

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 2010.**



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 2010.

Ravnateljica

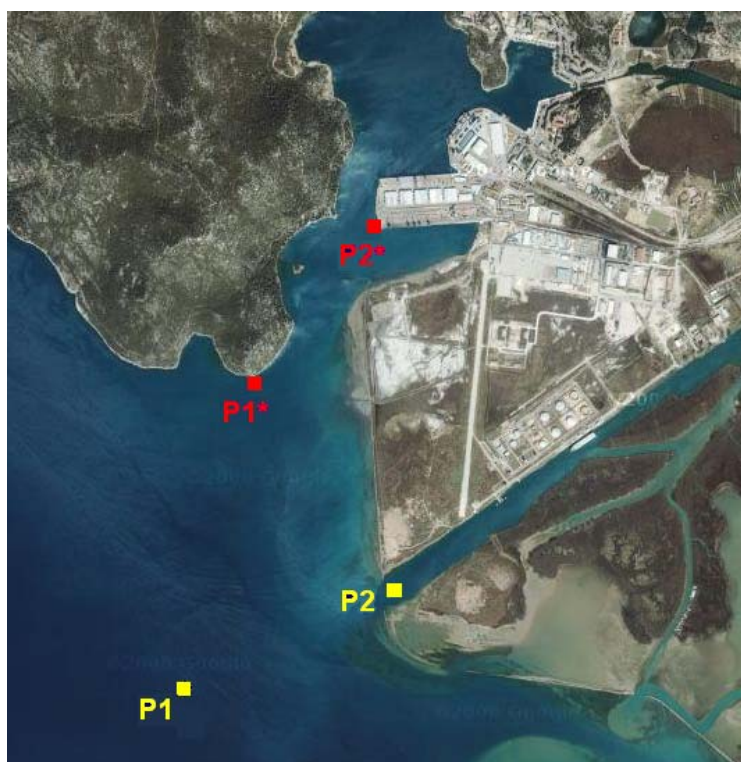
Prof. dr. sc. Ivona Marasović

K A Z A L O

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	23
3.	ZAKLJUČCI I MIŠLJENJE	25
4.	LITERATURA	27

1. MATERIJAL I METODE

Dana 6. listopada 2010. 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 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 Iskra, 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. Od spomenutih metoda, metode za analitičko određivanje žive, olova, bakra i cinka su akreditirane.

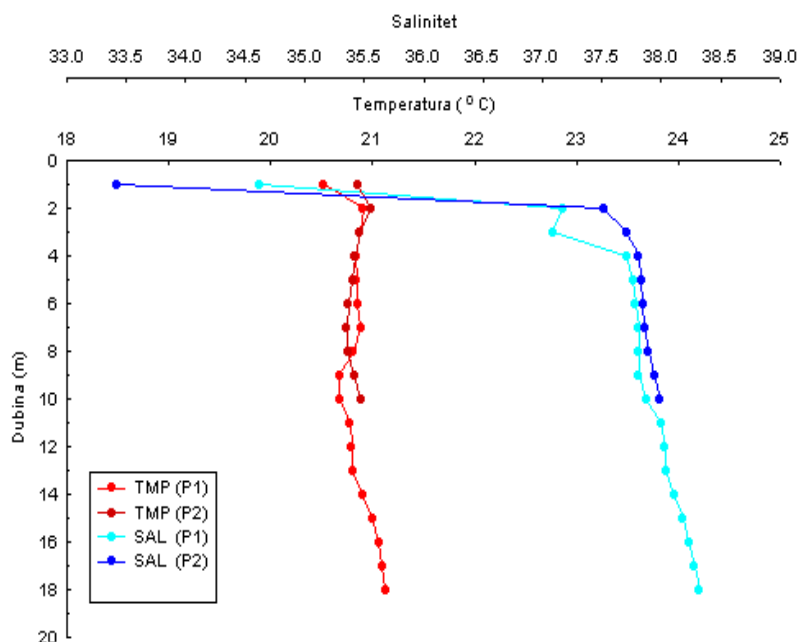
2. REZULTATI ISPITIVANJA

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.

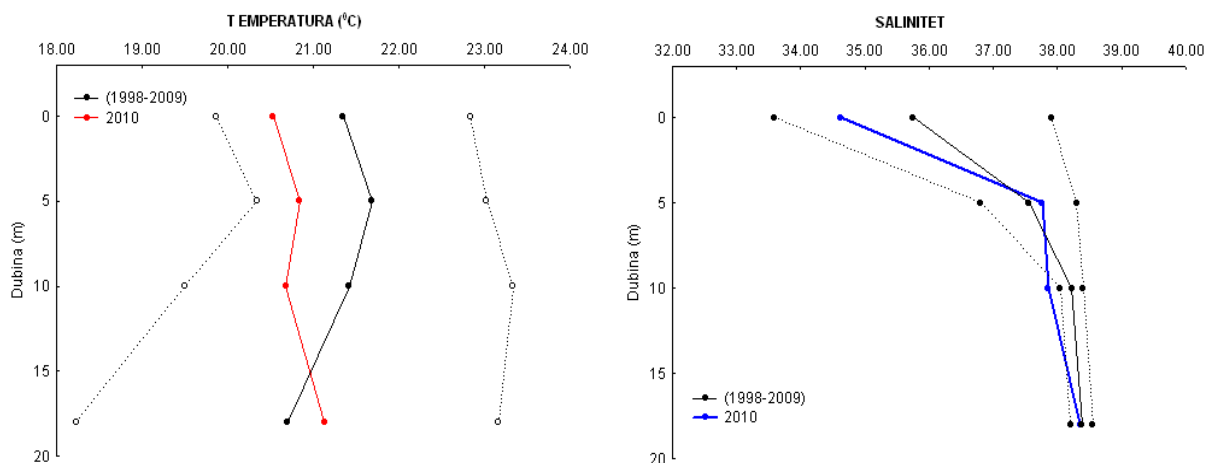
Tablica 1. Vertikalna raspodjela temperature i saliniteta na postajama P1 i P2 prema mjerenju 6. listopada 2010.

