortsatt

<u>Stasjon A, Elle</u>		<u>Stasjon B, Håöya</u>		<u>Stasjon A, Elle</u>		<u>Stasjon B, Håöya</u>	
26.6.1967		26.6.1967		5.9.1967		5.9.1967	
Dyp	<u>Sigma t</u>	dyp	<u>Sigma t</u>	dyp	<u>Sigma t</u>	dyp	<u>Sigma t</u>
<u>meter</u>		<u>meter</u>		<u>meter</u>		<u>meter</u>	
0	9,03	0	10,58	0	13,75	0	13,91
10	9,34	8	11,63	10	13,63	5	14,03
15	15,36	40	23,94	12	15,15	8	15,59
50	24,85			16	17,35	20	23,03
				22	18,03	30	24,17
				35	21,44	40	25,23
				60	24,87	120	25,54
				150	27,31		

<u>Stasjon A, Elle</u>		<u>Stasjon B, Håöya</u>		<u>Stasjon A, Elle</u>		<u>Stasjon B, Håöya</u>	
10.10.1967		11.10.1967		12.12.1967		12.12.1967	
Dyp	<u>Sigma t</u>	dyp	<u>Sigma t</u>	dyp	<u>Sigma t</u>	dyp	<u>Sigma t</u>
<u>meter</u>		<u>meter</u>		<u>meter</u>		<u>meter</u>	
0	14,98	0	13,91	0	18,90	0	16,36
7	19,63	5	16,54	5	25,45	5	17,14
10	22,00	10		10	25,64	10	21,96
30	23,49	15	20,99	20	25,77	20	23,91
50	24,65	20	21,81	50	26,04	90	25,15
90	25,45	45	22,64	75	26,17	95	25,24
100	26,85	130	25,36	100	26,44	140	26,15
150	27,01			150	27,09		

Tabell 2 fortsatt.

<u>Stasjon A, Elle</u>		<u>Stasjon B, Håöya</u>		<u>Stasjon A, Elle</u>		<u>Stasjon B, Håöya</u>	
16.1.1968		16.1.1968		27.2.1968		27.2.1968	
Dyp	<u>Sigma t</u>	dyp	<u>Sigma t</u>	dyp	<u>Sigma t</u>	dyp	<u>Sigma t</u>
<u>meter</u>		<u>meter</u>		<u>meter</u>		<u>meter</u>	
0	24,03	0	23,87	0	21,41	0	21,83
4		10	24,07	10	21,72	5	23,46
8	24,81	20	24,52	20	22,09	12	24,27
10	25,00	25	24,85	35	25,44	15	25,01
15	25,14	30	24,98	40	25,90	20	25,17
40	26,85	40	25,09	45	26,35	50	25,74
50	26,93	50	25,27	50	26,54	135	26,02
150	27,19	135	26,22	150	27,05		

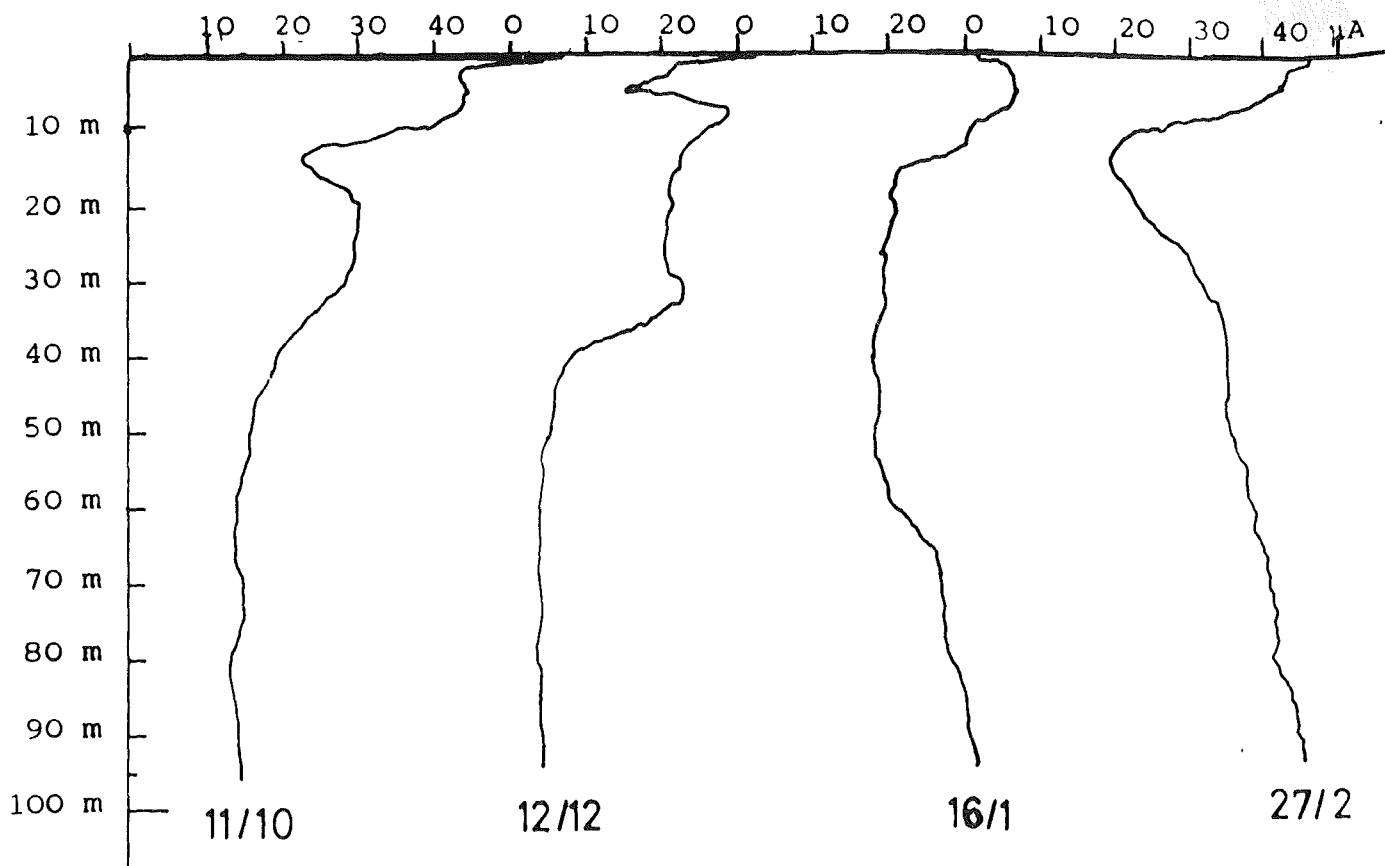
Stasjon A, Elle Stasjon B, Håöya

22.8.1968

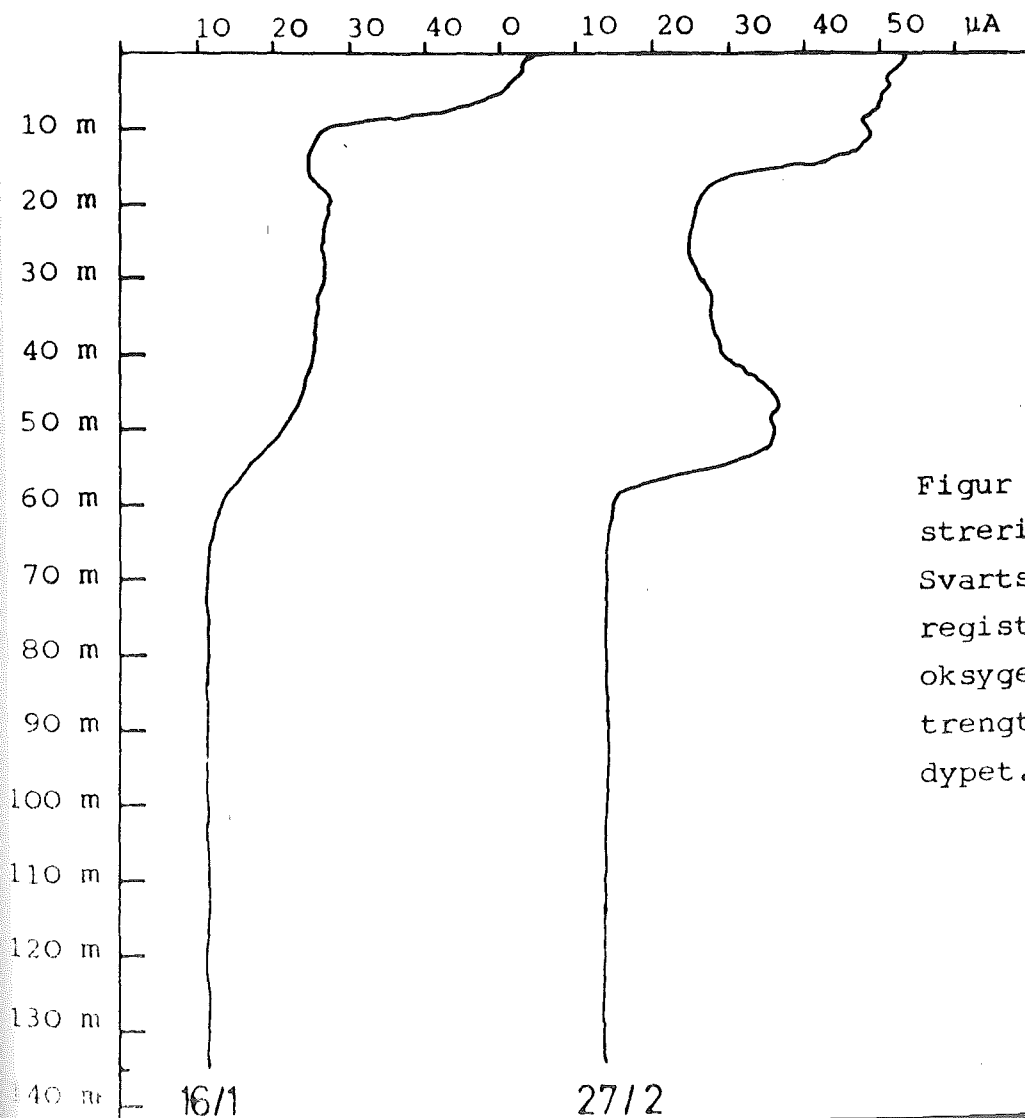
22.8.1968

Dyp	<u>Sigma t</u>	dyp	<u>Sigma t</u>
<u>meter</u>		<u>meter</u>	

0	15,17	0	15,70
15	16,64	5	15,84
20	22,15	10	20,78
30	24,54	15	23,23
35	25,55	20	24,03
40	25,96	40	25,35
100	27,31	70	25,66
160	27,31	135	25,66



