

PROJEKT:

**Određivanje područja voda
pogodnih za život i rast školjkaša u
priobalnim vodama Jadranskog
mora, područje Lopar, otok Grgur**





INSTITUT ZA OCEANOLOGIJU I RIBARSTVO
SPLIT Šetalište I. Meštrovića 63
21001 Split, p.p. 500, HRVATSKA
Tel: +(385) (21) 408 000 Fax: +(385) (21) 358650
e-mail: office@izor.hr
URL: <http://www.izor.hr>

Određivanje područja voda pogodnih za život i rast školjkaša u priobalnim vodama Jadranskog mora, područje Lopar, otok Grgur

Split, rujan 2017.

Voditelj studije

Ravnatelj

Prof.dr. sc. Ivana Ujević

Prof. dr. sc. Nedo Vrgoč



Voditelj studije:

Prof.dr. sc. Ivana Ujević

Suradnici:

Prof.dr. sc. Živana Ninčević Gladan

Prof.dr.sc. Mladen Šolić

Prof.dr.sc. Vlado Dadić

Dr. sc. Vesna Milun

Dr.scSlaven Jozić

Dr.sc. Žarko Kovač

Dr.sc. Jelena Lušić

Mr.sc. Romana Roje Busatto

Nikša Nazlić, dipl.ing

Roman Garber, dipl.ing

KAZALO

1. <u>UVOD</u>	2
1.1. PROJEKTNI ZADATAK	3
1.2. POJMOVNIK KRATICA I STRUČNIH IZRAZA	4
1.3. KRITERIJI ZA ODREĐIVANJE VODA ZA ŠKOLJKAŠE	5
2. <u>MATERIJALI I METODE</u>	8
3. <u>REZULTATI I DISKUSIJA</u>	15
3.1. PROCJENA KVALITETE VODE ZA ŠKOLJKAŠE.....	15
3.1.1. OTOK GRGUR.....	16
3.1.1.1. pH.....	17
3.1.1.2. Temperatura.....	18
3.1.1.3. Obojenje.....	18
3.1.1.4. Suspendirana tvar.....	19
3.1.1.5. Salinitet.....	20
3.1.1.6. Otopljeni kisik.....	21
3.1.1.7. Naftni ugljikovodici.....	22
3.1.1.8. Organohalogene tvari.....	22
3.1.1.9. Metali.....	24
3.1.1.10. Fekalni koliformi.....	24
3.1.1.11. Saksitoksin.....	26
4. <u>ZAKLJUČAK</u>	27
5. <u>VODE ZA ŠKOLJKAŠE</u>	38
6. <u>LITERATURA</u>	39

1. Uvod

Potrebna kvaliteta voda za uzgoj školjkaša određuje se parametrima iz Direktive 2006/113/EZ (1). Direktiva (1) se primjenjuje za one priobalne i bočate vode koje država odredi kao vode koje treba zaštititi ili poboljšati kako bi bile pogodne za život i uzgoj školjkaša te kako bi time doprinijele visokoj kvaliteti proizvoda od školjkaša koji se izravno koriste u prehrani ljudi.

Školjkaši su zbog načina ishrane veoma osjetljivi na onečišćenje vode jer prilikom filtriranja zadržavaju i akumuliraju mikroorganizme, suspendirane čestice, teške metale, štetne organske komponente iz vodenog stupca i razna druga zagađivala. Monitoring voda za školjkaše je neophodan zbog pravovremenog spriječavanja zagađenja samih školjkaša kao i zbog zaustavljanja prijenosa onečišćujućih tvari kroz hranidbeni lanac. Određivanje voda namijenjenih za uzgoj školjkaša obavlja se u skladu sa Direktivom 2006/113/EZ (1) koja propisuje niz fizikalnih, kemijskih i bioloških pokazatelja koji moraju biti zadovoljeni bilo da udovoljavaju obveznim standardima ili visokim standardima tzv. «guideline», a koji predstavljaju smjernice za daljnje određivanje voda pogodnih za uzgoj školjkaša. Direktivom (1) je određena i minimalna učestalost uzorkovanja morske vode i školjkaša kao i metode koje se moraju koristiti za analizu određenih parametara. Određene su vrijednosti sljedećih parametara za morsku vodu: pH, temperatura, obojenje, količina suspendiranih čestica, salinitet, otopljeni kisik, naftni ugljikovodici, a za školjkaše maseni udjeli organohalogenih tvari, metala (As, Ag, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn) i saksitoksina te koncentracija bakterija vrste *Escherichia coli*. U uredbu o standardu kakvoće voda (2), u pravni poredak Republike Hrvatske prenesena je Direktiva Europske unije 2006/113/EZ (1).