Postaja	Dubina (m)	Temperatura (°C)	Salinitet (‰)
P1	0	20,5	34,62
	5	20,8	37,76
	10	20,7	37,86
	18	21,1	38,35
P2	0	20,9	33,42
	5	20,8	37,83
	10	20,9	37,99



Slika 2. Vertikalna razdioba temperature i saliniteta na postajama P1 i P2 izmjerenih 6. listopada 2010.

Tijekom mjerenja prevladavalo je stabilno vrijeme uz slabu obalnu cirkulaciju zraka. Temperatura vodenog stupca na mjernim postajama nije pokazivala značajnije horizontalne gradijente te je vladala horizontalna izotermija. Uobičajeno, u polju saliniteta uočen je gradijent u površinskom sloju. Površinski sloj bio je sniženog saliniteta na postaji P2 zbog slatkovodnog utjecaja rijeke Neretve čije je rasprostiranje akvatorijem kontrolirano vjetrom. 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 2010. u usporedbi s srednjim vrijednostima i pripadnim standardnim devijacijama za višegodišnje razdoblje rujan – listopad (1998- 2009).

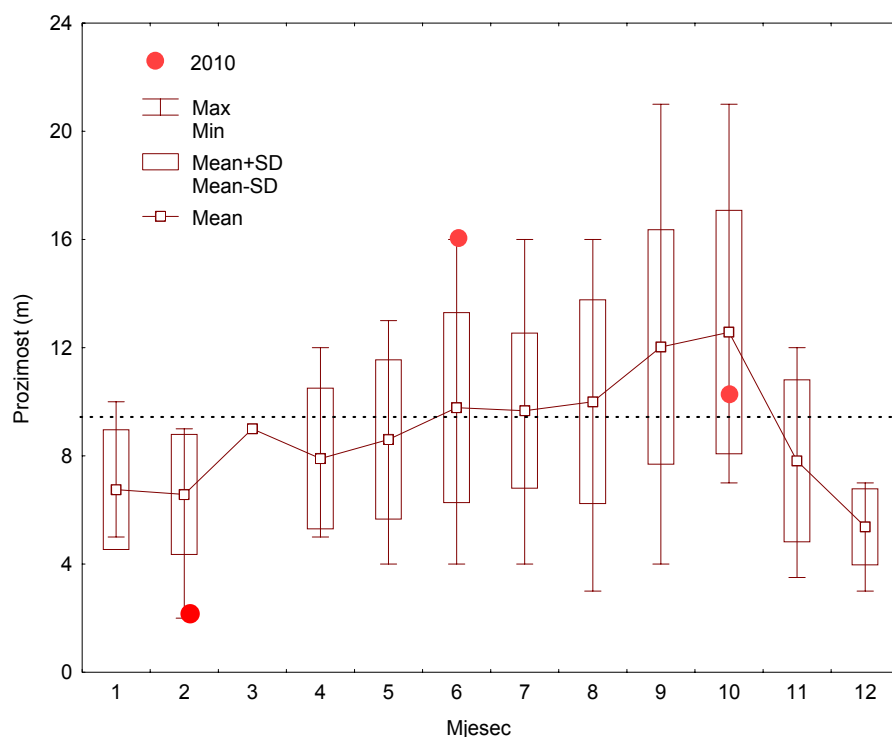
Usporedbom podataka iz listopada 2010. s višegodišnjim rezultatima mjerenja na postaji P1 (1998-2009; Projekt „Jadran“) vidljivo je da je vodeni stupac tijekom mjerenja bio hladniji u površinskom nego u pridnenom sloju. Za razliku od temperature, raspodjela saliniteta u vodenom stupcu bila je slična onoj karakterističnoj za višegodišnje razdoblje rujan-listopad.

Prozirnost morske vode na postaji P1 izmjerena je tijekom 2010. tri puta i to tijekom veljače, lipnja i listopada (Slika 4). Rezultati mjerenja pokazuju da je najniža prozirnost na ovoj postaji ustanovljena tijekom veljače (2 m) što je znatno niže u odnosu na dugogodišnju prosječnu vrijednost za taj mjesec. Za razliku od veljače, prozirnost je u lipnju bila relativno visoka (16 m) i pozitivno je odstupala od prosječne vrijednosti za taj mjesec. Prozirnost u listopadu iznosila je 10 m što je nešto niža vrijednost u odnosu na višegodišnji prosjek za taj mjesec, međutim obzirom da se ova vrijednost nalazi još uvijek u granicama od ± 1 standardne devijacije možemo je smatrati uobičajenom.

Tablica 2. Prozirnost (m) na postajama P1 i P2 tijekom rujna ili listopada u istraživanom razdoblju od 2007. do 2010. godine.

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

Prozirnost morske vode na postaji P2 mjerena je tijekom 2010. samo u listopadu (kad su izmjereni i ostali fizičko-kemijski i mikrobiološki parametri) i iznosila je 6 m, što je u rasponu (5 – 7 m) do sada ustanovljenih prozirnosti na ovoj postaji (Tablica 2). Ova trajno niska prozirnost na ovoj postaji odražava opterećenost užeg područja Luke Ploča donosima sa kopna, dok prozirnost na kontrolnoj postaji P1 odražava prirodnu varijabilnost.



Slika 4. Srednje mjesečne prozirnosti za razdoblja 1977-2010 za postaju P1 uz odgovarajuće statističke pokazatelje i opću srednju vrijednost (crtkano). Crvenim su kružićima označena mjerenja u 2010.g.

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 6. listopada 2010.

Postaja	Dubina (m)	O_2 (ml/L)	O_2 (%)	pH	$c\ NH_4^+$ ($mmol\ m^{-3}$)
P1	0	5,31	103,55	8,19	0,39
	5	5,09	101,81	8,20	0,85
	10	5,08	101,22	8,19	0,15
	18	4,87	98,16	8,19	0,67
P2	0	5,13	99,92	8,18	0,56
	10	4,88	97,77	8,19	0,37

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	Umjereno ekološko stanje
Površinske vode – prijelazne vode	Opći uvjeti	Fizikalno-kemijski elementi potpuno ili skoro potpuno odgovaraju nenarušenom stanju. 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	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.
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 – 2010 te monitoring program Jadran 1998-2010);
- raspona fizikalno-kemijskih parametara za kvantitativnu ocjenu ekološkog stanja prijelaznih, priobalnih i otvorenih vodana koji se koristi za potrebe Agencije za zaštitu okoliša (Izviješća 2003-2010; 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.

