

HRANILNE SOLI OGLJIKA, DUŠIKA, SILICIJA IN FOSFORJA V VZHODNEM DELU TRŽAŠKEGA ZALIVA

CARBON, NITROGEN, SILICON AND PHOSPHORUS NUTRIENTS
IN THE EASTERN PART OF THE GULF OF TRIESTE
(NORTHERN ADRIATIC)

Jadran Faganeli in Peter Tušnik

*Inštitut za biologijo Univerze Edvarda Kardelja v Ljubljani
Morska biološka postaja Piran*

Raziskave porazdelitve koncentracij za organsko produkcijo v morju najpomembnejših hranilnih soli so pokazale, da so le-te izdatno zastopane v morju ob slovenski obali s približno do trikrat višjimi koncentracijami kot v Južnem in Srednjem Jadranu ter približno enake onim v področju Severnega Jadrana ob izlivu reke Pad. Najvišje koncentracije so omejene na estuarija rek Rižane in Dragonje ter v notranjosti Koprškega zaliva v bližini dotoka komunalnih odplak mesta Koper. Opazili smo tudi nekoliko povišane koncentracije v Piranskem in Koprskem zalivu glede na odprto morje.

Sezonska dinamika koncentracij hranilnih soli je bila zelo izrazita z najvišjimi koncentracijami nitrata, nitrata in fosfata v zimskem obdobju in zgodnji pomladi, silicija pa v zgodnji jeseni. Obratna zveza med koncentracijami amoniaka in nitrata ter gostoto fitoplanktonskih celic sugerira ti dve spojini kot najaktivnejši dušikovi hranilni soli v fitoplanktonski asimilaciji. Glede na visoko razmerje C:N:Si:P menimo, da je fosfor limitativni faktor organske produkcije v Tržaškem zalivu.

Carbon, nitrogen, silicon and phosphorus nutrients, which are of essential importance for primary bioproduction, are distributed in the Gulf of Trieste (Northern Adriatic) in concentrations approximately up to three times higher than in the Southern and Central Adriatic, and equal to those in the part of the Northern Adriatic under the influence of river. Po. The highest concentrations (especially of nitrogen and silicon) in the Eastern part of the Gulf of Trieste were observed in the estuaries of the rivers Rižana and Dragonja, and in the inner part of the Bay of Koper in the vicinity of the main local sewage discharge. Concentrations observed in the centre of the Bay of Piran and of the Bay of Koper were somewhat higher in comparison with the open sea environment.

Distinct seasonal variations of nitrogen, silicon and phosphorus nutrients were observed. The highest concentrations were detected in early spring, except for silicon, which

exhibited a maximum in early autumn. The inversed correlation between ammonia or nitrate and phytoplankton cell density suggested these inorganic nitrogen compounds as the most effective nitrogen nutrients in phytoplankton assimilation.

The high C:N:Si:P ratio suggests phosphorus as the limiting factor for primary bioproduction in the Gulf of Trieste. The nutrient input to the coastal seawater in the Gulf of Trieste originates from rivers, run-off, rain, mineralization processes, excretion and local sewage discharges.

UVOD

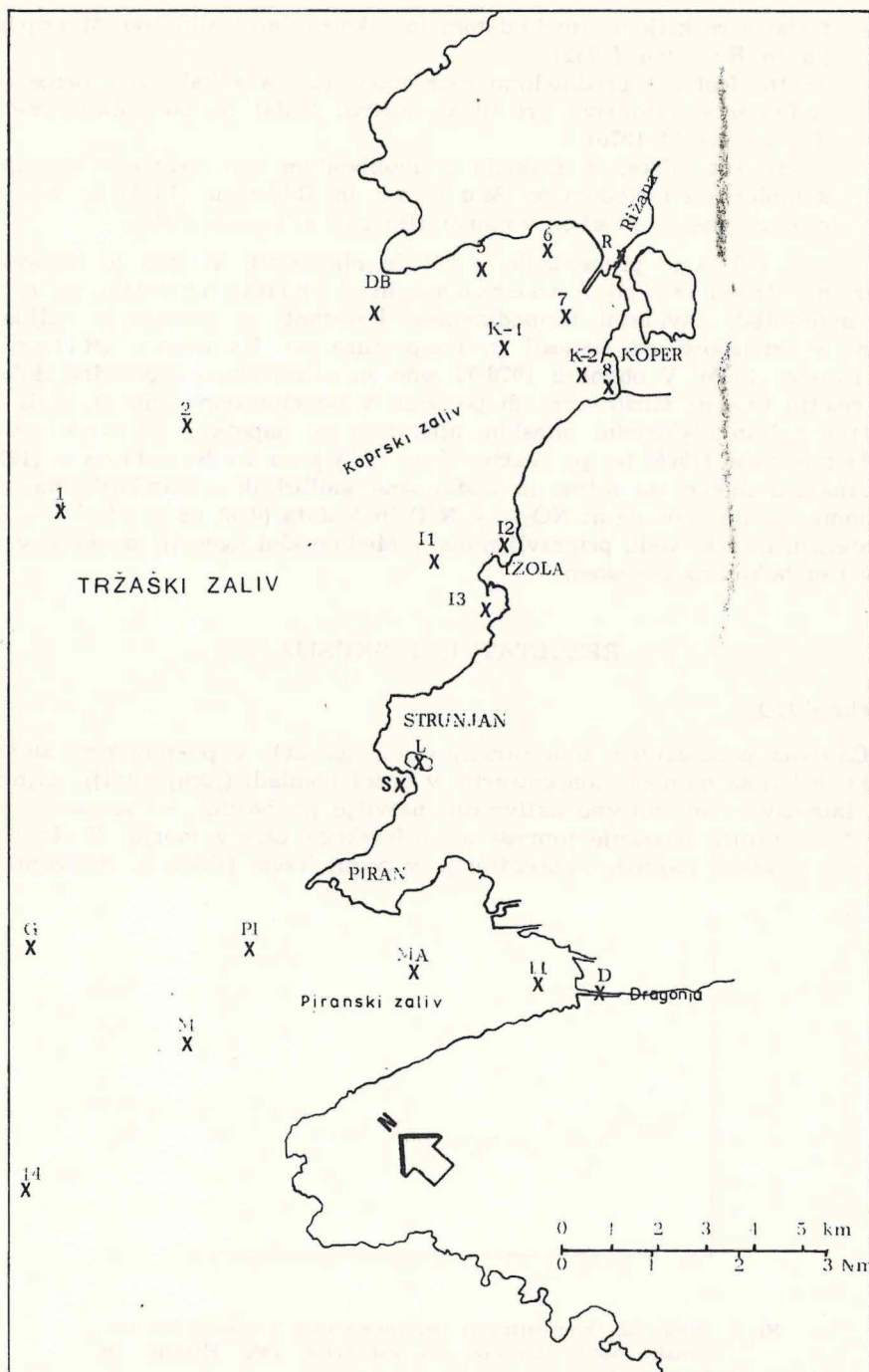
Pri raziskovanju organske produkcije v morju je potrebno dobro poznavanje fizikalnih in kemičnih pogojev, pri slednjih še posebno porazdelitev hranilnih soli ogljika, dušika, silicija in fosforja, ki so za asimilacijo primarnega pomena. Poleg tega so hranilne soli pomembne tudi iz geokemičnega vidika pri zasledovanju krogotokov teh elementov v morskem ekosistemu. Razen ogljikovih spojin so dušikove, silicijeve in fosforjeve spojine v morju v mikromolarnih količinah (v sledovih), njihova porazdelitev pa je odvisna tako od bioloških procesov kot od vrste fizikalnih dejavnikov.

