


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
AKVATORIJU LUKE PLOČE TIJEKOM
LISTOPADA 2011.**



Institut za oceanografiju i ribarstvo
Split, Šetalište Ivana Meštrovića 63



Izviješće izradili:

Dr. sc. Grozdan Kušpilić

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, prosinac 2011.

Ravnateljica

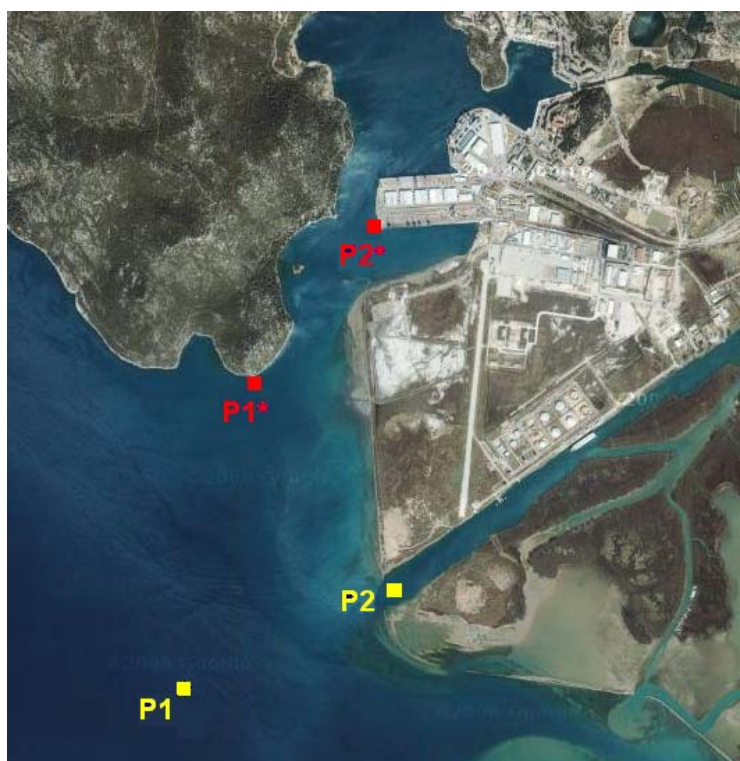
Prof. dr. sc. Ivona Marasović

KAZALO

1.	MATERIJAL I METODE	4
2.	REZULTATI ISTRAŽIVANJA	6
2.1.	Temperatura, salinitet i prozirnost	6
2.2.	Otopljeni kisik, pH i koncentracija amonijevih soli	9
2.3.	Ukupne masnoće i mineralna ulja	16
2.4.	Teški metali u školjkašima	18
2.5.	Policiklički aromatski ugljikovodici	21
2.6.	Mikrobiološki parametri	22
3.	ZAKLJUČCI I MIŠLJENJE	26
4.	LITERATURA	28

1. MATERIJAL I METODE

Dana 13. listopada 2011. 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 pokazatelji 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 P1* i P2*.



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 zagađenja 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) (Tab. 6.2.1.2).

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.

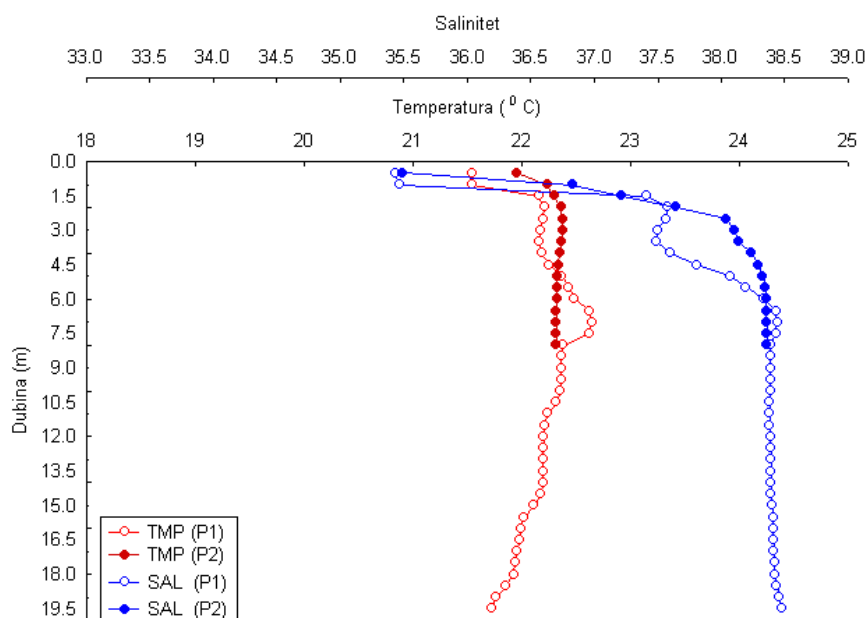
2. REZULTATI ISPITIVANJA

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

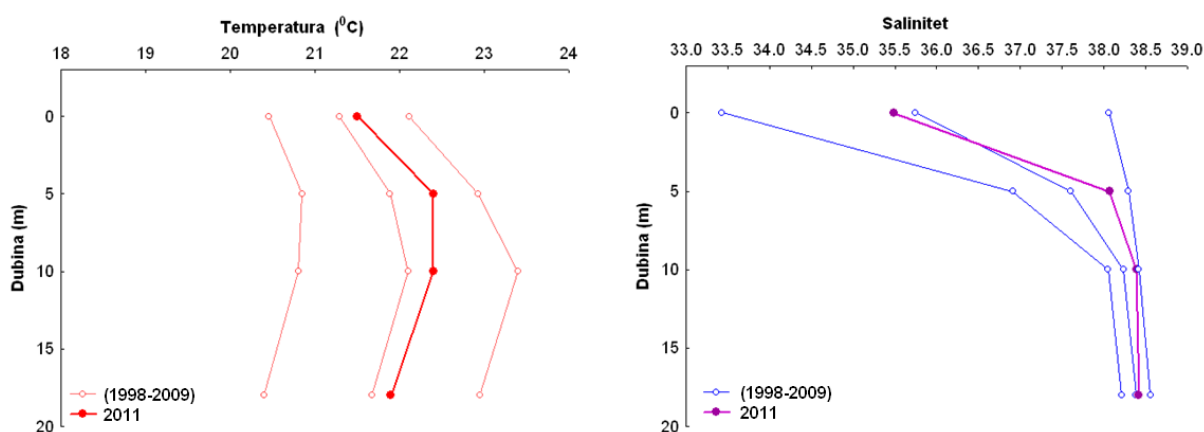
Tablica 1. Vertikalna raspodjela temperature i saliniteta, te prozirnost na postajama P1, i P2 izmjerenih 13. listopada 2011.

