

All rights reserved

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

printed by  *texel*

PRODUKTIE VAN FLUORESCERENDE STOFFEN  
OP HET BALGZAND EN KWANTIFICERING EN  
KARAKTERISERING VAN FLUORESCERENDE  
STOFFEN IN INTERSTITIEEL WATER VAN  
DE WADBODEM\*

door

L.A. VAN GELDERMALSEN

INHOUDSOPGAVE

Summary . . . . .	2
Samenvatting . . . . .	2
1. Inleiding . . . . .	3
2. Kwantitatieve bepalingen . . . . .	4
2.1. Methoden . . . . .	4
2.2. Resultaten . . . . .	10
2.2.1. Het Balgzand project . . . . .	10
2.3. Discussie . . . . .	14
2.3.1. Het Balgzand . . . . .	14
3. Karakterisering van fluorescerend materiaal . . . . .	21
3.1. Methoden . . . . .	21
3.2. Resultaten . . . . .	22
3.3. Discussie . . . . .	23
4. Literatuur . . . . .	28
Bijlage . . . . .	29

\* Intern verslag over werkzaamheden verricht als doctorale studie  
in het tijdvak van april 1977 tot 30 september 1977 aan het  
NIOZ te Texel onder begeleiding van Prof. Dr. H. Postma.

## SUMMARY

During spring and summer 1977 the fluorescence production and the occurrence of fluorescence in the interstitial water of a tidal flat, the Balgzand, nearby Den Helder in the Dutch Waddensea was estimated. Nearby the coast the fluorescence in the interstitial water of the first centimeters of the bottom and the fluorescence of the surface water was higher than in the seaside region of the tidal flat. The fluorescence of interstitial water of the bottom of the Waddensea and the "Zeeuwse wateren" was estimated during trips on the vessels "Eider" and "Maris Stella". Interstitial water of the bottom of the Waddensea showed a considerable higher fluorescence than the "Zeeuwse wateren" and was 10 to 20 times the fluorescence of surface water.

A start was made to analyse the fluorescent material of the interstitial water of the Waddensea bottom.

## SAMENVATTING

Gedurende het voorjaar en de zomer van 1977 werd onderzoek gedaan naar het voorkomen en de produktie van fluorescerende stoffen in interstitieel water van het Balgzand, een droogvallend wad in de Nederlandse Waddenzee nabij Den Helder. Dichtbij de kust was de fluorescentie van interstitieel water van de bovenste centimeters van de bodem en de fluorescentie van het oppervlakte water hoger dan aan de zee kant van het wad. De fluorescentie van interstitieel water van de bodem van de Waddenzee en de Zeeuwse wateren werd gemeten tijdens tochten met de onderzoekingschepen "Eider" en "Maris Stella". Interstitieel water van de bodem van de Waddenzee vertoonde een aanzienlijk

hogere fluorescentie dan van de Zeeuwse wateren en was 10 tot 20 keer zo hoog dan de fluorescentie van het oppervlaktewater. Een begin werd gemaakt om het fluorescerende materiaal in interstitieel water van de Waddenzeebodem te analyseren.

## 1. INLEIDING

Voor karakterisering van watermassa's is gebruik gemaakt van fluorescentie als conservatieve eigenschap van zeewater. Men bepaalde er (samen met andere karakteristieken zoals saliniteit en temperatuur) de menging en herkomst van watermassa's in de Noordzee en Waddenzee (OTTO, 1967, ZIMMERMAN, 1974 & VAN 'T HOF, 1972) en in andere gebieden (KALLE, 1949 en 1957 en POSTMA & VAN ANDEL, 1954) mee. Dit deed men onder de aanname dat fluorescerende stoffen alleen in zoet water geproduceerd worden (KALLE, 1949, 1956) en in zout water zeer langzaam afbreken.

Recente onderzoeken wezen echter uit dat men vooral voor een gebied als de Waddenzee fluorescentie niet zonder meer als een conservatieve eigenschap kan duiden (POSTMA, MANUELS & ROMMETS, 1976). Men vond in de Waddenzee in bepaalde gebieden en vooral in de zomer een hogere fluorescentie dan gezien het zoutgehalte te verwachten viel.

Bedoeling van het bijvak-onderzoek was nu, een begin te maken met de bepaling van de produktie en afbraak en chemische samenstelling van deze fluorescerende stoffen (ook in zeeën).

Omdat aangenomen kan worden dat het grootste gedeelte van organische produkten in de Waddenzee afkomstig zijn van in de bodem levende organismen (POSTMA, MANUELS & ROMMETS, 1976, VOSJAN & OLAŃCZUK, 1977) leek het interessant interstitieel water nader te bestuderen of fluorescerende stoffen.

Hiertoe werden op monstertochten met de vaartuigen "Eider" en "Griend" monsters genomen van de wadbodem.

Verder werden monsters genomen in de Zeeuwse wateren en werden monsters van de Noordzeebodem geanalyseerd.

Van de gelegenheid die het "Balgzandproject" (een gecombineerd onderzoek van N.I.O.Z. en Rijkswaterstaat Hoorn) bood, werd gebruik gemaakt om de fluorescentie-produktie op het Balgzand, een waddegebied bij Den Helder, te bestuderen.

Als in het zoute wad fluorescerende stoffen geproduceerd worden, verschillen ze misschien van die van het zoete water. Door ze chemisch en fysisch te karakteriseren kan men misschien wat meer te weten komen over de herkomst. Met deze karakterisering werd een begin gemaakt.

Het onderzoek werd uitgevoerd onder leiding van Prof. Dr. H. Postma. Ik dank Dr. E.K. Duursma voor de gelegenheid die hij geboden heeft om monstertochten op Oosterschelde en Grevelingen te maken met de "Maris Stella" van het Delta-Instituut.

Michiel van der Loeff bedank ik voor het beschikbaar stellen van enkele Noordzeebodemmonsters en Joop Rommets en vele anderen van het N.I.O.Z. voor de prettige samenwerking.

## 2. KWANTITATIEVE BEPALINGEN

### 2.1 METHODEN

Tijdens het "Balgzandproject" (23 tot 26 mei 1977) werden op meerdere punten op het Balgzand (zie fig. 1) 3 dagen lang monsters voor verschillende doeleinden genomen (over het project verschijnt binnenkort een verslag).

De fluorescentie van de zoutmonsters werd gemeten bij een excitatie-golflengte van 365 nm en een emissie-golflengte van

470 nm met een Turner fluorometer, model 111. De fluorescentie werd gecorrigeerd voor zelf-absorbtie volgens DUURSMA & ROMMETS, (1961), aangepast aan de Turner fluorometer door MANUELS. De resultaten worden gegeven in mFl zoals gedefinieerd door KALLE (1963).

De saliniteiten van dezelfde monsters werden in het kader van het Balgzandproject bepaald. Watermassa-bewegingen werden eveneens tijdens het project gemeten.

Voor bijzonderheden over metingen van het Balgzandproject raadplege men het verslag ervan (1977).

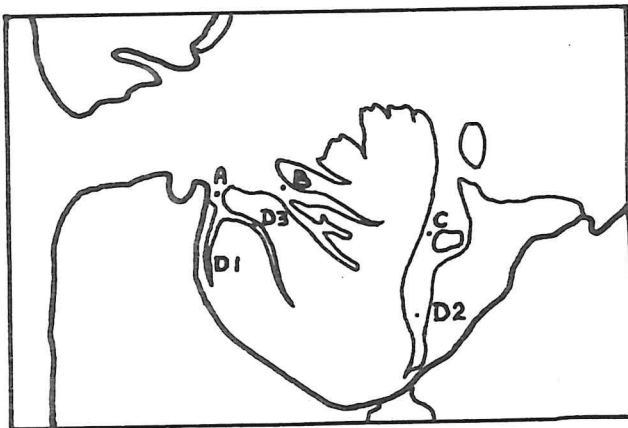


Fig. 1. Monsterpunten op het Balgzand.

Bodemkernen werden genomen met pvc-buizen ( $\emptyset$  3.5, 50 cm) gemonteerd aan een lange (3 m) ijzeren buis vanaf de "Eider" tijdens een monstertocht op 26, 27 en 28 juni. Deze monsters zijn alle genomen uit een waterdiepte van 1.5 tot 2.5 meter. De monsterpunten zijn genummerd 1 t/m 24 (zie fig. 2, voor een exacte aanduiding zie bijlage 1). De monsters werden meteen in de diepvries geplaatst.

