Utjecaj uzgajališta na sadržaj fosfora u sedimentu Limskog kanala

Spankus, Alexander

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Pula / Sveučilište Jurja Dobrile u Puli**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:137:593506

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Image not found or type unknown

Repository / Repozitorij:

Digital Repository Juraj Dobrila University of Pula

zir.nsk.hr

Image not found or type unknown

SVEUČILIŠTE JURJA DOBRILE U PULI

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ ZNANOST O MORU

ALEXANDER SPANKUS

UTJECAJ UZGAJALIŠTA NA SADRŽAJ FOSFORA U SEDIMENTU LIMSKOG KANALA

ZAVRŠNI RAD

Rovinj, 2018.

SVEUČILIŠTE JURJA DOBRILE U PULI

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ ZNANOST O MORU

ALEXANDER SPANKUS

UTJECAJ UZGAJALIŠTA NA SADRŽAJ FOSFORA U SEDIMENTU LIMSKOG KANALA

ZAVRŠNI RAD

JMBAG: 0303053914

Status: redovan student

Kolegij: Kemija mora

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Tamara Đakovac

Rovinj, 2018.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, dolje potpisani Alexander Spankus, kandidat za prvostupnika (*baccalaureus*) „Znanosti o moru“ ovime izjavljujem da je ovaj završni rad rezultat isključivo mojega vlastitog rada, da se temelji na mojim istraživanjima te da se oslanja na objavljenu literaturu kao što to pokazuju korištene bilješke i bibliografija. Izjavljujem da niti jedan dio završnog rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz kojega necitiranog rada, te da i koji dio rada krši bilo čija autorska prava.

Izjavljujem, također, da nijedan dio rada nije iskorišten za koji drugi rad pri bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili radnoj ustanovi.

U Puli, 25.09.2018.

Student: Alexander Spankus



Alexander Spankus, rođen je 29.01.1996. u Münchenu. Osnovnu školu završio je u Münchenu, gimnaziju u Puli, a 2014. godine upisao je preddiplomski studij Znanost o moru pri Sveučilištu Jurja Dobrile u Puli. Završni rad završetak je Sveučilišnog preddiplomskog studija pod naslovom „Utjecaj uzgajališta na sadržaj fosfora u sedimentu Limskog kanala“ iz kolegija Kemija mora. Praktični dio rada je napravljen u Laboratoriju za procese u ekosustavu mora Centra za istraživanje mora Instituta „Ruđer Bošković“ u Rovinju, na osnovu obrade i analize podataka sustavnog praćenja i mjerenja u Limskom kanalu.
Voditelj Sveučilišnog preddiplomskog studija „Znanost o moru“ imenovao je mentora završnog rada.

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Tamara Đakovac

Povjerenstvo za ocjenjivanje i obranu:

Predsjednik: Doc. prof. dr. sc. Ljiljana Iveša, viši znanstveni suradnik

Institut Ruđer Bošković, Centar za istraživanje mora, Rovinj

Član: Dr. sc. Ingrid Ivančić, viši znanstveni suradnik

Institut Ruđer Bošković, Centar za istraživanje mora, Rovinj

Član: Izv. prof. dr. sc. Tamara Đakovac, viši znanstveni suradnik

Institut Ruđer Bošković, Centar za istraživanje mora, Rovinj

Datum i mjesto obrane završnog rada: 22. listopada 2018.; Centar za istraživanje mora Instituta Ruđer Bošković u Rovinju.

Rad je rezultat samostalnog istraživačkog rada.

Alexander Spankus



SADRŽAJ

1. UVOD 1

1.1. Limski kanal 1

1.2. Fosfor u vodenom stupcu i sedimentu 2

1.3. Trofički status i eutrofikacija 4

2. METODE 6

2.1. Uzorkovanje u Limskom kanalu 6

2.2. Određivanje parametara u vodenom stupcu 6

2.2.1. Salinitet 6

2.2.2. Otopljeni kisik 6

2.2.3. Hranjive soli 7

2.2.3.1. Određivanje dušikovih hranjivih soli 7

2.2.3.2. Određivanje ortofosfata 8

2.3. Određivanje ukupnog, anorganskog i organskog fosfora u sedimentu 8

2.4. Obrada podataka 9

3. REZULTATI I DISKUSIJA 10

3.1. Salinitet, otopljeni kisik i hranjive soli u vodenom stupcu 10

3.2. Ukupni, anorganski i organski fosfor u sedimentu 15

3.3. Mogući uzroci različite raspodjele anorganskog i organskog fosfora u sedimentu između postaja 17

4. ZAKLJUČCI 20

5. TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA 21

6. BASIC DOCUMENTATION CARD 22

7. LITERATURA 23

ZAHVALA 26

1. UVOD

Marikultura (latinski: mare/more, cultura/obrađivanje/uzgajanje), kao dio akvakulture, predstavlja uzgoj morskih organizama, riba i školjkaša u ograđenim prostorima, bazenima, plutajućim kavezima i drugim različitim uzgojnima instalacijama smještenima u zaštićenim dijelovima priobalnog mora. Marikultura u Istarskoj županiji, danas je jedna od vodećih u Hrvatskoj i temelji se na uzgoju lubina i komarče (brancin i orada), te dagnji i kamenica, a razvila se iz eksperimentalnih aktivnosti u Limskom kanalu.

Premda je intenzivna marikultura obilježena kao ona koja negativno može utjecati na okoliš zbog donosa dušika i fosfora kao posljedice riblje farme u obliku fecesa ili nepojedenih ostataka hrane, prema nekim dosadašnjim istraživanjima utjecaj marikulture na morski ekosustav nije imao veće značenje i općenito je od manje važnosti u usporedbi s unosom što ga čine drugi korisnici obalnih resursa. Utjecaj na sediment i pridnene zajednice ustanovljen je kao lokalan i kratkotrajan, te ovisan o broju i veličini farmi, ali i o karakteristikama uzgojnog područja (npr. Katavić, 2003). Zbog toga je bilo važno ustanoviti da li na ovom području postoji utjecaj kaveznog uzgoja ribe na postajama u neposrednoj blizini, u vodenom stupcu i sedimentu, u usporedbi s referentnom postajom koja nije pod utjecajem uzgoja.

1.1. Limski kanal

Limski kanal je uski (do 600 m) i duboko u kopno usječeni zaljev (duljine oko 11 km) na zapadnoj obali poluotoka Istre (Slika 1.1.).



Slika 1.1. Limski kanal

Najveća dubina zaljeva je na ulazu i iznosi 33 m, dok je unutarnji dio znatno plići.

Pretpostavka je da je Limski kanal ostatak nekadašnje rijeke koja je prije zadnjeg ledenog doba tekla od Ćićarije i utjecala u more. Danas ta rijeka ponire kod Pazina a ostatak njezinog korita poplavljeno je morem kao posljedica podizanja razine vode uslijed otapanja snijega i leda prilikom završetka posljednjeg ledenog doba. Plitki dio zaljeva karakterizira utjecaje slatkih podzemnih voda iz vrulja (Tudor i sur., 2008).

Morske struje u kanalu su povoljne u vidu prozračivanja zaljeva. Periodično dolazi do izmjene onečišćenih voda iz kanala i čišće vode iz otvorenog mora pod utjecajem plime i oseke. Ipak, zbog donosa organske tvari iz podzemnih voda i potoka koji utiču u kanal ovo stanište spada u kategoriju eutrofnih područja (Kljaković Gašpić i sur., 2015). Zbog utjecaja kopnenih i morskih voda na kanal abiotički čimbenici mogu znatno varirati. To su svakako varijacije temperature tijekom godine od 9 do 25°C i saliniteta od 9 do 35 psu (podaci CIM-a Rovinj). Upravo takvi uvjeti čine Limski kanal poseban po svojoj flori i fauni (Tudor i sur., 2008).

U limskom kanalu prisutna su uzgajališta školjaka i riba. Od riba tu se u kaveznom uzgoju uzgajaju lubin - *Dicentrarchus labrax* (Linnaeus, 1758) i komarča - *Sparus aurata* (Linnaeus, 1758). Ribe se uzgajaju ukupno u 252 kaveza (podatak iz 2008.) kvadratnog oblika i ukupnog obujma od 48000 m^3.

