

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

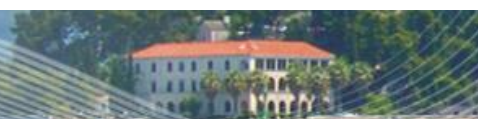


Institute of oceanography and fisheries
Šetalište I. Meštrovića 63
P.O.Box 500
21000 SPLIT, CROATIA
tel: +385 21 408000, fax: +385 21 358650
e-mail: office@izor.hr, web: www.izor

**IZVJEŠĆE O REZULTATIMA JEDNOKRATNOG
ISPITIVANJA FIZIČKO-KEMIJSKIH I
MIKROBIOLOŠKIH PARAMETARA U
PODRUČJU TERMINALA RASUTIH TERETA
U LUCI PLOČE TIJEKOM KOLOVOZA 2015.**



Institut za oceanografiju i ribarstvo
Split, Šetalište Ivana Meštrovića 63



Izviješće 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, studeni 2015.

Ravnatelj Instituta:

dr. sc. Nedo Vrgoč

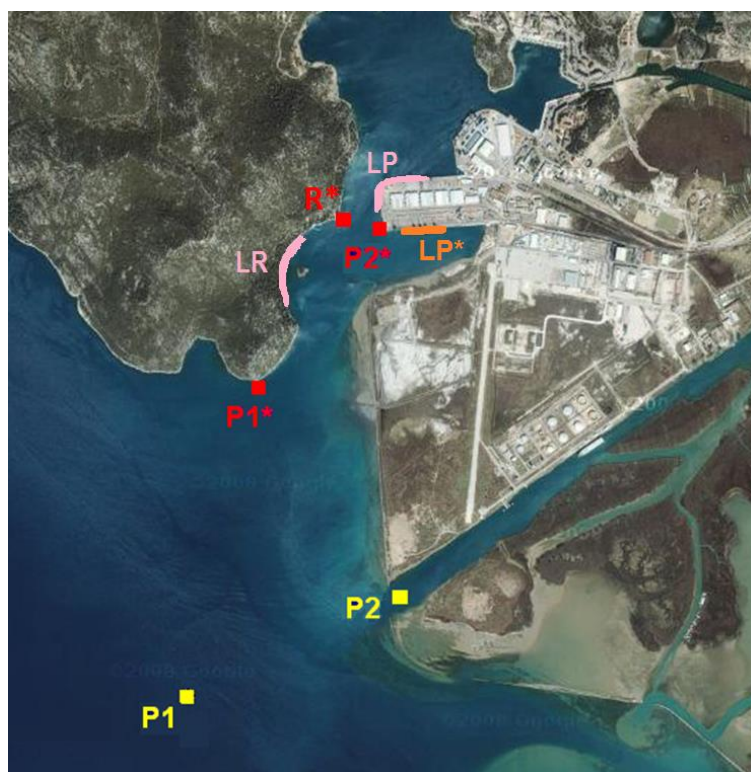
K A Z A L O

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	18
2.6.	Mikrobiološki parametri	19
3.	ZAKLJUČCI I MIŠLJENJE	23
4.	LITERATURA	25

1. MATERIJAL I METODE

Dana 24. kolovoza 2015. god. u akvatoriju luke Ploče izvršena su, prema Programu praćenja stanja okoliša tijekom izgradnje Terminala rasutih tereta (MZOPU), sva potrebna mjerenja 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 (LR; Luka – Referentno područje) i umjetne obale (LP*; Luka – Područje terminala). Tijekom prijašnjih istraživanja (od 2007. do 2014. godine) uzorkovanja školjkaša *Mytilus galloprovincialis* provedena su i na postajama P1*, P2*, R* i P2* (Slika 1), međutim u 2015. godine dovoljne količine biološkog materijala ustanovljene su samo na postajama LP* i LR.



Slika 1. Postaje mjerenja 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 Skalar metodom određivanja mineralnih ulja (SOP-60-058; Izdanje 01).

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 obavljani u skladu s hrvatskim normama (NN 73/08), 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 ljuštore. Seciranje je provedeno prema Bernhard-u (1996), prilikom kojeg su uklonjena bisusna vlakna, a mekani dio dagnje odvojen od ljuštore. 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 H₂O₂ u mikrovalnoj pećnici, metodom induktivno spregnute plazme-optičko emisijske spektrometrije (ICP-OES), dok je sadržaj ukupne žive određen metodom atomske apsorpcijske spektrometrije, tehnikom hladnih para (CV-AAS). Analiza masenih udjela PAH-ova u uzorcima izvršena je kromatografski na HPLC-u nakon otapanja i ekstrakcije s heksanom i acetonitrilom.

Za interpretacija 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 8).

2. REZULTATI ISPITIVANJA

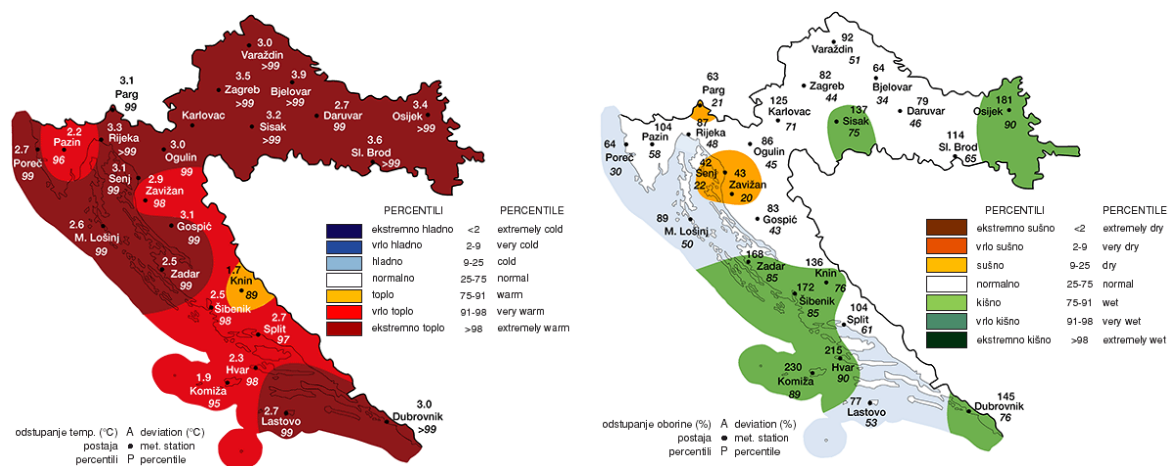
2.1. Temperatura, salinitet i prozirnost

