

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 KONTEJNERSKOG TERMINALA
U LUCI PLOČE TIJEKOM LISTOPADA 2012.**



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

Izv. prof. dr. sc. Branka Grbec

Dr. sc. Mira Morović

Laboratorij za fiziku mora

Split, siječanj 2013.

Ravnateljica Instituta:

Prof. dr. sc. Ivona Marasović

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	9
2.3.	Ukupne masnoće i mineralna ulja	16
2.4.	Teški metali u školjkašima	17
2.5.	Policiklički aromatski ugljikovodici	19
2.6.	Mikrobiološki parametri	19
3.	ZAKLJUČCI I MIŠLJENJE	24
4.	LITERATURA	26

Sadržaj otopljenog kisika u uzorcima morske vode određen je titracijom s tiosulfatom prema Winkleru (Strickland and Parsons, 1968), pH vrijednosti uzoraka izmjerene su pH metrom Sartorius, koncentracije hranjivih soli određene su fotometrijski na AutoAnalyzer-u III prema Grasshoff-u (1976), a koncentracije mineralnih ulja IR Spektrometrom nakon ekstrakcije s tetraklor-ugljikom.

Uzorci sedimenta za određivanje masenih udjela teških metala liofilizirani su i, uz dodatak smjese fluorovodične, nitratne i perkloratne kiseline, razgrađeni u mikrovalnoj pećnici. Analiza metala provedena je na Atomskom apsorpcijskom spektrometru.

Analize teških metala i PAH-ova u školjkašima 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 ljušture. Seciranje je provedeno prema Bernhard-u (1996), prilikom kojeg su uklonjena bisusna vlakna, a mekani dio dagnje odvojen od ljušture. 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 na Atomskom apsorpcijskom spektrometru na grafitnoj kivetu, dok je za analizu žive upotrebljen Hg-Analizator. Analiza masenih udjela PAH-ova u uzorcima izvršena je kromatografski na HPLC-u nakon otapanja i ekstrakcije s heksanom i acetonitrilom.

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, odnosno analizirani su metodom membranske filtracije uz korištenje odgovarajućih selektivnih podloga.

Za interpretaciju rezultata istraživanja fizikalno-kemijskih parametara (izuzev ukupnih masnoća i mineralnih ulja) u području kontejnerskog terminala korišteni su dugogodišnji podaci s postaje P1 iz monitoring projekata „Jadran“ i „Pag-Konavle“ (Slika 2a) kao i Uredba o standardu kakvoća voda (NN 89/10), dok su ustanovljene vrijednosti za ukupne masnoće i minerala ulja vrednovane prema postojećem pravilniku (NN 47/08), kao i prema rezultatima dosadašnjih istraživanja fizikalno-kemijskih parametara u području luke Ploče (postaje P1 i P2 prikazane na slici 2).

Rezultati istraživanja heterotrofnih bakterija također su referirani na dosadašnja obilježja postaje P1 (projekti „Jadran“ i „Pag-Konavle“) kao i postaje P2. Ocjena stanja



fekalnih indikatora na istraženim postajama obavljena je u skladu s važećom uredbom o kakvoći mora za kupanje (NN 73/08, poglavlje 2.6.2., tablica 11).

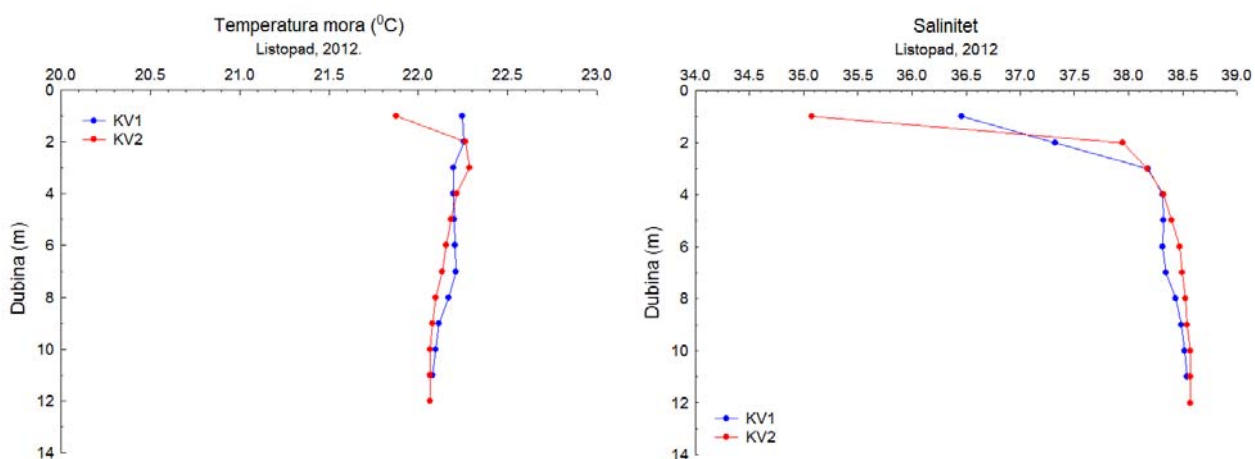
- Slika 2. a) Postaje određivanja fizikalno-kemijskih i bakterioloških parametara u akvatoriju luke Ploče za potrebe projekata „Jadran“ i „Pag-Konavle“ (P1) kao i monitoringa stanja u luci Ploče (P2);
- b) Postaje određivanja masenih udjela teških metala u školjkašima *Mytillus galloprovincialis* tijekom 2011. godine. (Izviješće Agencije za zaštitu okoliša, Opasne tvari u morskim organizmima, 2011 - <http://jadran.izor.hr/azo/>).

Ustanovljeni maseni udjeli teških metala u školjkašima su vrednovani u odnosu na rezultate istraživanja 14 postaja u priobalju od Gruža do Limskog kanala (Slika 2b) tijekom 2011. godine. Osim usporedbe sa stanjem u drugim dijelovima Jadrana, maseni udjeli teških metala (kao i PAH-ova) u školjkašima analizirani su i obzirom na propisane NDK-vrijednosti (najveće dopuštene koncentracije) iz postojećih pravilnika o hrani (Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani, NN 154/08 i Pravilnik o toksinima, metalima i metaloidima, te drugim štetnim tvarima koji se mogu nalaziti u hrani, NN 16/05).

2. REZULTATI ISPITIVANJA

2.1 Temperatura, salinitet i prozirnost

Tijekom listopada 2012. godine ustanovljena je gotovo istovjetna, vertikalna razdioba temperature i saliniteta na obje postaje (Slika 3, tablica 1). Temperatura je od površine do dna bila u uskom rasponu od 22,10 do 22,88 °C, a jedino u površinskom sloju postaje KV2 uočava se nešto niža temperatura uvjetovana djelovanjem horizontalnih procesa, odnosno širenja slatke vode s kopna pod djelovanjem vjetrova. Stalni dotok slatke vode u ovo područje razlog je sniženog saliniteta površinskog sloja na obje postaje, dok je vodeni stupac od 3 m dubine do dna relativno homogen (salinitet = 38,2 do 38,5).