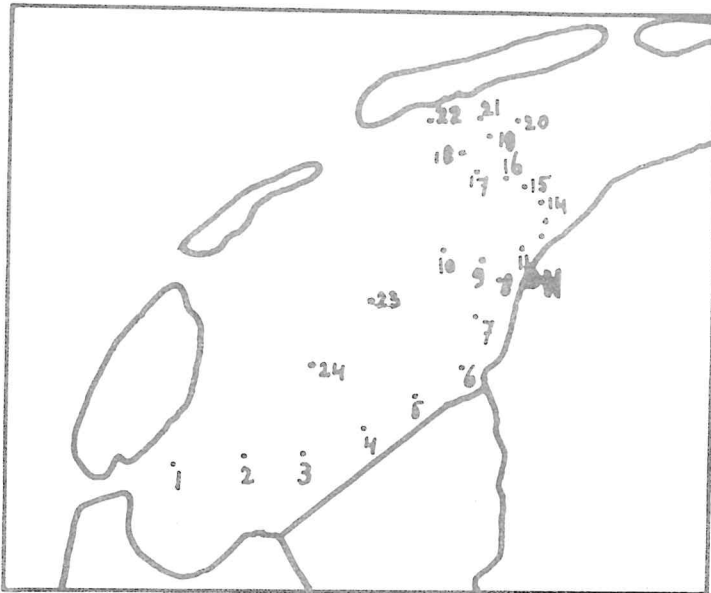


Fig. 2. Monsterpunten in de westelijke Waddenzee.

Een bodemkernenraai van het Balgzand werd op 13-14-15 juni en 2 intersects werden op 25 augustus genomen. De punten zijn genummerd 1 t/m 28 en 29 t/m 36 (zie fig. 3). Deze monsters werden bij thuiskomst direct in de diepvries geplaatst.

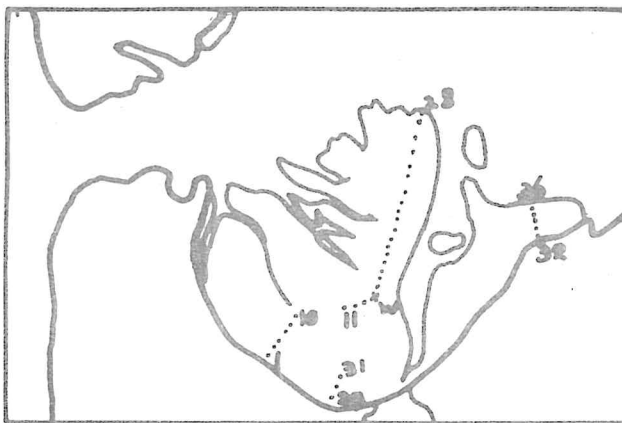


Fig. 3. Balgzand met kernenraai en intersects.

Bodemkernen in Zeeland werden verzameld tijdens tochten met de "Maris Stella" op 17 juni in de Grevelingen en 22 juni in de Oosterschelde (zie fig. 4). Kernen van monsterpunten 5, 7, 8 en 10 werden genomen op de zelfde manier als in de Waddenzee maar met een bredere buis ( $\varnothing$  10 cm). In de Grevelingen werden kernen genomen door duikers op de monsterpunten 1 en 3. Op beide tochten werden op de punten 2, 4, 6 en 9 monsters genomen met een Van Veen-bodemhapper, deze monsters werden op het oog genomen uit een hap.

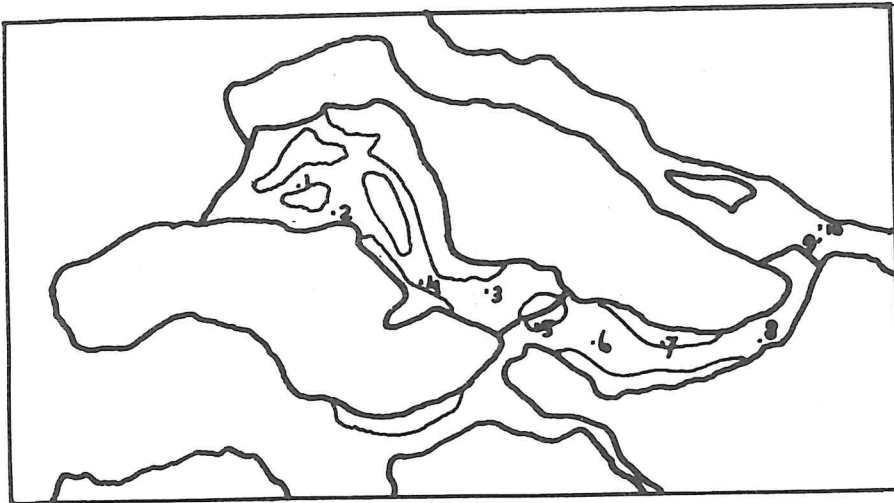


Fig. 4. Zeeuwse monsterpunten.

Noordzee bodemwatermonsters werden verzameld door Van der Loeff vlak onder de kust bij Castricum (G7) en ten westen van Texel (G1) op een tocht in april 1977. De monsters werden met een "Kastengreifer" genomen. Het interstitiële water werd met behulp van een injectienaald, gestoken door een gaatje in de zijkant van de kast, eruit gezogen, gefiltreerd en diepgevroren.



Het interstitiële water van de wadmonsters werd in het laboratorium opgewerkt. De kernen werden in (meestal 4) stukken gesneden en het vocht werd in een Sartorius-filter onder vacuüm door een Whatman GF/C glasvezelfilter en een cellulosenitrat membraanfilter (0.45  $\mu\text{m}$ ) uit het sediment gezogen. De filtraten werden nogmaals door een membraanfilter (0.45  $\mu\text{m}$ ) gefilterd en de fluorescentie werd bepaald als beschreven.

De Zeelandmonsters werden met 2 atm. stikstof door eenzelfde set filters geperst.

Drie opmerkingen over de monsters:

- het vochtgehalte van bodemonsters verschilt per grondsoort. Een monster bevat 20 tot 50 gewichtsprocenten water. Met de gebruikte monstermethode is de hoeveelheid water die gewonnen wordt, afhankelijk van de soort grond, 20 tot 40% van de totaal aanwezige hoeveelheid.  
Door het dichtpakken van de modder op het filter werd in vele gevallen niet alle mogelijke vocht onttrokken maar zoveel als voor een bepaling nodig was,
- het is moeilijk te zeggen of invriezen van de monsters een effect heeft op de fluorescentie. Er kunnen bijna geen exacte duplo's tussen 2 naast elkaar liggende monsterpunten bepaald worden (fig. 10), daarvoor is de natuurlijke variatie te groot,
- als de sedimentmonsters worden uitgeschud met water en daarna, rekening houdend met de verdunning, de fluorescentie van het interstitiële water wordt berekend, blijkt dat deze gemiddeld 8x zo groot is als de met de gebruikte methode verkregen fluorescentie waarde voor interstitieel water. Blijkbaar adsorbeert het fluorescerende materiaal aan kleideeltjes en is de evenwichtsverhouding vrij-gebonden

materiaal 1 : 8 (als we er vanuit gaan dat met uitschudden met water het fluorescerend materiaal loskomt).

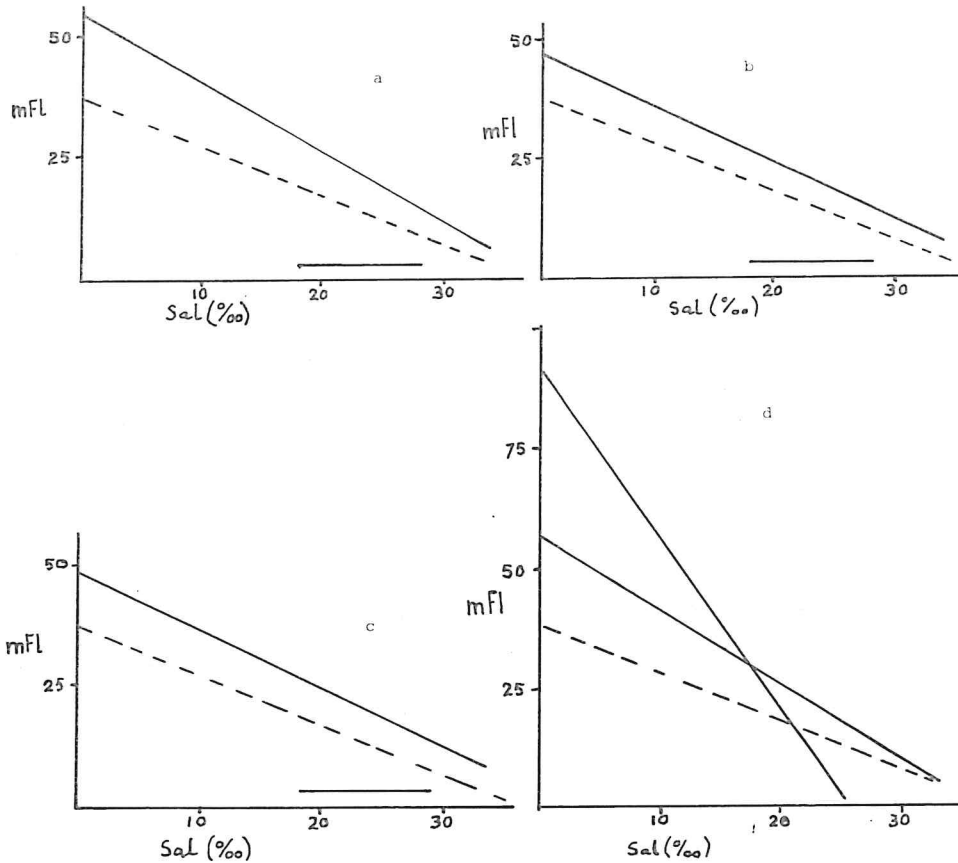


Fig. 5. Punt A, punt B, punt C en punt D. De bovenstaande 4 grafieken tonen de correlatie tussen fluorescentie en saliniteit van de verschillende monsterpunten tijdens het Balgzandproject (zie fig. 1).