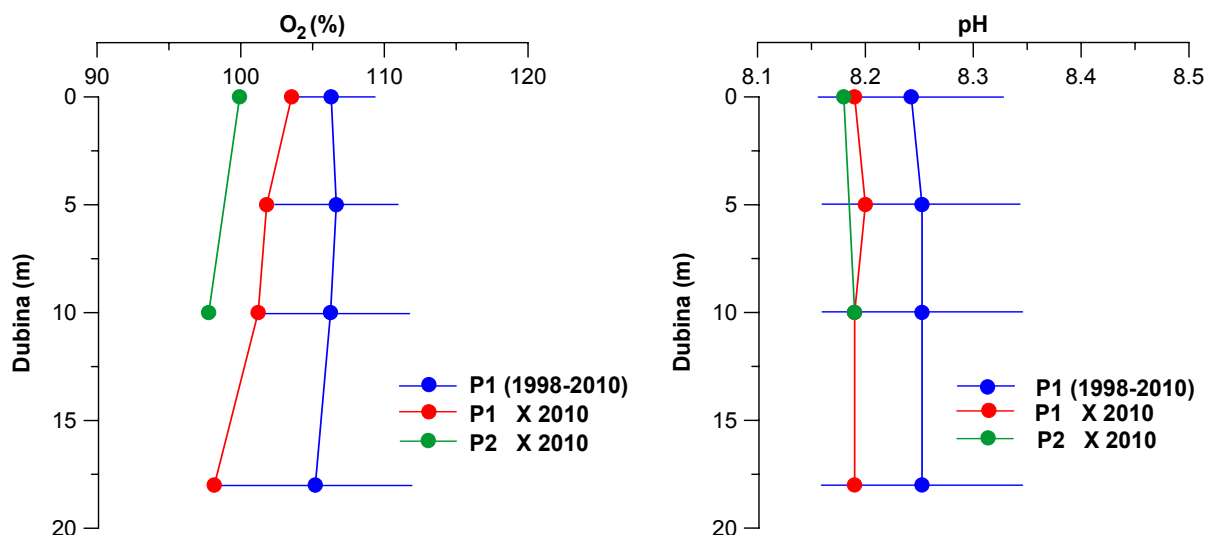
Ekološko stanje Stupanj eutrof. Boja	$\gamma(O_2/O_2')$	c (TIN) mmol m ⁻³	c (TP) mmol m ⁻³	Uvjeti
Slabo Ekstremno eutrof. Narančasta	p.- >1,7 d.- 0,0-0,3	> 20	> 1,3	- visoka produktivnost - loša prozirnost - obojenost - perzistentne anoksije/hipoksije - ugibanje bentoskih organizama - promjene u bentoskim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

Tablica 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 2010.

Vodeni je stupac na postaji P1 bio do dubine od 10 m prezasićen kisikom ($O_2 > 100$ %) dok je u pridnenom sloju ustanovljen blagi nedostatak kisika ($O_2 < 100$ %). Na postaji P2 ustanovljeno je općenito nešto niža zasićenost kisikom tako da je površinski sloj ove postaje pokazivao idealnu zasićenost od 100 %, a u pridnenom je sloju, istovjetno postaji P1, ustanovljen blagi nedostatak kisika. (Tablica 3, slika 5).



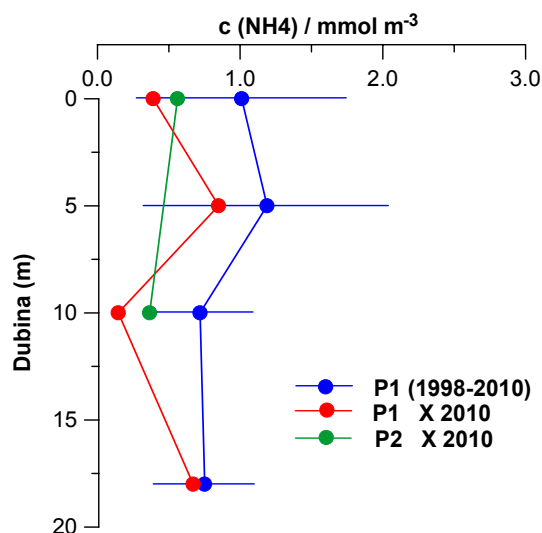
Slika 5. Vertikalni profili zasićenja vodenog stupca kisikom (O_2 %) i pH vrijednosti na postajama P1 i P2 tijekom listopada 2010. god., uz prosječno, višegodišnje stanje (± 1 standardna devijacija) ovih parametara za mjesec listopad od 1998 do 2010.

Zasićenje vodenog stupca je na obje postaje manje u odnosu na višegodišnje, prosječno stanje, pri čemu se vrijednosti na postaji P1 nalaze još uvijek u rasponu srednje vrijednosti ± 1 standardne devijacije, dok je zasićenost kisika na postaji P2 van raspona. 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 vrlo ujednačene (8,18 do 8,20) i bez izraženog vertikalnog gradijenta (Slika 5). Vrijednosti su u odnosu na višegodišnje prosječno stanje nešto niže, međutim stanje na obje postaje se nalazi u rasponu srednje vrijednosti ± 1 standardne devijacije.