Porazdelitev anorganskih hranilnih soli ogljika, dušika, silicija in fosforja je v Jadranskem morju že dokaj dobro obdelana. Manj je poznana distribucija le-teh še v nekaterih priobalnih območjih in zalivih. Pričujoče delo obravnava novejšo podatke (največ iz obdobja marec 1978 — julij 1979) o porazdelitvi teh hranilnih soli v vzhodnem delu Tržaškega zaliva s posebnim poudarkom na Koprskem in Piranskem zalivu ter pomembnejših lokalnih sladkovodnih pritokih (Rižana, Dragonja). Prve podatke o hranilnih solih dušika in fosforja (le nitrat, nitrit in fosfat) v slovenskem obalnem morju je objavil Štirn (1965).

MATERIALI IN METODE

Pričujoči članek obravnava rezultate hranilnih soli ogljika, dušika, silicija in fosforja iz obdobja marec 1978 — julij 1979 ter nekatere starejše iz obdobja 1974/75 ter 1976/77. Vzorce smo jemali z mesečno frekvenco na fiksnih postajah (slika 1), na zunanjih postajah na treh nivojih (površina, 10 m, 20 m, sloj pri dnu), v priobalnih postajah pa le na površini in v sloju pri dnu, z vzorčevalnimi posodami po Nansemu (volumen 2 l). Nefiltrirane vzorce, da bi preprečili kontaminacijo in adsorpcijo, smo analizirali takoj po prihodu v laboratorij oziroma največ po šestih urah, pri čemer smo uporabljali sledeče kolorimetrične metode:

- amoniak s fenolhipokloritno metodo po Koroleffu (Grasshoff, 1976),
- nitrit z reakcijo s sulfanilamidom ter etilendiaminom po Bend-schneiderju in Robinsonu (1952),
- nitrat s predhodno redukcijo do nitrita preko redukcijske kolone, polnjene s kadmijem in bakrom (Wood in sod., 1967),



Sl. 1. Lokacije vzorčevalnih postaj
Locations of sampling stations

- fosfat z reakcijo z molibdatom in askorbinsko kislino po Murphyju in Rileyu (1962),
- celotni fosfor s predhodnim razklopom vzorca s kalijevim peroškodisulfatom v avtoklavu pri 100°C, nastali fosfat pa po opisani metodi (Grasshoff, 1976),
- silicij kot silikat z reakcijo z molibdatom ter redukcijo nastalega kompleksa z metodo po Mullinu in Rileyu (1955), ki določuje celotni raztopljeni silicij v morju (Burton in sod., 1970).

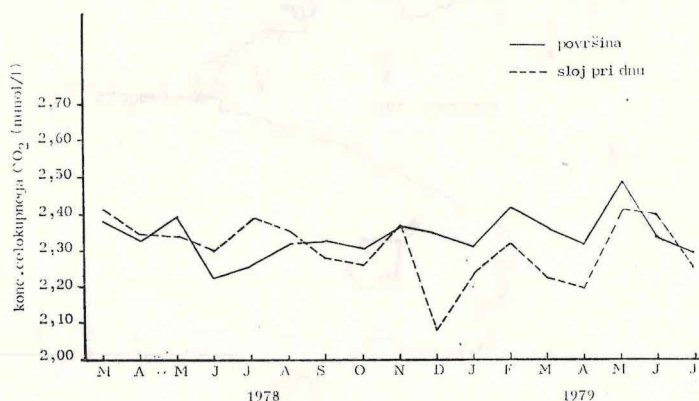
Celotni CO_2 smo preračunali iz pH in alkalnosti, ki smo jo določevali elektrometrično in situ po Andersonu in Robinsonu (1946), pri čemer smo uporabljali navidezni termodinamski konstanti za disociacijo ogljikove kisline v odvisnosti od slanosti in temperature po Lymanu (Riley in Skirrow, 1965). V obdobju 1976/77 smo za primerjavo vzporedno določevali celotni CO_2 na štirih izbranih postajah v površinskem sloju (8, S, L, 14) direktno z Van Slykeovim plinskim aparatom po napotkih Stricklanda in Parsonsa (1968) ter po enačbi Van Slykea in Sendroya (1927).

Analizni metodi za nitrat in fosfat smo kalibrirali s standardnima, raztopinama nitrata ($5,00 \mu\text{g at NO}_3^-$ — N/1) in fosfata ($0,50 \mu\text{g at PO}_4^{3-}$ — P/1) v sintetični morski vodi, pripravljenima v Mednarodni agenciji za določevanje C^{14} v Hørsholmu na Danskem.

REZULTATI IN DISKUSIJA

1. Celotni CO_2

Časovna porazdelitev koncentracij celotnega CO_2 v površinskem sloju v morju je kazala najnižje koncentracije v pozni pomladi (junij—julij), najbrž v času intenzivne fotosintezne aktivnosti, najvišje pa pozimi, ko se zaradi znižane temperature povečuje topnost atmosferskega CO_2 v morju. V sloju pri dnu smo zasledili najnižje koncentracije v pozni jeseni (slika 2). Horizontalna



Sl. 2. Dinamika koncentracij celotnega CO_2 v morju ob slovenski obali (izvzeta sta estuarija rek Rižane in Dragonje)

Seasonal fluctuations of total CO_2 concentrations in the Eastern part of the Gulf of Trieste

razporeditev koncentracij celotnega CO_2 ne kaže pomembnih razlik med postajami. Na splošno smo zasledili le povišane koncentracije v površinskem sloju v estuariju reke Rižane zaradi dotoka rečne vode, bogate na CO_2 (tabela 1). Prav tako ni bilo opaziti zveznih sprememb v koncentraciji z globino.