De fluorescentie van het IJsselmeerwater werd eveneens bepaald. Aan de hand hiervan werd een (gestippelde) menglijn IJsselmeer-Noordzeewater getrokken.

De vergelijkingen van de verschillende lijnen zijn:

A :	$f = -1.44 s + 54.9$ ,	correlatie-factor	0.93	, 75	meetpunten.
B :	$f = -1.17 s + 48.0$ ,	"	0.93	, 76	"
C :	$f = -1.22 s + 49.0$ ,	"	0.92	, 58	"
D <sub>1</sub> :	$f = -1.57 s + 57.8$ ,	"	0.98	, 26	"
D <sub>2</sub> :	$f = -3.58 s + 92.3$ ,	"	0.71	, 26	"
D <sub>3</sub> :	$f = -1.50 s + 57.3$ ,	"	0.92	, 26	"

De getrokken lijn langs de x-as geeft aan tussen welke waarden de saliniteit ligt.

## 2.2 RESULTATEN

## 2.2.1 Het Balgzand project

Het totale monster programma voor dit project duurde 89 uur, van maandag 23 mei om 12 uur tot vrijdag 27 mei, 05 uur.

Op de volgende punten werd gedurende deze periode de fluorescentie gemeten:

	monsternummers
A	2 t/m 52 en 64 t/m 88
B	1 t/m 50 en 64 t/m 89
C	1 t/m 58
D <sub>1</sub>	1 t/m 26
D <sub>2</sub>	32 t/m 58 en
D <sub>3</sub>	64 t/m 89.

In fig. 5A t/m 5D is de mFl van deze monsters voor elk meetpunt uitgezet tegen de saliniteit. In alle gevallen, behalve bij D<sub>2</sub>, ligt de saliniteit tussen 18 en 28 ‰ en is de regressielijn dus over vrij grote afstand naar 0 ‰ saliniteit geëxtrapoleerd.

In fig. 6 is de mFl voor elk meetpunt tegen de tijd uitgezet.

Naast de bovengenoemde monsterpunten werden op enkele aanvullende vaartochten monsters genomen. Aan een gering aantal hiervan werd eveneens de fluorescentie gemeten. Verder werden vanaf de vaste wal monsters genomen. Ook hiervan zijn de mFl waarden in het project verslag terug te vinden, meetpunten 451 t/m 457. Met behulp van alle cijfers tezamen konden kaartjes voor opgaand tij, afgaand tij en hoog- en laag water worden samengesteld met isolijnen voor fluorescentie (fig. 7A t/m 7D).

De mFl cijfers worden samen met alle andere Balgzand project gegevens opgenomen op ponskaarten. In de toekomst kan hiermee met behulp van rekentuig een exactie fluorescentie-produktie berekening gemaakt worden.

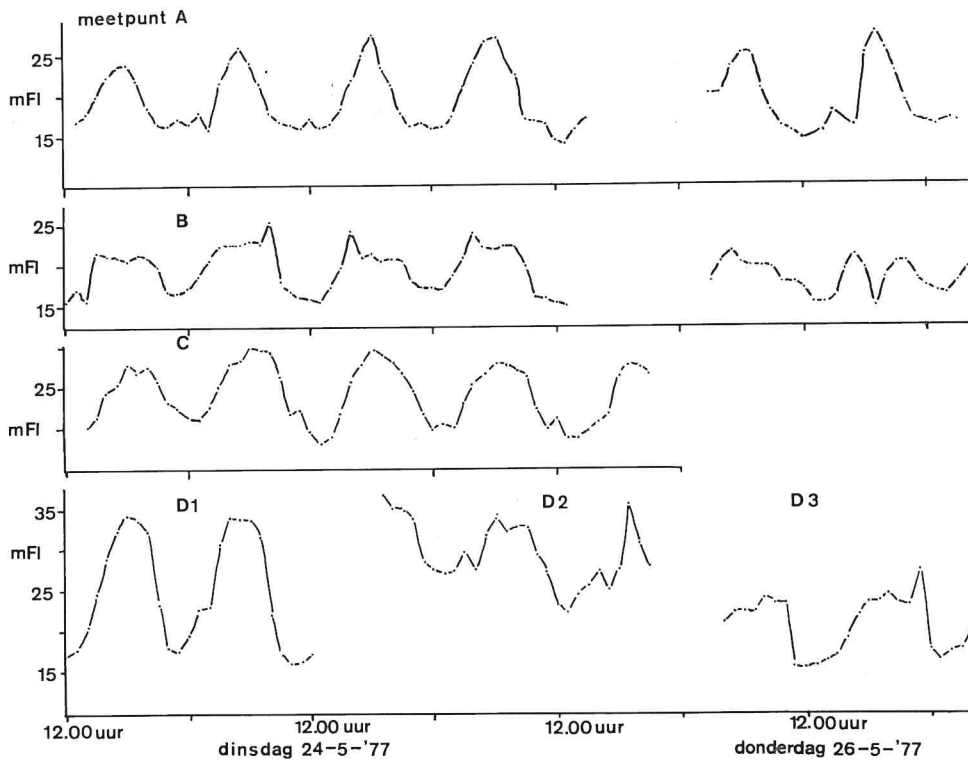


Fig. 6. Fluorescentie van de Balgzandpunten A, B, C en D-1, 2 en 3. Zie fig. 1.

Tabel I  
Invrieseffecten

Plaats	Onbevroren (mFl)	Bevroren (mFl)
Stroe (32)	89.3	162.6
Ewijkssluis (31)	216	119.7

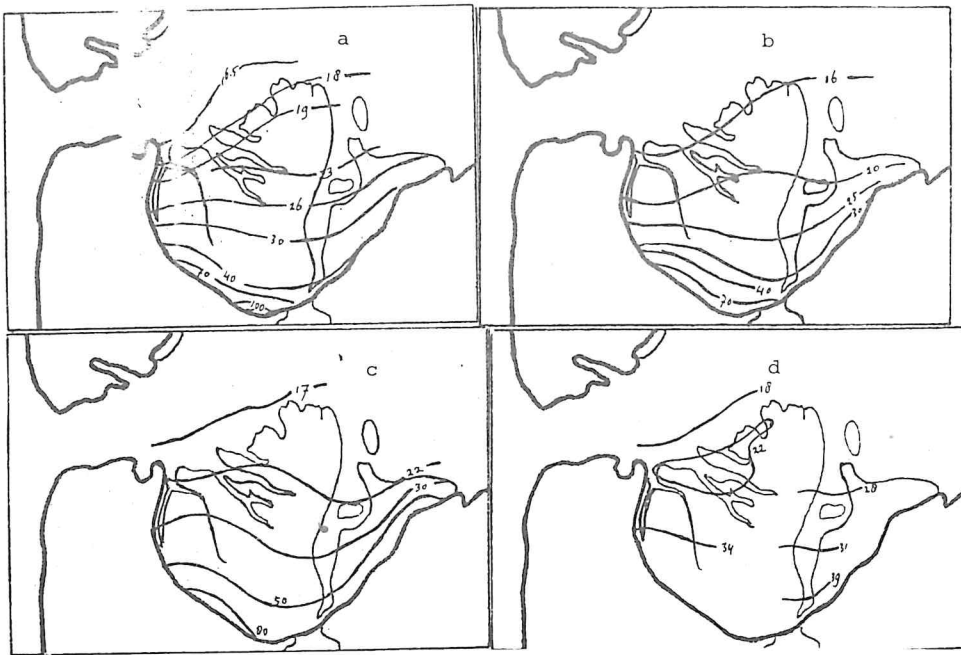


Fig. 7. Isolijnen van fluorescentie op het Balgzand gedurende verschillende getijfasen. a. Opkomend water. b. Hoog water. c. Afgaand water. d. Laag water.

### 2.2.2 Bodemonsters

In april werden op een wad nabij het N.I.O.Z. monsters genomen om te zien of er überhaupt een hogere fluorescentie in interstitieel water viel waar te nemen. Nadat dit was bevestigd werden de andere monsters genomen. In juni en augustus werden op dezelfde plaats monsters genomen om seizoensinvloed na te gaan (fig. 8).