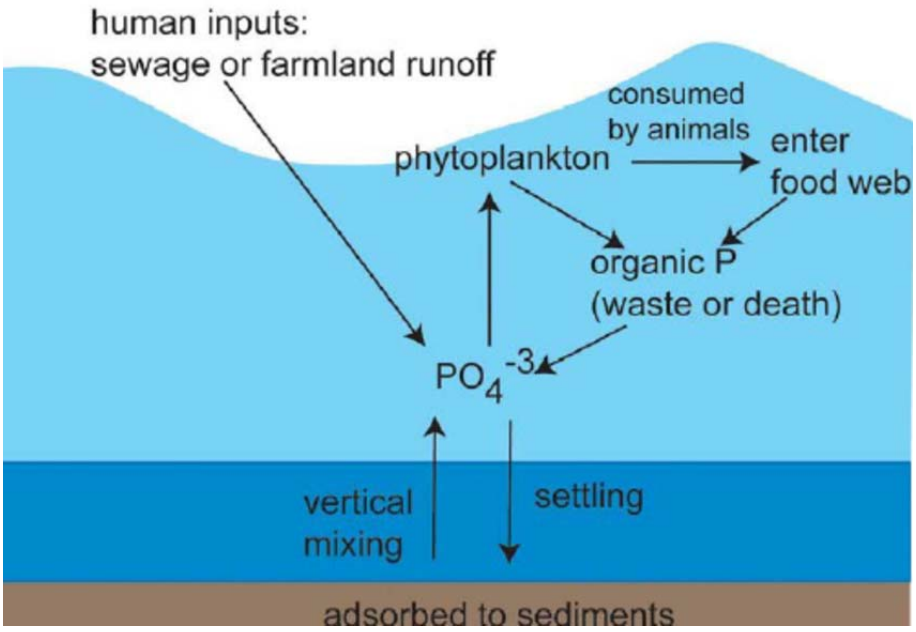
Kod uzgoja ribe u kavezima vrlo bitna stavka je hrana odnosno iskoristivost hrane od strane riba. Hrana izravno opterećuje okoliš ako se ubacuje u količini većoj od one koju riba može trenutačno pojesti. Svakako valja napomenuti dodatno opterećenje sustava hranjivim solima poput fosfora i dušika koji uz dotok iz površinskih voda u more dospijevaju kao posljedica riblje farme u obliku fecesa ili nepojedenih ostataka hrane te metabolizma heterotrofnih organizama, u ovom slučaju riba (Paytan i McLaughlin, 2007).

1.2. Fosfor u vodenom stupcu i sedimentu

Fosfor (P) igra vrlo važnu ulogu u većini ekosustava na Zemlji. Riječ je o limitirajućem čimbeniku produktivnosti u moru (Paytan i sur., 2003). U Jadranu on ima ograničavajuću ulogu primarne proizvodnje (Degobbis i sur, 2000), a pronalazimo ga u vodenom stupcu i sedimentu. Zbog ovih čimbenika vrlo je važno znanje o raspodjeli fosfora u vodenom stupcu i sedimentu (Matijević i sur., 2008a; 2009).

Fosfor se u mora/oceane najčešće donosi djelovanjem vjetra, kao atmosferska prašina, a u poluzatvorenim i zatvorenim morima u najvećoj mjeri slatkovodnim donosom rijekama (Benitez-Nelson, 2000). Uneseni fosfor može biti u obliku različitih organskih i anorganskih spojeva te se može pronaći u otopljenoj, koloidnoj i partikularnoj fazi. Kategorije otopljenog fosfora u vodenom stupcu definiraju se kao: topljivi reaktivni fosfat, topljivi nereaktivni fosfat i ukupni otopljeni fosfat (Tyrell, 1999).

U primarnoj produkciji organske tvari u moru fosfor sudjeluje kao otopljeni fosfat u stupcu vode, prvenstveno kao HPO_4^{2-}. Taj spoj se metaboličkim procesima fitoplanktona transformira iz anorganskog u otopljeni organski fosfor. Upravo takav oblik fosfora omogućuje funkcioniranje svih morskih ekosustava. Fitoplanktonom se hrani zooplankton kojim se zatim hrane brojne vrste razvojnih stadija riba i drugih životinja i na taj način fosfor ulazi u hranidbeni lanac. Životom, umiranjem i razgradnjom organizama fosfor ponovno završava u stupcu vode u svojoj organskoj i anorganskoj formi. Nakon nekog vremena, fosfor sedimentacijom u obliku partikularnih čestica iz vodenog stupca završava u sedimentu (Paytan i McLaughlin, 2007). Prilikom toga odvija se proces remineralizacije koji se istodobno odvija u vodenom stupcu i sedimentu (Slika 1.2.).



Slika 1.2. Prikaz ciklusa fosfora u morskoj vodi (preuzeto iz van Ginneken i sur., 2016)

Otopljeni se fosfat oslobađa razgradnjom organske tvari u vodenom stupcu, ali i u suspendiranoj tvari i sedimentu. Sedimentacijom i resuspenzijom dolazi do izmjene između različitih oblika fosfora u sedimentu i suspendiranoj tvari na granici sediment-vodeni stupac. Na regeneraciju i otpuštanje fosfata iz sedimenata utječe veći broj čimbenika kao što su npr. brzina sedimentacije, sastav i koncentracija sedimentirane tvari, ravnoteže adsorpcije i desorpcije, redoks-potencijal, precipitacija, difuzijski i turbulentni procesi, a posebno bioturbacija, na granici voda-sediment i sl.

Udjeli različitih oblika fosfora u ukupnom sadržaju fosfora u sedimentu, kao i njihova raspodjela po dubini sedimenta, ovise o nizu čimbenika: antropogenom unosu, stupnju eutrofikacije područja, tipu i mineralnom sastavu sedimenta, brzini sedimentacije, hidrografskim karakteristikama područja, bioturbaciji i bioirigaciji u sedimentu te oksido–redukcijskom stanju sedimenta.

S obzirom da sediment može imati ulogu tzv. spremnika fosfora i služiti kao i izvor istog u vodenom stupcu, fosfor koji se nakupljao godinama se može reciklirati iz sedimenta i time održavati vodena tijela eutrofnim iako nema novog unosa nutrijenata. Na osnovi toga, u sedimentu je moguće odrediti antropogeni utjecaj za vodeni stupac. S obzirom da je fosfor limitirajući čimbenik za primarnu produkciju odnosno trofički status u sjevernom Jadranu, vrlo je bitno njegovo stalno praćenje.

1.3. Trofički status i eutrofikacija

Trofički status vodenog tijela je biološko stanje uzrokovano nizom različitih faktora. On opisuje količinu biološke aktivnosti u nekom vodenom tijelu. Neki od faktora koji utječu na trofički status su donos dušika i fosfora koji su osnovni faktori za primarnu proizvodnju (Puscedu i sur., 2011). U morima glavni primarni proizvođači su mikroalge i cijanobakterije, a manjoj mjeri makroalge i druge biljni organizmi. Njihov se broj u slučaju veće dostupnosti dušika ili fosfora povećava te samim time trofički status mijenja, odnosno raste. Vodena tijela se na temelju trofičkog statusa mogu podijeliti na ona male biološke produktivnosti - oligotrofna, srednje produktivnosti - mezotrofna i ona visoke biološke produktivnosti - eutrofna (Carlson i Simpson, 1996).

Trofički status značajno olakšava klasifikaciju vodenih tijela i samim time predstavlja važan alat u zaštiti i gospodarenju obalnim područjima (Dell'Anno i sur., 2002) odnosno praćenje

promjene njihovog trofičkog statusa uz odgovarajuće mjere u slučaju neočekivanih promjena (Puscedu i sur., 2011).

Eutrofikacija je prirodan proces koji se u vodenim tijelima događa kroz stoljeća donosom sedimenta bogatim nutrijentima (Carpenter i sur., 1998). Ipak, ljudske aktivnosti poput upotrebe umjetnih gnojiva u poljoprivredi, te izlijevanjem urbanih i industrijskih otpadnih voda u more, a u manjoj mjeri i uzgojem riba znatno više opterećuju vodene sustave fosforom i dušikom što dovodi do ekstremno ubrzane i intenzivne eutrofikacije (Carpenter i sur., 1998). Posljedice eutrofikacije, odnosno povećanja primarne produkcije su tzv. cvatnja, odnosno, naglo povećanje količine fotosintetskih organizama poput fitoplanktona, a i makroalgi u priobalnom pojasu. Neke od posljedica toga su promjene u prozirnosti vodenog stupca te promjena pH. Najteža posljedica za ekosustav je anoksija u pridenenom sloju, koja nastupa zbog procesa razgradnje organske tvari na koju se aktivno troši otopljeni kisik, uz masovni pomor bentoskih organizama (Carpenter i sur., 1998; Lehtiniemi i sur., 2005).

Osim povećanja primarne produkcije, posljedice eutrofikacije mogu utjecati i na sam sastav bioloških zajednica u ekosustavu. Može doći do promjene sastava primarnih proizvođača, promjena u bioraznolikosti sustava i promjene strukture hranidbenog lanca.

Postoje razne metode određivanja stupnja eutrofikacije ekosustava mora, ali je teško naći neku univerzalnu metodu koju bi bilo moguće primijeniti na različitim lokacijama (Puscedu i sur., 2011).

