


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 2013.**



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, siječanj 2014.

Ravnatelj Instituta:

dr. sc. Nedo Vrgoč

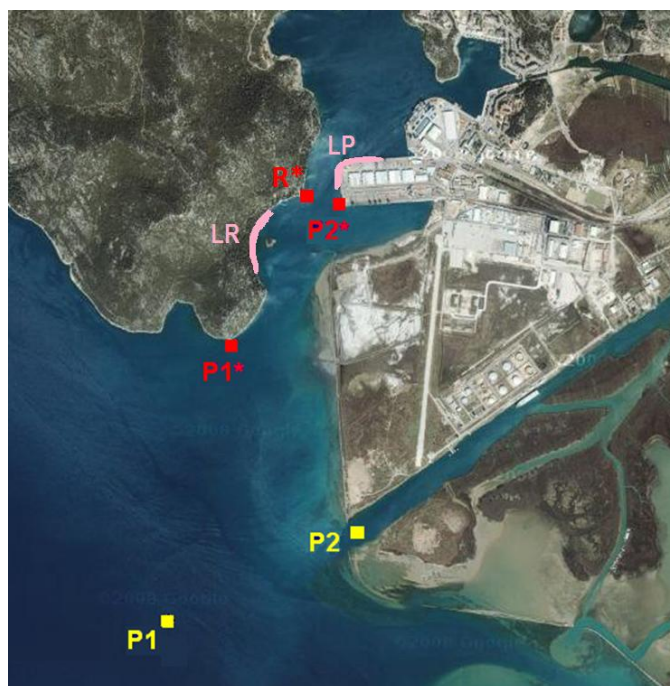
KAZALO

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	10
2.3.	Ukupne masnoće i mineralna ulja	14
2.4.	Teški metali u školjkašima	17
2.5.	Policiklički aromatski ugljikovodici	19
2.6.	Mikrobiološki parametri	20
3.	ZAKLJUČCI I MIŠLJENJE	24
4.	LITERATURA	26

1. MATERIJAL I METODE

Dana 29. i 30. kolovoza 2013. 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 (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 dosadašnjih istraživanja za potrebe Luke Ploče uzorkovanja školjkaša *Mytilus galloprovincialis* provedena su na postajama P1*, P2* i R* (Slika 1), međutim u kolovozu 2013. ni na jednoj od navedenih postaja nisu nađene dovoljne količine biološkog materijala te je uzorkovanje obavljeno na navedenim odsječcima obale.



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.

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 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.

Za interpretacija rezultata istraživanja fizikalno-kemijskih parametara (izuzev ukupnih masnoća i 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 ukupne masnoće i 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

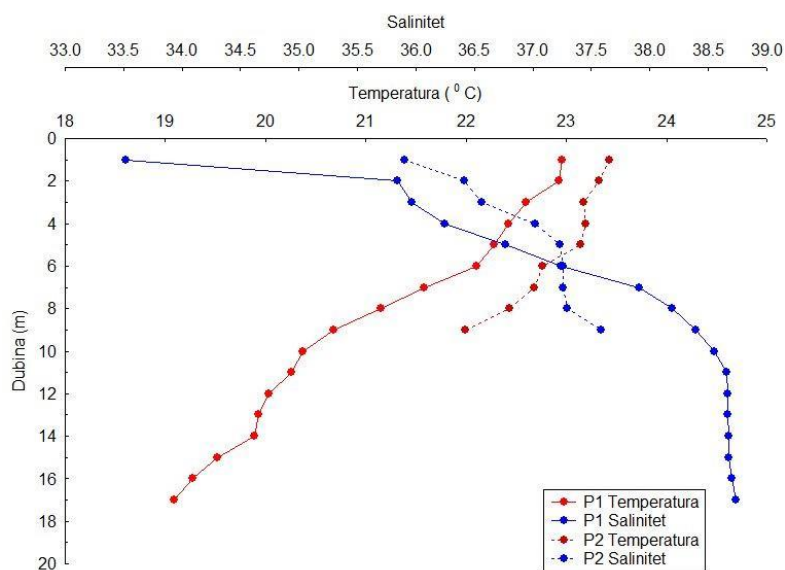
2.1. Temperatura, salinitet i prozirnost

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

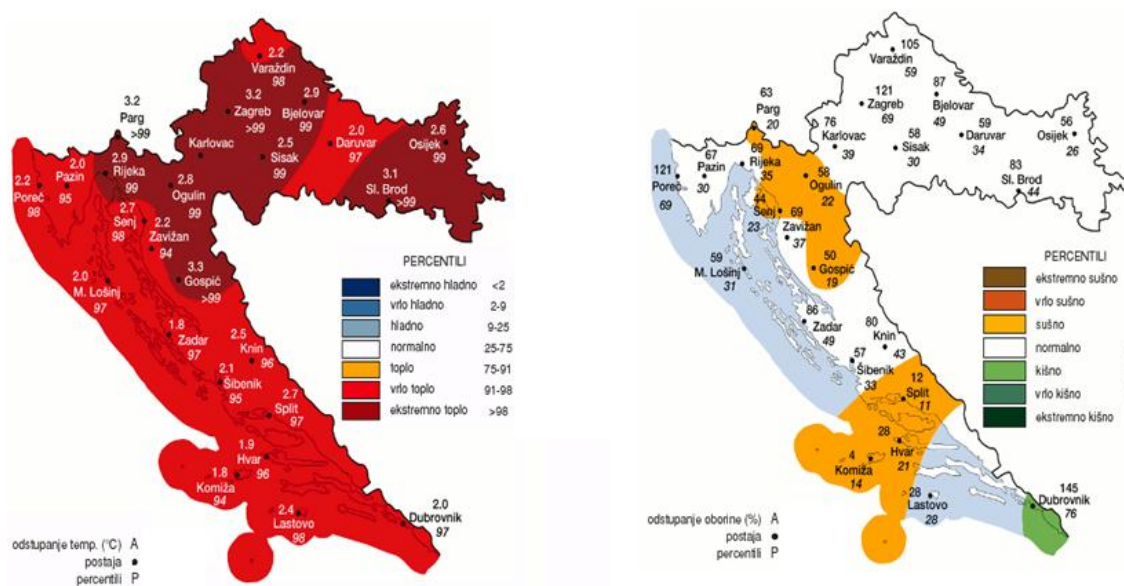
Tablica 1. Vertikalna raspodjela temperature i saliniteta, te ustanovljena prozirnost na postajama P1 i P2 izmjerenih 29. i 30. kolovoza 2013.