1.1. Projektni zadatak

Ministarstvo poljoprivrede traži uključivanje područja Lopar, otok Grgur (Primorsko-goranska županija) u plan monitoringa u svrhu izmjene i dopune Odluke o određivanju voda pogodnih za život i rast školjkaša, NN 78/11, kako bi ga Uprava veterinarstva i sigurnosti hrane uvrstila u Plan praćenja kakvoće mora i školjkaša na proizvodnim područjima i područjima za ponovno polaganje (u daljnjem tekstu Plan) koji navedena Uprava izrađuje temeljem Zakona o hrani (3). Da bi se nova uzgojna i izlovna područja mogla uvrstiti u navedeni Plan, potrebno ih je odrediti kao područja voda pogodnih za život i rast školjkaša, nakon provedenog monitoringa za koji su nadležne Hrvatske vode. Ako su rezultati provedenog monitoringa kakvoće voda u skladu sa standardima, donosi se odluka o proglašenju određenog područja pogodnim za život i rast školjkaša. Odluku o proglašenju donosi Ministarstvo regionalnog razvitka, šumarstva i vodnog gospodarstva na temelju prijedloga i podloga izrađenih u Hrvatskim vodama.

Ispitivanja su provedena na postaji otok Grgur. Naziv i geografski položaj postaje je prikazan je u tablici 1.1.1.

Tablica 1.1.1. Geografski položaj, naziv područja i oznaka postaje na kojoj su obavljena istraživanja

POSTAJA	X (HTRS96)	Y (HTRS96)	PODRUČJE
Otok Grgur	361,359943	4972,4902	općina Lopar, (Primorsko-goranska županija)

1.2. Pojmovnik kartica i stručnih izraza

E. coli	je jedna od glavnih vrsta bakterija koje žive u donjem dijelu probavnog trakta sisavaca. Na području gospodarenja otpadnim vodama se <i>E. coli</i> vrlo rano pokazala kao odličan "indikator" razine onečišćenja vode, tj. količine fekalne tvari čovjeka koja se u njoj nalazi, mjereno prema <i>coliformnom indeksu</i> .
pH	je pokazatelj kiselosti ili lužnatosti otopine koji se dobije iz mjerenja koncentracije vodikovih iona u toj otopini. Vrijednost pH se izračuna iz negativnog logaritma koncentracije vodikovih iona, a raspon vrijednosti pH skale je 1 – 14. Skala je logaritamska što znači da su promjene kiselosti ili lužnatosti od deset puta po jedinici. Vrijednost od 7 se uzima kao neutralna. Vrijednosti pH ispod 7 označavaju kisele otopine, a one iznad 7 lužnate.
PSP	(Paralytic Shellfish Poisoning) jedan je od oblika trovanja školjkašima. Školjkaši se hrane filtriranjem vode i na taj način akumuliraju toksine koje proizvode pojedine mikroalge. Glavni toksin PSP grupe toksina je saxitoksin, a proizvode ga mikroalge iz skupine dinoflagelata. Simptomi trovanja su mučnina, glavobolja, vrtoglavica, ukočenost udova, pareza lica, trnci u udovima, dezorijentacija, a u težim slučajevima trovanja može izazvati i smrt.
Salinitet	maseni udjel otopljenih soli u morskoj vodi, i to kad su svi bromidi i jodidi zamijenjeni jednakom količinom klorida, a sva organska tvar oksidirana.
Vode za školjkaše	Područja koja su određena za uzgoj/izlov školjkaša, a čija kvaliteta vode udovoljava propisanim standardima
Zasićenost kisikom	Zasićenje vodenog tijela kisikom izračunato iz omjera ustanovljenog i teoretskog sadržaja kisika pri okolišnoj temperaturi i salinitetu.

1.3. Kriteriji za određivanje voda za školjkaše

Kriteriji za određivanje voda za školjkaše navedeni su u tablici 1.3.1. i u skladu su s Direktivom (1).

Tablica 1.3.1. Kriteriji za određivanje kvalitete vode za školjkaše (preuzeto iz Direktive 2006/113/EZ)