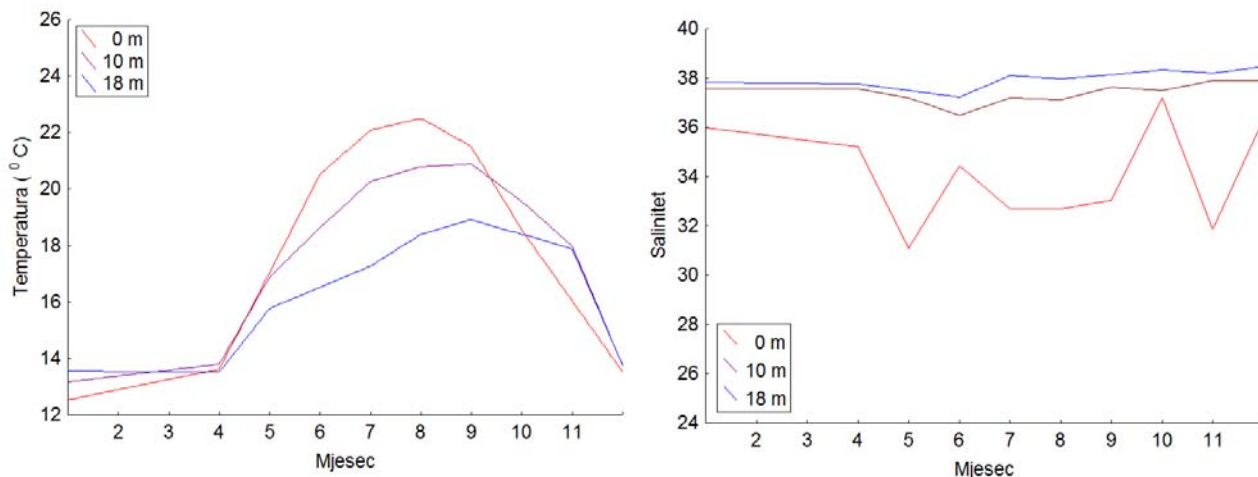


Slika 3. Vertikalna razdioba temperature i saliniteta izmjerena u listopadu 2012. na postajama KV1 i KV2

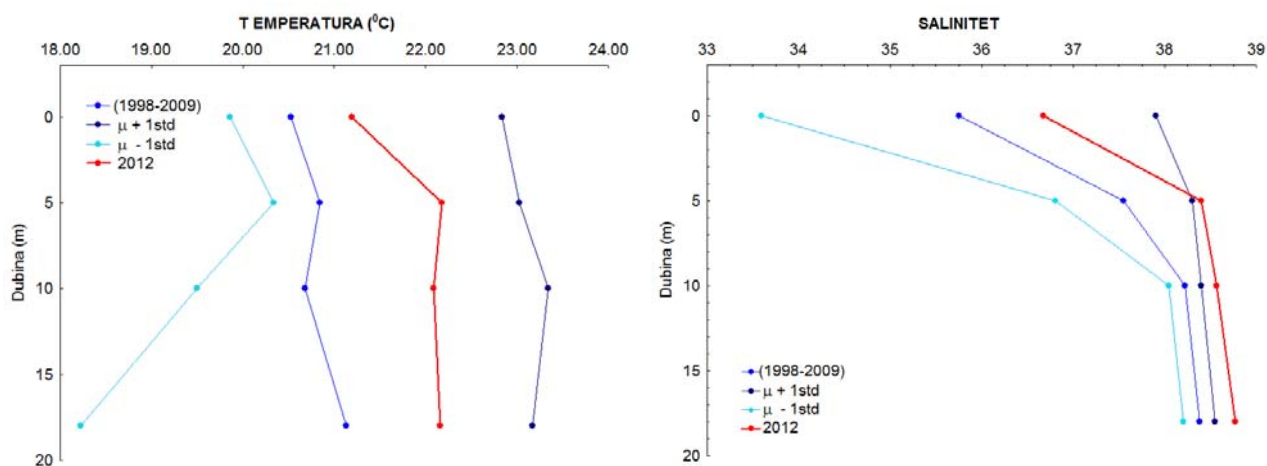
Tablica 1. Vertikalna raspodjela temperature (°C) i saliniteta na standardnim oceanografskim dubinama i ustanovljene prozirnosti (m) vodenog stupca na postaja KV1 i KV2 (mjerenje 25. listopada 2012).

Postaja	Dubina (m)	T (°C)	SAL	Prozirnost (m)
KV1	0	22,12	36,46	5
	5	22,20	38,32	
	10	22,10	38,52	
KV2	0	21,88	35,08	5
	5	22,80	38,40	
	10	22,07	38,53	

Na postaji koju možemo uzeti kao referentnu (postaja P1) uočljivo je kako se tijekom čitave godine u polju temperature jasno ističe površinski sloj koji je zimi hladniji, a ljeti topliji od dubljih slojeva. Salinitet površinskog sloja čitavu je godinu nižih vrijednosti uz uvijek prisutna haloklinu koja strogo odvaja djelovanje vertikalnih procesa na granici atmosfera-more od horizontalnih koji advekcijom mijenjaju temperaturu i salinitet dubljih slojeva (Slika 4).



Slika 4. Srednji godišnji hod temperature i saliniteta na dubinama 0, 10 i 18 m na referentnoj postaji P1. Razdoblje mjerenja 1977-2000.



Slika 5. Vertikalna struktura temperature i saliniteta na referentnoj postaji P1 izmjerena u listopadu 2012. godine u usporedbi sa višegodišnjim srednjim vrijednostima i pripadnim standardnim devijacijama (1998-2009).

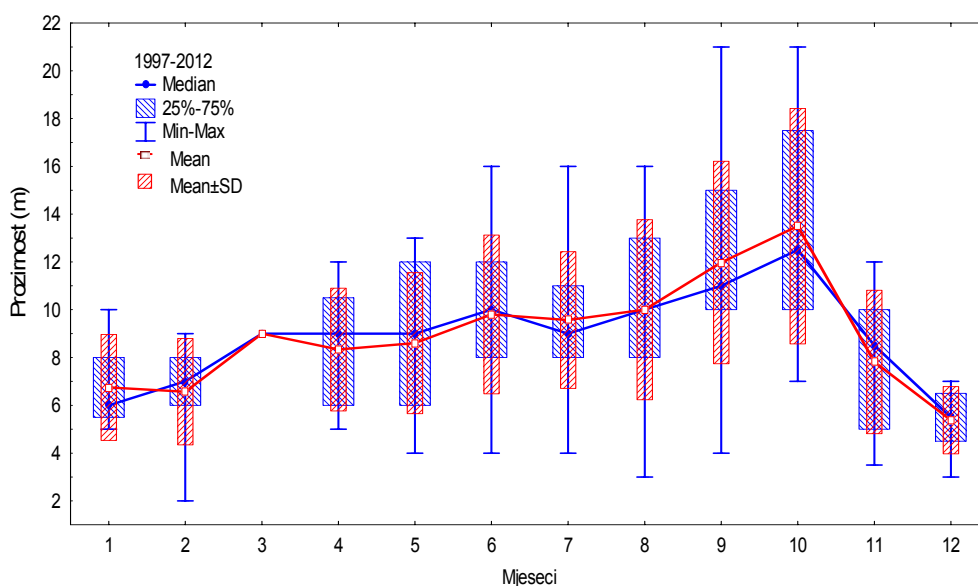
Mjerenja obavljena 25. listopada 2012. godine na postaji P1 nisu odstupala od uobičajene vertikalne strukture temperature određene analizom mjerenja iz višegodišnjeg razdoblja (1998-2009) te se vrijednosti u cijelom vodenom stupcu nalaze unutar

promjenjivosti od 1 standardne devijacije (Slika 5). No salinitet pokazuje odstupanja ispod termokline ističući nešto jaču advekciju iz područja otvorenog mora. Stoga je opravdano zaključiti da razdioba temperature na postajama KV1 i KV2 pokazuje i ove godine u listopadu uobičajenu strukturu i vrijednosti, dok se u polju saliniteta uočava pojačani horizontalni utjecaj otvorenih voda što može biti sezonski i/ili sinoptički uvjetovan .