Postaja	Dubina uzorkovanja (m)	Temperatura (°C)	Salinitet (‰)	Secchi (m)
P1	0	22.95	33.52	15
	5	22.28	36.76	
	10	20.37	38.55	
	18	19.09	38.74	
P2	0	23.43	35.90	11
	5	23.14	37.23	
	10	22.00	37.58	

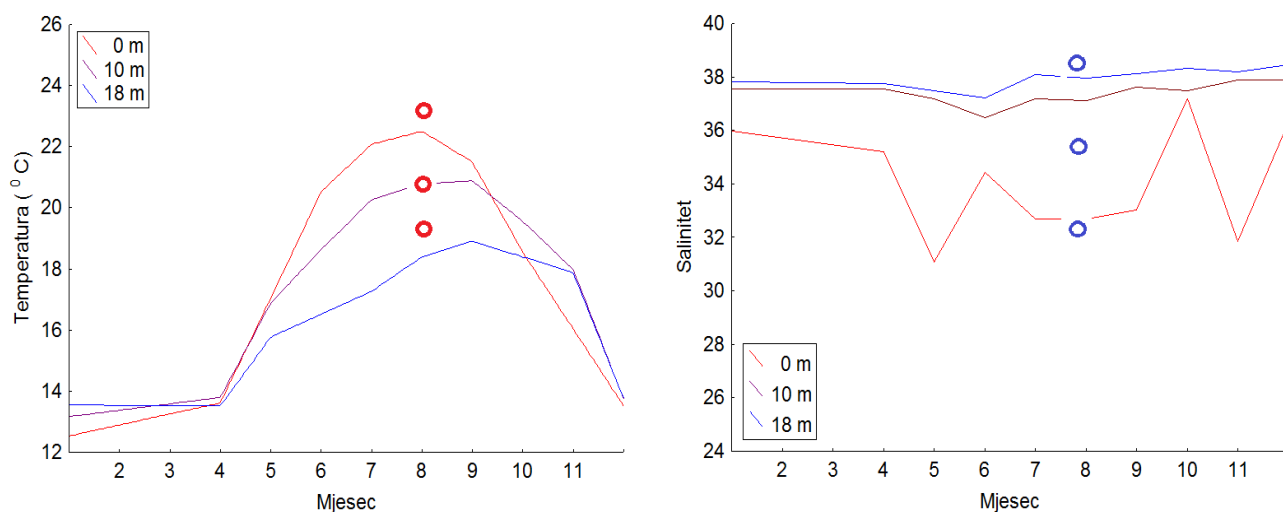


Slika 2. Vertikalna razdioba temperature i saliniteta na postajama P1 i P2 izmjerena 29. i 30. kolovoza 2013.

Zbog vrlo zagrijane atmosfere (Slika 3), mjerenja obavljena krajem kolovoza odražavaju na površini iznadprosječno zagrijani sloj u odnosu na višegodišnje srednje vrijednosti. Analiza količina oborine za kolovoz 2013. godine koje su izražene u postocima (%) višegodišnjeg prosjeka (1961.-1990.) pokazuje da je količina oborine bila većinom ispod višegodišnjeg prosjeka. No površinski sloj bio je slađi od prosjeka, a već na dubini od 10 m znatno slaniji. Posljedica je to oborine koja je pala neposredno pred mjerenje u razdoblju od 26. do 28. kolovoza.



Slika 3. Odstupanje temperature zraka i količine oborine za kolovoz, 2013. u odnosu na višegodišnje razdoblje. Izvor: Klimatološka analiza DHMZ, Zagreb.



Slika 4. Srednji godišnji hod temperature i saliniteta na dubinama 0, 10 i 18 m na referentnoj postaji P1 (1977-2000) u usporedbi s izmjerenim vrijednostima za kolovoz, 2013. godine (○; ○).

Na obje istražene postaje uočava se topliji (22.95 °C na postaji P1 i 23.43 °C na postaji P2) i manje slani sloj (33.52 na postaji P1 i 35.90 na postaji P2) u površinskom sloju vodenog stupca s vertikalnom razdiobom uobičajenom za kraj ljeta kada još nisu stvoreni uvjeti za homogenizaciju vodenog stupca. U dubljim slojevima prisutna je, u odnosu na višegodišnji prosjek, toplija i slanija voda kao posljedica jače advekcije s juga. Termoklina je bila slabo izražena. Na dubini od 3 m temperatura i salinitet su gotovo linearno opadali, odnosno rasli s dubinom, osim na postaji P1 u polju saliniteta gdje je već na dubini od 10m salinitet bio vertikalno ujednačen. Obzirom da temperatura i salinitet ovise, osim o klimatskim osobinama razdoblja, i o sinoptičkim situacijama to su izmjerene vrijednosti kombinacija spomenutih osobina.

Prozirnost

Na postaji P1 je u kolovozu 2013. godine izmjerena prozirnost od 15m, a na postaji P2 od 11m (Tablica 1). Prema graničnim vrijednostima Uredbe o kakvoći voda (Tablica 2) stanje na ovim postajama se može, prema rezultatima jednokratnih mjerenja, opisati kao vrlo dobro.

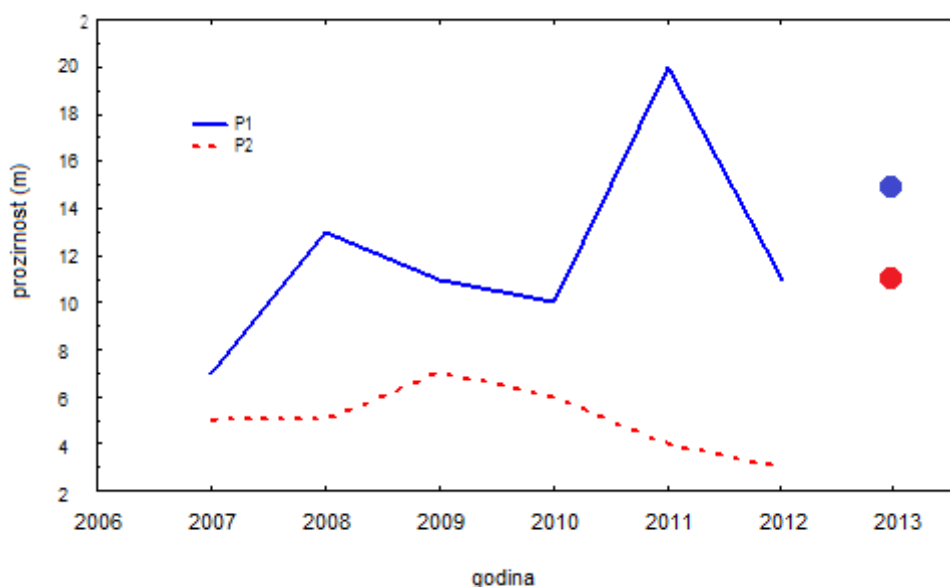
Tablica 2. Granične vrijednosti kategorija ekološkog stanja za osnovne fizikalno-kemijske pokazatelje u području prijelaznih voda.