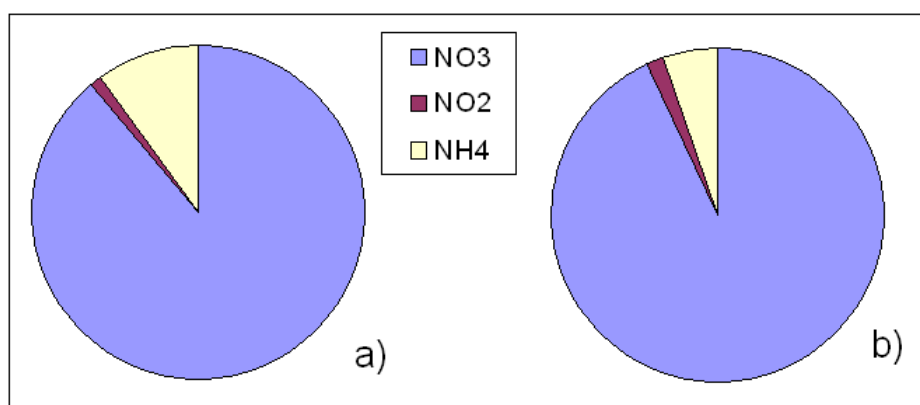
Stanje NH_4^+ i ostalih hranjivih soli na istraženim postajama pločanskog akvatorija tijekom listopada 2010.

Koncentracije amonijevih soli su tijekom listopada 2010. bile u rasponu od 0,15 do 0,85 mmol m^{-3} (Tablica 3) što je niži raspon u odnosu na dosadašnja istraživanja za potrebe ovog monitoring programa. Značajne razlike u vertikalnoj raspodjeli amonijevih soli na istraženim postajama nisu ustanovljene (Slika 6), a vrijednosti se uglavnom nalaze rasponu u višegodišnje srednje vrijednosti ± 1 standardne devijacije.



Slika 6. Vertikalni profili koncentracija amonijevih soli (NH_4^+) na postajama P1 i P2 tijekom listopada 2010. god., uz prosječno višegodišnje stanje (± 1 standardna devijacija) ovog parametra za mjesec listopad od 1998. do 2010.

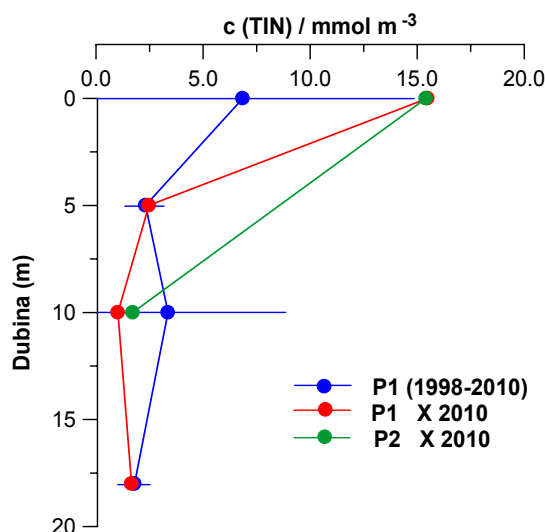
Obzirom da su amonijeve soli samo jedna od otopljenih anorganskih dušikovih soli, zanimljivo je pogledati koncentracije ostalih dušikovih vrsta (nitrata, nitrita) u ukupno otopljenom anorganskom dušiku na istraženim postajama (Slika 7).



Slika 7. Prosječni udjeli nitrata, nitrita i amonijevih soli u ukupno otopljenom anorganskom dušiku na postajama P1 (a) i P2 (b) tijekom listopada 2010.

Iz prikaza je jasno uočljivo da na obje postaje prevladavaju nitrati (NO_3), dok je značaj amonijevih soli (NH_4) i nitrita (NO_2) znatno manji.

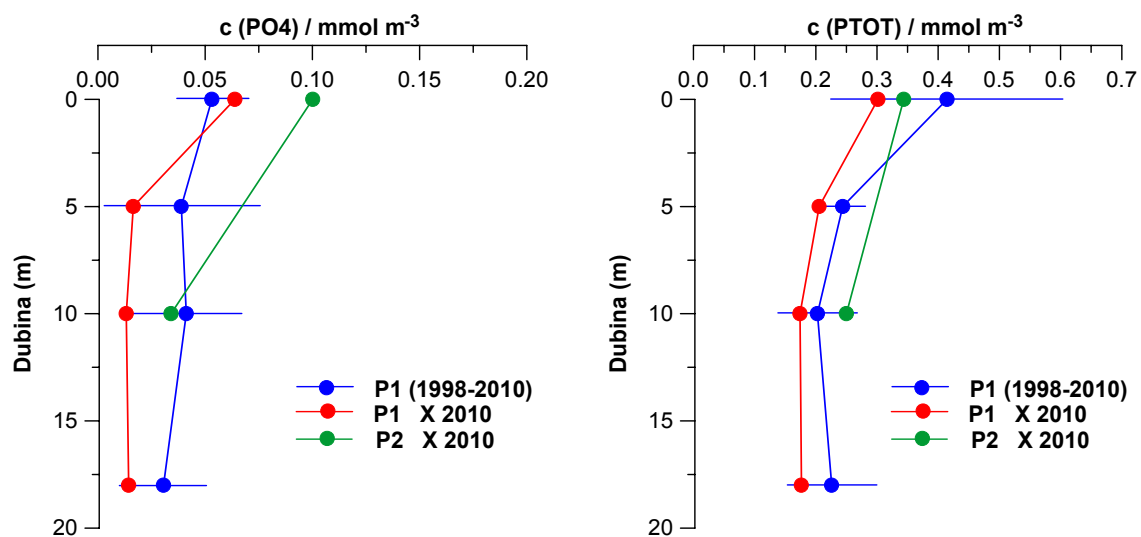
Za razliku od relativno ujednačene vertikalne raspodjele amonijevih soli (Slika 6), raspodjela ukupno otopljenog anorganskog dušika ($\text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{NH}_4$) (Slika 8) obilježena je pojavom izraženog negativnog gradijenta koncentracija između površinskog i dubljih slojeva. Ovakva vertikalna raspodjela je prema prosječnoj, višegodišnjoj raspodjeli anorganskog dušika (Slika 8) uobičajena, a izazvana je značajnim dotokom anorganskog dušika rijekom Neretvom u ovo područje (Izviješće Agencije za zaštitu okoliša o stanju morskog okoliša, marikulture i ribarstva, Unos opterećenja/tereta rijekama, 2010 - <http://jadran.izor.hr/azo/>).