V obdobju 1976/77 smo proučevali razlike v koncentracijah celotnega CO_2 med direktno izmerjenimi z Van Slykeovim plinskim aparatom ter preračunanimi iz alkalnosti in pH. Rezultati (tabela 2) kažejo procejšnje razlike z na splošno nižjimi vrednostmi pri direktnem določevanju. Te razlike imajo izvor v prispevku nekarbonatne alkalnosti k celotni zaradi povečanih količin organskih snovi s šibkimi organskimi kislinami ter drugimi šibkimi elektroliti. Podobne, čeprav manjše razlike sta opazila Fossato (1970) v zahodnem delu Severnega Jadrana ter Minas (1961) v Marseillski luki, kar sta tudi

Tab. 1. Srednje koncentracije nekaterih hranilnih soli dušika, silicija, fosforja in celokupnega CO_2 na reprezentativnih postajah v morju ob slovenski obali (marec 1978 — marec 1979) v $\mu\text{g at/l}$

Average concentrations of C, N, Si and P nutrients (in $\mu\text{g at/l}$)

P o v r š i n a

Parameter	P o s t a j e						
	11	2	K-1	M	14	G	R
NH_4^+-N	2,47	2,22	2,66	2,40	2,46	2,69	2,81
$\text{PA}_4^{3-}-\text{P}$	0,18	0,12	0,21	0,14	0,10	0,07	0,53
$\text{P}_{\text{tot.}}$	0,52	0,52	0,64	0,41	0,42	0,53	1,26
Si	9,04	7,84	8,95	3,50	4,72	5,11	20,01
ΣCO_2 (mmol/l)	2,43	2,31	2,35	2,30	2,31	2,34	2,33

D n o

NH_4^+-N	2,73	2,75		2,96		3,29	3,69
$\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$	0,12	0,18		0,15		0,11	0,37
$\text{P}_{\text{tot.}}$	0,51	0,51		0,51		0,41	1,43
Si	3,01	7,86		4,59		5,27	7,72
ΣCO_2 (mmol/l)	2,28	2,34		2,27		2,30	2,60

onadva pripisala nekarbonatnim (in neboratnim) prispevkom k celotni alkalnosti zaradi vpliva organskih snovi. To dokazuje, da je potrebno v takih predelih morja določevati celotni CO_2 z direktnimi metodami ter da je določevanje s preračunavanjem iz pH in alkalnosti lahko uporabno kot prva aproksimacija, ne nazadnje tudi zato, ker je direktno določevanje eksperimentalno dolgotrajno in vezano z mnogimi težavami (Strickland in Parsons, 1968).

2. Dušikove hranilne soli

Amoniak

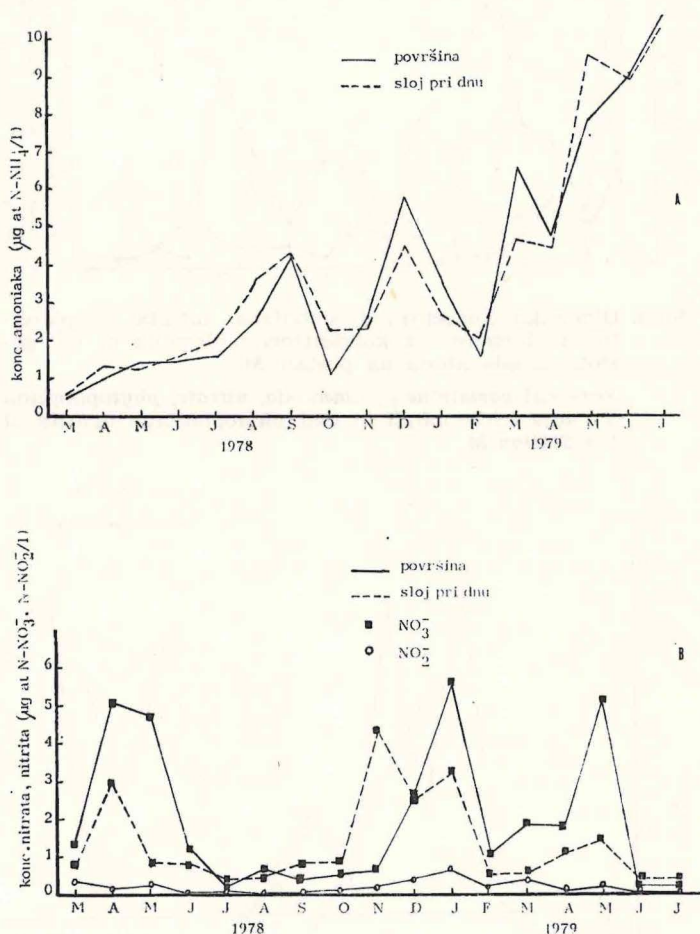
Letna dinamika koncentracij amoniaka tako v površinskem sloju kot pri dnu je bila karakterizirana z maksimalnimi vrednostmi v poletnem (avgust—september) ter poznojesenskem (december—januar) obdobju z rasponom vrednosti koncentracij v obdobju marec 1978 — julij 1979 0,56—12,71 v površin-

Tab. 2. Primerjava med direktnim določevanjem totalnega CO_2 ($\Sigma\text{CO}_{2\text{v.S.}}$) ter preračunavanjem iz alkalnosti ($\Sigma\text{CO}_{2\text{A}}$) v mmol/l

Comparison of total CO_2 concentrations using the direct and indirect techniques (in mmol/l)

Postaja	8				S			
	A (mval/l)	$\Sigma\text{CO}_{2\text{v.S.}}$	$\Sigma\text{CO}_{2\text{A}}$	$\Sigma\text{CO}_{2\text{v.S.}} - \Sigma\text{CO}_{2\text{A}}$	A (mval/l)	$\Sigma\text{CO}_{2\text{v.S.}}$	$\Sigma\text{CO}_{2\text{A}}$	$\Sigma\text{CO}_{2\text{v.S.}} - \Sigma\text{CO}_{2\text{A}}$
maj 76	3,63	2,16	3,20	-1,04	3,88	1,99	3,64	-1,65
avgust 76	2,60	2,28	2,27	+0,01	2,59	2,14	2,15	-0,01
oktober 76	2,65	1,64	2,49	-0,85	2,63	1,99	2,27	-0,28
december 76	2,86	2,21	2,54	-0,33	2,75	2,17	2,39	-0,22
februar 77	3,69	2,05	2,66	-0,61	2,38	2,01	2,07	-0,06
april 77	—	2,39	—	—	2,18	2,08	1,85	+0,23
junij 77	2,83	1,96	2,26	-0,30	2,90	2,15	2,42	-0,27
Postaja	L				14			
april 76	2,84	1,94	2,16	-0,22				
maj 76	3,37	1,60	2,84	-1,24	2,76	1,93	2,31	-0,38
avgust 76	2,35	2,29	1,89	+0,40	2,80	2,39	2,48	-0,09
oktober 76	2,72	1,92	2,37	-0,45	2,47	1,94	2,15	-0,21
december 76	2,77	2,06	2,35	-0,29	2,64	2,05	2,23	-0,18
februar 77	2,68	2,19	2,30	-0,11	2,54	1,87	2,22	-0,55
april 77	2,41	2,30	1,88	+0,42	2,82	2,15	2,82	-0,13
junij 77	3,00	1,52	2,19	-0,67	2,74	2,06	2,19	-0,13

