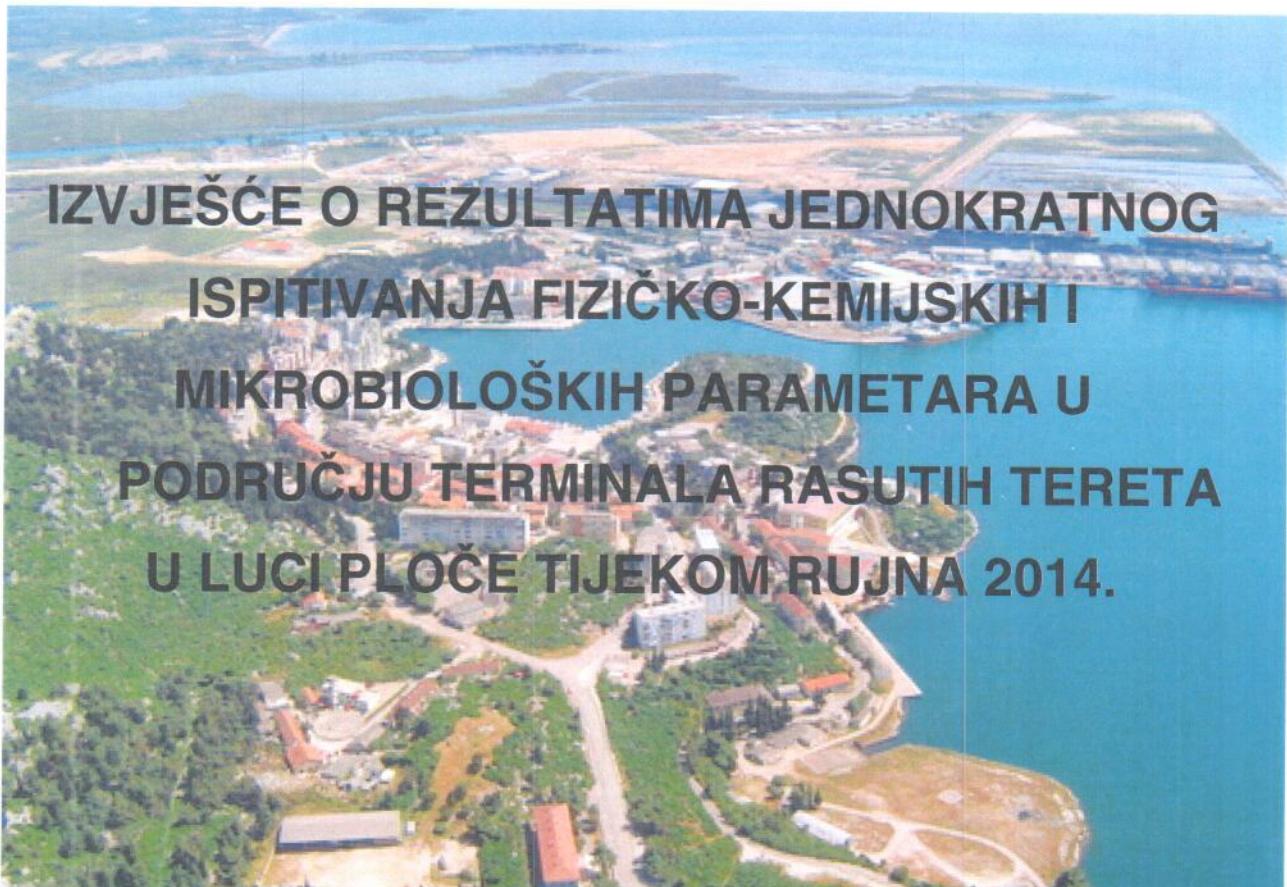


Institut za oceanografiju i ribarstvo  
Šetalište I. Međstrovića 63  
P.P. 500  
21000 SPLIT, HRVATSKA  
tel: +385 21 408000, fax: +385 21 358650  
e-mail: office@izor.hr, web: www.izor.hr



Institute of oceanography and fisheries  
Šetalište I. Međstrovića 63  
P.O.Box 500  
21000 SPLIT, CROATIA  
tel: +385 21 408000, fax: +385 21 358650  
e-mail: office@izor.hr, web: www.izor



**IZVJEŠĆE O REZULTATIMA JEDNOKRATNOG  
ISPITIVANJA FIZIČKO-KEMIJSKIH I  
MIKROBIOLOŠKIH PARAMETARA U  
PODRUČJU TERMINALA RASUTIH TERETA  
U LUCI PLOČE TIJEKOM RUJNA 2014.**

**Izvješće izradili:**

dr. sc. Grozdan Kušpilić  
Jelena Lušić, dipl. inž.  
Laboratorij za kemijsku oceanografiju i sedimentologiju

prof. dr. sc. Nada Krstulović  
Laboratorij za mikrobiologiju

prof. dr. sc. Branka Grbec  
dr. sc. Mira Morović  
Laboratorij za fiziku mora

Split, prosinac 2014.

Ravnatelj Instituta:



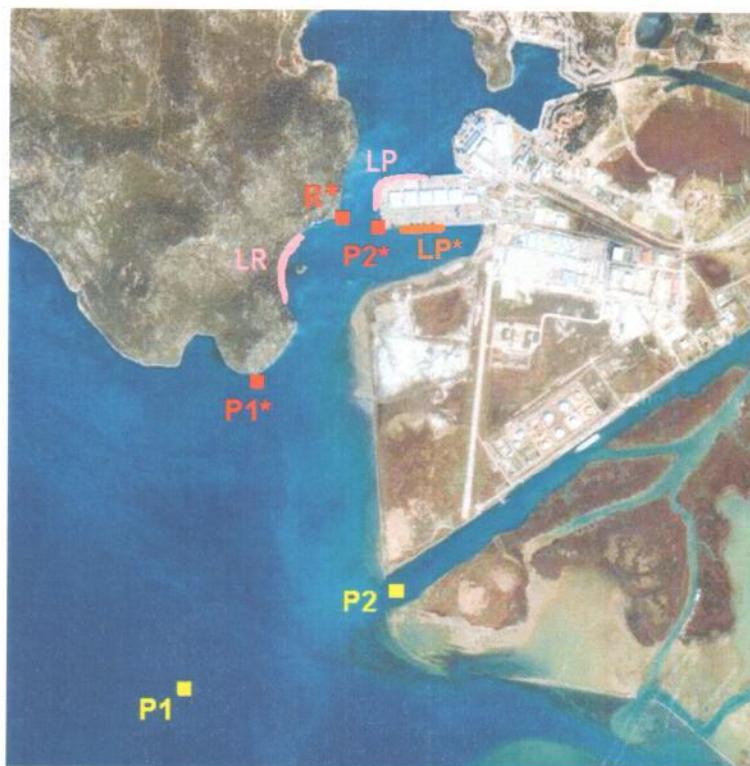
## KAZALO

1.	MATERIJAL I METODE .....	4
2.	REZULTATI ISTRAŽIVANJA .....	7
2.1.	Temperatura, salinitet i prozirnost .....	7
2.2.	Otopljeni kisik, pH i koncentracija amonijevih soli .....	11
2.3.	Mineralna ulja .....	14
2.4.	Teški metali u školjkašima .....	15
2.5.	Policiklički aromatski ugljikovodici .....	17
2.6.	Mikrobiološki parametri .....	18
3.	ZAKLJUĆCI I MIŠLJENJE .....	22
4.	LITERATURA .....	24

## 1. MATERIJAL I METODE

Dana 18. rujna 2014. god. u akvatoriju luke Ploče izvršena su, prema Programu praćenja stanja okoliša tijekom izgradnje Terminala rasutih tereta (MZOPU), sva potrebna mjerena i uzorkovanja za određivanje fizikalno-kemijskog i mikrobiološkog stanja morskog okoliša užeg područja.

Termohaline osobine vodenog stupca, prozirnost, kemijski parametri (otopljeni kisik, hranjive soli dušika i fosfora te mineralna ulja) kao i mikrobiološki parametri (heterotrofne bakterije, pokazatelji fekalnog onečišćenja) određeni su na postajama P1 i P2 (Slika 1), dok je uzorkovanje biološkog materijala (*Mytilus galloprovincialis*) za određivanje udjela teških metala i PAH-ova provedeno u infralitoralnim zonama odsječaka prirodne (R\*; Luka – Referentno područje) i umjetne obale (LP\*; Luka – Područje terminala). Tijekom prijašnjih istraživanja (od 2007. do 2013. godine) uzorkovanja školjkaša *Mytilus galloprovincialis* provedena su i na postajama P1\*, P2\*, LR i LP (Slika 1), međutim u 2014. godine ni na jednoj od navedenih postaja nisu nađene dovoljne količine biološkog materijala te je uzorkovanje obavljeno na postajama R\* i LP\*.