Postaja	Dubina (m)	Temperatura (°C)	Salinitet (‰)	Secchi (m)
P1	0	21,5	35,46	20
	5	22,4	38,07	
	10	22,4	38,39	
	18	21,9	38,42	
P2	0	22,0	35,49	4
	5	22,3	38,33	
	10	22,3	38,36	



Slika 2. Vertikalna razdioba temperature i saliniteta na postajama P1 i P2 izmjerena 13. listopada 2011.

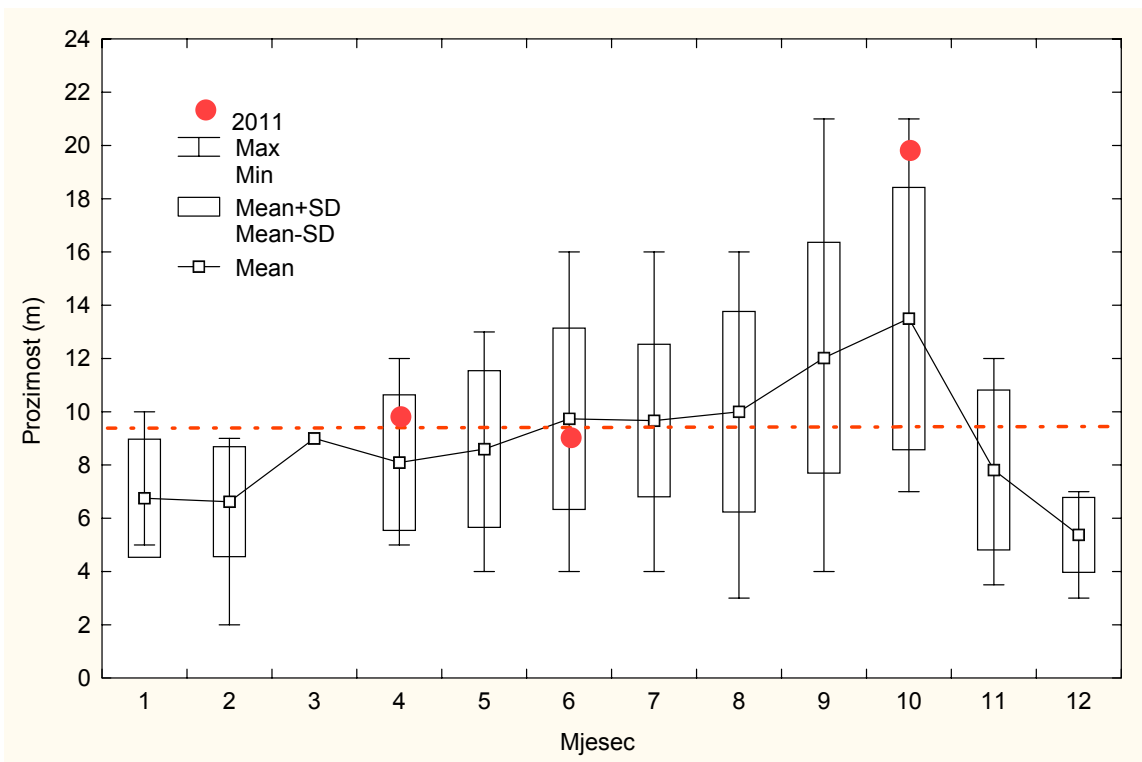
Tijekom mjerenja prevladavalo je vrlo toplo vrijeme, no uz pad tlaka zraka i približavanje frontalnog poremećaja slabila je obalna cirkulacija. Kao posljedica djelovanja vjetrova promjenjiva smjera temperatura je vodenog stupca na mjernim postajama bila neujednačena. Jezgra toplije vode na postaji P1 primijećena je na dubini od 6-8m. U površinskom sloju do dubine od 2m salinitet je na obje postaje bio gotovo ujednačen. Na postaji P1 zbog slatkovodnog utjecaja rijeke Neretve, čije je rasprostiranje kontrolirano vjetrom, uočen je sekundarni minimum saliniteta. U odnosu na višegodišnje vrijednosti (Slika 3), vertikalna razdioba temperature i saliniteta na postaji P1 bila je unutar promjenjivosti od 1 standardne devijacije, što se može smatrati uobičajenim.



Slika 3. Vertikalna razdioba temperature i saliniteta na postaji P1 tijekom listopada 2011. u usporedbi s srednjim vrijednostima i pripadnim standardnim devijacijama za višegodišnje razdoblje rujan – listopad (1998- 2009).

Usporedbom podataka iz listopada 2011. s višegodišnjim rezultatima mjerenja na postaji P1 (1998-2009; Projekt „Jadran“) vidljivo je da je vodeni stupac tijekom mjerenja bio neznatno topliji u čitavom vodenom stupcu, dok je salinitet bio vrlo sličan višegodišnjem prosjeku za razdoblje rujan-listopad.

Prozirnost morske vode na postaji P1 izmjerena je tijekom 2011. tri puta i to u travnju, lipnju i listopadu (Slika 4). Prozirnost vodenog stupca u travnju iznosila 10m, što je nešto više od srednje vrijednosti za taj mjesec (uz odstupanje u okviru jedne standardne devijacije) i vrlo je blizu srednjoj godišnjoj vrijednosti od 9,6m. U lipnju je prozirnost bila 9m što se gotovo ne razlikuje od srednje vrijednosti za taj mjesec, blizu je srednjoj godišnjoj vrijednosti za ovu postaju, međutim znatno je niža od prošlogodišnje prozirnosti u lipnju (16m).



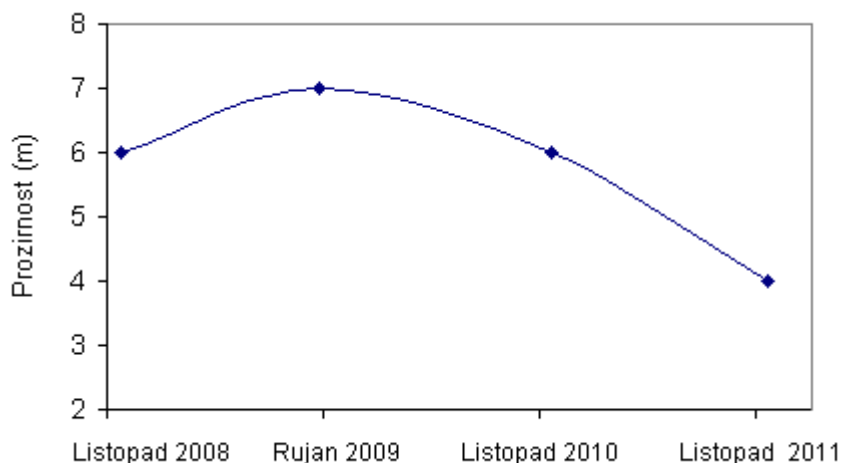
Slika 4. Srednje mjesečne prozirnosti za razdoblja 1977-2011 za postaju P1 uz odgovarajuće statističke pokazatelje i opću srednju vrijednost (crtkano). Crvenim su kružićima označena mjerenja u 2011.g.

