

**MODERNS MÈTODES DE TREBALL
EN OCEANOGRÀFIA**

Comunicació presentada el dia 4 de gener de 1968 pel senyor

A. BALLESTER i NOLLA

Col·laborador de l'Institut d'Investigacions Pesqueres (Barcelona)

INTRODUCCIÓ

La necessitat d'analitzar els paràmetres físics i químics del mar situant els valors en una xarxa tetradimensional demana procediments continus i, per tant, necessàriament automàtics de determinació.

Fins ara la rutina utilitzada en Oceanografia consistia a situar el vaixell en indrets de la zona en estudi (denominats «estacions») prèviament escollits en intervals de 60 milles o més. En els grans creuers clàssics hom seguia un rumb que pretenia de «tallar» les estructures més significatives del mar. La separació entre les «estacions» obligava, i obliga encara avui, a fer interpolacions i extrapolacions excessives. D'altra banda, els nivells estudiats (nivells «standard») obligaven a realitzar novament interpolacions entre grans espais. La situació existent i que pretenem de modificar seria la d'un geòleg o geògraf que volgués estudiar el nostre país prenent un parell de dotzenes de mostres de la flora, la fauna i la terra, repartides en el gran espai de la Península Ibèrica. La idea general obtinguda deixaria molts buits i permetria la introducció d'errors considerables. La complexitat del mar és encara molt superior, si tenim en compte que el nivell mitjà de tots els mars és d'uns 4000 metres i que, tot plegat, es mou contínuament.

La moció més coneguda és l'horitzontal (corrents marines) i val a dir, encara, que els desplaçaments horitzontals de les masses oceàniques són diferents en intensitat i direcció segons els diferents nivells. També hi ha transports verticals molt considerables i d'un interès extraordinari per a l'economia del mar, ja que els nodridors minerals, responsables en gran part de l'enorme capacitat de producció de matèria orgànica de les aigües marines, només poden ésser reincorporats als nivells il·luminats (nivells fòtics) per mitjà de l'aflorament de les aigües profundes (riques en sals minerals).

Té escassa significació dir que en un determinat punt del mar el contingut de nitrogen en forma de nitrat ($N-NO_3$) és de «tants» micrograms-àtom/litre ($\mu g-at-l$). Tot seguit es veu que per tal de donar informació vàlida ens caldria fixar el temps de presa de mostra. La informació serà **més completa**, si som capaços de determinar les variacions dels valors físics o químics dintre de petites variacions en el temps. Entre dues

determinacions successives, en un dispositiu continu, l'interval de temps transcorregut és un increment tendint a zero. Podríem dir, doncs, que, en lloc de tenir cartes limitades a la distribució dels valors (plens d'ine-xactituds, d'altra banda, degudes a les interpolacions inadequades) aspir-em a manejar cartes de distribució dels gradients.

Pel que fa a la determinació i registre dels paràmetres físics (tempera-tura en especial), el problema està resolt des de fa molt temps amb l'au-xili dels termistors. En canvi, ha costat molt de posar a punt procediments analítics adients per a la determinació i el registre dels paràmetres químics i, encara avui, treballem per tal de resoldre alguns problemes que resten en peu.

MÈTODES

Els peoners en l'automatització de les determinacions químiques en oceanografia són P. G. Brewer, J. P. Riley i K. Grashoff. Això no obstant, hem estat nosaltres els primers a utilitzar l'automatisme per tal de poder realitzar anàlisis contínues. Fins ara l'automatisme podia considerar-se un mètode auxiliar còmode i, fins i tot, capaç de donar lectures més pre-cises que les d'un operador destre; l'anàlisi contínua, en canvi, represen-ta un capgirament en el planteig bàsic de l'estudi del mar, ben entès, en el camp físico-químic. El principal inconvenient que oferia el treball en continu era l'obsessiva tendència a retornar a la línia de base (lectura del blanc) entre mostra i mostra. Per tal d'assolir aquesta línia de base es programaven rentats entre mostra i mostra de durada superior, a vega-des, a la de la mateixa anàlisi. Semblava difícil d'admetre la validesa d'unes anàlisis contínues, és a dir, sense rentats entre dues mostres conse-cutives, a causa de la contaminació que havia de produir-se entre parts contigües d'un flux continu de mostra. Les nostres experiències demons-tren a bastament que aquest temor no era justificat. A la fig. 1 es veu clarament que en sèries repetides d'anàlisis (mostres quadruplicades de solucions contenint 0,5; 1,-; 3,5; 7,-; 14,-; 7,-; 3,5; 1,-; i 0,5 $\mu\text{g-at/l}$ de N-NO_2) donen els mateixos resultats utilitzant la metodologia clàssica o l'anàlisi contínua i sense cap mena de rentat entre mostra i mostra.