Termohaline osobine

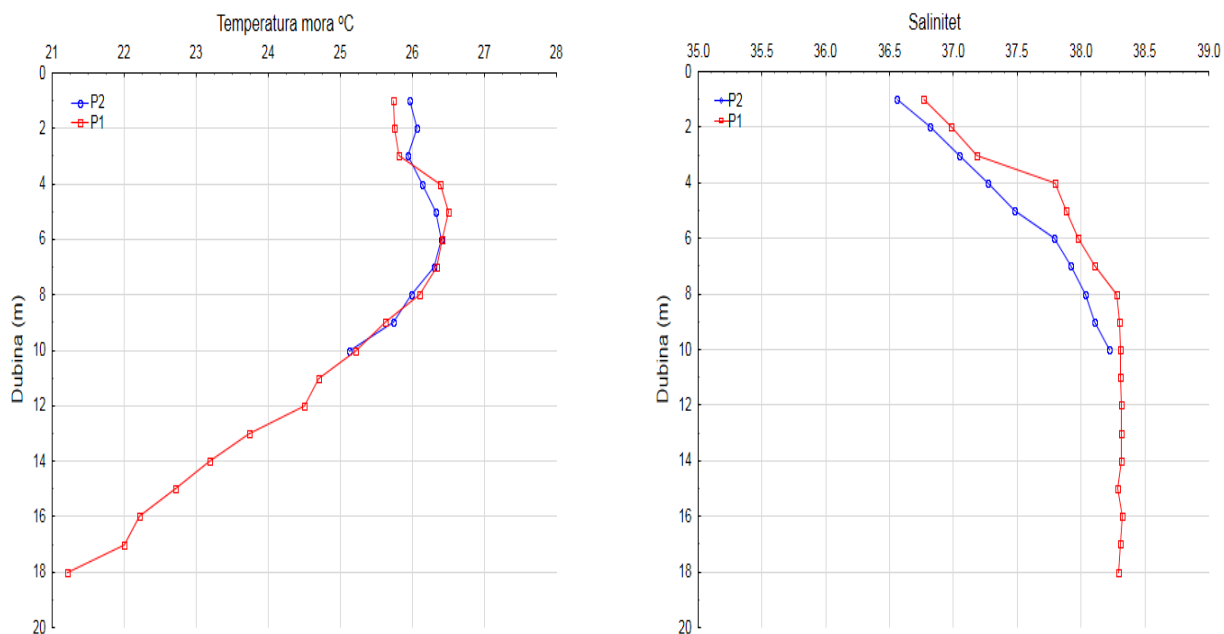
Rezultati višegodišnjih istraživanja termohalinih osobina u Neretvanskom kanalu u sklopu «Projekta Jadran» ukazuju kako na promjenjivost temperature i saliniteta u ovom akvatoriju, pored sinoptički i sezonski kontroliranih procesa izmjene topline i vlage na granici atmosfera-more, dotok slatke vode rijekom Neretvom ima znatan utjecaj. Zbog vrlo zagrijane atmosfere tijekom kolovoza 2015. godine koja je bila nastavak ekstremno vrućih dana tijekom prethodnih mjeseci, temperatura mora bila je neuobičajeno visoka. Istovremeno uz uobičajene količine oborina (Slika 2) plitki površinski sloj bio je vrlo zagrijan i relativno povećanog iznosa saliniteta. Izmjerene ovogodišnje vrijednosti temperature i saliniteta na istraženim postajama su prikazane u tablici 1, a njihova vertikalna raspodjela u vodenom stupcu prikazana je na slici 3.

Tablica 1. Vertikalna raspodjela temperature i saliniteta, te ustanovljena prozirnost na postajama P1 i P2 izmjerenih 24. kolovoza 2015.

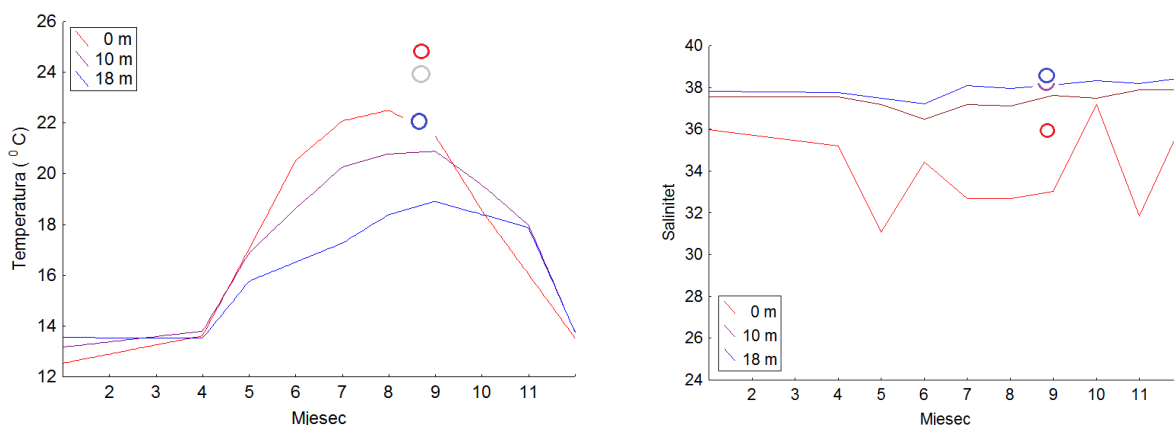
Postaja	Dubina (m)	Temperatura (°C)	Salinitet (‰)	Secchi (m)
P1	0	25,74	36,76	10
	5	26,51	37,88	
	10	25,22	38,31	
	18	21,21	38,29	
P2	0	25,97	36,56	4
	5	26,33	37,48	
	10	25,13	38,22	



Slika 2. Odstupanje temperature zraka i količine oborine za kolovoz 2015. u odnosu na višegodišnje razdoblje. Izvor: Klimatološka analiza DHMZ, Zagreb.



Slika 3. Vertikalna razdioba temperature i saliniteta na postajama P1 i P2 izmjerena 24. kolovoza 2015.

