

Når en gass kommer i kontakt med vann, vil en del gassmolekyler legge seg inn i ledige hulrom i og mellom vannmolekylene og derved bli til usynlig, oppløst gass. Alt vann i naturen inneholder oppløste gasser, deriblant oppløst oksygen. Før oksygenet er blitt oppløst i vann er det biologisk utilgjengelig. Selv landdyr som oss mennesker er avhengige av at oksygenet vi puster inn umiddelbart løses opp i vårt vannholdige blod. Først da kan oksygenet inngå i våre livsprosesser. Denne artikkelen handler om havets oppløste oksygen.

#### Løsbarehet

Havets evne til å løse opp oksygen avhenger hovedsakelig av vannets temperatur, vannets saltinnhold, og oksygenets andel av det totale gasstrykk, det såkalte "oksygeneltrykket" eller oksygenets partialtrykk. Ved enhver kombinasjon av trykk, temperatur og saltholdighet finnes der en likevektsløsbarehet der vannet er "mettet" på oksygen. Løsbareheten øker med partialtrykket og avtar med økende temperatur og saltholdighet. Så snart det oppstår en situasjon der løsbareheten enten stiger eller synker, vil vannmolekylene henholdsvis jakte etter ledige oksygenmolekyler, eller prøve å kvitte seg med overskuddet ved å skille ut gassbobler. Siden det er styrken av oksygenets partialtrykk som driver oppløste oksygenmolekyler gjennom biologiske membraner og derved inn i det levende liv, er partialtrykket en meget viktig biologisk parameter.

#### Produksjon av oksygen

Havets innhold av oppløst oksygen er resultatet av en dynamisk balanse mellom prosesser som forbruker oksygen og prosesser som tilfører oksygen. Tilført oksygen kommer hovedsakelig fra atmosfæren og ikke minst fra fotosyntesen i vannplanter.

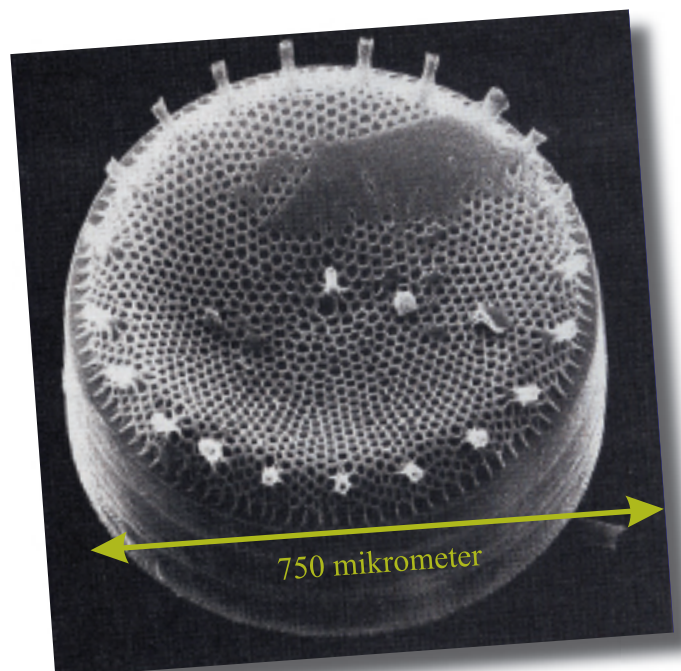
Fotosyntesen er en genial kjemisk prosess som produserer karbohydrater i klorofyllholdige planter ved hjelp av sollys. Havets fotosyntesere; planktonalger, makroalger og enkelte bakterier, inneholder pigmenter og fotosyntesentre som lager karbohydrater og oksygen ved hjelp av fra vann, og karbondioksid fra havet og lysenergi fra solen.