Les modificacions introduïdes en la metodologia pròpiament analítica foren en gran part motivades per l'aparició de cristalls a l'interior dels circuits de barreja al cap de breus hores de funcionament del sistema. Els reactius utilitzats en l'anàlisi de Nitrats, per exemple, són com segueix:

- 1) Reactiu de Sulfanilamida:
 - 10 g de Sulfanilamida dissolts en 1.400 ml d'aigua destil·lada.
 - 100 ml d'Àcid Clorhídric 12 N.

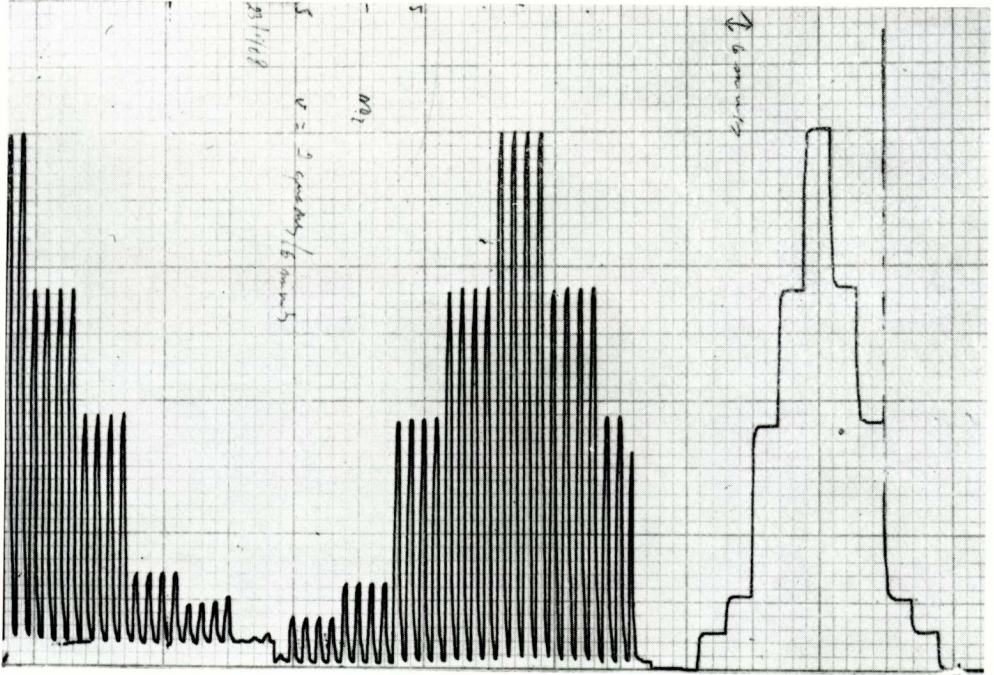


FIG. 1

Registre gràfic demostratiu de la identitat dels resultats de les anàlisis fetes amb la metodologia clàssica i l'anàlisi contínua i sense cap mena de rentat entre mostra i mostra

- 2) **Reactiu EDTA:**
2,5 g de sal dissòdica de l'àcid etilè-diamina-tetracètic dissolts en 90 ml. d'aigua destil·lada. Es porta el pH a 8,5 amb dissolució d'amoni i s'ajusta el volum, finalment, a 100 ml.
- 3) **Reactiu de naftil-etilè-diamina:**
0,1 % p/v de solució de diclorhidrat de N-1 naftil-etilè-diamina.
- 4) **Columna reductora:**
Un simple serpentí de barreja de mida mitjana ple de cadmi granulat (Merck).