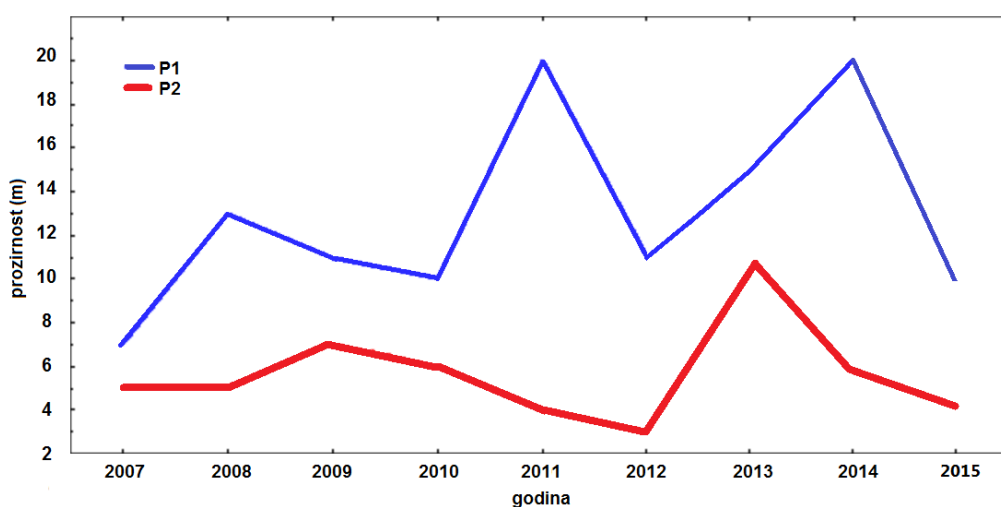


Slika 4. Srednji godišnji hod temperature i saliniteta na dubinama 0, 10 i 18 m na referentnoj postaji P1 (2007-2000) u usporedbi s izmjerenim vrijednostima za kolovoz, 2015. godine (;)

Zbog ekstremno tople atmosfere, mjerenja obavljena krajem kolovoza odražavaju, u odnosu na višegodišnje srednje vrijednosti (Slika 4), vrlo zagrijan površinski sloju nešto povišenog saliniteta.

Prozirnost

Na refentnoj je postaji P1 u kolovozu 2015. izmjerena prozirnost od 10m, a na postaji P2 je izmjerena prozirnost od 4 m (Slika 5). Obje izmjerene prozirnosti se nalaze u rasponu do sada izmjerenih prozirnosti na tim postajama (7 do 20m na postaji P1 te 3 do 11m na postaji P2). Hod prozirnosti na ove dvije postaje ne pokazuje sličnost kakvu bi mogle imati postaje koje su smještene relativno blizu.



Slika 5. Hod prozirnost na postajama P1 i P2 u razdoblju kolovoza 2015.

Na najvećem dijelu obalnog i otvorenog Jadrana kolovoz je mjesec s izrazito visokom prozirnošću (Morović i sur., 2010) te je izmjerena prozirnost od 10 m na postaji P1 relativno niska prozirnost za ovo razdoblje godine, ali nije neuobičajena jer su se slične ili niže vrijednosti zapažene i 2007., 2009., 2010. i 2012. godine.

Prozirnost od 4 m nije neuobičajena za postaju P2, iako su ovako niske vrijednosti uglavnom uobičajene za zimsko razdoblje u plitkim zatvorenijim priobalnim područjima Jadrana. Ipak, na ovoj je postaji prozirnost i u ranijim godinama uglavnom bila niska i u ljetnom razdoblju (osim u 2013.), što ukazuje na stalni antropogeni utjecaj.

Prema graničnim vrijednostima Uredbe o kakvoći voda (Tablica 2) stanje se na postaji P1 prema prozirnosti od 10 m može ocijeniti kao vrlo dobro, dok se za prozirnost od 4 m na P2 može dati ocjena dobrog stanja.

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

OZNAKA TIPA	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	Ortofosfati	Ukupni fosfor	Secchi prozirnost
		%	mmol/m ³	mmol/m ³	mmol/m ³	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

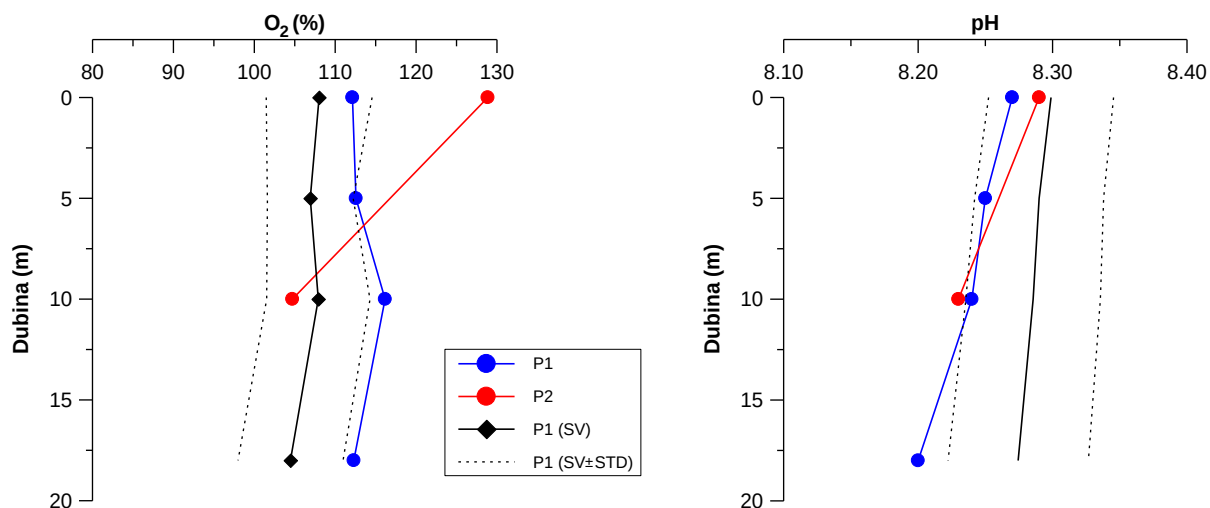
Rezultati analiza uzoraka na sadržaj otopljenog kisika, pH-vrijednosti i koncentracije amonijevih soli, ukupno otopljenog anorganskog dušika, ortofosfata i ukupnog fosfra prikazani su u tablici 3.

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-}) i ukupnog fosfora (PTOT) ($mmol\ m^{-3}$) izmjerenih 24. kolovoza 2015.