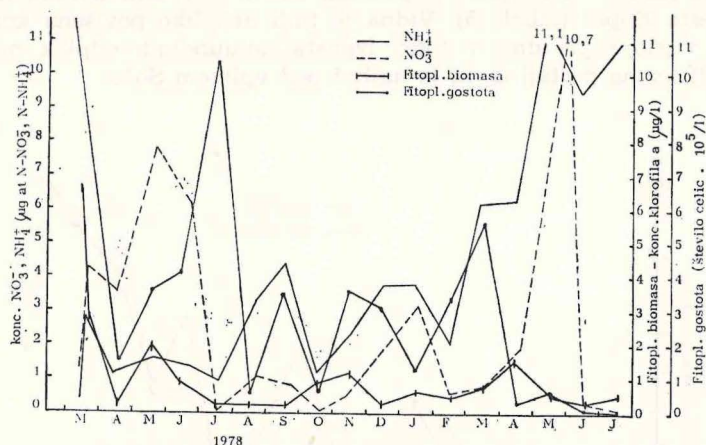
skem sloju ter $0,59\text{--}11,44\ \mu\text{g at/l}$ v sloju pri dnu (slika 3). Podobno dinamiko je zasledil tudi Degobbis (1974) v osrednjem delu Severnega Jadrana med Rovinjem in izlivom reke Pad. V horizontalni porazdelitvi koncentracij amoniaka izstopajo nekoliko povišane vrednosti v Koprskem in Piranskem zalivu glede na odprte vode Tržaškega zaliva (tabela 1) ter še višje v estuariju reke Rižane (postaja R) zaradi dotoka rečne vode. Ekstremno visoke koncentracije pa smo zasledili v notranjosti Koprškega zaliva v bližini dotoka komunalnih odplak mesta Koper (tabela 5). Vidna je tudi nekoliko povišana koncentracija amoniaka v sloju pri dnu v točki izpusta komunalnih odplak mesta Piran (postaja PI) ter na postaji G, ki je najbrž pod vplivom Soče.



Sl. 3. Dinamika koncentracij amoniaka (A) in nitrata ter nitrita (B) v morju ob slovenski obali (izvzeta sta estuarija rek Rižane in Dragonje)

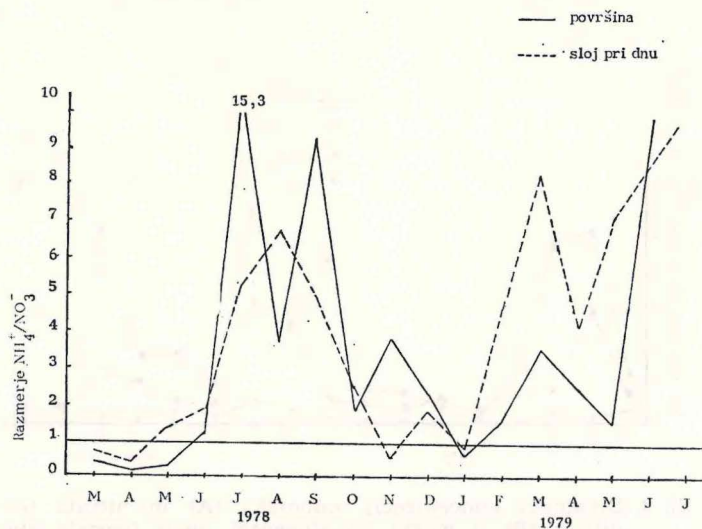
Seasonal fluctuations of ammonia (A) and nitrite and nitrate (B) concentrations in the Eastern part of the Gulf of Trieste

Obratna zveza med koncentracijom amoniaka in nitrata ter fitoplanktonsko gostoto sugerira, da sta ti dve anorganski dušikovi spojini najpomembnejši v asimilaciji dušikovih hranilnih soli v fitoplanktonu (slika 4), samo na podlagi teh meritev pa je nemogoče racionalno določiti, katero anorgansko dušikovo sol fitoplankton prvenstveno asimilira. Visoke koncentracije amoniaka



Sl. 4. Dinamika koncentracij amoniaka, nitrata, fitoplanktonske biomase (iz koncentracije klorofila a) ter gostote fitoplanktona na postaji M

Seasonal variations of ammonia, nitrate, phytoplankton biomass (chlorophyll a) and phytoplankton density at the Station M



Sl. 5. Sezonske spremembe razmerja $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ v morju ob slovenski obali

Seasonal variations of $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ ratio in the Eastern part of the Gulf of Trieste

v pozni pomladi lahko pripišemo povečani zooplaktonski ekskreciji skladno s povišano zooklanktonsko biomaso v tistem obdobju (Malej, osebno sporočilo). V vertikalni porazdelitvi na splošno izstopajo nekoliko višje koncentracije v sloju pri dnu, posebno v obdobju junij—oktober 1978, v času vertikalne stabilnosti v vodnem stolpcu. Pomemben vir amoniaka predvsem v površinskem sloju so tudi padavine (tabela 4). Amoniak je bil v obdobju vzorčevanja najbolj zastopana anorganska dušikova spojina v času marec—maj 1978 ter januarja 1979 (slika 5), tako v površinskem sloju kot v sloju pri dnu.

Nitrit

Nitrita je bilo od vseh preiskovanih anorganskih dušikovih spojin v morju najmanj, saj je le izjemoma zavzemal v površinskem sloju do 9‰, v sloju pri dnu pa do 15‰ celotnega anorganskega dušika. Najvišje koncentracije smo zasledili v obdobju december 1978—januar 1979, torej v obdobju, ko poteka intenzivna nitrifikacija ob zmanjšani asimilaciji. Asimilacija nato proti pomladi začne naraščati z izboljšanjem svetlobnih razmer (slika 3). Pomembnih razlik v horizontalni porazdelitvi koncentracij nitrita ni bilo opaziti, razen povišanih vrednosti v notranjosti Koprskoga zaliva v bližini dotoka komunalnih odpadkov mesta Koper.