Slika 8. Vertikalni profili koncentracija ukupno otopljenog dušika (TIN) na postajama P1 i P2 tijekom listopada 2010. god., uz prosječno višegodišnje stanje (± 1 standardna devijacija) ovih parametara za mjesec listopad od 1998. do 2010.

Pored dušikovih soli na postajama P1 i P2 ispitane su i koncentracije ortofosfata i ukupnog fosfora te je također ustanovljena pojava negativnog gradijenta koncentracija od površine prema dubljim slojevima (Slika 9), međutim nešto slabijeg intenziteta u odnosu na anorganski dušik. Koncentracije ortofosfata i ukupnog fosfora bile su na obje postaje u rasponima višegodišnjih srednjih vrijednosti (± 1 standardne devijacije, uz izuzetak blago povišene koncentracije ortofosfata ($0,100 \text{ mmol m}^{-3}$) u površinskom sloju postaje P2.

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



Slika 9. Vertikalni profili koncentracija ortofosfata (PO4) i ukupnog fosfora (PTOT) na postajama P1 i P2 tijekom listopada 2010. god., uz prosječno višegodišnje stanje (± 1 standardna devijacija) ovih parametara za mjesec listopad od 1998 do 2010.

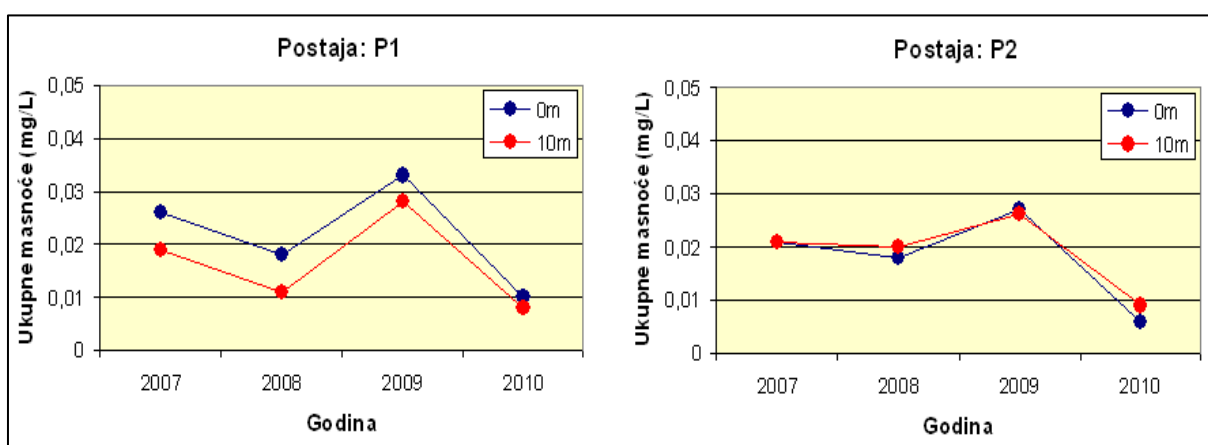
2.3. Ukupne masnoće i mineralna ulja

Koncentracije ukupnih masnoća i mineralnih ulja bile su u listopadu 2010. relativno niske ili čak ispod granice detekcije (Tablice 7 i 8, slike 10 i 11). Među postajama nisu ustanovljene značajnije razlike, a koncentracije su u odnosu na dosadašnje rezultate monitoringa (2007. – 2009.) slične ili čak niže.

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 Ploča nije opterećeno mineralnim uljima (MDK = 0,02 mg/L). Za razliku od mineralnih ulja, kod ukupnih masnoća trenutno nije određena MDK vrijednost, međutim prema starijem pravilniku ona je iznosila 0,1 mg/L, tako da se područje Luke Ploče može ocijeniti neopterećenim u odnosu na koncentracije ukupnih masnoća.

Tablica 7. Vertikalna raspodjela sadržaja ukupnih masnoća i mineralnih ulja na istraženim postajama za razdoblje od 2007. do 2010. godine.

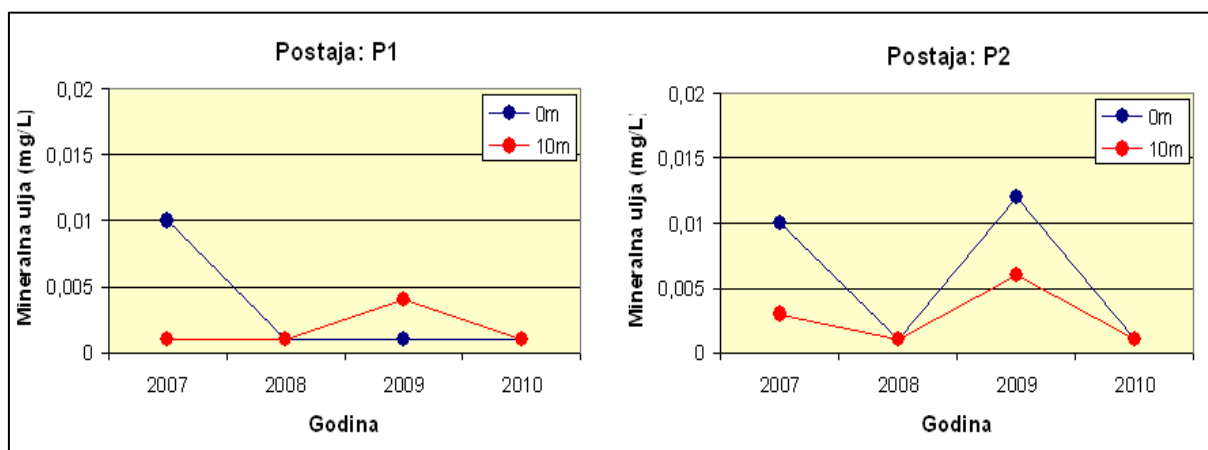
Ukupne masnoće (mg/L)					
Postaja	Dubina (m)	2007	2008	2009	2010
P1	0	0,026	0,018	0,033	0,010
	5	-	-	-	-
	10	0,019	0,011	0,028	0,008
	18	0,021	-	-	-
P2	0	0,021	0,018	0,027	0,006
	10	0,021	0,020	0,026	0,009



Slika 10. Promjene koncentracija ukupnih masnoća u sloju od 0 i 10 m na istraženim postajama pločanskog akvatorija tijekom razdoblja 2007. - 2010.