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 (pridneni 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.

Ako stanje prozirnosti na ove dvije postaje analiziramo za čitavo razdoblje istraživanja (2007. do 2013. godine) (Slika 5) vidimo da je prozirnost na postaji P1 stalno viša u odnosu na postaju P2, a razlog tome je vjerojatno veća opterećenost postaje P2 unosima suspendirane tvari s kopna. Druga značajna činjenica u odnosu na postaju P2 je zaustavljanje negativnog trenda prozirnosti na ovoj postaji, naime prozirnost od 11m zabilježena u 2013. godini je znatno viša u odnosu na vrijednosti (3 do 7m) iz razdoblja od 2007. do 2012. godine. Prozirnost od 15m zabilježena na postaji P1 možemo također ocijeniti kao vrlo dobrom, ona se nalazi u dosadašnjem rasponu (7 do 20m) ustanovljenih vrijednosti, ali je viša od srednje vrijednosti ili medijana za čitavo razdoblje.



Slika 5. Prozirnost (m) na postajama P1 i P2 zabilježene tijekom rujna ili listopada u razdoblju od 2007. do 2012. g. te prozirnost u kolovozu 2013.g.

2.2. Otopljeni kisik, pH i koncentracije amonijevih soli

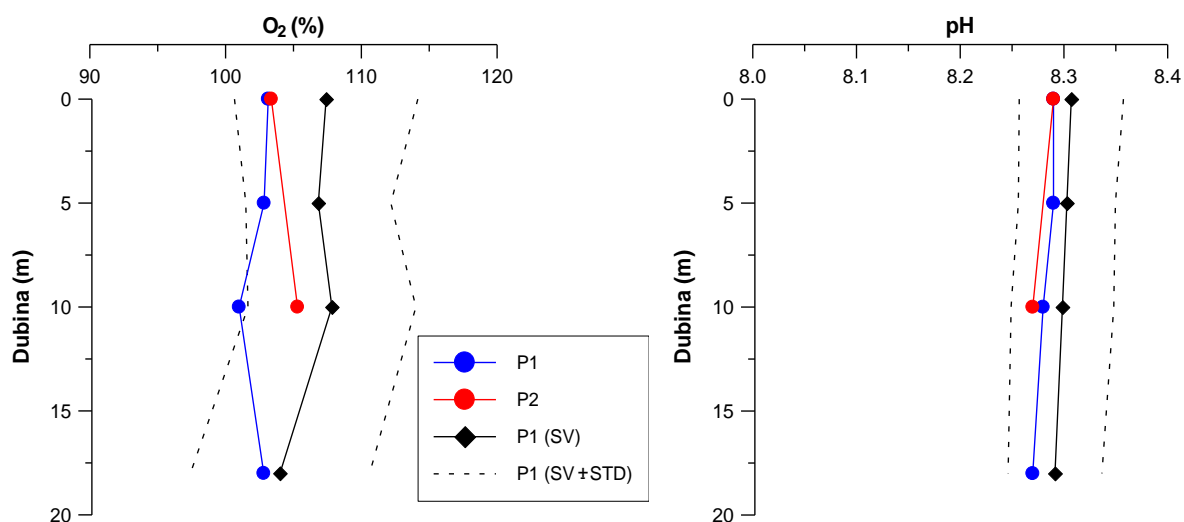
Rezultati analiza uzoraka na sadržaj otopljenog kisika, pH-vrijednosti i koncentracije amonijevih soli, ukupno otopljenog anorganskog dušika i ortofosfata prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Vertikalna raspodjela sadržaja otopljenog kisika (O_2 ml/L), zasićenosti morske vode kisikom (O_2 %), pH-vrijednosti, koncentracija amonijevih soli (NH_4^+), ukupno otopljenog anorganskog dušika (TIN) i ortofosfata (PO_4^{3-}) ($mmol\ m^{-3}$) izmjerenih 29. i 30. kolovoza 2013.

Postaja	Dubina (m)	O_2 (ml/L)	O_2 (%)	pH	$c\ NH_4^+$ ($mmol\ m^{-3}$)	$c\ TIN$ ($mmol\ m^{-3}$)	$c\ PO_4^{3-}$ ($mmol\ m^{-3}$)
P1	0	5,09	103,14	8,29	0,60	1,25	0,008
	5	5,04	102,84	8,29	0,25	1,68	0,001
	10	5,07	101,00	8,28	0,54	0,99	0,007
	18	5,28	102,81	8,27	0,22	0,60	0,025
P2	0	4,99	103,38	8,29	0,68	1,03	0,005
	10	5,17	105,31	8,27	0,33	1,35	0,040

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

Vodeni je stupac na obje postaje bio blago prezasićen kisikom (101,00 do 105,31%) što ukazuje na prevladavajuće procese fotosinteze u istraženom području. Među postajama nije ustanovljena značajnija razlika. U odnosu na prosječno, višegodišnje stanje na postaji P1, vrijednosti zasićenja su u kolovozu 2013. bile nešto niže, tj. bliže teoretskom zasićenju od 100%, međutim uglavnom su i dalje u rasponu srednje vrijednosti \pm standardna devijacija (Slika 6).



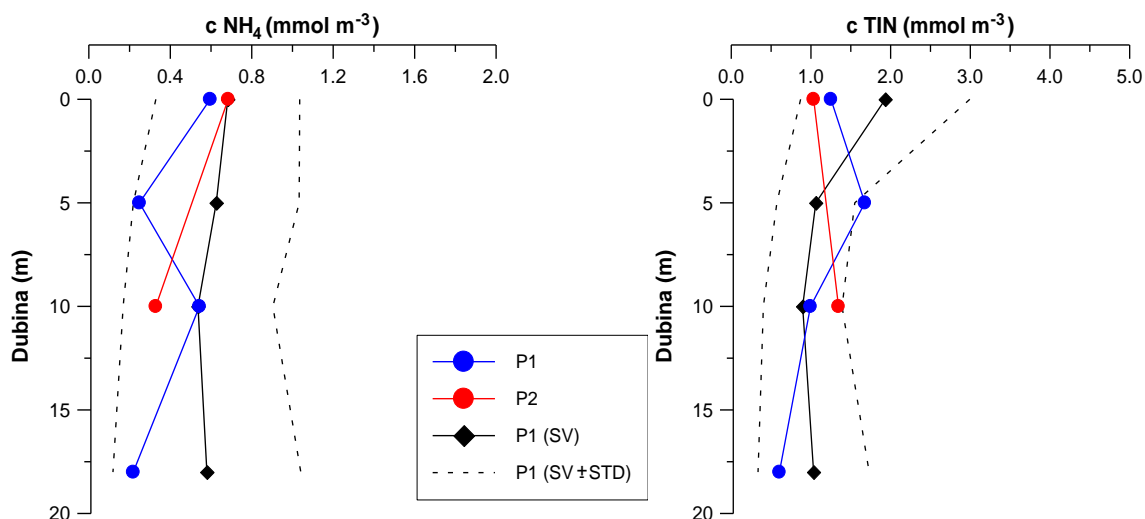
Slika 6. Vertikalni profili zasićenja vodenog stupca kisikom (O_2 %) i pH vrijednosti na postajama P1 i P2 tijekom kolovoza 2013. god., uz prosječno (\pm 1 standardna devijacija), višegodišnje (1998-2013) stanje ovih parametara na postaji P1 tijekom razdoblja kolovoz-rujan.