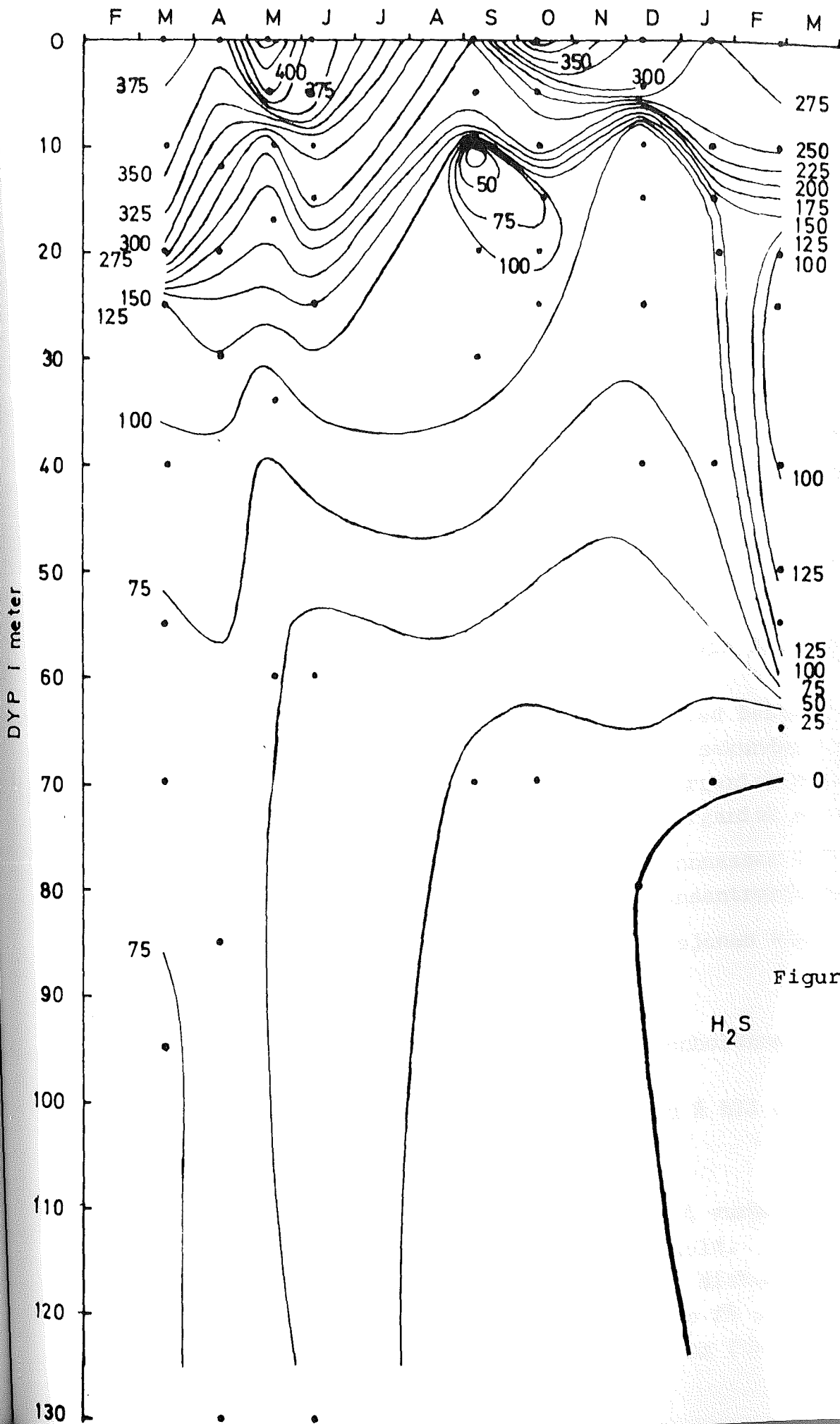
Figur 7. Oksymeter-registreringer fra st. C, Steilene, 1967 og 1968. Januar og februar registreringene viser at oksygenrikt vann er trengt inn i dypet



Figur 8. Oksymeter-registreringer fra st. E, Svartskog, 1968. Februar-registreringen viser at oksygenrikt vann er trengt inn i mellom-dypet.

1967

1968



Figur 9. O₂ fordelingen på St. E.

II. NÆRINGSALTENE.

I tabellverket del III er resultatene presentert. Der foreligger også resultatene av korelasjonsberegningene på forskjellige sammensetning av observasjonene hvor utvelgelsen av dataene er gjort med variasjoner etter tid, sted og dyp. Fordi det ble benyttet et standard program ved beregningene inneholder tabellene også middelerverdier og standard avvik, i disse verdier er det som det fremgår feil plassering av komma.

Når beregninger er foretatt på så vidt mange forskjellige sammenstillinger av data er dette gjort for om mulig å finne fellestrekk som kunne relateres til tid, sted eller dyp. Som det fremgår varierer resultatene så mye at det er umulig å gi et generelt uttrykk for sammenhengen mellom nitrogenkomponentene. I den følgende diskusjon vil jeg derfor prøve å vurdere de prosesser som kan finne sted og forsøke å innpasse disse til de observerte data.

I en vannmasse kan vi generelt skille mellom 4 former for biologisk aktivitet.

- I. Oppbygning av organisk materiale via fotosyntese, primær produksjon.
- II. Omforming av organisk materiale ved beiting på planteplanktonet av høyere organismer, sekundær produksjon.
- III. Ånding og dermed nedbryting av organisk materiale.
- IV. Bakteriell nedbrytning av dødt organisk materiale.

Det er videre naturlig å dele inn vannmassen i Oslofjorden i 5 typer, vesentlig bygget på O₂ konsentrasjonene:

- A. Den vannmasse hvor primærproduksjonen vanligvis foregår.
- B. Vannmassen i spranlaget.
- C. Vannmassen under spranlaget inneholdende tilstrekkelig oksygen for alle livsprosesser.
- D. Den vannmasse som er i ferd med å bli anoksisk.
- E. Anoksisk vann.

Denne undersøkelsens hovedformål er å vurdere nitrogenkomponentene og deres innbyrdes forhold. Imidlertid, vil det også være nødvendig å trekke inn diskusjonen de målte ortofosfat verdier for derved å kunne få en indikasjon på hvilke biologiske prosesser som kan ha funnet sted.

Det er også nødvendig å ta med ortofosfatverdiene når det skal vurderes primærproduksjonens begrensende faktorer.

Det er funnet av flere, se Richards, (1964) at det er et gjennomsnittlig forholdstall karbon (C) til nitrogen (N) til fosfor (P) i atomer i organisk materiale av marin planktonisk opprinnelse på 106 til 16 til 1. Følgelig vil ortofosfat verdiene kunne gi verdifulle tilleggsopplysninger der det er snakk om oppbygning og nedbrytning av plankton. Dog må et slikt forholdstall brukes med forbehold fordi et spesielt miljø ofte kan føre til betydelig forskyvninger. Armstrong(1965) siterer en rekke forskjellige arbeider hvor forholdstallet nitrogen (N) til fosfor (P) er beregnet. Resultatene varierer fra så lavt som 1,2 - 1 og opp til 30,2 - 1. Et forholdstall omkring 16-1 synes likevel å være det vanligste og vil derfor bli brukt som utgangspunkt i denne diskusjonen.

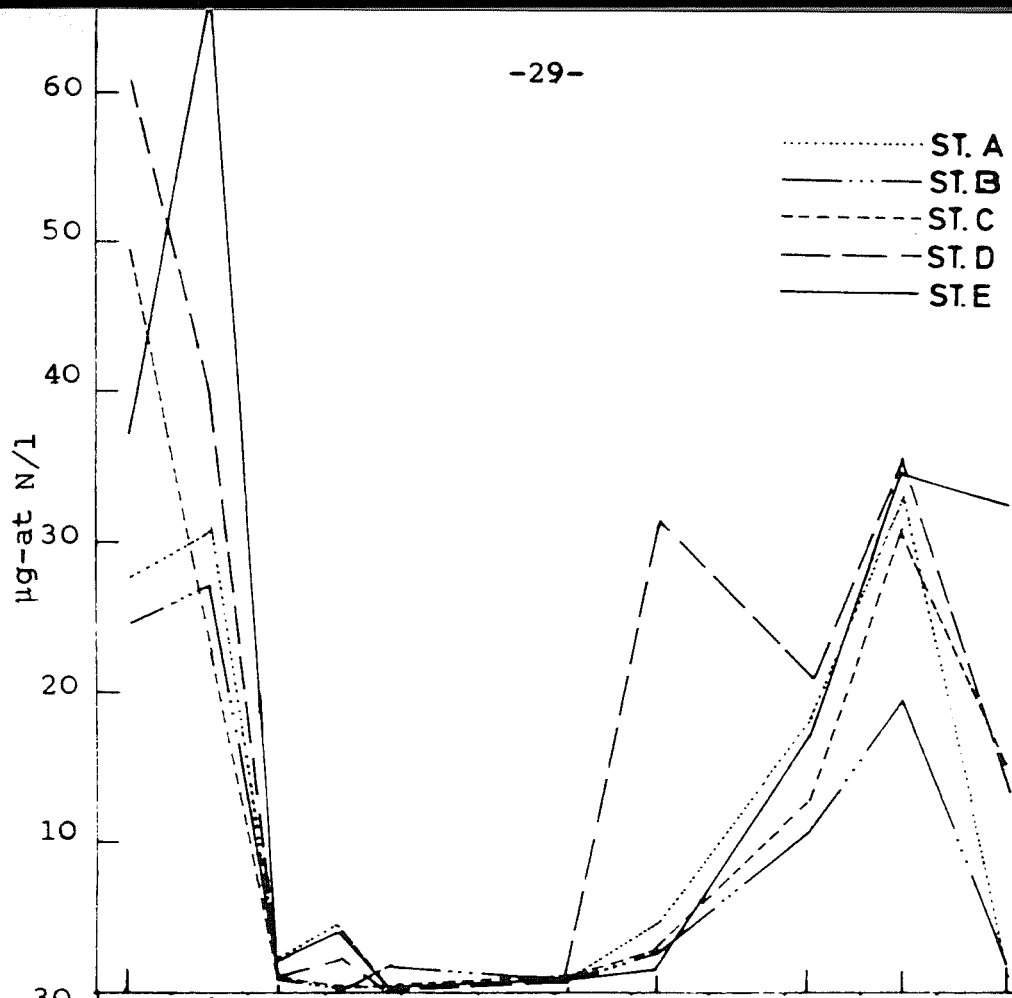
- A. Den primærproduserende del av vannmassen befinner seg i de aller fleste tilfeller over fjordvannets spranglag og er dermed hydrografisk skilt fra det underliggende vann. I denne del av vannmassen skjer alle 4 ovenfornevnte former for biologisk aktivitet. Det er likevel primærproduksjonen som er den viktigste prosess fordi den er grunnlaget for at de tre andre prosesser skal finne sted. Primærproduksjonen binder fosfor og nitrogen organisk, og fordi fosfor og nitrogen er en nødvendig bestanddel i celled materialet vil de også kunne være begrensende faktorer for primærproduksjonen. Ved å se på den prosentuelle oksygen metning kan vi få et bilde av primærproduksjonen i forhold til de andre prosessene. 100% metning eller over betyr at det er primærproduksjonen som dominerer.

Munthe-Kaas (1968) hevder at nitrogen ofte og i større grad enn fosfor antas å være begrensende for algeveksten i indre Oslofjord. Det er imidlertid grunn til å peke på at før den foreliggende undersøkelse har det ikke vært regelmessige målinger av ammonium i Oslofjorden. Resultatene fra den her beskrevne undersøkelsesperiode viser at det i overflate- laget alltid er nitrogen tilstede i en eller annen form. Når nitrat-nitrogen går mot 0 finnes fremdeles en ikke ubetydelig mengde ammonium-nitrogen tilgjengelig.

Den laveste observerte nitratkonsentrasjonen i 0 meter finner jeg på stasjon E, Svartskog 6/6-67: 0 μg -atom $\text{NO}_3\text{-N}$ pr. liter, 12,8 μg -atom $\text{NH}_4\text{-N}$ pr. liter og 1,65 μg -atom $\text{PO}_4\text{-P}$ pr. liter. Det ble beregnet en metningsprosent for O_2 på 134 i 0 meter, hvilket skulle indikere at primærproduksjonen var i full gang på tross av manglende nitrat-nitrogen.

På fig. 10-14 er tegnet årsvariasjonene i overflatelaget på de forskjellige stasjoner for henholdsvis nitrat-nitrogen, ammonium-nitrogen, ortofosfat, og oksygenmetningprosent og summen av nitrat, nitrit og ammonium. I følge Harvey (1955) vil en $\text{PO}_4\text{-P}$ mengde på under 0,5 μg -atom pr. liter bety at fosfat er begrensende faktor. Av figur 12 fremgår det at dette er tilfelle ved observasjonene den 26/6-67 på alle stasjoner og 14/4 på stasjon A. Harvey (1955) antyder likeledes at en terskelgrense på ca. 3,5 μg -atom pr. liter for nitrat-nitrogen når rikelig med fosfat er tilgjengelig. Han sier også at planteplanktonet ofte vil preferere ammonium for nitrat. Det er derfor grunn til å tro at terskelgrensen på 3,5 μg -atom pr. liter må kunne gjelde for den totale tilgjengelig mengde nitrogen. I fig. 14 er tegnet årsvariasjonene for summen av de målte nitrogenverdier, som det fremgår er det bare i et tilfelle, 26/6-67, stasjon B, Håöya, at verdiene er under den av Harvey (1955) antatte terskelverdi på 3,5 μg -atom N pr. liter.