Tablica 8. Vertikalna raspodjela sadržaja ukupnih masnoća i mineralnih ulja na istraženim postajama za razdoblje od 2007. do 2010. godine.

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



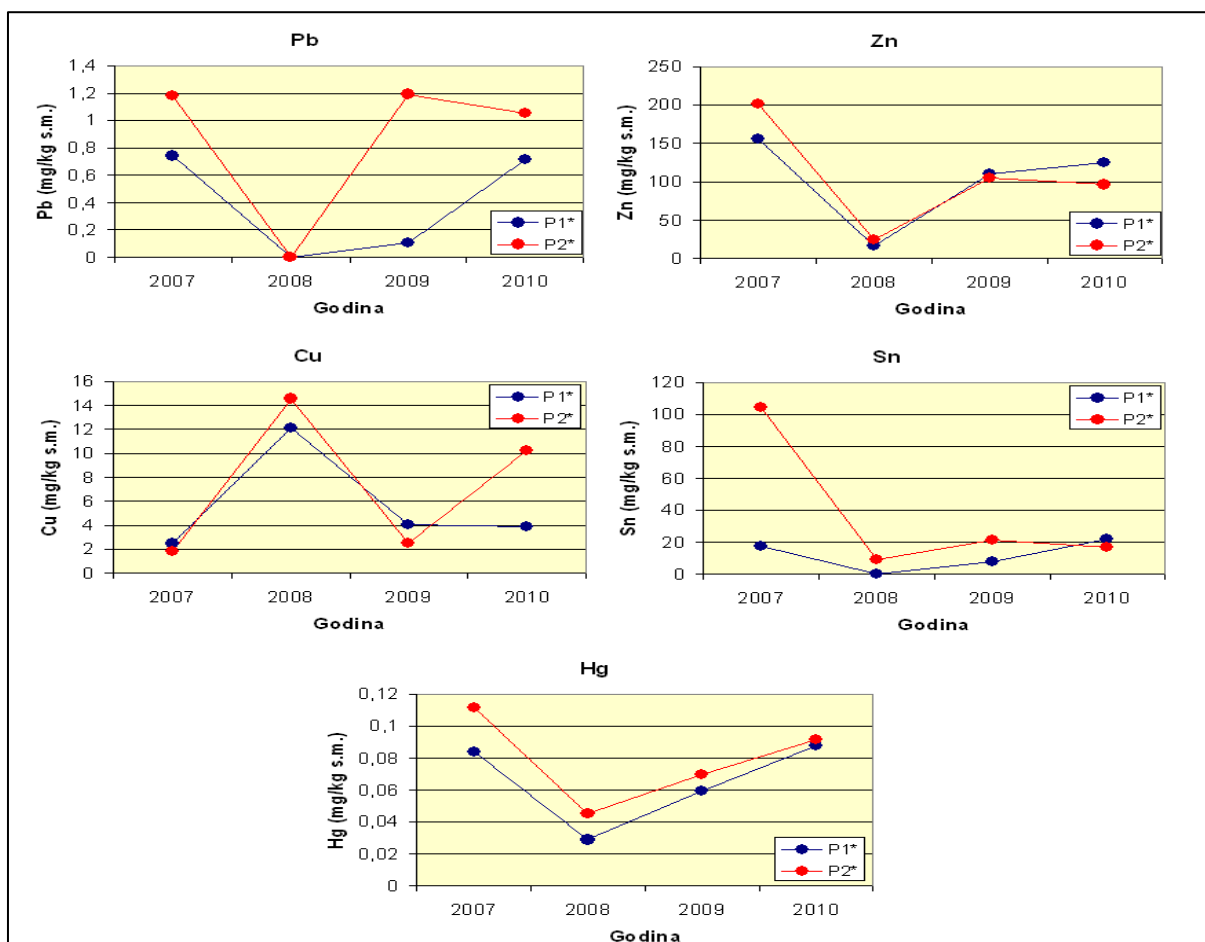
Slika 11. Promjene koncentracija mineralnih ulja u sloju od 0 i 10 m na istraženim postajama pločanskog akvatorija tijekom razdoblja 2007. - 2010.

2.4. Teški metali u školjkašima

Ustanovljeni maseni udjeli teških metala u školjkašima (*Mytilus galloprovincialis*) iz akvatorija luke Ploče za 2010. godinu prikazani su u tablici 9 i na slici 12 zajedno s rezultatima monitoringa za razdoblje od 2007. do 2009. godine.

Tablica 9. Maseni udjeli (mg/kg suhe tvari) teških metala u školjkašima (*Mytilus galloprovincialis*) s istraženih postaja u pločanskom akvatoriju za razdoblje od 2007. do 2010. godine.

Godina	Postaja	Pb	Zn	Cu	Sn	Hg
2010	P1*	0,713	125	3,91	22,3	0,0875
	P2*	1,05	96,3	10,2	16,7	0,0915
2009	P1*	0,105	110	4,04	7,55	0,0591
	P2*	1,19	105	2,52	21	0,0694
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	0,0836
	P3	1,18	201	1,80	104	0,1114



Slika 12. Promjene masenih udjela teških metala u školjkašima (*Mytilus galloprovincialis*) s istraženih postaja u pločanskom akvatoriju tijekom razdoblja 2007. - 2010.

Iz prikazanih rezultata proizlazi da su maseni udjeli teških metala u školjkašima tijekom cjelokupnog razdoblja istraživanja značajno varirali, pri čemu se vrijednosti iz listopada 2010. nalaze u rasponu dosadašnjih koncentracija. Razlike među postajama nisu osobito izražene, međutim kod olova, kositra i žive jasno je vidljiv nešto jači antropogeni utjecaj iz područja Luke na morski okoliš.