Slika 1. Postaje mjerena i uzorkovanja morske vode i školjkaša.

Vertikalna raspodjela temperature i saliniteta na istraživanim postajama određena je višeparametarskom sondom SEABIRD 25 uz korak usrednjavanja od 0.5 m.

Prozirnost morske vode određena je pomoću bijelo obojene Secchi ploče promjera 30 cm.

Morska voda za analizu kemijskih i mikrobioloških parametara uzorkovana je na istraživanim postajama Nansen–ovim crpcima na standardnim oceanografskim dubinama (0, 5, 10 i 2 m iznad morskog dna).

Sadržaj otopljenog kisika u uzorcima morske vode određen je titracijom s tiosulfatom prema Winkleru (Strickland and Parsons, 1968), pH vrijednost uzoraka izmjerene su pH metrom Sartorius, koncentracije hranjivih soli određene su fotometrijski na AutoAnalyzer-u III prema Grasshoff-u (1976), a koncentracije mineralnih ulja (definiranih prisutnošću zasićenih ugljikovodika sa C10 do C28 atoma ugljika: dekan, dodekan, tetradekan, heksadekan, oktadekan, eikosan, tetrakosan, heksakosan i oktakosan; kao i nižih C1 i C2 supstituenata benzena:toluen, etilbenzen i ksilen) akreditiranom GCMS analizom.

Ukupan broj heterotrofnih bakterija određen je direktnom metodom brojenja protočnim citometrom. Uzorci su nakon bojanja Sybr Green I (Molecular Probes) analizirani Beckman Coulter EPICS XL-MCL citometrom. Broj bakterija je izražen kao broj stanica u mililitru.

Kao pokazatelji fekalnog onečišćenja određeni su *Escherichia coli* i crijevni enterokoki. Uzorkovanje i analiza navedenih parametara su obavljeni u skladu s hrvatskim normama, odnosno analizirani su metodom membranske filtracije uz korištenje odgovarajućih selektivnih podloga.

Analize teških metala i PAH-ova provedena su u kompozitnim uzorcima dagnji s pojedinih postaja koji su sadržavali po 15 jedinki. Sakupljeni organizmi su očišćeni od vanjskog obraštaja, te je svakoj jedinki izmjerena dužina ljuštture. Seciranje je provedeno prema Bernhard-u (1996), prilikom kojeg su uklonjena bisusna vlakna, a mehani dio dagnje odvojen od ljuštture. Vaganjem je određena masa mekog tkiva svake jedinke. Uzorci su nakon seciranja pohranjeni u zamrzivaču na temperaturi od -20°C. Zamrznuti kompozitni uzorci tkiva su prije analize sušeni postupkom liofilizacije, te homogenizirani. Određivanje masenih udjela teških metala (Pb, Zn, Cu, Sn) provedeno je nakon razgradnje sa smjesom kiselina i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u mikrovalnoj pećnici na Atomskom apsorcijskom spektrometru na grafitnoj kivetii, dok je za analizu žive korišten Hg-Analizator. Analiza masenih udjela PAH-ova u uzorcima izvršena je kromatografski na HPLC-u nakon otapanja i ekstrakcije s heksanom i acetonitrilom.

Za interpretaciju rezultata istraživanja fizikalno-kemijskih parametara (izuzev mineralnih ulja) u istraživanom području korišteni su dugogodišnji podaci s postaje P1 iz monitoring projekata „Jadran“ i „Pag-Konavle“ (Slika 1) kao i granične vrijednosti pojedinih fizikalno-kemijskih pokazatelja navedenih u Uredbi o standardu kakvoća voda (73/2013), dok

su ustanovljene vrijednosti za mineralna ulja vrednovane prema iskustvenim saznanjima kao i prema rezultatima dosadašnjih istraživanja u području luke Ploče.

Rezultati istraživanja heterotrofnih bakterija također su referirani na obilježja postaje P1 (projekti „Jadran“ i „Pag-Konavle“). Ocjena stanja pokazatelja fekalnog onečišćenja na istraženim postajama obavljena je u skladu s Uredbom o kakvoći mora za kupanje (NN 73/08, poglavlje 2.4., tablica 7).

## 2. REZULTATI ISPITIVANJA

### 2.1. Temperatura, salinitet i prozirnost

#### Termohaline osobine

Rezultati višegodišnjih istraživanja termohalinskih osobina u Neretvanskom kanalu u sklopu «Projekta Jadran» ukazuju kako na promjenjivost temperature i saliniteta u ovom akvatoriju, pored sinoptički i sezonski kontroliranih procesa izmjene topline i vlage na granici atmosfera-more, dotok slatke vode rijekom Neretvom ima znatan utjecaj. Zbog neuobičajene količine oborine koja je tijekom rujna 2014. godine pala nad područjem istraživanog akvatorija salinitet je bio dodatno snižen. Izmjerene ovogodišnje vrijednosti temperature i saliniteta na istraženim postajama su prikazane u tablici 1, a njihova vertikalna raspodjela na slici 2.

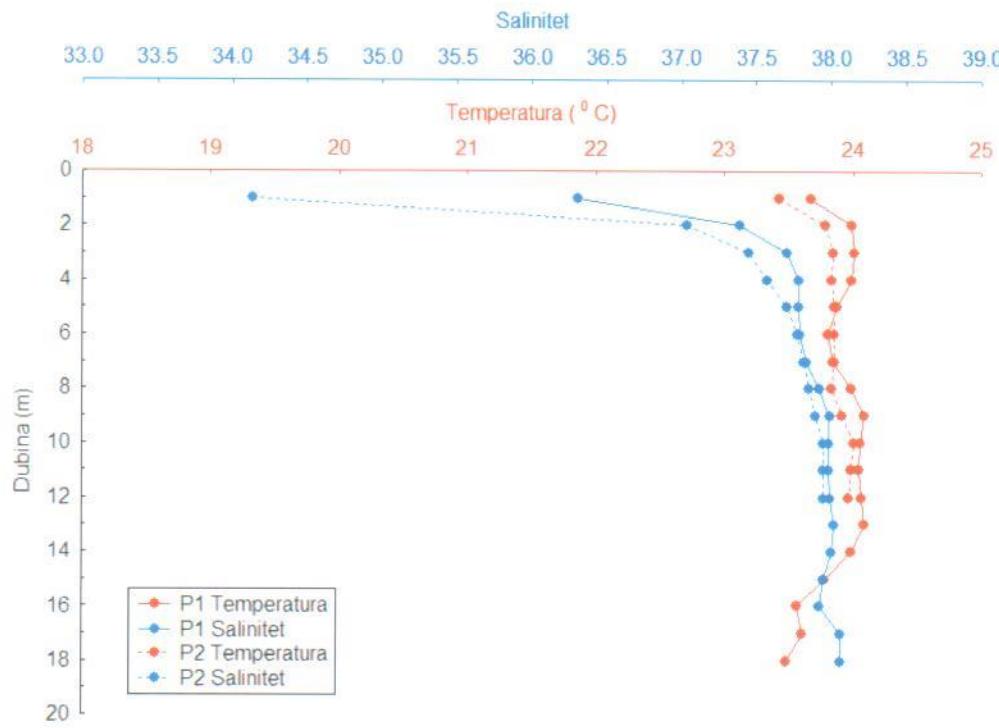
Tablica 1. Vertikalna raspodjela temperature i saliniteta, te ustanovljena prozirnost na postajama P1, i P2 izmjerenih 18. rujna 2014.