Parameter	Pokazatelj «Guideline»	Kontrola (Obavezne vrijednosti)	Odobrene metode analize	Minimalna čestalost uzimanja uzoraka
pH (pH jedinica)		7-9	Elektrokemija Mjereno «in situ» za vrijeme uzorkovanja	Kvartalno
Temperatura (⁰ C)	Ispuštanja koja utječu na vode za školjkaše ne smiju prouzročiti porast temperature vode za više od 2 ⁰ C u odnosu na vode u kojima nema takvog utjecaja		Termometrija Mjereno «in situ» za vrijeme uzorkovanja	Kvartalno
Boja (nakon filtriranja) (mg Pt/l)		Ispuštanja koja utječu na vode za školjkaše ne smiju prouzročiti odstupanje boje voda nakon filtriranja za više od 10 mg Pt/l u odnosu na vodu bez takvog utjecaja	Filtriranje kroz 0,45 μm membranu Fotometrijska metoda koja koristi platina /kobalt skalu	Kvartalno
Suspendirane čestice (mg/l)		Ispuštanja koja utječu na vode za školjkaše ne smiju prouzročiti porast sadržaja lebdećih krutih tvari u tim vodama za više od 30% u odnosu na vode bez takvog utjecaja.	Filtriranje kroz 0,45 μm membranu, sušenje na 105 ⁰ C i vaganje centrifugiranje (5 min pri ubrzanju 2800 do 3200), sušenje na 105 ⁰ C i vaganje	Kvartalno

Tablica 1.3.1. Kriteriji za određivanje kvalitete vode za školjkaše (preuzeto iz Direktive 2006/113/EZ) (nastavak)

Parameter	Pokazatelj «Guideline»	Kontrola (Obavezne vrijednosti)	Odobrene metode analize	Minimalna čestalost uzimanja uzoraka
Slanost	12-38	<40 Ispuštanja koja utječu na vode za školjkaše ne smiju prouzročiti porast slanosti za više od 10% u odnosu na slanost voda bez takvog utjecaja	Konduktometrija	Mjesečno
Otopljeni kisik Zasićenost %	≥80	≥70 (prosječna vrijednost) Ako pojedinačno mjerenje pokaže vrijednost nižu od 70% mjerenje se ponavlja. Pojedinačno mjerenje ne smije pokazati vrijednost nižu od 60% osim ako nema štetnih posljedica za razvoj kolonija školjkaša.	Winklerova metoda Elektrokemijska metoda	Mjesečno uz najmanje jedan uzorak koji predstavlja uvjete s niskom razinom kisika na dan uzimanja uzoraka. Međutim ako je veći broj dnevnih varijacija sumnjiv uzimaju se najmanje dva uzorka u jednom danu.
Naftni ugljikovodici		Ugljikovodici ne smiju biti prisutni u vodama za školjkaše u količinama koje bi: proizvele vidljivi film na površini vode i/ili talog na školjkašima, štetno utjecale na školjkaše.	Vizualni pregled	Kvartalno
Organohalogene tvari	Koncentracija svake od tvari u mesu školjkaša mora biti ograničena tako da doprinosi visokoj kakvoći školjkaša	Koncentracija svake od tvari u vodi za školjkaše ili njihovom mesu ne smije doseći razinu na kojoj počinje štetno djelovati na školjkaše i ličinke	Plinska kromatografija nakon izlučivanja uz pomoć odgovarajućih otapala i pročišćavanja	Polugodišnje

Tablica 1.3.1. Kriteriji za određivanje kvalitete vode za školjkaše (preuzeto iz Direktive 2006/113/EZ) (nastavak)

Parameter	Pokazatelj «Guideline»	Kontrola (Obavezne vrijednosti)	Odobrene metode analize	Minimalna čestalost uzimanja uzoraka
Metali: (mg/l) Arsen As Kadmij Cd Krom Cr Bakar Cu Živa Hg Nikal Ni Olovo Pb Cink Zn	Koncentracija svake od tvari u mesu školjkaša mora biti ograničena tako da doprinosi visokoj kakvoći školjkaša	Koncentracija svake od tvari u vodi za školjkaše ili njihovom mesu ne smije doseći razinu na kojoj počinje štetno djelovati na školjkaše i ličinke	atomska apsorpcijska spektrometrija	Polugodišnje
<i>Escherichia coli</i> u 100 g mesa i međuljušturine tekućine (NN, 99/07) (NN 99/07).	Kategorija A $\leq 230 E.coli/100g$ Kategorija B $\leq 4600 E.coli/100 g$		MPN test s tri razrjeđenja u 5 epruveta navedena u ISO 16649-3.	Mjesečno
PSP toksičnost školjkaša Saksitoksin	< 80 µg toksina na 100 g mesa školjkaša		Test na miševima (AOAC, 1990) ili HPLC metoda (Ako su rezultati sporni referentna metoda je test na miševima)	

2. Materijali i metode

Temperatura, salinitet i pH

Temperatura i salinitet su mjereni *in situ* pomoću CTD sonde (YSI63) i CastAway. pH morske vode mjereno je *in situ* pomoću CTD sonde (YSI63). pH je mjera kiselosti ili lužnatosti tvari. pH vode u morima i oceanima je 7,5-9 s tim da je optimalna vrijednost 8,3. U estuarijima su pH vrijednosti nešto niže 7-8,5; a optimalna vrijednost je 8 (4).