In juni werden in de Waddenzee en op het Balgzand monsters gestoken. Fig. 9 geeft de resultaten van de kernenraai én van 2 intersects in augustus (zie kaartjes blz. 6). Helaas was het niet mogelijk iedere kern even lang te nemen. Isolijnen werden getrokken tussen punten met ongeveer dezelfde fluorescentie. De exacte waarden zijn te vinden in het fluorescentie-archief van de afdeling fysische-oceanografie van het N.I.O.Z.

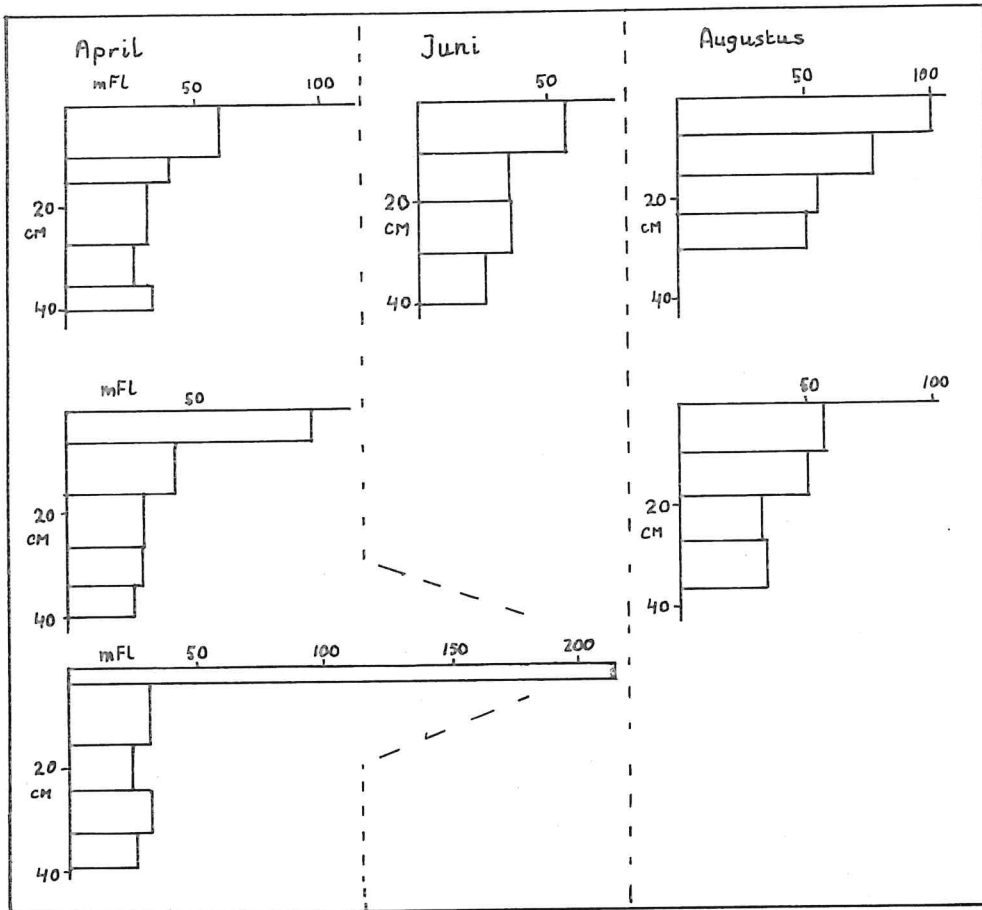


Fig. 8. Fluorescentie van het interstitiële water het NIOZ-wad in april, juni en augustus. B zijn monsters die bevroren zijn geweest.

Fig. 11 geeft de fluorescentiewaarden van de Waddenzee-monsters.

De fluorescentie van de Zeeuwse monsters is afgebeeld in fig. 10.

Noordzeemonsters, waarvan ook het organisch C gehalte door M. van der Loeff was bepaald, zijn afgebeeld in fig. 14.

Naast de fluorescentie werd van elk monster het zoutgehalte bepaald met een Philips PW 9501 geleidbaarheidsmeter. Deze meter is echter nogal temperatuur-gevoelig en de aflees-

fout ligt in de orde van 0.4%. Er werden soms zeer bizarre waarden gevonden maar niet zeker is of deze geheel aan de meter te wijten zijn. In ieder geval is voor interstitieel water geen verband gevonden tussen saliniteit en fluorescentie. Voor deze gegevens wordt naar het bovengenoemde archief verwezen.

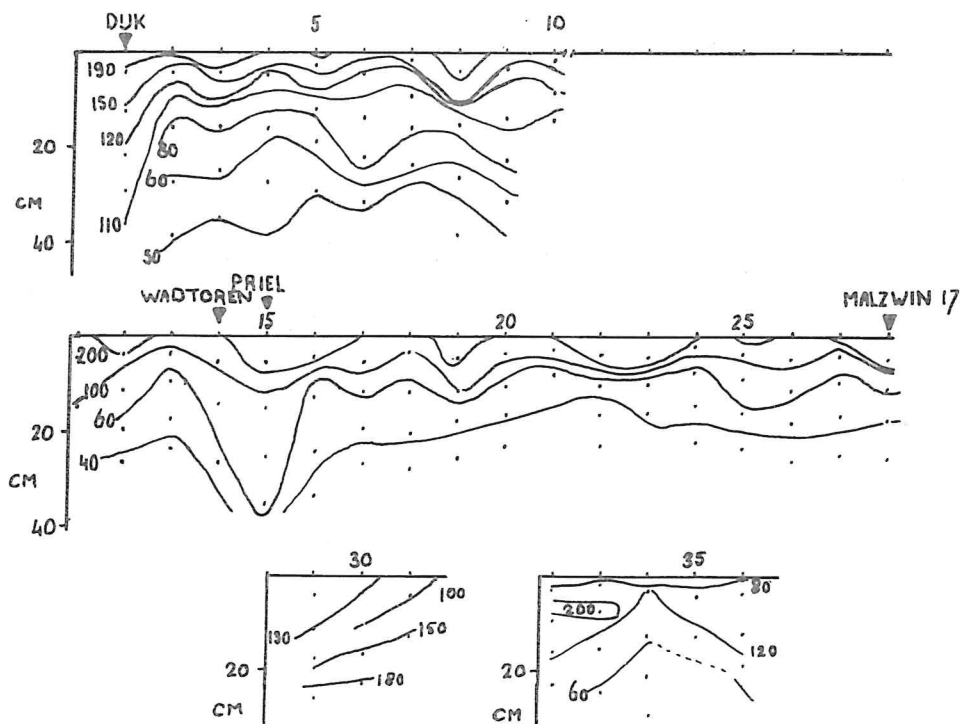


Fig. 9. Fluorescentie-isolijnen voor interstitieel water in het Balgzand. De punten geven de middens aan van de kernstukken. Voor de geografische ligging van de monsterpunten. Zie fig. 3.

## 2.3 DISCUSSIE

### 2.3.1 Het Balgzand

Uit fig. 6 blijkt dat de fluorescentie met het tij op en neer gaat. Deze verandering is tegengesteld aan de verandering

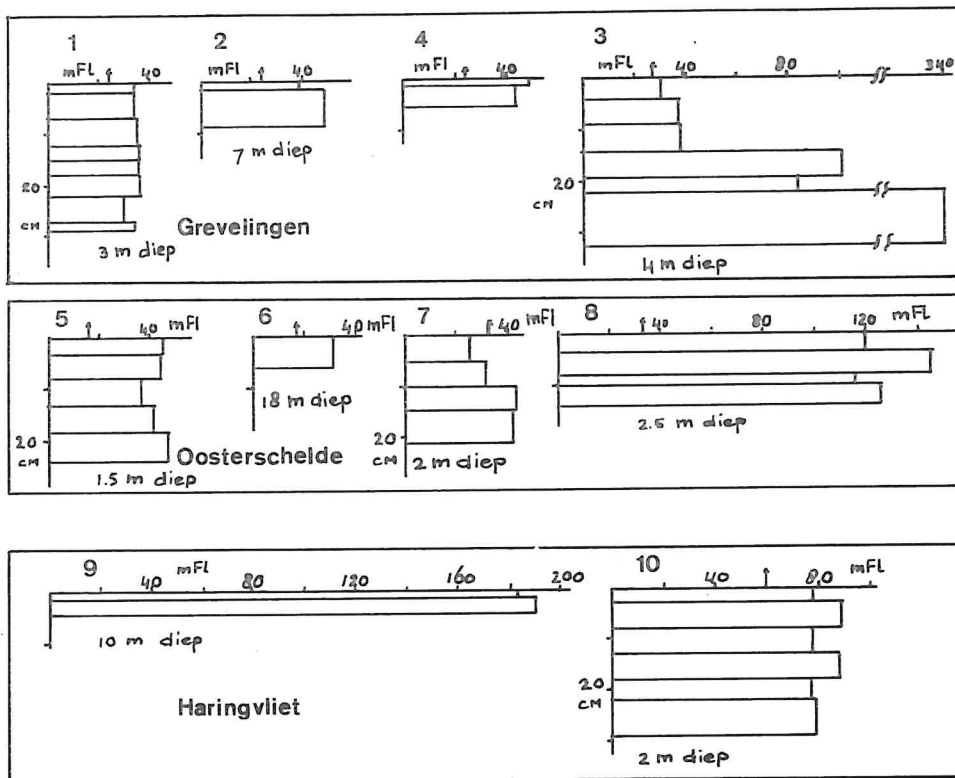


Fig. 10. Fluorescentie van interstitieel water van punten in de Zeeuwse wateren. Voor de geografische plaats van deze punten zie Fig. 4. De fluorescentie van het bovenstaande water is aangegeven met een pijltje.