Postaja	Dubina (m)	Temperatura (°C)	Salinitet	Secchi (m)
P1	0	23,7	36,31	20
	5	23,9	37,78	
	10	24,1	38,00	
	18	23,5	38,07	
P2	0	23,4	34,14	5,5
	5	23,9	37,71	
	10	24,0	37,95	

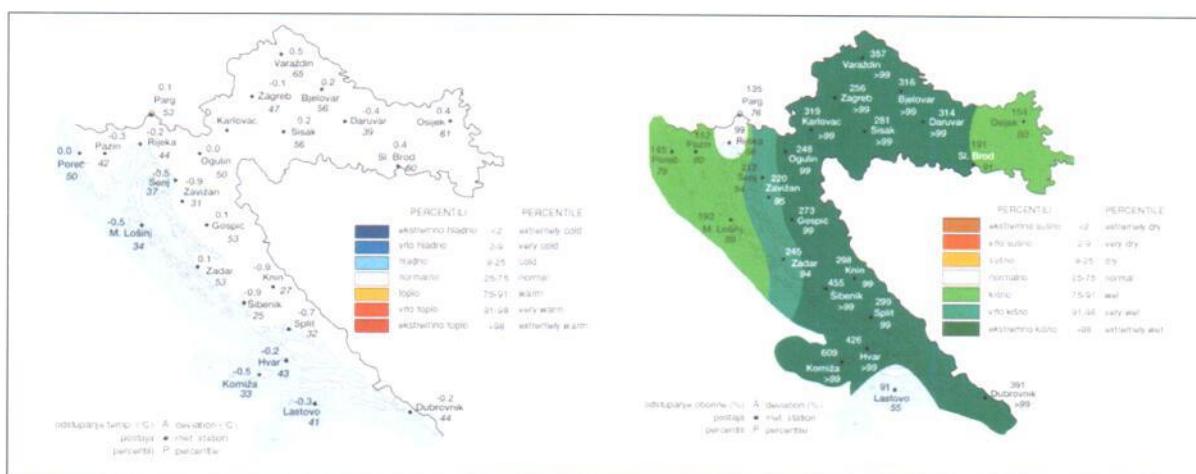
Vodeni stupac je na obje postaje bio blizu izotermnog stanja (23,5°C do 24,1°C na postaji P1 te 23,4°C do 24,0°C na postaji P2), pri čemu među postajama nisu ustanovljene značajnije razlike. Za razliku od ujednačene raspodjele temperature u vodenom stupcu, kod saliniteta je na obje postaje ustanovljen gradijent saliniteta između površine i dubljih slojeva. Vertikalni gradijent saliniteta je bio nešto jače izražen na postaji P2 (salinitet površinskog sloja je iznosio 34,14) u odnosu na postaju P1 (36,31), dok je salinitet dubljih slojeva na obje postaje oscilirao oko vrijednosti od 38.

Zbog uobičajeno tople i oborinom znatno bogate atmosfere (Slika 3), mjerena obavljena sredinom rujna odražavaju u površinskom sloju topao sloj sniženog saliniteta u odnosu na višegodišnje srednje vrijednosti.

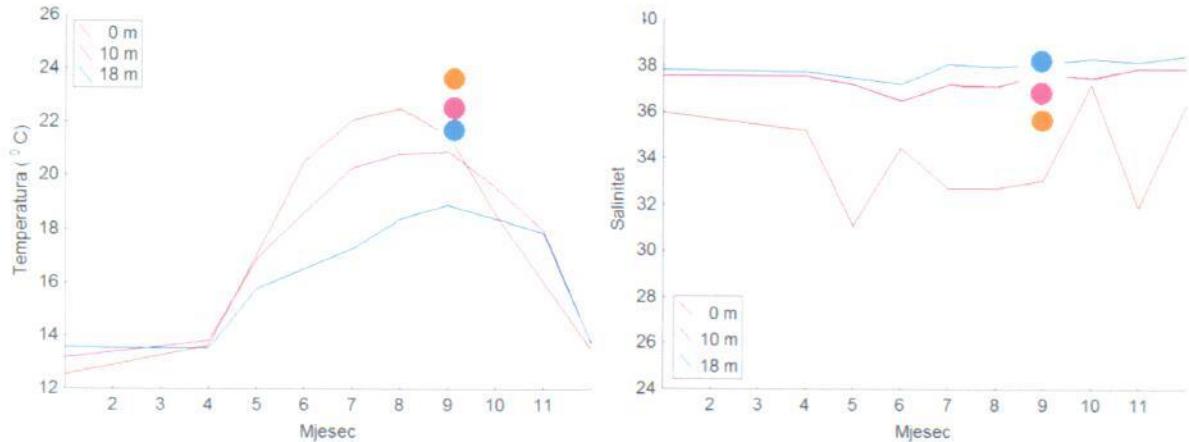
Analiza količine oborine za rujan 2014. pokazuje da je ovogodišnji rujan bio ekstremno kišan mjesec s iznadprosječnim brojem oborinskih dana. Međutim, treba istaći, da iako je rujan bio uobičajeno topao mjesec, zbog znatnih količina oborine površinski je sloj bio više zagrijan u odnosu za prosječne vrijednosti (Slika 4).



Slika 2. Vertikalna razdioba temperature i saliniteta na postajama P1 i P2 izmjerena 18. rujna 2014.



Slika 3. Odstupanje temperature zraka i količine oborine za rujan, 2014. u odnosu na višegodišnje razdoblje. Izvor: Klimatološka analiza DHMZ, Zagreb.



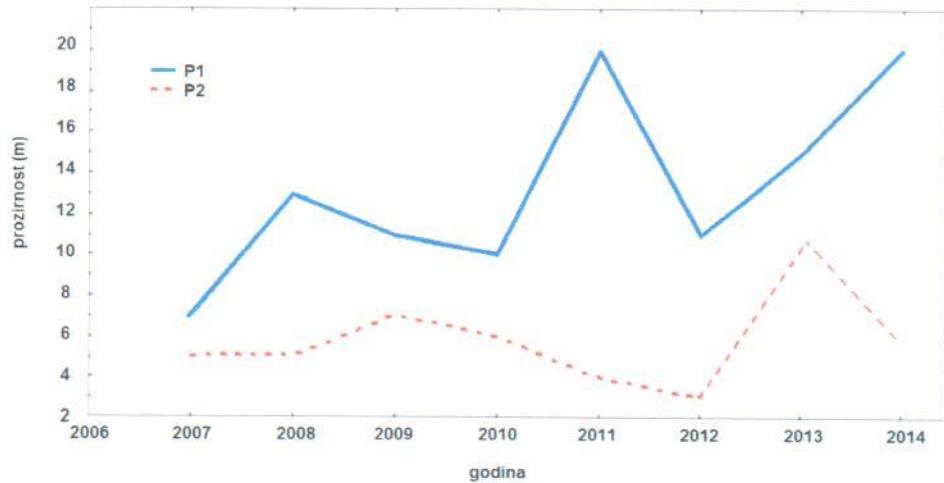
Slika 4. Srednji godišnji hod temperature i saliniteta na dubinama 0, 10 i 18 m na referentnoj postaji P1 (1977-2000) u usporedbi s izmjerenim vrijednostima za rujan, 2014. godine (●; ●, ●).

Izmjerena vertikalna razdioba temperature i saliniteta uobičajena je za kraj rujna kada se već počinje nazirati homogenizacija vodenog stupca kao posljedica smanjenja zagrijavanja iz atmosfere te miješanja vodenog stupca zbog pojačanog vjetra. Ovogodišnji je rujan bio oborinom bogat mjesec što se odrazilo na smanjenje sadržaja soli u površinskom sloju. Iako je ovogodišnji rujan bio uobičajeno topao mjesec, zbog znatnih količina oborine površinski je sloj mora bio više zagrijan u odnosu za prosječne vrijednosti.

### **Prozirnost**

Tijekom rujna 2014. godine na postaji P1 izmjerena je prozirnost od 20m, a na postaji P2 prozirnost od 5.5m (Tablica 1).

Obzirom na dosadašnje rezultate mjerjenja prozirnosti vodenog stupca na ovim postajama (Slika 5) možemo reći da je tijekom 2014. godine na postaji P1 ustanovljena najveća prozirnost od 2007. godine, dok je na postaji P2 ustanovljena, znatno manja, ali iznadprosječna prozirnost u odnosu na prethodno razdoblje mjerjenja.



Slika 5. Hod prozirnost na postajama P1 i P2 u razdoblju od 2007. do 2014. tijekom kolovoza/rujna.

Prema graničnim vrijednostima Uredbe o kakvoći voda (Tablica 2) stanje na ovim postajama se može, prema rezultatima jednokratnih mjerjenja, opisati kao vrlo dobro.

Tablica 2. Granične vrijednosti kategorija ekološkog stanja za osnovne fizikalno-kemijske pokazatelje u području prijelaznih voda.