Obojenje

Boja mora najviše je pod utjecajem fitoplanktonskih pigmenata i otopljene obojene organske tvari ali djelomično ovisi i o boji neba u trenutku mjerenja. Boja se može mjeriti na različite načine a ovdje je mjerena Forelovom skalom. Bočice sa standardom boja uspoređuju se sa bojom koja se vidi iznad Secchijeve ploče uronjene u more do granice vidljivosti. Boje označene manjim brojem na skali od 1 do 10, bliže su plavim nijansama a one bliže broju 10 zelenim. Boje još većeg broja do 21 idu od žuto zelene do smeđe. Boje većeg broja ukazuju na veći sadržaj organskih obojenja u moru, što može dolaziti od klorofila, preko degradiranih pigmenata uginulog fitoplanktona preko humusnih tvari donesenih s kopna do obojenih tvari od drugih izvora zagađenja.

Mjerenje prozirnosti je obavljeno spuštanjem u more bijele Secchijeve ploče promjera 30 cm do dubine na kojoj se ploča prestaje vidjeti. Zabilježena dubina, izražena u metrima naziva se prozirnost.

Suspendirana tvar

Na postaji Grgur, otok Lopar uzorkovanje 1 L morske vode je obavljeno pomoću Nansenovih crpaca na dvije razine (neposredno ispod površine mora i 5 m – dno). Ukupna suspendirana tvar određivana je filtriranjem preko Whatman GF/F filtra (promjer pora od 0,7 μm), promjera 47 mm. Prije filtriranja uzorka morske vode, prazni filtri su izvagani i to nakon sušenja (105 °C) i čuvanja u eksikatoru. Filtriranje morske vode se završava dodavanjem 200 ml destilirane vode. Nakon filtriranja, filtri sa suspendiranom tvari su sušeni na temperaturi 100 °C tijekom 8 h te su ostavljeni u eksikatoru do postizanja stalne mase, nakon čega su opet izvagani. Oduzimanjem prethodno izvagane mase osušenog praznog filtra od mase filtra nakon filtriranja morske vode i sušenja dobivena je suha masa ukupne suspendirane tvari. Nakon toga filtri su žareni na 450 °C, 4 h kako bi se

organska tvar razgradila, te su nakon toga opet ostavljani u ekiskatoru i opet izvagani. Razlika mase posljednjih dvaju vaganja je udio organske tvari u analiziranom uzorku suspendirane tvari, koja se najčešće izražava u postocima ukupne suspendirane tvari (%). Koncentracija suspendirane tvari u stupcu vode znatno ovisi o dubini, sezoni i o intenzitetu miješanja. Uglavnom su najniže vrijednosti u ljetnom razdoblju za vrijeme stratifikacije dok za vrijeme miješanja mogu biti znatno veće (5). Sjeverni Jadran karakteriziraju nešto veće koncentracije suspendirane tvari (6) u odnosu na srednji i južni. Zadovoljavajuća koncentracija suspendirane tvari na ispitivanim postajama je ukoliko u 75% ispitivanih uzoraka ne prelazi za više od 30% u odnosu na vode bez takvog utjecaja.

Otopljeni kisik

Kisik se određuje jodometrijskom metodom po Winkleru (7).

Organohalogene tvari

Prema Uredbi o standardu kakvoće voda (NN 73/13) (2) sproveden je projekt "Određivanje područja voda pogodnih za život i rast školjkaša u priobalnim vodama Jadranskog mora, preliminarni monitoring područja Lopar, otok Grgur u 2016. i 2017. godini.

Kvaliteta vode za školjkaše istraživana je dvokratno na 1 postaji (Grgur), u prosincu 2016. i lipnju 2017.g. Uzorci jestivog dijela školjkaša su secirani, zamrznuti, liofilizirani te homogenizirani. Klorirani ugljikovodici u tkivu školjkaša analizirani su ekstrakcijom po Soxhlet-u, uz pročišćavanje ekstrakta i odvajanje pojedinih kloriranih ugljikovodika na koloni punjenoj florisilom (8). Maseni udjeli heksaklorbenzena (HCB), lindana, heptaklora, aldrina, dieldrina, endrina, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT i polikloriranih bifenila (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180) određeni su kvantitativno plinskom kromatografijom na kapilarnoj koloni uz detektor zahvata elektrona (GC- μ ECD). Za kontrolu kvalitete rezultata ispitivanja primijenjene su unutarnje mjere (unutarnji standardi CB 29, CB 198 ϵ -HCH, endosulfan Id4, slijepa proba, referentni materijal IAEA 432 (homogenat školjkaša) kao i vanjske mjere (sudjelovanje u međulaboratorijskim poredbenim ispitivanjima i testovima osposobljenosti (IAEA/MEDPOL). Poradi usporedbe s Pravilnikom (9, 10) rezultati analize izraženi u $\mu\text{g kg}^{-1}$ na suhu masu (s.m.), preračunati su pomoću faktora konverzije na mokru masu (m.m.) na osnovu podataka o udjelu vode u tkivu školjkaša. Kloriranim ugljikovodicima koji nisu izmjereni pridodana je vrijednost granice određivanja (GO).