Za razliku od travnja i lipnja prozirnost u listopadu (20 m) je znatno odstupala od srednje mjesečne (13,5 m) i srednje godišnje (9,6 m) vrijednosti kao i u odnosu na listopad 2010, godine kad je prozirnost na ovoj postaji iznosila samo 6 m. Ipak, ova visoka prozirnost nalazi se u rasponu dosadašnjih vrijednosti i niža je za 1 m od maksimalno izmjerene prozirnosti u listopadu na ovoj postaji. Pretpostavljamo da ovako visoka prozirnost u listopadu 2011. godine ima uzroke u produljenoj ljetnoj sezoni, tijekom koje nije bilo značajnijih vremenskih poremećaja, jakih vjetrova, oborine a ni značajnijeg dotoka rijeke kao potencijalnog izvora partikularne tvari. Relativno mirna vremenska situacija također je pogodovala produljenom razdoblju izrazite stratifikacije, što je rezultiralo ovako visokom prozirnošću.

Prozirnost morske vode na postaji P2 mjerena je tijekom 2011. samo u listopadu (kad su izmjereni i ostali fizičko-kemijski i mikrobiološki parametri) i iznosila je 4 m, što je niže od prozirnosti u izmjerenih u listopadu 2008., rujnu 2009. i listopadu 2010 (Tablica 2). Ova trajno niska prozirnost u ovom razdoblju odražava povećanu opterećenost unutrašnjeg područja Ploča donosima s kopna. Iako je niz podataka kratak, može se uočiti tendencija opadanja prozirnosti posljednjih godina (Tablica 2, slika 5).

Tablica 2. Prozirnost (m) na postajama P1 i P2 tijekom rujna ili listopada od 2007. do 2011. godine.

Postaja	2007	2008	2009	2010	2011
P1	7	13	11	10	20
P2	5	5	7	6	4



Slika 5. Prozirnosti na postaji P2 u razdoblju rujna/listopad 2007. do 2011.

2.2. Otopljeni kisik, pH i koncentracija 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 ($mmol\ m^{-3}$) izmjerenih 13. listopada 2011.

Postaja	Dubina (m)	O_2 (ml/L)	O_2 (%)	pH	$c\ NH_4^+$ ($mmol\ m^{-3}$)
P1	0	4,61	92,15	8,18	0,59
	5	4,80	98,79	8,17	0,17
	10	4,74	97,76	8,17	0,05
	18	4,49	91,59	8,15	0,43
P2	0	4,76	95,71	8,14	0,99
	10	4,74	97,57	8,15	1,12

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.	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		
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.

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 – 2011 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 2003-2011; 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_2/O_2') te koncentracija anorganskog dušika (TIN) i ukupnog fosfora (TP) za pojedina ekološka stanja priobalnih voda.

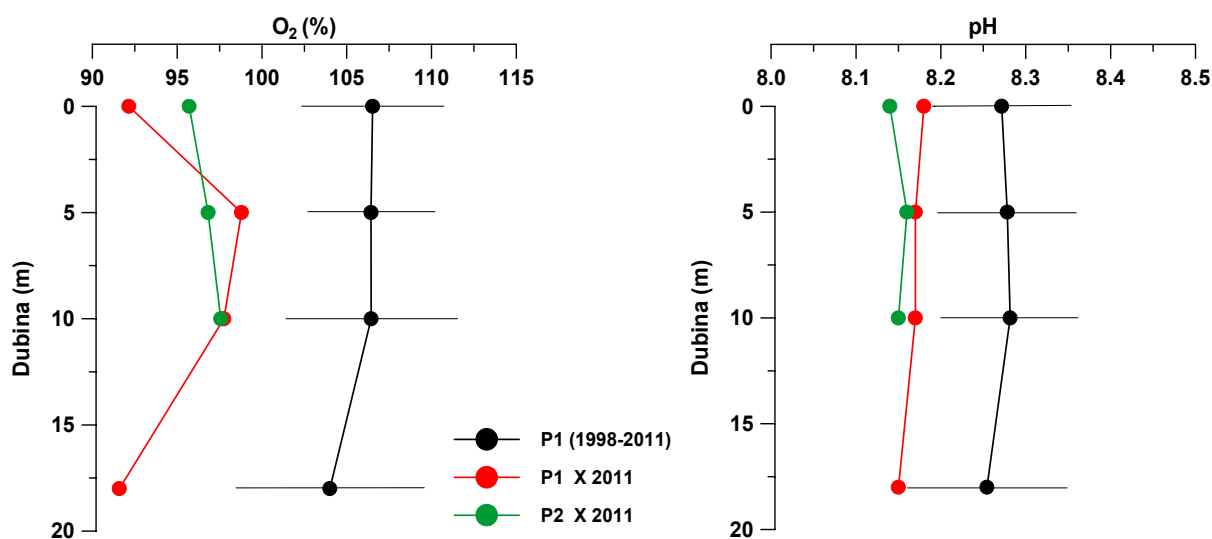
Ekološko stanje Stupanj eutrof. Boja	$\gamma(O_2/O_2')$	c (TIN) mmol m ⁻³	c (TP) mmol m ⁻³	Uvjeti
Slabo Ekstremno eutrof. Narančasta	p.- >1,7 d.- 0,0-0,3	> 20	> 1,3	- visoka produktivnost - loša prozirnost - obojenost - perzistentne anoksije/hipoksije - ugibanje bentoskih organizama - promjene u bentoskim 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 - problemi 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 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 2011.

Vodeni je stupac na obje postaje pokazivao nedostatak kisika ($O_2 < 100\%$) što ukazuje na intenzivnije procese razgradnje organske tvari u odnosu na procese primarne proizvodnje. Potrošnja kisika, je prema vertikalnim hodovima (Slika 6) osobito izražena u površinskom sloju obje postaje te u pridnenom sloju postaje P1.



Slika 6. Vertikalni profili zasićenja vodenog stupca kisikom (O_2 %) i pH vrijednosti na postajama P1 i P2 tijekom listopada 2011. god., uz prosječno, višegodišnje stanje (± 1 standardna devijacija) ovih parametara za razdoblje ruj-an-listopad od 1998 do 2011.