OZNAKA TIPE	KATEGORIJA EKOLOŠKOG STANJA	Granična vrijednost ekološkog stanja za osnovne fizikalno-kemijske pokazatelje – vrijednost 50-tog percentila				
		Režim kisika		Hranjive tvari		Prozirnost
		Zasićenje kisikom	Anorganski dušik	Ortofosfat	Ukupni fosfor	Secchi prozirnost
		%	mmol/m <sup>3</sup>	mmol/m <sup>3</sup>	mmol/m <sup>3</sup>	m
HR-P1_2 HR-P1_3	vrlo dobro ili referentno	P: 80 – 120 D: > 80	P: < 80 D: < 5	< 0,1	< 0,3	> 7*
	dobro	P: 75-150 D: > 40	P: < 150 D: < 20	0,1 – 0,3	0,3 – 0,6	> 3*
HR-P2_2 HR-P2_3	vrlo dobro ili referentno	P: 80 – 120 D: > 80	P: < 60 D: < 5	< 0,1	< 0,3	> 5*
	dobro	P: 75 – 175 D: > 40	P: < 125 D: < 20	0,1 – 0,5	0,3 – 0,9	> 3*

P (površinski sloj) – sloj vodenog stupca od površine (0,5 m) do dubine halokline  
D (pridnjeni sloj) – sloj vodenog stupca 0,5-1m iznad dna  
\* u plićim područjima do dna

Napomena: Istraženo područje je u studiji „Karakterizacija područja i izrada prijedloga programa i provedba monitoringa stanja voda u prijelaznim i priobalnim vodama Jadranskog mora prema zahtjevima Okvirne direktive o vodama EU (2000/60/EC)“ (Institut za oceanografiju i ribarstvo, 2011) klasificirano kao prijelazne vode tipa P2\_3.

## 2.2. Otopljeni kisik, pH i koncentracije amonijevih soli, ukupnog anorganskog dušika i ortofosfata

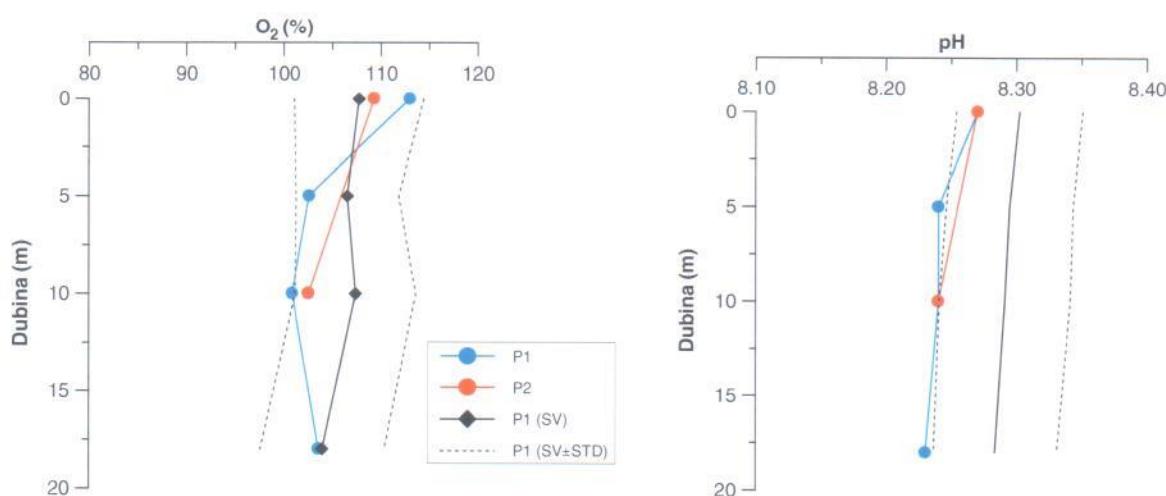
Rezultati analiza uzoraka na sadržaj otopljenog kisika, pH-vrijednosti i koncentracije amonijevih soli, ukupno otopljenog anorganskog dušika i ortofosfata prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Vertikalna raspodjela sadržaja otopljenog kisika ( $O_2$  ml/L), zasićenosti morske vode kisikom ( $O_2$  %), pH-vrijednosti, koncentracija amonijevih soli ( $NH_4^+$ ), ukupno otopljenog anorganskog dušika (TIN) i ortofosfata ( $PO_4^{3-}$ ) (mmol  $m^{-3}$ ) izmјerenih 18. rujna 2014.

Postaja	Dubina (m)	$O_2$ (ml/L)	$O_2$ (%)	pH	$c NH_4^+$ (mmol $m^{-3}$ )	$c TIN$ (mmol $m^{-3}$ )	$c PO_4^{3-}$ (mmol $m^{-3}$ )
P1	0	5,42	112,94	8,27	1,66	5,43	0,056
	5	4,86	102,59	8,24	0,80	1,08	0,071
	10	4,76	100,86	8,24	0,53	0,64	0,034
	18	4,94	103,58	8,23	0,34	0,42	0,023
P2	0	5,33	109,27	8,27	0,66	8,92	0,026
	10	4,85	102,55	8,24	0,55	1,05	0,044

### Stanje otopljenog kisika i pH-vrijednosti na istraženim postajama tijekom kolovoza 2013

Voden je stupac na obje postaje bio blago prezasićen kisikom (100,86 do 112,94%) što ukazuje na prevladavajuće procese fotosinteze u istraživanom području. Među postajama ustanovljene su samo manje razlike u zasićenju (do 3,7%), a i usporedba s prosječnim, višegodišnjem stanju na postaji P1, ne ukazuje na značajnija odstupanja (Slika 6).



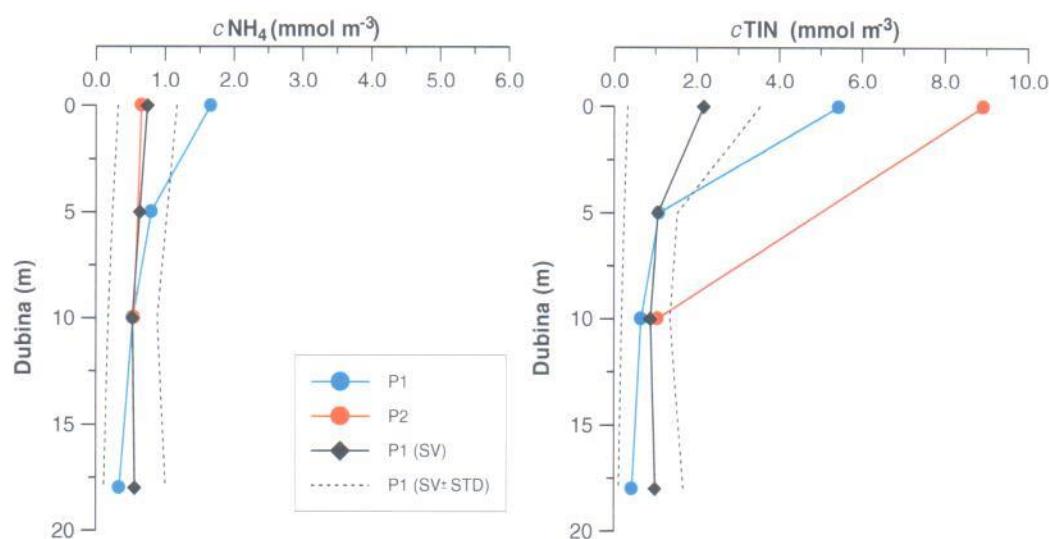
Slika 6. Vertikalni profili zasićenja vodenog stupca kisikom ( $O_2$  %) i pH vrijednosti na postajama P1 i P2 tijekom rujna 2014. god., uz prosječno ( $\pm 1$  standardna devijacija), višegodišnje (1998-2014) stanje ovih parametara na postaji P1 tijekom razdoblja kolovoz-rujan.

pH vrijednosti u uzorcima su bile u vrlo uskom rasponu od 8,23 do 8,27, što je za 0,3 do 0,5 pH jedinica niže u odnosu na višegodišnje, prosječne vrijednosti na postaji P1 (Slika 6).