Metali

Metali u moru su prirodnog ili antropogenog podrijetla, a u morski stupac dospijevaju iz različitih izvora (rijeke, otpadne vode iz industrije, kućanstva, poljoprivrede, erozija, resuspenzija sedimenta, precipitacija iz atmosfere).

Školjkaši se hrane filtriranjem morske vode i pri tome nakupljaju mnoge supstance iz vodenog stupca, uključujući metale i to u koncentracijama koje su znatno veće od koncentracija tih supstanci u okolnoj morskoj vodi. Stupanj do kojeg se neka supstanca nakuplja u organizmu školjkaša ovisi o abiotičkim (temperatura, dubina, svjetlost, hranjive soli, pH, kisik u morskoj vodi) i biotičkim čimbenicima, kao što su količina morske vode koju školjkaši filtriraju, rast, reproduktivno stanje i metabolizam školjkaša.

Direktiva 2006/113/EZ (1) o potrebnoj kakvoći vode za školjkaše navodi pokazatelje (Dodatak I) koje je potrebno odrediti u vodama za uzgoj školjkaša. Vode za školjkaše ispunjavaju odredbe direktive za metale (Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn) ako svi rezultati mjerenja u uzorcima školjkaša koji su uzeti polugodišnje na istoj postaji uzorkovanja zadovoljavaju vrijednosti i komentare u stupcima G i I Dodatka I. Maseni udjeli metala u mesu školjkaša ne smiju biti više od vrijednosti koje imaju štetne učinke na školjkaše, tako da bi onemogućile život i rast školjkaša i smanjile prehrambenu kakvoću proizvoda školjkaša.

U Pravilnicima (9 i 11) su definirane NDK (najveće dopuštene količine) olova i kadmija za dvoljuštune mekušce te iznose $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ mokre mase za olovo i $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ mokre mase za kadmij. U Pravilnicima nisu definirani standardi za Ag, As, Cr, Cu, Hg, Ni, i Zn u školjkašima, kao ni za Cu i Zn u kamenicama. U Europskom zakonodavstvu, također, nisu definirani standardi za svaki metal u školjkašima te pojedine europske države navode smjernice i obvezujuće standarde prema raspoloživim podacima i postojećim zakonima (12, 13, 14).

Najveći dopušteni maseni udjeli za As, Cd, Cr, Hg, Pb i Ni po mokroj masi i za Zn po suhoj masi bili su navedeni u Pravilniku (15), (Tablica 2.1). Vrijednosti NDK (najveća dopuštena količina) navedene u Tablici 2.1 su procjenjene NDK za navedene metale i korištene su pri prikazu rezultata u ovom izvješću, osim za Zn u kamenicama. Navedena NDK za Zn je $1,1 \text{ g kg}^{-1}$ suhe mase. Budući da je sadržaj vode u mekom tkivu dagnji prema Kljaković-Gašpić (16) 84,96 – 90,23 %, preračunata NDK za Zn po mokroj masi je $110,0 \text{ mg kg}^{-1}$. Međutim, navedena NDK za Zn ne primjenjuje se na kamenice, jer one

prirodnim procesima akumuliraju neke metale kao Cu i Zn 10 – 100 puta više od drugih školjkaša (13). Maseni udjeli cinka određeni u kamenicama iz proizvodnih područja Engleske i Welsa iznose od 100 do 1000 mg kg⁻¹ i zadovoljavaju zahtjeve za kakvoću vode za školjkaše, jer doprinose kakvoći kamenica (13).

U Pravilnicima (9, 11, 15) nije definirana NDK za Cu, stoga su rezultati mjerenja Cu u ovom izvješću uspoređeni s španjolskim standardom – 20 mg kg⁻¹ po mokroj masi za procjenu kakvoće vode za školjkaše, međutim ta vrijednost se ne primjenjuje na kamenice jer je za njih ustanovljena veća vrijednost i iznosi 60 mg kg⁻¹ (12, 14).

U Pravilnicima (9, 11, 15) nije definirana NDK za Ag, stoga su rezultati mjerenja u ovom izvješću uspoređeni s podacima MAFF,1997 (13). Maseni udjeli srebra ustanovljeni tijekom praćenja i nadzora onečišćivača u vodenom okolišu Engleske i Welsa, iznosili su <0,001 – 2,4 mg kg⁻¹. Mjerenja su obavljena u uzorcima školjkaša *Mytilus edulis*, *Cerastoderma edule*, *Ostrea edulis* i *Crassostera gigas* (13).