pH vrijednosti u uzorcima su bile u vrlo uskom rasponu od 8,27 do 8,29, što je za 0,1 do 0,2 pH jedinica niže u odnosu na višegodišnje, prosječne vrijednosti na postaji P1 (Slika 6), međutim još uvijek su u rasponu srednje vrijednosti \pm standardna devijacija. Značajnije razlike među postajama nisu ustanovljene.

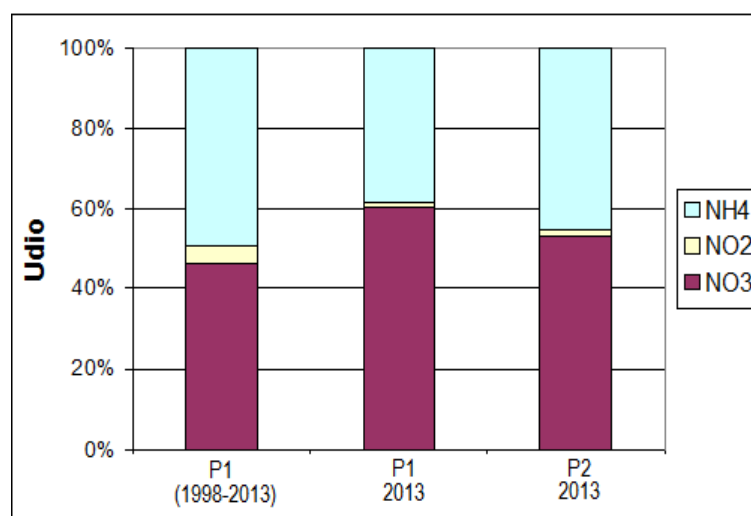
Stanje amonijevih soli, ukupno otopljenog dušika i ortofosfata na istraženim postajama tijekom kolovoza 2013.

Koncentracije amonijevih soli na postajama P1 i P2 bile su u rasponu od 0,22 do 0,68 mmol m⁻³ (Tablica 3), što odgovara rasponu niskih do umjerenih koncentracija. Razlike među postajama bile su vrlo slabo izražene (Slika 7), a sve ustanovljene koncentracije se nalaze u granicama prosječnih, višegodišnjih koncentracija \pm standardne devijacije za postaju P1.

Slično stanje ustanovljeno je i kod ukupno otopljenog anorganskog dušika (zbroj koncentracija nitrata, nitrita i amonijevih soli) (Slika 7), gdje su također sve vrijednosti unutar raspona višegodišnjih, srednjih vrijednosti i standardnih devijacija za postaju P1. Ako usporedimo prosječan sastav anorganskih vrsta otopljenog dušika na istraženim postajama iz kolovoza 2013. s višegodišnjim, prosječnim sastavom s postaje P1 (Slika 8) možemo uočiti da su udjeli reduciranih dušikovih spojeva (nitrit i amonijeve soli) tijekom 2013. godine bile čak nešto niže u odnosu na višegodišnje srednje stanje. Ovakvo stanje ukazuje na dobru prozračenost i uravnotežen dušikov ciklus u ovom bazenu.

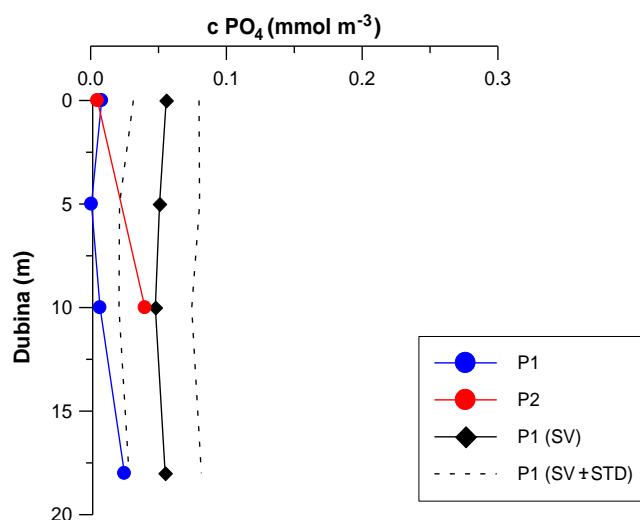


Slika 7. Vertikalni profili koncentracija amonijevih soli (NH₄⁺) i ukupno otopljenog anorganskog dušika (TIN) na postajama P1 i P2 tijekom kolovoza 2013. god., uz prosječno (\pm 1 standardna devijacija), višegodišnje (1998-2013) stanje ovih parametara na postaji P1 tijekom razdoblja kolovoz-rujan.



Slika 8. Prosječni udjeli (amonijevih soli (NH₄), nitrita (NO₂) i nitrata (NO₃) u ukupnom anorganskom dušiku na postajama P1 i P2 tijekom kolovoza 2013. godine, te na postaji P1 za razdoblje kolovoz - rujan od 1998. do 2013. godine.

Koncentracije ortofosfata na postajama P1 i P2 tijekom kolovoza 2013. godine bile su u rasponu od 0,001 do 0,04 mmol m⁻³ (Tablica 3) što odgovara rasponu od vrlo niskih do niskih koncentracije. Ovu konstataciju podupire i prikaz vertikalnih profila ortofosfata na istraženim postajama (Slika 9) gdje je vidljivo da su vrijednosti uglavnom manje u odnosu na višegodišnje, prosječno stanje ortofosfata na ovoj postaji.



Slika 9. Vertikalni profili koncentracija ortofosfata (PO₄³⁻) na postajama P1 i P2 tijekom kolovoza 2013. god., uz prosječno (± 1 standardna devijacija), višegodišnje (1998-2013) stanje ovog parametra na postaji P1 tijekom razdoblja kolovoz-rujan.