#### ***Stanje amonijevih soli, ukupno otopljenog dušika i ortofosfata na istraženim postajama tijekom kolovoza 2014.***

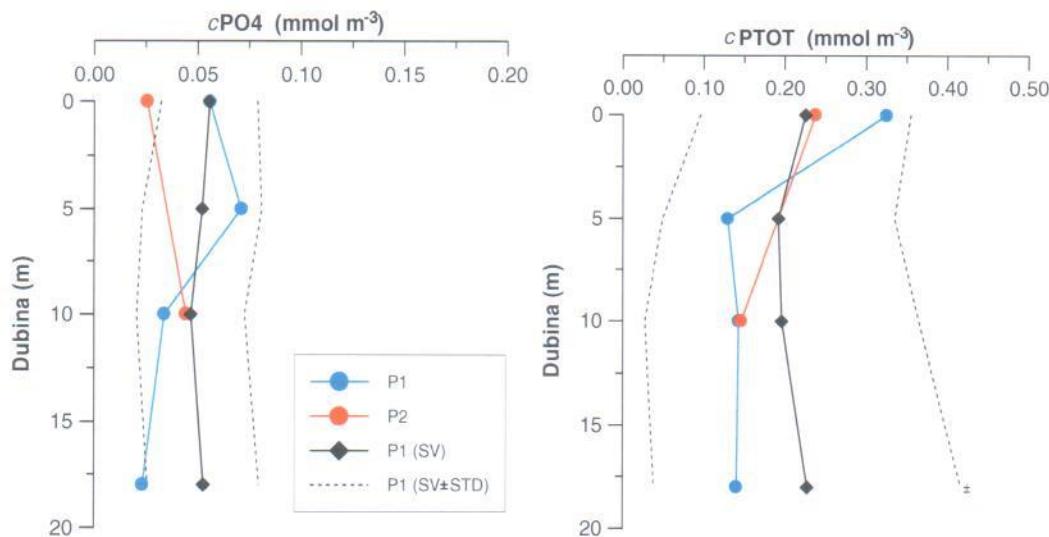
Koncentracije amonijevih soli ( $\text{NH}_4$ ) na postajama P1 i P2 bile su u rasponu od 0,24 do 1,66  $\text{mmol m}^{-3}$  (Tablica 3), što odgovara blago povišenom rasponu koncentracija za ovu hranjivu sol. Razlike među postajama bile su izražene samo u površinskom sloju (Slika 7), u kojem je kod postaje P1 ustanovljena i maksimalna koncentracija amonijevih soli. Ako stanje iz rujna 2014. godine usporedimo s prosječnim, višegodišnjim stanjem ( $\pm 1$  standardna devijacija) na postaji P1, možemo reći da se većina vrijednosti nalazi u uobičajenom rasponu, izuzev koncentracije zabilježene u površinskom sloju postaje P1.

Koncentracije ukupno otopljenog anorganskog dušika (TIN; tj. zbroj nitrata, nitrita i amonijevih soli) (Slika 7) bile su u rasponu od 0,42 do 8,92  $\text{mmol m}^{-3}$ , što prema rezultatima monitoring programama Vir-Konavle i Pag-Konavle (provedenog od 1974. do 2012. godine) te monitoring programa Jadran (provedenog od 1998. do 2011. godine) odgovara uobičajenom rasponu za područje delte Neretve. Najviše koncentracije anorganskog dušika u vodenom stupcu istraženih postaja ustanovljene su u površinskom sloju, a razlog tome su povišene koncentracije nitrata u ovom sloju uslijed njihovog dotoka rijekom Neretvom. Usporedba ovogodišnjeg stanja s prosječnim, višegodišnjim stanjem (Slika 7) ukazuje na uobičajenu raspodjelu ukupnog dušika u vodenom stupcu na obje postaje, uz izuzetak stanja u površinskom sloju, gdje se koncentracije nalaze izvan raspona.



Slika 7. Vertikalni profili koncentracija amonijevih soli ( $\text{NH}_4^+$ ) i ukupno otopljenog anorganskog dušika (TIN) na postajama P1 i P2 tijekom rujna 2014. god., uz prosječno ( $\pm 1$  standardna devijacija), višegodišnje (1998-2014) stanje ovih parametara na postaji P1 tijekom razdoblja kolovoz-rujan.

Koncentracije ortofosfata su na postajama P1 i P2 tijekom rujna 2014. godine bile u rasponu od 0,023 do 0,071 mmol m<sup>-3</sup> (Tablica 3) što odgovara uobičajenom rasponu ortofosfata za područja bez, ili vrlo slabog, antropogenog pritiska. Slična konstatacija može se iznijeti i za ukupni fosfor (PTOT), koji je bio u rasponu od 0,129 do 0,325 mmol m<sup>-3</sup>. Ovaj zaključak podupiru i prikazi vertikalnih profila ortofosfata i ukupnog fosfora na istraženim postajama (Slika 8) gdje je vidljivo da su vrijednosti uglavnom u skladu s višegodišnjim, prosječnim stanjem ovih hranjivih soli na postaji P1.



Slika 8. Vertikalni profili koncentracija ortofosfata ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) i ukupnog fosfora (PTOT) na postajama P1 i P2 tijekom rujna 2014. god., uz prosječno ( $\pm 1$  standardna devijacija), višegodišnje (1998-2014) stanje ovog parametra na postaji P1 tijekom razdoblja kolovoz-rujan.

#### **Ocjena stanja kemijskih pokazatelja u istraženom području u odnosu na granične vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja za pojedine kategorije ekološkog stanja prijelaznih voda**

Ustanovljene vrijednosti kemijskih parametara s postaja P1 i P2 možemo, osim prema iskustvenim saznanjima za ovakav tip voda, nakon objave Uredbe o standardu kakvoće voda (NN 73/2013) ocijeniti i na osnovi graničnih vrijednosti fizikalno-kemijskih pokazatelja iz priloga 1 ove uredbe (Tablica 2), i to:

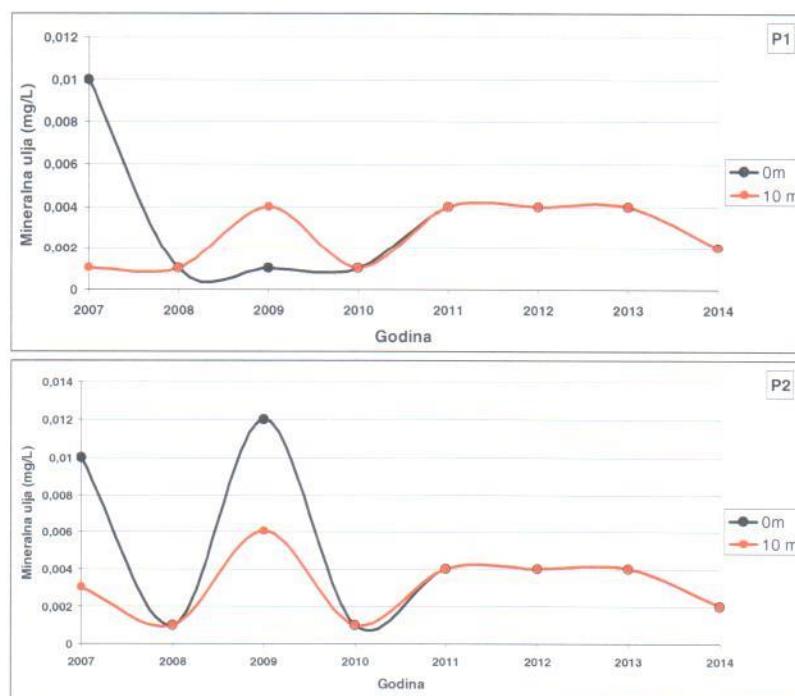
- kao vrlo dobro za otopljeni kisik u odnosu na obje postaje;
- kao vrlo dobro za koncentracije ukupno otopljenog anorganskog dušika u odnosu na obje postaje ;
- kao vrlo dobro za koncentracije ortofosfata u odnosu na obje postaje;
- kao vrlo dobro za koncentracije ukupno otopljenog fosfora za postaju P1, te kao dobro za postaju P2.

### 2.3. Mineralna ulja

Koncentracije mineralnih ulja (Tablica 4) bile su tijekom rujna 2014. godine u svim uzorcima ispod granice detekcije metode. Razlike među postajama nisu ustanovljene, a ovim niskim koncentracijama nastavlja se dobro i ujednačeno stanje akvatorija u odnosu na mineralna ulja od 2011. godine (Slika 9).

Tablica 4. Vertikalna raspodjela sadržaja mineralnih ulja na istraženim postajama za razdoblje od 2007. do 2014. godine.

Mineralna ulja (mg/L)										
Postaja	Dubina (m)	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	
P1	0	0,01	0,001	0,001	<0,001	<0,004	<0,004	<0,004	<0,002	
	5	-	-	-	-	-	-	-	-	
	10	<0,001	<0,001	0,004	<0,001	<0,004	0,004	<0,004	<0,002	
	18	0,003	-	-	-	-	-	-	-	
P2	0	0,01	<0,001	0,012	<0,001	<0,004	<0,004	<0,004	<0,002	
	10	0,003	<0,001	0,006	<0,001	<0,004	<0,004	<0,004	<0,002	



Slika 9. Promjene koncentracija mineralnih ulja u sloju od 0 i 10 m na istraženim postajama pločanskog akvatorija tijekom razdoblja 2007. - 2014.

## 2.4. Teški metali u školjkašima

Ustanovljeni maseni udjeli ekotoksičnih metala (Cu, Zn, Pb, Sn i HgT) u školjkašima (*Mytilus galloprovincialis*) iz akvatorija luke Ploče u rujnu 2014. godine prikazani su u tablici 5 i na slici 10, zajedno s rezultatima praćenja navedenih onečišćujućih tvari za razdoblje od 2007. do 2013. godine.