Postaja	Dubina (m)	O_2 (ml/L)	O_2 (%)	pH	c ($mmol\ m^{-3}$)			
					NH_4^+	TIN	PO_4^{3-}	PTOT
P1	0	5,24	112,14	8,27	0,510	5,147	0,093	0,206
	5	5,10	112,57	8,25	0,529	1,017	0,063	0,170
	10	5,36	116,17	8,24	0,105	0,372	0,046	0,179
	18	5,56	112,30	8,20	0,268	0,639	0,066	0,187
P2	0	6,13	128,87	8,29	0,725	6,632	0,157	0,347
	10	4,85	104,71	8,23	2,105	2,815	0,100	0,159

Stanje otopljenog kisika i pH-vrijednosti na istraženim postajama tijekom kolovoza 2015

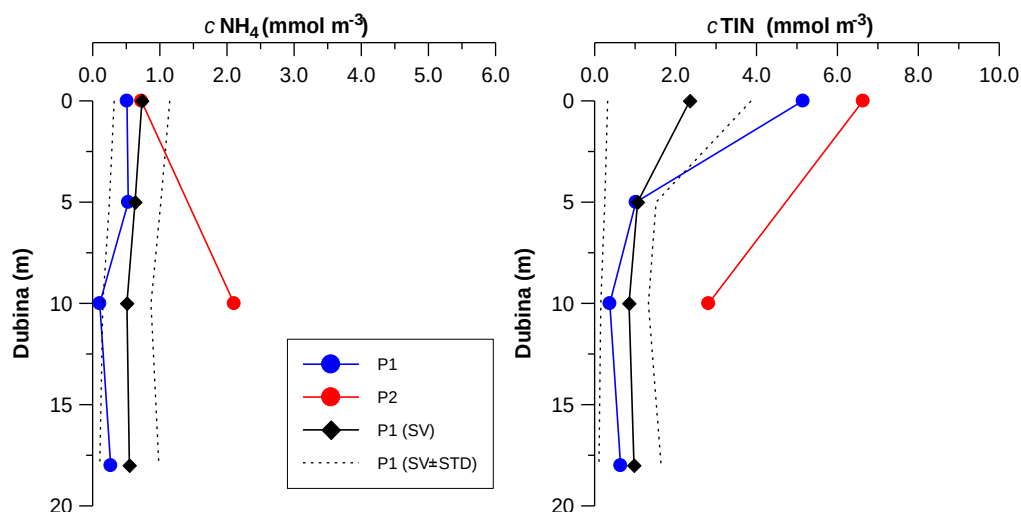
Vodeni je stupac na obje postaje bio prezasićen kisikom što ukazuje na prevladavajuće procese fotosinteze u istraživanom području. Prema stupnju prezasićenja jasno se izdvaja površinski sloj postaje P2 gdje je ustanovljena vrijednost od 128,87%, što je znatno iznad višegodišnje srednje vrijednosti (Slika 6). Ovaj maksimum, zabilježen na postaji P2, jasno ukazuje na intenzivnije procese primarne proizvodnje organske tvari u području unutar luke. Za razliku od otopljenog kisika, kod pH vrijednosti nisu ustanovljene značajnije razlike među postajama te su vrijednosti uglavnom bile unutar područja višegodišnjih srednjih vrijednosti ± 1 standardne devijacije (Slika 6).



Slika 6. Vertikalni profili zasićenja vodenog stupca kisikom (O₂ %) i pH vrijednosti na postajama P1 i P2 tijekom kolovoza 2015. god., uz prosječno ± 1 standardna devijacija, višegodišnje (1998-2015) stanje ovih parametara na postaji P1 tijekom razdoblja kolovoz-rujan.

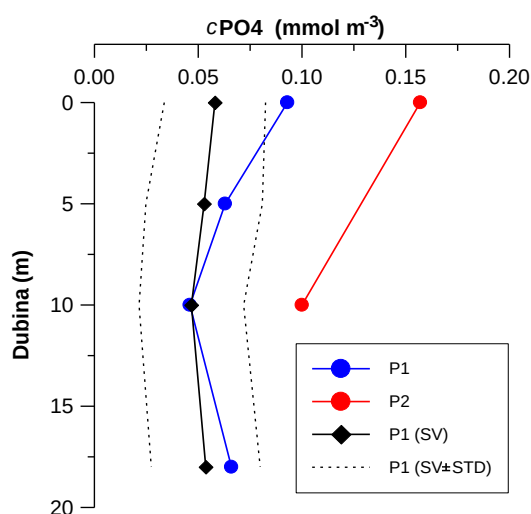
Stanje amonijevih soli, ukupno otopljenog dušika i ortofosfata na istraženim postajama tijekom kolovoza 2013.

Koncentracije amonijevih soli (NH₄) na postaji P1 bili su u relativno uskom rasponu od 0,105 do 0,529 mmol m⁻³, dok je na postaji P2 unutar luke ustanovljen znatno veći raspon (0,725 – 2,105 mmol m⁻³) (Tablica 3). Uspoređujući ove koncentracije s višegodišnjim srednjim vrijednostima (Slika 7), možemo reći da su uglavnom u uobičajenom rasponu srednje vrijednosti ± 1 standardne devijacije, izuzev maksimuma zabilježenog u pridnenom sloju postaje P2. Obzirom da su amonijeve soli samo jedan oblik otopljenog anorganskog dušika u prirodnim vodama zanimljivo je razmotriti i stanje ukupno otopljenog anorganskog dušika (zbroj nitrata, nitrita i amonijevih soli) u ovom području. Kako je iz vertikalne raspodjele (Slika 7) vidljivo obje postaje obilježene su površinskim maksimumima. Ovakva raspodjela je tipična za estuarna područja u Jadranu, a izazvana je pojavom stabilne halo – i kemokline u vodenom stupcu ovih područja. Iako je vertikalna raspodjela otopljenog anorganskog dušika relativno slična, koncentracije na postaji P2 su osjetno veće (oko 1,5 mmol m⁻³) u odnosu na P1 (Slika 7), i nalaze se izvan koncentracijskog područja višegodišnjih srednjih vrijednosti ± 1 standardna devijacija.



Slika 7. Vertikalni profili koncentracija amonijevih soli (NH_4^+) i ukupno otopljenog anorganskog dušika (TIN) na postajama P1 i P2 tijekom kolovoza 2015. god., uz prosječno (± 1 standardna devijacija), višegodišnje (1998-2015) stanje ovih parametara na postaji P1 tijekom razdoblja kolovoz-rujan.