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

Ustanovljene vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara s postaja P1 i P2, osim prema iskustvenim saznanjima za ovakav tip voda dobivenih dugogodišnjim oceanografskim istraživanjima u području luke Ploča, ali i u drugim priobalnim područjima (Monitoring programi Vir-Konavle i Pag-Konavle, 1974 – 2012 te monitoring program Jadran 1998-2011), možemo 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 obje postaje:

- kao vrlo dobro za otopljeni kisik;
- kao vrlo dobro za koncentracije ukupno otopljenog anorganskog dušika;
- kao vrlo dobro za koncentracije ortofosfata;
- kao vrlo dobro za koncentracije ukupno otopljenog fosfora*.

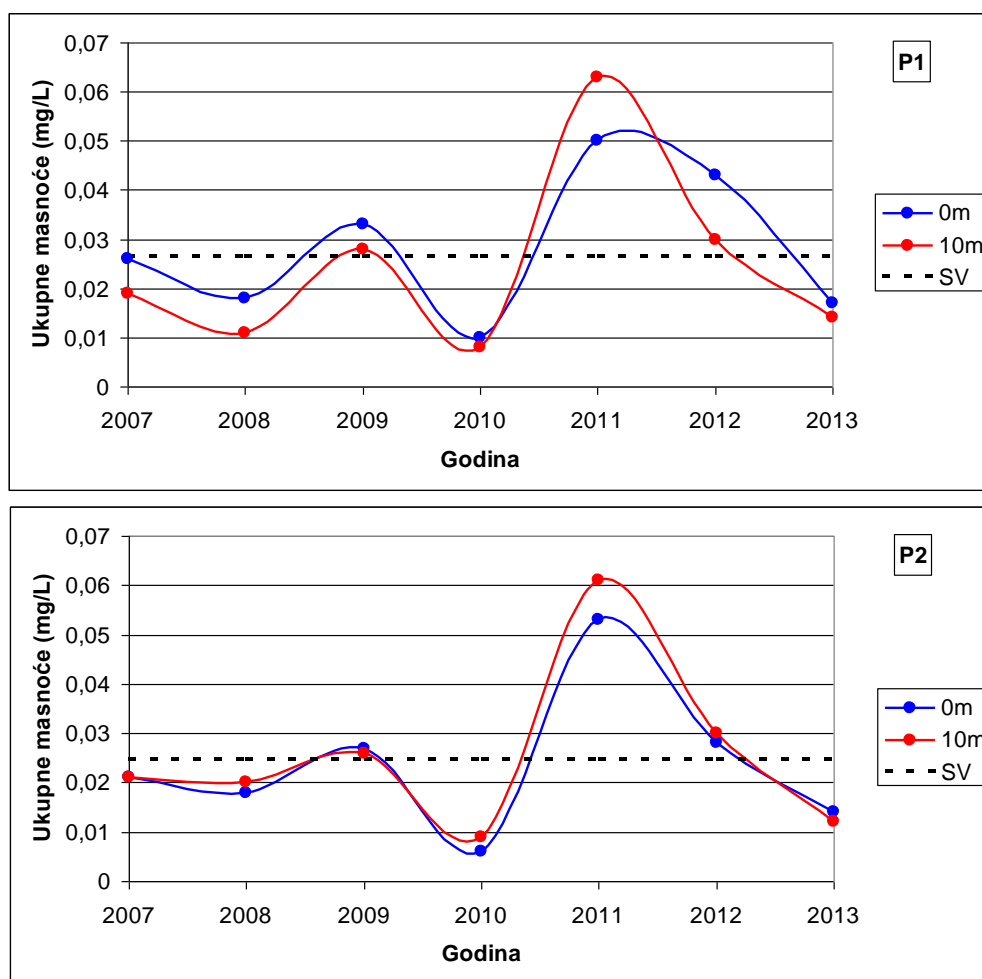
**Napomena: Određivanje koncentracija ukupno otopljenog fosfora nije bilo predviđeno projektnim zadatkom, ali ih je izvoditelj ipak odredio - P1:0,076 do 0,208 mmol m⁻³ te P2: 0,103 do 0,180 mmol m⁻³.*

2.3. Ukupne masnoće i mineralna ulja

Koncentracije ukupnih masnoća ustanovljene tijekom kolovoza 2013. godine na postajama P1 i P2 manje su u odnosu na stanje iz 2011. i 2012. godine kao i na prosječno stanje na postajama P1 i P2 za razdoblje 2007-2013 (Tablica 4, slika 10). Razlike u koncentracijama između postaja i po dubini slabo su izražene.

Tablica 4. Vertikalna raspodjela sadržaja ukupnih masnoća na istraženim postajama za razdoblje od 2007. do 2013. godine.

Ukupne masnoće (mg/L)								
Postaja	Dubina (m)	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
P1	0	0,026	0,018	0,033	0,010	0,050	0,043	0,017
	5	-	-	-	-	-	-	-
	10	0,019	0,011	0,028	0,008	0,063	0,03	0,014
	18	0,021	-	-	-	-	-	-
P2	0	0,021	0,018	0,027	0,006	0,053	0,028	0,014
	10	0,021	0,020	0,026	0,009	0,061	0,03	0,012