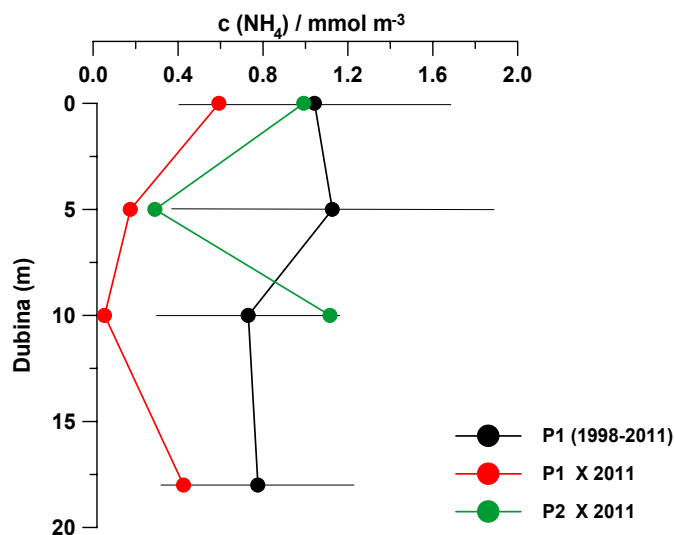
Međutim, iako su ustanovljene vrijednosti zasićenja na obje postaje znatno niže u odnosu na višegodišnje srednje vrijednosti \pm standardna devijacija (Slika 6), stanje u pločanskom području ipak je u suglasju sa stanjem otopljenog kisika u ostalom dijelu priobalja (od Dubrovnika do Paga) gdje je tijekom listopada 2011. također ustanovljen nedostatak kisika (srednje zasićenje = $98,2 \pm 4,6 \%$).

Prema referentnim rasponima iz tablica 5. i 6. ekološko se stanje u pločanskoj luci prema stanju otopljenog kisika može definirati kao visoko ili vrlo dobro.

pH vrijednosti su tijekom ovogodišnjeg uzorkovanja bile u rasponu od 8,14 do 8,18 i niže su u odnosu na višegodišnje srednje vrijednosti \pm standardna devijacija (Slika 6). Razlike među postajama nisu bile izražene, a i vertikalna razdioba u vodenom stupcu bila je ujednačena. Usporedbom s prosječnom pH vrijednosti ostalog dijela priobalja tijekom listopada 2011. ($8,14 \pm 0,03$) možemo zaključiti da se stanje pločanskog područja obzirom na pH vrijednosti ne razlikuje.

Stanje NH_4^+ i ostalih hranjivih soli na istraženim postajama pločanskog akvatorija tijekom listopada 2010.

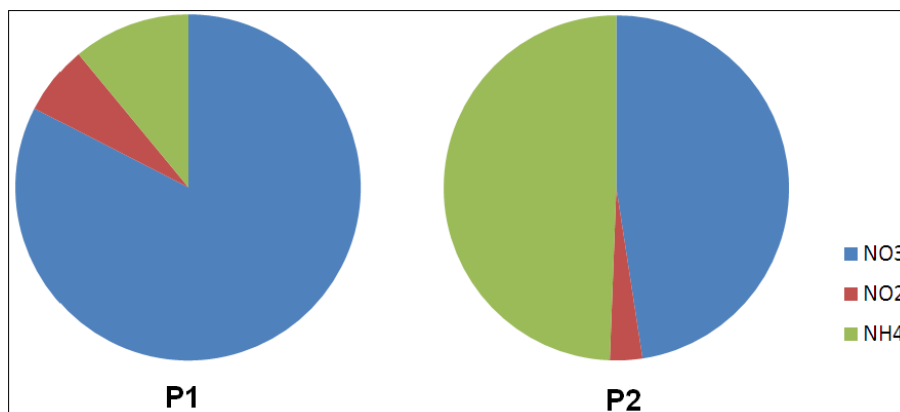
Koncentracije amonijevih soli su tijekom listopada 2011. bile u rasponu od 0,05 do 1,12 mmol m^{-3} (Tablica 3, slika 7) što ne odstupa značajno u odnosu na rezultate dosadašnjih istraživanja za potrebe ovog monitoring programa.



Slika 7. Vertikalni profili koncentracija amonijevih soli (NH_4^+) na postajama P1 i P2 tijekom listopada 2011. god., uz prosječno višegodišnje stanje (\pm 1 standardna devijacija) ovog parametra za mjesec listopad od 1998. do 2011.

Vertikalna raspodjela koncentracija amonijevih soli na istraženim postajama je uobičajena s tipičnim smanjenjem koncentracija u srednjem dijelu vodenog stupca uslijed fitoplanktonske asimilacije, a koncentracije možemo općenito označiti kao niske ili u rasponu višegodišnje srednje vrijednosti \pm standardna devijacija (Slika 7).

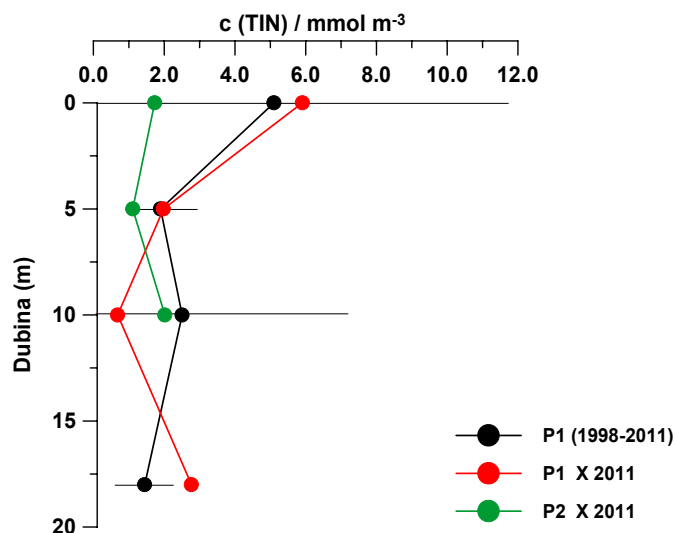
Obzirom da su amonijeve soli samo jedna od otopljenih anorganskih dušikovih soli, zanimljivo je pogledati koncentracije ostalih dušikovih vrsta (nitrat, nitrit) u ukupno otopljenom anorganskom dušiku na istraženim postajama (Slika 8).



Slika 8. Prosječni udjeli nitrata, nitrita i amonijevih soli u ukupno otopljenom anorganskom dušiku na postajama P1 (a) i P2 (b) tijekom listopada 2011.

Iz prikaza je jasno uočljivo da na postaji P1 prevladava nitrat (NO₃), dok je značaj amonijevih soli (NH₄) i nitrita (NO₂) znatno manji. Na postaji P2 udio nitrita je bio također relativno malen, međutim nitrati i amonijeve soli bili su relativno ujednačeni. Razlog tome je veći utjecaj rijeke Neretve (sa značajnim donosom nitrata) na postaju P1 u odnosu na P2.