2. METODE

2.1. Uzorkovanje u Limskom kanalu

Uzorci morske vode i sedimenta prikupljeni su metodama *in situ* uzorkovanja i autonomnog ronjenja (SCUBA) ispod središta rubnih farmi (P1 i P2) te na jednoj kontrolnoj postaji (REF) smještenoj nekoliko stotinjaka metara zapadno (Slika 2.1.). Uzorci morske vode uzeti su Niskinovim crpcama na klasičnim oceanografskim dubinama u vodenom stupcu (0, 5, 10, 20 i 2m od dna), a uzorci sedimenta ručnim PVC korerima zahvatne površine 10 cm^2 te grabilom. Uzorkovanja su obavljena 4. studenog 2016. i 28. studenog 2017.



Slika 2.1. Postaje uzorkovanja u Limskom kanalu

2.2. Određivanje parametara u vodenom stupcu

2.2.1. Salinitet

Salinitet se određuje pomoću salinometra, uređaja koji mjeri vrijednost omjera konduktiviteta (R) uzorka morske vode u usporedbi s standardom Kopenhaškom morskom vodom saliniteta 35,000 čijim se uvrštavanjem u empirijske relacije računa salinitet (UNESCO, 1983). Takav mjereni salinitet ("practical salinity") nema mjernu jedinicu (jer se dobiva iz omjera konduktiviteta). Preciznost određivanja je ±0,01.

2.2.2. Otopljeni kisik

Koncentracija otopljenog kisika određivana je po titraciji po Winkleru (Parsons i sur., 1985). U baždarene alikvote volumena (110 – 140 mL) dodaje se 1 mL otopine manganovog sulfata

($MnSO_4 \bullet H_2O$) i 1 mL lužnate otopine kalijevog jodida. Nakon dodavanja spomenutih otopina u boci nastane talog manganova oksida koji se nakon mućkanja bočice i dekantiranja viška bistrog supernatanta otopi s 1 mL razrijeđene sumporne kiseline (H_2SO_4). Pri tome Mn^{4+} ion koji je proporcionalan sadržaju kisika oksidira jodidni ion (I^-) u elementarni jod (I_2). Elementarni jod se zatim titrira s otopinom natrijevog tiosulfata ($Na_2S_2O_3$) uz škrob kao indikator. Otopljeni kisik se izražava kao mL otopljenog kisika u 1 L morske vode. Preciznost metode je ±0,05 mL/L.

Udio zasićenja kisikom izračunava se kao omjer izmjerenog volumnog udjela kisika i volumnog udjela zasićenja kod određene temperature i saliniteta (UNESCO, 1986).

Prividna potrošnja kisika (AOU) dobivena je kao razlika izmjerenog volumnog udjela kisika i vrijednosti zasićenja kod određene temperature i saliniteta, te preračunava u μmol/L. AOU ima smisla računati samo za vrijednosti udjela zasićenja kisikom ispod 0,8–0,9 pri čemu prevladavaju procesi regeneracije nad asimilacijom hranjivih soli.

2.2.3. Hranjive soli

Za određivanje koncentracije hranjivih soli u morskoj vodi primjenjuju se standardne oceanografske metode prema Parsonsu i sur. (1985) osim za amonijeve soli (amonij), za koje se koristi modificirana Solorzanova metoda (Ivančić i Degobbis, 1984). Određivanje hranjivih soli zasniva se na kvantitativnim reakcijama kojima nastaju obojeni spojevi. Intenzitet boje mjeri se spektrofotometrijski očitavanjem apsorbancije na valnoj duljini na kojoj je maksimum apsorpcijskog spektra određenih obojenih spojeva. Dobivene vrijednosti apsorbancije (A) su linearno proporcionalne koncentraciji hranjive soli koja se određuje. Faktori preračunavanja vrijednosti apsorbancije u koncentraciju (f = c/A) određivani su standardnim otopinama za svaku pojedinu hranjivu sol. Tijekom analize nužno je redovito određivati slijepe probe. Za očitavanje apsorbancije korišten je spektrofotometar Shimadzu UV mini 1240 s kivetama dužine 10 cm, a kod uzoraka s višim koncentracijama korištene su kivete od 1 i 5 cm.

2.2.3.1. Određivanje dušikovih hranjivih soli

Metoda određivanja nitrita (NO_2) zasniva se na reakcijama diazotacije i kopulacije u kiselom mediju uz stvaranje crvene azo-boje. Ekstinkcija nastale boje mjeri se pri valnoj duljini od 543 nm.

Nitrati (NO_3) se određuju prolaskom uzorka morske vode kroz redukcijsku kolonu, u kojoj se nalaze strugotine kadmija prevučene bakrom. Na taj se način nitrat reducira u nitrit. Tijekom ovog procesa može doći do sedimentacije nastalih kadmijevih iona. Da bi se to izbjeglo, prije puštanja uzorka u kolonu, dodaje mu se 1 mL otopine amonijevog klorida (NH_4Cl). Do koncentracije nitrata dolazi se izračunavanjem razlike u ekstinkciji za nitrit, prije i nakon redukcije.

Amonij se određuje prema modificiranoj Solorzanovoj metodi (Ivančić i Degobbis, 1984), koja Bertholetovom reakcijom između fenola, amonijevih soli izocijanurata, u lužnatom mediju, s natrijevim nitroprusidom kao katalizatorom, dovodi do nastanka plavo obojenog indofenola. Ekstinkcija plave boje mjeri se nakon 3 sata na valnoj duljini od 640 nm.

Ukupni anorganski dušik (TIN) se određuje zbrajanjem koncentracija nitrita, nitrata i amonija.

2.2.3.2. Određivanje ortofosfata

Metoda određivanja ortofosfata zasniva se na stvaranju žutog fosfomolibdatnog kompleksa s amonijevim heptamolibdatom koji se u kiselom mediju uz prisutnost antimonil-tartarata reducira u plavi spoj.

2.3. Određivanje ukupnog, anorganskog i organskog fosfora u sedimentu

S obzirom da je poznavanje različitih oblika fosfora u sedimentu od velike važnosti za razumijevanje ciklusa fosfora, razvijeno je više analitičkih metoda određivanja pojedinih frakcija. Osnovna metoda, najšire primjenjivana je određivanje organskog i anorganskog fosfora prema Aspili i sur. (1976).

Na postajama su uzorci sedimenta sakupljeni ručnim PVC korerima zahvatne površine 10 cm^2 (od strane ronilaca ukoliko je uzorkovanje grabilom bilo nemoguće obaviti) te Van Veen-ovim grabilom zahvatne površine 0,1 m^2 . Iz korera i grabila izdvojio se površinski sloj sedimenta (0-2 cm) i spremio u zamrzivač. Za analizu koncentracije ukupnog i anorganskog fosfora u sedimentu, smrznuti su uzorci liofilizirani, zatim usitnjeni i prosijani na situ promjera otvora <250 μm. Od svakog osušenog i usitnjenog poduzorka je odvagano oko 0,35 g sedimenta i prenešeno u polietilenske bočice za daljnje određivanje anorganskog fosfora.

Za određivanje ukupnog fosfora ostatak osušenog poduzorka je žaren u peći za žarenje 2 sata na 550˚C u lončićima za žarenje. Od svakog žarenog poduzorka odvagano je oko 0,35 g sedimenta i također prenešeno u polietilenske bočice.

U svaku je polietilensku bočicu s osušenim i žarenim poduzorkom sedimenta dodano 35 mL 1 M HCl i ekstrahirano po 16 sati na tresilici. Koncentracije ortofosfata u ekstraktantu su određene na Shimadzu spektrofotometru UV-VIS 1800 (double-beam), prema standardnim oceanografskim metodama za ortofosfat (Parsons i sur., 1985).

Koncentracija organskog fosfora u sedimentu je dobivena računski iz razlike koncentracija ukupnog i anorganskog fosfora tj. razlike koncentracije P u sedimentu žarenog i sušenog uzorka.