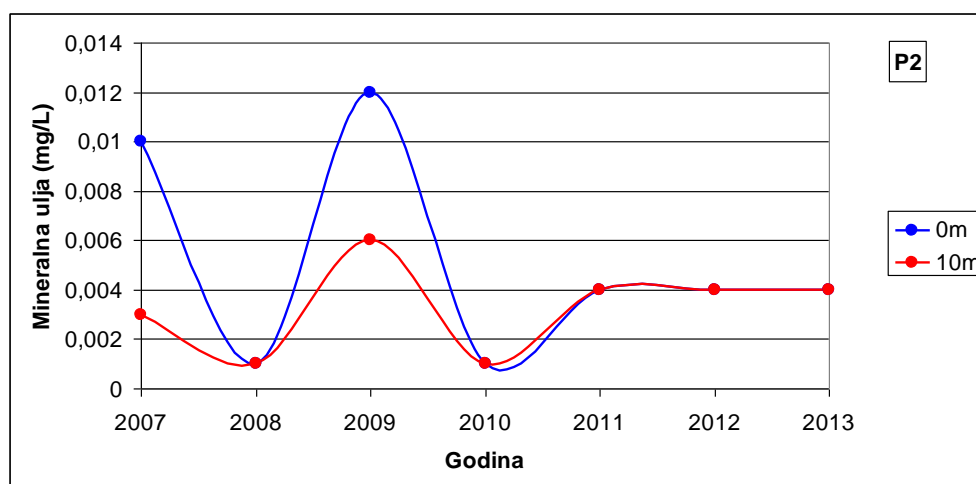
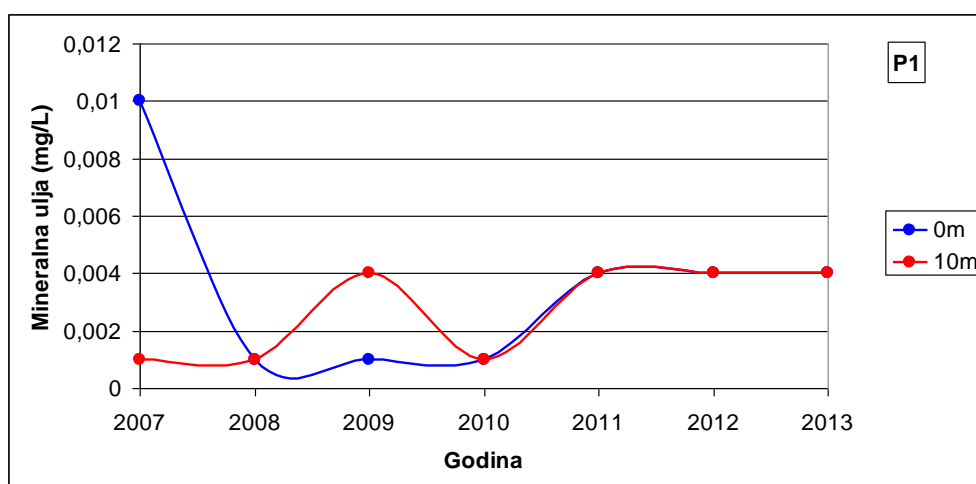
Slika 10. Promjene koncentracija ukupnih masnoća u sloju od 0 i 10 m na istraženim postajama pločanskog akvatorija tijekom razdoblja 2007. - 2013.

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 5) bile su tijekom kolovoza 2013. godine u svim uzorcima ispod granice detekcije metode. Razlike među postajama nisu ustanovljene, a ovim niskim koncentracijama nastavlja se dobro i ujednačeno stanje akvatorija u odnosu na mineralna ulja od 2011. godine (Slika 11).

Tablica 5. Vertikalna raspodjela sadržaja mineralnih ulja na istraženim postajama za razdoblje od 2007. do 2013. godine.

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

2.4. Teški metali u školjkašima

Ustanovljeni maseni udjeli teških metala u školjkašima (*Mytilus galloprovincialis*) iz akvatorija luke Ploče u kolovozu 2013. godine prikazani su u tablici 6 i na slici 12, zajedno s rezultatima monitoringa za razdoblje od 2007. do 2012. godine.

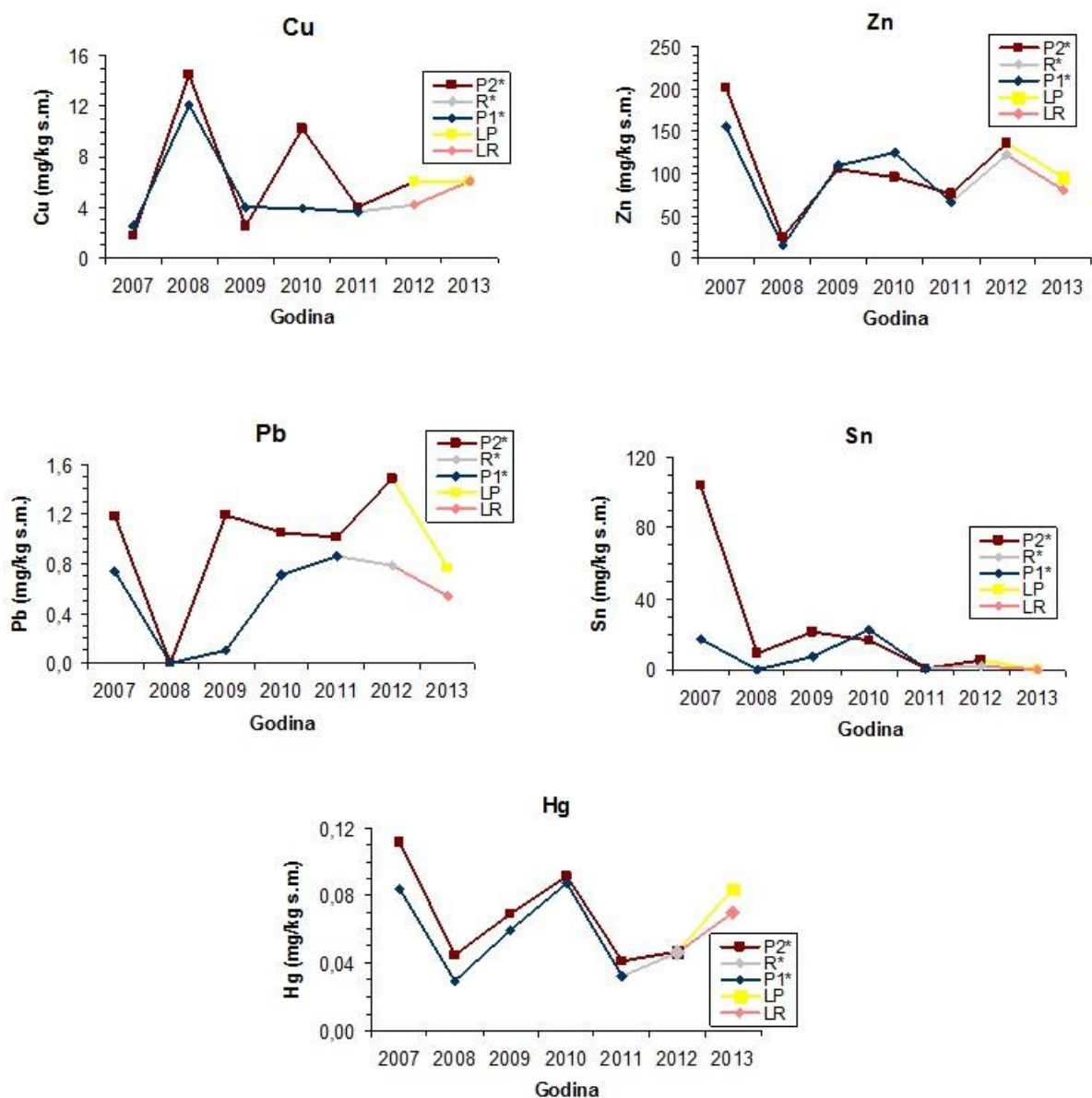
Tablica 6. Maseni udjeli (mg/kg suhe tvari) teških metala u školjkašima (*Mytilus galloprovincialis*) s istraženih postaja u akvatoriju luke Ploče za razdoblje od 2007. do 2013. godine.