Na postajama KV1 i KV2 tijekom listopada 2012. izmjerena je prozirnost od 5m, što spada u nisku prozirnost. Ista je prozirnost izmjerena i 2011. godine u prosincu. Takve su vrijednosti uobičajene za zimsko razdoblje u zatvorenijim priobalnim područjima, međutim u listopadu se može očekivati viša prozirnost.

Usporedimo li izmjerenu prozirnost na ove dvije postaje s mjerenjima na referentnoj postaji P1 (Slika 6), prozirnost od 5m je niža od najniže izmjerene prozirnosti za tu postaju u listopadu.

Raspodjela prozirnosti tijekom godine na postaji P1 (Slika 6) slična je raspodjeli prozirnosti na ostalim postajama kanalskog područja srednjeg Jadrana, pri čemu se najviša prozirnost javlja koncem ljetnog razdoblja (rujan i listopad), a najniža u prosincu.



Slika 6. Mjesečni medijani i srednje mjesečne prozirnosti za razdoblje 1997-2012 za postaju P1 uz odgovarajuće statističke pokazatelje.

2.2. Otopljeni kisik, pH i koncentracija amonijevih soli

Rezultati analiza uzoraka na sadržaj otopljenog kisika, pH-vrijednosti i koncentracije amonijevih soli i ukupno otopljenog anorganskog dušika prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Vertikalna raspodjela sadržaja otopljenog kisika (O_2 ml/L), zasićenosti morske vode kisikom (O_2 %), pH-vrijednosti i koncentracija amonijevih soli (NH_4^+) te ukupno otopljenog anorganskog dušika (TIN) ($mmol\ m^{-3}$) izmjerenih 25. listopada 2012.

Postaja	Dubina (m)	O_2 (ml/L)	O_2 (%)	pH	$c\ NH_4^+$ ($mmol\ m^{-3}$)	$c\ TIN$ ($mmol\ m^{-3}$)
KV1	0	5,40	109,59	8,19	1,99	6,58
	10	4,89	100,48	8,18	1,37	3,28
KV2	0	5,51	110,38	8,2	2,61	5,93
	10	5,00	102,61	8,19	0,69	2,36

Prije rasprave o utvrđenim vrijednostima kemijskih pokazatelja u području kontejnerskog terminala luke Ploče treba naglasiti da su Uredbom Vlade Republike Hrvatske od 21. studenog 2008. o izmjenama i dopunama Uredbe o klasifikaciji voda (NN 77/98) prijelazne i priobalne vode izuzete iz klasifikacije ostalih površinskih voda. Obzirom da se ispitane postaje u pločanskom akvatoriju nalaze u tipu prijelaznih voda, posljedica ove uredbe je gubitak „dopuštenih graničnih vrijednosti“ pokazatelja kojima se definira ustanovljeno stanje fizikalno-kemijskih parametara u ovom području.

Uredba o standardu kakvoća voda (NN 89/2010), donijeta 2010. na osnovi Zakona o vodama (NN 153/2009), također ne definira „dopuštene granične vrijednosti“ već daje samo opisne uvjete kemijskih pokazatelja za pojedinačna ekološka stanja (Tablica 3).

Zbog te trenutačne „praznine“ ocjenu stanja kemijskih pokazatelja u području Luke Ploče izvršit ćemo na osnovi:

- iskustvenih saznanja za ovakav tip voda dobivenih dugogodišnjim oceanografskim istraživanjima u području luke Ploča, ali i drugim priobalnim područjima (Monitoring programi Vir-Konavle i Pag-Konavle, 1974 – 2012 te monitoring program Jadran 1998-2011);
- raspona fizikalno-kemijskih parametara za kvantitativnu ocjenu ekološkog stanja prijelaznih, priobalnih i otvorenih vodana koji se koriste za potrebe Agencije za zaštitu okoliša (Izviješća 2003-2012; www.azo.hr) (Tablica 4) i
- prijedloga raspona fizikalno-kemijskih parametara za ocjenu ekološkog stanja prijelaznih i priobalnih voda Republike Hrvatske (Kušpilić i sur., 2010) (Tablica 5).

Tablica 3. Izvadak iz priloga 1 „Uredbe o standardu kakvoće voda“ (Definicije za ocjenu vrlo dobrog, dobrog i umjerenog ekološkog stanja).

Tip vode	Element	Vrlo dobro ekološko stanje	Dobro ekološko stanje	Umjereno ekološko stanje
Površinske vode – prijelazne vode	Opći uvjeti	Fizikalno-kemijski elementi potpuno ili skoro potpuno odgovaraju nenarušenom stanju.	Temperatura, uvjeti režima kisika i prozirnost ne izlaze iz raspona koji osiguravaju funkcioniranje ekosustava i postizanje gore navedenih vrijednosti za biološke elemente kakvoće.	Uvjeti sukladni postizanju gore navedenih vrijednosti za biološke elemente kakvoće.
		Koncentracije hranjivih tvari ostaju u rasponu uobičajenom za nenarušeno stanje.	Koncentracije hranjivih tvari ne izlaze iz okvira koji osiguravaju funkciju ekosustava i postizanje gore navedenih vrijednosti za biološke elemente kakvoće.	
		Temperatura, režim kisika i prozirnost ne pokazuju znakove antropogenih poremećaja i ostaju u rasponu uobičajenom za nenarušeno stanje	Koncentracije hranjivih tvari ne izlaze iz okvira koji osiguravaju funkciju ekosustava i postizanje gore navedenih vrijednosti za biološke elemente kakvoće.	
Površinske vode – priobalne vode	Specifične sintetske onečišćujuće tvari	Koncentracije blizu nule ili barem ispod granica detekcije najnaprednijim analitičkim postupcima u općoj uporabi.	Koncentracije ne prelaze standarde određene po postupku opisanom u točki 1.2.6., ne prejudicirajući Direktivu 91/414/EC i 98/8/EC (<EQS).	Uvjeti sukladni postizanju gore navedenih vrijednosti za biološke elemente kakvoće.
	Specifične nesintetske onečišćujuće tvari	Koncentracije ostaju unutar raspona koji je uobičajen za neporemećena stanja (temeljna razina – bgl)	Koncentracije ne prelaze standarde utvrđene postupkom opisanom u točki 1.2.6.2 ne prejudicirajući Direktivu 91/414/EC i 98/8/EC. (<EQS)	Uvjeti sukladni postizanju gore navedenih vrijednosti za biološke elemente kakvoće.

Tablica 4. Rasponi stupnja zasićenja kisikom (O_2/O_2') te koncentracija anorganskog dušika (TIN) i ukupnog fosfora (TP) ($mmol\ m^{-3}$) za pojedina ekološka stanja priobalnih voda.