Nitrat

Sezonske variacije koncentracij nitrata so bile manj izrazite kot amoniaka z najvišjimi koncentracijami v spomladanskem času (april—maj 1978) in v zimskem obdobju (december 1978—januar 1979) tako v površinskem sloju kot v sloju pri dnu (slika 3). Koncentracije nitrata so se gibale v razponu ekstrem-

Tab. 3. Srednje koncentracije hranilnih soli dušika, silicija in forforja v Rižani in Dragonji (Februar 1978—Maj 1979) v $\mu\text{g at/l}$

Average concentration of N, Si, and P nutrients in Rižana and Dragonja rivers (in $\mu\text{g at/l}$)

	NH_4^+-N	NO_2^--N	NO_3^--N	ΣN	$\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$	$\text{P}_{\text{tot.}}$	Si
Rižana	4,47	0,33	26,39	31,61	0,46	1,04	25,48
Dragonja	3,50	0,14	51,37	55,01	0,59	0,87	69,21

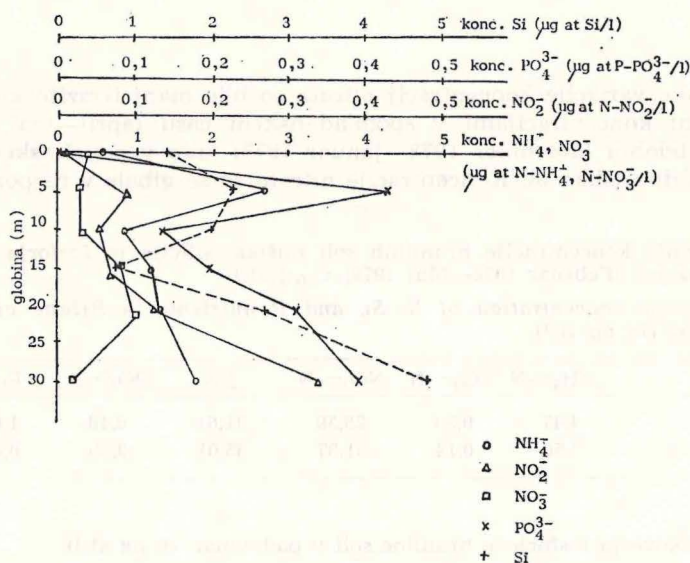
Tab. 4. Dušikove in fosforjeve hranilne soli v padavinah (v $\mu\text{g at/l}$)

N and P nutrients in rain (in $\mu\text{g at/l}$)

	NH_4^+-N	NO_2^--N	NO_3^--N	ΣN	$\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$	$\text{P}_{\text{tot.}}$
29. januar 1978	2,18	0,11	3,78	6,07	0,26	0,44
28. februar 1978	7,98	0,42	20,45	28,85	0,19	0,61
30. avgust 1978	36,00	0,09	2,13	38,23	0,19	0,37
2. oktober 1978	24,80	0,18	0,68	25,66	0,93	1,89
26. november 1978	33,20	0,19	76,17	100,56	1,35	6,05
9. januar 1979	15,00	0,08	21,25	36,33	0,23	0,43
21. marec 1979	7,02	0,31	3,66	10,99	0,21	—
14. junij 1979	36,80	0,22	40,12	87,14	2,01	—

nih vrednosti $0,11\text{--}5,66 \mu\text{g at NO}_3^- \text{—N/l}$ na površini ter $0,39\text{--}4,21 \mu\text{g at NO}_3^- \text{—N/l}$ v sloju pri dnu. Opažena dinamika v slovenskem obalnem morju se v glavnih obrisih ujema z dinamiko, ki jo je opisal Degobbis (1974) za Severni Jadran med Rovinjem ter izlivom reke Pad in Stojanoski (1975) v Srednjem Jadranu.

Horizontalna razporeditev koncentracij nitrata je bila manj razgibana. Opazili smo ponovo nekoliko povišane koncentracije v Koprskem in Piranskem zalivu glede na odprto morje v Tržaškem zalivu (tabela 1), močno povišane pa v estuariju reke Rižane ter na postaji 11 v bližini estuarija reke Dragonje zaradi dotoka rečnih voda bogatih na nitratu, ki se razlivajo po gostejši morski vodi (tabela 3). Izjemno visoke in močno nihajoče koncentracije nitrata smo opazili v notranjosti Koprskega zaliva ob izlivu komunalnih odpadkov mesta Koper (postaja 8), kjer se vplivu le-teh pridružuje še izpiranje kopnega z meteorinimi vodami. Vnosu nitrata s sladkovodnimi pritoki se pridružuje še vnos s padavinami bogatimi na nitratu (tabela 4). V vertikalni porazdelitvi koncentracij nitrata so vidne povišane vrednosti v sloju pri dnu le v novombru 1978, primer nitrifikacije v vertikalnem profilu (30. junij 1977) pa je prikazan na sliki 6.



Sl. 6. Vertikalna razporeditev koncentracij amoniaka, nitrata, nitrita, fosfata in silicija na postaji 14 30. junija 1977

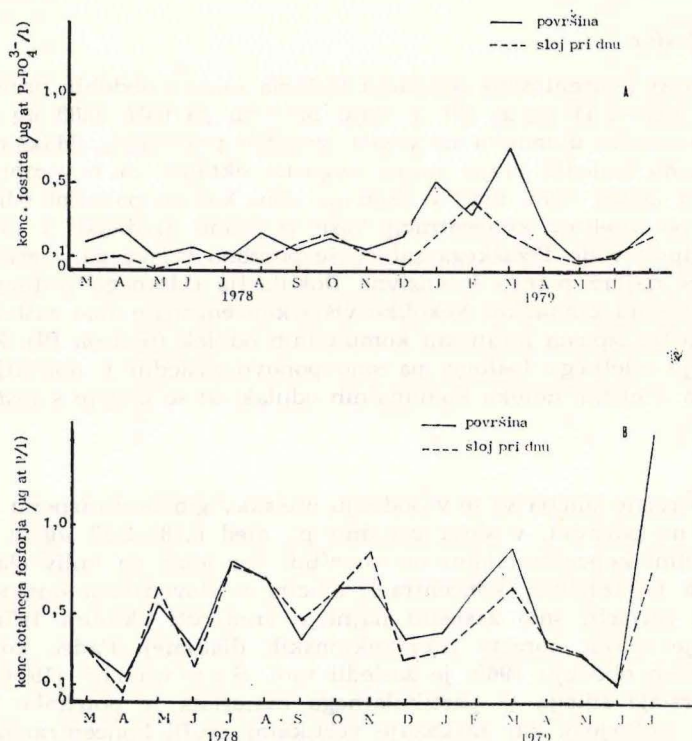
Vertical distribution of ammonia, nitrate, nitrite, phosphate and silicon at the Station 14 June 30, 1977

3. Fosfat

Površinske koncentracije fosfata v morju ob slovenski obali so se gibale v razponu $0,06\text{--}0,70 \mu\text{g at PO}_4^{3-} \text{—P/l}$ (slika 19) z enolično sezonsko dinamiko tako v površinskem sloju kot v sloju pri dnu. Maksimalne koncentracije smo zasledili v obdobju januar—marec 1979, ki so nato ob povečani fitoplanktonski

asimilaciji na pomlad pričele padati (slika 7). Podobno dinamiko je zasledil Škrivanič (1971) v Severnem Jadranu med Rovinjem in izlivom reke Pad.