Procijenjeni najviši dozvoljeni maseni udjeli metala u mesu školjkaša (uzimajući u obzir Zakon o veterinarstvu (11), koji definira najviše masene udjele za Cd i Pb u jestivom tkivu školjkaša), koji su primijenjeni u ovom dokumentu navedeni su u Tablici 2.1.

Tablica 2.1. Najviši maseni udjeli metala u mesu školjkaša koji su u skladu s zahtjevima Direktive 2006/113 EZ.

Metal	Jedinica (mokra masa)	Vrijednost
Srebro (Ag)	mg kg ⁻¹	0,05
Arsen (As)	mg kg ⁻¹	8,00
Kadmij (Cd)	mg kg ⁻¹	1,00
Krom (Cr)	mg kg ⁻¹	1,00
Bakar (Cu)	mg kg ⁻¹	20,00
Živa (Hg)	mg kg ⁻¹	1,00
Nikal (Ni)	mg kg ⁻¹	2,50
Olovo (Pb)	mg kg ⁻¹	1,50
Cink (Zn)	mg kg ⁻¹	110,0

Maseni udjeli metala (mg kg⁻¹) određeni su u reprezentativnom homogeniziranom i liofiliziranom mekom tkivu školjkaša nakon razgradnje s vodikovim peroksidom i koncentriranim kiselinama (dušičnom i perklornom). Uzorkovanje dagnji obavljeno je u prosincu 2016. i lipnju 2017. na postaji otok Grgur.

Metoda plamene atomske apsorpcijske spektroskopije primijenjena je za određivanje Cd, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn, atomske apsorpcije s tehnikom hladnih para za Hg i spektrometrije masa s induktivno spregnutom plazmom za Ag i As.

Escherichia coli

Procjena zdravstvene kakvoće mora za uzgoj/izlov školjkaša obavljena je temeljem ispitivanja koncentracija bakterije *Escherichia coli* u 100 g mesa i međuljušturke tekućine uzorkovanih dagnji (*Mytilus galloprovincialis*), a prema Zakonu o veterinarstvu (11) i Pravilniku o veterinarsko-zdravstvenim uvjetima za izlov, uzgoj, pročišćavanje i stavljanje u promet živih školjkaša, (17). Razvrstavanje proizvodnih područja u kojima se dopušta sakupljanje/izlovljavanje živih školjkaša u jednu od tri kategorije ovisno o razini fekalnog onečišćenja obavlja se kako slijedi:

- U **razred A** se mogu svrstati ona područja u kojima se smiju sakupljati/izlovljavati živi školjkaši namijenjeni izravnoj prehrani ljudi. Živi školjkaši sakupljeni/izlovljeni u tim područjima moraju udovoljavati zdravstvenim normama koje su za žive školjkaše utvrđene u Zakonu o veterinarstvu (11) i Pravilniku o mikrobiološkim kriterijima za hranu (18). Školjkaši iz proizvodnog područja razvrstanog u razred A ne smiju sadržavati više od 230 *E.coli*/100 g mesa i međuljuštune tekućine.
- U **razred B** se mogu svrstati ona područja u kojima se žive školjke smiju sakupljati/izlovljavati ali se mogu staviti na tržište za prehranu ljudi tek nakon obrade u centru za pročišćavanje ili ponovnog polaganja tako da udovoljavaju zdravstvenim standardima razreda A. Živi školjkaši sakupljeni/izlovljeni u tim područjima ne smiju sadržavati više od 4600 *E.coli*/100 g mesa i međuljuštune tekućine.
- U **razred C** se mogu svrstati ona područja u kojima se žive školjke smiju sakupljati/izlovljavati, ali se mogu staviti na tržište tek nakon što su bili tijekom duljeg razdoblja ponovno položeni tako da udovoljavaju normama za razred A. Živi školjkaši sakupljeni/izlovljeni u tim područjima ne smiju sadržavati više od 46000 *E.coli*/100 g mesa i međuljuštune tekućine.