I sin enkleste form kan prosessen beskrives ved hjelp av likningen under:



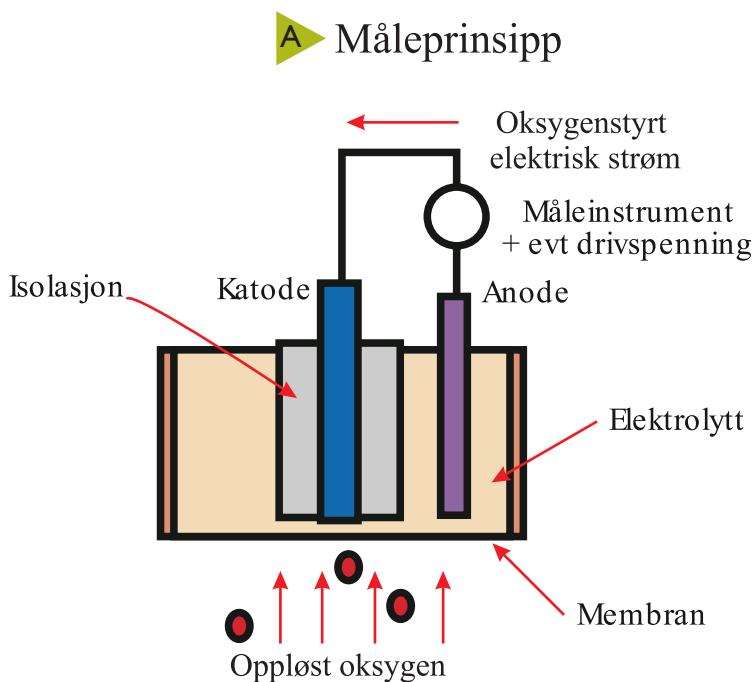
Likning 1 forteller at fotosyntesen benytter grupper av seks karbondioksidmolekyler og seks vannmolekyler fra vannet til å bygge et energirikt hydrokarbonmolekyl (glukose). Samtidig skaper prosessen seks nye oksygenmolekyler. Glukose er et eksempel på den den form for kjemisk energi som vi i dagligtalen kaller mat. Hydrokarbonmaten som dannes ved fotosyntese lagres i algene. Algenes eget stoffskifte produserer deretter "tilleggsmat" i form av proteiner og fett. Små plantespisende dyr spiser små alger. Så spiser større dyr mindre dyr, hvorpå havets næringskjede er i full gang. Fordi fotosyntesen er starten på havets produksjon av mat, kalles fotosyntesen for havets primærproduksjon.

Oksygenet som skapes under fotosyntesen er i utgangspunktet et biprodukt. Hovedhensikten er å lage hydrokarboner. Noen få prosent av det produserte oksygenet brukes internt til plantenes eget stoffskifte, og overskytende oksygen slippes ut i havet. Havets flittigste produsenter av oksygen er de små encellede kiselalgene (Figur 7.13.1). Enkelte arter klarer



Figur 7.13.1

En av våre beste oksygen-produsenter, en planktonalge (kiselalge).  
One of our best oxygen producers, a diatom.



**B** Eksempel på en elektrokjemisk celle



**Figur 7.13.2**

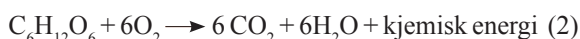
A. Prinsipp for oksygenmåling med elektrokjemisk celle. Strømmen av oksygenmolekyler gjennom membranet styrer den målbare elektriske strømmen mellom anode og katode. B. Eksempel på en kommersiell elektrokjemisk celle.

A. The electrochemical oxygen cell. Reduction of oxygen at the cathode generates an oxygen controlled and measureable electric current between anode and cathode. B. A commercial electrochemical oxygen cell.

faktisk å omforme opp til 55 % av den mottatte solenergi til kjemisk energi. Det er langt bedre enn hva menneskeskapt teknologi klarer. Planktonets totale, årlige produksjon av oksygen anslås til rundt 30 milliarder tonn. Det meste av dette oksygenet havner i jordens atmosfære. Det oksygenet som både vi mennesker og andre landdyr nå puster inn, har derfor høyst sannsynlig en gang passert et kiselalgeskall.

### Livet forutsetter adgang til oksygen

Mensplantene lager egen mat ved hjelp av solenergi, må dyrene i havet enten skaffe seg energi ved å spise planter direkte, eller ved å spise dyr som på et eller flere lavere næringsstrinn har spist planter. Prosessen som omdanner mat til energi kalles for respirasjon. Både planter og dyr forbruker oksygen under nedbrytningen av kjemiske forbindelser (mat) til kjemisk energi. Under respirasjonen blir karbon og hydrogenholdige matmolekyler tilbakedannet til karbondioksid, vann og gjenvunnet energi. Prosessen forutsetter nærvær av oksygen. Likning 2 beskriver hvordan dette skjer.