V horizontalni porazdelitvi koncentracij smo opazili nekoliko povišane vrednosti na površini v Koprskem in Piranskem zalivu (tabela 1) glede na odprte vode Tržaškega zaliva, posebno še v estuariju reke Rižane (postaja R). Nezanemarljiv je tudi vnos fosfata s padavinami (tabela 4). Močno povišane koncentracije z velikimi amplitudami smo opazili v notranjosti Kopskega zaliva v bližini dotoka komunalnih odpadkov, ki prihajajo v morje periodično. Fosfat je po Rytherju in Dunstanu (1971) dober indikator organske polucije (n. pr. fosfor iz polifosfatov v detergentih komunalnih odpadkov). Povečane koncentracije so tako vidne v točki izpusta piranskih komunalnih odpadkov (postaja PI).



Sl. 7. Dinamika koncentracij fosfata (A) in celotnega fosforja (B) v morju ob slovenski obali

Seasonal fluctuations of phosphate (A) and total phosphorus (B) concentrations in the Eastern part of the Gulf of Trieste

Vertikalni profil koncentracij fosfata v vodnem stolpcu 30. junija 1977, v času po masovni rasti diatomej, je bil vzporeden s koncentracijo amoniaka in dokazuje, da se je fosfor istočasno regeneriral z dušikom. Povišane koncentracije fosfata v sloju pri dnu lahko pripišemo procesom razgradnje v sedimentu, čigar produkti ostajajo omejeni na sloj pri dnu zaradi termične stratifikacije vodnega stolpca (slika 6).

Tab. 5. Koncentracije dušikovih, silicijevih in fosforjevih hranilnih soli v notranjosti Koprskega zaliva (Postaja 8) v bližini dotoka komunalnih odplak mesta Koper v obdobju Maj 1976—Junij 1977 (v $\mu\text{g at/l}$)

N, Si and P nutrients in the vicinity of Koper sewage outfall (Station 8) in $\mu\text{g at/l}$

NH_4^+-N	1,6—27,1
NO_2^--N	0,1— 1,5
NO_3^--N	0,0—35,4
ΣN	1,8—60,9
$\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$	0,0— 7,7
Si	0,5—48,3

4. Celotni fosfor

Površinske koncentracije celotnega fosforja so se v obdobju preiskav gibale v razponu 0,11—1,54 $\mu\text{g at P/l}$, v sloju pri dnu pa 0,07—0,88 $\mu\text{g at P/l}$, pri čemer pa sezonska dinamika ni kazala izrazitih pravilnosti. Maksimalne koncentracije smo zasledili maja, julija, avgusta, oktobra in novembra 1978 ter februarja in marca 1979, tako v sloju pri dnu kot na površini (slika 7). Horizontalna porazdelitev koncentracij kaže povišane vrednosti v obeh zalivih glede na odprte vode Tržaškega zaliva, še posebno visoke pa v estuariju reke Rižane, kjer najbrž poteka intenzivna flokulacija celotnega fosforja iz rečne vode pri mešanju z morsko. Nekoliko višje koncentracije smo zasledili v sloju pri dnu v točki izpusta piranskih komunalnih odplak (postaja PI). Zelo visoke koncentracije celotnega fosforja pa smo ponovo zasledili v notranjosti Koprskega zaliva v bližini dotoka komunalnih odplak, ki so bogate s fosforjem.

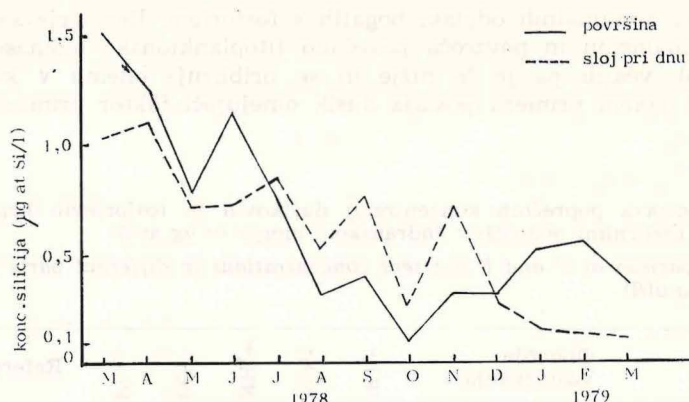
5. Silicij

Koncentracije silicija so se v obdobju preiskav gibale v razponu 0,65—10,56 $\mu\text{g at Si/l}$ na površini, v sloju pri dnu pa med 0,18—2,23 $\mu\text{g at Si/l}$, z na splošno višjimi koncentracijami na površini, kar kaže na vpliv sladkovodnih pritokov na porazdelitev koncentracij silicija v slovenskem obalnem morju. V sezonski variaciji smo zasledili najnižje vrednosti oktobra 1978 (slika 8) najverjetneje zaradi porasta fitoplanktonskih diatomej. Padec koncentracije silicija v istem obdobju 1969. je zasledil tudi Škrivanić (1971).

Regeneracija silicija iz partikulatnega materiala je potekala istočasno z dušikom in fosforjem, kar prikazuje vertikalni profil koncentracije silicija v obdobju po intenzivni rasti diatomej 30. junija 1977 v času maksimalne stratifikacije v morju (slika 6). V horizontalni porazdelitvi koncentracij so izstopale visoke vrednosti v estuariju Rižane (tabela 1), kjer prihaja do neidealnega mešanja sladke in morske vode. Povišane koncentracije smo ponovno zasledili v notranjosti Koprskega zaliva. Izjemoma smo zaznali silicij v padavinah avgusta 1978 (2,48 $\mu\text{g at Si/l}$).

6. Razmjerne C : N : S : P (atomske)

Razmerje C : N : Si : P je v oceanih približno konstantno 1017 : 15 : 16 : 1 (Redfield in sod., 1963), podobno je razmerje elementov v poprečni fitoplanktonski celici. Marsikje so vidna odstopanja z izrazitimi sezonskimi varia-



Sl. 8. Dinamika koncentracij silicija v morju ob slovenski obali

Seasonal fluctuations of silicon concentrations in the Eastern part of the Gulf of Trieste

cijama, posebno v priobalnih predelih morja. V slovenskem obalnem morju smo zasledili povišano razmerje glede na Južni in Srednji Jadran (tabela 6) z najnižjimi vrednostmi oktobra 1978 zaradi nizkih koncentracij dušika in silicija ter januarja oziroma februarja 1979 zaradi povišanih koncentracij fosfata. Vzrok za tako visoko razmerje v morju ob slovenski obali je lahko v vplivu sladkovodnih pritokov z na splošno visokim razmerjem C:N:Si:P. Iz opisanih visokih razmerij sklepamo, da je fosfat tisti faktor, ki omejuje primarno bioprodukcijo v morju ob slovenski obali. Podobno so opisali Buljan in sod. (1975) razmere v Južnem in Srednjem Jadranu ter Scaccini-Cicatelli (1972) v bližini Fana. V notranjosti Koprškega zaliva smo opazili velika nihanja razmerij C:N:Si:P z mnogokrat nizkimi razmerji N:P

