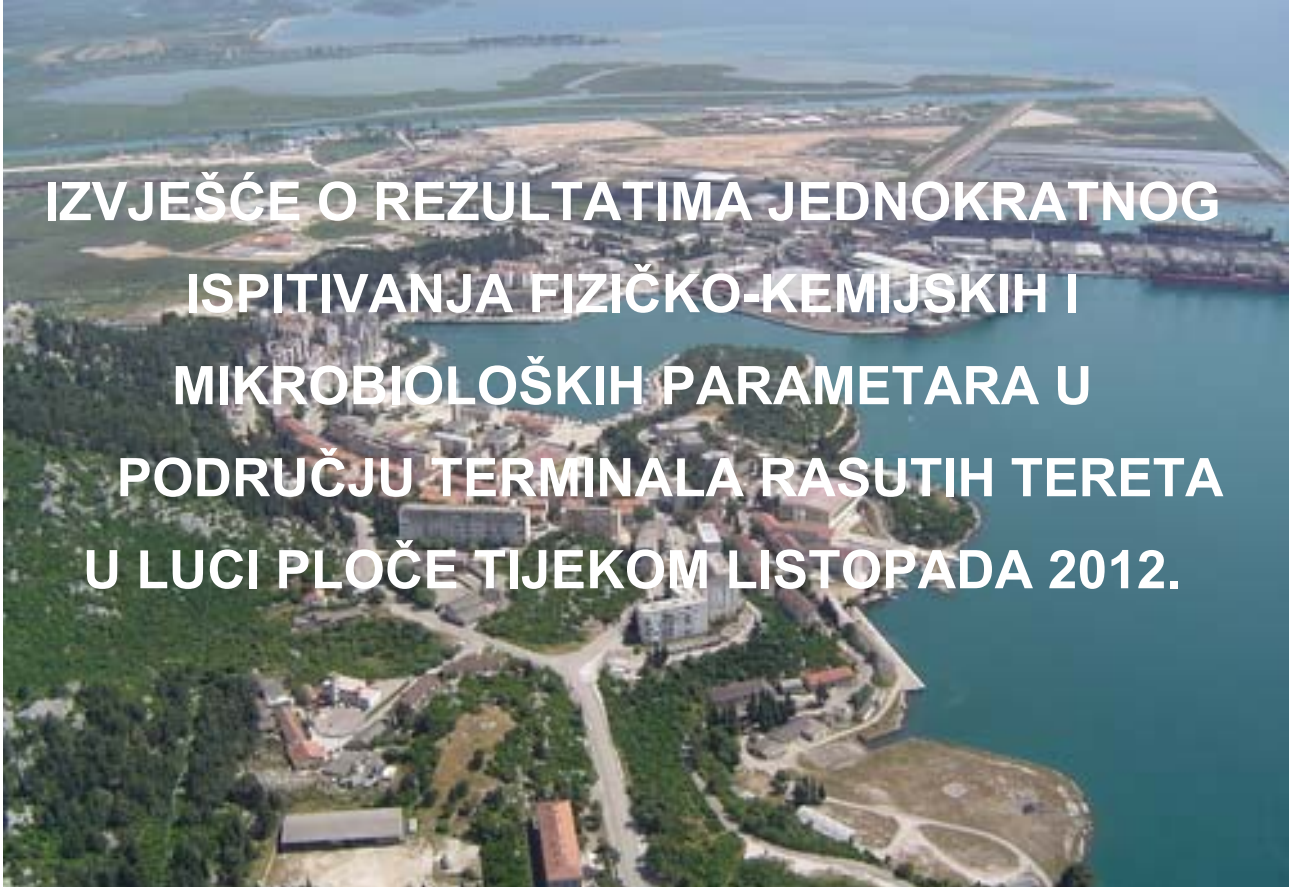


**Institut za oceanografiju i ribarstvo**  
**Šetalište I. Meštrovića 63**  
**P.P. 500**  
**21000 SPLIT, HRVATSKA**  
tel: +385 21 408000, fax: +385 21 358650  
e-mail: office@izor.hr, web: www.izor.hr



**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 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:

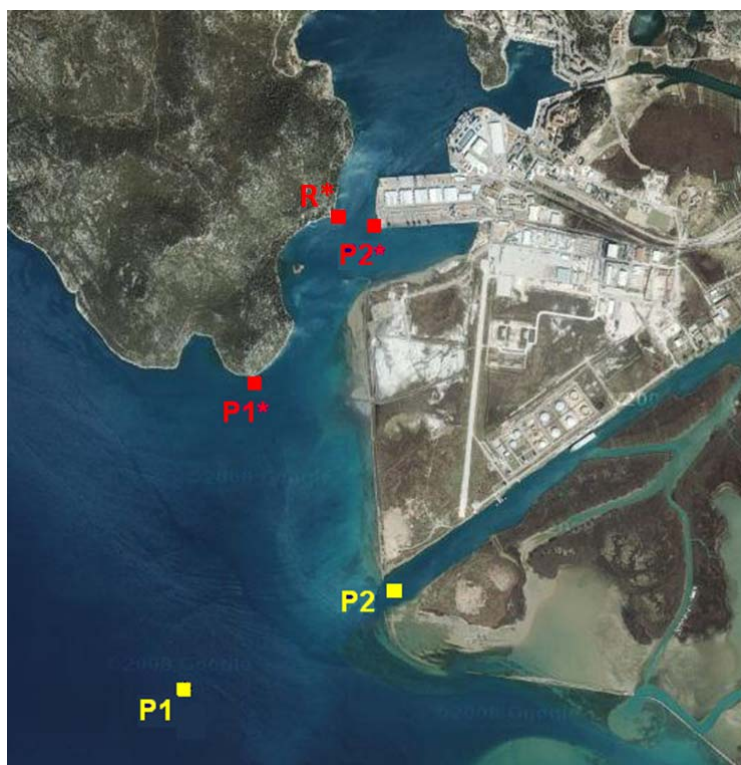
Prof. dr. sc. Ivona Marasović

# KAZALO

1.	<b>MATERIJAL I METODE</b> .....	4
2.	<b>REZULTATI ISTRAŽIVANJA</b> .....	6
2.1.	Temperatura, salinitet i prozirnost .....	6
2.2.	Otopljeni kisik, pH i koncentracija amonijevih soli .....	10
2.3.	Ukupne masnoće i mineralna ulja .....	15
2.4.	Teški metali u školjkašima .....	17
2.5.	Policiklički aromatski ugljikovodici .....	20
2.6.	Mikrobiološki parametri .....	21
3.	<b>ZAKLJUČCI I MIŠLJENJE</b> .....	25
4.	<b>LITERATURA</b> .....	27

## 1. MATERIJAL I METODE

Dana 25. listopada 2012. 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, ukupne masnoće i mineralna ulja) te mikrobiološki parametri (aerobne heterotrofne bakterije i 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 postaja i P2\* i R\*. Tijekom dosadašnjih istraživanja za potrebe Luke Ploče uzorkovanja školjkaša *Mytilus galloprovincialis* su redovito provedena na postajama P1\* i P2\*, međutim u listopadu 2012. godine na postaji P1\* nisu nađene dovoljne količine biološkog materijala, te su uzorci uzeti na postaji R\*.