Den kjemiske energien lagres i cellene som såkalte ATP-molekyler.

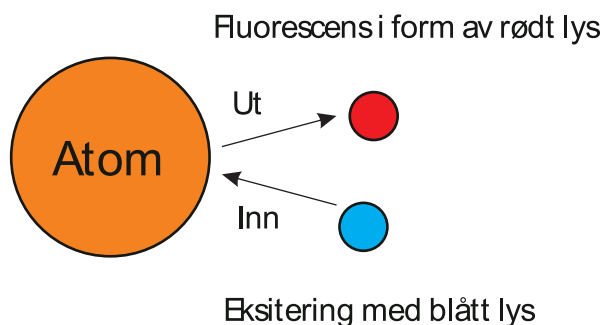
Litterært sett er likningene (1) og (2) kjedelig lesning, men det er bare tilsynelatende.

Egentlig er likningene et vitenskapelig uttrykk for livets dramatiske kamp for tilværelsen. Likning 1 beskriver den oppbyggende prosessen som gjør karbondioksid, vann og solenergi om til mat og oksygen, mens likning 2 beskriver den like viktige nedbrytende prosessen som “fordøyer” mat og oksygen til karbondioksid, vann og energi. Livet selv er egentlig bare en animering av disse to likningene!

### Varierende oksygenbehov

Skal livet i havet fungere, må de levende deltakerne få nok oksygen til sine livsprosesser. Uten nok tilgang på oksygen stanser likning 2 opp. En laks i oppdrett trenger f. eks. 1 - 5 mg oksygen / kg / minutt avhengig av vanntemperatur, størrelse og aktivitetsnivå. Ved fôring doubles oksygenbehøvet i forhold til behovet ved hvile. Generelt får de fleste fiskearter det vanskelig dersom oksygeninnholdet blir lavere enn 5-6 mg oksygen per liter vann. Vill fisk berger seg ved å svømme til steder med mer oksygenholdig vann, mens innesperret oppdrettsfisk først vil miste matlysten og deretter begynne å dø. Sterkt overmettet vann er heller ikke bra. Vannet vil da skille ut utallige små gassbobler som kan blokkere fiskens gjellefunksjoner og derved forårsake kvelningsdød.

I kyst- og fjordområder kan overgjødning på grunn av tilsig av fosfater og nitrater fra industri og landbruk gi dramatiske effekter på oksygenbalansen. I overflaten fører mye næring til sterk algevekst. Når algene og annen produksjon dør, synker



**Figur 7.13.3**

Fluorescens oppstår når et atom eksiteres av innkommende fotoner (f. eks. i form av blått lys) og deretter returnerer fotoner med litt lavere energi (f. eks. i form av rødt lys).

*Fluorescence. An atom is excited by high energy photons (f. inst. blue light) and reradiates low energy photons (f. inst. red light).*

de ned i dypere vannlag der de brytes ned av bakterielle prosesser som krever mye oksygen. I dypet og ved bunnen kan det derfor oppstå en så sterk mangel på oksygen at alle dyr inklusiv fisk drives ut. Det pulserende, artsrike livet forsvinner, og biologien “kuppes” av fosfat-, ammonium- og svovelvannstoff-produiserende bakterier som benytter andre stoffer enn oksygen i respirasjonen.

### Måling av oksygen

Siden oksygeninnholdet er så avgjørende for livet i havet, er det særdeles viktig å kunne måle og overvåke vannets oksygeninnhold. I særlig grad er oksygenmåling blitt viktig for oppdrettsnæringen.

Mengden av oppløst oksygen i vann presenteres på to hovedmåter:

- ▶ *Metningsgraden* angir forholdet mellom den eksisterende oksygenkonsentrasjon og den konsentrasjonen man ville målt ved 100 % metning, dvs. når konsentrasjonen av oppløst oksygen = oksygenets løselighet.
- ▶ *Oksygenkonsentrasjonen* viser direkte hvor mange mg, ml eller mikromol oksygen som er oppløst i en liter av det aktuelle vannet.