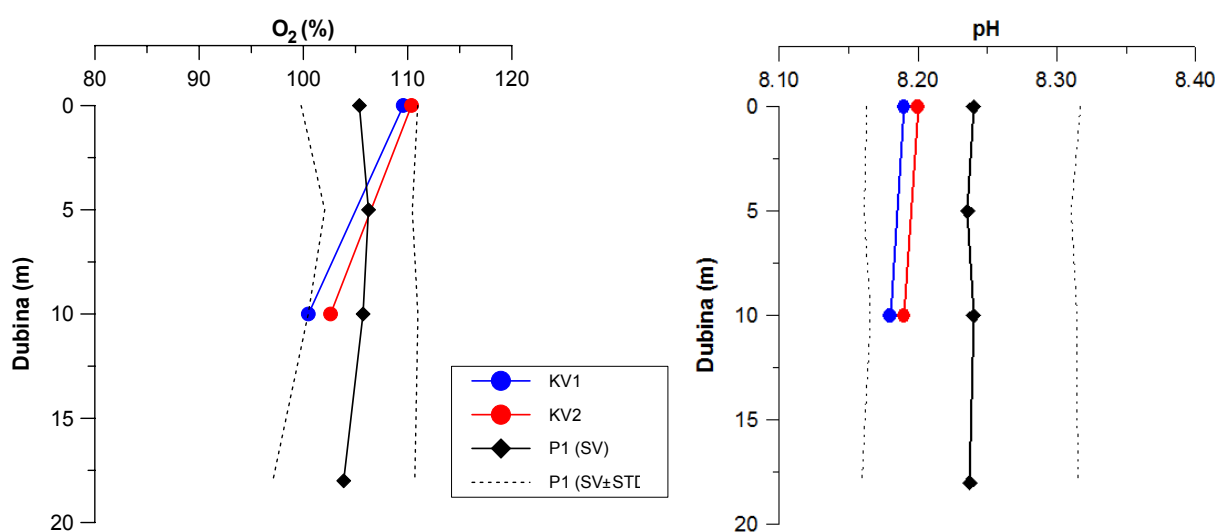
Ekološko stanje Stupanj eutrof. Boja	$\gamma(O_2/O_2')$	c (TIN) $mmol\ m^{-3}$	c (TP) $mmol\ m^{-3}$	Uvjeti
Slabo Ekstremno eutrof. Narančasta	p.- >1,7 d.- 0,0-0,3	> 20	> 1,3	- visoka produktivnost - loša prozirnost - obojenost - perzistentne anoksije/hipoksije - ugibanje bentoskih organizama - promjene u bentoskim zajednicama
Umjereno dobro Eutrofno Žuta	p.- >1,7 d.- 0,3-0,8	10-20	0,6-1,3	- visoka produktivnost - slaba prozirnost - povremena obojenost - hipoksija i povremene anoksije - problemni sa bentoskim zajednicama
Dobro Mezotrofno Zelena	p.- 1,2-1,7 d.- 0,3-0,8	2-10	0,3-0,6	- srednja produktivnost - povremeno smanjenje prozirnosti - povremena obojenost - povremene hipoksije
Vrlo dobro Oligotrofno Plava	0,8-1,2	<2	<0,3	- niska produktivnost - dobra prozirnost - obojenost odsutna - odsutnost hipoksija

Tablica 5. Prijedlog raspona stupnja zasićenja kisikom (%) te koncentracija anorganskog dušika (TIN), ortofosfata (PO_4) i ukupnog fosfora (TP) ($mmol\ m^{-3}$) za ocjenu ekološkog stanja prijelaznih voda. P: Površinski sloj, D: pridneni sloj).

Parametar		Zasićenje kisikom (%)	C TIN ($mmol\ m^{-3}$)	c PO_4 ($mmol\ m^{-3}$)	c TP ($mmol\ m^{-3}$)
Ekološko stanje	Visoko ili referentno	P: 80-120 D: >80	P: <80 D: <5	<0,1	<0,3
	Dobro	P: 75-150 D: >40	P: <150 D: < 20	<0,3	<0,6
	Umjereno	P: >150 D: < 40	P: >250 D: >20	>0,3	>0,6
	Loše				
	Vrlo loše				

Stanje otopljenog kisika i pH-vrijednosti na istraženim postajama tijekom listopada 2012

Površinski je sloj istraženih postaja bio prezasićen otopljenim kisikom (110 %), dok je u pridnenom sloju ustanovljeno ravnotežno stanje obzirom na zasićenost (100,5 %, postaja KV1) ili tek blago prezasićenje (102,6 %, postaja KV2) (Tablica 2, slika 7). U odnosu na prosječno, višegodišnje stanje na postaji P1, ustanovljene vrijednosti za listopad se nalaze u granicama srednje vrijednosti \pm standardna devijacija. Na osnovi ovih činjenica, kao i granica ekoloških klasa, iz tablica 4 i 5 se može zaključiti da je na istraženim postajama ustanovljeno vrlo dobro stanje vodenog stupca obzirom na otopljeni kisik bez vidljivog antropogenog utjecaja.

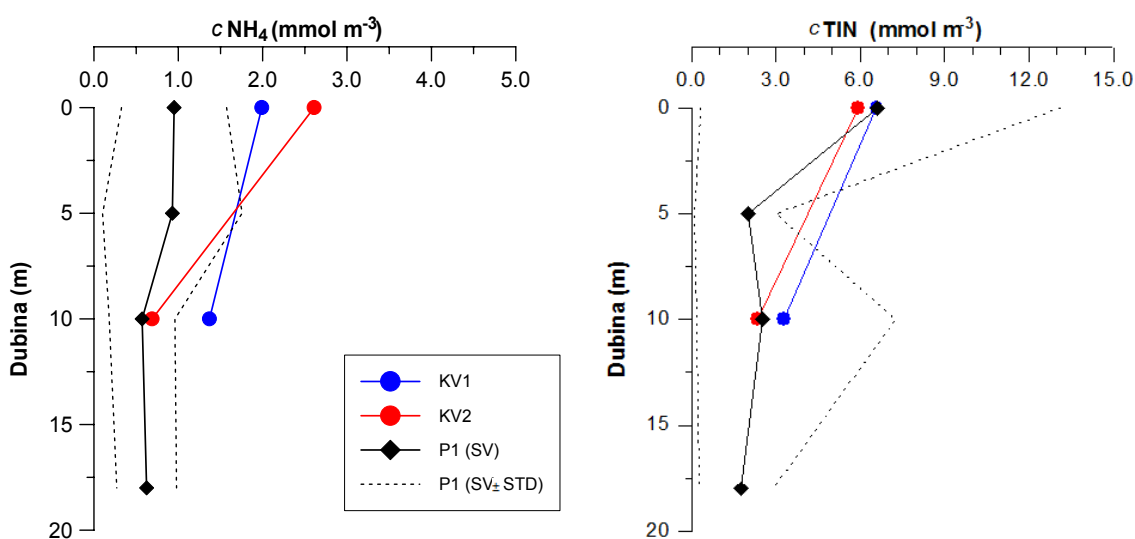


Slika 7. Vertikalni profili zasićenja vodenog stupca kisikom (O₂ %) i pH vrijednosti na postajama KV1 i KV2 tijekom listopada 2012. god., uz prosječno (\pm 1 standardna devijacija), višegodišnje (1998-2012) stanje ovih parametara na postaji P1 tijekom listopada.

pH vrijednosti vodenog stupca istraženih postaja bile su nešto niže u odnosu na višegodišnje srednje vrijednosti s postaje P1, međutim nalaze se unutar granica standardnih devijacija. Temeljem iznijetih vrijednosti za oba parametra može se zaključiti da nisu ustanovljene razlike među postajama, a vrijednosti se nalaze unutar uobičajenih granica za listopad.