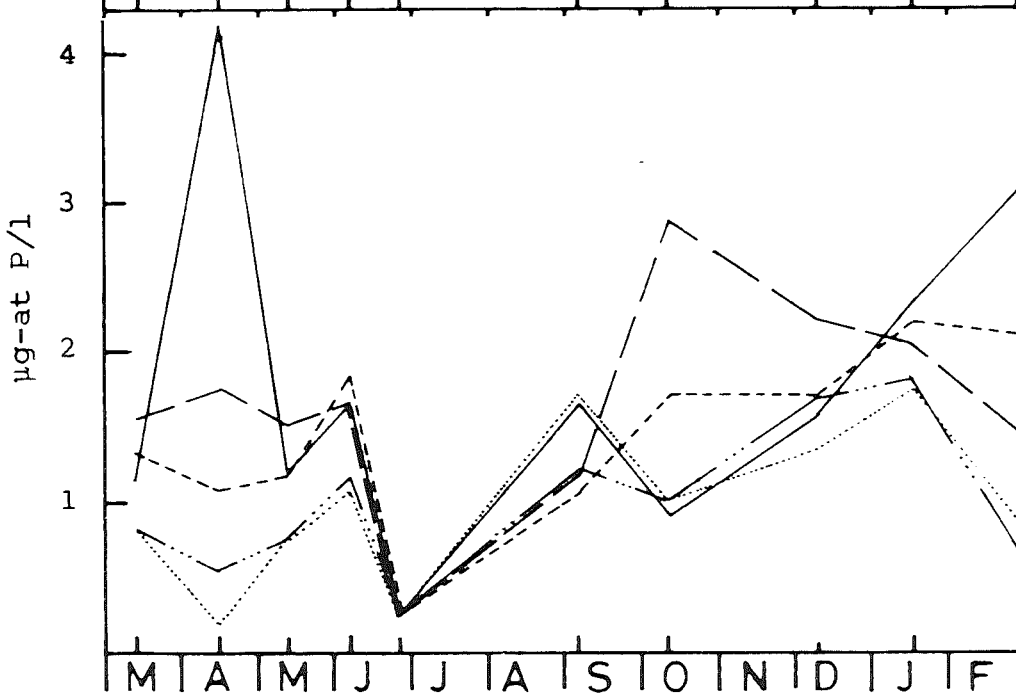
Årsvariasjonene for O_2 prosent metning fig. 13 kan antyde når produksjonen er på sitt høyeste og ved å sammenlikne denne kurven med kurven for nitrogen og fosfor synes det ikke som om det kan være mangel på nitrogen eller fosfat som har bevirket den nedsatte fotosyntese selv om det i juni og september synes å være god overensstemmelse mellom O_2 prosentmetningen og nitrogen og fosfor (fosfor bare juni). O_2 prosentmetningen i fig. 13 viser også når våroppblomstringen tok til i undersøkelsesperioden. I 1967 gjorde den seg ikke bemerket før i mai (ved unntakelse av Steilene, stasjon C, hvor starten syntes å komme i april, se fig.13). Denne sene start syntes noe uvanlig, men det er all grunn til å tro at den er riktig selvom de første observasjoner er fra mars og altså kunne være etter at våroppblomstringen har funnet sted. Imidlertid tyder de store mengder næringsstoffer i overflatelaget ved begynnelsen av undersøkelsesperioden på at så ikke var tilfellet.



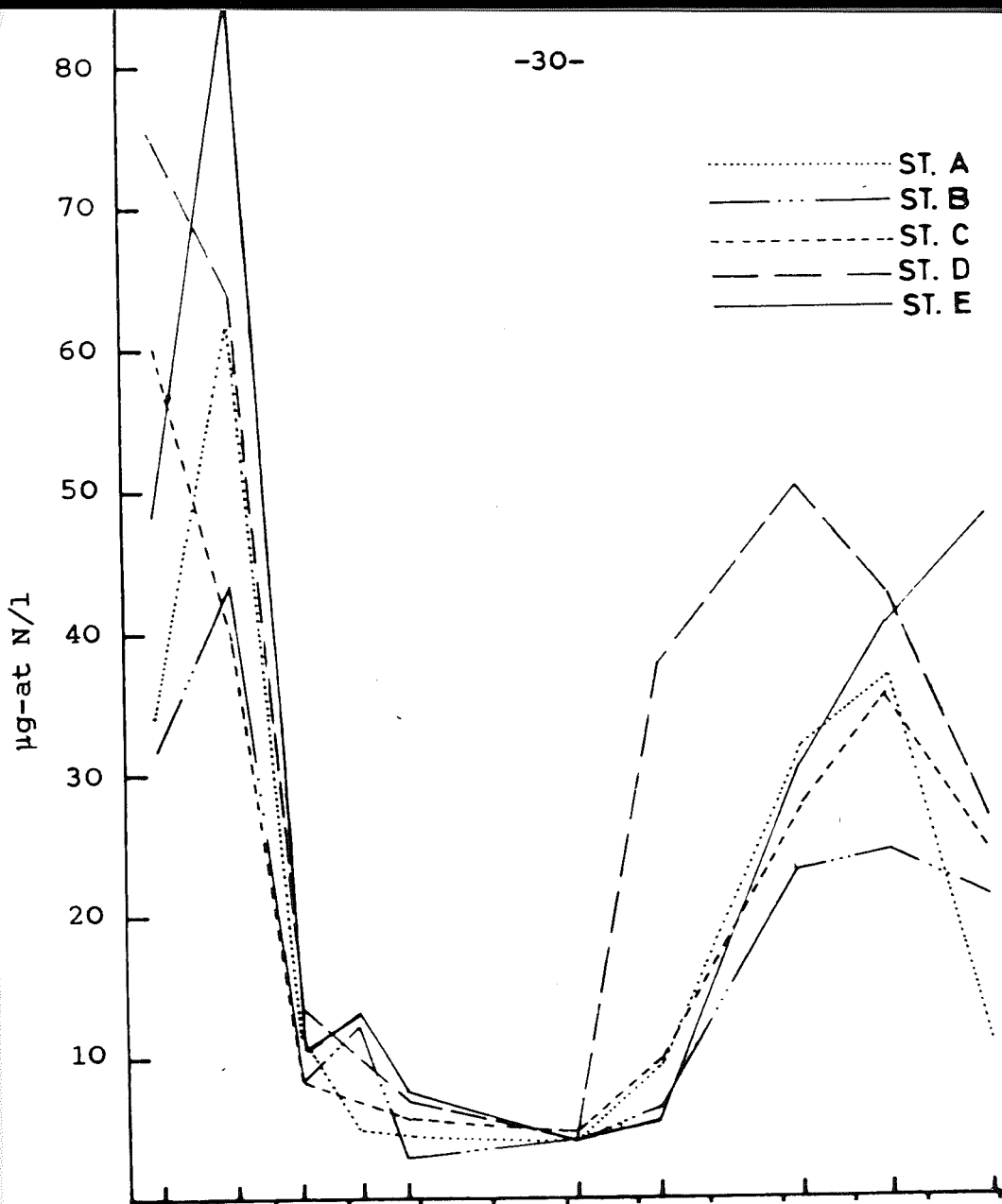
Figur 10. Årsvariasjoner av $\text{NO}_3\text{-N}$ i 0 meter.



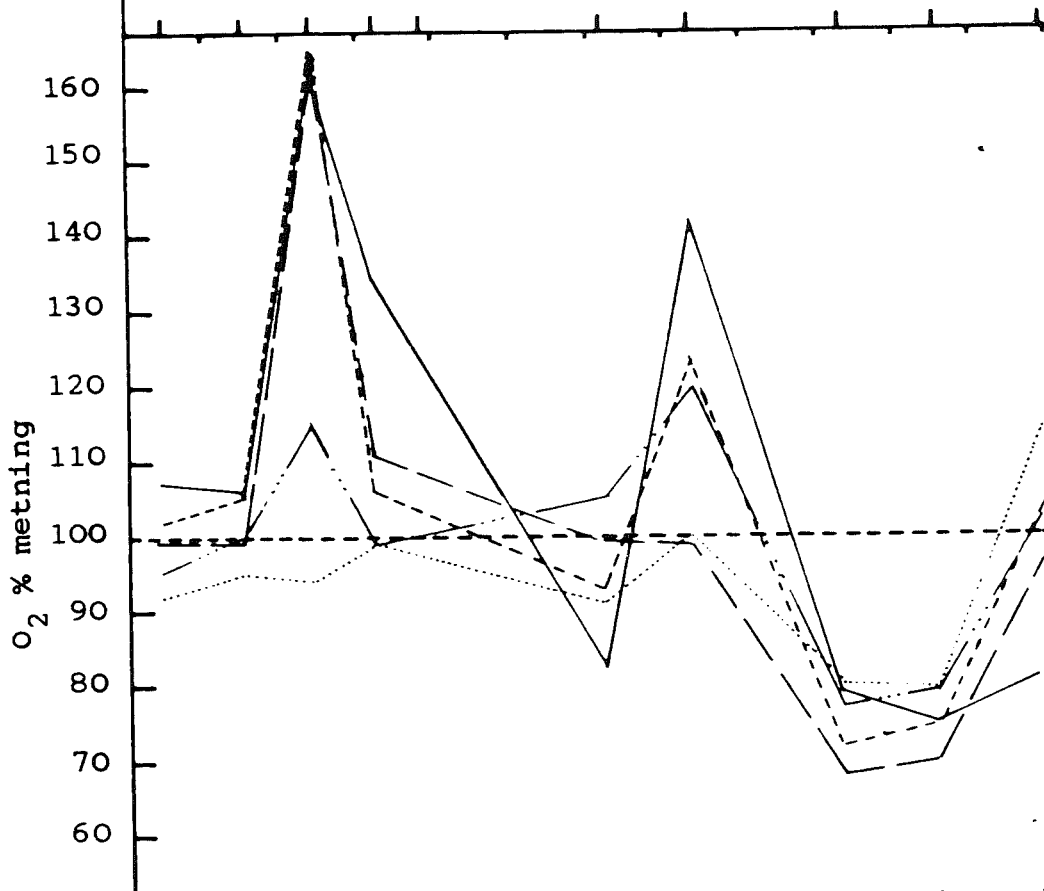
Figur 11. Årsvariasjoner av $\text{NH}_4\text{-N}$ i 0 meter.



Figur 12. Årsvariasjoner av $\text{PO}_4\text{-P}$ i 0 meter.



Figur 14. Årsvariasjoner av NO₃-N + NO₂-N + NH₄-N i 0 meter.



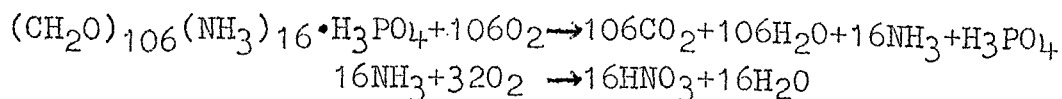
Figur 13. Årsvariasjoner av O₂ i % metning i 0 meter.

I 1968 derimot indikerer registreringene (fig.10-14) en oppblomstring i februar og da med start i ytre del av fjorden, altså stasjon A, og en gradvis mindre aktivitet innover i fjorden til stasjon E hvor opphopning av nitrogen og fosfor er tydelig også på februar toktet.

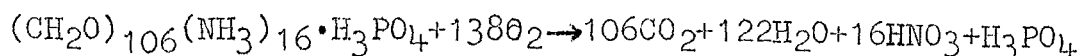
Det er her vesentlig omtalt overflatelaget, men det er illustrerende nok for denne sonen idet den viktigste prosess her er oppbygningen av organisk stoff med binding av nitrogen og fosfor. Tykkelsen av det primærproduserende lag vil være avhengig av produksjonen og lysintensiteten, derfor vil dette lag enkelte ganger bare være en til to meter tykt, noe som fører til at i resten av denne vannmassen skjer kun de 3 resterende generelle biologiske prosesser. Disse vil bli omtalt under.