2.4. Obrada podataka

Podaci koji se koriste i obrađuju u ovom radu opisuju raspodjelu pojedinih parametara u vodenom stupcu (salinitet, koncentracija ukupnog anorganskog dušika kao sume nitrata, nitrita i amonija, koncentracija ortofosfata, volumni udio otopljenog kisika i prividna potrošnja kisika) i sedimentu (koncentracija ukupnog, anorganskog i organskog fosfora) za uzorkovanja početkom studenog 2016. i krajem studenog 2017. godine. Podaci u vodenom stupcu korišteni su za potvrđivanje utjecaja trofičkog pritiska na područje Limskog kanala. Da bi se ustanovilo da li je između istraživanih godina došlo do značajnijeg odstupanja, ali i između istraživanih godina koristio se Studentov T-test uz razinu značajnosti manju od 5% ($P<0,05$). Podaci su statistički i grafički obrađeni na PC koristeći program Microsoft Excel 2010 i Golden Software Grapher 8.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Salinitet, otopljeni kisik i hranjive soli u vodenom stupcu

Raspodjela saliniteta je bila vrlo slična između istraživanih postaja za obje godine (Tablica 1). Neznatne razlike uočene su u površinskom sloju između referentne (REF) i postaja u neposrednoj blizini kaveza (P1 i P2) gdje je salinitet nešto niži. Međutim, veće razlike uočavaju se između dvije istraživane godine. Naime, početkom studenog 2016. salinitet je bio niži nego krajem studenog 2017., naročito u srednjem i pridnenom sloju. Raspon saliniteta u 2016. kretao se od 37,16 do 37,77 u površinskom sloju, a u srednjem i pridnenom od 37,92 do 38,14. U 2017. površinski salinitet bio je u rasponu od 37,43 do 37,83, dok se u srednjem i pridnenom sloju kretao od 38,09 do 38,40. Tada je površinski sloj bio plići nego 2016. godine (Tablica 1). To se pripisuje sezoni uzorkovanja s obzirom da je poznato da se u studenom zbivaju najveće promjene u miješanju vodenog stupca zbog promjena u temperaturi, pa je krajem mjeseca niža temperatura pogodovala potpunijem miješanju vodenog stupca.

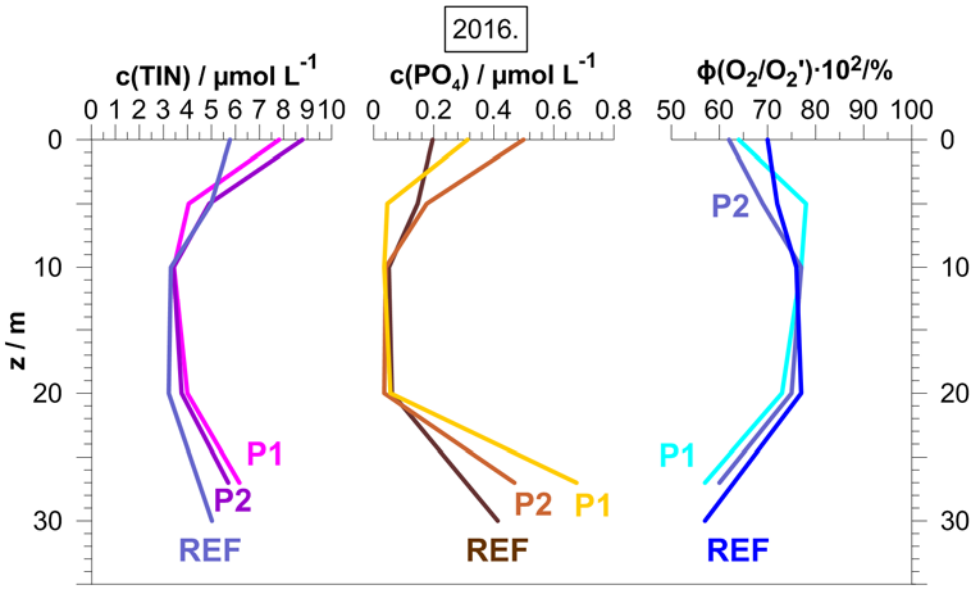
Tablica 1. Vrijednosti saliniteta (S) te volumnog i udjela zasićenja kisikom (O_2) na različitim dubinama postaja blizu kaveza (P1 i P2) i referentne (REF) za uzorkovanja obavljena 4.11.2016. i 28.11.2017.

Postaja		**P1**					**P2**					**REF**				
***z*/m**		0	5	10	20	27	0	5	10	20	26	0	5	10	20	30
2016.	***S·1***	37,42	37,97	38,01	38,04	38,10	37,16	37,97	38,00	38,03	38,12	37,77	37,98	37,97	38,03	38,14
	$\varphi(O_2)\cdot10^3$ mL/L	3,40	4,06	4,04	3,83	2,99	3,34	3,62	4,02	3,93	3,11	3,70	3,76	4,00	4,02	2,99
	$\varphi(O_2/O_2')\cdot10^2$/%	64	78	77	73	57	62	69	77	75	60	70	72	76	77	57
2017.	***S·1***	37,55	38,34	38,38	38,39	38,40	37,43	38,09	38,36	38,35	38,40	37,83	38,37	38,37	38,36	38,40
	$\varphi(O_2)\cdot10^3$ mL/L	5,01	4,82	5,01	5,26	5,11	4,86	5,03	4,78	5,04	4,96	5,08	5,24	5,20	5,01	4,82
	$\varphi(O_2/O_2')\cdot10^2$/%	90	88	92	96	92	89	93	88	91	91	93	95	95	90	88

Vrijednosti udjela zasićenja kisikom nisu se značajnije razlikovale između referentne i postaja u blizini kaveza u 2016. i 2017. godini, ali su bile različite između istraživanih godina (Tablica 1). U površinskom i srednjem sloju vodenog stupca vrijednosti udjela zasićenja kisikom početkom studenog 2016. kretale su se unutar raspona 62-78%, a krajem studenog 2017. su bile značajno više (88-96%). U pridnenom sloju zabilježene su nešto niže vrijednosti u 2016. (57-60%) što je uobičajeno kada je vodeni stupac još uvijek raslojen i prevladavaju procesi remineralizacije organske tvari. Najniža vrijednost (57%) izmjerena je na najdubljoj referentnoj postaji, ali ipak viša od kritičnih za ekosustav (<30%; Djakovac i sur., 2015).

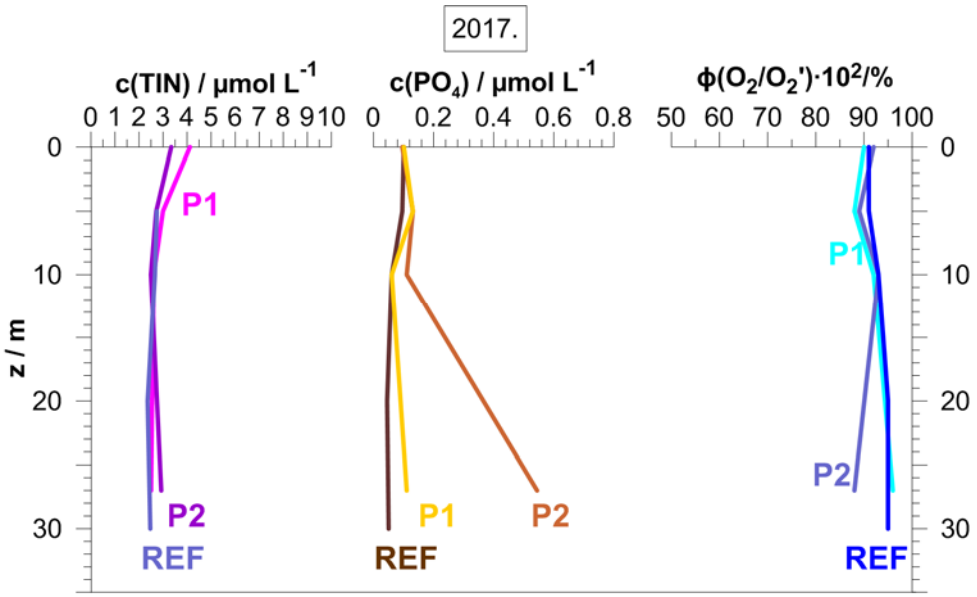
Krajem studenog 2017. vodeni stupac je bio više izmiješan tako da se pridnene vrijednosti nisu razlikovale od površinskog i srednjeg sloja (88-92%; Tablica 1).

Raspodjela koncentracije hranjivih soli i udjela zasićenja kisikom u vodenom bile su obrnuto korelirane na sve tri istraživane postaje (Slike 3.1.1. i 3.1.2.). Ove su vertikalne promjene znatno manje izražene krajem studenog 2017. zbog miješanja u vodenom stupcu koje je obično već intenzivno. Više koncentracije zabilježene su na postajama P1 i P2 koje se nalaze pod neposrednim utjecajem farmi za uzgoj riba. Koncentracija ukupnog anorganskog dušika (TIN-a) početkom studenog 2016. kretala se u rasponu 5,77 - 8,78 µmol L^{-1} u površinskom sloju, 3,22 (REF) - 4,91 (P2) µmol L^{-1} u srednjem i 5,02 (REF) - 6,16 (P1) µmol L^{-1} u pridnenom sloju (Slika 3.1.1.). U površinskom su sloju najviše koncentracije s maksimalnim vrijednostima od 8,78 µmol L^{-1} (P2), 7,82 µmol L^{-1} (P1) i 5,77 µmol L^{-1} (REF) korelirane s najnižim salinitetima (Tablica 1), ukazujući ne samo na utjecaj uzgajališta nego i slatkovodnog donosa. Budući da se površinski salinitet nije razlikovao značajno između postaja u blizini kaveza i referentne, može se gotovo polovicu koncentracije TIN-a pripisati raspadu metaboličkih produkata riba i dijela nepojedene hrane. U pridnenom sloju najniže vrijednosti zasićenja kisikom (~60 %) ukazuju na prevladavanje procesa regeneracije hranjivih soli nad asimilacijom. Naime, u ovom sloju sunčevo svjetlo nije dovoljno intenzivno da bi pokrenulo značajnu fotosintezu, odnosno uzimanje hranjivih soli. Najniže vrijednosti zabilježene su u srednjem sloju. (Slika 3.1.1.).