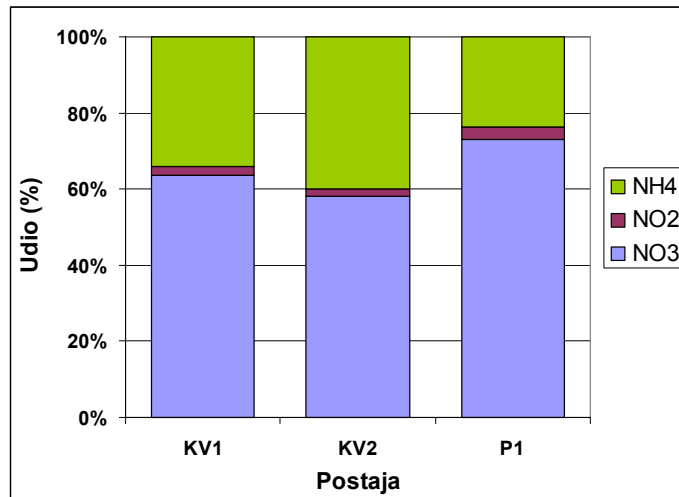
Stanje NH_4^+ i ostalih hranjivih soli na istraženim postajama tijekom listopada 2012.

Koncentracije amonijevih soli bile su tijekom listopada 2012. na postajama KV1 i KV2 u rasponu od 0,69 do 2,61 mmol m^{-3} (Tablica 2). Ustanovljene koncentracije su bile uglavnom više u odnosu na višegodišnje prosječne koncentracije s postaje P1 za listopad i izlazile su iz koncentracijskog područja srednje vrijednosti \pm standardna devijacija (Slika 8). Za razliku od ujednačenih vertikalnih raspodjela otopljenog kisika i pH na istraženim postajama (Slika 7) kod amonijevih soli su ustanovljene razlike među postajama, pri čemu je površinski sloj postaje KV2 bio bogatiji amonijevim solima, a pridneni sloj siromašniji.



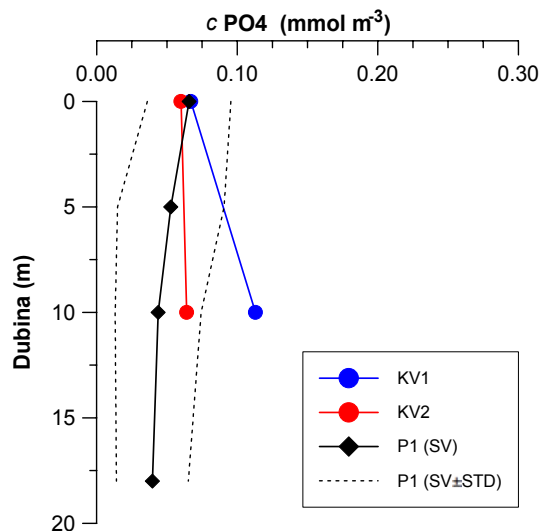
Slika 8. Vertikalni profili koncentracija amonijevih soli (NH_4^+) i ukupno otopljenog anorganskog dušika (TIN) na postajama KV1 i KV2 tijekom listopada 2012. god., uz prosječno (± 1 standardna devijacija), višegodišnje (1998-2012) stanje ovih parametara na postaji P1 tijekom listopada.

Obzirom da su amonijeve soli samo jedna od otopljenih anorganskih dušikovih soli, zanimljivo je pogledati koncentracije ukupno otopljenog anorganskog dušika (TIN = nitrati + nitriti + amonijeve soli) na ovim postajama (Slika 8). Prema prikazanim rezultatima može se uočiti da koncentracije TIN-a na postajama KV1 i KV2 tijekom listopada odgovaraju u potpunosti višegodišnjim, prosječnim koncentracijama s postaje P1 i da razlike među postajama nisu ustanovljene. Uspoređujući prosječne udjele svih dušikovih vrsta na postajama KV1, KV2 i P1 tijekom listopada (Slika 9) zaključno se može iznijeti da su ove godine ustanovljeni nešto veći udjeli amonijevih soli na postajama KV1 i KV2 u ukupnom anorganskom dušiku u odnosu na prosječno stanje za postaju P1, međutim to se povećanje nije odrazilo na koncentracije ukupno otopljenog anorganskog dušika na istraženim postajama.



Slika 9. Prosječni udjeli (5) monijevih soli (NH₄), nitrita (NO₂) i nitrata (NO₃) u ukupnom anorganskom dušiku na postajama KV1 i KV2 tijekom listopada 2012. godine, te na postaji P1 za listopad tijekom razdoblja od 1998. do 2012. godine.

Pored hranjivih soli dušika na ispitivanim su postajama određene i koncentracije ortofosfata (Slika 10), koje se mogu ocijeniti u rasponu od vrlo niskih do umjerenih (KV1, pridneni sloj). Ustanovljene koncentracije ne ukazuju na značajniji antropogeni utjecaj s kopna.



Slika 10. Vertikalni profili koncentracija ortofosfata (PO₄³⁻) na postajama KV1 i KV2 tijekom listopada 2012. god., uz prosječnu (± 1 standardna devijacija), višegodišnju (1998-2012) raspodjelu na postaji P1 tijekom listopada.

Uspoređujući ustanovljene koncentracije ukupno otopljenog anorganskog dušika i ortofosfata s rasponima iz tablica 4 i 5, može se iznijeti da se ekološko stanje na postajama KV1 i KV2 prema ovim pokazateljima može definirati u rasponu od vrlo dobrog do dobrog.

2.3. Ukupne masnoće i mineralna ulja

Koncentracije ukupnih masnoća ustanovljene tijekom listopada 2012. godine na postajama KV1 i KV2 znatno su manje u odnosu na stanje iz prosinca 2011. godine (Tablica 6) i odgovaraju prosječnom stanju na postajama P1 i P2 (Slika 2) za razdoblje 2007-2012. Razlike u koncentracijama između postaja i po dubini slabo su izražene.

Tablica 6. Koncentracije ukupnih masnoća u površinskom sloju i na dubini od 10 m postaja KV1 i KV2 ustanovljene tijekom prosinca 2011. i listopada 2012. godine, te rasponi i srednje vrijednosti koncentracija ukupnih masnoća u istim slojevima vodenog stupca tijekom razdoblja od 2007. do 2012. godine.

Ukupne masnoće (mg/L)						
Postaja	Dubina (m)	2011 (prosinac)	2012 (listopad)	2007-2012 (rujan-prosinac)		
				Min	Maks	SV
KV1	0	0,061	0,027	-	-	-
	10	0,092	0,026	-	-	-
KV2	0	0,090	0,021	-	-	-
	10	0,083	0,036	-	-	-
P1	0	-	-	0,010	0,050	0,03
	10	-	-	0,008	0,063	0,027
P2	0	-	-	0,006	0,053	0,026
	10	-	-	0,009	0,061	0,028

Obzirom da se pod pojmom „ukupne masnoće“ podrazumijeva grupa različitih kemijskih spojeva relativno sličnih fizikalnih svojstava koje mogu biti autohtonog i antropogenog porijekla ustanovljene vrijednosti se ne mogu komentirati. Iako trenutno za ukupne masnoće ne postoje zakonske odredbe o maksimalno dozvoljenim koncentracijama u prirodnim vodama, iskustveno se može utvrditi da ustanovljene vrijednosti ne prelaze uobičajene raspone ukupnih masnoća u priobalnom moru.

Koncentracije mineralnih ulja (Tablica 7) bile su tijekom listopada 2012. godine, u svim uzorcima, vrlo niske i na granici detekcije metode. Razlike među postajama nisu ustanovljene. Ovakvo stanje se razlikuje u odnosu na rezultate prethodnog ispitivanja (prosinac 2011.) kada su u pridnenom sloju obje postaja ustanovljene povišene koncentracije.