- B. Spranlaget kommer i en særstilling i vurderingen av de biologiske prosesser. Vi må regne med at det her er en sammenblanding av to vannmasser og at forskyvningene ut og inn fjorden p.g.a. tidvannet vil gjøre seg sterkt gjeldende nettopp i dette laget. Det er derfor vanskelig å si noe spesielt om prosessene som foregår. Imidlertid, registreres også spranlaget med et kraftig oksygenminimum, noe som skulle indikere en stor nedbrytning og derved oksygenforbruk. Det kan tenkes at det blir en ansamling av organismer i dette området p.g.a. tetthetsvariasjonene, og at vi derfor får et stort O₂ forbruk. Imidlertid, synes undersøkelser utført av Tveite (1969) å tyde på at det ikke er organismeansamlinger i spranlaget. Dog kan vi ikke se bort i fra at spranlaget kan virke som en falsk bunn og at vi der vil kunne få ansamlinger av finfordelt eller oppløst organisk materiale som ikke kan samles på plankton nett, men som forbruker oksygen og gir oss det nevnte oksygenminimum.
- C. I vannmassen under spranlaget som er oksygenrik er det de generelle prosesser II, III og IV som dominerer. Når det ikke kunne påvises noen korrelasjon mellom nitrogenforbindelsene tyder dette på at de prosesser som har innvirkning på nitrogenkomponentene ikke følger et entydig mønster.

Vi kan således ikke ut fra en f.eks. målt nitratmengde si noe om mengden ammonium, selv om et visst mønster av og til svakt kan antydes. En vanlig nedbrytning av dødt organisk materiale i oksygenrikt vann kan generelt uttrykkes ved følgende formler av Richards (1964):



og tilsammen



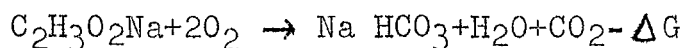
Her mineraliseres alt organisk bundet nitrogen og oksyderes videre til nitrat. Dette er den mest sannsynlige måten og det hyppigst forekommende, se tabellene under del III. Når forholdet mellom nitrogen og fosfor ikke er funnet å være det etter formelen forventede 16-1 må dette tilskrives at vi i Oslofjorden har et annerledes miljø enn det som er vanlig. Derfor kan vi få forholdstall mellom nitrogen og fosfor som ikke stemmer med det vanlige antatte. Som Armstrong (1965) har pekt på finnes det, imidlertid, områder hvor det er funnet helt andre forholdstall. I tillegg kommer tilførselen fra land av organiske materiale hvor forholdet mellom nitrogen og fosfor ikke er kjent. Ser vi på de beregnede total tilførseler av nitrogen og fosfor til indre Oslofjord er forholdet her ca. 13-1. Dette beregnede tall sier ikke noe om innholdet i det døde organiske materiale som synker ned i vannmassen og nedbrytes.

Betrakter vi forholdet mellom den målte ortofosfatverdi og summen av de målte nitrogenkomponenter bør dette kunne si oss det totale forholdstall mellom det organiske materiale som nedbrytes under spranlaget, dersom vi kan si at tilførselen av nitrogen og fosfor hit skyldes kun transport via organisk materiale fra overflaten og at nedbrytningen er konstant. Dersom fosfor er løsere bundet enn nitrogen vil fosfor frigjøres først, noe som vil føre til en skjev fordeling og ytterligere komplisere bildet. Vi må derfor for enkelhets skyld gå ut fra at dette ikke er tilfellet. I tider på året da det eksisterte en utpreget lagdeling av vannmassene vil dette kunne sies med nogenlunde sikkerhet. Teoretisk vil bilde bli at fra vårmånedene etter våroppblomstringen og utover sommeren og høsten vil vi få en stadig økende mengde fosfor og nitrogen nedover i vannmassene.

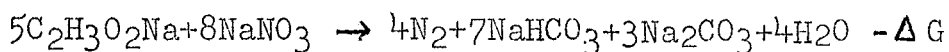
Ved innstrømming av friskt vann og ved uttynning som følge av tidvannsstrømming og kompensasjonsstrømmer for utstrømmende overflatevann vil vi få en uttynning av vannet slik at vi stort sett ikke får en så kraftig og konstant økning som man skulle vente.

Det må eksistere en nettotransport ut av Oslofjorden av næringssalter. I fig. 15 og 16 er tegnet inn variasjonene i fosfor og nitrogen i 40 meters dyp, ser vi på verdiene for ortofosfat synes disse å bekrefte antagelsen om en nettotransport ut fjorden. Derimot fortøner situasjonen for nitrogenkomponentene seg helt annerledes. Verdiene forandres fra tokt til tokt og dette uten at det er noen indikasjon fra de hydrografiske data om at det har vært en forflytning eller fornying av vannmassen. Dette kan eksemplifiseres ved forskjellene i nitrat og ammonium på stasjon C, Steilene fra 13/3-67 - 13/4-67. I 30 meter synker nitratverdiene fra 6,3 mg-atom pr. liter mens ammoniumverdiene øker med 7,5 mg-atom pr. liter. Den samme tendens gjør seg gjeldende for de utenfor- og innenforliggende stasjoner, hvilket skulle indikere at denne forandring må kunne tilskrives en biologisk prosess og ikke en vanntransport eller forskyvning vertikalt.

McKinney & Conway (1957) har behandlet nedbrytning av organisk materiale termodynamisk og de har beregnet ΔG for prosesser med forskjellige oksygenkilder. Med ΔG menes forandringen i den fri energi. Når denne er positiv må netto arbeid tilføres for at reaksjonen skal kunne gå. Når ΔG er negativ kan reaksjonen gå spontant og netto arbeid utføres. Når vi i en tenkt prosess foretar en slik teoretisk termodynamisk beregning vil vi kunne få en antagelse om reaksjonen kan foregå eller ikke. Med natriumacetat som beregningsgrunnlag har McKinney & Conway (1957) satt opp de nedenstående uttrykk hvor henholdsvis oksygen og nitrat er oksygenkilde:

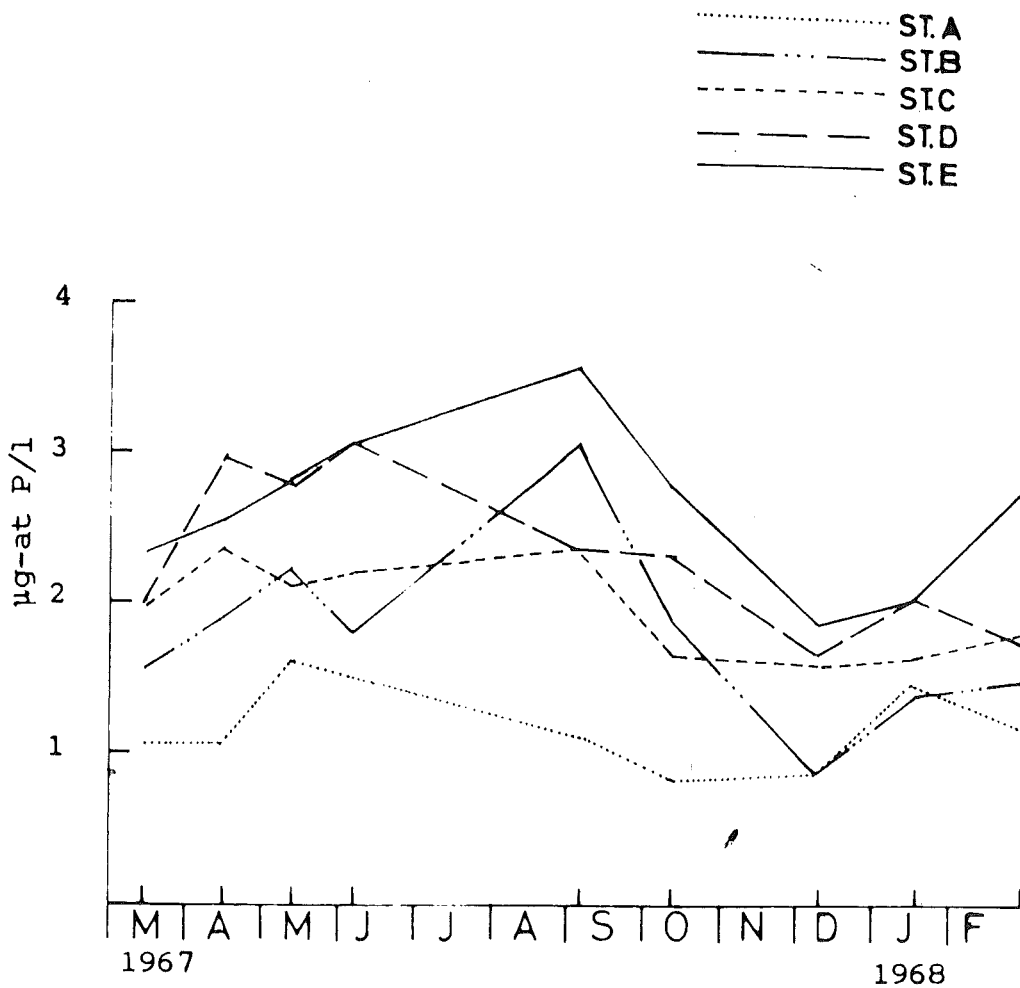


$$\Delta G = -202,6 \text{ kg-cal. pr. mol acetat.}$$

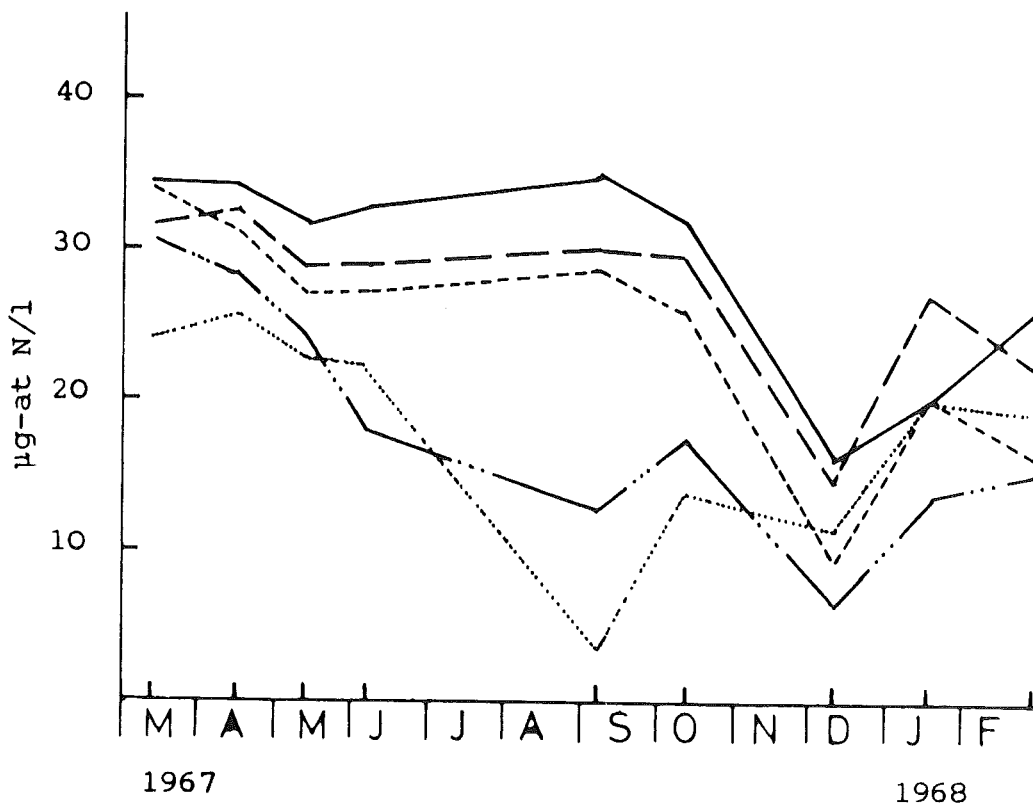


$$\Delta G = -187,0 \text{ kg-cal pr. mol acetat}$$

Selv om det i disse beregningene er brukt natriumacetat, som er en enkel alifatisk forbindelse, må vi kunne anta at verdiene som er funnet gir en god pekepinn om tendensen i reaksjonene slik de vil kunne foregå i naturen for mer sammensatte forbindelser.



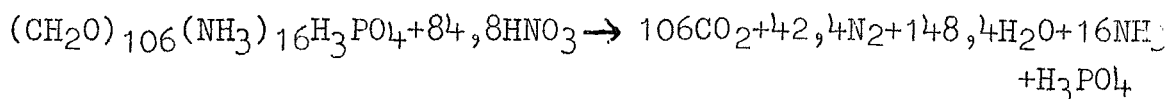
Figur 15. Årsvariasjoner av PO_4 -P i 40 meters dyp.