Ako ovogodišnje rezultate iz pločanskog akvatorija usporedimo s udjelima teških metala u školjkašima iz drugih priobalnih područja (Tablica 10, Izvješće Agencije za zaštitu okoliša o stanju morskog okoliša, marikulture i ribarstva, Opasne tvari u morskim organizmima, 2010 - <http://jadran.izor.hr/azo/>) možemo iznijeti da su udjeli olova (Pb), cinka (Zn), bakra (Cu) i žive (Hg) u školjkašima s postaja P1* i P2* niže u odnosu na prosječne (medijan, srednja vrijednost) udjele olova s drugih istraženih postaja u hrvatskom priobalju, te da se nalaze u prvom kvartilu (25 % svih ustanovljenih vrijednosti) (Tablica 10).

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 12 postaja u južnom, srednjem i sjevernom Jadranu u 2009. godini – Izvješće AZO, 2010

	Min	Maks	Srednja vrijednost	Std.Dev	Medijan	Prvi kvartil (25%)	Treći kvartil (75%)
Pb	0,84	5,59	2,95	1,55	2,90	1,59	4,20
Zn	102,08	271,00	169,37	57,44	143,38	125,70	216,15
Cu	8,27	20,89	13,80	4,13	13,59	10,42	15,98
Hg _T	0,16	4,12	0,63	1,11	0,31	0,19	0,38

Obzirom da izvješćem Agencije za zaštitu okoliša (2010.) kositar nije obuhvaćen, rezultati iz pločanskog akvatorija se ne mogu komentirati, međutim:

- ustanovljeni udjeli kositra u školjkašima s postaja P1* i P2* su, prema usmenom priopćenju dr. sc. N. Mikac (Institut „R. Bošković“, Zagreb), povišeni u odnosu na rezultate monitoring programa hrvatskog priobalja provedenog 2010. godine kada je na postajama bez značajnijeg antropogenog utjecaja ustanovljen raspon kositra u školjkašima od 0,1 do 0,2 mg/kg, a u industrijskim i lučkim područjima od 1 do 2 mg/kg.

Ovdje je ipak potrebno napomenuti da ustanovljeno povišenje kositra u pločanskom akvatoriju u odnosu na ostala područja treba uzeti s rezervom obzirom da je za analitičko određivanje kositra u ovom monitoring programu korištena tehnika atomske absorpcijske spektrometrije (AAS), a kod monitoringa Instituta „R. Bošković“ tehnika masene spektrometrije induktivno spregnute plazme (ICP-MS).

Ako masene udjele teških metala u školjkašima s pločanskog područja usporedimo sa zakonski dopuštenim koncentracijama metala u školjkašima (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) (Tablica 11), možemo zaključiti da su svi ustanovljeni udjeli metala višestruko niži u odnosu na najviše dopuštene koncentracije (NDK) u školjkašima ili u ribama i ribljim proizvodima (NN 154/08 i 16/05).

Tablica 11. Maseni udjeli teških metala (mg/kg mokre mase) u školjkašima (*Mytilus galloprovincialis*) s istraženih postaja u pločanskom akvatoriju za 2010. 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	0,13	0,14	1,5	
Zn	22,23	12,49	-	100
Cu	0,70	1,33	-	30
Sn	3,97	2,17	-	30
Hg	0,0156	0,0119	-	0,5

2.5. *Policiklički aromatski ugljikovodici u školjkašima*

PAH-ovi spadaju u skupinu postojećih 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 $< 1 \mu\text{g/kg}$ suhe tvari na obje postaje. Istovjetni rezultati analiza iz 2007., 2008. i 2009. 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 iz Jadrana, međutim rezultati drugih polihalogeniranih postojećih 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, 2010 - <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 $10 \mu\text{g/kg}$ mokre mase.