Slika 3.1.1. Vertikalni profili koncentracije ukupnog anorganskog dušika (TIN-a) i ortofosfata (PO_4) te udjela zasićenja kisikom (($\varphi(O_2/O_2')$) u vodenom stupcu istraživanih postaja u studenom 2016. godine.

Koncentracija ukupnog anorganskog dušika (TIN-a) krajem studenog 2017. bila je niža od prethodne godine i kretala se u rasponu 3,34 - 4,12 µmol L^{-1} u površinskom sloju; 2,36 (REF)-3,00 (P1) µmol L^{-1} u srednjem i 2,47 (REF)-2,93 (P2) µmol L^{-1} u pridnenom sloju (Slika 3.1.2.). U površinskom su sloju najviše koncentracije s maksimalnim vrijednostima 4,12 µmol L^{-1} (P1); 3,66 µmol L^{-1} (P2) i 3,34 µmol L^{-1} (REF) također korelirane s najnižim salinitetima (Tablica 1). U pridnenom sloju niže vrijednosti ukupnog anorganskog dušika, u odnosu na prethodnu godinu, u skladu su sa znatno višim vrijednostima udjela zasićenja kisikom (~90%), što ukazuje na prevladavanje procesa homogenizacije vodenog stupca. U takvim se uvjetima regenerirane hranjive soli iz metaboličkih produkata riba i nepojedene hrane raspodijeljuju u većem dijelu vodenog stupca, odnosno dolazi do ujednačavanja koncentracije s gornjim slojevima.



Slika 3.1.2. Vertikalni profili koncentracije ukupnog anorganskog dušika (TIN-a) i ortofosfata (PO_4) te udjela zasićenja kisikom (($\varphi(O_2/O_2')$) u vodenom stupcu istraživanih postaja u studenom 2017. godine.

Koncentracije ortofosfata u 2016. kretale su se u rasponima 0,20-0,50 µmol L^{-1} u površinskom sloju; 0,04-0,18 µmol L^{-1} u srednjem i 0,41-0,68 µmol L^{-1} u pridnenom sloju (Slika 3.1.1.), a u 2017. godini 0,10 µmol L^{-1} u površinskom sloju; 0,05-0,13 µmol L^{-1} u srednjem i 0,05-0,54 µmol L^{-1} u pridnenom sloju (Slika 3.1.2.). Na referentnoj postaji su vrijednosti bile niže od postaja oko kaveza za obje godine, a nešto su više vrijednosti u pridnenom sloju zabilježene u 2016. kao i u slučaju TIN-a. Budući da se površinski salinitet nije značajno razlikovao između postaja u blizini kaveza i referentne, može se, slično kao za TIN, skoro polovica koncentracije TIN-a pripisati raspadu metaboličkih produkta riba i dijela

nepojedene hrane. Općenito su vrijednosti ortofosfata bile više u pridnenom sloju uz smanjenje zasićenja kisikom, ukazujući na prevladavanje procesa regeneracije, uobičajenog za ovo razdoblje. Nešto su više vrijednosti za ortofosfat nađene u pridnenom sloju postaje P2 u 2017., vjerojatno zbog manje brzine asimilacije u odnosu na 2016., odnosno njegove veće akumulacije, budući da se udio zasićenja kisikom nije značajno razlikovao između dvije godine.

S obzirom da omjeri koncentracije hranjivih soli u vodenom stupcu osim o vanjskom donosu ovise i o prevladavanju pojedinih bioloških procesa tj. o razlikama u brzini asimilacije, regeneracije i sedimentacije pojedinih elemenata, potrebne su dodatne analize podataka kako bi se objasnile opažene promjene koncentracije fosfornih spojeva u vodenom stupcu i u sedimentu. U dubljim slojevima vodenog stupca udio zasićenja kisikom i koncentracije hranjivih soli znatno variraju ovisno o sezoni s obzirom na prevladavanje procesa regeneracije ili asimilacije u uvjetima raslojenosti, odnosno nestabilnosti vodenog stupca. Za definiranje koliko je hranjivih soli nastalo raspadom organske tvari tj. regeneracijom u pridnenom sloju, može se koristiti omjer koncentracije „prividne potrošnje kisika“ („apparent oxygen utilization“-AOU)/koncentracija hranjive soli. Naime, ispod eufotskog sloja prema pridnenim slojevima uobičajeno je smanjenje koncentracije kisika i povišenje koncentracije hranjivih soli (dok je vodeni stupac još raslojen), što je posljedica potrošnje kisika za biološki kataliziranu oksidaciju organske tvari, odnosno bakterijsku regeneraciju hranjivih soli. Razlika između koncentracije zasićenja i izmjerene koncentracije otopljenog kisika definirana je kao prividna potrošnja kisika (AOU; Redfield i sur., 1963.), a količina hranjivih soli, nastala raspadom organske tvari, koja stehiometrijski odgovara AOU prema atomarnom omjeru iznosi:

$$AOU / N / P = -276 / 16 / 1$$

Razliku do ukupne koncentracije predstavljaju hranjive soli koje nisu bile uključene u biološkom ciklusu i koje se ponašaju konzervativno (Redfield i sur., 1963).

Do opaženih odstupanja od stehiometrijskog modela može doći i zbog različite brzine regeneracije hranjivih soli, koja je veća za ortofosfat u odnosu na anorganski dušik (npr. Carmack i Aagaard, 1977).

Da bi se ustanovile promjene stehiometrijskih odnosa regeneracije hranjivih soli, trebalo bi uzeti podatke gdje je vrijednost udjela zasićenja kisikom bila niža od 90%, čime se eliminiraju podaci koji se odnose na slojeve u kojima prevladava asimilacija. Na taj način se

uzima u obzir sloj u kojem dominiraju procesi remineralizacije organske tvari. U slučaju 2017. godine, udio zasićenja kisikom malo varira zbog homogenizacije vodenog stupca konvektivnim miješanjem, uobičajenim za drugu polovicu studenog (Tablica 1). Vrijednosti od oko 90% zasićenja ne mogu garantirati dominaciju procesa remineralizacije organske tvari.

Međutim, prema slici 3.1.2. ipak se na osnovi povišenih koncentracija TIN-a i ortofosfata u pridnenom sloju može zaključiti da su aktivni procesi regeneracije, pa se i za tu godinu izračunao AOU i njegovi omjeri s hranjivim solima.

Tablica 2. Vrijednosti koncentracije AOU te njegovih omjera s ukupnim anorganskim dušikom (AOU/TIN) i ortofosfatom (AOU/PO_4) uz udio zasićenja kisikom (O_2) u pridnenom sloju istraživanih postaja u 2016. i 2017. godini.

Postaja		**P1**	**P2**	**REF**
***z*/m**		dno (27 m)	dno (26 m)	dno (30 m)
2016.	$AOU/\mu mol\ L^{-1}$	202	185	201
	AOU/TIN	33	33	40
	AOU/PO_4	298	395	487
	$\varphi(O_2/O_2')\cdot 10^2/\%$	57	60	57
2017.	$AOU/\mu mol\ L^{-1}$	20	58	25
	AOU/TIN	8	20	10
	AOU/PO_4	178	108	489
	$\varphi(O_2/O_2')\cdot 10^2/\%$	92	91	88

Iz Tablice 2 vidljive su razlike u vrijednostima AOU između 2016. i 2017., ali i između postaja, naročito u 2017. Visoke vrijednosti AOU i koncentracije hranjivih soli u 2016. ukazuju na uvjete kada u pridnenom sloju izrazito prevladavaju procesi regeneracije. Ove su vrijednosti znatno niže 2017. što ide u prilog preraspodjeli regeneriranih soli u više slojeve vodenog stupca uslijed prevladavanja miješanja u stupcu nad regeneracijom. Stoga podaci iz 2017. nisu podesni za procjenu utjecaja uzgoja riba na koncentraciju hranjivih soli u vodi, tj. na stupanj antropogene eutrofikacije Limskog kanala.

Omjeri AOU/TIN i AOU/PO_4 na postajama blizu kaveza bili su u 2016. konzistentno niži nego na referentnoj postaji.