Vrlo slično stanje (pojava površinskih maksimuma, povišene koncentracije na postaji P2 u odnosu na postaju P1 i višegodišnje vrijednosti) ustanovljeni su i kod ortofosfata (Slika 8).



Slika 8. Vertikalni profili koncentracija ortofosfata (PO_4^{3-}) na postajama P1 i P2 tijekom kolovoza 2015. god., uz prosječno (± 1 standardna devijacija), višegodišnje (1998-2015) stanje ovog parametra na postaji P1 tijekom razdoblja kolovoz-rujan.

Iz do sada prikazanog stanja kemijskih parametara možemo zaključiti da je postaja P2 u području luke obilježena većim koncentracijama hranjivih soli u odnosu na postaju P1, što prema zabilježenom zasićenju vodenog stupca kisikom, potiče intenzivniju proizvodnju organske tvari u području luke.

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 za:

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

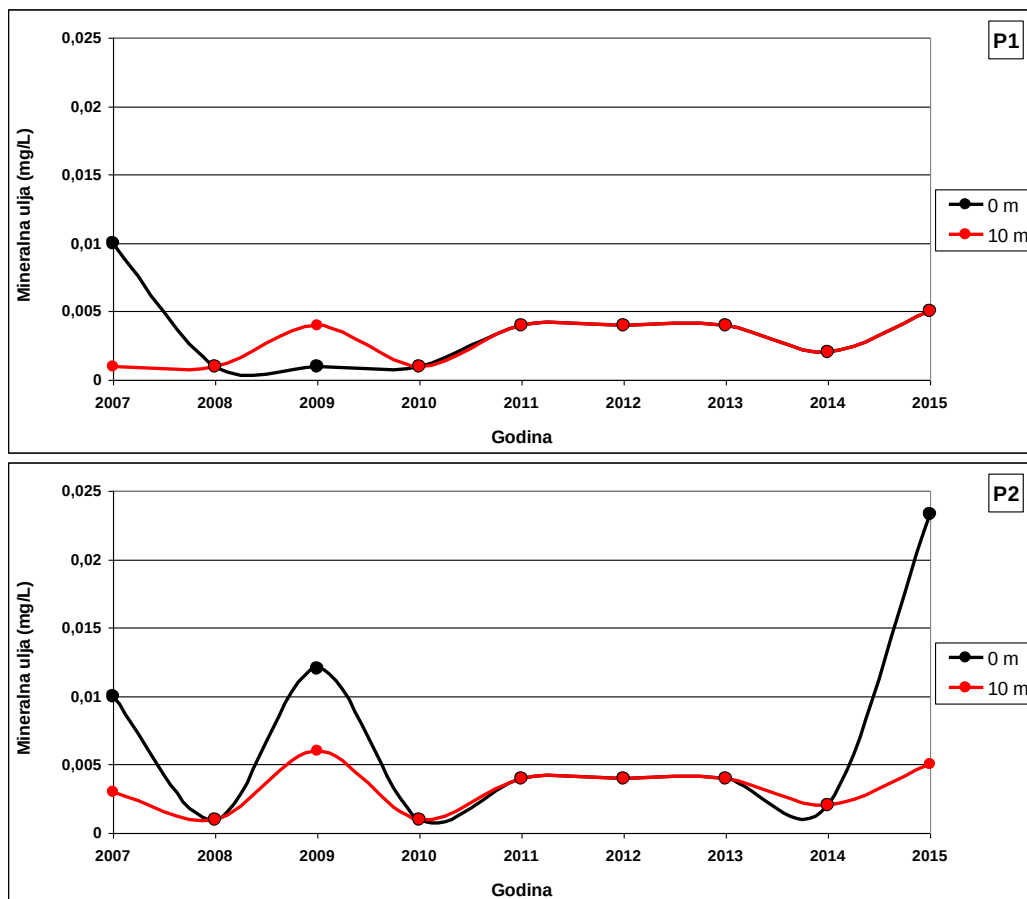
2.3. Mineralna ulja

Koncentracije mineralnih ulja (Tablica 4) bile su tijekom kolovoza 2015. godine ispod granice detekcije metode, izuzev u površinskom sloju postaje P2, gdje je ustanovljena nešto povišena vrijednost (0,0233 mg/L). Ova vrijednost predstavlja ujedno i do sada najveću zabilježenu koncentraciju u ovom području (Slika 9).

Tablica 4. Vertikalna raspodjela sadržaja mineralnih ulja na istraženim postajama za razdoblje od 2007. do 2015. godine.

Mineralna ulja (mg/L)										
Postaja	Dubina (m)	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
P1	0	0,01	0,001	0,001	<0,001	<0,004	<0,004	<0,004	<0,002	<0,005
	5	-	-	-	-	-	-			
	10	<0,001	<0,001	0,004	<0,001	<0,004	0,004	<0,004	<0,002	<0,005
	18	0,003	-	-	-	-	-	-	-	
P2	0	0,01	<0,001	0,012	<0,001	<0,004	<0,004	<0,004	<0,002	0,0233
	10	0,003	<0,001	0,006	<0,001	<0,004	<0,004	<0,004	<0,002	<0,005

Obzirom da u Uredbi o standardu kakvoće voda (NN 73/2013) za mineralna ulja nisu definirane granične vrijednosti u površinskim vodama (unutar koje se nalaze prijelazne i priobalne vode) ustanovljenu koncentraciju ne možemo kvalificirati. Porijeklo mineralnih ulja na ovoj postaji nije moguće odrediti.



Slika 9. Promjene koncentracija mineralnih ulja u sloju od 0 i 10 m na istraženim postajama pločanskog akvatorija tijekom razdoblja 2007. - 2015.

2.4. Teški metali u školjkašima

Ustanovljeni maseni udjeli ekotoksičnih metala (Cu, Zn, Pb, Sn i HgT) u školjkašima (*Mytilus galloprovincialis*) uzorkovanih u akvatoriju luke Ploče, u kolovozu 2015. godine, prikazani su u tablici 5 i na slici 10, zajedno s rezultatima praćenja navedenih onečišćujućih tvari za razdoblje od 2007. do 2014. godine.