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 IR Spektrometrom nakon ekstrakcije s tetraklor-ugljikom.

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. Procjena sanitarne kakvoće mora izvršena je prema Uredbi o kakvoći mora za kupanje; Narodne Novine, br. 73, 2008) (Tablica 11).

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 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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.

## 2. REZULTATI ISPITIVANJA

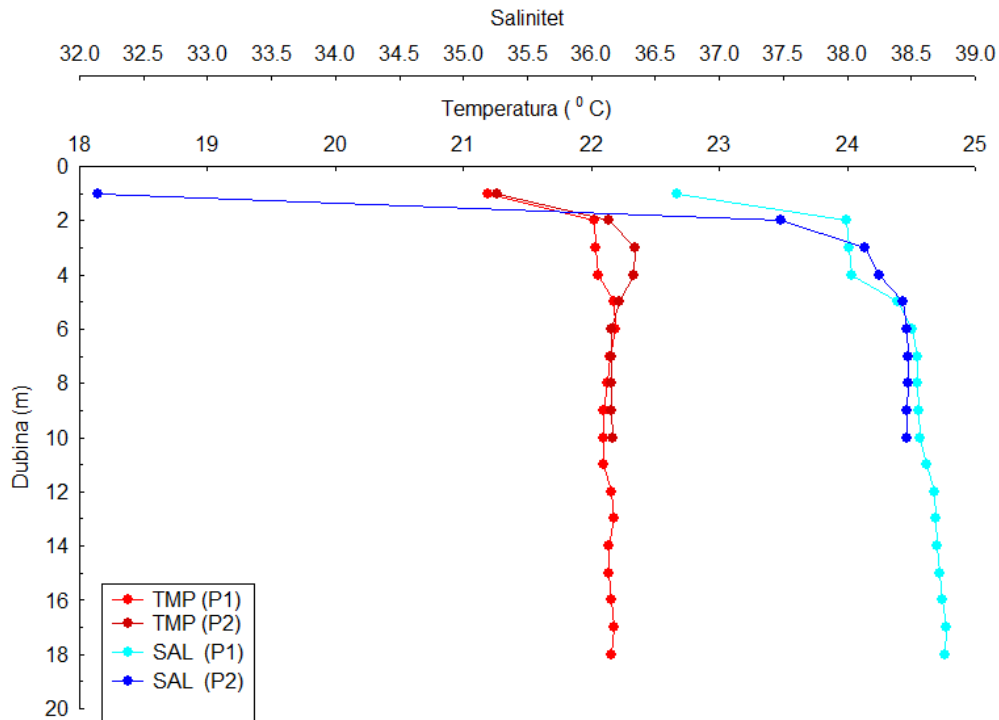
### 2.1 Temperatura, salinitet i prozirnost

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. Izmjerene ovogodišnje (listopad, 2012) vrijednosti temperature i saliniteta na istraženim postajama su prikazane u tablici 1, a njihova vertikalna raspodjela u vodenom stupcu prikazana je na slici 2.

Tablica 1. Vertikalna raspodjela temperature i saliniteta, te ustanovljena prozirnost na postajama P1, i P2 izmjerenih 25. listopada 2012.

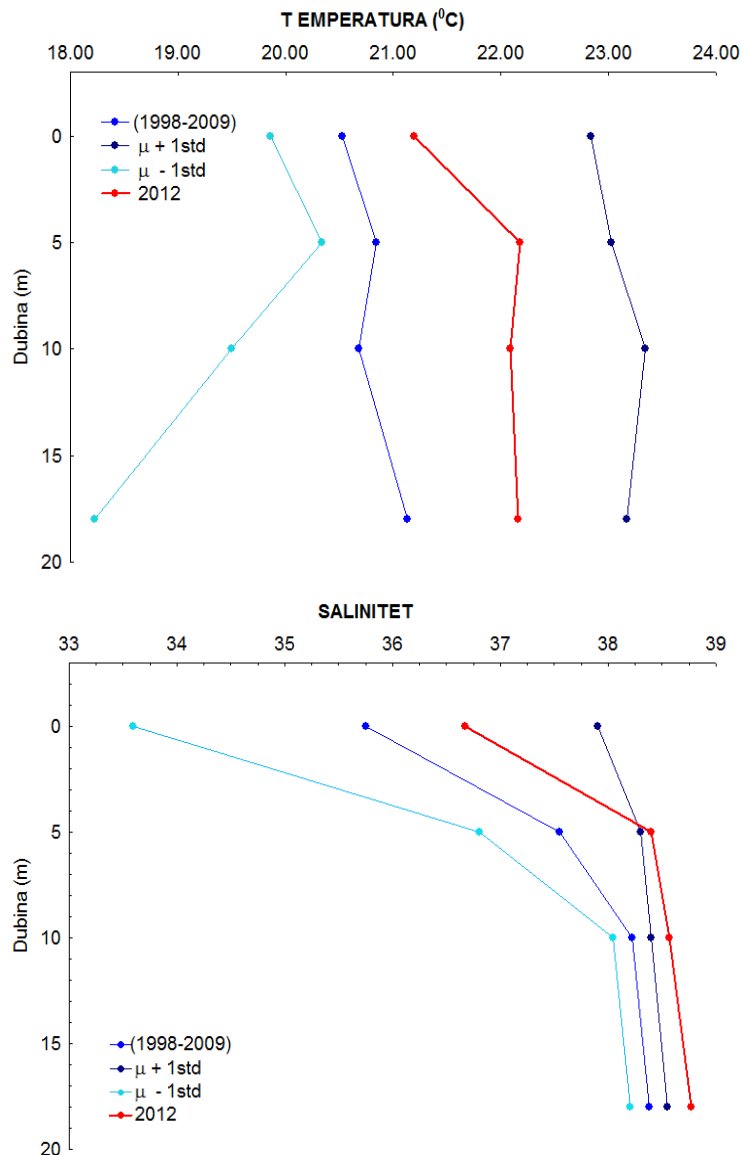
Postaja	Dubina (m)	Temperatura (°C)	Salinitet (‰)	Secchi (m)
P1	0	21,2	36,67	11
	5	22,2	38,39	
	10	22,1	38,57	
	18	22,2	38,77	
P2	0	21,3	32,14	3
	5	22,2	38,44	
	10	22,1	38,76	

U listopadu 2012. godine atmosfera je bila iznadprosječno zagrijana uz značajnu oborinu čije je glavina pala tijekom prodora vlažnog zraka između 12. i 14. u mjesecu. Stalni dotok slatke vode razlogom je što je salinitet površinskog sloja nižih vrijednosti u odnosu na salinitet dubljih slojeva. Uz površinu je prisutna manje slana voda koja se razlijeva akvatorijem te je vodeni stupac homogen od 3 m dubine do dna.



Slika 2. Vertikalna razdioba temperature i saliniteta na postajama P1 i P2 izmjerena 25. listopada 2012.