in de saliniteit. Er is een lineair verband tussen saliniteit en fluorescentie in de punten A, B, C, D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub> en D<sub>3</sub>. Bij elk opgaand tij is er dus een menging van zout- met zoet water. Omdat niet gespuid werd door het gemaal "de Helsdeur" bij Den Helder moeten we aannemen dat alle zoete water uit het IJsselmeer bij Den Oever kwam. De aanwezigheid van dit zoete water verklaart alleen niet de steilere mengkurven op elk punt op het Balgzand t.o.v. de mengkurve IJsselmeer-Noordzee (fig. 5 A t/m D). Uit fig. A t/m D blijkt dat de fluorescentie vooral dicht onder de kust het grootst is. Er vindt blijkbaar productie plaats op het wad en vooral dicht onder de kust bij de Balgzanddijk.



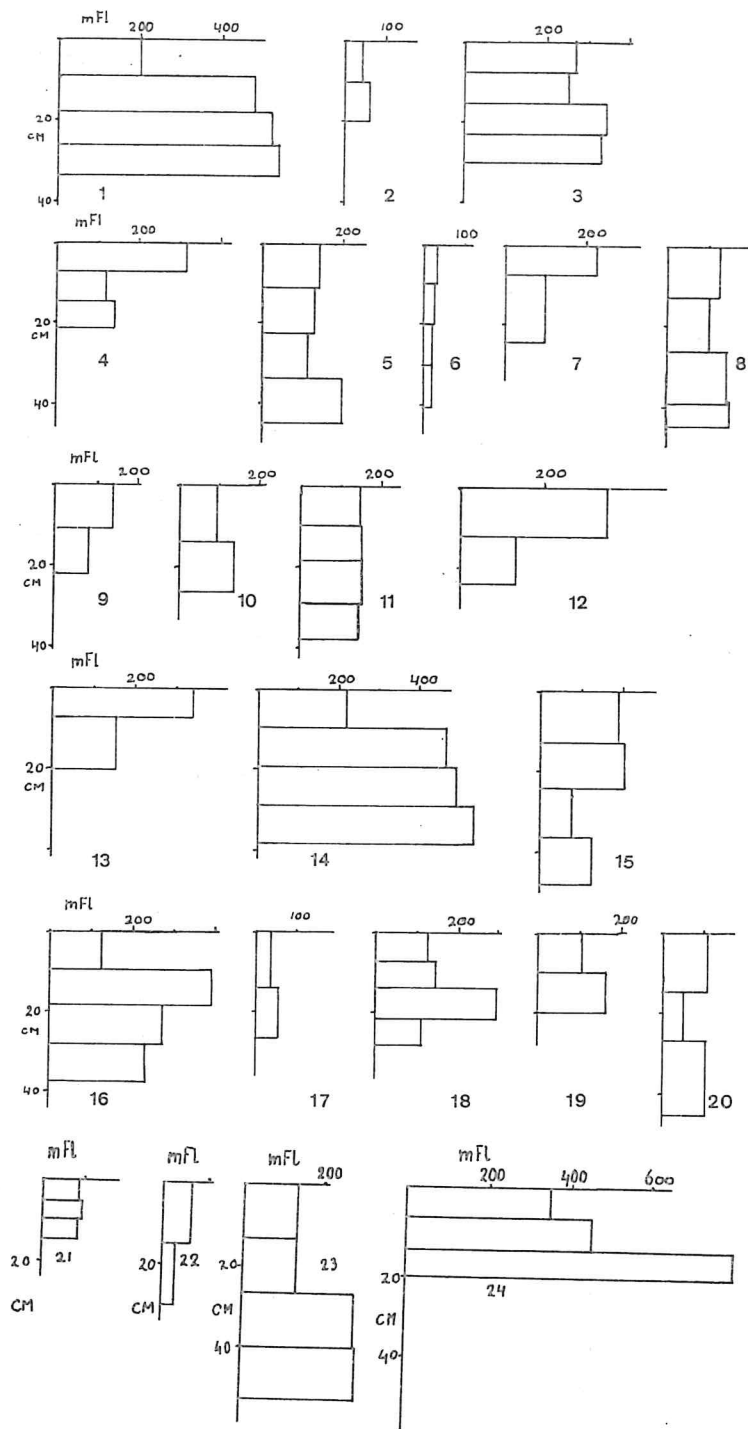


Fig. 11. Fluorescentie van het interstitiële water van punten in de Waddenzee afgebeeld. Voor de exacte plaats zie Fig. 2.

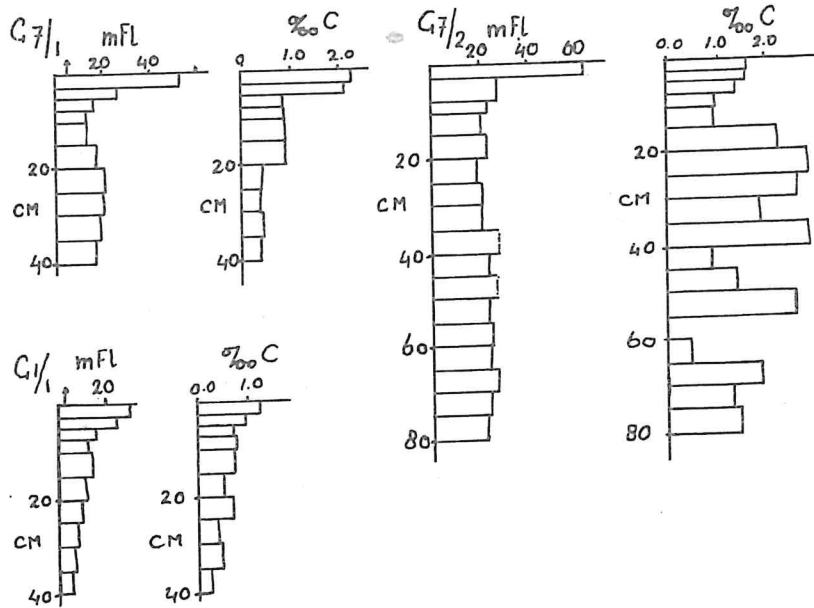


Fig. 12. Fluorescentie en organisch C van interstitieel water in de Noordzee onder de kust van Castricum (G1/1) en ten westen van Texel in het midden van de Noordzee (G7/1 en G7/2). Pijltje geeft de fluorescentie van bovenstaand water aan.

Het meeste "wal" water stroomt weg langs punt A. Dat via dit punt meer van de geproduceerde fluorescerende stoffen af wordt gevoerd dan via de punten B en C is op te maken uit de steilere sal-flu.-lijn van A ten opzichte van de lijnen voor B en C. Een andere aanwijzing dat er onder de kust het meeste fluorescerende materiaal wordt geproduceerd, is het verschil in de lijnen van punten C en D<sub>2</sub>. Landinwaarts neemt de fluorescentie ten opzichte van de saliniteit sterk toe. Omdat onder de kust de grootste organische C produktie plaats vindt en er het meeste detritus wordt neergelegd (CADÉE & HEGEMAN, 1977), is het niet verwonderlijk dat daar de fluorescentieproduktie het grootst is, als men er vanuit gaat dat fluorescerende stoffen afbraakprodukten van organisch materi-

aal zijn.

Een exacte berekening van de produktie van fluorescerende stoffen kan in de nabije toekomst gemaakt worden met behulp van de gedurende het Balgzandproject uitgevoerde stroommetingen. Fig. 13 toont de fluorescentie-saliniteit kurve voor opgaand en afgaand water in punt A. De eblijn is steiler

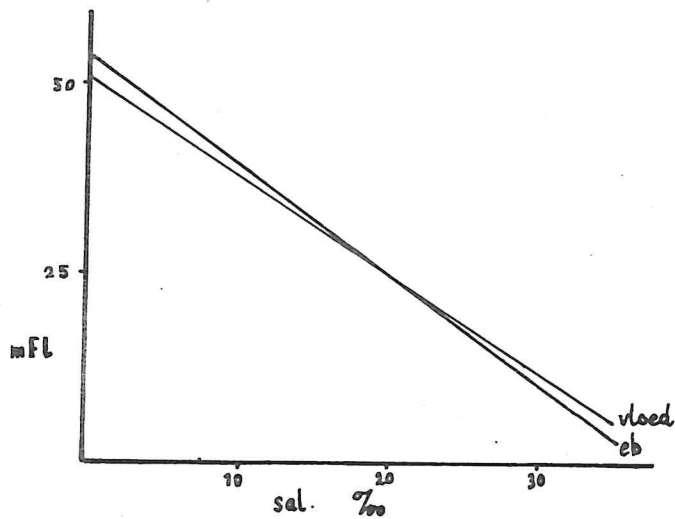


Fig. 13. Fluorescentie-saliniteit in punt A voor eb en vloed.

dan de vloedlijn wat erop wijst dat met eb fluorescerend materiaal wordt afgevoerd.