To znači da je na postajama u blizini kaveza za uzgoj ribe za istu količinu potrošenog kisika došlo do oslobađanja veće količine fosfora i dušika nego iz prirodne oganske tvari, kakve postoje na referentnoj postaji, koja nije pod značajnim utjecajem kaveza. Još jednom se

potvrđuje da je raspad metaboličkih produkata riba i dijela nepojedene hrane važan mehanizam regeneracije hranjivih soli u istraživanom području, odnosno potencijalni izvor antropogene eutrofikacije.

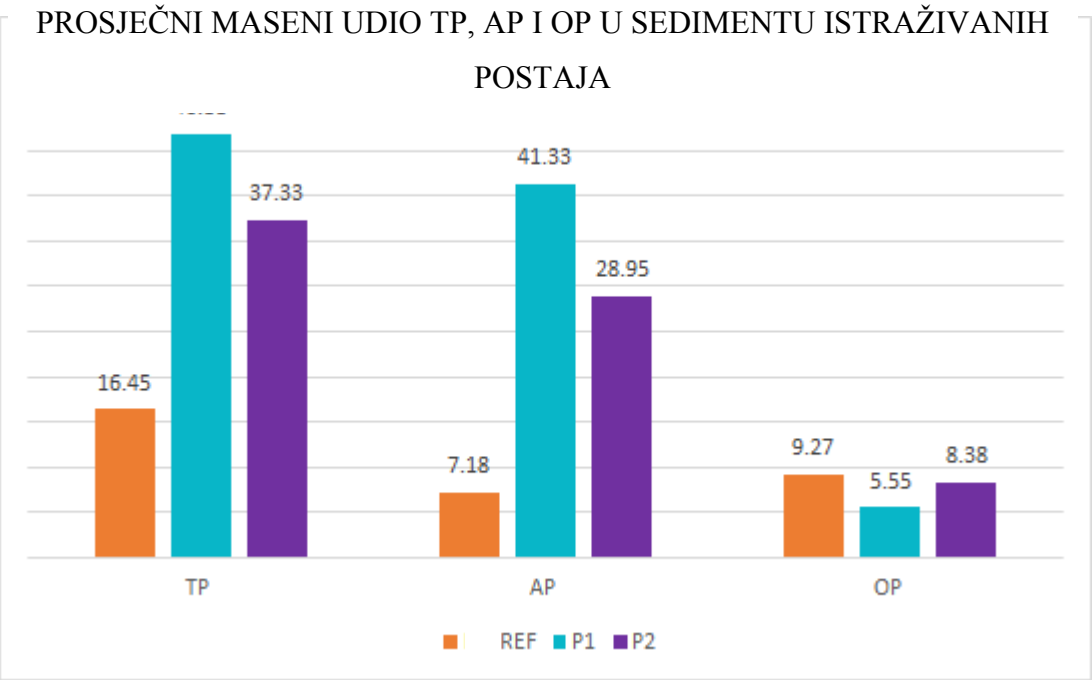
3.2. Ukupni, anorganski i organski fosfor u sedimentu

Maseni udjeli ukupnog i anorganskog fosfora u sedimentu postaja P1 i P2, koje su u neposrednoj blizini kaveza, bili su znatno veći u odnosu na referentnu postaju (REF) i to TP za 2-3 puta, a AP za 3-6 puta (Tablica 3). Vrijednosti za organski fosfor (OP), međutim nisu se značajno razlikovale između istraživanih postaja, odnosno bile su malo više na referentnoj postaji. Osim toga, na postajama P1 i P2 izrazito je prevladavao anorganski oblik fosfora (~75% na P2 i ~89% na P1 od ukupnog), dok na referentnoj postaj AP iznosio samo 43-44% od ukupnog.

Tablica 3. Maseni udio ukupnog (TP), anorganskog (AP) i organskog fosfora (OP) u sedimentu postaja u neposrednoj blizini kaveza (P1 i P2) i referentne (REF) u 2016. i 2017. godini.

	TP ($\mu mol/g_{uzorka}$)		AP ($\mu mol/g_{uzorka}$)		OP ($\mu mol/g_{uzorka}$)	
	2016.	2017.	2016.	2017.	2016.	2017.
REF	15,8	17,1	6,80	7,57	9,00	9,54
P1	45,8	48,0	41,5	41,1	4,22	6,88
P2	31,6	43,1	22,8	35,1	8,79	7,98

Prosječne vrijednosti masenog udjela ukupnog, anorganskog i organskog fosfora u sedimentu pojedinih postaja uspoređene su Studentovim T-test za $p < 0,05$ (Slika 3.2.1.). Ustanovljene su neke značajne razlike (Tablice 4, 5 i 6).



Slika 3.2.1. Grafički prikaz prosječnog masenog udjela ukupnog (TP), anorganskog (AP) i organskog fosfora (OP) u sedimentu postaja REF, P1 i P2 u 2016. i 2017. godini. Maseni udio izražen je u jedinici µmol po gramu uzorka.

Između postaja REF i P1 postoji statistički značajna razlika u sadržaju ukupnog fosfora (TP) gdje je vrijednost p=0,000889 (Tablica 4). Isto vrijedi i za vrijednosti sa postaja REF i P2 gdje je vrijednost p=0,034216. Između postaja P1 i P2 ne postoji značajna razlika u količini izmjerenog ukupnog fosfora (TP) što je vidljivo po vrijednosti p=0,121701.

Tablica 4. Rezultati Studentovog T-testa ($p < 0,05$) za vrijednosti ukupnog fosfora (TP) između postaja REF, P1 i P2. u 2016. i 2017. godini.

TP	REF	P1	P2
REF		0,000889	0,034216
P1	0,000889		0,121701
P2	0,034216	0,121701	

Između postaja REF i P1 postoji značajna razlika u udjelu anorganskog fosfora (AP) gdje je p=0,000083 (Tablica 5). Postoji i značajna razlika između REF i P2 gdje je p=0,034216. Između postaja P1 i P2 ne postoji značajna razlika u udjelu izmjerenog anorganskog fosfora (AP) što se može zaključiti po vrijednosti p=0,090587.

Tablica 5. Rezultati Studentovog T-testa ($p < 0,05$) za vrijednosti ukupnog fosfora (AP) između postaja REF, P1 i P2. u 2016. i 2017. godini.

AP	REF	P1	P2
REF		0,000083	0,034216
P1	0,000083		0,090587
P2	0,034216	0,090587	

Tablica 6. Rezultati Studentovog T-testa ($p < 0,05$) za vrijednosti ukupnog fosfora (OP) između postaja REF, P1 i P2. u 2016. i 2017. godini.

OP	REF	P1	P2
REF		0,055475	0,105185
P1	0,055475		0,088963
P2	0,105185	0,088963	

Usporedba vrijednosti za organski fosfor (OP) pokazuje da ne postoji značajna razlika u masenom udjelu između tri istraživane postaje (Tablica 6).

3.3. Mogući uzroci različite raspodjele anorganskog i organskog fosfora u sedimentu između postaja

Rezultati pokazuju da je u Limskom kanalu maseni udio ukupnoga fosfora (TP) u sedimentu postaja u neposrednoj blizini uzgajališta (P1 i P2) znatno veći u odnosu na referentnu postaju (REF), udaljenu od kaveznog uzgoja ribe. Treba međutim napomenuti da su sve izmjerene vrijednosti za TP unutar raspona prethodno određenog za sedimente obalnog, kanalskog i područja otvorenog mora Jadrana (6,5-25,8 μmol/g), i unutar šireg raspona utvrđenog za eutrofne zaljeve i područja uzgajališta ribe (19-135 μmol/g; Matijević i sur., 2008a,b; 2012). Više vrijednosti fosfora u sedimentu postaja P1 i P2 su vrlo vjerojatno izravna posljedica korištenja fosfora u prehrani ribe. Postoje brojni načini na koje se fosfor može nagomilavati i opteretiti okoliš. Primjeri su nepojedena hrana, fekalije, mrtve ribe, ekskrecija te fekalni peleti. Ribe ekskretiraju fosfor u topljivom i partikularnom obliku. Partikularni oblik (fekalije) se sedimentira na dno dok se topivi fosfor ekskretira u urinu (Kibria i sur., 1996).

Osim otopljenog organskog fosfora, postoji i topivi anorganski fosfor ili reaktivni fosfat i u takvom obliku je najdostupniji rastu biljaka.