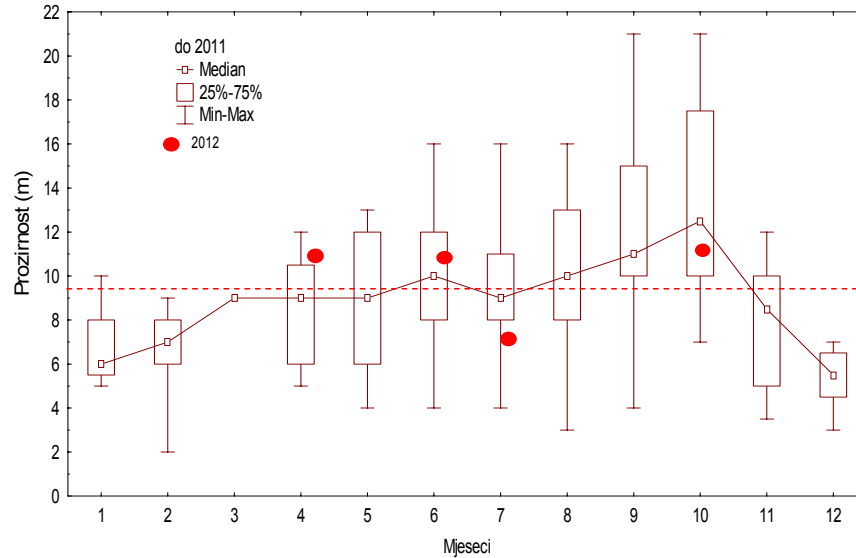
Mjerenja obavljena 25. listopada 2012. godine na postaji P1 nisu odstupala od uobičajene vertikalne strukture temperature određene analizom mjerenja iz višegodišnjeg razdoblja (1998-2009) te se vrijednosti u cijelom vodenom stupcu nalaze unutar promjenjivosti od 1 standardne devijacije (Slika 3). No salinitet pokazuje odstupanja ispod termokline ističući nešto jaču advekciju iz područja otvorenog mora.



Slika 3. Vertikalna struktura temperature i saliniteta na referentnoj postaji P1 izmjerena u listopadu 2012. u usporedbi s višegodišnjim srednjim vrijednostima i pripadnim standardnim devijacijama (1998-2009).

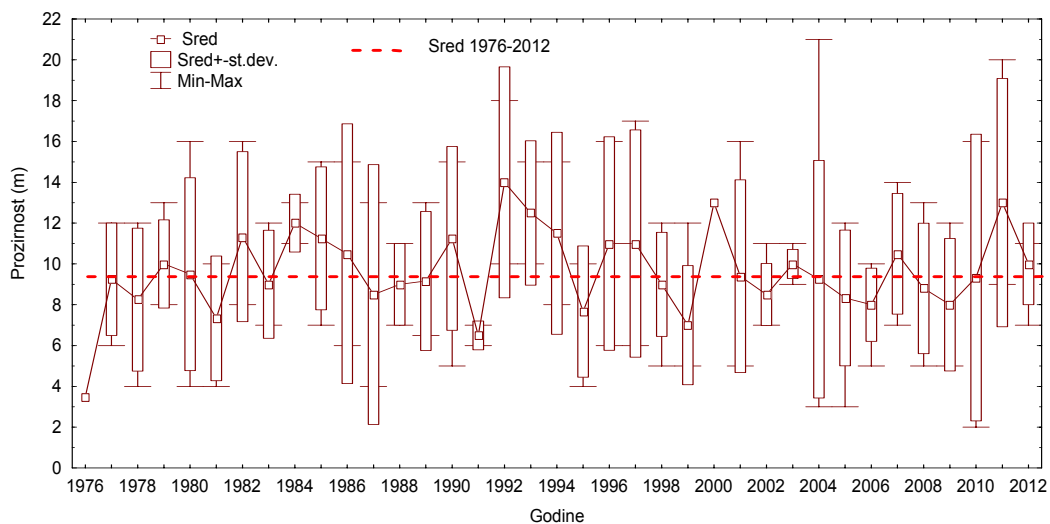
Tijekom 2012. prozirnost morske vode na postaji P1 izmjerena je četiri puta i to u travnju, lipnju, srpnju i listopadu (Slika 4). U svim su mjesecima izmjerene prozirnosti bile u okviru ranije mjerenih raspona. Prozirnost je u travnju, lipnju i listopadu iznosila 11m, što je više od ukupnog medijana, dok je u srpnju izmjereno 7m što je niže od medijana. U travnju je izmjerena prozirnost bila za 2m viša od medijana za travanj i neznatno viša od okvira 75% mjerenih podataka. U lipnju je izmjerena prozirnost bila 1m viša od medijana za lipanj a u srpnju je bila 2m niža od medijana i od 25% mjerenih podataka. U listopadu je prozirnost bila nešto ispod medijana za listopad.





Slika 4. Mjesečni medijani prozirnosti i rasponi za razdoblje 1977-2011 za postaju P1 uz okvir 25-75% podataka i opći medijan (9m) (crtkano) te prozirnost tijekom 2012.g. označenu crvenim krugovima.

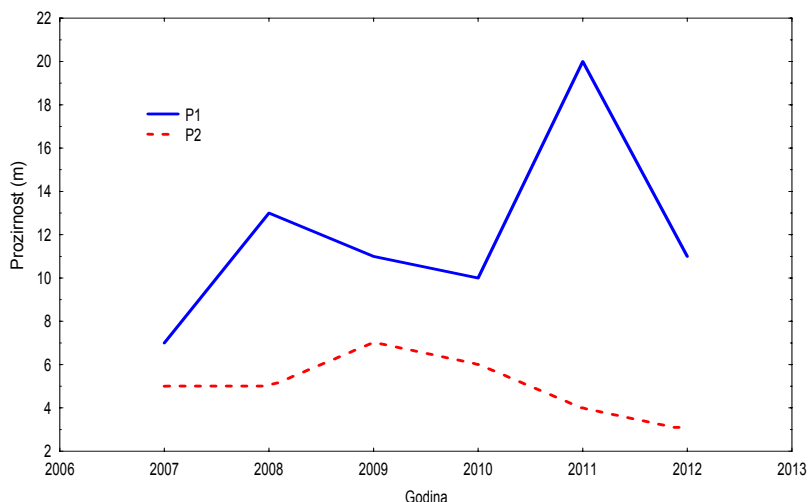
Dugogodišnji niz podataka na postaji P1 (Slika 5) ne pokazuje nikakav trend, međutim, uočljive su znatne fluktuacije iz godine u godinu, pri čemu je 2012. karakterizirana znatno nižim rasponom prozirnosti u odnosu na većinu ranijih godina.



Slika 5. Srednje godišnje prozirnosti uz okvir dvije standardne devijacije oko srednje vrijednosti, rasponi i opća srednja vrijednost (9.45m) (crtkano) za razdoblje 1976-2012.

U razdoblju rujan-listopad (Slika 6) na postaji P1 vidljive su znatne fluktuacije prozirnosti iz godine u godinu. Postaja P2, koja je bliže obali od postaje P1, posljednjih je nekoliko godina stalno imala nisku prozirnost. Međutim, počevši od 2009. g. na toj je postaji

vidljiv trend sniženja prozirnosti. Kako je razdoblje listopada na srednjem Jadranu posljednjih godina, zbog produljenog ljeta uglavnom razdoblje s višim prozirnostima, to se na ovoj postaji mogu očekivati i niže prozirnosti tijekom ostalog razdoblja godine. Niska prozirnost, posebno na P2, odražava vjerojatno opterećenost ovog područja unosima suspendirane tvari s kopna.