Figur 16. Årsvariasjoner av NO_3 -N i 40 meters dyp.

Som det fremgår er forskjellen på den fri energiforandringen ved de to prosesser relativt liten. Vi har derfor grunn til å kunne anta at når det eventuelt er lite oksygen og spesielle bakterier tilstede vil nedbrytningen like godt kunne gå etter den ene som den andre reaksjonsvei.

Dette hendelsesbeløp kan imidlertid ikke forklare hvorfor vi får en omtrent kvantitativ overføring av nitrat til ammonium, fordi som det fremgår av likningen er endepunktet molekylært nitrogen og vi taper derfor nitrogen, d.v.s. at nitrogen går over fra å være i en fase som er målt til en som ikke er målt. Richards (1964) har også følgende lining for nedbrytning når nitrat er oksygenkilde:



Richards antyder videre at NH_3 oksyderes videre til N_2 , men sier at bevisene for at dette skjer er så upresise at man ikke kan si hvorvidt det skjer eller ikke. I dette tilfelle skulle det bety at vi burde få en økning i fosfatmengden i et nogenlunde forhold til ammoniummengden, men dette skjer ikke. I beste fall kan vi si at PO_4 -P konsentrasjonen er uforandret fra mars til april. Mulighetene for at det skjer en reaksjon etter det ovenfor nevnte mønster er selvfølgelig tilstede, men dette burde blitt registrert på ortofosfatverdiene. Det er derfor nødvendig å prøve å finne andre forklaringer. At det er en ren kjemisk reduksjonsprosess er tvilsomt. Spørsmålet er da, hvilke biologiske prosesser kan tenkes å gi en slik reduksjon? En mulighet er at fosfor frigjøres i de øverste lag og at det organiske materiale som synker nedover derfor bare frigjør nitrogen som gir opphav til de økningene som vi registrerer.

Imidlertid peker Cooper (1937) i sin oversiktsartikkel over nitrogensyklus i sjøen på at flere tidligere arbeider viser at det i kulturforsøk bl.a. er gjort forsøk med *Chlorella* hvor nitrat reduseres til ammonium med stor hurtighet. Noe tilsvarende bør vi kunne tenke oss kan skje med andre alger også, og være en forklaring på det observerte.

Det ble ikke på noen av toktene foretatt planktoninnsamlinger, noe som hadde vært en fordel og som muligens ville gitt verdifulle tilleggsopplysninger.

Vi må gå ut i fra at de forandringer som skjer mellom de forskjellige nitrogen-forbindelsene skyldes de til en hver tid tilstedeværende og eventuelt dominerende organismer, derfor må vi i det videre arbeid med dette problemet også ta med en undersøkelse over den kvalitative sammensetning av organismene, da først og fremst planteplanktonet og hvis mulig bakteriesammensetningen.

- D. Den del av vannmassen som inneholder svært lite oksygen, altså like før anoksiske forhold intrefjer, er her behandlet separat fordi nitrogenkomponentene her viser en noe uventet og interessant innbyrdes forhold. Som anført i forrige kapittel er forskjellen i forandringene i fri energi mellom reaksjoner hvor henholdsvis oksygen og nitrat er oksygenkilde, liten. Følgelig vil nitrat brukes som oksygenkilde samtidig som at molekylært oksygen også forbrukes.

Föyn (1962) har registrert raske skiftninger i nitrat konsentrasjonene i Bunnefjorden. Han peker på det bemerkelsesverdige at til tross for en registrert oksygenkonsentrasjon så lavt som 0,6 ml/l eller 27 $\mu\text{mol/l}$ i 75m øket nitratkonsentrasjonen til et maksimum på over 35 $\mu\text{g-at/l}$ i løpet av en måneds tid.

Liknende raske oksydasjoner eller dannelser av store nitratkonsentrasjoner ved lave oksygenverdier er registrert også ved denne undersøkelsen. Således er det på stasjon D, Lysakerfjorden, i 70 meter registrert en reduksjon i O_2 fra 25 $\mu\text{mol/l}$ til 11 $\mu\text{mol/l}$ fra 5/9-67 - 11/10-67 mens $\text{NO}_3\text{-N}$ øker med 3,56 $\mu\text{g-at/l}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ minker med 0,03 $\mu\text{g-at/l}$ og $\text{NH}_4\text{-N}$ minker med 1,1 $\mu\text{g-at/l}$. I Bunnefjorden på stasjon E er følgende tall funnet for toktene 12/12-67 og 16/1-68: I 150 m øker O_2 fra 0 til 1 $\mu\text{mol/l}$, nitrat øker med 7,22 $\mu\text{g-at N/l}$, nitritt øker med 0,9 $\mu\text{g-at N/l}$ og $\text{NH}_4\text{-N}$ reduseres med 1,6 $\mu\text{g-at/l}$.

På samme stasjon og samme tidsrom i 70 meter er registrert følgende forandringer: O_2 er redusert fra 16-9 $\mu\text{mol/l}$, nitratnitrogen mer enn fordobles idet konsentrasjonen øker med 17,7 $\mu\text{g-at/l}$ nitritt synker med 0/61 $\mu\text{g-at N/l}$ og $\text{NH}_4\text{-N}$ konsentrasjonen reduseres med 1,5 $\mu\text{g-at/l}$.

Som både mine registreringer og tidligere observerte (Föyn, 1962) tyder på skjer det en produksjon av nitrat som ikke kan forklares ved en tilførsel av nitratrikt vann eller ved en direkte reduksjon av foreliggende registrerbart ammonium.

I de siste år har kulturforsök med bakteriell nitrogenomsetning blitt viet stor oppmerksomhet. Det har også vært mulig å isolere og renfremstille slike bakterier fra sjövannspröver (se Carlucci & Strickland, 1968). Carlucci & McNally (1969) har isolert bakterier fra sjövann og studert oksydasjonen av ammonium og nitritt. Av fem isolerte kulturer var fire ammonia-oksyderere mens den femte oksyderte nitritt. Om en av de fire kulturene som oksyderte ammonium sier Carlucci & McNally (1969) at den "- was able to oxidize over 50% of 5 µg-atom NH₃-N/liter added initially. The limit of detection of dissolved oxygen in seawater with the classical Winkler method is about 2-5 µg-atom/liter. This low level of oxygen is sufficient to oxidize detectable amounts of ammonia or nitrite, if used efficiently." Videre sier de at i vanlig sjövann er oksydasjonen meget langsom, men de antar likevel at den er av betydning der hvor oksygenkonsentrasjonen er liten.

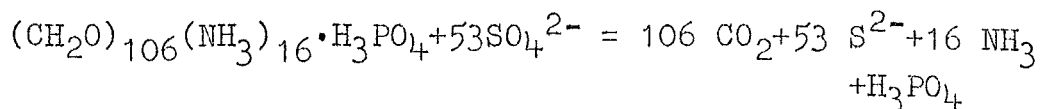
Sammenholder vi de ovenfornevnte kulturforsök med de observerte data i den her beskrevne undersökelse kan ikke kulturforsökene forklare den voldsomme produksjon av nitrat som har funnet sted. Imidlertid klargjöres det at oksydasjoner kan finne sted ved meget små O₂ konsentrasjoner. Det er derfor grunn til å tro at en bakteriell oksydasjon til nitrat kan finne sted ved de lave oksygenkonsentrasjoner som er observert i Bunnefjorden.

Som det fremgår av de nevnte eksempler fra Bunnefjorden og Lysakerfjorden er nitritt og ammonium konsentrasjonene så små at de ingen innflytelse har på de store forandringene i nitratkonsentrasjonene. De registrerte nitritt og ammonium verdier kan dog gi en indikasjon på hvilken vei reaksjonene går.

Vi må ha grunn til å tro at de reduserte nitrogenforbindelsene som er bundet organisk kan oksyderes direkte til nitrat ved spesielle bakterier som er aktive ved lave oksygenkonsentrasjoner.

Ved hjelp av akvarie forsök burde det være mulig å få et bedre kjennskap til dette hendelsesforløpet.

- E. I anoksiske vann vil vi bare ha nedbrytningsprosesser. Avhengig av de bakterier som er tilstede vil oksygen tas først fra nitrat og nitritt deretter fra sulfatjonene, noe som fører til H₂S dannelse. Ifølge Richards (1965) kan nedbrytningen av organisk materiale ved sulfat reduksjon tenkes etter følgende formel:



Når vi ikke finner en økning i NH₃ som ventet kan det f.eks. tenkes at NH₃ oksyderes til N₂ av det nitrat som ennå ikke er brukt opp. Som det fremgår av tabellene er det fremdeles nitrat tilstede når forholdene er blitt anoksiske og hvor det er H₂S i vannmassene. Eksempelvis på stasjon E, Svartskog, hvor det fra 12/12-67 er 0 oksygen i 80 og 150 meter og hvor H₂S er registrert i bunnen er det fremdeles nitrat tilstede i 80 m 14,17 µg-atN pr. liter og 150 m 10,70 µg-atN pr. liter mens ammoniumverdiene fremdeles er små, henholdsvis 2,6 µg-atN pr. liter i 80m og 3,9 µg-at N/l i 150 m. Sammenlikner vi disse tallene med dataene fra toktet 11/10-67 fra stasjon E i Bunnefjorden hvor vi på 70 m har registrert 32,04 µg-at NO₃-N pr. liter og 1,4 µg-at NH₄-N pr. liter samt i 135 meter 32,26 µg-at N pr. liter og 1,2 µg-at ammonium-nitrogen pr. liter har vi hatt et ikke registrert tap av nitrogen på 15,63 µg-at N pr. liter. Med utgangspunkt i den samme form for beregning for molekylært nitrogen som Föyn (1962) gjør, vil et ikke registrert tap på 15,63 µg-at N pr. liter bety en økning i oppløst nitrogengass på 0,175 ml. pr. liter. Som Richards & Benson (1961) viser fra bl.a. Drammensfjorden vil man i anoksiske vannmasser finne økninger i molekylært nitrogen av denne størrelsesorden. Vi må derfor gå ut fra at det nedbrutte nitrogen er overført i molekylær form.

KONKLUSJON

To hovedkonklusjoner synes denne undersökelsen å gi grunnlag for:

- A. Når det skal vurderes om fosfor, nitrogen eller begge er begrensende faktorer for Oslofjordens primærproduksjon, må foruten ortofosfat og nitrat-nitrogen også mengden av ammonium-nitrogen bestemmes. Dette fordi denne undersökelsen har vist at selv om nitratkonsentrasjonen går mot null i en produksjonsperiode vil det i fjorden finnes en ikke ubetydelig mengde ammonium-nitrogen som tilgjengelig nitrogenkilde for planteplanktonet.
- B. Den dårlige korrelasjon mellom de målte nitrogenkomponenter, som ble funnet, tyder på at nitrogen-reaksjonene ikke finner sted i den utstrekning og etter det mønster det var grunn til å vente. Det skjer et skifte i reaksjonsforløpet fra tid til tid. Sannsynligvis skyldes dette forandringer i den kvalitative sammensetning av det biologiske materiale som er ansvarlig for nitrogenomsetningen. De forsök som teoretisk er gjort på å beskrive reaksjoner som kan passe til de observerte data, kan bare være en indikasjon på hendelsesforløpet. En verifisering kan først skje etter fremtidige grundigere undersökelser, såvel i laboratoriet som ute i felten.

DEL II ANALYSEMETODIKK

Kjenskap til en rask analysemetodikk, og stor nøyaktighet av de analyserte data var av vesentlig betydning for å kunne gjennomføre denne undersøkelsen. Som det har vært nevnt innledningsvis har analyseringen særlig av ammonium og nitrat tidligere budt på en rekke vanskeligheter. Således har det vært forbundet med tidkrevende arbeid å oppnå nøyaktige resultater. Forsøk på å finne 100 % effektiv metodikk pågår fremdeles rundt om i de forskjellige laboratorier.

Fordi det i denne undersøkelsen skulle foretas av en enkelt person såvidt mange analyser og fordi behandlingen av innsamlet sjøvann til næringssalt analyseringen måtte behandles ut fra bestemte kriterier, var det nødvendig å finne frem til metoder som kunne oppfylle de krav det var naturlig å stille til denne undersøkelsen. Derfor er det nedenunder redgjort noe grundigere for analyseringen av nitritt, nitrat og ammonium samt kalibreringsmetodikken ved bestemmelsene.