Grovt sett har vi nå tre hovedmåter å måle oksygen på:

- ▶ gjennom kjemisk titrering
- ▶ med elektrokjemiske celler
- ▶ med fluorescensprobe

### Kjemisk titrering

Kjemisk titrering-metoden (Winklers metode) går i prinsippet ut på å måle hvor mange oksygenmolekyler som befinner seg i en vannprøve med kjent volum. Prosessen starter med at det samles inn vannprøver i felt. Det innsamlete vannet tilsettes

kjemikalier som via flere delreaksjoner danner en mengde jodin ( $I_2$ ) som står i forhold til den opprinnelige prøvens oksygenmengde. Iodinet gir oppløsningen en gyllengul farge som eventuelt kan gjøres blå ved tilsetning av stivelse. Mengden av jodin (og derved mengden av oppløst oksygen) bestemmes i laboratoriet ved å titrere med natriumthiosulfat inntil iodinet er nøytralisert og prøven endrer farge. Forbruket av thiosulfat gir grunnlag for å beregne oksygeninnholdet.

Fordelen med Winklers metode er at den er nøyaktig og stabil. Ulempen er at den er tidkrevende og krever adgang til kjemisk laboratorium og kjemisk ekspertise. I dag brukes derfor denne metoden mest til referansemålinger, til kalibrering av andre typer oksygenmålere og til måleoppgaver der tid mellom måling og resultat ikke er kritisk. Moderne og travle brukere ønsker i stigende grad å måle oksygen direkte ved hjelp av “elektriske” målemetoder.

### “Elektrisk” oksygenmåling

Fordelen med et målesignal i form av en elektrisk strøm eller en elektrisk spenning er at elektriske signaler uten videre kan behandles og presenteres ved hjelp av kjent og billig teknologi. “Elektrisk” oksygenmåling er i dag først og fremst basert på den elektrokjemiske cellen.

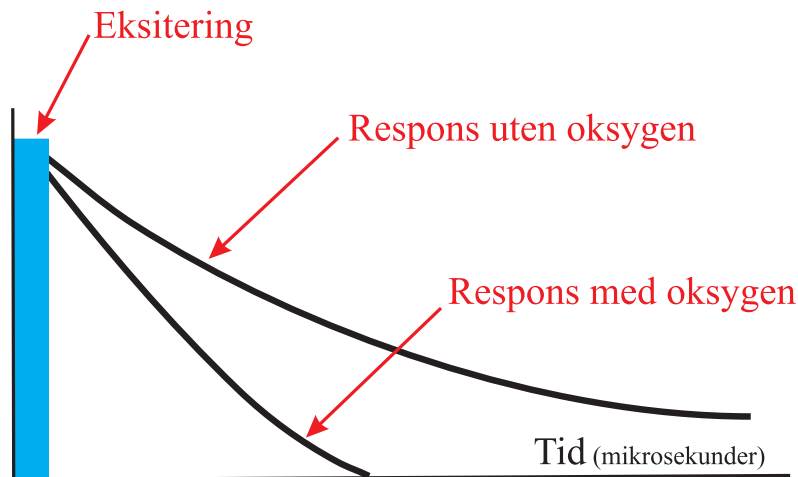
En typisk elektrokjemisk celle har fire basiskomponenter: En katode, en anode, en elektrolytt og et membran som lar oksygenmolekyler passere mens det stenger for uønskete ioner og molekyler (Figur 7.13.2). Drevet av oksygenets partialtrykk vil oppløste oksygenmolekyler utenfor cellen diffundere gjennom membranet der de umiddelbart “redueres” av elektroner fra katoden. Den kjemiske reaksjonen ved katoden er:



(Reaksjonen forutsetter at katoden holdes på et tilstrekkelig negativt potensial i forhold til anoden, f. eks. ved hjelp av en ytre drivspenning, se Figur 7.13.2)

Likning 3 forteller at hver gang et oksygenmolekyl treffer katoden, så går det en elektrisk strøm av fire elektroner mellom anode og katode. I praksis treffes katoden av flere millioner oksygenmolekyler i sekundet, og resultatet blir en målbar, elektrisk strøm mellom anode og katode som er proporsjonal med oksygenets partialtrykk. Sammen med informasjon om temperatur, trykk og saltholdighet gir en elektrokjemisk celle grunnlag for beregning av både metningsgraden og konsentrasjonen av oppløst oksygen i f. eks. mg/l. Det er først og fremst amerikaneren Clarks innføring av membranet som har gjort den elektrokjemiske cellen så anvendelig. Membranet gjør det f. eks. mulig å kalibrere cellen i luft.