Slika 6. Prozirnost (m) na postajama P1 i P2 tijekom rujna-listopada u razdoblju 2007. do 2012. g.

## 2.2. Otopljeni kisik, pH i koncentracije amonijevih soli

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

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

Postaja	Dubina (m)	$O_2$ (ml/L)	$O_2$ (%)	pH	$c\ NH_4^+$ ( $mmol\ m^{-3}$ )	$c\ TIN$ ( $mmol\ m^{-3}$ )
P1	0	5,55	111,00	8,2	1,139	5,31
	5	5,29	108,74	8,2	0,668	1,67
	10	5,31	109,06	8,21	0,211	0,58
	18	5,14	105,86	8,22	0,326	0,57
P2	0	5,78	112,73	8,18	2,159	13,83
	10	5,11	105,03	8,2	5,663	14,46

Prije rasprave o utvrđenim vrijednostima kemijskih pokazatelja u Luci 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 4).

Tablica 4. 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	Umjereni 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.  Koncentracije hranjivih tvari ne izlaze iz okvira koji osiguravaju funkciju 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.		
		Temperatura, režim kisika i prozirnost ne pokazuju znakove antropogenih poremećaja i ostaju u rasponu uobičajenom za nenarušeno stanje		
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 – bgI)	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.

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 voda koji se koriste za potrebe Agencije za zaštitu okoliša (Izviješća 2003-2012; [www.azo.hr](http://www.azo.hr)) (Tablica 5) i
- prijedloga raspona fizikalno-kemijskih parametara za ocjenu ekološkog stanja prijelaznih i priobalnih voda Republike Hrvatske (Kušpilić i sur., 2010) (Tablica 6).

Tablica 5. Rasponi stupnja zasićenja kisikom (O<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>') te koncentracija anorganskog dušika (TIN) i ukupnog fosfora (TP) za pojedina ekološka stanja priobalnih voda.

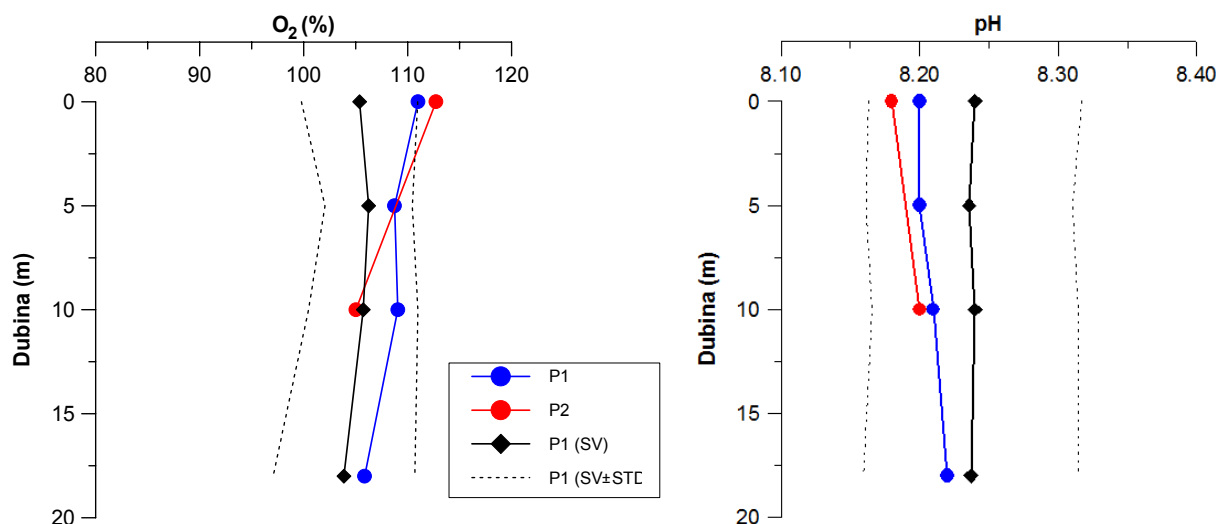
Ekološko stanje Stupanj eutrof. Boja	$\gamma(O_2/O_2')$	c (TIN) mmol m <sup>-3</sup>	c (TP) mmol m <sup>-3</sup>	Uvjeti
<b>Slabo Ekstremno eutrof. Narančasta</b>	p.- >1,7 d.- 0,0-0,3	> 20	> 1,3	- visoka produktivnost - loša prozirnost - obojenost - perzistentne anoksije/hipoksije - ugibanje bentoskih organizama - promjene u bentoskim zajednicama
<b>Umjereno dobro Eutrofno Žuta</b>	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
<b>Dobro Mezotrofno Zelena</b>	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
<b>Vrlo dobro Oligotrofno Plava</b>	0,8-1,2	<2	<0,3	- niska produktivnost - dobra prozirnost - obojenost odsutna - odsutnost hipoksija

Tablica 6. Prijedlog raspona stupnja zasićenja kisikom ( $O_2/O_2'$ ) te koncentracija anorganskog dušika (TIN), ortofosfata ( $PO_4$ ) i ukupnog fosfora (TP) 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 pločanskog akvatorija tijekom listopada 2012.**

Vodeni je stupac je na obje postaje bio blago prezasićen kisikom ( $O_2 > 100\%$ ) što ukazuje na intenzivnije procese primarne proizvodnje u odnosu na procese razgradnje organske tvari (Slika 7).



Slika 7. Vertikalni profili zasićenja vodenog stupca kisikom ( $O_2$  %) i pH vrijednosti na postajama P1 i P2 tijekom listopada 2012. god., uz prosječno, višegodišnje stanje ovih parametara na postaji P1 (SV) tijekom razdoblje rujna-listopad od 1998. do 2012. godine ( $\pm 1$  standardna devijacija).

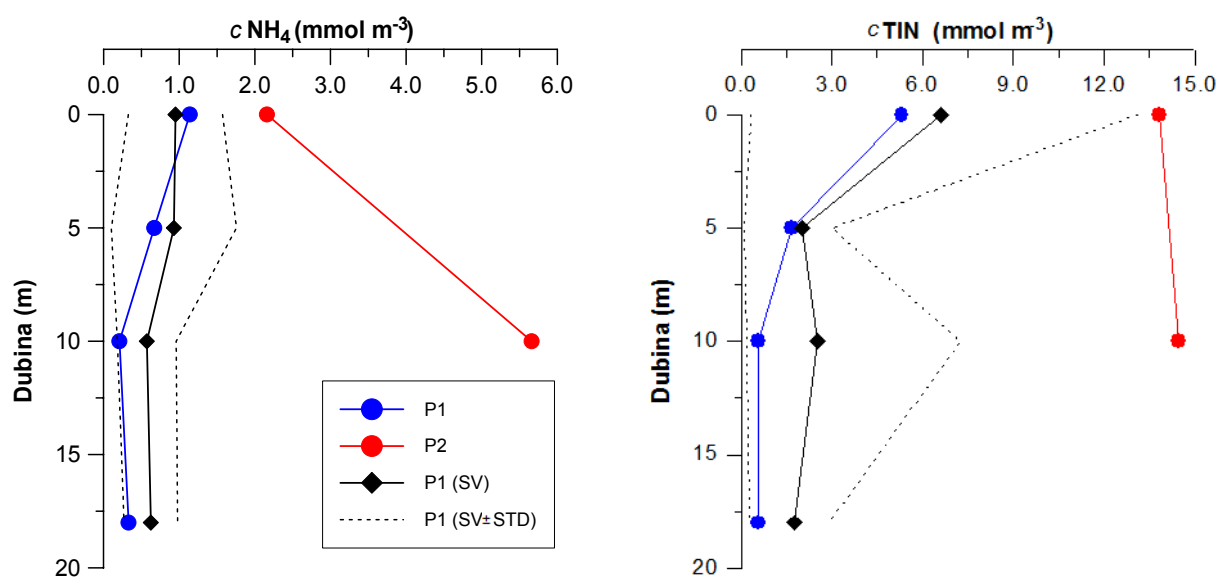
Ustanovljeno je zasićenje na obje postaje (izuzev pridnenog sloja postaje P2) za 2 do 7 % više u odnosu na prosječne višegodišnje vrijednosti na postaji P1, međutim ipak se