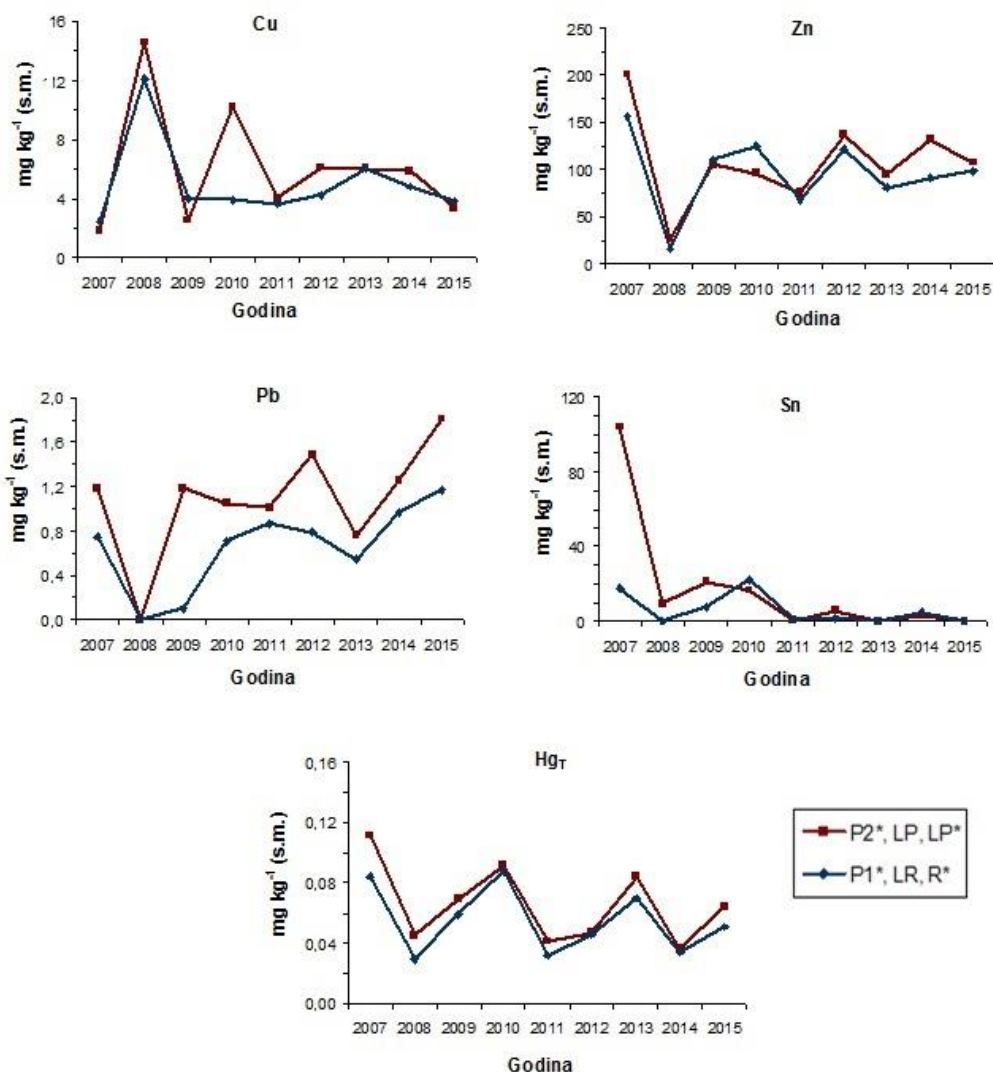
Tablica 5. Maseni udjeli (mg/kg suhe tvari) teških metala u školjkašima (*Mytilus galloprovincialis*) s istraženih postaja u akvatoriju luke Ploče za razdoblje od 2007. do 2014. godine.

Godina	Postaja	Cu	Zn	Pb	Sn	Hg _T
2015	LR	3,868	97,52	1,17	< 0,05	0,064
	LP*	3,372	107,6	1,81	< 0,05	0,051
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

Vrijednosti sadržaja Cu, Zn, Pb, Sn i Hg_T u uzorcima školjkaša u 2015. godini nalaze se unutar raspona vrijednosti zabilježenih u razdoblju od 2007. do 2014. godine. Usporedba rezultata s prošlogodišnjim vrijednostima ukazuje na porast udjela olova i žive na postaji LP* za otprilike 40%. Na referentnoj postaji su također izmjerene više vrijednosti olova (20%) i žive (90%). Vrijednosti cinka i bakra na postaji LP* su otprilike 20%, odnosno 40% niže od prošlogodišnjih. Sadržaj kositra je na obje postaje znatno niži i nalazi se ispod granice detekcije analitičke metode.

U tablici 6 prikazani su rezultati praćenja sadržaja metala u školjkašima prikupljenima u hrvatskim priobalnim područjima, u razdoblju od 2000.-2013. godine (izvor podataka: Institut za oceanografiju i ribarstvo). Usporedbom vrijednosti sadržaja metala u školjkašima iz akvatorija luke Ploče s rezultatima dugogodišnjih mjerenja, može se zaključiti da se izmjerene vrijednosti ekotoksičnih metala u uzorcima s postaja LP* i LR kreću u rasponu vrijednosti ustanovljenih tijekom dosadašnjih istraživanja školjkaša. Vrijednosti bakra, cinka, olova i ukupne žive na obje postaje su niže od prosječnih vrijednosti ustanovljenih za te metale u razdoblju od 2000. – 2013. godine. Izuzev udjela cinka i olova u školjkašima postaje LP*, sve izmjerene vrijednosti se nalaze u prvom kvartilu vrijednosti dobivenih tijekom

višegodišnjeg praćenja. Vrijednosti kositra ne mogu se usporediti s obzirom da taj element nije obuhvaćen u navedenom višegodišnjem istraživanju.



Slika 10. Promjene masenih udjela bakra (Cu), cinka (Zn), olova (Pb), kositra (Sn) i ukupne žive (Hg_T) u školjkašima (*Mytilus galloprovincialis*) s istraženih postaja u pločanskomakvatoriju tijekom razdoblja od 2007. do 2015. godine.

Iz prikazanih vrijednosti uočava se da su, izuzev kositra i bakra, udjeli svih ispitanih ekotoksičnih metala u školjkama s postaje LP* viši u odnosu na masene udjele u školjkama s referentne postaje LR. Maseni udjeli olova i žive u školjkašima s postaje LP* su 55% odnosno 20% viši u odnosu na referentnu postaju. Na postaji LP* zabilježen je 10% veći udio cinka u odnosu na referentnu postaju, međutim, udio bakra u školjkašima s postaje LP* je 13% niži od referentne vrijednosti. Vrijednosti masenog udjela kositra u školjkašima s obje postaje niže su od granice detekcije analitičke metode.