### 2.3.2 Het interstitiële water

Een nadeel van de monsterwijze is dat de buizen nogal dun zijn waardoor er sneller verstoring van de kern plaats vindt door samendrukken en omwoelen. Ook is het niet mogelijk om van elke centimeter een watermonster te nemen; minstens 5 centimeter is nodig voor het verkrijgen van genoeg vocht.

Hoewel VAN 'T HOF (1972) geen verandering van fluorescentie vond t.g.v. bevroering van watermonsters van de Noordzee, is het effect van bevroering van modderkernen toch nagegaan. Modder bevat tenslotte veel meer fluorescerend materiaal en interstitieel water is nu eenmaal in een totaal andere omgeving dan zeewater. Op blz. 11 zijn hiervan enige gegevens te vinden. Het is niet mogelijk uit deze gegevens veel af te leiden, maar het is wel verklaarbaar waarom zulke uiteenlopende getallen gevonden werden. Er zijn nl. bijna geen goede duplo's uit het wad te nemen. Dit komt door de volgende factoren:

1. elk monster is van een andere grondsoort en bevat een ander gewichtspercentage interstitieel water,
2. elk monster bevat een andere flora- en faunasamenstelling waarop invriezen een groot effect kan hebben,
3. niet alle fluorescerende materialen worden met de gebruikte methode aan het monster onttrokken, waarschijnlijk is dit afhankelijk van de grondsoort (zie methode).

Omdat elk van deze factoren het in principe onmogelijk maakt één effect (dus één correctiefactor) voor bevroering aan te wijzen, is het voor verder onderzoek aan te bevelen alle monsters direct na monsternamen te bewerken. Voor effect 3 geldt dat de afgifte van fluorescerende stoffen door de wadbodem uiteindelijk wordt bepaald door de snelheid van uitwisseling van interstitieel water met het bovenstaande water en door de grootte van de flux van fluorescerende stoffen t.g.v. diffusie vanuit de wadbodem naar het bovenstaande water. Het is dus eigenlijk alleen van belang om de fluorescentie van de in het interstitiële water opgeloste stoffen te bepalen.

De kernenraai op het Balgzand geeft een interessant resultaat. Omdat de bodem tamelijk homogeen is wat betreft grondsoort, flora en fauna zijn de resultaten goed met elkaar vergelijkbaar, al zijn ze bevroren geweest.

Over het hele Balgzand is er een regelmatige verdeling van fluorescentie in de bodem (fig. 9). Vlak onder de kust echter (zie monsters 1 t/m 10) is er een hogere fluorescentie in de diepere lagen dan verderop op het wad: de isolijn, van 60 mFl ligt hierop een diepte van 25 cm terwijl die in de andere monsters op  $\pm$  10 cm ligt. Dit betekent dus dat er in de punten 1-10 een grotere hoeveelheid fluorescerend materiaal per volume bodem direct onder het oppervlak aanwezig is dan elders. Aangezien echter alleen de bovenste centimeters belangrijk zijn voor een uitwisseling met het oppervlaktewater en aangezien de waarde van de fluorescentie in de bovenste laag voor het hele wad ongeveer gelijk is (190 mFl), is het toch merkwaardig dat tijdens het Balgzandproject hogere fluorescenties in het bovenstaande water in het gebied onder de kust werden gevonden. Deze kunnen we waarschijnlijk alleen verklaren door aan te nemen dat de produktie en dus afgifte van fluorescerende stoffen uit de wadbodem onder de kust zoveel sneller en groter is dan verder uit de kust, dat deze erbij in het niet valt. Deze hoge produktie bij het oppervlak weerspiegelt zich dan ook in een diepere penetratie van fluorescerend materiaal in de punten 1 t/m 10.

Fig. 10, fluorescentie van interstitieel water in Zeeland, spreekt grotendeels voor zichzelf. Wat echter opvalt, is de relatief lage fluorescentie van de monsters in het getijloze zoutwatermeer de Grevelingen; men had vanwege de rustige bezinking van dood materiaal die daar mogelijk is,

toch hogere waarden verwacht dan bijvoorbeeld in de Oosterschelde. De waarden van Oosterschelde en Grevelingen ontlopen elkaar echter niet zoveel. Zij zijn echter beide een stuk lager dan in de bodem van de Waddenzee (fig. 11). De waarden hiervan zijn soms uitzonderlijk hoog en meestal 10 tot 20 maal die van het er bovenstaande water. In een bepaald gebied zoals onder de kust bij Friesland (monsters 10-15) lijken de waarden redelijk constant. De andere punten liggen echter in geheel van elkaar verschillende gebieden zoals op randen van geulen (de meeste), op wantijen en op platen. Alles bijeengenomen wijzen de gegevens op een zekere produktie van fluorescerende stoffen uit de wadbodem over het gehele gebied.

Van de Noordzeemonsters werd naast fluorescentie ook de hoeveelheid organisch C bepaald. We zien een vage overeenkomst tussen fluorescentie en organisch C. Onder de kust is de fluorescentie het grootst. Men zou dit ook verwachten vanwege de uitstoot van fluorescerend materiaal door de Rijn, welke onder de kust toch het meest merkbaar is. Uit G1 blijkt dat op de bodem van de Noordzee ook fluorescerend materiaal aanwezig is, echter niet in zulke grote hoeveelheden als in de wadbodem.

### 3. KARAKTERISERING VAN FLUORESCEREND MATERIAAL

#### 3.1 Methoden

Verschillende monsters (van monsterpunten 1, 14 en 24, zie kaart) werden samengevoegd om voldoende materiaal te krijgen. Dit werd met water geëluëerd over een Sephadex G 15 Fine kolom (2.5 x 145 cm = 1100 ml). Het eluaat loopt achter elkaar door een doorstroomkuvet van een Turner fluorometer en van een Philips geleidbaarheidsmeter. Fracties van het eluaat werden

gevriesdroogd en de fractie (III) met het zout werd ontzout door uitschudden met n-butanol. Van de droge gelige stofjes werden IR en UV spectra genomen en de C, N en H gehalten werden bepaald.

Ter vergelyk werd een interstitieel water monster uit het Balgzandkanaal over dezelfde kolom geëluëerd.

### 3.2 Resultaten

In het elutiepatroon (zie fig. 14) kan men 3 duidelijke pieken en 2 kleine pieken aanwijzen. Fractie II onderscheidt zich van de 2 andere grote pieken door het lage geleidingsvermogen. De eluaten werden samengevoegd zoals staat aangegeven in de grafiek tot fracties I, II en III. Van de gevriesdroogde fracties werd een IR spectrum genomen in een KBr-pil (1.5 mg in 300 mg KBr) op de Unicam 2000 spectrofotometer, zie fig. 17.

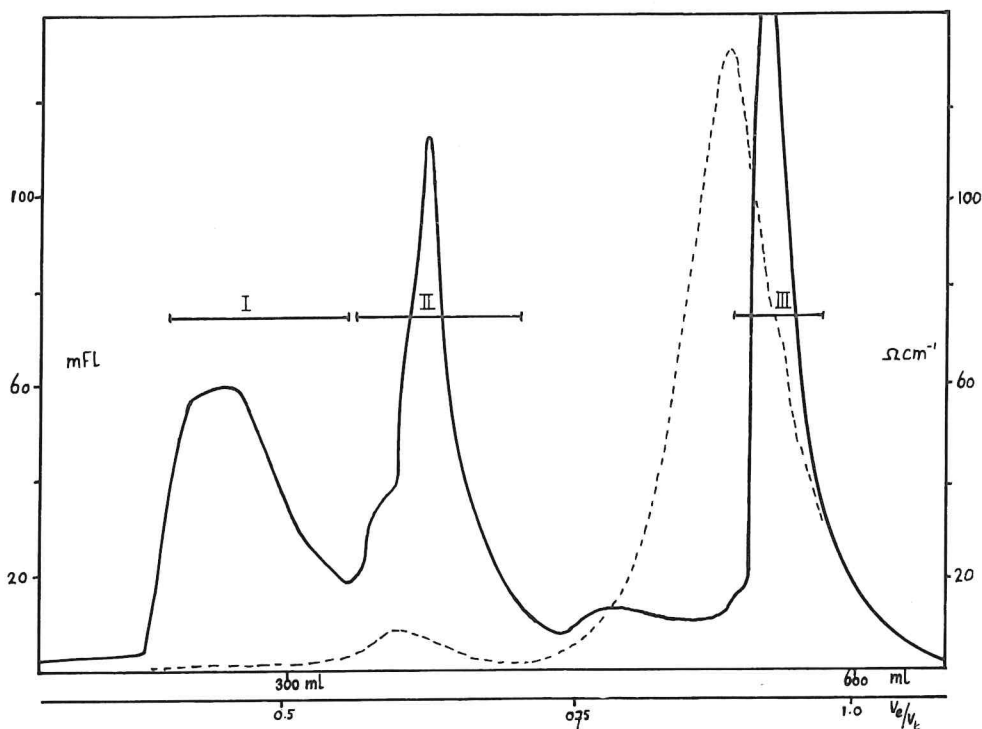


Fig. 14. Chromatografie van interstitieel water uit de Waddenzee over Sephadex G15 Fine met aquadest. \_\_\_\_\_ mFl, -----  $\Omega\text{cm}^{-1}$ .