Godt vedlikeholdte elektrokjemiske celler kan gi pålitelige måledata med nøyaktighet rundt  $\pm 0,1$  mg/l. Dessverre har den elektrokjemiske cellen flere iboende svakheter. Elektrolytten kan lekke ut. Membranen kan forandre tykkelse og gjennomtrengelighet. Dette gjør at cellen trenger hyppig



**Figur 7.13.4**

Prinsipp for måling av oksygen via fluorescens. Et fluoriserende materiale eksiteres med kortvarige blå lyspulser og svarer med å sende ut mer langvarige røde lyspulser. Nærvær av oksygen reduserer fluorescensens varighet. Prosessen følger Stern-Volmers likning  $T_0/T = 1 + K_D(Q)$ .  $T_0$  og  $T$  er fluorescensens varighet henholdsvis uten og med oksygen.  $K_D$  er en konstant, mens  $Q$  er oksygenkonsentrasjonen.

*Principle for measurement of dissolved oxygen via fluorescence. A fluorescing material is excited with short pulses with blue light and responds by reemitting long pulses with red light. Presence of oxygen reduces the duration of red light pulses.*

rekalibrering. Tykkere og mer stabile membraner reduserer probens følsomhet og øker reaksjonstidsten. Begroing og bakterievekst på membranet er et konstant problem når oksygensensoren er utilgjengelig for vedlikehold. I tillegg forbraker cellen oksygen, og for å oppnå korrekte målinger må derfor vannet utenfor en elektrokjemisk celle stadig fornyes.

Produsentene av elektrokjemiske celler lanserer stadig nye forbedringer av den elektrokjemiske oksygen cellen, men uansett raffinement og finesser kommer man ikke forbi at elektrokjemiske prosesser er vanskelig å kontrollere. Jakten på alternative målemetoder har pågått lenge. Dagens mest lovende alternative måleprinsipp er basert på fluorescens.

#### Hva er fluorescens?

Fluorescens er en atomær prosess som skjer når en gruppe av egnete atomer mottar energi ("eksiteres") av energirike fotoner, f. eks. i form av blått lys. De eksiterte atomene vil i løpet av noen mikrosekunder "fluoriscere" ved å stråle tilbake lys med litt lengre bølglengde (f. eks. rødt lys). Figur 7.13.3 illustrerer prosessen.

Oppløst oksygen har ingen fluoriserende egenskaper i seg selv, men oppløst oksygen i kontakt med et fluoriserende materiale gjør fluorescensen mindre intens og mer kortvarig. Figur 7.13.4 viser den prinsipielle sammenhengen mellom oksygenkonsentrasjon og fluorescensens varighet. Jo høyere oksygenkonsentrasjon, dess kortere varighet. Dette kan brukes til måling av oksygen! Figur 7.13.5 viser oppbygning og realisering av en fluorescensbasert oksygensensor. Detek-

sjonen av oksygen i denne sensoren (Aanderaa Instrument sensor 3990) skjer i et oksygen gjennomtrengbart membran som inneholder et kompleks av fluoriserende mineraler. Membranet bestråles bakfra med impulser av blått lys fra en lysdiode. Mineralene i membranet svarer med å returnere pulser med rødt lys til fotodetektoren i midten. I oksygenholdig vann vil oksygenmolekyler fra vannet vandre inn i membranet og redusere fluorescensens varighet. Elektroniske målekretser bak fotodetektoren omformer fluorescensens varighet til et kalibrert elektrisk målesignal. Under prosessen blir rødt referanselys brukt til internkalibrering. I motsetning til elektrokjemiske celler er fluorescensprober helt uavhengig av omrøring. Den kan også gjøres ganske ufølsom for begroing. Fravær av all elektrokjemi gjør den elektrokjemiske cellens driftsproblemer uaktuelle.

#### Lovende, men kostbar

Fluorescens er en godt forstått fysisk prosess. Fluorescens sammen med moderne elektronisk teknologi har derfor potensial til å utkonkurrere den elektrokjemiske cellen og bli en ledende oksygensensortype. Foreløpig er bruken av fluorescensbaserte oksygenprober relativt lite utbredt. Det skyldes i stor grad at det ennå er kostbart, og at det er vanskelig både å bearbeide informasjonen og å produsere fluoriserende membraner med tilfredsstillende følsomhet, stabilitet, holdbarhet og responstid. Resultatet er høye priser og avventende kunder. Erfaring tilsier at industrien alltid klarer å lage avanserte produkter til en lav pris dersom bare markedet er stort nok. Skal markedet for fluorescensprober bli stort, må imidlertid prisen ned. En av mulighetene for prisreduksjon ligger i bruk av nanoteknologi.