Godina	Postaja	Cu	Zn	Pb	Sn	Hg
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

Iz prikazanih vrijednosti uočava se da su udjeli svih metala u školjkama s postaje LP viši u odnosu na masene udjele u školjkama s referentne postaje LR. Među istraženim postajama nisu ustanovljene značajne razlike u odnosu na koncentracije bakra i kositra, dok su koncentracije cinka i žive u školjkašima s postaje LP 15% više, a vrijednosti olova približno 25% više od vrijednosti izmjerenih na referentnoj postaji LR.

Maseni udio bakra (Cu) u uzorcima školjkaša s postaje LP sličan je prošlogodišnjoj vrijednosti zabilježenoj na postaji P2*, dok su ovogodišnje koncentracije olova i cinka na toj postaji niže od prošlogodišnjih vrijednosti. Koncentracije žive na postaji LP nalaze se u rasponu dosadašnjih vrijednosti zabilježenih na postaji u blizini terminala, P2*, dok je maseni udio kositra na toj postaji značajno niži u usporedbi s vrijednostima zabilježenim na postaji P2* tijekom cjelokupnog razdoblja istraživanja.

U školjkašima s referentne postaje LR zabilježen je blagi porast koncentracije bakra i žive u odnosu na prošlogodišnje vrijednosti izmjerene u uzorcima s referentne postaje R*, dok su maseni udjeli cinka, olova i kositra na toj postaji niži od prošlogodišnjih vrijednosti.



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. do 2013. godine.

Usporedbom dobivenih rezultata s istraživanjem sadržaja onečišćivala (Cu, Pb, Zn i Hg) u školjkašima s 8 postaja u priobalnom području Republike Hrvatske, u 2013. godini (Tablica 7), može se zaključiti da su izmjerene koncentracije bakra, cinka, olova i žive u uzorcima školjkaša s postaja LP i LR niže u odnosu na prosječne udjele navedenih elemenata s drugih istraženih postaja u hrvatskom priobalju, te da se nalaze u prvom kvartilu svih ustanovljenih vrijednosti. No, kositar nije bio obuhvaćen navedenim istraživanjima pa vrijednosti kositra utvrđene u uzorcima školjkaša s postaja LP i LR nije moguće usporediti.

Tablica 7. Rezultati statističke analize podataka o sadržaju bakra, olova, cinka i žive (mg/kg suhe tvari) u ukupnom mekom tkivu školjkaša, *Mytilus galloprovincialis*, uzorkovanih na 8 postaja u južnom, srednjem i sjevernom Jadranu u 2013. godini. Izvor podataka: IOR, Split.

	Min.	Maks.	Srednja vrijednost	Stand. dev.	Medijan	Prvi kvartil (25%)	Treći kvartil (75%)
Cu	5,52	52,75	15,20	15,51	9,89	7,66	13,47
Pb	0,81	3,15	1,81	0,87	1,62	1,24	2,31
Zn	74,85	304,60	160,89	84,60	132,39	95,50	211,01
Hg	0,11	0,57	0,25	0,17	0,19	0,12	0,35

Za toksični element Pb, koji je uvršten na listu prioriternih tvari, 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: 0,11 mg/kg na postaji LR, odnosno 0,15 mg/kg na postaji LP.

2.5. Policiklički aromatski ugljikovodici u školjkašima

PAH-ovi spadaju u skupinu postojanih organskih zagađivala, a glavna obilježja u odnosu na morski okoliš su njihova postojanost i podložnost procesima bioakumulacije i biomagnifikacije u organizmima. Analizom uzoraka školjkaša s postaja LP i LR na benzo (a) piren utvrđene su maseni udjeli < 1 µg/kg suhe tvari na obje postaje, što je ispod granice detekcije metode. Slični rezultati analiza iz prethodnog razdoblja istraživanja ukazuju na nepromijenjeno stanje u ovom akvatoriju obzirom na ovaj policiklički aromatski ugljikovodik.

Obzirom da se u Pravilniku o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (NN 146/12), najveće dopuštene količine benzo (a) pirena za različite vrste hrane nalaze u rasponu od 1 do 6 µg/kg mokre mase možemo zaključiti da uzorci školjkaša *Mytilus galloprovincialis* tijekom 2013. godine nisu bile opterećeni benzo (a) pirenom.