Tablica 7. Koncentracije mineralnih ulja u površinskom sloju i na dubini od 10 m postaja KV1 i KV2 ustanovljene tijekom prosinca 2011. i listopada 2012. godine, te rasponi i srednje vrijednosti koncentracija mineralnih ulja u istim slojevima vodenog stupca tijekom razdoblja od 2007. do 2012. godine.

Mineralna ulja (mg/L)						
Postaja	Dubina (m)	2011 (prosinac)	2012 (listopad)	2007-2012 (rujan-prosinac)		
				Min	Maks	SV
KV1	0	<0,004	0,004	-	-	-
	10	0,048	<0,004	-	-	-
KV2	0	<0,004	<0,004	-	-	-
	10	0,052	<0,004	-	-	-
P1	0	-	-	<0,001	0,01	-
	10	-	-	<0,001	0,004	-
P2	0	-	-	<0,001	0,012	-
	10	-	-	<0,001	0,006	-

Ako se ustanovljene koncentracije razmotre kroz zakonske odredbe o maksimalno dozvoljenim koncentracijama (Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće: NN 47/08) može se iznijeti da istraženo područje nije opterećen mineralnim uljima (MDK = 0,02 mg/L).

2.4. Teški metali u školjkašima

Ustanovljeni maseni udjeli teških metala u školjkašima (*Mytilus galloprovincialis*) prikupljeni na postajama T (Terminal) i R (Referentna) u akvatoriju luke Ploče prikazani su u tablici 8.

Tablica 8. Maseni udjeli (mg/kg suhe tvari) teških metala u školjkašima (*Mytilus galloprovincialis*) s istraženih postaja u akvatoriju luke Ploče za 2012. i 2011. godinu.

Godina	Postaja	Cu	Zn	Pb	Sn	Hg
2012	T	5,65	159,64	1,518	2,74	0,051
	R	4,23	121,85	0,784	1,72	0,046
2011	T	6,18	97,44	1,122	2,88	0,088
	R	4,98	79,16	0,703	0,926	0,045

Iz prikazanih vrijednosti uočava se da su tijekom obje godine udjeli svih metala u školjkama s postaje T viši u odnosu na masene udjele u školjkama s postaje R. Maseni udjeli

bakra (Cu), kositra (Sn) i žive (Hg) zabilježeni na postaji u blizini terminala u listopadu 2012. neznatno su niži od prošlogodišnjih vrijednosti, dok su ovogodišnje koncentracije olova (Pb) i cinka (Zn) na toj postaji više od prošlogodišnjih. Također se može uočiti porast koncentracije kositra (Sn) i cinka (Zn) u školjkašima s referentne postaje, dok su maseni udjeli bakra, žive i olova na referentnoj postaji slični prošlogodišnjim vrijednostima.

Usporedbom dobivenih rezultata iz pločanskog akvatorija s prosječnim koncentracijama teških metala izmjerenih u drugim priobalnim područjima (Izvešće Agencije za zaštitu okoliša o stanju morskog okoliša, marikulture i ribarstva za 2011. godinu), uočljivo je da su udjeli bakra (Cu), olova (Pb) i žive (Hg) u školjkašima s postaja pločanskog akvatorija niži u odnosu na prosječne udjele navedenih elemenata s drugih istraženih postaja u hrvatskom priobalju (Tablica 9), te da se nalaze u prvom kvartilu svih ustanovljenih vrijednosti. Vrijednosti cinka u školjkašima s područja kontejnerskog terminala i u školjkašima s referentne postaje nalaze se u drugom kvartilu istraženih vrijednosti s postaja hrvatskog priobalja, dok vrijednosti kositra ne možemo usporediti s obzirom da u istraživanju Agencije za zaštitu okoliša taj element nije obuhvaćen.

Tablica 9. Rezultati statističke analize podataka o udjelima olova, cinka, bakra i ukupne žive (mg/kg suhe tvari) u ukupnom mekom tkivu školjkaša *Mytilus galloprovincialis* uzorkovanih na 14 postaja u južnom, srednjem i sjevernom Jadranu u 2011. godini.

	Min.	Maks.	Srednja vrijednost	Stand. dev.	Medijan	Prvi kvartil (25%)	Treći kvartil (75%)
Cu	7,37	22,01	11,47	4,46	10,01	8,47	12,67
Pb	1,20	9,66	3,74	2,34	2,89	2,25	4,29
Zn	74,90	416,30	180,75	86,92	176,05	112,24	214,32
Hg	0,12	2,38	0,41	0,55	0,23	0,15	0,40

Za toksične elemente Hg i Pb, koji su uvršteni u prioritetne onečišćujuće tvari, najveće dozvoljene koncentracije (NDK) u tkivu školjkaša, riba i ribljih proizvoda (Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani, NN 154/08) iznose 1,5 mg/kg mokre mase za olovo i 0,5 mg/kg mokre mase za živu.

Iz podataka prikazanim u tablici 10 može se zaključiti da su sve izmjerene vrijednosti masenih udjela teških metala u školjkašima iz pločanskog akvatorija višestruko niže u odnosu na zakonski propisane dopuštene koncentracije.

Tablica 10. Maseni udjeli teških metala (mg/kg mokre mase) u školjkašima (*Mytilus galloprovincialis*) s istraženih postaja u pločanskom akvatoriju za 2012. godinu, te NDK vrijednosti (mg/kg mokre mase) iz Pravilnika (NN 154/08).

Metal	Maseni udio (mg/kg mokre mase)		NDK (mg/kg mokre mase)	
	Referentna	Terminal	Školjkaši	Ribe i riblji proizvodi
Pb	0,125	0,243	1,5	-
Hg	0,007	0,008	-	0,5

2.5. Polciklički aromatski ugljikovodici u školjkašima

PAH-ovi spadaju u skupinu postojanih organskih onečišćujućih tvari, a glavna obilježja u odnosu na morski okoliš su njihova postojanost i podložnost procesima bioakumulacije i biomagnifikacije u organizmima. Analizom uzoraka školjkaša prikupljenih s referentne postaje (R) kao i s područja postaja Terminala (T) na Benzo (a) piren tijekom listopada 2012. godine utvrđeni su maseni udjeli < 1 µg/kg suhe tvari na obje postaje, što odgovara i stanju iz prosinca 2012.

Prema zakonski definiranim najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (NN 154/08) ustanovljeni udjeli Benzo (a) pirena su znatno niži od dozvoljenog udjela od 10 µg/kg mokre mase.

Obzirom da se trenutačno analize PAH-ova u sedimentu i organizmima u monitoring programu "Jadran" ne provode, ovi podaci se ne mogu uspoređivati s drugim područjima Jadrana, međutim rezultati drugih polihalogeniranih postojanih organskih onečišćujućih tvari (DDT i PCB) upućuju na njihovu relativno nisku razinu u morskom okolišu Jadrana (Izviješće Agencije za zaštitu okoliša, Opasne tvari u morskim organizmima, 2011 - <http://jadran.izor.hr/azo/>).