Tablica 6. Rezultati statističke analize podataka o sadržaju bakra, olova, cinka i žive (mg/kg suhe tvari) u ukupnom mekom tkivu školjkaša, *Mytilus galloprovincialis*, u priobalju južnog, srednjeg i sjevernog Jadrana, u razdoblju od 2000. - 2013. godine. Izvor podataka: IOR, Split.

	Min.	Maks.	Srednja vrijednost	Stand. dev.	Medijan	Prvi kvartil (25%)	Treći kvartil (75%)
Cu	3,08	369,31	14,81	26,59	10,25	7,59	15,44
Pb	0,28	15,06	3,16	2,89	2,17	1,27	3,87
Zn	57,07	563,45	155,74	71,90	145,52	105,62	181,38
HgT	0,04	10,30	0,50	1,32	0,20	0,12	0,33

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: 0,21 mg/kg na postaji LR, odnosno 0,33 mg/kg na postaji LP*.

2.5. Polciklički 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. Rezultati analiza uzoraka školjkaša na benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(a)antracen i krizen (Tablica 7) pokazuju da su sve vrijednosti bile ispod granice detekcije.

Tablica 7. Koncentracije ispitanih PAH-ova (µg/kg suhe tvari) u školjkašima *Mytilus galloprovincialis* uzetih na postajama LP* i LR tijekom kolovoza 2015. godine.

Postaja	Koncentracije (µg/kg s.t.)			
	Benzo(a)piren	Benzo(b)fluoranten	Benzo(a)antracen	Krizen
LP*	<1	<1	<1	<1
LR	<1	<1	<1	<1

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 morske hrane nalaze u rasponu od 1 do 6 µg/kg mokre mase, a suma benzo(a)pirena,

benzo(b)fluorantena, benzo(a)antracena i krizena do 35 µg/kg mokre mase možemo zaključiti da uzorci školjkaša *Mytilus galloprovincialis* tijekom 2015. godine nisu bile opterećeni navedenim PAH-ovima.

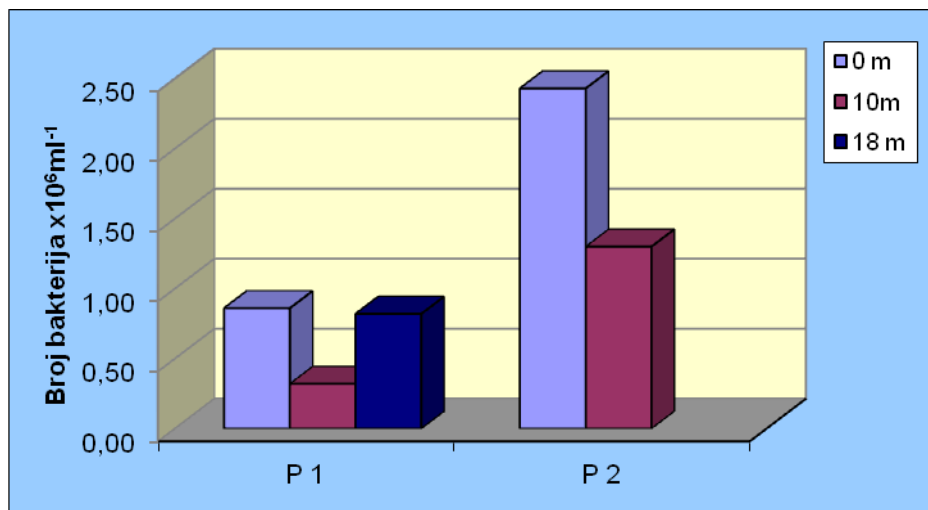
2.6. Mikrobiološki parametri

2.6.1. Heterotrofne bakterije

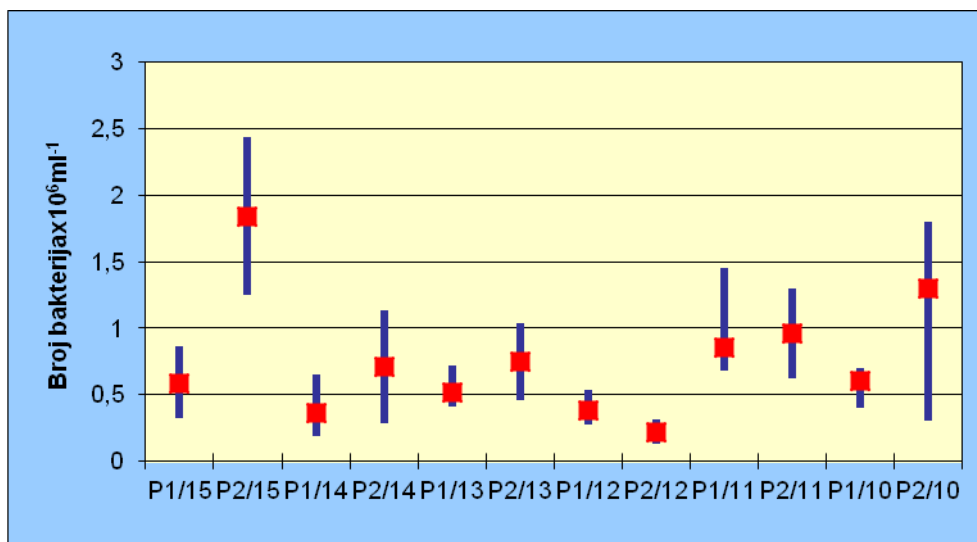
Uzorkovanje za analizu aerobnih heterotrofnih bakterija obavljeno je u kolovozu 2015. godine na dvije postaje P1 i P2 (Slika 1). Na postaji P1 uzorci su uzeti iz površinskog, središnjeg (10m) i pridnenog sloja (18m), na postaji P2 iz površinskog i pridnenog sloja (10m).