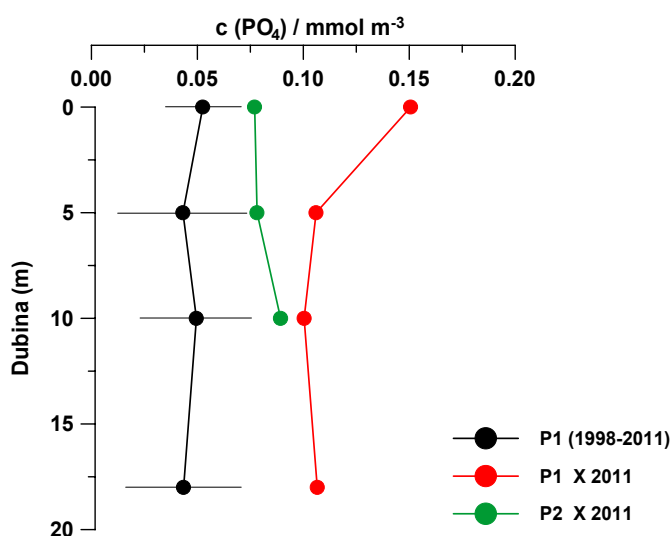
Utjecaj Neretve na koncentracije otopljenog dušika dobro su vidljive na slici 9, prema kojoj je površinski sloj postaje P1 znatno bogatiji anorganskim dušikom u odnosu na postaju P2, dok su razlike u ostalom dijelu vodenog stupca znatno manje. Na obje postaje je, slično amonijevim solima, također zbog asimilacije ustanovljeno smanjenje koncentracija ukupno otopljenog anorganskog dušika u srednjem dijelu vodenog stupca. U usporedbi s višegodišnjim srednjim vrijednostima \pm standardna devijacija koncentracije možemo ocijeniti uobičajenim.



Slika 9. Vertikalni profili koncentracija ukupno otopljenog anorganskog dušika (TIN) na postajama P1 i P2 tijekom listopada 2011. god., uz prosječno višegodišnje stanje (± 1 standardna devijacija) ovih parametara za mjesec listopad od 1998. do 2011.

Pored dušikovih soli na postajama P1 i P2 ispitane su i koncentracije ortofosfata. Ustanovljene vrijednosti bile su, prema slici 10. više u odnosu na višegodišnju srednju koncentraciju i van su raspona ± 1 standardne devijacije. Među postajama nije bilo značajnijih razlika, jedino je koncentracija ortofosfata u površinskom sloju postaje P1 ($0,15 \text{ mmol m}^{-3}$) odstupala, a razlog je vjerojatno dotok ortofosfata rijekom Neretvom.

Uzimajući referentne raspone otopljenog anorganskog dušika i ortofosfata iz tablica 5 i 6, ekološko se stanje na postaji P1 tijekom listopada 2010. može ocijeniti kao dobro, a na postaji P2 u Luci Ploče čak i kao vrlo dobro.



Slika 10. Vertikalni profili koncentracija ortofosfata (PO₄) na postajama P1 i P2 tijekom listopada 2011. god., uz prosječno višegodišnje stanje (± 1 standardna devijacija) ovih parametara za mjesec listopad od 1998 do 2011.

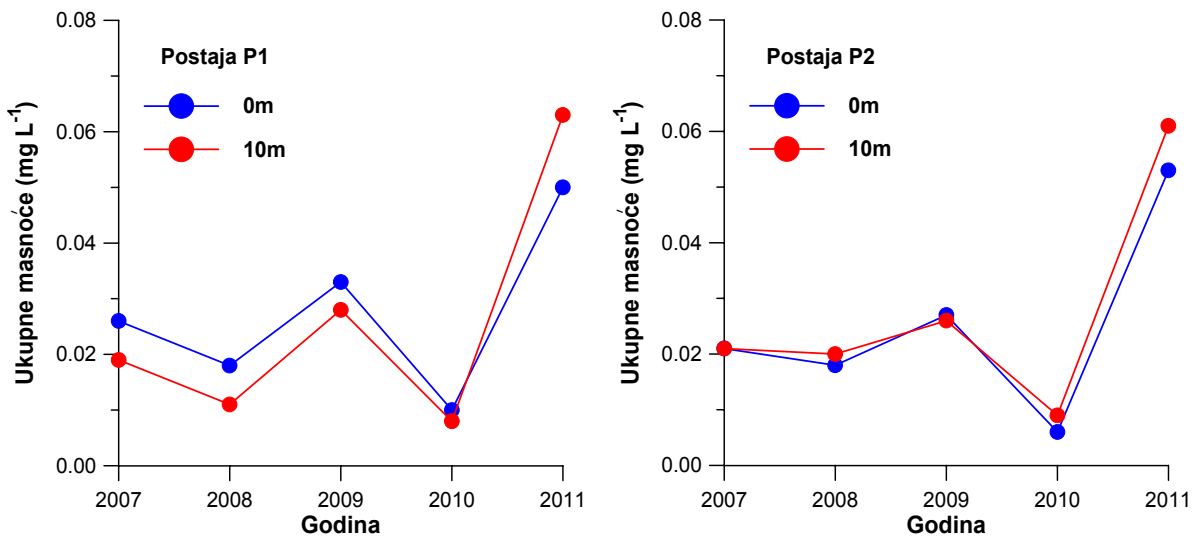
2.3. Ukupne masnoće i mineralna ulja

Koncentracije ukupnih masnoća ustanovljene tijekom listopada 2011. godine u pločanskom akvatoriju predstavljaju maksimalne vrijednosti u dosadašnjem razdoblju istraživanja (Tablica 7, slika 11). Među postajama nisu ustanovljene značajne razlike, međutim na obje postaje ustanovljen je pozitivni vertikalni gradijent koncentracija prema morskom dnu. Obzirom da se pod pojmom „ukupne masnoće“ podrazumijeva grupa različitih kemijskih spojeva relativno sličnih fizikalnih svojstava koje opet mogu biti autohtonog i antropogenog izvora ustanovljene vrijednosti ne možemo komentirati. 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 i mineralnih ulja na istraženim postajama za razdoblje od 2007. do 2010. godine.