2.6. Mikrobiološki parametri

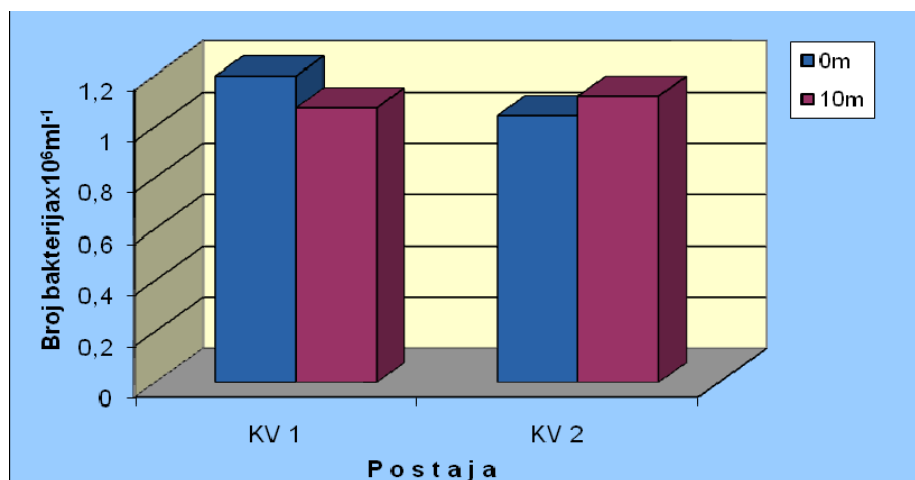
2.6.1. Heterotrofne bakterije

Uzorkovanje za analizu aerobnih heterotrofnih bakterija obavljeno je u listopadu 2012. godine na dvije postaje KV1 i KV2 (Slika 1). Uzorci su uzeti 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

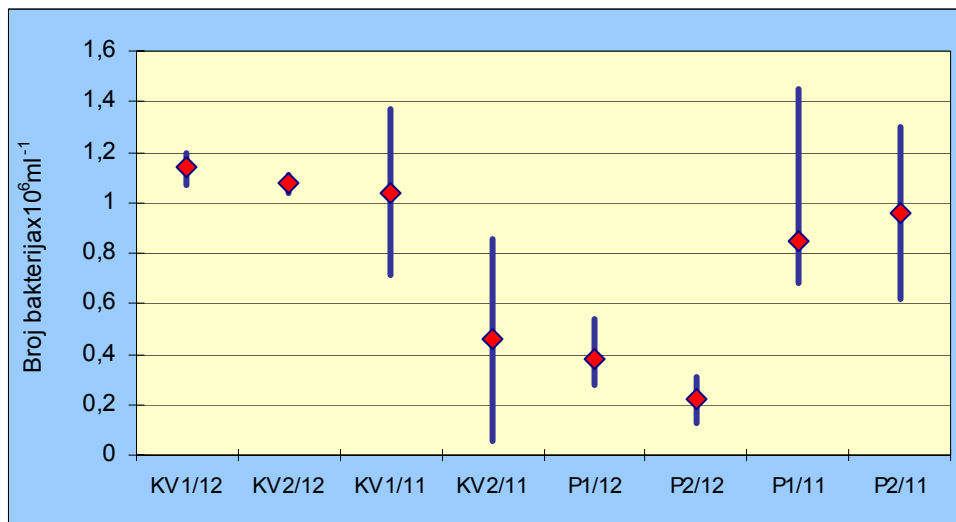
organsku tvar u otopljenom obliku. Svaka promjena u količini otopljene organske tvari u moru utječe na broj bakterija, njihovu metaboličku aktivnost kao i na njihov kvalitativni sastav. S obzirom na navedene značajke heterotrofne su se bakterije pokazale kao dobar pokazatelj stupnja eutrofikacije, bilo prilikom usporedbe različitih područja, bilo kod praćenja promjena stupnja eutrofikacije na vremenskoj skali.

Prosječna gustoća heterotrofnih bakterija za vodeni stupac na postaji KV1 ispred same luke iznosila je $1,13 \times 10^6 \text{ ml}^{-1}$, na postaji KV2 $1,05 \times 10^6 \text{ ml}^{-1}$. Vertikalni gradijent gustoće nije utvrđen, odnosno vrijednosti su bile ujednačene od površine do dna (Slika 11). Usporedbom vrijednosti gustoće heterotrofnih bakterija izmjerenih u 2012. godini s vrijednostima izmjerenim u 2011. godini proizlazi da su vrijednosti gustoće heterotrofnih bakterija na postaji KV2 značajno više i da su se gotovo izjednačile s vrijednostima na postaji KV1 (Slika 12).



Slika 11. Vrijednosti gustoće heterotrofnih bakterija na užem području luke Ploče u listopadu 2012. godine

U odnosu na šire područje Ploča (postaje P1 i P2) proizlazi da su prosječne vrijednosti za gustoću heterotrofnih bakterija u samoj luci Ploča u listopadu 2012. godine značajno više, odnosno u svim su uzorcima bile iznad vrijednosti od 10^6 stanica ml^{-1} (Slika 12).



Slika 12. Minimalne, maksimalne (plave linije) i srednje vrijednosti (crvene oznake) gustoće heterotrofnih bakterija na postajama KV1 i KV2 u listopadu 2012. u usporedbi s vrijednostima gustoće bakterija na istim postajama u prosincu 2011. godine i na širem području Ploča (P1 i P2) u istome razdoblju istraživanja

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 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 listopada 2012. bile iznad 10^6 stanica ml^{-1} to se može zaključiti da je more ispitivanog područja imalo osobine umjereno eutrofnog područja.

2.6.2. Pokazatelji fekalnog onečišćenja

Pokazatelji fekalnog onečišćenja (*Escherichia coli* i crijevni enterokoki) ispitani su u površinskom sloju mora na postajama KV1 i KV2 u listopadu 2012. 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 11).

Tablica 11. 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 je utvrđeno na obadvije ispitivane postaje (Tablica 12) u koncentracijama temeljem kojih se ispitivano područje može svrstati u treću kategoriju, odnosno u područje zadovoljavajuće kakvoće mora za kupanje (Tablica 13). U odnosu na 2011. godinu, kada je ocjena kakvoće mora bila nezadovoljavajuća, koncentracije pokazatelja fekalnog onečišćenja su niže.

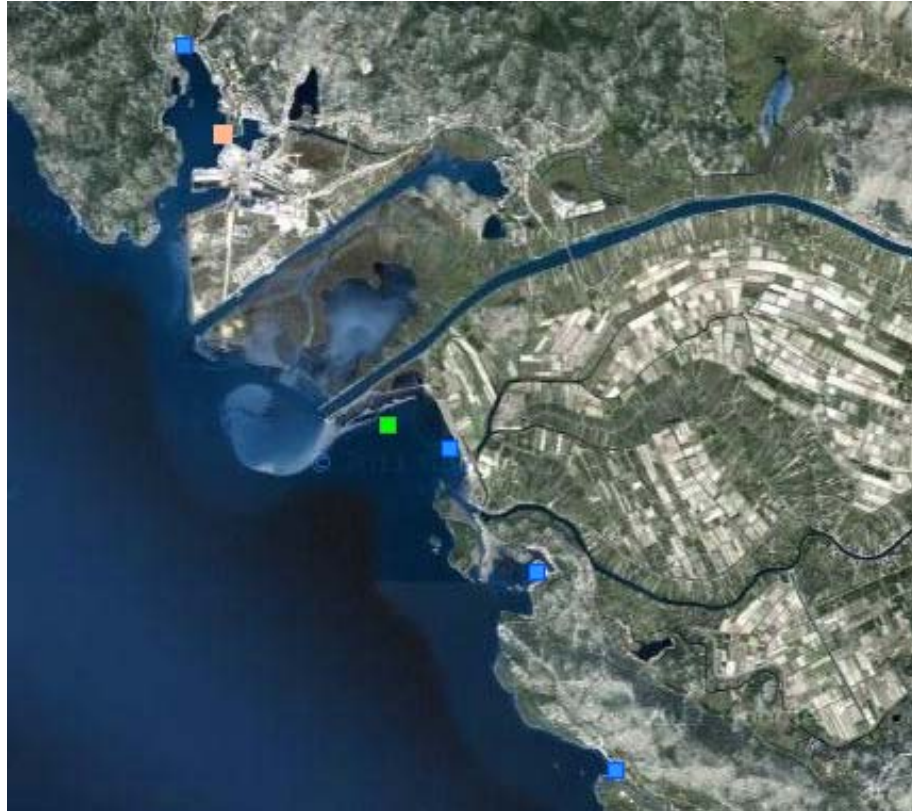
Tablica 12. Rezultati ispitivanja sanitarne kakvoće mora u listopadu 2012. godine

Pokazatelj	Kakvoća mora	
	Postaja KV1	Postaja KV2
Crijevni enterokoki (broj kolonija u 100 ml)	184	148
<i>Escherichia coli</i> (broj kolonija u 100 ml)	69	35

Tablica 13. Ocjena sanitarne kakvoće mora prema Uredbi o kakvoći mora za kupanje (NN 73/2008).