Nitritt

Nitritt ble bestemt etter Bendschneider & Robinson (1952).

Diazotering med sulfanilamid og kopling med N-(1-Naftyl)-Etylen-diamin Dihydroklorid hvorved det fremkommer en rød farge med absorpsjonsmaksimum 543 nm.

Forsøk som ble utført viste at den fargen som ble dannet ved reaksjonen forble uforandret i flere dager når oppbevaringen skjedde på brune flasker. (Andersen & Föyn, 1969)

Tilsettingen av reagensene, en $\frac{1}{2}$ ml av hvert til hver prøve, var så grei at dette kunne gjøres ombord rett etter at vannet var tappet på de spesielle flasker. Nå var nitrittkonsentrasjonen "sikret" og den kolorimetriske måling kunne foregå i laboratoriet i ledig tid.

Nitrat

Analysemetodikken for nitrat bestemmelser i sjøvann har gjennomgått en utvikling som kort skal beskrives. Harvey (1926) innførte stryknidin oppløst i konsentrert svovelsyre; det skjer en reaksjon med nitrat og det dannes en rød farge som kan måles kolorimetrisk. Denne metoden har vunnet liten utbredelse.

Som nevnt over er bestemmelsen av nitritt særdeles enkel og sensitiv, og dersom nitrat kunne reduseres til nitritt og måles som sådant, ble dette ansett ønskelig. En slik reduksjon ble forsøkt av Föyn (1951) som introduserte granulert zink som reduksjonsmiddel. Ved bestemte betingelser fikk han ca 10 % reduksjon av nitrat til nitritt og tilstrekkelig fargedannelse til en kolorimetrisk måling.

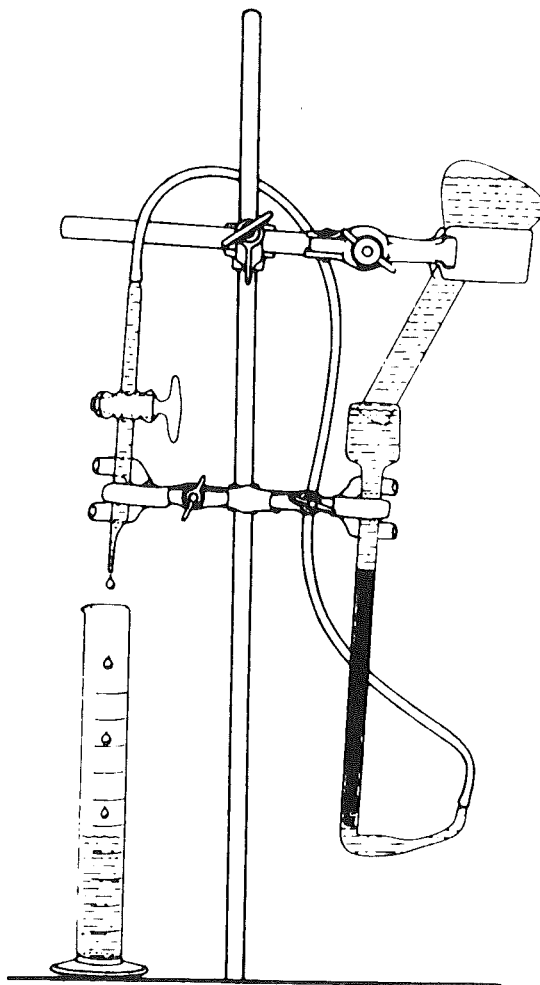
Mullin & Riley (1955) innførte så oppløst hydrazin som reduksjonsmiddel. Men Morris & Riley (1963) gikk igjen tilbake til et metall idet de tok i bruk en reduksjonskolonne som bestod av amalgamert cadmium spon.

Den siste forbedring, som er innført av Wood et al. (1967), benytter kobberlagt cadmium spon i reduksjonskolonnen.

Med disse forbedringer har man etterhvert oppnådd opptil 100 % reduksjon av nitrat til nitritt, men reaksjonsgraden varierer.

Dette gjør at man fortsatt arbeider med å forbedre metodikken.

Nitrat ble i denne undersøkelsen redusert til nitritt med en cadmium-kobber reduktor, (Wood et al., 1967) og nitritt ble bestemt som over. Den reduksjonskolonne som de har beskrevet viste seg å være tungvint til rutinebruk. Det var derfor nødvendig å forandre noe på formen slik at reduksjonskolonnen ble mer anvendelig (Andersen & Föyn, 1969).



I figuren er gjengitt et kolonne oppsett. På grunn av den fleksible sammenbindingen, med en plastslange var det muligheter for en enkel justering av drypphastigheten, og med påfyllingsmåten som vist på figuren var en jevn drypphastighet sikret gjennom hele prøven.

Ammonium

Som for nitrat har analysemetodikken for ammonium gjennomgått en utvikling og en forbedring som kort skal beskrives. Dette for å belyse de problemer som har vært med å skaffe holdbare verdier for ammonium i sjøvann.

Den metodikk som har vært i bruk ved de fleste tidligere undersøkelser (Riley, 1965) var destillasjon ved høy alkalinitet og derpå fargereaksjon med Nessler reagens. Denne fremgangsmåte ga ikke tilfredstillende resultater og Riley (1953) innførte vakumdestillasjon ved lav pH og derpå fargereaksjon etter en indofenol-blå metode. Ved modifiserte utgaver av Nesslermetoden brukt direkte på sjøvann har forsøk for å unngå interferens med magnesiumsaltene i sjøvannet blant annet vært beskrevet av Cooper (1933) og Föyn (1949). De benyttet tartrat under forskjellige betingelser til kompleksdannelser med magnesiumet. Det fargede kompleks som dannes med Nessler reagens er kolloidalt og lite bestandig, det er derfor l. te egnet til fotometriske bestemmelser (Riley, 1965).

Flere forskjellige metoder har vært forsøkt. Blant annet har Roksam & deLangen (1964) benyttet en indofenol metode direkte på vannpröven. Imidlertid har alle tidligere metoder vært svært arbeidskrevende og det har derfor vært gjort stadige forsök på å finne frem til metodikk som kunne benyttes direkte på vannpröven og som samtidig ga best mulige resultater uten for mye arbeid.

Med Richards & Kletsch (1964) metodikk for ammonium hvor ammonium oksyderes til nitritt og måles som sådant, ble det innført en forenkling i analyseringen av nitrogenkomponentene.

Riktignok gir denne metoden også mengden av labile amino-komponenter, men sett fra et biologisk synspunkt er vi interessert i alle de komponenter som kan nyttiggjøres i en produksjon av organisk materiale.

På ICES/UNESCO's hydrokjemi kurs i Dröbak hösten 1969 introduserte Koroleff (pers.meddel. 1969) en forenklet og rask indo-

fenol metode til spesifikke ammonium bestemmelser.

Ved å bruke Richards & Kletsch metode og Korroleffs indofenol metode parallelt har vi en mulighet til å bestemme de lett tilgjengelige aminoforbindelsene i sjøen såvel som ammonium spesifikt.

I denne undersøkelsen ble ammonium og labile aminokomponenter bestemt etter Richards & Kletsch (1964) som modifisert av Föyn (1968).

NH_4^+ oksyderes til NO_2^- ved hjelp av NaOCl i sterkt basisk miljø. Richards & Kletsch metode krever en meget stor grad av nøyaktighet ved nøytraliseringen, fordi HCl blir brukt til justeringen av pH for å oppnå riktige diazoteringsbetingelser. Når mange prøver skulle behandles var det ønskelig med en metodikk som ikke hadde de samme krav til nøyaktighet ved tilsetning og preparering av reagenser.

Eddiksyre og dens salter har stor bufferkapasitet, følgelig vil vi ved å bruke eddiksyre istedenfor saltsyre kunne være mindre nøyaktig ved nøytralisasjonen uten derved å få for store forskyvninger i pH. Med den mengde eddiksyre som ble tilsatt ble absorpsjonsmaksimum funnet ved 505 nm. Fargeutviklingen er ved denne prosedyren noe langsommere og det ble derfor i rutinearbeidet alltid tilsatt alle reagenser til alle prøvene før den fotometriske måling ble gjort. Derved fikk alle prøvene minst 30 minutters reaksjonstid (Andersen & Föyn, 1969).

Oksydasjonsreagensene ble tilsatt på sjøen umiddelbart etter at vannet var tappet over i de spesielt kalibrerte ammoniumflasker. Det var nu mulig å vente med den videre analysering til det

ble tid for de andre analysene. Ved å sette reaksjonen i gang på sjøen minskes også mulighetene av å få ammonium forstyrrelser fra omgivelsene, samtidig unngås oppbevaring av ubehandlet vann.

Modifikasjonen ble på oppfordring sendt ICES og derfra distribuert i: Interlaboratory Report, Information on Techniques and Methodes for Sea Water Analysis. No.2.

Som appendix følger en kopi av den beskrevende metodikk.

Kalibrering

Ved kolorimetrisk analyse er prinsippet at absorpsjonen av den fremkomne farge måles fotometrisk, og relateres til en kalibreringskurve. Kalibreringskurven lages på bakgrunn av absorpsjonsmålinger av analyserte standardløsninger med konsentrasjoner fordelt over hele det konsentrasjonsområdet de aktuelle prøver kan ventes fra. Prøvene til kalibreringskurven må gies de samme reaksjonsbetingelser som de ukjente prøver. Når reaksjonene settes igang på sjøen slik som det i denne undersøkelsen ble gjort for nitritt og ammonium analysene, må også prøver til en kalibreringskurve gies samme behandling.

Av plasshensyn og stabilitetshensyn ombord byr det på problemer å fremstille en fortynningsrekke på vanlig måte hvor det er nødvendig å arbeide med store prøvevolum.

Ved hjelp av micropipetter kan prøver til en kalibreringskurve lages raskt og sikkert. Det betyr at små mengder konsentrert og derfor holbar standardløsning kan bringes med ut i felten. Med micropipettene tilsettes standardløsningen til vannprøver som erfaringsmessig inneholder små konsentrasjoner av den

aktuelle komponent, samtidig som vann til de ukjente prøvene tappes på sine respektive flasker.

Etter at reagensene er tilsatt kan prøvene nu trygt utsettes for eventuelle belastninger som temperatursvigninger, rystelser osv, uten at dette skulle få noen innvirkning på det endelige resultat og uten at reaksjonstiden får betydning for forholdet mellom kalibreringskurven og de aktuelle prøver.

SAMMENDRAG

På 11 tokt fra mars 1967 til august 1968 ble det ved siden av de vanlige hydrografiske parametre (salt, temperatur, oksygen) bestemt ortofosfat, nitrat, nitritt og ammonium konsentrasjoner på 5 stasjoner i Oslofjorden. Stasjonene var plassert etter ønske om å få et best mulig representativt bilde av forholdene i fjorden uten at prøveantallet overskred det som var mulig å behandle når analyseringen skulle utføres av en enkelt person. Av samme grunn ble prøvetagningsdypene bestemt på grunnlag av de kontinuerlig registrerte oksymeter- og bathy-kurver.

For å lette transporten av vannprøver tok jeg i bruk vanlig $\frac{1}{2}$ ölflaker fraktet i tilhørende plastkasser. Flaskene var utstyrt med patentkork. Testing av tettingsevnen viste at vannprøvenes saltholdighet var uforandret etter flere måneders lagring.

Til ammonium og nitritt bestemmelser ble vannprøvene tappet direkte på brune medisinflasker, henholdsvis på 100 ml og 50 ml, hvor også analysereaksjonene foregikk.

På grunn av det store antall prøver som måtte behandles ble analysemetodikken forsøkt modifisert slik at både kravet til hurtighet i arbeidet og nøyaktighet kunne tilfredstilles.