## Nanoteknologi

Nanoteknologi er en fremtidig og sannsynligvis meget kosteffektiv produksjonsmetode som går ut på å etterlikne naturens evne til å bygge små, kompliserte og ofte vakre strukturer ved å plassere utvalgte enkeltatomer side ved side etter en overordnet genetisk plan. Både kiselalgen i Figur 7.13.1 og ikke minst internstrukturen i algens fantastiske kloroplastmolekyler, der fotosyntesen foregår, er utmerkete eksempler på naturens nanoteknologi.

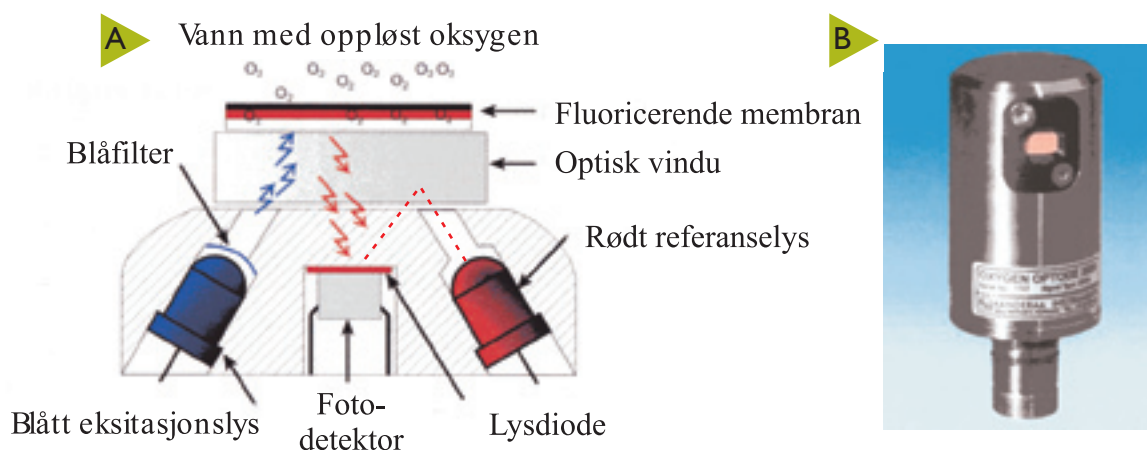
## Ved veis ende?

Vi er neppe ved veis ende i valg av måleprinsipp. Oksygen inngår i utallige kjemiske reaksjoner og prosesser, og mange av disse kan sannsynligvis danne basis for fremtidige målemetoder. Fluorescensbasert oksygenmåling er avgjort en meget lovende teknologi, og særlig hvis fluorescensmåle-prinsippet kombineres med nanoteknologi. Kanskje blir fremtidens oksygenmåler rett og slett en frimerkestor, nanoteknologisk fremstilt membran med intelligente molekyler som nærmest

gratis danner og registrerer fluorescensen og deretter behandler og presenterer informasjonen?

## Summary

Most of the oxygen in the atmosphere and in the sea is basically a result of oxygen producing photosynthesis in algae and other green plants during millions of years. When oxygen gas comes in contact with water, a limited number of oxygen molecules will find a vacant space inside the water molecules and by this become dissolved oxygen. Access to dissolved oxygen is a must for life processes both on land and in the sea. In order to understand and control life processes in the sea efficient dissolved oxygen instrumentation is needed. Traditionally chemical analysis (Winkler's method) and electrochemical (Clark type) cells have been the preferred ways to measure dissolved oxygen in water. Both methods have their shortcomings. A new method for oxygen measurement based on oxygen effects on fluorescence may be a future winner.



**Figur 7.13.5**

Oppbygging av en kommersiell fluorescensbasert målecelle (Aanderaa sensor 3930). A. Måleprinsipp, B. Praktisk utførelse.  
Design of a commercial fluorescence based oxygen sensor. A. Principle of measurement, B. Instrument design.