God	Postaja	Ocjena kakvoće mora			
		Izvrсна	Dobra	Zadovoljavajuća	Nezadovoljavajuća
2011	KV1				
	KV2				
2012	KV1				
	KV2				

Usporedbom podataka iznijetih u Tablici 12 i ocjene kakvoće mora prikazane u Tablici 16 s podacima i ocjenom za šire područje Ploča (Slika 13) proizlazi da su vrijednosti ispitivanog područja značajno više, no kako su postaje KV1 i KV2 smještene u samoj luci to je bilo za očekivati lošije stanje. Treba napomenuti da je za donošenje realne procjene sanitarne kakvoće ispitivanog područja potrebno obavljati učestalija mjerenja, posebice u ljetnom razdoblju.



Kazalo: ■ izvrsno ■ dobro ■ zadovoljavajuće ■ nezadovoljavajuće

Slika 13. Godišnja ocjena (2012. godina) za kakvoću mora na plažama šireg područja Ploča prema Uredbi o kakvoći mora za kupanje; Narodne Novine, br. 73, 2008. (www.izor.hr/kakvoća)

3. ZAKLJUČCI I MIŠLJENJE

Prema prikazanim rezultatima fizičko-kemijskih i mikrobioloških parametara određenih u uzorcima iz područja kontejnerskog terminala luke Ploče za listopad 2012. može se zaključiti:

- na obje postaje ustanovljen je utjecaj slatke vode na termohaline osobine površinskog sloja vodenog stupca do dubine od 3 m. Utjecaj slatke vode je bio snažnije izražen na postaji KV2, uslijed čega je na ovoj postaji zabilježeno smanjenje temperature površinskog sloja do 1 °C, a saliniteta do 3,4 promila, u odnosu na vodu u dubljim slojevima, dok je na postaji KV1 zabilježeno samo smanjenje saliniteta od 0,8 do 1 promila. Usporedivši termohaline osobine na postajama KV1 i KV2 s termohalnim osobinama na referentnoj postaji P1 možemo zaključiti da ustanovljeno stanje na postajama KV1 i KV2 pokazuje uobičajenu strukturu i vrijednosti za ovo područje;
- prozirnost na obje postaje je iznosila 5 m što je istovjetna prozirnost ustanovljena i u prosincu 2011. godine. Ova je prozirnost znatno niža u odnosu na višegodišnju srednju prozirnost ustanovljenu na referentnoj postaji P1 (12m) i ukazuje na veće opterećenje vodenog stupca postaja KV1 i KV2 partikularnim česticama u odnosu na područje ispred luke;
- stanje osnovnih kemijskih pokazatelja za vodeni stupac (otopljeni kisik i pH vrijednosti) je bilo u suglasju s prosječnim, višegodišnjim stanjem ovih parametara na postaji P1 ispred luke Ploče. Prema otopljenom kisiku ekološko stanje postaja KV1 i KV2 može se definirati kao vrlo dobro. Koncentracije amonijevih soli bile su na obje postaje uglavnom veće u odnosu na višegodišnje, prosječne koncentracije s postaje P1 za listopad. Međutim, analizom ostalih dušikovih anorganskih soli (nitrati, nitriti) ustanovljene su samo umjerene promjena u udjelima ovih soli u ukupnom anorganskom dušiku, dok su njegove koncentracije na postajama KV1 i KV2 istovjetne višegodišnjim, prosječnim koncentracijama za listopad na postaji P1. Dodatna analiza ortofosfata na ovim postajama pokazala je da se ekološko stanje ovih postaja obzirom na koncentracije hranjivih soli može klasificirati kao vrlo dobro – dobro;
- koncentracije ukupnih masnoća su bile znatno niže u odnosu na vrijednosti iz prosinca 2011. godine i nalaze se u uobičajenom rasponu koncentracija za priobalno more. Koncentracije mineralnih ulja bile su tijekom listopada 2012. godine, u svim

uzorcima, vrlo niske i na granici detekcije metode, te je ustanovljeno poboljšanje stanja na istraženim postajama u odnosu na prosinac 2011;

- Maseni udjeli svih teških metala u školjkašima uzorkovanim u području kontejnerskog terminala su povišeni u odnosu na uzorke s referentne postaje. Na postaji u blizini terminala ustanovljene su slične koncentracije bakra, kositra i žive u odnosu na prošlogodišnje vrijednosti, dok su koncentracije olova i cinka nešto više od prošlogodišnjih. Vrijednosti bakra, olova i žive na referentnoj postaji su slične, dok su vrijednosti kositra i cinka nešto više, u odnosu na prošlogodišnje vrijednosti. Ustanovljene vrijednosti teških metala (Pb, Cu i Hg) su niže ili se nalaze u rasponu (Zn) vrijednosti izmjerenim u školjkašima uzorkovanim u drugim urbaniziranim područjima hrvatskog priobalja, što ukazuje na slabo opterećenje istraženog područja teškim metalima. Vrijednosti masenih udjela olova i žive, koji su uvršteni u prioritetne onečišćujuće tvari, zadovoljavaju norme Pravilnika o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (NN 154/08).
- maseni udjeli PAH-ova u školjkašima iz područja kontejnerskog terminala kao i sa referentne postaje bile su vrlo niske i zadovoljavaju norme Pravilnika o najvećim dopuštenim količinama kontaminanata u hrani, odnosno Pravilnika o toksinima, metalima i metaloidima, te drugim štetnim tvarima koji se mogu nalaziti u hrani (NN 154/08 i NN 16/05);
- vrijednosti za gustoću heterotrofnih bakterija ukazuju da more ispitivanog područja ima osobine umjereno eutrofnog područja;
- prisustvo pokazatelja fekalnog onečišćenja utvrđeno je na obje ispitivane postaje u visokim koncentracijama što ukazuje na izravni utjecaj fekalnih otpadnih voda na užem području luke Ploče.

4. LITERATURA

Agencija za zaštitu okoliša, Izvješće „More, ribarstvo i akvakultura“ za 2011. god.

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 - 2012, Split.

Kušpilić, G., Precal, R., Dadić, V., Šurmanović, D. i Marjanović Rajčić, M., 2010. Prijedlog granica klasa fizikalno-kemijskih pokazatelja unutar BEK Fitoplankton za područje prijelaznih i priobalnih voda Republike Hrvatske. XI stručni sastanak laboratorija ovlaštenih za ispitivanje voda. Biograd, 16.-19.11.2010.

Krstulović, N. 1992. Bacterial biomass and production rates in the central Adriatic. *Acta Adriat.* Vol 33, 1992, pp 49-65.

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.