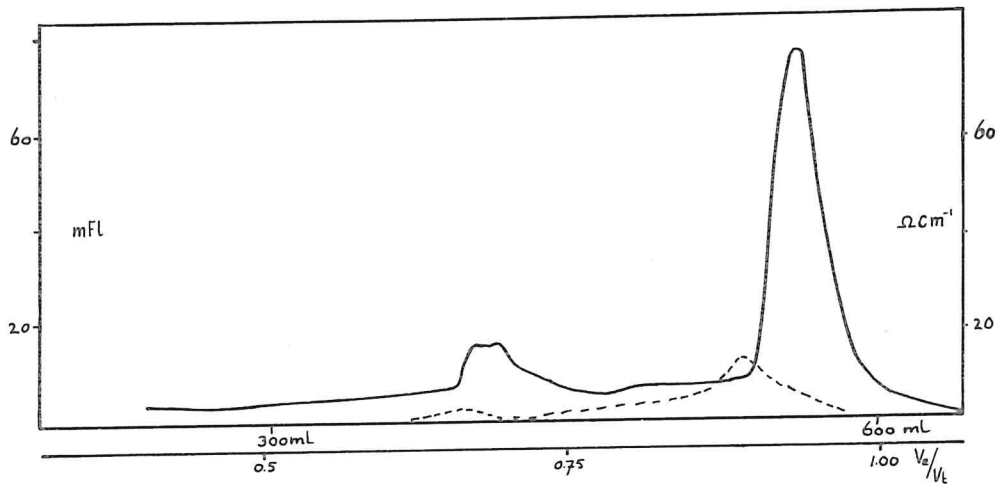


Fig. 15. Chromatografie van interstitieel water uit het Balgzand kanaal.

U.V. spectra werden genomen van I, II en III opgelost in water en n-butanol. Hoewel ze slechter in n-butanol oplosbaar waren, waren de spectra beter, zie fig. 16.

Elementenanalyses werden uitgevoerd door T.N.O. Utrecht. De monsters I, II en III gaven de volgende verbazingwekkende lage waarden te zien: (alles in gewichtsprocenten)

	C	H	N
I	7.00	0.95	0.39
II	2.00	3.35	< 0.1
III	1.29	0.26	0.27

Fig. 15 geeft het elutiepatroon van interstitieel water uit het Balgzandkanaal dat gechromatografeerd is over dezelfde kolom als het interstitiële wadwater.

### 3.3 .DISCUSSIE

Fluorescentie wordt veroorzaakt door organische stoffen die ontstaan na polymerisatie van afbraakprodukten van levend materiaal. Voor een overzicht van fluorescerende en absorbe-



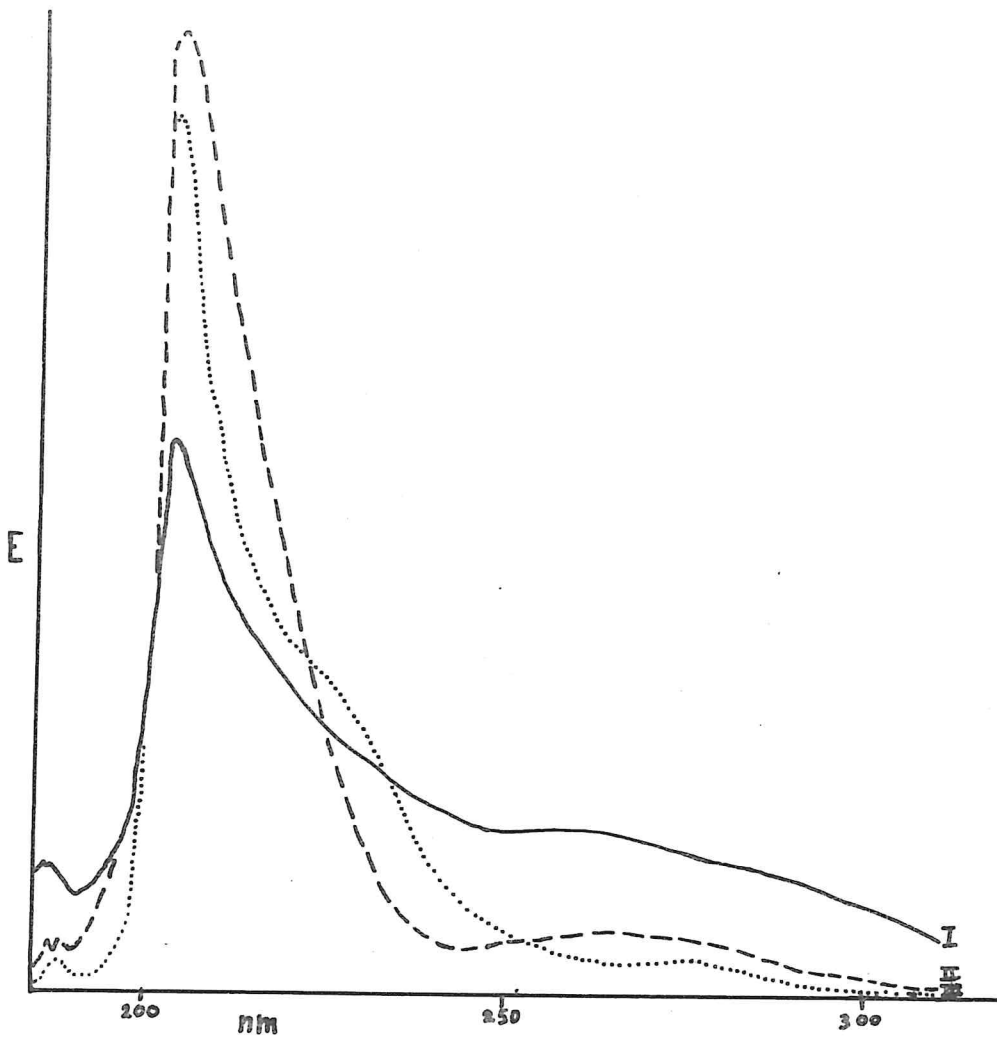


Fig. 16. U.V. spectra van de fracties I, II en III in n-butanol.

rende stoffen in zee verwijs ik naar het rapport van Leyendekkers (1967).

In de Waddenzee komen fluorescerende stoffen voor die afkomstig zijn uit verschillende bronnen:

- door het zoete water wordt het grootste gedeelte aangevoerd.