Uzorkovanja dagnji su provedena prema Uredbi o standardu kakvoće voda (2), a referentna metoda za analizu *E. coli* u školjkašima je MPN test s tri razrjeđenja u 5 epruveta navedena u HRS ISO/TS 16649-3:2008

Saksitoksin

Saksitoksin je prirodni toksin iz grupe PSP toksina, koji su podijeljeni u tri grupe: najtoksičniji karbamati (STX – saksitoksin; NEO – neosaksitoksin; GTX1,4 – goniatoksin 1,4 i GTX 2,3 – goniatoksin 2,3), manje toksični dekarbamoili (dcSTX – dekarbamoilsaksitoksin; dcGTX 2,3 – dekarbamoilgoniatoksin 2,3 i dcNEO – dekarbamoilneosaksitoksin) i najmanje toksični sulfokarbamoili ili sulfamati (C1,2,3,4 – N- sulfokarbamoilgoniatoksin1,2,3,4; GTX5 – goniatoksin 5 i GTX6 – goniatoksin 6). Ako čovjek konzumira školjke kontaminirane PSP toksinima može doći do smrti zbog

prestanka funkcije disanja. PSP toksini su heterociklički guanidini koji djeluju na živčane stanice kao depolarizirajući reagensi, otvaraju naponski regulirane natrijeve kanale odgovorne za protok natrija, pa se zaustavlja prijenos impulsa (putem živčanih stanica) do mišićnih stanica te nastupa paraliza, kardiovaskularni zastoj, prestanak disanja i smrt.

Metoda tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti s fluorescentnim detektorom je metoda prihvaćena za analizu PSP toksina, tzv. Lawrence-ova metoda (19). Pri pripremi uzoraka za analizu potrebno je oksidirati PSP toksine u ekstraktu, prije prolaska ekstrakta kroz kromatografsku kolonu, otopinom peroksidnog i perjodnog oksidansa.

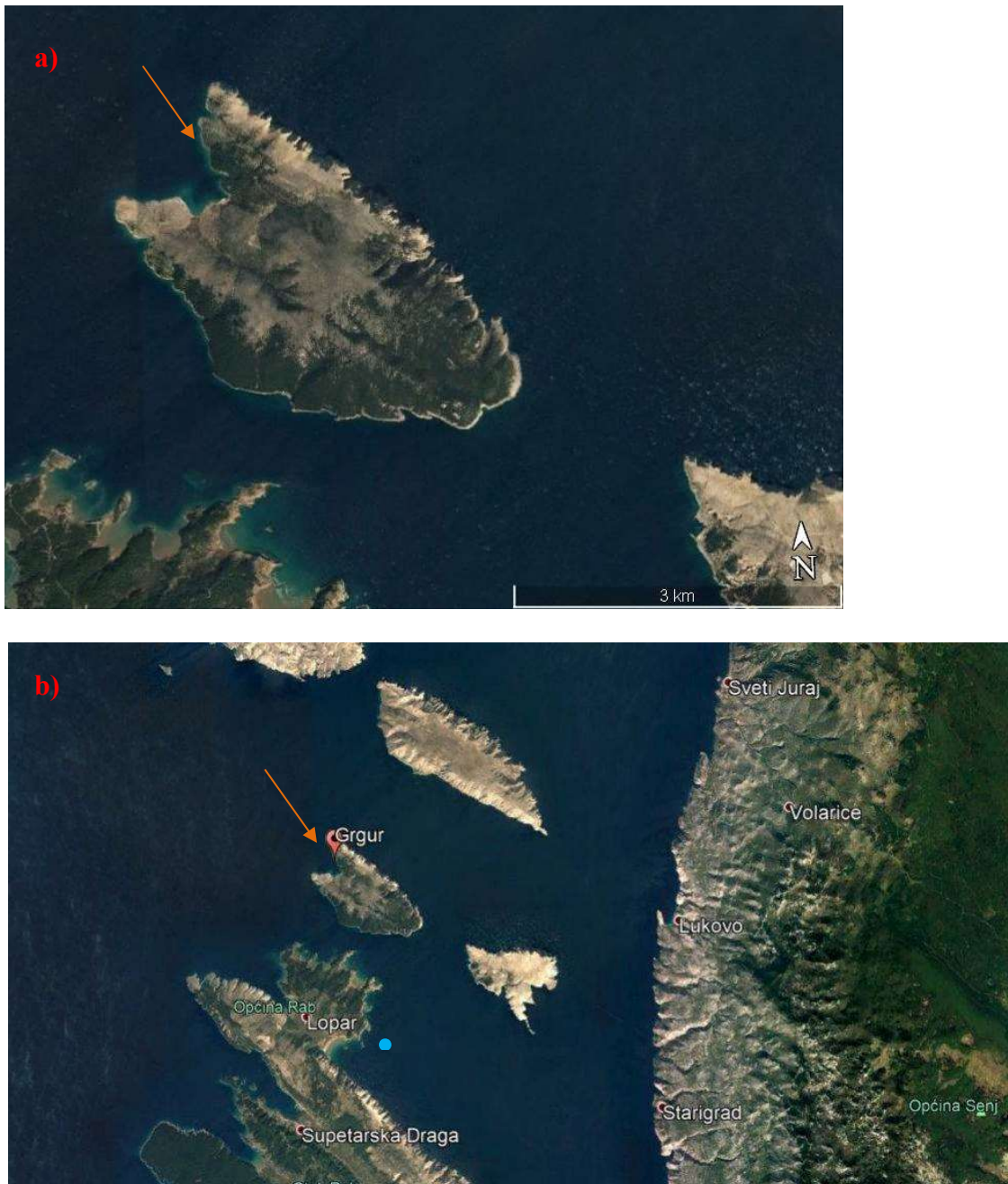
Laboratorij za plankton i toksičnost školjkaša uspješno je validirao i akreditirao HPLC metodu za određivanje PSP toksina prema zahtjevima norme HRN EN ISO/IEC 17025. Nadalje, laboratorij uspješno sudjeluje u međulaboratorijskim ispitivanjima (PT - proficiency testing) PSP toksina koje jednom godišnje organizira europski referentni laboratorij za morske biotoksine (EURLMB, Vigo, Spain).