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

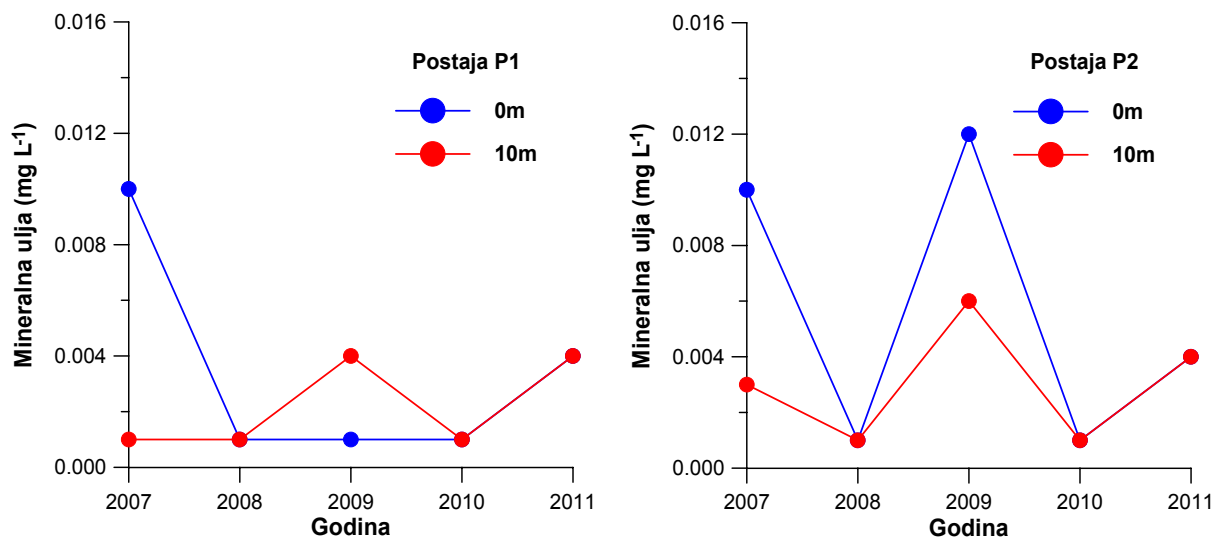
Za razliku od ukupnih masnoća, koncentracije mineralnih ulja (Tablica 8, slika 12) bile su u svim uzorcima ujednačene (< 0,004 mg/L) i u rasponu dosadašnjih vrijednosti. Ako ustanovljene koncentracije razmotrimo kroz zakonske odredbe o maksimalno dozvoljenim koncentracijama (Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće: NN 47/08) možemo iznijeti da istraženo područje luke Ploče nije opterećeno mineralnim uljima (MDK = 0,02 mg/L).



Slika 11. Promjene koncentracija ukupnih masnoća u sloju od 0 i 10 m na istraženim postajama pločanskog akvatorija tijekom razdoblja 2007. - 2011.

Tablica 8. Vertikalna raspodjela sadržaja ukupnih masnoća i mineralnih ulja na istraženim postajama za razdoblje od 2007. do 2011. godine.

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



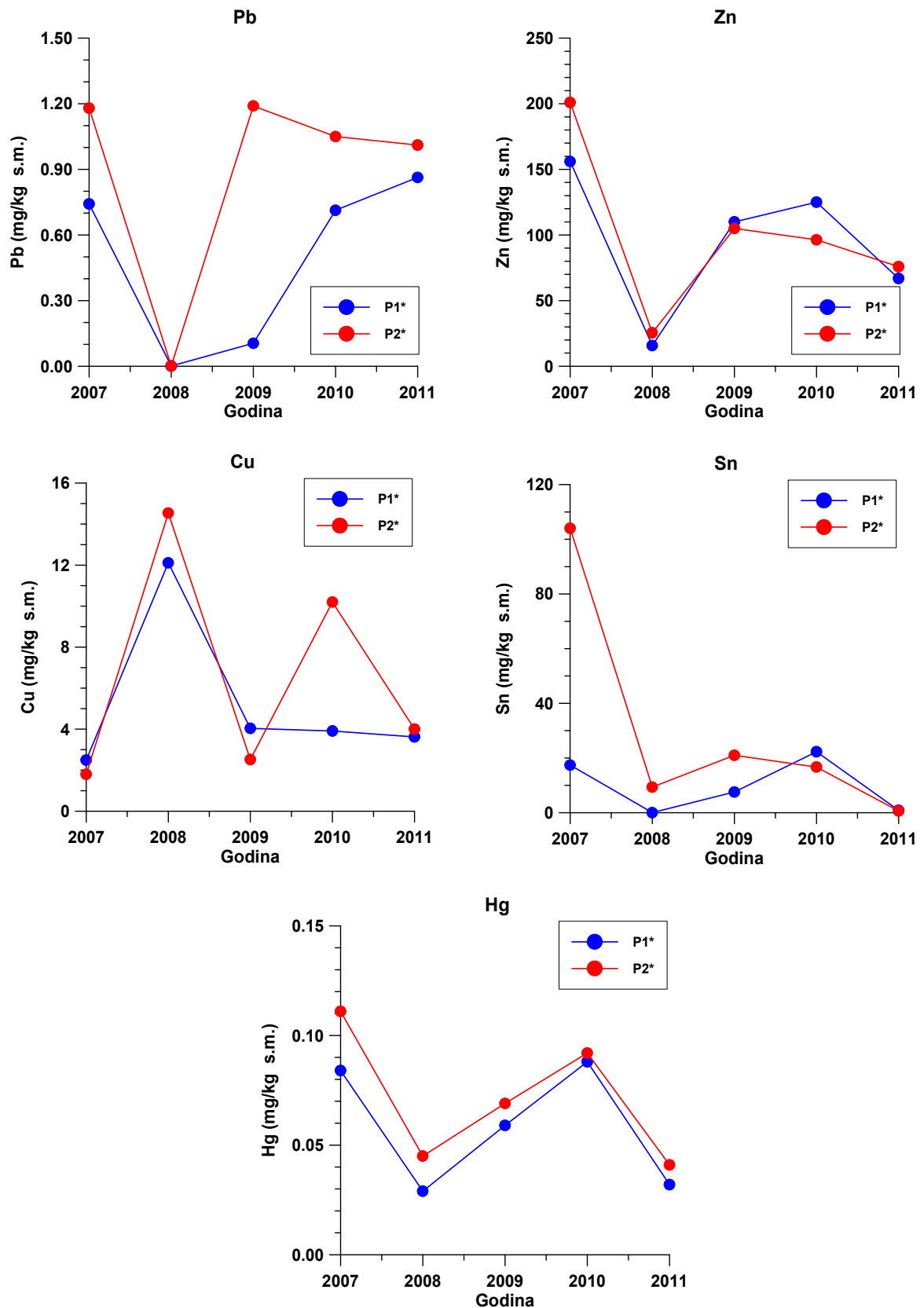
Slika 12. Promjene koncentracija mineralnih ulja u sloju od 0 i 10 m na istraženim postajama pločanskog akvatorija tijekom razdoblja 2007. - 2011.