Dit zijn vooral humus- en fulvinezuren die in de bodem in

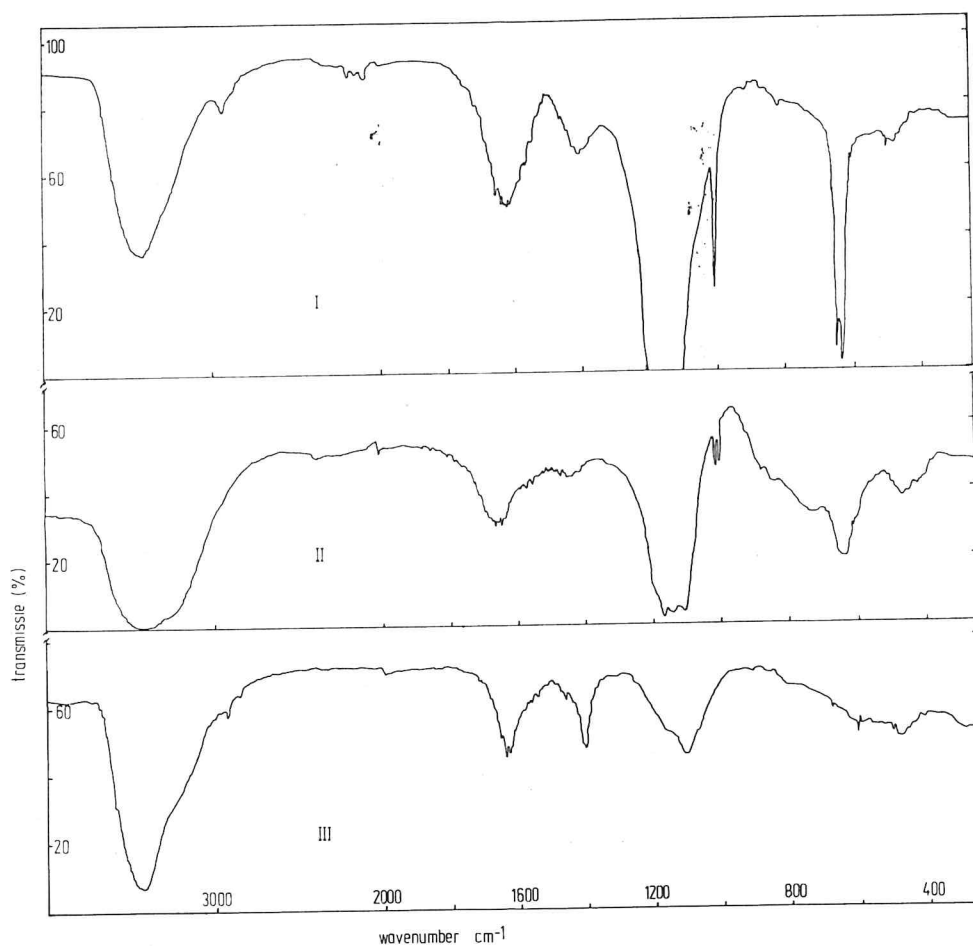


Fig. 17. IR spectra van fracties I, II en III. De spectra worden genomen van de gepoederde stoffen geperst in een KBr-pil, concentratie 1.5 mg per 300 mg KBr.

het zoete water geproduceerd worden en door uitspoeling met het water mee naar zee verdwijnen,

- een klein gedeelte wordt in zee geproduceerd.

KALLE (1963) maakte onderscheid tussen de fluorescerende materialen van deze 2 bronnen naar hun kleur. Zoetwaterhumus is bruinig t.g.v. de overheersende phenol-humussubstanties, terwijl in het zoute water meer de gelige (melanoïden) stoffen overheersen, door hem ook wel 'gelb' stof genoemd,

- een derde bron van fluorescentie is de produktie van humuszuren in de bodem van het wad. Deze bron kan de oorzaak zijn van de verhoogde fluorescentie die POSTMA, MANUELS & ROMMETS (1976) in de zomer in de Waddenzee vinden.

Er is nog weinig onderzoek gedaan aan humus- en fulvinezuren in de wadbodem. Toch is het bekend dat humuszuren gevormd worden in de zeebodem en er het grootste gedeelte van het organische materiaal vertegenwoordigen (NISSENBAUM & KAPLAN 1972).

Het is dus niet verwonderlijk dat juist in de wadbodem met een rijke flora en fauna, een hoge fluorescentie van interstitieel water wordt aangetroffen. Omdat de humuszuurvorming afhankelijk is van omstandigheden als materiaalaanbod en grondsoort is deze nogal plaatsgebonden. Dit verklaart gedeeltelijk de ongelijke fluorescenties van de waddenmonsters (fig. 11).

In een eerste poging om de fluorescerende stoffen uit de wadbodem te karakteriseren op molecuulgewichtsverdeling werd een monster zonder voorbehandeling over een Sephadex G15 Fine kolom geëluëerd. Voor het resultaat zie fig. 14. Er kunnen drie hoofdfracties worden onderscheiden. Scheiding op molecuulgrootte van humuszuren werd uitgevoerd door DE HAAN (1975) op het zoete water van het Tjeukemeer. Hij kreeg eveneens een scheiding in drie hoofdfracties. Zijn resultaten zijn echter niet direct te vergelijken met die van fig. 14, daar het wadmonster niet als humuszuur gekenmerkt kan worden: humus- en fulvinezuren zijn volgens de literatuur die organische stoffen die door uitschudden met natronloog van een bodem- of watermonster zijn verkegen, als dit basische mengsel wordt aangezuurd slaan de humuszuren neer en blijven de fulvinezuren in oplossing. (Algemeen wordt aangenomen dat de fulvine-

zuren via humuszuren polymeriseren tot humine).

Een ander zwak punt in de procedure is dat de elutie met water werd uitgevoerd. DE HAAN kreeg bij chromatografie van humuszuren uit het Tjeukemeer over Sephadex G 25 met (gedestilleerd) water totaal geen scheiding in gewichtsklassen, in tegenstelling tot de resultaten verkregen met chromatografie met een buffer. Desalniettemin zien we in het elutiepatroon 5 pieken, waarvan 3 duidelijke. Een monster van interstitieel zoet water mist de zwaarste component van het zout water monster (fig. 14 en 15).

Voor het verkrijgen van meer zekerheid en inzicht over de gewichtsverdeling van humuszuren in de wadbodem is een dieper gaand onderzoek gewenst.

Hoewel er een redelijk grote opbrengst van de verschillende fracties na vriesdrogen was (in de orde van 10 tot 40 mg), bleek dit volgens een elementen onderzoek zeer weinig organisch materiaal te bevatten. Een verklaring hiervoor is dat de fluorescerende materialen aan colloïdale kleideeltjes van verschillende grootte klassen geadsorbeerd is. Een bepaling van het siliciumgehalte zal opheldering kunnen geven.

Over de IR en UV spectra is in verband met de lage organische koolstof gehalten niets te zeggen. Brede IR pieken wijzen op hoogmoleculaire polymeren. De spectra lijken enigszins op de IR-spectra van zoetwater organisch materiaal dat ook met Sephadex op grootte is gescheiden (HALL & LEE, 1972).

Het onderwerp humuszuren/fluorescerende stoffen biedt nog uitgebreide mogelijkheden voor onderzoek wat betreft de chemische en fysische karakterisering, maar ook wat betreft de rol die ze spelen ten opzichte van zware metalen in het interstitiële water en hun rol in de voedselketen in de wadbodem.

## 4. Literatuur

- CADÉE, G.C. & J. Hegeman, 1977. Distribution of the benthic microflora and accumulation of organic matter on a tidal flat area, Balgzand, Dutch Wadden Sea.-Neth. J. Sea Res. 11 24-41.
- DUURSMA, E.K. & J.W. ROMMETS, 1961. Interprétation mathématique de la fluorescence des eaux douces, saumâtres et marines.-Neth. J. Sea Res. 1: 391-405.
- HAAN, H. de, 1975. Limnologische aspecten van humusverbindingen in het Tjeukemeer. Proefschrift.
- HALL, K. J. & G.F. LEE, 1974. Molecular size and spectral characterisation of organic matter in a meromictic lake. Water Research 8 239.
- HOF, T. van't, 1972. Natuurlijke fluorescentie in de zuidelijke bocht van de Noordzee in 1969 en in het Rijnwater in de jaren 1967-1969. Intern verslag van het Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee.
- KALLE, K., 1949. Fluoreszenz und Gelbstoff im Bottnischen und Finnischen Meerbusen. D. Hydr. Ztschr. 2 117.
- , 1957. Chemische Untersuchungen in der Irminger See im Juni 1955.-Ber. Dtsch. Wiss. Komm. Meeresforsch. 14 313.
- , K., 1963. Über das Verhalten und die Herkunft der himmelblauen Fluoreszenz. D. Hydrogr. Zeit. 16 153.
- , 1959. Preprint. Int. Oc. Congr. 947.
- LEYENDEKKERS. J., 1967. Wetenschappelijk rapport van het K.N.M.I.
- NISSENBAUM, A. & I.R. KAPLAN, 1972. Chemical and isotopic evidence for in situ origin of marine humic substances.-Limn. Oceanogr. 17 570.
- OTTO, L., 1967. Investigations on optical properties and water masses of the southern North-Sea.-Neth. J. of Sea Res. 3 532
- POSTMA, H. & Tj. H. van ANDEL, 1954. Recent sediments of the gulf of Paria. Verhandelingen van de Kon. Ned. Acad. van Wet. 20.
- POSTMA, H., H.W. MANUELS, & J. ROMMETS, 1976. Breakdown and Production of fluorescent substances in Dutch waters.-Neth J. of Sea Res. 10 499.
- VOSJAN, J.H. & K.M. OLANČSUK-NEYMAN. Vertical distribution of mineralization processes in a tidal sediment. 11 (1): 14-23.
- ZIMMERMAN, J.T.F. & J.W. ROMMETS, 1974. Natural fluorescence as a tracer in the Dutch Wadden Sea and the adjacent North Sea.-Neth. J. Sea Res. 8 117.

## BIJLAGE

	Waddenzee monsters
1	Texelstroom 9 (T 9)
2	T 19
3	binnen D 10
4	D 16
5	D 26
6	BO 19
7	binnen BO 29
8	BO 35
9	BS 29
10	BS 15
11	onder de kust tussen VO 1 en VO 3
12	VO 3
13	MEP 45
14	MEP 39
15	MEP 31
16	NOM 23 <sup>a</sup>
17	NOM 14
18	Noorder Balg 2 <sup>a</sup>
19	O 20
20	O 26
21	O 12
22	O 2
23	Scheurrak 36 <sup>a</sup>
24	Scheurrak.