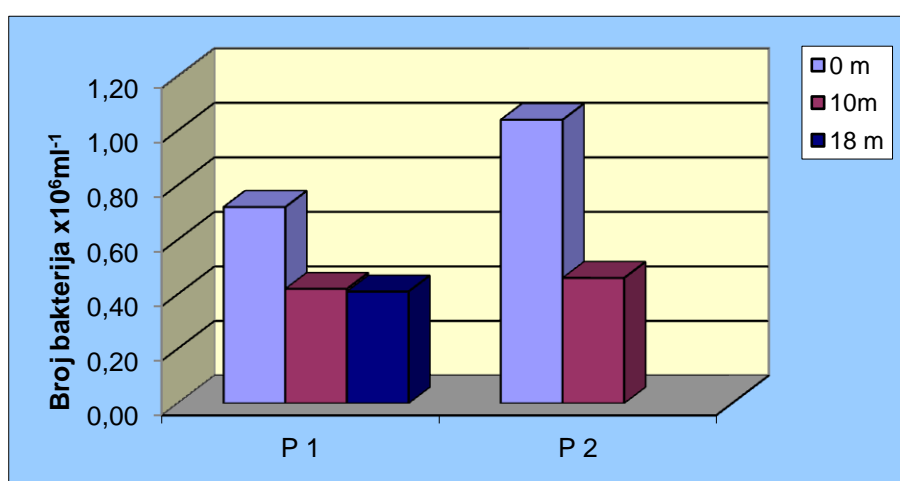
2.6. Mikrobiološki parametri

2.6.1. Heterotrofne bakterije

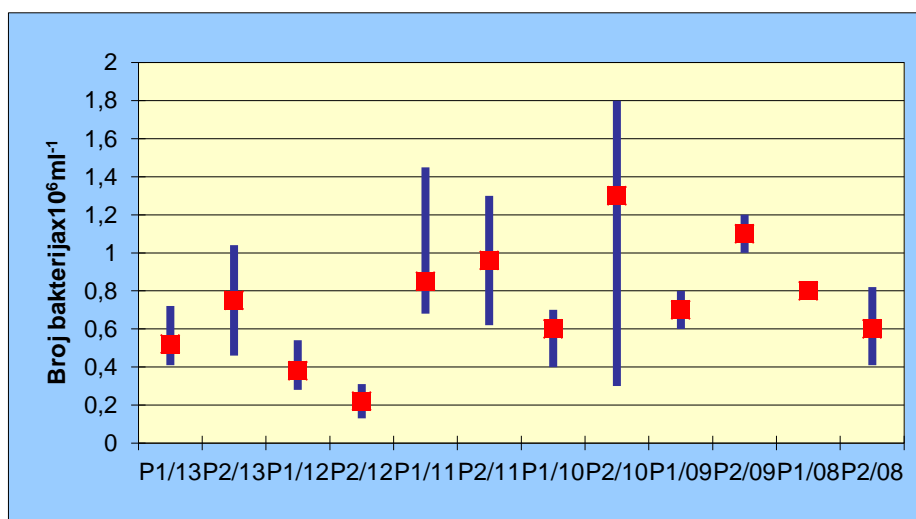
Uzorkovanje za analizu aerobnih heterotrofnih bakterija obavljeno je 29. i 30. kolovoza 2013. godine na dvije postaje P1 i P2 (Slika 1). Na postaji P1 uzorci su uzeti iz površinskog, središnjeg (10m) i pridnenog sloja (18m), na postaji P2 iz površinskog i pridnenog sloja (10m).

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 referentnoj postaji P1 iznosila je $0.52 \times 10^6 \text{ ml}^{-1}$, na postaji P2 je bila viša i iznosila je $0.75 \times 10^6 \text{ ml}^{-1}$. No, treba napomenuti da su to uobičajene 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 2013. godini s vrijednostima izmjerenim u razdoblju 2008-2012. godini proizlazi da su na ovom području izražene oscilacije brojnosti bakterija tijekom šestogodišnjeg 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 postajama P1 i P2 tijekom kolovoza 2013. godine



Slika 14. Usporedba vrijednosti gustoće heterotrofnih bakterija na postajama P1 i P2 u razdoblju od 2008. do 2013. 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 1×10^6 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 2013. 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 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 kolovozu 2013. godine. Uzorkovanje i analiza navedenih parametara su obavljani u skladu s hrvatskim normama (tablica 8), 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 2013. godine

Pokazatelj	Kakvoća mora	
	Postaja P1	Postaja P2
Crijevni enterokoki (broj kolonija u 100 ml)	0	17
<i>Escherichia coli</i> (broj kolonija u 100 ml)	2	8

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 neznatnim utjecajem fekalnih otpadnih voda, 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				

3. ZAKLJUČCI I MIŠLJENJE

Prema prikazanim rezultatima fizičko-kemijskih i mikrobioloških parametara određenih u uzorcima iz akvatorija luke Ploče za kolovoz 2013. može se zaključiti:

- na obje istražene postaje uočava se topliji (22.95 °C na postaji P1 i 23.43 °C na postaji P2) i manje slani sloj (33.52 na postaji P1 i 35.90 na postaji P2) u površinskom sloju vodenog stupca s vertikalnom razdiobom uobičajenom za kraj ljeta kada još nisu stvoreni uvjeti za homogenizaciju vodenog stupca. U dubljim slojevima prisutna je, u odnosu na višegodišnji prosjek, toplija i slanija voda kao posljedica jače advekcije s juga. Termoklina je bila slabo izražena. Na dubini od 3 m temperatura i salinitet su gotovo linearno opadali, odnosno rasli s dubinom, osim na postaji P1 u polju saliniteta gdje je već na dubini od 10m salinitet bio vertikalno ujednačen;
- na postaji P1 ustanovljena je prozirnost od 15 m, dok je na postaji P2 izmjerena nešto niža prozirnost od 11m, vjerojatno uslijed veće opterećenost ove postaje unosima suspendirane tvari s kopna. Izmjerena prozirnost na postaji P1 nalazi se u rasponu do sada izmjerenih vrijednosti na ovoj postaji, dok je prozirnost od 11 m na postaji P2 znatno viša u odnosu na rezultate prethodnih mjerenja. Prema graničnim vrijednostima Uredbe o kakvoći voda stanje na ovim postajama se može, prema rezultatima jednokratnih mjerenja prozirnosti, opisati kao vrlo dobro;
- stanje kemijskih pokazatelja za vodeni stupac (otopljeni kisik, pH vrijednosti, hranjive soli dušika i fosfora) je bilo u suglasju s prosječnim, višegodišnjim stanjem ovih parametara na postaji P1 ispred luke Ploče i nema naznaka značajnijeg antropogenog utjecaja na ove parametre. Ako klasificiramo stanje istraženih postaja prema graničnim vrijednostima fizikalno-kemijskih pokazatelja iz Uredbe o kakvoći voda, stanje otopljenog kisika te koncentracija otopljenog anorganskog dušika, ortofosfata i ukupnog fosfora možemo za obje postaje opisati kao vrlo dobro;
- koncentracije ukupnih masnoća bile su u 2013. godini niže u odnosu na 2011. i 2012. godinu, kao i u odnosu na prosječno stanje za razdoblje 2007-2013. Koncentracije mineralnih ulja bile su vrlo niske i ispod granice detekcije metode, Razlike među postajama nisu ustanovljene, a ovim niskim koncentracijama nastavlja se dobro i ujednačeno stanje akvatorija u odnosu na mineralna ulja od 2011. godine;
- maseni udjeli svih teških metala u školjkašima uzorkovanim na postaji LP bili su povišeni u odnosu na uzorke s referentne postaje LR. Koncentracije bakra, olova, cinka i žive ustanovljene u školjkašima s postaje LP nalaze se unutar raspona

dosadašnjih vrijednosti zabilježenih u blizini gradnje terminala, dok je maseni udio kositra značajno niži. Koncentracije svih metala u školjkašima s postaje LR nalaze se unutar višegodišnjeg raspona vrijednosti ustanovljenih u uzorcima s referentne postaje. Koncentracije bakra, olova, cinka i žive niže su od prosječnih vrijednosti izmjerenih 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 prioriteta tvari, u školjkašima s obje postaje niži su od zakonski propisanih vrijednosti koje su određene Pravilnikom o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (NN 146/12);

- maseni udjeli PAH-ova u školjkašima iz pločanskog područja su bile vrlo niske i zadovoljavaju norme Pravilnika o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (NN 146/12);
- brojnosti heterotrofnih bakterija ukazuju na izrazite oscilacije u razdoblju provođenja monitoring programa (2007.-2013.), 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. 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.

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.