2.4. Teški metali u školjkašima

Ustanovljeni maseni udjeli teških metala u školjkašima (*Mytilus galloprovincialis*) iz akvatorija luke Ploče za 2011. godinu prikazani su u tablici 9 i na slici 13, zajedno s rezultatima monitoringa za razdoblje od 2007. do 2010. godine.

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 2011. godine.

Godina	Postaja	Pb	Zn	Cu	Sn	Hg
2011	P1*	0,863	66,867	3,622	0,854	0,032
	P2*	1,011	75,844	4,001	0,635	0,041
2010	P1*	0,713	125	3,91	22,3	0,088
	P2*	1,050	96,3	10,2	16,7	0,092
2009	P1*	0,105	110	4,04	7,55	0,059
	P2*	1,190	105	2,52	21	0,069
2008	P1*	< 0,001	15,74	12,11	< 0,01	0,029
	P2*	< 0,001	25,42	14,54	9,36	0,045
2007	P1*	0,742	156	2,49	17,4	0,084
	P3	1,180	201	1,8	104	0,111



Slika 13. Promjene masenih udjela olova (Pb), cinka (Zn), bakra (Cu), kositra (Sn) i žive (Hg) u školjkašima (*Mytilus galloprovincialis*) s istraženih postaja u pločanskom akvatoriju tijekom razdoblja od 2007.-2011. godine.

Maseni udjeli teških metala u školjkašima tijekom cjelokupnog razdoblja istraživanja pokazuju značajne varijacije. Vrijednosti cinka (Zn), žive (Hg), bakra (Cu) i olova (Pb) iz listopada 2011. nalaze se u rasponu dosadašnjih koncentracija, dok su ovogodišnje zabilježene koncentracije kositra (Sn) znatno niže od prethodnih godina. Među postajama nisu ustanovljene značajne razlike.

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 2010. godinu), uočljivo je da su udjeli olova (Pb), cinka (Zn), bakra (Cu) i žive (Hg) u školjkašima s postaja P1* 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.

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 2010. godini.

	Min.	Maks.	Srednja vrijednost	Stand. dev.	Medijan	Prvi kvartil (25%)	Treći kvartil (75%)
Pb	1,31	12,79	4,09	3,43	2,60	1,72	5,39
Zn	118,31	356,62	189,32	65,11	176,17	145,60	205,28
Cu	7,27	31,94	13,93	7,56	11,05	9,04	15,26
HgT	0,14	3,80	0,70	1,17	0,34	0,20	0,46

Obzirom da u izvješću Agencije za zaštitu okoliša nema dostupnih podataka za kositar, vrijednosti iz pločanskog akvatorija mogu se usporediti s rezultatima monitoring programa hrvatskog priobalja iz 2010. godine, kojeg je proveo Institut „Ruđer Bošković“. U njihovom ispitivanju ustanovljen je raspon koncentracija kositra u školjkašima od 0,1 do 0,2 mg/kg u područjima bez značajnijeg antropogenog utjecaja, dok je u industrijskim i lučkim područjima izmjeren raspon od 1 do 2 mg/kg. Ustanovljene koncentracije kositra iz akvatorija luke Ploče slične su navedenim vrijednostima vezanim za industrijska i lučka područja, što ukazuje na nešto jači antropogeni utjecaj iz područja Luke na morski okoliš.

Za toksične elemente Cd, Pb i Hg, koji su uvršteni u prioritetna zagađivala, 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; te Pravilnik o toksinima, metalima i metaloidima, te drugim štetnim tvarima koji se mogu nalaziti u hrani,

NN 16/05). 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 (Tablica 11).

Tablica 11. Maseni udjeli teških metala (mg/kg mokre mase) u školjkašima (*Mytilus galloprovincialis*) s istraženih postaja u pločanskom akvatoriju za 2011. godinu, te NDK vrijednosti (mg/kg mokre mase) iz Pravilnika (NN 16/05 i NN 154/08).

Metal	Maseni udio (mg/kg mokre mase)		NDK (mg/kg mokre mase)	
	P1*	P2*	Školjkaši	Ribe i riblji proizvodi
Pb	0,16	0,17	1,5	-
Zn	12,16	13,12	-	100
Cu	0,66	0,69	-	30
Sn	0,15	0,11	-	-
Hg	0,0058	0,0071	-	0,5

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 P1* i P2* na Benzo (a) piren utvrđene su maseni udjeli < 1 µg/kg suhe tvari na obje postaje. Istovjetni rezultati analiza iz 2007., 2008., 2009. i 2010. godine 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.