Tab. 6. Primerjava poprečnih atomskih razmerij C:N:Si:P med različnimi predeli v Jadranskem morju (rezultati so izpoprečeni za celotni vodni stolpec)

C:N:Si:P ratios (by atoms) in the Adriatic Sea

Morje ob slovenski obali							
Postaja 2	25 . 10 ³	:	49	:	88	: 1	Podani članek
M	65 . 10 ³	:	98	:	124	: 1	
G	100 . 10 ³	:	174	:	245	: 1	
11	56 . 10 ³	:	97	:	135	: 1	
Južni Jadran	29 . 10 ³	:	32	:	110	: 1	Vukadin in Stojanoski (1976)
Jabuška kotlina	27 . 10 ³	:	31	:	82	: 1	„
Stončica	28 . 10 ³	:	38	:	75	: 1	„
Kaštelanski zaliv	27 . 10 ³	:	34	:	81	: 1	„
1 Nm od Fana			57	:		1	Scaccini-Civatelli (1972)

zaradi vpliva komunalnih odplak, bogatih s fosforjem. Razmerje se tako približuje optimalnemu in povzroča povečano fitoplanktonsko biomaso (Goldman, 1975), včasih pa je še nižje in se približuje onemu v komunalnih odplakah. V takem primeru postaja dušik omejujoči faktor primarne bioprodukcije.

Tab. 7. Primerjava poprečnih koncentracij dušikovih in fosforjevih hranilnih soli med različnimi področji v Jadranskem morju (v $\mu\text{g at/l}$)

Comparison of N and P nutrient concentrations in different parts of Adriatic (in $\mu\text{g at/l}$)

Lokaliteta	Obdobje vzorčevanja		NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+	PO_4^{3-}	P_{tot}	Referenca
Južni Jadran	VI.70-VI.71	P	0,46	0,11	1,23	0,07	0,21**	Stojanoski, 1975
		D	3,49	0,07	1,34	0,10		*Buljan, 1976
Srednji Jadran								
Jabuška kotlina	VI.70-VI.71	P	0,58	0,04	1,51	0,07	0,19**	Stojanoski, 1975
		D	5,80	0,26	1,85	0,14		*Buljan, 1976
Pelegrin	VI.70-VI.71	P	0,46	0,12	1,79	0,07	0,15**	Stojanoski, 1975
		D	0,44	0,18	2,26	0,08		*Buljan, 1976
Kaštelanski zaliv	VI.70-VI.71	P	0,97	0,13	2,39	0,11	0,19**	Stojanoski, 1975
		D	0,57	0,13	1,98	0,09		*Buljan, 1976
1 Nm od Fana	I.67-XII.67		1,20*	0,20*	8,56*	0,09*		Scaccini- Cicatelli, 1972
Severni Jadran								
Beneški zaliv	VII.65-V.66		0,75*	0,13*	1,20*	0,12*		Franco, 1969
Miljski zaliv	I.76-XII.76	P	0,64	0,35	3,08	0,40		preračunano po Costa, 1977
Področje S. Jadrana pod vplivom Pada	VIII.72-VII.73		2,70*	0,40*	1,60*			Degobbi, 1974
Ob izlivu Pada	VIII.72-VII.73	P	3,60			0,15		Revelante in Gilmartin, 1976
Morje ob slov. obali	III.78-III.79	P	2,02	0,20	2,70	0,23	0,53	podani članek
		D	1,49	0,31	2,58	0,14	0,50	

* Rezultati so izpoprečni za celotni vodni stolpec

P — površina morja (0,5 m)

D — sloj pri dnu

Opomba: navedeni rezultati so dobljeni z metodami, ki niso bile predhodno interkalibrirane

Odprt ostaja vpliv visokih koncentracij celotnega fosforja v vrhnjih slojih sedimentov (0–2 cm) na porazdelitev koncentracij fosfata v morju, saj je znano, da poteka hitra izmenjava med fosforjem v vodi in onim v sedimentu (Stumm in Morgan, 1970). Tako lahko fosfat iz sedimenta vzdržuje intenzivno rast fitoplanktona tudi, če so koncentracije fosfata v morju zelo nizke. Detaljno razlago o teh pojavih lahko dajo le kinetično usmerjene študije.

ZAKLJUČKI

1. Morje v vzhodnem delu Tržaškega zaliva vsebuje približno do trikrat višje koncentracije hranilnih soli dušika, fosforja in silicija kot Južni in Srednji Jadran ter približno toliko kot področje v Severnem Jadranu, ki je pod vplivom reke Pad (tabela 7). Opisane visoke koncentracije hranilnih soli so osnova za visoko biomaso v tem področju.

2. Najvišje koncentracije ogljikovih, dušikovih, silicijevih in fosforjevih hranilnih soli so omejene na površinske sloje estuarijev rek Rižane in Dragonje, posebej dušikove in fosforne spojine pa na notranji del Koprškega zaliva v bližini dotoka komunalnih odpadkov.

3. Opazili smo nekoliko povišane koncentracije dušikovih, fosforjevih in silicijevih spojin v Piranskem in Koprskem zalivu glede na odprte vode Tržaškega zaliva.

4. Sezonska dinamika hranilnih soli je zelo izrazita z na splošno najvišjimi koncentracijami v zimskem obdobju. Sezonska dinamika se v različnih letih nekoliko spreminja v času.

5. Obratna zveza med koncentracijami amoniaka in nitrata ter gostoto fitoplanktona kaže, da sta ti dve spojini najbolj aktivni dušikovi hranilni soli v fitoplanktonski asimilaciji.

6. Na porazdelitev koncentracij hranilnih soli v obalnem morju vplivajo sladkovodni pritoki, izpiranje kopnega, padavine, regeneracijski procesi v morju in sedimentih, ekskrecija organizmov ter lokalne komunalne odpadle.

7. Glede na visoko razmerje C : N : Si : P menimo, da je fosfor limitativni faktor organske produkcije v Tržaškem zalivu, vendar so rezultati analiz celotnega fosforja v sedimentih pokazali visoke koncentracije le-tega, kar zahteva kinetično usmerjene poglobljene študije.

ZAHVALA

Pri delu sta sodelovali M. Avčin in S. Maslo. Zahvaljujeva se Republiški raziskovalni skupnosti za finančno podporo, N. Fanuko pa za odstopljene rezultate o gostoti in biomasi fitoplanktona.

LITERATURA

- Anderson, D. H., R. J. Robinson, 1946. Rapid electrometric determination of the alkalinity of seawater. *Ind. Eng. Chem. Analyt. Edn.*, 18: 767—769.
- Bendschneider, K., R. J. Robinson, 1952. A new spectrophotometric determination of nitrite in seawater. *J. Mar. Res.*, 11: 96—97.
- Buljan, M., L. Stojanoski, I. Vukadin, 1975. Distribution of nutrient salts in waters of the middle and the southern Adriatic sea. *Thalassia Jugosl.*, 11: 139—149.
- Buljan, M., M. Zore-Armanda, 1976. Oceanographical properties of the Adriatic sea. *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.*, 14: 11—98.