nalazi (izuzev površinskog sloja postaje P2) u granicama višegodišnjih standardnih devijacija. Međutim, i pored ovih manjih odstupanja od prosječnog stanja u ovom području, ekološko se stanje u pločanskoj luci prema referentnim rasponima za kisik iz tablica 5. i 6. može definirati kao visoko ili vrlo dobro.

pH vrijednosti na istraženim postajama bile su tijekom ovogodišnjeg uzorkovanja u rasponu od 8,18 do 8,22, što su za 0,04 do 0,06 pH jedinica niže vrijednosti u odnosu na višegodišnje prosječno stanje, ali pri tome se još uvijek nalaze u području  $\pm 1$  standardne devijacije (Slika 6). Razlike među postajama nisu bile izražene, a i vertikalna razdioba u vodenom stupcu je bila bez izraženih gradijenata.

**Stanje  $\text{NH}_4^+$  i ostalih hranjivih soli na istraženim postajama pločanskog akvatorija tijekom listopada 2012.**

Koncentracije amonijevih soli su tijekom listopada 2012. bile u rasponu od 0,21 do 1,14  $\text{mmol m}^{-3}$  (postaja P1) te 2,16 do 5,66  $\text{mmol m}^{-3}$  (postaja P2) (Tablica 3, slika 8).



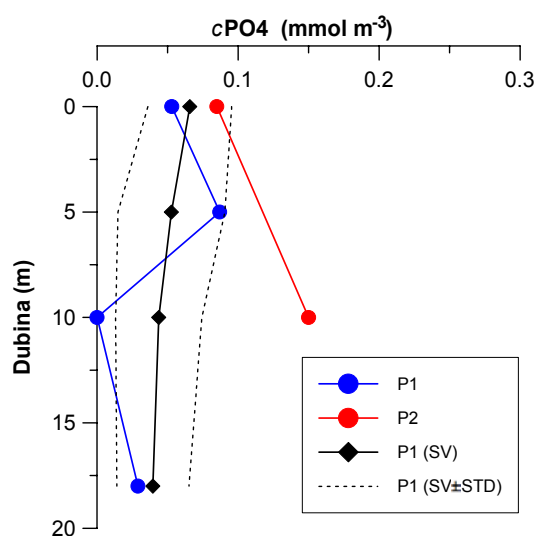
Slika 8. Vertikalni profili koncentracija amonijevih soli ( $\text{NH}_4^+$ ) i ukupnog anorganskog dušika (TIN) na postajama P1 i P2 tijekom listopada 2012. god., uz prosječno, višegodišnje stanje ovih parametara na postaji P1 (SV) tijekom razdoblje rujna-listopad od 1998. do 2012. godine ( $\pm 1$  standardna devijacija).

U slučaju postaje P1 ustanovljene koncentracije ne odstupaju značajno u odnosu na rezultate dosadašnjih istraživanja za potrebe ovog monitoring programa, kao i u odnosu na prosječne, višegodišnje koncentracije na postaji P1. Za razliku od postaje P1, koncentracije amonijevih soli na postaji P2 bili su povišeni (i to osobito u pridnenom sloju) u odnosu na rezultate prethodnih istraživanja na ovoj postaji, ali i u odnosu na višegodišnje, prosječno stanje na postaji P1. Ovakav porast koncentracija amonijevih soli ukazuje na nešto jači

antropogeni utjecaj s kopna. Osim amonijevih soli na obje postaje određene su i koncentracije ukupnog anorganskog dušika (Tablica 3, slika 8), čiji rezultati također ukazuju na uobičajeno stanje na postaji P1, te iznadprosječne vrijednosti na postaji P2.

Usporedba ustanovljenih koncentracija ukupno otopljenog anorganskog dušika s rasponima iz tablica 5. i 6. ekološko stanje vodenog stupca na postaji P1 možemo definirati kao visoko ili vrlo dobro, a na postaji P2 između dobrog i umjereno dobrog.

Pored dušikovitih soli na postajama P1 i P2 ispitane su i koncentracije ortofosfata, a ustanovljene vrijednosti bile su u rasponu od vrlo niskih do niskih koncentracija, s izuzetkom pridnenog sloja postaje P2, gdje je ustanovljena blago povišena vrijednost od  $0,15 \text{ mmol m}^{-3}$ .



Slika 9. Vertikalni profili koncentracija ortofosfata (PO4) na postajama P1 i P2 tijekom listopada 2012. god., uz prosječno, višegodišnje stanje ovih parametara na postaji P1 (SV) tijekom razdoblje rujana-listopada od 1998. do 2012. godine ( $\pm 1$  standardna devijacija).

Ocjena ekološkog stanja ovih postaja prema koncentracijama ortofosfata (Tablica 6) je za postaju P1 visoko, a za postaju P2 dobro.

### 2.3. Ukupne masnoće i mineralna ulja

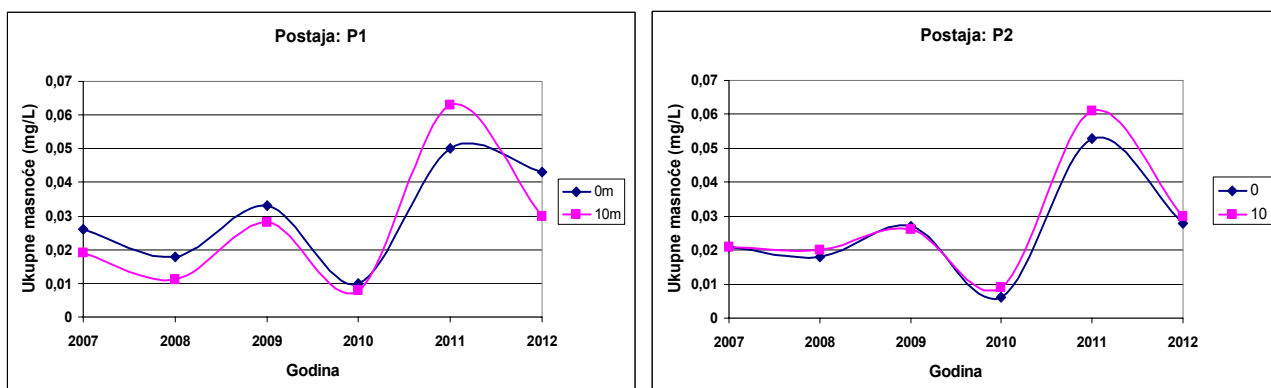
Koncentracije ukupnih masnoća ustanovljene tijekom listopada 2012. godine u pločanskom akvatoriju relativno su slične na obje postaje (Tablica 7), s izuzetkom površinskog sloja postaje P1, gdje je ustanovljena nešto veća koncentracija. Usporedba s rezultatima prethodnih istraživanja pokazuje da su koncentracije u 2012. niže u odnosu na 2011. godinu, ali blago povišene u odnosu na razdoblje do 2010. godine (Slika 10).