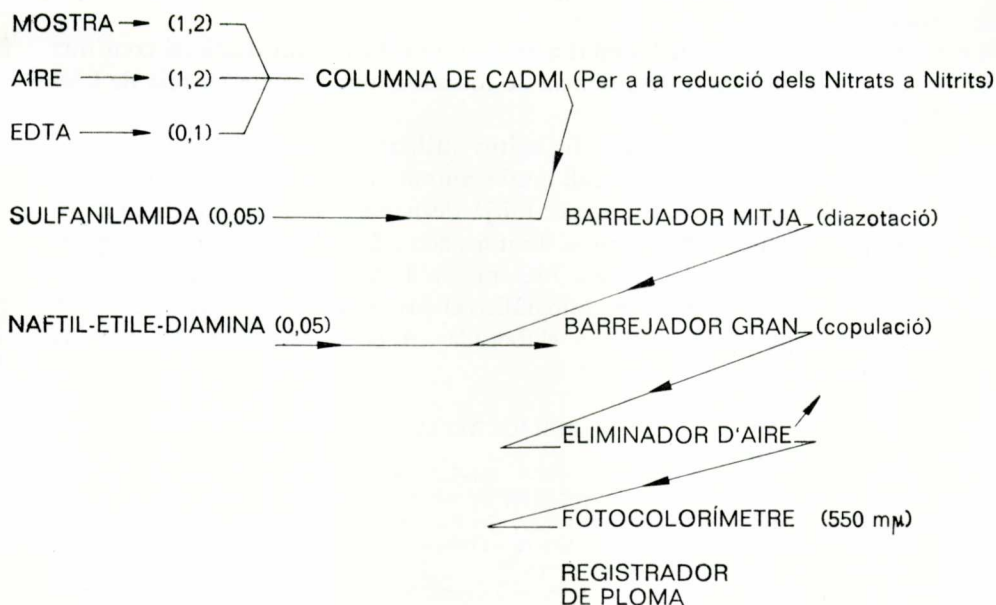


FIG. 2

Procediment: L'esquema i els cabals expressats en ml. min. són els que s'indiquen en la fig. 2. Per als Silicats tenim també resolt l'esquema analític. En canvi, les determinacions de Fosfats i de Nitrogen amoniacal no han passat encara del període d'experimentació.

CONCLUSIONS

Es demostra convenient i possible la determinació contínua dels paràmetres físico-químics en el mar.

No hi ha grans problemes quant a la contaminació mostra-mostra. Tampoc el moviment de l'embarcació no evita la recepció de registres perfectament representatius. Bé que la determinació de nitrogen-nitrit i nitrogen-nitrat, així com la de silici-silicats, no presenta cap dificultat, la del fòsfor-fosfat i del nitrogen-amoni roman encara en la fase experimental.

El dispositiu descrit ha estat assajat durant 8.000 Km d'anàlisi contínua a la zona de més gran turbulència de tots els mars: la zona barreja de l'Atlàntic Sud i l'Antàrtic.

Un perfeccionament del dispositiu utilitzat deurà aconseguir-se amb una presa de mostres sinusoidal, també automatitzada. Finalment, les dades seran registrades, en el futur, per mitjà de bandes magnètiques amb capacitat per a vuit o més pistes d'informació. L'elaboració de tot aquest enorme conjunt de dades serà fet, inevitablement, via computadors electrònics. En una expedició oceanogràfica el programa a seguir serà, en part, determinat per la informació elaborada en el transcurs de la mateixa expedició.

BIBLIOGRAFIA

- BALLESTER, A., i STEYAERT, M., 1968. — *Análisis automático y continuo de Nitratos y Silicatos en el crucero MAGGA-DAN 67 al Antártico*. En premsa.
- BREWER, P. G.; CHAN, K. M., i RILEY, J. P., 1965. — *Automatic Determination of certain Mino-Nutrients in Sea Water*. «Technicon Fifth International Symposium: Automation in Analytical Chemistry».
- BREWER, P. G., i RILEY, J. P., 1965. — *The automatic determination on nitrate in Sea Water*. «Dep. Sea Research», vol. 12, pp. 765 i 772.
- GRASSHOFF, K., 1965. — *Automatic Determination of Fluoride, Phosphate on Silicate in Sea Water*. «Technicon Fifth International Symposium: Automation in Analytical Chemistry».

DISCUSSIÓ

Sr. JORDI RIBES i RIUS

La relació entre zona marina rica i zona terrestre limítrofa pobra, és constant?

Sr. *BALLESTER*

Rarament hom pot aplicar esquemes excessivament senzills per tal d'explicar els fenòmens de la natura. En aquest cas concret hom pot dir que, efectivament, en general les costes occidentals dels continents ofereixen simultàniament un panorama desèrtic fortament relacionat amb una gran productivitat marina. L'explicació és fàcil d'intuir pensant que la productivitat marina va lligada sempre amb fenòmens d'aflorentament d'aigües profundes (i, per tant, fredes) que determinen una circulació atmosfèrica descendent.

Sr. *FELIP MARGARIT i TRAVERSAC*

Quines són en profunditat les variacions de l'oxigen dissolt?

Sr. *BALLESTER*

Això depèn. En les aigües més profundes dels oceans oberts (aigües abissals) varia entre 3 i 5 mil·lilitres d'oxigen dissolt per litre d'aigua. En les conques tancades (fosses marines en general) s'arriba a observar la desaparició total de l'oxigen i, àdhuc, la presència d'àcid sulfhídric lliure.

Sr. *IGNASI ARAGÓ i MITJANS*

Variacions de la temperatura en les aigües abissals.

Sr. *BALLESTER*

Són molt petites. La temperatura oscilla, parlant, naturalment, en general i d'una manera aproximada, entre 0° C als voltants del continent antàrtic fins a 3° C.