Det ble funnet at rødfargen som fremkom ved nitritt-reaksjonen var bestandig i flere dager når prøven ble oppbevart på brune flasker. Reaksjonsreagensene kunne derfor tilsettes på sjøen. Den vanlig metodikken for ammonium analyser var sen da den krevde en altfor stor grad av nøyaktighet ved reagenstilsettingen, det var derfor nødvendig med en modifikasjon. Ved å benytte eddiksyre istedenfor saltsyre til

nøytralisasjon, var det på grunn av eddiksyrens store bufferkapasitet mulig å lette prosedyren noe. En forandring av bølgelengden for avlesning i spektrofotometeret var da imidlertid nødvendig. Oksydasjonsreagensene ble i denne undersøkelsen satt til ombord, derved ble mulighetene for ammoniumforurensninger fra luften på laboratoriet iland redusert samtidig som oksydasjonen fikk tilstrekkelig tid og som det viktigste, jeg unngikk lagringstid på den ubehandlede vannprøve.

Når reaksjonene ble satt igang på sjøen ble det alltid samtidig laget og analysert standardløsninger til fremstilling av en kalibreringskurve. Micropipetter ble innført som et hendig redskap til dette formål.

Den reduksjonskolonnen for nitrat-bestemmelser som er beskrevet i litteraturen var uhensiktsmessig til mitt bruk, og det ble derfor laget en spesiell reduksjonskolonne. Med denne nye kolonnen var det muligheter for justering av drypphastigheten på en fleksibel måte samtidig som en jevn drypphastighet kunne sikres gjennom hele prøven.

De observerte data ble overført til hullkort av to grunner. For det første, fordi det var ønskelig med korrelasjonsberegninger, disse ble utført på Universitetets EDB-anlegg, dernest ønsket Institutt for marin biologi å få innført et system der dataene lagres på hullkort for derved å være lettere tilgjengelig for senere bruk. Punching på hullkort ble gjort i henhold til ICES' Hydro Chemistry Card.

Et eget regnemaskinprogram i FORTRAN, hvor beregninger av oksygenmetningsprosent og σ_t inngikk, ble laget for

listing av dataene.

Korrelasjonsbergingene ble utført etter bibliotekprogrammet INTERCORE.

Resultatene fra undersøkelsesperioden viste at det er nødvendig å bestemme både nitrat- og ammonium- nitrogen ved siden av ortofosfat-mengden dersom de begrensende faktorer for primærproduksjonen i Oslofjorden skal vurderes.

Resultatene av korrelasjonsbergingene var ikke entydig, det var en dårlig korrelasjon i variasjonene mellom komponentene. Korrelasjonene forandret seg fra tokt til tokt, hvilket viste at nitrogen- reaksjonene på forskjellige tider og steder fulgte forskjellige mønstre. Det ble derfor gjort forsøk på å beskrive de mulige prosesser som kan finne sted.

Med bakgrunn i et forholdstall nitrogen (N) til fosfor (P) i atomer på 16 til 1 i det organiske materialet i sjøvann, ble sammenhengen mellom nedbrytning av organisk materiale og de målte verdier forsøkt antydnet. Med utgangspunkt i 4 generelle former for biologisk aktivitet er Oslofjordens vannmasser inndelt i 5 hovedtyper hvori de mest sannsynlige former for oppbygging og nedbrytning, oksydasjon og reduksjon av organisk materiale er forsøkt beskrevet delvis ut fra støkiometriske og termodynamiske betraktningsmåter.

ETTERORD

I denne oppgaven har jeg berørt flere områder som burde vært undersøkt nærmere. Imidlertid var dette umulig dersom arbeidet skulle kunne gjennomføres innen en rimlig tidsramme.

Jeg vil dog med tanke på fremtiden punktvis peke på en del oppgaver som denne undersøkelsen har brakt frem og som jeg mener det ville være viktig å få bearbeidet.

1. Å få utført sammenlignende studier av vannprøver tatt i de vanlige standarddyp og vannprøver fra dyp valgt på grunnlag av kontinuerlig registrerende apparatur, først og fremst oksymeteret.
2. Forsøke å komme frem til en metodikk for nitrat-analyser basert på direkte tilsetning av små mengder flytende reagenser.
3. Studere opptak og preferering av de forskjellige reduserte nitrogenforbindelsene hos fyttoplankton, basert på målinger med de to metoder for ammonium-bestemmelser, Indofenol-metoden etter Koroleff og Richards & Kletsch's metode.
4. Gjennomføre en oppbygging av standard regnemaskinprogrammer slik at stasjonskurver og isopletdiagrammer (med riktig tallverdier) kan fåes ved direkte kjøring i EDB-anlegg.
5. Studere de enkelte prosesser som kan finne sted mellom nitrogen-komponentene. Det må holdes oppsyn med fjorden og vannprøver må taes på de tider og steder hvor registreringer tyder på at en bestemt reaksjon kan foregå. Vannet må studeres i kulturforsøk for om mulig å bringe på det rene hvilke biologiske prosesser som foregår. Likeledes må vannet testes i akvarier for å følge utviklingen under forskjellige betingelser som bla. varierende O_2 konsentrasjoner.
6. Undersøke forholdstallet carbon : nitrogen : fosfor i Oslo-fjordens fyttoplanktonpopulasjoner. Dette er nødvendig for å få en klar oversikt over stoffomsetningen i fjorden.

SITERT LITTERATUR

- Andersen, A.T. & Föyn, L., 1969: Common methodes for chemical analyses of seawater. Pp. 112 - 149 i Lange, R. (ed) Chemical Oceanography. An Introduction. Part II. Universitetsforlaget, Oslo.
- Armstrong, F.A.J., 1965: Phosphorus. Pp. 323 - 364 i Riley, J.P. and Skirrow, G. (eds) Chemical Oceanography II. Academic Press, London & New York.
- Baalsrud, B., 1970. Personlig meddelese.
- Bendschneider, K. & Robinson, R.J., 1952: A new spectrophotometric methode for the determination of nitrite in seawater. J. Mar. Res. 11, pp. 87 - 96.
- Beyer, F., Föyn, E., Ruud, J.T. and Totland, E., 1967: Stratified currents measured in the Oslofjord by means of a new, continuous depth-current recorder the Bathyrheograph. J. cons. int. Explor. Mer. 31, No 1, pp 5 - 26.
- Braarud, T., 1945. Forurensning og selvrensning av sjövänn. Undersökelse i Oslofjorden. Naturen 7/8, pp. 212 - 235.
- Braarud, T. & Bursa, A., 1939: The phytoplankton of the Oslofjord 1933 - 1934. Hvalråd. Skr. 19, pp. 1 - 63.
- Braarud, T. & Föyn, E., 1951: Nitrite in polluted sea-water. Observations from the Oslo Fjord 1946 - 1948. Avh. norske Vidensk. Akad. I Mat.-Nat. kl. 1951, 3, pp. 1 - 24.
- Braarud, T. & Ruud, J.T., 1937: The hydrographic conditions and aeration of the Oslo Fjord, 1933 - 1934. Hvalråd. Skr. 15, pp. 1 - 56.
- Carlucci, A.F. & McNally, P.M., 1969: Nitrification by marine bacteria in low concentrations of substrate and oxygen. Limnol. Oceanog. 14, 5, pp. 736 - 739.

- Carlucci, A.F. & Strickland, J.D.H., 1968: The isolation, purification, and some kinetic studies of marine nitrifying bacteria. J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 2, pp. 156 - 166.
- Cooper, L.H.N., 1933: Chemical constituents in English Channel. J. mar. biol. Ass. U.K. 18, pp. 677 - 728.
- Cooper, L.H.N., 1937: The nitrogen cycle in the sea. J. mar. biol. Ass. U.K. 22, pp. 183 - 204.
- Föyn, E., 1949: Ammonia determination in sea water. J. cons. int. Explor. Mer. 16, pp. 174 - 178.
- Föyn, E., 1951: Nitrogen determination in seawater. Fiskeridir. Skr. Havundersök. 9, pp. 1 - 8.
- Föyn, E., 1962: Eldre kjemiske undersøkelser. Oslofjorden og dens forurensningsproblemer. I Undersökelsene 1962 - 1965. Delrapport nr 12. NIVA, Blinderen.
- Föyn, E., 1965: The Oxymeter, pp. 137 - 144 i Sears, M. (ed) Progress in Oceanography. 3, Pergamon Press, London.
- Föyn, L., 1968: Some experiences with the analysis of ammonia in seawater. Interlab. rep. Conseil Inter. Explor. Mer. Information on Techniques and Methodes for Seawater Analysis. No 2, pp. 18 - 21.
- Gaarder, T., 1915-16. De vestlandske fjordes hydrografi. I. Surfstoffet i fjordene. Bergens Museums Aarbok 1915-16. Naturvidensk. række. No 2, pp. 1 - 200.
- Gade, H.G., 1963: Some hydrographic observations of the inner Oslofjord during 1959. Hvalråd. Skr. 46, pp 1 - 62.
- Gade, H.G., 1968: Horizontal and vertical exchanges and diffusion in water masses of the Oslofjord. Helgoländ. wiss. Meeresunters. 17, pp. 462 - 475.
- Green, E.J. & Carritt, D.E., 1967: New tables for oxygen saturation of seawater. J. Mar. Res. 25, pp. 140 - 147.

- Harvey, H.W., 1926: Nitrate in the Sea. J. mar. biol. Ass. U.K. 14, pp. 71 - 88.
- Harvey, H.W., 1955: The Chemistry and Fertility of Sea-Waters. 224 pp. The University Press, Cambridge.
- Kolthoff, I.M. & Sandell, E.B., 1952: Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. Third Edition, 759 pp. The Macmillan Company, New York.
- Koroleff, F., 1969: Personlig meddelelse.
- McCracken, D.D., 1967: A guide to FORTRAN programming. 88 pp. John Wiley & Sons, Inc. New York & London.
- McKinney, R.E. & Conway, R.A., 1957: Chemical oxygen in biological waste treatment. Sewage ind. Wastes. 29, pp. 1097 - 1106.
- Morris, A.W. & Riley, J.P., 1963: The determination of nitrate in sea-water. Analyt. chim. acta. 29, pp. 272 - 279
- Mullin, J.B. & Riley, J.P., 1955: The spectrophotometric determination of nitrate in natural waters with particular reference to sea-water. Analyt. chim. acta. 12, pp. 464 - 480.
- Munthe-Kaas, H., 1968: Materialbalanse. Oslofjorden og dens forurensningsproblemer. I. Undersökelsene 1962 - 1965. Delrapport nr 14. NIVA, Blinderen.
- Richards, F.A., 1964: Chemical observations in some anoxic, sulfide-bearing basins and fjords. Pp 215 - 243 i Pearson, E.A., (ed). Advances in Water Pollution Research. Proc. 2. symp. IAWPR Tokyo 1964. Vol III . Pergamon Press, New York
- Richards, F.A., 1965: Anoxic Basins and Fjords. Pp. 611 - 645 i Riley, J.P. and Skirrow, G. (eds). Chemical Oceanography I. Academic Press. London & New York.

- Richards, F.A. & Benson, B.B., 1961: Nitrogen/argon and nitrogen isotope ratios in two anaerobic environments, the Cariaco Trench in the Caribbean Sea and Dramsfjord, Norway. Deep Sea Res. 7, pp. 254 - 264.
- Richards, F.A. & Kletsch, R.A., 1964: The spectrophotometric determination of ammonia and labile amino compounds in fresh and seawater by oxidation to nitrite. Univ. of Washington Dept. Oceanogr., Techn. Rep. No 97, 17 pp.
- Riley, J.P., 1953: The spectrophotometric determination of ammonia in natural waters with particular reference to sea-water. Analyt. chim. acta. 9, pp. 575 - 589.
- Riley, J.P., 1965: Analytical Chemistry of Sea Water. Pp. 295 - 424 i Riley, J.P. and Skirrow, G. (eds). Chemical Oceanography II. Academic Press, London & New York.
- Risdal, D., 1964: Foraminiferfaunaens relasjon til dybdeforholdene i Oslofjorden, med en diskusjon av de senkvartære foraminiferer. Norges Geologiske Undersøkelse Nr 226, pp. 142. Universitetsforlaget, Oslo.
- Roskam, R.T. & de Langen, D., 1964: A simple colorimetric method for the determination of ammonia in seawater. Analyt. chim. acta. 30, pp. 56 - 59.
- Skulberg, O. & Kotai, J., 1967: En eksperimentell undersøkelse av fjordvannets gjødslingspåvirkning og den resulterende algevekst. Oslofjorden og dens forurensningsproblemer. I. Undersøkelsene 1962-1965. Delrapport nr 10. NIVA, Blinderen.
- Stene Johansen, S., 1967: Totaltilførsler av forurensningskomponenter via elver, bekker og kloakkledninger til indre Oslofjord. Oslofjorden og dens forurensningsproblemer. I. Undersøkelsen 1962 - 1965. Delrapport nr 11. NIVA, Blinderen.
- Strickland, J.D.H. & Parsons, T.R., 1960: A manual of seawater analysis. Fish. Res. Bd. Can., Bull. No 125, 185 pp.