- Burton, J. D., T. M. Leatherland, P. S. Liss, 1970. The reactivity of dissolved silicon in some natural waters. *Limnol. Oceanogr.*, 15: 473—476.
- Costa, G., 1977. La baia di Muggia: Stato ed evoluzione dell'ambiente. Trieste: 155 p.
- Degobbiš, D., 1974. Magistarski rad. Sveučilište u Zagrebu: 94 p.
- Fossato, V. U., 1970. Alkalinity and total CO₂: Comparison of the analytical methods and their application to the waters of Northern Adriatic Sea. *Archo Oceanogr. Limnol.*, 16: 215—226.
- Franco, P., 1969. Report on primary productivity in the Gulf of Venice: North Adriatic Sea. NATO Subcomm. Oceanogr. Res. Tech. Rep., 47: 35—49.
- Goldman, J. C., 1975. Identification of nitrogen as a growth-limiting nutrient in wastewaters and coastal marine waters through continuous culture algal assays. *Wat. Res.*, 10: 97—104.
- Grasshoff, K. 1976. Methods of seawater analysis. Springer-Verlag, Berlin: 317 p.
- Minas, H. J., 1961. Etude comparée de quelques facteurs physico chimiques des eaux portuaires et des eaux du Golfe de Marseille. *Recl. Trav. Stn. Mar. Endoume*, 21: 5—58.
- Mullin, J. B., J. P. Riley, 1955. The colorimetric determination of silicate with special reference to sea and natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 22: 162—176.
- Murphy, J., J. P. Riley, 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 27: 31—36.
- Redfield, A. C., B. H. Ketchum, F. A. Richards, 1963. The influence of organisms on the composition of seawater. In *The Sea*, 2: 27—77. Ed. by M. N. Hill. Intersci. Publ., London—New York: 554 p.
- Revelante, N., M. Gilmartin, 1976. The effect of Po river discharge on phytoplankton dynamics in the Northern Adriatic Sea. *Mar. Biol.*, 34: 254—271.
- Riley, J. P., G. Skirrow, 1965. Chemical Oceanography. Academic Press, London—New York: 586 p.
- Ryther, J. H., W. M. Dunstan, 1971. Nitrogen, phosphorus and eutrophication in the coastal marine environment. *Science*, 171: 1008—1013.
- Scaccini-Cicatelli, M., 1972. Les variations des sels d'azote et de phosphore dans les eaux côtières de l'Adriatique occidentale au cours d'une année. *Rapp. Comm. Int. Mer Médit.*, 20 (4): 673—675.
- Stojanoski, L., 1975. Nitrogen salts in the Central and Southern Adriatic (1970—1971). *Acta Adriat.*, 17: 1—23.
- Strickland, J. D. H., T. R. Parsons, 1968. A practical handbook of seawater analysis. *Bull. Fish. Res. Bd. Can.*, 167: 1—311.
- Stumm, W., J. J. Morgan, 1970. Aquatic chemistry. Wiley, New York, 583 p.
- Škričanić, A., 1971. Hydrographic and biotical conditions in the North Adriatic: Hydrographic and some factors influencing hydrography. *Thalassia Jugosl.*, 7: 567—589.
- Štirn, J., 1965. Onesnaženje (kontaminacija) morja v Tržaškem zalivu. *Varstvo narave*, 3: 157—184.
- Van Slyke, D. D., J. Sendroy, 1927. Carbon dioxide factors for the manometric blood gas apparatus. *J. Biol. Chem.*, 73: 127—144.
- Vukadin, I., L. Stojanoski, 1976. C:N:Si:P ratio in the waters of the Middle and South Adriatic. *Rapp. Comm. Int. Mer Médit.*, 23 (7): 41—43.
- Wood, E. D., F. A. J. Armstrong, F. A. Richards, 1967. Determination of nitrate in sea water by cadmium-copper reduction to nitrite. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, 47: 23—31.

Primljeno: 24. siječnja 1982.

CARBON, NITROGEN, SILICON AND PHOSPHORUS NUTRIENTS IN THE EASTERN PART OF THE GULF OF TRIESTE (NORTHERN ADRIATIC)

Jadran Faganeli and Petar Tušnik

*Institute of Biology, University E. Kardelj Ljubljana
Marine Biological Station Piran*

SUMMARY

The distribution of inorganic carbon, nitrogen, silicon and phosphorus nutrients in the Eastern part of the Gulf of Trieste (Northern Adriatic — Yugoslavia) were investigated in the period from March 1978—July 1979 monthly using standard methods. From the results it is evident that these nutrients, essential for primary bioproduction, are widely distributed in this area, originating from rivers, rain, run-off, regeneration processes, excretion and local sewage discharges, particularly in the inner part of the Bay of Koper. Somewhat higher concentrations were observed in the Bay of Piran (Station MA) and Bay of Koper (Station K-1) and in the bottom layer in the vicinity of the Piran submarine sewage outfall (Station PI) in comparison with the open sea environment (Station 14). The highest concentrations of nitrogen, silicon and phosphorus nutrients were detected in the Rižana and Dragonja estuaries, as well as in the inner part of the Bay of Koper in the vicinity of the Koper sewage discharge (Station 8). The mean values of nutrient concentrations in the Gulf of Trieste were up to three times higher than those reported from the Southern and Central Adriatic, and approximately equal to those in the Western part of the Northern Adriatic under the influence of the river Po.

A comparison was made in the determination of total CO_2 using the direct determination by means of the manometric Van Slyke apparatus, and indirectly via alkalinity and pH, when temperature and salinity were known. It is evident from the results that the indirect determination when applied to the waters of the Gulf of Trieste, causes nonnegligible errors due to the noncarbonate contributions to the alkalinity, probably from organic matter.

In the seasonal dynamics of nitrogen and phosphorus nutrients the highest concentrations were observed in early spring, while those for silicon occurred in early autumn. The temporal dynamics of total CO_2 exhibited a maximum in winter due to the enhanced dissolution of atmospheric CO_2 in seawater, and a minimum in early summer due to increased photosynthetic activity. The inverse correlation between ammonia or nitrate and phytoplankton cell density suggested these inorganic nitrogen compounds as the most effective nitrogen nutrients in phytoplankton assimilation, although it was not possible to identify the most active inorganic nitrogen nutrient.

From the high atomic C : N : Si : P ratio in seawater from the Gulf of Trieste it was concluded that phosphorus is the limiting nutrient for primary bioproduction in the Gulf of Trieste although the role of the high concentrations of total phosphorus in the upper layers (0—2 cm) of sediments remains unexplained. To resolve these questions, kinetic studies using labelled compounds are suggested.