Iako trenutno za ukupne masnoće ne postoje zakonske odredbe o maksimalno dozvoljenim koncentracijama u prirodnim vodama, iskustveno možemo utvrditi da

ustanovljene vrijednosti ne prelaze uobičajene raspone ukupnih masnoća u priobalnom moru.

Tablica 7. Vertikalna raspodjela sadržaja ukupnih masnoća ulja na istraženim postajama za razdoblje od 2007. do 2012. godine.

Ukupne masnoće (mg/L)							
Postaja	Dubina (m)	2007	2008	2009	2010	2011	2012
P1	0	0,026	0,018	0,033	0,010	0,050	0,043
	5	-	-	-	-	-	-
	10	0,019	0,011	0,028	0,008	0,063	0,03
	18	0,021	-	-	-	-	-
P2	0	0,021	0,018	0,027	0,006	0,053	0,028
	10	0,021	0,020	0,026	0,009	0,061	0,03



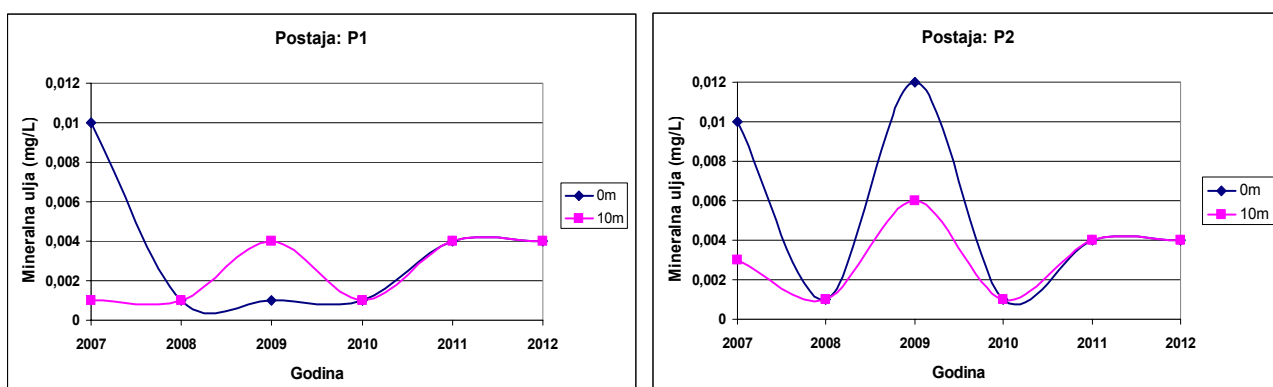
Slika 10. Promjene koncentracija ukupnih masnoća u sloju od 0 i 10 m na istraženim postajama pločanskog akvatorija tijekom razdoblja 2007. - 2012.

Za razliku od ukupnih masnoća, koncentracije mineralnih ulja (Tablica 8) bile su u svim uzorcima ujednačene (0,004 ili < 0,004 mg/L) i nalaze se blizu granice detekcije metode. U odnosu na rezultate prethodnih istraživanja ustanovljene koncentracije se nalaze u rasponu dosadašnjih vrijednosti (Slika 11). Ako ustanovljene koncentracije razmotrimo kroz zakonske odredbe o maksimalno dozvoljenim koncentracijama (Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće: NN 47/08) možemo iznijeti da istraženo područje luke Ploče nije opterećeno mineralnim uljima (MDK = 0,02 mg/L).



Tablica 8. Vertikalna raspodjela sadržaja ukupnih masnoća i mineralnih ulja na istraženim postajama za razdoblje od 2007. do 2012. godine.

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



Slika 11. Promjene koncentracija mineralnih ulja u sloju od 0 i 10 m na istraženim postajama pločanskog akvatorija tijekom razdoblja 2007. - 2012.

#### 2.4. Teški metali u školjkašima

Ustanovljeni maseni udjeli teških metala u školjkašima (*Mytilus galloprovincialis*) iz akvatorija luke Ploče za 2012. godinu prikazani su u tablici 9 i na slici 12, zajedno s rezultatima monitoringa za razdoblje od 2007. do 2011. godine.

Vrijednosti masenih udjela teških metala u školjkašima uzorkovanih tijekom listopada 2012. godine na postaji R\* (na uobičajenoj postaji P1\* u 2012. godini nisu ustanovljene dovoljne količine školjkaša) nalaze se u višegodišnjem rasponu koncentracija izmjerenih na lokaciji P1\*, pa nam te vrijednosti mogu poslužiti kao referentne.