Najveći udio razlike između postaja P1 i P2 u usporedbi s REF upravo je anorganski fosfor. Nekoliko je mogućih razloga povećane količine ovog oblika fosfora. Jedan je taj da riba ne pokazuje dobru iskoristivost fosfora kojim se hrani te ga ekskretira iz svog sustava kao neiskorištenog. Iskoristivost fosfora bi se mogla povećati promjenom oblika fosfora u hrani koji je specijaliziran za određenu vrstu ribe. Upotreba biljnih izvora fosfora u prehrani ribe pokazala se kao veliki problem. Naime, biljni izvori prehrane sadrže velike količine fosfora u obliku fitata koji riba ne može iskoristiti/probaviti jer ne posjeduje enzim fitazu i hrana je nerazgradiva. Ali i upotreba hrane životinjskog porijekla koja sadrži fosfor poput ribljeg brašna ili pak hranjenje riba nepravilnim tehnikama također može pridonijeti slaboj iskoristivosti fosfora i njegovom akumulacijom u području uzgoja (Lazzari i Baldisserotto, 2008).
Drugi razlog bi mogli biti ostali korisnici obalnih područja, poput poljoprivrednika, koji koriste obradive površine uz obalu Limskog kanala. Prekomjernom uporabom umjetnih gnojiva bogatim fosforom ona potencijalno dospijevaju u zaljev kroz proces ispiranja tla. Ipak, da je riječ o ovom slučaju ustanovili bismo sličnu količinu fosfora na referentnoj postaji REF. Iako fosfor u takvom obliku potiče eutrofikaciju vodenih staništa, do sada u Limskom kanalu ona još nije zabilježena osim nešto viših vrijednosti hranjivih soli (TIN-a i ortofosfata) u površinskom sloju što je korelirano nižim salinitetom, i pridnenom sloju što je u skladu s nižim udjelom otopljenog kisika zbog procesa razgradnje organske tvari (poglavlje 3.1.).

Podatak da su uz sličan površinski salinitet na postajama blizu kaveza koncentracije hranjivih soli u površinskom sloju više nego u referentnom području također podržava pretpostavku da je uzgoj riba glavni vanjski izvor hranjivih soli. A na to isto ukazuju i omjeri AOU/hranjive soli (Tablica 2). Mogući razlog zašto trofički status nije očekivano izražen na ovom području je najvjerojatnije intenzivnija cirkulacija vode izvan i u Limski kanal pod utjecajem morskih struja, plime i oseke i drugih horizontalnih oscilacija (posebno *seša*), ovisno o sezonama (npr. Penzar i sur., 2001).

Osim navedenih razloga, povišeni udio anorganskog oblika fosfora u sedimentu na području uzgoja mogao bi se objasniti brzom remineralizacijom lako razgradljivih metaboličkih produkata riba kao i nepojedene hrane taložene na dnu te pretvorbom organskog P u neke od anorganskih frakcija tijekom dijageneze (Matijević i sur., 2008b). Na primjer, reakcija ortofosfata, regeneriranog u visokim koncentracijama u intersticijskoj vodi sedimenta, sa

kalcijem stvara netopivi talog. Uzimajući u obzir ovu pretpostavku očekivali su se veći udjeli organskog fosfora u sedimentu u području kaveza u odnosu na referentno područje. Dodatno objašnjenje za takve približno ujednačene vrijednosti u sedimentu između postaja vjerojatno leži u razlikama njihovog granulometrijskog sastava. Istraživanjem tog sastava ustanovljeno je da u dubljem dijelu Limskog kanala prevladava mulj (glinozno-siltozni sediment; Najdek i sur., 2007), koji je bogat organskom tvari. U području referentne postaje (koje je nešto dublja, ~30 m) nađen je drugačiji granulometrijski sastav u odnosu na sediment postaja u neposrednoj blizini kaveza. Na postajama P1 i P2, koje su pliće (26 i 27 m) osim gline i silta (~93%) nalaze se i čestice pijeska (~3%) i šljunka (~3%), koje sadrže znatno manje organskih spojeva nego mulj. Na referentnoj postaji, međutim, nalazi se samo mulj što sugerira da je količina OP izmjerena na ovoj postaji pretežito prirodnog podrijetla što ukazuje na umjereni trofički status ovog područja. U suprotnom bi vrlo vjerojatno organski fosfor bio proporcionalno visok na postajama P1 i P2 kao i anorganski fosfor u usporedbi s referentnom postajom REF.

4. ZAKLJUČCI

Vrijednosti izmjerenih koncentracija hranjivih soli u vodenom stupcu, kao i maseni udjeli fosfora u sedimentu postaja u neposrednoj blizini uzgajališta (P1 i P2) znatno su više u odnosu na kontrolnu postaju (REF) gdje nema kaveznog uzgoja ribe. Međutim, te su vrijednosti niže od onih utvrđenih za eutrofne zaljeve i drugih područja uzgajališta ribe, a takav umjereni trofički utjecaj lokaliziran je na relativno usko područje oko kaveza za uzgoj riba.

Maseni udio anorganskog fosfora u sedimentu postaja u blizini kaveza uzgoja ribe znatno je viši u odnosu na referentnu postaju dovoljno udaljenu od utjecaja uzgajališta. To ukazuje na utjecaj antropogene aktivnosti, preciznije, sedimentacija nepojedene/neiskorištene hrane prilikom dohranjivanja riba u uzgoju, kao i njihovih metaboličkih produkata. Pretpostavlja se da se brzom remineralizacijom sedimentiranog lako razgradljivog organskog materijala regenerira ortofosfat u visokim koncentracijama u intersticijskoj vodi, koji zatim djelomično stvara netopive anorganske spojeve.

Organski fosfor koji je izmjeren u sedimentu referentne postaje je pretežito prirodnog podrijetla i slabo razgradljiv. Osim toga, prema granulometrijskom sastavu, sediment je na toj postaji čisto muljeviti, dok na postajama blizu kaveza sadrži primjese krupnijih čestica, koje sadrže manje organske tvari. Osim toga, takav sastav, uz brzu remineralizaciju lako razgradivih spojeva sadržanih i u fecesu riba i nepojedenoj hrani, može objasniti neočekivanu neznatnu razliku između sadržaja organskog fosfora u sedimentu svih postaja.

5. TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

SVEUČILIŠTE JURJA OBRILE U PULI

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ ZNANOST O MORU

SAŽETAK

Utjecaj uzgajališta na sadržaj fosfora u sedimentu Limskog kanala

U ovom radu analizirani su i obrađeni rezultati za oceanografske parametre u vodenom stupcu (salinitet, volumni i udio zasićenja kisikom, prividna potrošnja kisika, koncentracija hranjivih soli ortofosfata i ukupnog anorganskog dušika) te za sadržaj ukupnog, anorganskog i organskog fosfora u sedimentu (sloj 0-2 cm) na tri postaje u Limskom kanalu, uzorkovane u studenom 2016. i 2017. godine. Dvije postaje su u neposrednoj blizini kaveza za uzgoj ribe (P1 i P2) na kojima je izrazitiji pritisak eutrofikacije te referentna postaja na kojoj je taj utjecaj minimalan (REF).

Za određivanje svih parametara su primijenjene standardne oceanografske metode. Usporedbom podataka procijenilo se da li je došlo do značajnijih odstupanja između sadržaja fosfora u sedimentu unutar istraživanih postaja i između dvije godine.

Vrijednosti izmjerenih koncentracija hranjivih soli u vodenom stupcu i sadržaj ukupnog fosfora u sedimentu postaja u neposrednoj blizini uzgajališta (P1 i P2) znatno su više u odnosu na kontrolnu postaju (REF) gdje nema kaveznog uzgoja ribe. Međutim, te su vrijednosti niže od onih utvrđenih za eutrofne zaljeve i druga područja uzgajališta ribe, a takav umjereni trofički utjecaj lokaliziran je na relativno usko područje oko kaveza za uzgoj.

Ustanovljeno je da je viši maseni udio anorganskog fosfora u sedimentu postaja u blizini kaveza uzgoja ribe rezultat antropogene aktivnosti, preciznije, sedimentacija nepojedene hrane prilikom dohranjivanja riba u uzgoju, kao i njihovih metaboličkih produkata.

Organski fosfor koji je izmjeren u sedimentu referentne postaje je pretežito prirodnog podrijetla i slabo razgradljiv.

Rad je pohranjen u knjižnicama Sveučilišta Jurja Dobrile u Puli i Instituta „Ruđer Bošković“ u Rovinju.

(26 stranice, 6 slika, 6 tablica i 30 literaturnih navoda; izvornik na hrvatskom jeziku)

Ključne riječi: fosfor, AOU, sediment, uzgajalište, Limski kanal

6. BASIC DOCUMENTATION CARD

JURAJ DOBRILA UNIVERSITY OF PULA

UNIVERSITY UNDEGRADUATE STUDY PROGRAMME - MARINE SCIENCES

ABSTRACT

The impact of fish farming on the content of phosphorus in the sediment of the Limski kanal

In this paper, the result of oceanographic parameters in the water column (salinity, volume and oxygen saturation ratio, apparent oxygen utilization, nutrient concentration of orthophosphate and total inorganic nitrogen) and for the content of total inorganic and organic phosphorus in sediment (layer 0-2 cm) at 3 stations in Limski kanal, sampled in November 2016 and 2017. Two stations were close to the fish farming cages (P1 and P2), where there is a stronger eutrophication pressure and the third was a reference station with minimal impact (REF).