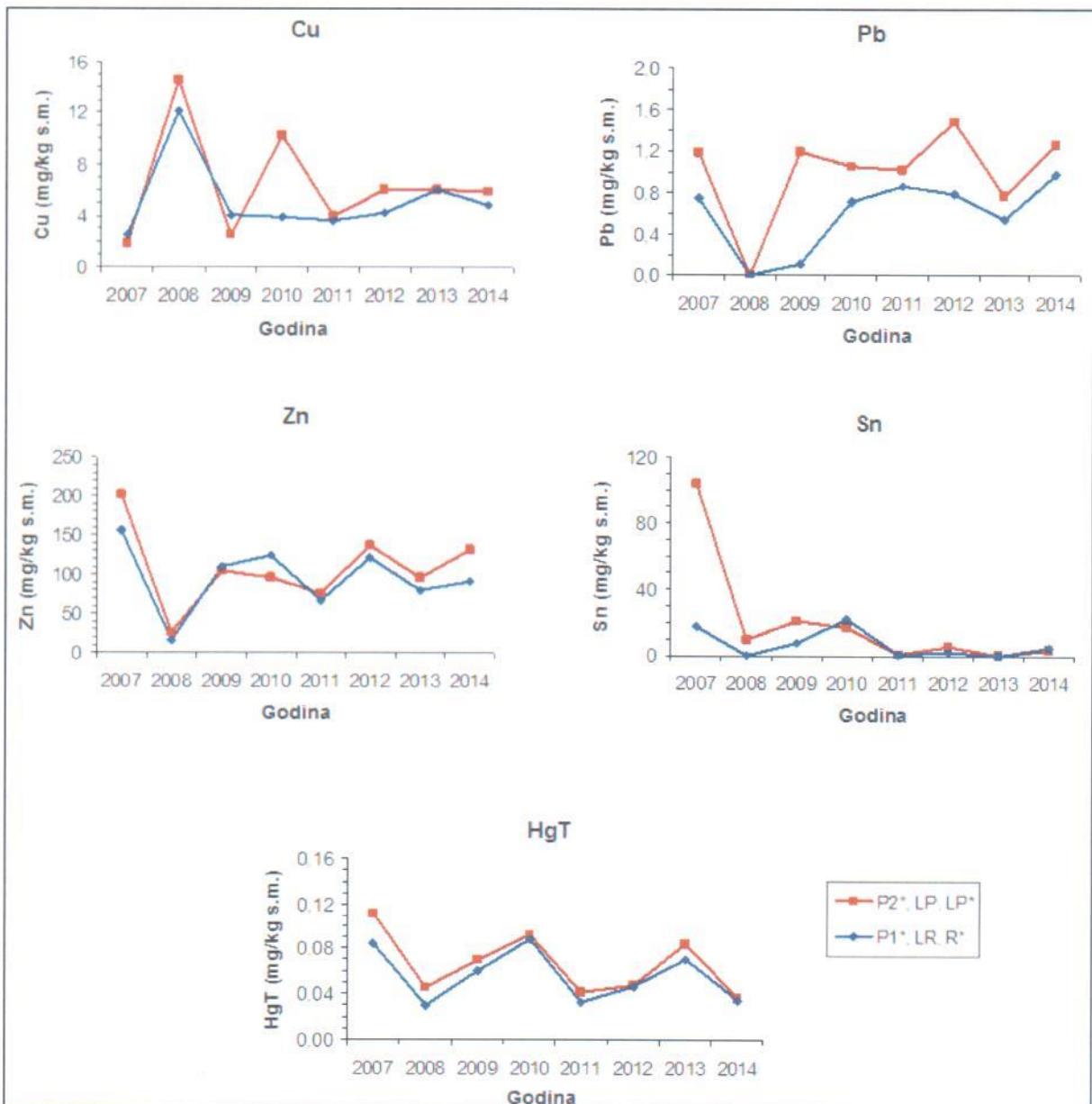
Tablica 5. Maseni udjeli (mg/kg suhe tvari) teških metala u školjkašima (*Mytilus galloprovincialis*) s istraženih postaja u akvatoriju luke Ploče za razdoblje od 2007. do 2014. godine.

Godina	Postaja	Cu	Zn	Pb	Sn	Hg
2014	R*	4,80	90,72	0,970	4,7	0,034
	LP*	5,86	132,04	1,252	3,3	0,036
2013	LR	6,05	80,50	0,551	< 0,025	0,070
	LP	6,08	95,24	0,763	< 0,025	0,084
2012	R*	4,23	121,85	0,784	1,72	0,046
	P2*	6,09	136,49	1,486	5,49	0,047
2011	P1*	3,62	66,87	0,863	0,854	0,032
	P2*	4,00	75,84	1,011	0,635	0,041
2010	P1*	3,91	125	0,713	22,3	0,088
	P2*	10,2	96,3	1,050	16,7	0,092
2009	P1*	4,04	110	0,105	7,55	0,059
	P2*	2,52	105	1,190	21	0,069
2008	P1*	12,11	15,74	< 0,001	< 0,01	0,029
	P2*	14,54	25,42	< 0,001	9,36	0,045
2007	P1*	2,49	156	0,742	17,4	0,084
	P3	1,8	201	1,180	104	0,111

U odnosu na prošlogodišnje vrijednosti zabilježen je blagi porast udjela cinka u školjkašima s obje postaje. Udjeli kositra i olova također su viši na obje ispitane lokacije, međutim, sve vrijednosti se nalaze unutar raspona vrijednosti zabilježenih u razdoblju 2007.-2013. Udjeli žive u školjkašima obje postaje su oko 50% niži u odnosu na vrijednosti iz 2013.g., dok se za bakar ne mogu uočiti značajne promjene u odnosu na prošlogodišnje vrijednosti.

Usporedbom dobivenih rezultata s istraživanjem sadržaja ekotoksičnih metala (Cu, Pb, Zn i HgT) u školjkašima sa 8 postaja u priobalnom području Republike Hrvatske, u 2013. godini (Tablica 6), može se zaključiti da su izmjerene koncentracije bakra, cinka, olova i žive u uzorcima školjkaša sa postaja LP\* i R\* niže u odnosu na prosječne udjele navedenih elemenata s drugih istraženih postaja u hrvatskom priobalu. Izuzev udjela cinka u

školjkašima postaje LP\* sve izmjerene vrijednosti se nalaze u prvom kvartilu vrijednosti dobivenih tijekom istraživanja u 2013. Vrijednosti kositra ne mogu se usporediti s obzirom da u navedenom istraživanju taj element nije obuhvaćen.



Slika 10. Promjene masenih udjela bakra (Cu), cinka (Zn), olova (Pb), kositra (Sn) i žive (HgT) u školjkašima (*Mytilus galloprovincialis*) s istraženih postaja u pločanskomakvatoriju tijekom razdoblja od 2007. do 2014. godine.

Iz prikazanih vrijednosti uočava se da su, izuzev kositra, udjeli svih ispitanih ekotoksičnih metala u školjkama s postaje LP\* viši u odnosu na masene udjele u školjkama s referentne postaje R\*. Među istraženim postajama nisu ustanovljene značajne razlike u odnosu na koncentracije žive, dok su koncentracije bakra, olova i cinka u školjkašima s

postaje LP\* između 20 i 40% više. Vrijednost masenog udjela kositra u školjkašima s postaje R\* je približno 40% viša od vrijednosti izmjerene na postaji koja se nalazi unutar lučkog područja, LP.

Tablica 6. Rezultati statističke analize podataka o sadržaju bakra, olova, cinka i žive (mg/kg suhe tvari) u ukupnom mekom tkivu školjkaša, *Mytilus galloprovincialis*, na 8 postaja u južnom, srednjem i sjevernom Jadranu u 2013. godini. Izvor podataka: IOR, Split

	Min.	Maks.	Srednja vrijednost	Stand. dev.	Medijan	Prvi kvartil (25%)	Treći kvartil (75%)
Cu	5,52	52,75	15,20	15,51	9,89	7,66	13,47
Pb	1,17	6,52	3,10	1,82	2,37	2,00	4,24
Zn	74,85	304,60	160,89	84,60	132,39	95,50	211,01
HgT	0,11	0,57	0,25	0,17	0,19	0,12	0,35

Za toksični element Pb, koji je uvršten na listu prioritetnih tvari (Direktiva o prioritetnim tvarima 2008/105/EC), definirana je najveća dozvoljena koncentracija (NDK) u tkivu školjkaša, riba i ribljih proizvoda (Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani, NN 146/12) i iznosi 1,5 mg/kg izraženo na mokru masu tkiva. Izmjerene vrijednosti koncentracija olova u školjkašima s pločanskog akvatorija višestruko su niže u odnosu na zakonski propisane dopuštene koncentracije, tj., maseni udio olova u školjkašima na istraženim postajama, izražen na mokru masu tkiva, iznosi: 0,15 mg/kg na postaji R\*, odnosno 0,19 mg/kg na postaji LP\*.