- Strickland, J.D.H. & Parsons, T.R., 1968: A practical handbook of seawater analysis. Fish. Res. Bd. Can., Bull. No. 167, 311 pp.
- Tveite, S., 1969: Zooplankton and the discontinuity layer in relation to echo traces in the Oslofjord. Fiskeridir. Skr. Havundersök. 15, pp. 25 - 35.
- Vacaro, R.F., 1965: Inorganic Nitrogen in Sea Water. Pp. 365 - 408 i Riley, J.P. and Skirrow, G. (eds). Chemical Oceanography I. Academic press, London & New York.
- Wood, E.D., Armstrong, F.A.J. and Richards, F.A., 1967: Determination of nitrate in seawater by cadmium-copper reduction to nitrite. J. mar. biol. Ass. U.K. 47, pp. 23 - 31.

Some experiences with the analysis of ammonia in sea water

by

Lars Føyn, Institutt for Marin Biologi, Oslo

During a year of studies of the variation of micro-nutrients in the Oslofjord, where one person had to do both the sampling and the laboratory work, two main problems arose:

1. long storage of the samples should be avoided, and
2. some methods had to be simplified to make the laboratory work possible.

The method for ammonia described by Richards and Kletsch (1964) and advocated by Strickland and Parsons (1965), recommends that samples not be stored longer than 2 hours, not even in a refrigerator. It also states that higher accuracy can be obtained by acidifying the solution in order to adjust the pH value.

It was found possible to add the oxidizing reagent immediately after the sea water had been collected from the Nansen bottles. This avoided storage of the samples. Usually, further analysis of the samples was delayed for about 2 days.

100 ml brown glass bottles marked at the 50 m level were used. 50 ml of sea water were collected, and 10 ml of the oxidizing reagent, prepared immediately before use, were added from an automatic pipette. It also proved convenient to make the samples for the calibration curve at sea. Standard ammonia solution was added, with micro pipettes, to sea water collected from a depth at which a low NH_4 -concentration could be expected.

An advantage of adding the oxidizing reagent at sea is that there scarcely will be any contamination of the samples by ammonia in the nearly open air laboratory on board.

In the Richards and Kletsch method HCl is used as the acidifying reagent. This requires great accuracy both in the volume and the normality of the HCl added. It is known that the rate of diazotization is increased by high acidities, and the coupling rate is decreased, and that low acidities have the reverse effect. Small variations in the volume and the normality of the HCl added, will change the pH markedly and this will hence interfere both with the colour development and the colour itself.

When handling a large amount of samples it proved to be convenient to use concentrated acetic acid, which has a large buffering capacity. Therefore, small variations in the acid added will have no significant effect on the pH.

The samples were acidified by 5 ml of concentrated acetic acid, and then 0.5 ml of the sulfanilamide reagent, as recommended by Strickland and Parsons for nitrate determinations, were added. This gave the samples a pH of 4.5

Although the rate of diazotization at this pH is low and the reaction probably is incomplete, the calibration curve shown in Fig. 1 has a slope steep enough to determine small variations in the ammonia content.

The optical density was recorded with a Zeiss PMQ II spectrophotometer using 4 cm cells. The colour of the reaction depends on the pH value. Fig. 2 shows the maximum optical density at different pH values obtained by adding different volumes of acetic acid. Inaccurate addition of acid at a wave-length of 505 m μ will cause only very small errors.

When the treated sample is stored in a brown bottle, the colour remains stable for at least one day. Even samples read one week after the first reading, showed no variations in the optical density.

The modifications of the Richards and Kletsch method for ammonia determinations mentioned above, proved to be a convenient way of making routine analyses during our studies in which a large amount of ammonia determinations had to be carried out.

References

- (1). * Richards, F.A. and Kletsch, R.A., 1964. Univ. of Washington Dept. Oceanogr., Techn. Rep., No. 97, 17 pp.
- (2). Strickland, J.D.H. and Parsons, T.R., 1965: "A Manual of Sea Water Analysis". Fish. Res. Bd. Can., Bull. 125.

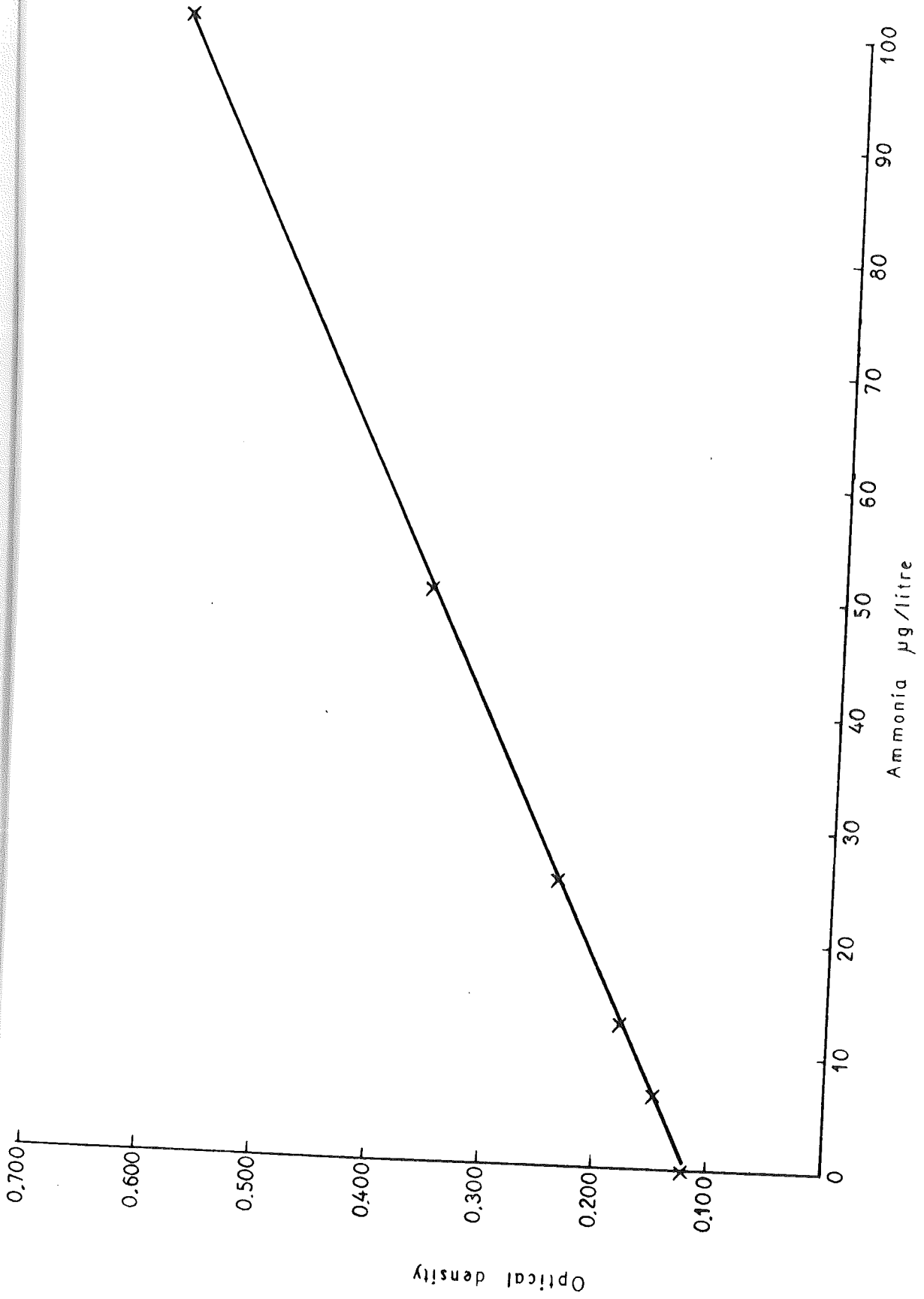


FIG. 1

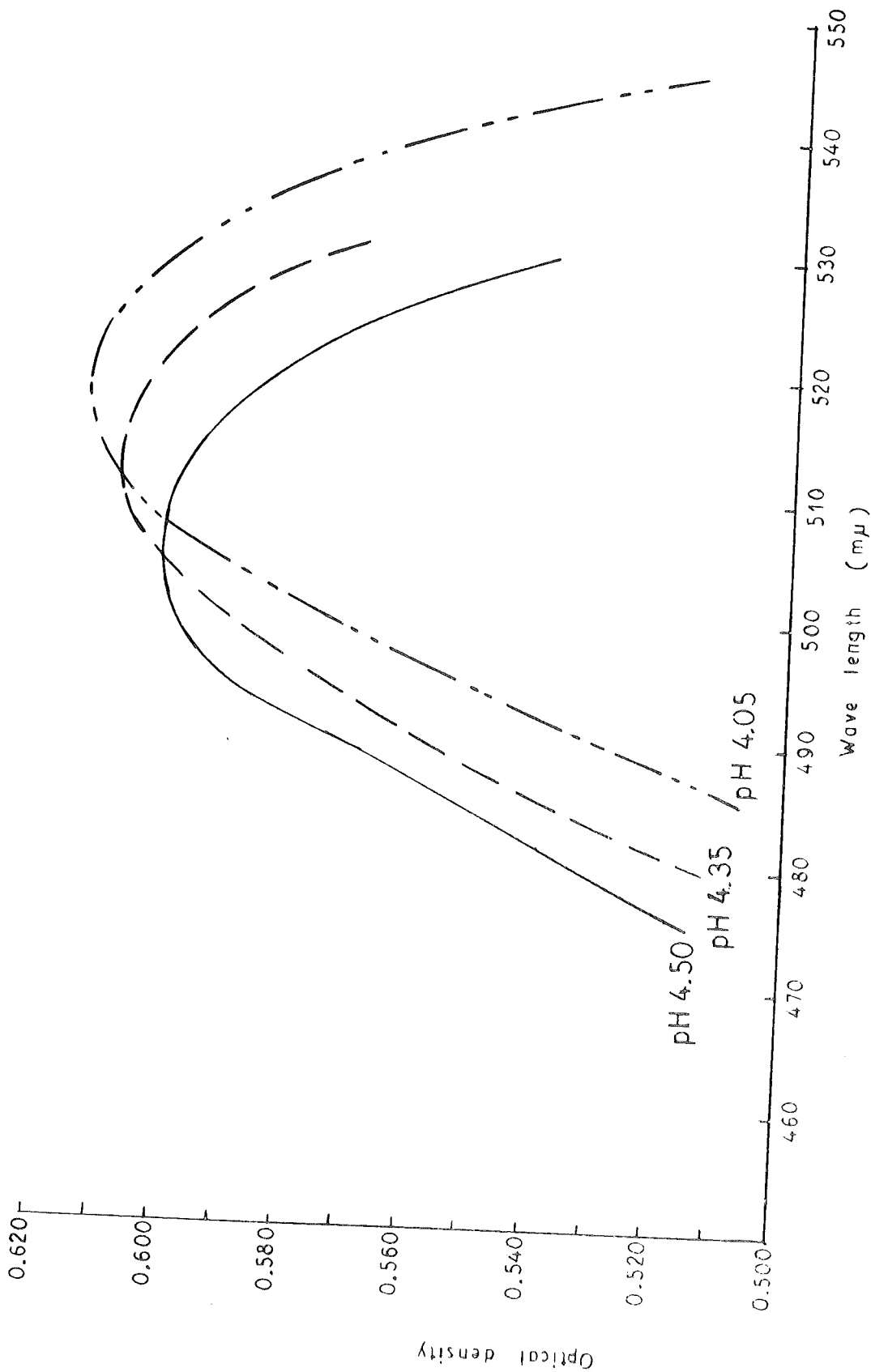


FIG. 2