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 vodeni stupac na postaji P1 ispred same luke iznosila je $0.58 \times 10^6 \text{ ml}^{-1}$, što su uobičajene vrijednosti za ovo područje. Na postaji P2 vrijednosti su bile značajno više i iznosile su u prosjeku $1.84 \times 10^6 \text{ ml}^{-1}$. Veće brojnosti bakterija na postaji P2 u odnosu na P1 u suglasju su s višim koncentracijama hranjivih soli na ovoj postaji. Vertikalni gradijent gustoće je utvrđen na obadvije postaje, s maksimalnim vrijednostima u površinskom sloju (Slika 11) u kojemu je utvrđeno i prezasićenje kisikom što ukazuje na intenzivnije procese primarne proizvodnje organske tvari na koje heterotrofne bakterije brzo reagiraju. Uspoređujući vrijednosti gustoće heterotrofnih bakterija izmjerenih u 2015. godini s vrijednostima izmjerenim u prethodnom višegodišnjem razdoblju istraživanja proizlazi da su na ovom području izražene oscilacije brojnosti bakterija (Slika 12). Očito je da na raspodjelu bakterija, osim same blizine užem području luke Ploče (P2), značajnog utjecaja ima i unos hranjivih tvari rijekom Neretvom na koje ova skupina bakterija brzo reagira.



Slika 11. Brojnost heterotrofnih bakterija na užem području luke Ploče u kolovozu 2015. godine



Slika 12. Usporedba brojnosti heterotrofnih bakterija u razdoblju od 2010. do 2015. 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 ml^{-1} do 10^7 stanica ml^{-1} , a u ekstremno eutrofnim sredinama dostiže vrijednosti od 10^8 stanica ml^{-1} (Krstulović, 1992). Naime, bakterijska brojnost je u pravilu odgovor na prosječno stanje bogatstva hranjivima pojedinog morskog područja, pri čemu se brojnosti manje od 1×10^6 stanica 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 kolovoza 2015. godine, kao i tijekom višegodišnjeg razdoblja istraživanja, bile u granicama

od 10^5 do 10^6 stanica ml^{-1} to se može zaključiti da je more ispitivanog područja imalo osobine oligotrofnog (P1) do umjereno eutrofnog (P2) 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 obavljani u skladu s hrvatskim normama, odnosno analizirani su metodom membranske filtracije uz korištenje odgovarajućih selektivnih podloga. Procjena sanitarne kakvoće mora izvršena je prema Uredbi o kakvoći mora za kupanje; Narodne Novine, br. 73, 2008) (Tablica 8).

Tablica 8. Standardi za ocjenu kakvoće mora nakon svakog ispitivanja.

Pokazatelj	Kakvoća mora			Metoda ispitivanja
	Izvrсна	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 9).

Tablica 9. Rezultati ispitivanja sanitarne kakvoće mora u kolovozu 2015. godine

Pokazatelj	Kakvoća mora	
	Postaja P1	Postaja P2
Crijevni enterokoki (broj kolonija u 100 ml)	16	3
<i>Escherichia coli</i> (broj kolonija u 100 ml)	1	2

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 10), štoviše bile su izrazito niske. No, treba napomenuti da je za donošenje realne procjene sanitarne kakvoće ispitivanog područja potrebno obavljati učestalija mjerenja, posebice u ljetnom razdoblju.

Tablica 10. Ocjena sanitarne 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			
		Izvrсна	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				
2015	P1				
	P2				

3. ZAKLJUČCI I MIŠLJENJE

Prema prikazanim rezultatima fizičko-kemijskih i mikrobioloških parametara određenih u uzorcima iz akvatorija luke Ploče za kolovoz 2015. može se zaključiti:

- ovogodišnji je kolovoz bio ekstremno topao mjesec što se odrazilo prvenstveno na porast temperature mora u cijelom vodenom stupcu pri čemu među postajama nisu ustanovljene značajnije razlike. Zabilježena je maksimalna vrijednost temperature mora čak iznad 26 0C. Vertikalna razdioba saliniteta također je bila ujednačena među postajama s nešto većim vrijednostima na postaji P1;
- izmjerene prozirnosti na postajama P1 i P2 se nalazi u rasponu do sada izmjerenih vrijednosti na ovim postajama, a prema graničnim vrijednostima Uredbe o kakvoći voda stanje na ovim postajama se može prema rezultatima jednokratnih mjerenja prozirnosti opisati kao vrlo dobro na P1 te dobro na P2;
- stanje kemijskih pokazatelja u vodenom stupcu (otopljeni kisik, pH vrijednosti, hranjive soli dušika i fosfora) obilježeno je nešto većim koncentracijama hranjivih soli i stupnjem zasićenja kisikom na postaji P2 u odnosu na postaju P1, kao i u odnosu na višegodišnje prosječno stanje ovih parametara u Pločanskom akvatoriju. Ako ustanovljeno stanje kemijskih parametara klasificiramo prema graničnim vrijednostima fizikalno-kemijskih pokazatelja iz Uredbe o kakvoći voda, stanje vodenog stupca obzirom na zasićenje kisikom, koncentracije ortofosfata i ukupnog fosfora možemo za postaju P1 opisati kao vrlo dobro, a za postaju P2 kao dobro, dok se stanje prema otopljenom anorganskom dušiku može opisati kao vrlo dobro za obje postaje,
- koncentracije mineralnih ulja bile su ispod granice detekcije metode, izuzev u uzorku iz površinskog sloja postaje P2, gdje je ustanovljena nešto povišena vrijednost od 0,0233 mg/L, koja ujedno predstavlja najvišu ustanovljenu vrijednost u dosadašnjim istraživanjima ovog područja;
- maseni udjeli svih metala, izuzev bakra, u školjkašima uzorkovanim na postaji LP* bili su povišeni u odnosu na uzorke s referentne postaje LR. Sadržaj bakra, olova, cinka i žive ustanovljen u školjkašima s postaja LP* i LR nalazi se unutar raspona dosadašnjih vrijednosti zabilježenih u ovom području, a maseni udio kositra niži je od granice detekcije analitičke metode. Maseni udjeli bakra, olova, cinka i žive niži su od prosječnih vrijednosti, izmjerenih tijekom višegodišnjeg praćenja metala 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 prioriternih 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 ispod granice detekcije 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.-2015.), ali kako niti u jednom uzorkovanju nisu prelazile vrijednosti od 10^6 stanica ml^{-1} to se može zaključiti da je more ispitivanog područja imalo osobine oligotrofnog do umjereno 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, Izvješća Projekta «Jadran», 1999 - 2009, Rovinj.

Institut za oceanografiju i ribarstvo, Izvješća 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.

Morović, M., Precali, R., Grbec, B. and Matijević, S. 2010. Spatial and temporal variability of transparency in the eastern Adriatic Sea, *Fresenius Environmental Bulletin* 19 (9): 1862-1868.

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 Research Board of Canada, 167, 311 p.