## 2.5. Policiklički aromatski ugljikovodici u školjkašima

PAH-ovi spadaju u skupinu postojanih organskih zagađivala, a glavna obilježja u odnosu na morski okoliš su njihova postojanost i podložnost procesima bioakumulacije i biomagnifikacije u organizmima. Analizom uzorka školjkaša na benzo (a) piren utvrđeni su maseni udjeli od 0,101 µg/kg suhe tvari na postaji LP\*, te < 0,1 µg/kg suhe tvari na postaji R\*. Obzirom da se u Pravilniku o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (NN 146/12), najveće dopuštene količine benzo (a) pirena za različite vrste hrane nalaze u rasponu od 1 do 6 µg/kg mokre mase možemo zaključiti da uzorci školjkaša *Mytilus galloprovincialis* tijekom 2014. godine nisu bili opterećeni benzo (a) pirenom.

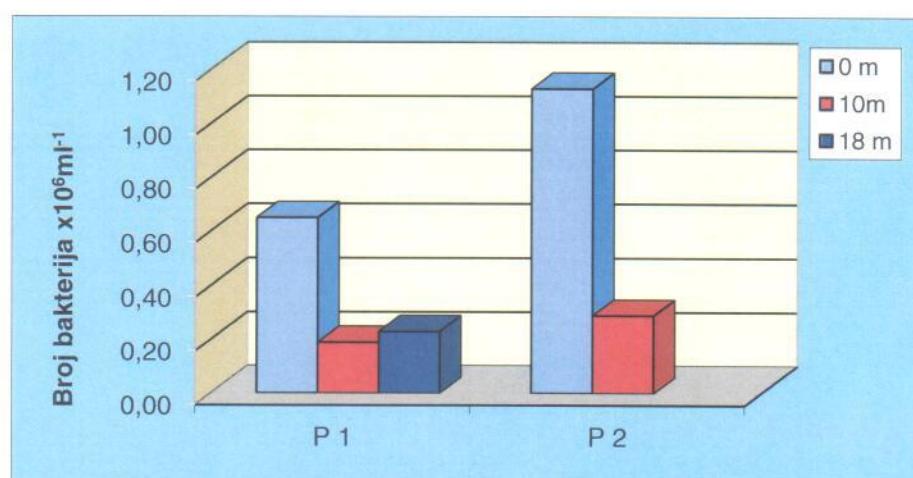
## 2.6. Mikrobiološki parametri

### 2.6.1. Heterotrofne bakterije

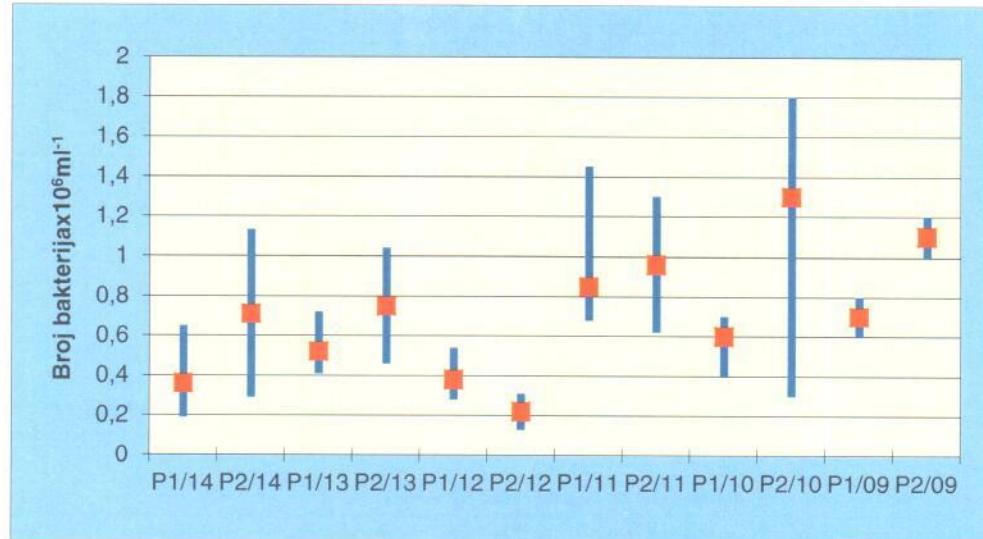
Uzorkovanje za analizu aerobnih heterotrofnih bakterija obavljeno je u rujnu 2014. godine na dvije postaje P1 i P2 (Slika 1). Na postaji P1 uzorci su uzeti iz površinskog, središnjeg (10m) i pridnenog sloja (18m), na postaji P2 iz površinskog i pridnenog sloja (10m).

Aerobne heterotrofne bakterije igraju vrlo važnu ulogu u morskom ekosustavu zahvaljujući svojim biokemijskim aktivnostima, odnosno sposobnostima da rabe i razgrađuju organsku tvar u otopljenom obliku. Svaka promjena u količini otopljene organske tvari u moru utječe na broj bakterija, njihovu metaboličku aktivnost kao i na njihov kvalitativni sastav. S obzirom na navedene značajke heterotrofne su se bakterije pokazale kao dobar pokazatelj stupnja eutrofikacije, bilo prilikom usporedbe različitih područja, bilo kod praćenja promjena stupnja eutrofikacije na vremenskoj skali.

Prosječna gustoća heterotrofnih bakterija za voden stupac na postaji P1 ispred same luke iznosila je  $0.36 \times 10^6 \text{ ml}^{-1}$ , na postaji P2  $0.71 \times 10^6 \text{ ml}^{-1}$ , što su uobičajene vrijednosti za ovo područje. Vertikalni gradijent gustoće je utvrđen na oba ovje postaje, s maksimalnim vrijednostima u površinskom sloju (Slika 11), što je u suglasju s termohalnim osobinama vodenog stupca. Uspoređujući vrijednosti gustoće heterotrofnih bakterija izmjerena u 2014. godini s vrijednostima izmjerena u razdoblju 2008-2013. godini proizlazi da su na ovom području izražene oscilacije brojnosti bakterija tijekom višegodišnjeg razdoblja istraživanja (Slika 12). Očito je da na raspodjelu bakterija na ovom području, osim same blizine užem području luke Ploče, značajnog utjecaja ima i rijeka Neretva o kojoj ovisi unos organskog materijala na kojega ova skupina bakterija brzo reagira.



Slika 11. Brojnost heterotrofnih bakterija na užem području luke Ploče u listopadu 2014. godine



Slika 12. Usporedba brojnosti heterotrofnih bakterija u razdoblju od 2009. do 2014. godine

U usporedbi s literaturnim podacima za gustoću heterotrofnih bakterija proizlazi da je gustoća bakterija na istraživanome području umjerenih vrijednosti. Općenito se gustoća bakterija duž gradijenta od oligotrofnog do eutrofnog mora kreće u rasponu od  $10^5$  stanica  $\text{ml}^{-1}$  do  $10^7$  stanica  $\text{ml}^{-1}$ , a u ekstremno eutrofnim sredinama dostiže vrijednosti od  $10^8$  stanica  $\text{ml}^{-1}$  (Krstulović, 1992). Naime, bakterijska brojnost je u pravilu odgovor na prosječno stanje bogatstva pojedinog morskog područja, pri čemu se brojnosti manje od  $1 \times 10^6$  stanica  $\text{ml}^{-1}$  smatraju tipičnim za oligotrofna mora (Cotner i Biddanda, 2002). S obzirom da su izmjerene vrijednosti za gustoću heterotrofnih bakterija na području luke Ploče tijekom rujna 2014. godine, kao i tijekom višegodišnjeg razdoblja istraživanja, bile u granicama od  $10^5$  do  $10^6$  stanica  $\text{ml}^{-1}$  to se može zaključiti da je more ispitivanog područja imalo osobine oligotrofnog do umjerenog eutrofnog područja.

### 2.6.2. Pokazatelji fekalnog onečišćenja

Pokazatelji fekalnog onečišćenja (*Escherichia coli* i crijevni enterokoki) ispitani su u površinskom sloju mora na postajama P1 i P2 u rujnu 2014. godine. Uzorkovanje i analiza navedenih parametara su obavljeni u skladu s hrvatskim normama, odnosno analizirani su metodom membranske filtracije uz korištenje odgovarajućih selektivnih podloga. Procjena sanitarno-kakvočne morske vode izvršena je prema Uredbi o sanitarno-kakvočnoj morskoj vodi za kupanje; Narodne Novine, br. 73, 2008) (Tablica 7).

Tablica 7. Standardi za ocjenu kakvoće mora nakon svakog ispitivanja.