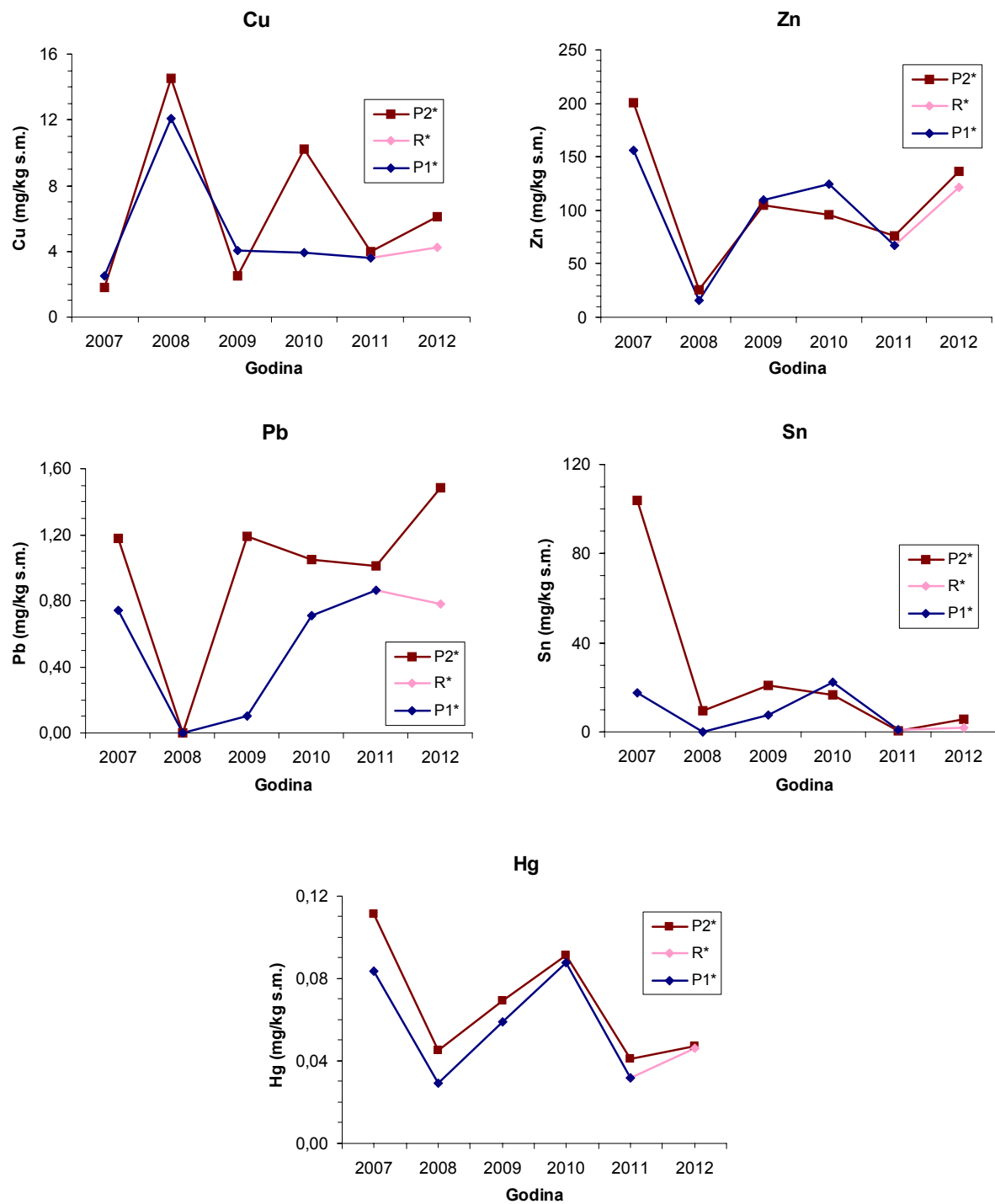
Maseni udjeli bakra (Cu), cinka (Zn), kositra (Sn) i žive (Hg) u školjkašima prikupljenih sa postaje P2\* u listopadu 2012. nalaze se u rasponu dosadašnjih vrijednosti s ove postaje, dok su ovogodišnje koncentracije olova (Pb) više od prethodnih godina. Udjeli svih metala u školjkama s ove postaje su viši u odnosu na masene udjele u školjkama s postaje R\*, pri

čemu su razlike kod bakra, žive i cinka relativno male, ali su vrijednosti olova na postaji P2\* gotovo 2 puta više, a vrijednosti kositra približno 3 puta više.

Tablica 9. Maseni udjeli (mg/kg suhe tvari) teških metala u školjkašima (*Mytilus galloprovincialis*) s istraženih postaja u akvatoriju luke Ploče za razdoblje od 2007. do 2012. godine.

Godina	Postaja	Cu	Zn	Pb	Sn	Hg
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

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 R\* i P2\* niži u odnosu na prosječne udjele navedenih elemenata s drugih istraženih postaja u hrvatskom priobalju (Tablica 10), te da se nalaze u prvom kvartilu svih ustanovljenih vrijednosti. Vrijednosti cinka s postaja R\* i P2\* 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.



Slika 12. Promjene masenih udjela bakra (Cu), cinka (Zn), olova (Pb), kositra (Sn) i žive (Hg) u školjkašima (*Mytilus galloprovincialis*) s istraženih postaja u pločanskom akvatoriju tijekom razdoblja od 2007.-2012. godine.

Tablica 10. Rezultati statističke analize sirovih podataka o sadržaju 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%)
<b>Cu</b>	7,37	22,01	11,47	4,46	10,01	8,47	12,67
<b>Pb</b>	1,20	9,66	3,74	2,34	2,89	2,25	4,29
<b>Zn</b>	74,90	416,30	180,75	86,92	176,05	112,24	214,32
<b>Hg</b>	0,12	2,38	0,41	0,55	0,23	0,15	0,40

Za toksične elemente Hg i Pb, koji su uvršteni u prioritetna onečišćivala, definirane su najveće dozvoljene koncentracije (NDK) u tkivu školjkaša, riba i ribljih proizvoda (Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani, NN 154/08) i iznose: 1,5 mg/kg mokre mase za olovo i 0,5 mg/kg mokre mase za živu. Maseni udio olova u školjkašima na istraženim postajama, izražen na mokru masu tkiva, iznosi: 0,13 mg/kg na postaji R\* odnosno 0,24 mg/kg na postaji P2\*, dok maseni udio Hg iznosi: 0,007 mg/kg na postaji R\* i 0,008 mg/kg na postaji P2\*. Može se zaključiti da su sve izmjerene vrijednosti masenih udjela teških metala u školjkašima s pločanskog akvatorija višestruko niže u odnosu na zakonski propisane dopuštene koncentracije.

## 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 uzoraka školjkaša s postaja R i P2\* na Benzo (a) piren utvrđene su maseni udjeli < 1 µg/kg suhe tvari na postaji R, te 1,2 µg/kg suhe tvari na postaji P2\*. Slični rezultati analiza iz dosadašnjeg razdoblja istraživanja na Benzo (a) pirena u školjkašima iz ovog područja ukazuju na nepromijenjeno stanje u ovom akvatoriju obzirom na ovaj policiklički aromatski ugljikovodik.

Obzirom da se trenutačno analize PAH-ova u sedimentu i organizmima u monitoring programu "Jadran" ne provode, ove podatke ne možemo uspoređivati s drugim područjima Jadrana, međutim rezultati drugih polihalogeniranih postojanih organskih zagađivala (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/>). 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.