Standard oceanographic methods were applied to determine all parameters. By comparing the data, it was estimated whether there were significant differences between the content of phosphorus in the sediment within the stations and between the two investigated years.

The values of measured concentrations of nutrients in the water column and the total phosphorus content in the sediment station near the farms (P1 and P2) are significantly higher than at the control station (REF) where there is no cage breeding. However, these values are lower than those found for eutrophic area and other fish farms, and such moderate trophic influence is localized to a relatively narrow area around the fish cage.

It has been found that the higher inorganic phosphorus content of the sediment station near fish cages is probably the result of anthropogenic activity, more precisely sedimentation of unused food during the feeding of fish in breeding, as well as their metabolic products.

Organic phosphorus measured in the sediment of reference station is predominantly of natural origin and poorly degradable.

The thesis is stored in the Libraries of Juraj Dobrile University of Pula and „Ruđer Bošković" Institute in Rovinj.

(26 pages, 6 figures, 6 table and 30 references; original in Croatian)

Keywords: phosphorus, AOU, sediment, fish farming, Limski kanal

7. LITERATURA

Aspila, K.I., Agemian, H. and Chau, A.S.Y., 1976. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. Analyst, 101: 187-197.

Benitez-Nelson, C.R., 2000. The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems. Earth-Science Reviews, 51(1-4): 109-135.

Carlson, R.E. and Simpson, J., 1996. A Coordinator's Guide to Volunteer Lake Monitoring Methods. North American Lake Management Society, 96 str.

Carmack, E.C., Aagaard, K., 1977. A note on volumetric considerations of upwelling int he Benguela Current. Estuar. Coastal and Shelf Science, 5: 135–142.

Carpenter, S.R., Caraco, N.F., Correll, D.L., Howarth, R.W., Sharpley, A.N. and Smith, V.H., 1998. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. Ecological applications, 8 (3): 559-568.

Degobbis, D., Precali, R., Ivančić, I., Smodlaka, N., Fuks, D., Kveder, S. 2000. Long–term changes in the northern Adriatic ecosystem related to anthropogenic eutrophication. Int. J. Environment and Pollution, 13, 495–533.

Dell'Anno, A., Mei, M.L., Pusceddu, A. and Danovaro, R., 2002. Assessing the trophic state and eutrophication of coastal marine systems: a new approach based on the biochemical composition of sediment organic matter. Marine Pollution Bulletin, 44 (7): 611-622.

Djakovac, T., Supić, N., Bernardi Aubry, F., Degobbis, D., Giani, M., 2015. Mechanisms of hypoxia frequency changes in the northern Adriatic Sea during the period 1972–2012. Journal of Marine Systems, 141: 179-189.

van Ginneken, Vincent, de Vries, Evert, Wijgerde, Tim, 2016. A Suggested "Seaweed-Plantation Model" to Tackle the Looming Phosphorus Crises in the 21st Century at the Rhine/North-Sea System ". Journal of Fisheries Sciences, 9: 105-114.

Ivančić, I., Degobbis, D., 1984. An optimal manual procedure for ammonia analysis in natural waters by the indophenol blue method. Water Research, 18: 1143–1147.

Katavić, I., 2003. Učinci kaveznih uzgajališta riba duž istočne obale Jadrana na morski okoliš. Ribarstvo, 61 (4): 175-194.

Kibria, G., Nugegoda, D., Lam, P. and Fairclough, R., 1996. Aspects of phosphorus pollution from aquaculture. Naga, The ICLARM Quarterly, 19 (3): 20-24.

Kljaković Gašpić, F., Šargač, J., Horvat, I., Haramina, T., Bakšić, N., 2015. Elaborat zaštite okoliša – Ocjena o potrebi procjene utjecaja zahvata na okoliš, povećanje kapaciteta uzgajališta u Limskom kanalu na 500 t. Oikon d.o.o., Institut za primjenjenu ekologiju, Zagreb, 76 str.

Lazzari, R. and Baldisserotto, B., 2008. Nitrogen and phosphorus waste in fish farming. Boletim do Instituto de Pesca, 34 (4): 591-600.

Lehtiniemi, M., Engström-Öst, J. and Viitasalo, M., 2005. Turbidity decreases anti-predator behaviour in pike larvae, Esox lucius. Environmental Biology of Fishes, 73 (1): 1-8.

Matijević, S., Kušpilić, G., Kljaković-Gašpić, Z. and Bogner, D., 2008a. Impact of fish farming on the distribution of phosphorus in sediments in the middle Adriatic area. Marine pollution bulletin, 56 (3): 535-548.

Matijević, S., Bogner, D., Morović, M., Tičina, V., Grbec, B., 2008b. Characteristics of the sediment along the eastern Adriatic coast (Croatia). Fresenius Environmental Bulletin, 17: 1763-1772.

Matijević S, Kušpilić G, Morović M, Grbec B, Bogner D, Skejić, S, Veža J., 2009. Physical and chemical properties of the water column and sediment at sea bass/sea bream farm in the middle Adriatic (Maslinova Bay). Acta Adriatica, 50 (1): 59-76.

Matijević, S., Bilić, J., Ribičić, D., Dunatov, J., 2012. Distribution of phosphorus species in below-cage sediments at the tuna farms in the middle Adriatic Sea (Croatia). Acta Adriatica, 53: 399-412.

Najdek, M., Travizi, A., Bogner, D., Blazina, M., 2007. Low impact of marine fish farming on sediment and meiofauna in Limski Channel (Northern Adriatic, Croatia). Fresenius. Environmental Bulletin, 16: 784-791.

Parsons, T.R., Maita, Y. i Lalli, C.M., 1985. In: A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis. Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney and Frankfurt, 173 str.

Paytan, A., Cade-Menun, B.J., McLaughlin, K. and Faul, K.L., 2003. Selective phosphorus regeneration of sinking marine particles: evidence from 31P-NMR. Marine Chemistry, 82 (1-2): 55-70.

Paytan, A. and McLaughlin, K., 2007. The oceanic phosphorus cycle. Chemical reviews, 107 (2): 563-576.

Penzar, B., Penzar, I.,Orlić, M., 2001. Vrijeme i klima hrvatskog Jadrana, Zagreb-Koprivnica-Split: Dr. Feletar, Hrvatski hidrografski institut, 2001; 258 str.

Pusceddu, A., Bianchelli, S., Gambi, C. and Danovaro, R., 2011. Assessment of benthic trophic status of marine coastal ecosystems: Significance of meiofaunal rare taxa. Estuarine, Coastal and Shelf Science 93(4): 420-430.

Redfield, A.C., Ketchum, B.H., Richards, F.A., 1963. The influence of organisms on the composition of seawater. In: Hill, M.N. (Ed.), The Sea, Interscience Publ., New York, Vol 2.; str. 27–77.

Tudor, M., Beg-Paklar, G., Dadić, V., Bogner, D., Matijević, S., Kušpilić, G., 2008. Studija o utjecaju na okoliš – Uzgajališta bijele ribe u limskom zaljevu. Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split, 148 str.

Tyrell, T. 1999. The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production. Macmillan Magazines Ltd, 400: 525-531.

UNESCO, 1983. Algoritms for computation of fundamental properties of seawater. UNESCO Technical Papers in Marine Science, No. 44, 53 str.

UNESCO, 1986. Progress on oceanographic tables and standards 1983-1986: Work and recommendations of the Unesco/SCOR/ICES/IAPSO Joint Panel., UNESCO Technical Papers in Marine Science, No. 50, 59 str.

ZAHVALA

Ovaj je rad izrađen na Institutu Ruđer Bošković u Rovinju.

Želja mi je izraziti iskrenu zahvalnost svim profesorima i suradnicima Instituta Ruđer Bošković koji su svojim nesebičnim znanjem i zalaganjem učinili, meni ionako privlačan studij još sadržajnijim i otvorili mi put za moje daljnje studijsko usavršavanje.

Posebice se zahvaljujem mojoj mentorici izv.prof.dr.sc.Tamari Đakovac koja je svojim znanjem, susretljivošću i razumijevanjem dala mi priliku da uspješno završim ovaj rad.

Zahvalio bih se dr. biologije Mileni Mičić i čitavom timu Akvarija Pula koji su mi dali šansu da volontiram u Akvariju i na taj način steknem više podataka i iskustva o predmetnoj tematici mojeg završnog rada.

Da bih napisao rad u ispravnoj formi, informatičku podršku pružali su mi Adnan Šatri i Kristijan Cindrić, kojima se također zahvaljujem.

Naravno, zahvalio bih se i mojim dragim kolegicama i kolegama koji su moj studij učinili vrlo ugodnim.