Pokazatelj	Kakvoća mora			Metoda ispitivanja
	Izvrsna	Dobra	Zadovoljavajuća	
Crijevni enterokoki (broj kolonija u 100 ml)	< 60	61-100	101-200	HRN EN ISO 7899-1
<i>Escherichia coli</i> (broj kolonija u 100 ml)	< 100	101-200	201-300	HRN EN ISO 9308-1

Prisustvo pokazatelja fekalnog onečišćenja utvrđeno je na obadvije ispitivane postaje, ali u vrlo niskim koncentracijama temeljem kojih se mogu svrstati u područje izvrsne kakvoće mora (Tablica 8).

Tablica 8. Rezultati ispitivanja sanitarno-kakvoće mora u rujnu 2014. godine

Pokazatelj	Kakvoća mora	
	Postaja P1	Postaja P2
Crijevni enterokoki (broj kolonija u 100 ml)	12	21
<i>Escherichia coli</i> (broj kolonija u 100 ml)	12	10

Podaci se ne mogu uspoređivati sa svim prethodnim godinama istraživanja s obzirom da su do 2009. godine obrađivani prema Uredbi koja je bila na snazi do siječnja 2009. godine (Narodne Novine, br. 33, 1996), a prema kojoj se procjena obavljala na temelju koncentracija ukupnih koliforma, fekalnih koliforma i fekalnih streptokoka. Međutim, bez obzira na promjene pokazatelja fekalnog onečišćenja i izmijenjene vrijednosti za procjenu kakvoće mora, važno je napomenuti da je ispitivano područje pod stalnim utjecajem fekalnih otpadnih voda, ali u koncentracijama koje od 2009. godine tijekom ispitivanja nisu prelazile dozvoljene granične vrijednosti (Tablica 9), što više bile su izrazito niske. No, treba napomenuti da je za donošenje realne procjene sanitarno-kakvoće ispitivanog područja potrebno obavljati učestalija mjerenja, posebice u ljetnom razdoblju.

Tablica 9. Ocjena sanitарне kakvoće mora prema Uredbama koje su bile na snazi u razdobljima uzorkovanja: ispitivanja u 2007. i 2008. prema Uredbi o standardima kakvoće mora na morskim plažama (NN 33/1996), od 2009. godine prema Uredbi o kakvoći mora za kupanje (NN 73/2008).

God	Postaja	Ocjena kakvoće mora			
		Izvrsna	Dobra	Zadovoljavajuća	Nezadovoljavajuća
2007	P1				
	P2				
2008	P1				
	P2				
2009	P1				
	P2				
2010	P1				
	P2				
2011	P1				
	P2				
2012	P1				
	P2				
2013	P1				
	P2				
2014	P1				
	P2				

### **3. ZAKLJUČCI I MIŠLJENJE**

Prema prikazanim rezultatima fizičko-kemijskih i mikrobioloških parametara određenih u uzorcima iz akvatorija luke Ploče za rujan 2014. može se zaključiti:

- ovogodišnji je rujan bio oborinom bogat mjesec što se odrazilo prvenstveno na smanjenje saliniteta u površinskom sloju. Vertikalni gradijent saliniteta je bio nešto jače izražen na postaji P2 (salinitet površinskog sloja je iznosio 34,14) u odnosu na postaju P1 (36,31). Voden stupac je na obje postaje bio blizu izotermnog stanja (23,5°C do 24,1°C na postaji P1 te 23,4°C do 24,0°C na postaji P2), pri čemu među postajama nisu ustanovljene značajnije razlike;
- na postaji P1 ustanovljena je prozirnost od 20 m, dok je na postaji P2 izmjerena niža prozirnost od 5,5m. Izmjerena prozirnosti na postaji P1 predstavlja za razdoblje mjerjenja od 2007. do 2014. godine najveću ustanovljenu prozirnost, a prozirnost na postaji P2 iznadprosječnu vrijednost za navedeno razdoblje. Prema graničnim vrijednostima iz Uredbe o kakvoći voda, stanje vodenog stupca obzirom na prozirnost može se na obje postaje opisati kao vrlo dobro;
- stanje kemijskih pokazatelja za voden stupac (otopljeni kisik, pH vrijednosti, hranjive soli dušika i fosfora) je bilo uglavnom u suglasju s prosječnim, višegodišnjim stanjem ovih parametara na postaji P1 ispred luke Ploče i nema naznaka značajnijeg antropogenog utjecaja na ove parametre. Ako klasificiramo stanje istraženih postaja prema graničnim vrijednostima fizikalno-kemijskih pokazatelja iz Uredbe o kakvoći voda, stanje vodenog stupca obzirom na zasićenje kisikom i koncentracije otopljenog anorganskog dušika te ortofosfata možemo za obje postaje opisati kao vrlo dobro, a obzirom na ukupni fosfor kao vrlo dobro za postaju P1 te kao dobro za postaju P2;
- koncentracije mineralnih ulja bile su u svim uzorcima ispod granice detekcije metode (<0,002 µg/L), tako da se ovim niskim koncentracijama nastavlja dobro i ujednačeno stanje akvatorija u odnosu na mineralna ulja od 2011. godine;
- maseni udjeli svih teških metala u školjkašima uzorkovanim na postaji LP\* bili su povišeni u odnosu na uzorke s referentne postaje R\*. Koncentracije bakra, olova, cinka i žive ustanovljene u školjkašima s postaje LP\* nalaze se unutar raspona dosadašnjih vrijednosti zabilježenih u ovom području, dok je maseni udio kositra značajno niži. Koncentracije svih metala u školjkašima s postaje R\* nalaze se unutar

višegodišnjeg raspona vrijednosti ustanovljenih u uzorcima s referentne postaje. Koncentracije bakra, olova, cinka i žive niže su od prosječnih vrijednosti izmjerena u školjkašima uzorkovanim u drugim područjima hrvatskog priobalja pod antropogenim utjecajem, što ukazuje na slabo opterećenje istraženog područja navedenim teškim metalima. Maseni udjeli olova, koji je uvršten na listu prioritetnih tvari, u školjkašima s obje postaje niži su od zakonski propisanih vrijednosti koje su određene Pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (NN 146/12);

- maseni udjeli PAH-ova u školjkašima iz pločanskog područja su bile vrlo niske i zadovoljavaju norme Pravilnika o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (NN 146/12);
- brojnosti heterotrofnih bakterija ukazuju na izrazite oscilacije u razdoblju provođenja monitoring programa (2007.-2014.), ali kako niti u jednom uzorkovanju nisu prelazile vrijednosti od  $10^6$  stanica ml<sup>-1</sup> to se može zaključiti da je more ispitivanog područja imalo osobine oligotrofnog do umjerenog eutrofnog područja;
- prisustvo pokazatelja fekalnog onečišćenja utvrđeno je na obje ispitivane postaje, ali u vrlo niskim koncentracijama kao i prethodnom razdoblju istraživanja. Temeljem utvrđenih vrijednosti obje postaje se prema Uredbi o kakvoći mora za kupanje (NN 73/2008) mogu svrstati u područje izvrsne kakvoće mora.

#### **4. LITERATURA**

- Bernhard, M., 1976. Manual of methods in aquatic environment research. Part 3. Sampling and analyses of biological material. FAO, 124 p.
- Cotner, J.B., Biddanda, B.A. 2002. Small players, Large role: microbial influence on biogeochemical processes in pelagic aquatic ecosystems, *Ecosystems*, 5:105-121.
- Grasshoff, K. 1976. Methods of seawater analysis, Verlag Chemie, Weinheim, 307 p.
- Institut „R. Bošković“ - Centar za istraživanje mora, Izviješća Projekta «Jadran», 1999 - 2009, Rovinj.
- Institut za oceanografiju i ribarstvo, Izviješća Projekta „Vir-Konavle“ i „Pag-Konavle“, 1974 - 2010, Split.
- Institut za oceanografiju i ribarstvo, Studija „Karakterizacija područja i izrada prijedloga programa i provedba monitoringa stanja voda u prijelaznim i priobalnim vodama Jadranskog mora prema zahtjevima Okvirne direktive o vodama EU (2000/60/EC)“, 2011, Split.
- Krstulović,N.1992. Bacterial biomass and production rates in the central Adriatic. *Acta Adriat.* Vol 33, 1992, pp 49-65.
- Narodne Novine 146/12. Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani. Zagreb, 2012.
- Narodne Novine 73/13. Uredba o standardu kakvoće voda, Zagreb, 2013.
- Strickland, J.D.H. and Parsons,T.R., 1968. A Practical Handbook of Seawater Analysis. Bulletin of the Reseach Board of Canada, 167, 311 p.