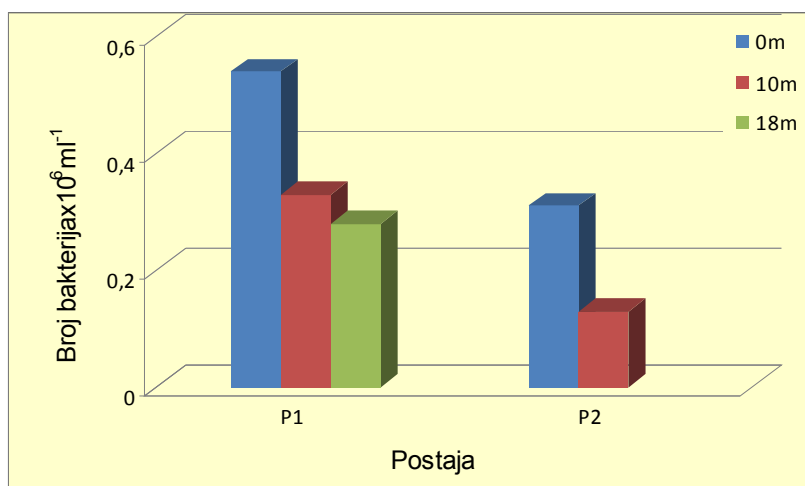
## **2.6. Mikrobiološki parametri**

### **2.6.1. Heterotrofne bakterije**

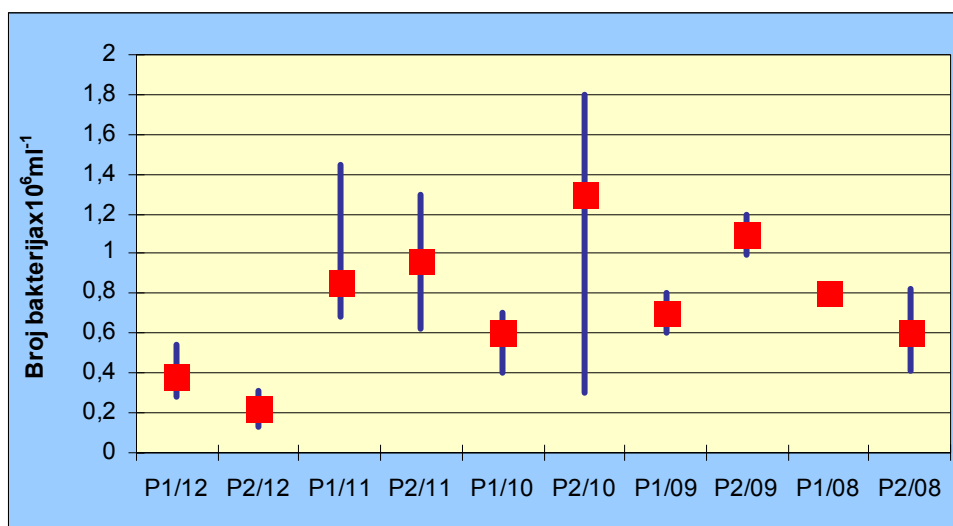
Uzorkovanje za analizu aerobnih heterotrofnih bakterija obavljeno je u listopadu 2012. godine na dvije postaje P1 i P2 (Slika 1). Na postaji P1 uzorci su uzeti iz površinskog, središnjeg (10m) i pridnenog sloja (18m), na postaji P2 iz površinskog i pridnenog sloja (10m).

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  $0.37 \times 10^6 \text{ ml}^{-1}$ , na postaji P2  $0.22 \times 10^6 \text{ ml}^{-1}$ , što su izrazito niske vrijednosti za ovo područje. Vertikalni gradijent gustoće je utvrđen na obadvije postaje, s maksimalnim vrijednostima u površinskom sloju (Slika 13), što je u suglasju s termohalnim osobinama vodenog stupca. Uspoređujući vrijednosti gustoće heterotrofnih bakterija izmjerenih u 2012. godini s vrijednostima izmjerenim u razdoblju 2008-2011. godini proizlazi da su na ovom području izražene oscilacije brojnosti bakterija tijekom petogodišnjeg razdoblja istraživanja (Slika 14). 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 13. Vrijednosti gustoće heterotrofnih bakterija na užem području luke Ploče u listopadu 2012. godine



Slika 14. Usporedba vrijednosti gustoće heterotrofnih bakterija u razdoblju od 2008. do 2012. 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 pojedinog morskog područja, pri čemu se brojnosti manje od  $1 \times 10^6$  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. godine, kao i tijekom višegodišnjeg razdoblja istraživanja, bile u granicama od  $10^5$  do  $10^6$

stanica ml<sup>-1</sup> to se može zaključiti da je more ispitivanog područja imalo osobine oligotrofnog do 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 P1 i P2 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 utvrđeno je na obadvije ispitivane postaje, ali u koncentracijama temeljem kojih se mogu svrstati u područje izvrsne kakvoće mora (Tablica 12).

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

Pokazatelj	Kakvoća mora	
	Postaja P1	Postaja P2
Crijevni enterokoki (broj kolonija u 100 ml)	18	5
<i>Escherichia coli</i> (broj kolonija u 100 ml)	12	3

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 13), 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 13. 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			Zadovoljavajuća	
	P2				Nezadovoljavajuća
2008	P1				Nezadovoljavajuća
	P2				
2009	P1	Izvrсна			
	P2			Zadovoljavajuća	
2010	P1	Izvrсна			
	P2		Dobra		
2011	P1	Izvrсна			
	P2	Izvrсна			
2012	P1	Izvrсна			
	P2	Izvrсна			



### 3. ZAKLJUČCI I MIŠLJENJE

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

- na obje istražene postaje ustanovljeni su izotermni uvjeti (21,2 do 22,2 °C) od površine do pridnenog sloja. U polju saliniteta uočen je gradijent u površinskom sloju na obje postaje, a utjecaj rijeke Neretve na sniženje saliniteta bio je tek neznatno jače izražen na postaji P2. U odnosu na višegodišnje vrijednosti vertikalna razdioba temperature i saliniteta bila je unutar promjenjivosti od 1 standardne devijacije, što se može smatrati uobičajenim;
- na postaji P1 ustanovljena je prozirnost od 11 m što je neznatno ispod medijana za sva mjerenja provedena u listopadu od 1977. do 2011. godine. Za razliku od postaje P1 prozirnost je na postaji P2 iznosila samo 3 m i najniža je zabilježena prozirnost na ovoj postaji od 2007. godine, što bi moglo ukazati na povećanje antropogenog utjecaja na ovu postaju;
- kod kemijskih pokazatelja za vodeni stupac (otopljeni kisik, pH i koncentracije hranjivih soli) ustanovljene su uglavnom vrijednosti i vertikalne raspodjele koje ne odstupaju značajno od višegodišnjeg, prosječnog stanja, uz izuzetak amonijevih soli i ukupno otopljenog anorganskog dušika, čije su koncentracije tijekom listopada 2012. na postaji P2 bile znatno povišene. Ekološko stanje postaje P1, može se prema svim kemijskim pokazateljima, definirati kao visoko ili vrlo dobro, dok se stanje na postaji P2 nalazi u rasponu od umjereno dobrog (prema koncentracijama hranjivih soli) do visokog ili vrlo dobrog (prema stanju otopljenog kisika);
- koncentracije ukupnih masnoća bile su u 2012. godini niže u odnosu na 2011. godinu, ali nešto više u odnosu na razdoblje od 2007. do 2010. godinu. Koncentracije mineralnih ulja bile su vrlo niske i blizu granice detekcije metode, te zadovoljavaju norme iz Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08);
- maseni udjeli svih metala u školjkašima prikupljenih s postaje P2\* bile su više u odnosu na referentnu postaju R\*, pri čemu se udjeli bakra (Cu), cinka (Zn), kositra (Sn) i žive (Hg) iz listopada 2012. nalaze u rasponu dosadašnjih vrijednosti s ove postaje, dok su ovogodišnje koncentracije olova (Pb) više od prethodnih godina. Usporedba rezultata iz pločanskog područja s drugim postajama iz hrvatskog priobalja ukazuje na relativno slabo opterećenje istraženog područja teškim metalima. Vrijednosti masenih udjela olova i žive, koji su uvršteni u prioritetne onečišćujuće

tvori, zadovoljavaju norme Pravilnika o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (NN 154/08).

- maseni udjeli PAH-ova u školjkašima iz pločanskog područja su bile 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 na izrazite oscilacije brojnosti bakterija u razdoblju provođenja monitoring programa (2007.-2012.) a temeljem kojih 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. Temeljem utvrđenih vrijednosti tijekom ovog ispitivanja obje postaje se prema Uredbi o kakvoći mora za kupanje (NN 73/2008) mogu svrstati u područje izvrsne kakvoće mora.

#### 4. LITERATURA

Agencija za zaštitu okoliša, Izvješće „More, ribarstvo i akvakultura“ za 2010. 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 - 2010, 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.