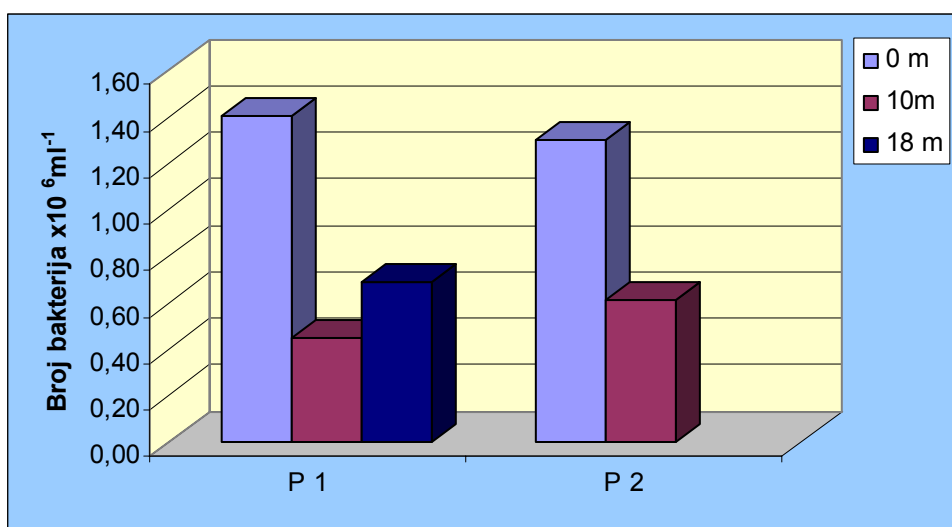
2.6. Mikrobiološki parametri

2.6.1. Heterotrofne bakterije

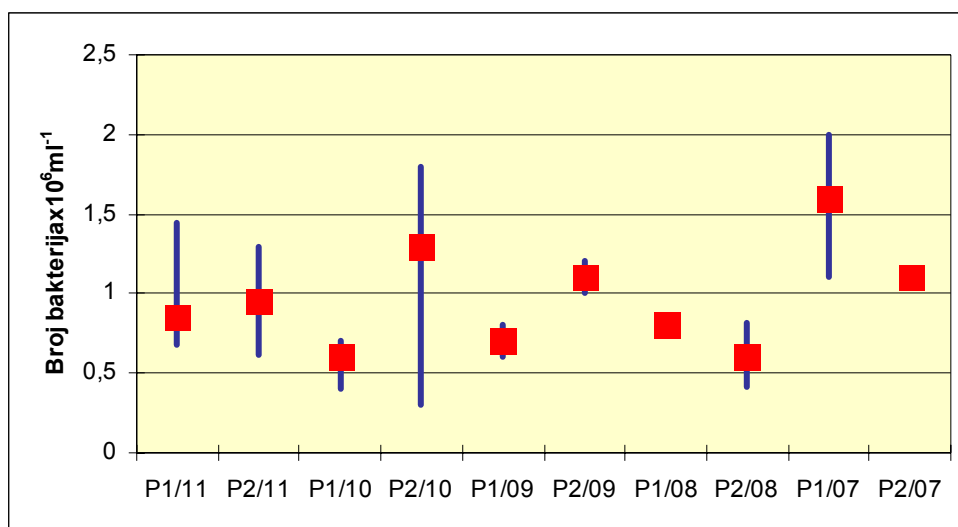
Uzorkovanje za analizu aerobnih heterotrofnih bakterija obavljeno je u listopadu 2011. godine na dvije postaje P1 i P2 (Slika 1). Na postaji P1 uzorci su uzeti iz površinskog, središnjeg (10m) i pridnenog sloja (18m), na postaji P2 iz površinskog i pridnenog sloja (10m).

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 $0.85 \times 10^6 \text{ ml}^{-1}$, na postaji P2 $0.96 \times 10^6 \text{ ml}^{-1}$. Vertikalni gradijent gustoće je utvrđen na obadvije postaje, s maksimalnim vrijednostima u površinskom sloju (Slika 14), što je u suglasju s termohalinim osobinama vodenog stupca. Uspoređujući vrijednosti gustoće heterotrofnih bakterija izmjerenih u 2011. godini s vrijednostima izmjerenim u razdoblju 2007-2010. godini proizlazi da su izraženije oscilacije utvrđene na postaji P1, dok se vrijednosti na postaji P2 nisu značajnije mijenjale (Slika 15). Očito je da na raspodjelu bakterija na ovom području, osim same blizine užem području luke Ploče, značajnog utjecaja ima i rijeka Neretva kojom se unosi povećana količina organskog materijala na kojega ova skupina bakterija brzo reagira.



Slika 14. Vrijednosti gustoće heterotrofnih bakterija na užem području luke Ploče



Slika 15. Usporedba vrijednosti gustoće heterotrofnih bakterija u razdoblju od 2007. do 2011. 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 listopada 2011. bile u granicama od 10^5 stanica ml^{-1} do 10^6 stanica ml^{-1} to se može zaključiti da je more ispitivanog područja imalo osobine umjereno eutrofnog područja.

2.6.2. Pokazatelji fekalnog zagađenja

Pokazatelji fekalnog zagađenja (*Escherichia coli* i crijevni enterokoki) ispitani su u površinskom sloju mora na postajama P1 i P2 u listopadu 2011. 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 12).

Tablica 12. 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 zagađenja utvrđeno je na obadvije ispitivane postaje, ali u koncentracijama temeljem kojih se mogu svrstati u područje izvrsne kakvoće mora (Tablica 13).

Tablica 13. Rezultati ispitivanja sanitarne kakvoće mora u listopadu 2011. godine

Pokazatelj	Kakvoća mora	
	Postaja P1	Postaja P2
Crijevni enterokoki (broj kolonija u 100 ml)	26	17
<i>Escherichia coli</i> (broj kolonija u 100 ml)	29	27

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 zagađenja 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 14), 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 14. 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				

3. ZAKLJUČCI I MIŠLJENJE

Prema prikazanim rezultatima fizičko-kemijskih i mikrobioloških parametara određenih u uzorcima iz akvatorija luke Ploče za listopad 2011. može se zaključiti:

- na obje istražene postaje temperatura se kretala od 21,5 do 22,4 °C, sa slabo izraženom stratifikacijom. 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 P1. 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 vrlo visoka prozirnost od 20 m koja je znatno iznad dugogodišnje prosječne vrijednosti za listopad (13,5 m) dok je na postaji P2 ustanovljena prozirnost od 4 m koja predstavlja najnižu vrijednost od početka mjerenja na ovoj postaji. Velike razlike u prozirnosti jasno ukazuje na veći antropogeni utjecaj na postaju P2 u odnosu na P1;
- kod osnovnih kemijskih pokazatelja za vodeni stupac (otopljeni kisik i pH) ustanovljene su nešto niže vrijednosti u odnosu na višegodišnje prosječne vrijednosti, međutim stanje pločanskog područja bilo je istovjetno stanju ostalog dijela priobalja južnog i srednjeg Jadrana tijekom listopada 2011. Koncentracije amonijevih soli i ukupno otopljenih soli dušika bile su uglavnom u uobičajenim granicama za ovo razdoblje godine, a jedino značajnije odstupanje ustanovljeno je u površinskom sloju postaje P1, koji je uslijed dotoka rijekom Neretvom bio nešto bogatiji nitratom. Koncentracije ortofosfata su na obje postaje bile povišene u odnosu na višegodišnje vrijednost, a najviša koncentracija ustanovljena je također u površinskom sloju postaje P1. Prema ustanovljenim vrijednostima ovih parametara ekološko stanje se za postaju P1 može ocijeniti kao dobro, a za postaju P2 čak kao vrlo dobro;
- koncentracije ukupnih masnoća bile su nešto više u odnosu na prethodne godine, dok su koncentracije mineralnih ulja bile u rasponu vrijednosti ustanovljene tijekom razdoblja od 2007. do 2010. i zadovoljavaju norme iz Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08);
- maseni udjeli svih Pb, Zn, Cu i Hg u školjkašima s postaja P1* i P2* bile su u rasponu vrijednosti ustanovljenih tijekom razdoblja 2007. do 2010., a jedino je kod kositra ustanovljeno značajno sniženje udjela u odnosu na prethodne vrijednosti. Usporedba rezultata iz pločanskog područja s drugim postajama iz hrvatskog priobalja ukazuje

na relativno slabo opterećenje istraženog područja teškim metalima. Svi udjeli 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);

- 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 da more ispitivanog područja ima osobine umjereno eutrofnog područja i da se nije značajnije mijenjalo u razdoblju provođenja monitoring programa (2007.-2011.);
- prisustvo pokazatelja fekalnog zagađenja utvrđeno je na obje ispitivane postaje, ali u vrlo niskim koncentracijama. Temeljem utvrđenih vrijednosti tijekom ovog ispitivanja obje postaje se 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.