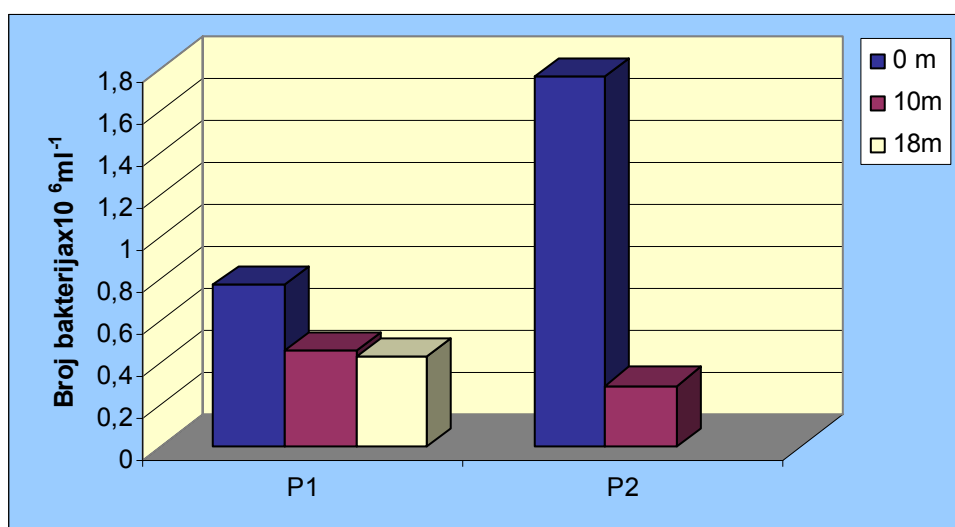
2.6. Mikrobiološki parametri

2.6.1. Heterotrofne bakterije

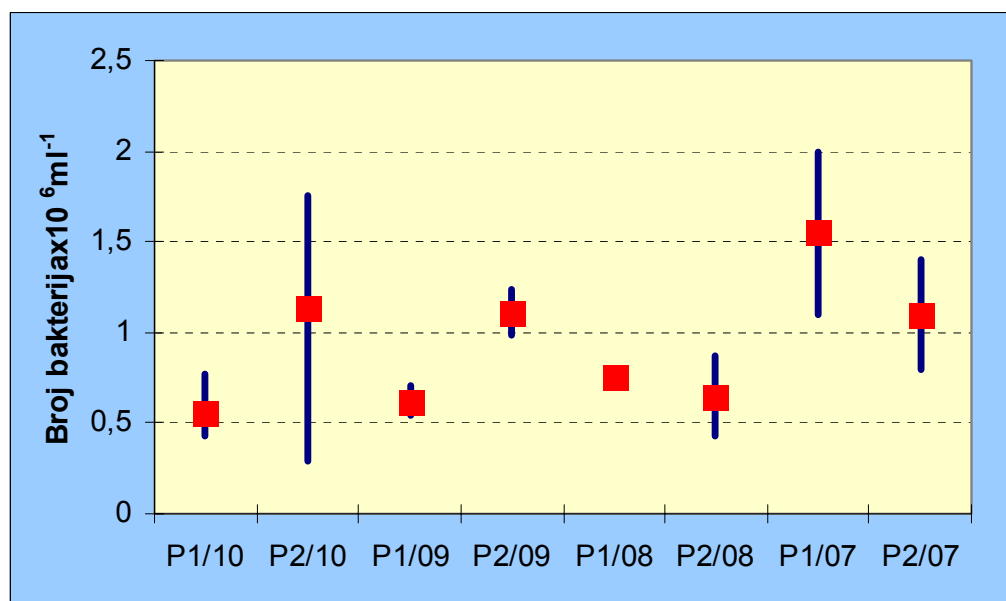
Uzorkovanje za analizu aerobnih heterotrofnih bakterija obavljeno je u listopadu 2010. godine na dvije postaje P1 i P2 (Slika 1). Na postaji P1 uzorci su uzeti iz površinskog, središnjeg (10m) i pridnenog sloja (18m), na postaji P2 iz površinskog i pridnenog sloja (10m).

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 $0.55 \times 10^6 \text{ ml}^{-1}$, na postaji P2 $1.01 \times 10^6 \text{ ml}^{-1}$. Vertikalni gradijent gustoće je utvrđen na obadvije postaje, ali značajnije izražen na postaji P2, s maksimalnim vrijednostima u površinskom sloju (Slika 13), što je u suglasju s termohalnim osobinama vodenog stupca. Uspoređujući vrijednosti gustoće heterotrofnih bakterija izmjerenih u 2010. godini s vrijednostima izmjerenim u razdoblju 2007.-2009. godini proizlazi da se vrijednosti nisu značajnije mijenjale (Slika 14). Naime, brojnosti heterotrofnih bakterija i u ovom uzorkovanju su na postaji P2 bile značajno više nego na postaji P1 što upućuju na veće prisustvo organske tvari na užem području luke Ploče na koju ova skupina bakterija brzo reagira, što je bilo i očekivano s obzirom na blizinu kopna, a i utjecaj rijeke Neretve.



Slika 13. Vrijednosti gustoće heterotrofnih bakterija na užem području luke Ploče u listopadu 2010. godine



Slika 14. Usporedba vrijednosti gustoće heterotrofnih bakterija u razdoblju od 2007. do 2010. 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 2010. bile u granicama unutar vrijednosti od 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 2010. 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 postaja P1 može svrstati u područje izvrsne kakvoće mora, a postaja P2 u područje dobre kakvoće mora (Tablica 13).

Tablica 13. Rezultati ispitivanja sanitarne kakvoće mora u listopadu 2010. godine

Pokazatelj	Kakvoća mora	
	Postaja P1	Postaja P2
Crijevni enterokoki (broj kolonija u 100 ml)	57	73
<i>Escherichia coli</i> (broj kolonija u 100 ml)	35	47

Podaci se ne mogu uspoređivati s 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 tijekom ispitivanja nisu prelazile dozvoljene granične vrijednosti (Tablica 14). 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), u 2009. i 2010. godini 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				

3. ZAKLJUČCI I MIŠLJENJE

Prema prikazanim rezultatima fizičko-kemijskih i mikrobioloških parametara određenih u uzorcima iz akvatorija luke Ploče za 6. listopada 2010. može se zaključiti:

- na obje istražene postaje ustanovljeni su izotermni uvjeti (20,5 do 20,9 °C) od površine do dubine od 10 m dok je temperatura pridnenog sloja postaje P1 bila nešto viša u odnosu na gornji dio stupca. U polju saliniteta uočen je gradijent u površinskom sloju na obje postaje, a zbog slatkovodnog utjecaja rijeke Neretve sniženje saliniteta (33,42 ‰) bilo je snažnije izraženo 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;
- prozirnosti su s 10 m (postaja P1) i 6 m (postaja P2) bile u rasponima dosada ustanovljenih vrijednosti. Uočena razlike prozirnosti ukazuje na veći antropogeni utjecaj na postaju P2 u odnosu na P1;
- osnovni kemijski pokazatelji za vodeni stupac (otopljeni kisik, pH i koncentracije hranjivih soli dušika i fosfora) bili su uglavnom u uobičajenim granicama za ovo razdoblje godine. Prema ustanovljenim vrijednostima ovih parametara ekološko stanje se za postaju P1 može ocijeniti kao vrlo dobro, a za postaju P2 kao dobro;
- koncentracije ukupnih masnoća i mineralnih ulja bile su sličnih ili nižih vrijednosti u odnosu na rezultate iz razdoblja 2007. do 2009. i zadovoljavaju norme iz Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće (NN 47/08);
- maseni udjeli Pb, Zn, Cu i Hg u školjkašima s postaja P1* i P2* bile su niže u odnosu na prosječne udjele s drugih postaja iz hrvatskog priobalja dok su kod kositra ustanovljene više vrijednosti. 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.-2010.);
- Prisustvo pokazatelja fekalnog zagađenja utvrđeno je na obadvije ispitivane postaje, ali u koncentracijama koje nisu prelazile dozvoljene granične vrijednosti. Temeljem utvrđenih vrijednosti tijekom ovog ispitivanja postaja P1 se može svrstati u područje izvrsne kakvoće mora, a postaja P2 u područje dobre kakvoće mora.

4. LITERATURA

Agencija za zaštitu okoliša, Izvješće „More, ribarstvo i akvakultura“ za 2009. 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.