Ukupna količina PSP toksina u tkivu školjkaša (mjereno u cijelom tkivu ili pojedinačnim jestivim dijelovima) ne smije biti veća od 800 $\mu\text{g STX}\cdot 2\text{HCl eq. kg}^{-1}$ prema Zakonu o veterinarstvu (11).

3. Rezultati i diskusija

3.1. Procjena kvalitete vode za školjkaše

Kvaliteta vode za školjkaše istraživana je na jednoj istraživačkoj postaji, u području Lopar, akvatorij otoka Grgur, sjeveroistočno od otoka Raba, Primorsko-goranska županija. Istraživana postaja je prikazana na slici 3.1.1.



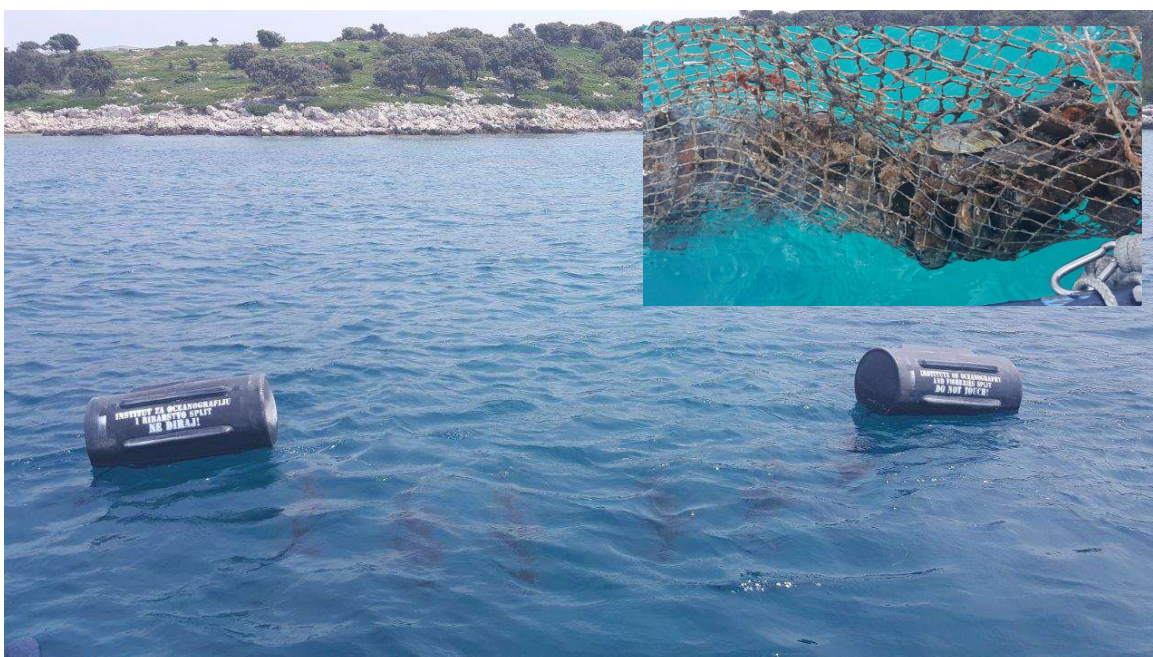
Slika 3.1.1. a) i b) Postaja otok Grgur na kojoj je obavljeno uzorkovanje, strelica pokazuje područje istraživačke postaje u akvatoriju uvale otoka Grgur, a podmorski ispušć komunalnih i industrijskih otpadnih voda prikazan je točkom plave boje.

3.1.1. Otok Grgur

Postaja otok Grgur nalazi se sjeveroistočno od otoka Raba, Primorsko-goranska županija, općina Lopar (slika 3.1.1.1). Školjkaši na istraživačkoj postaji otok Grgur (dagnje, *Mytilus galloprovincialis*) prikazani su na slici 3.1.1.2).



Slika 3.1.1.1. Postaja otok Grgur

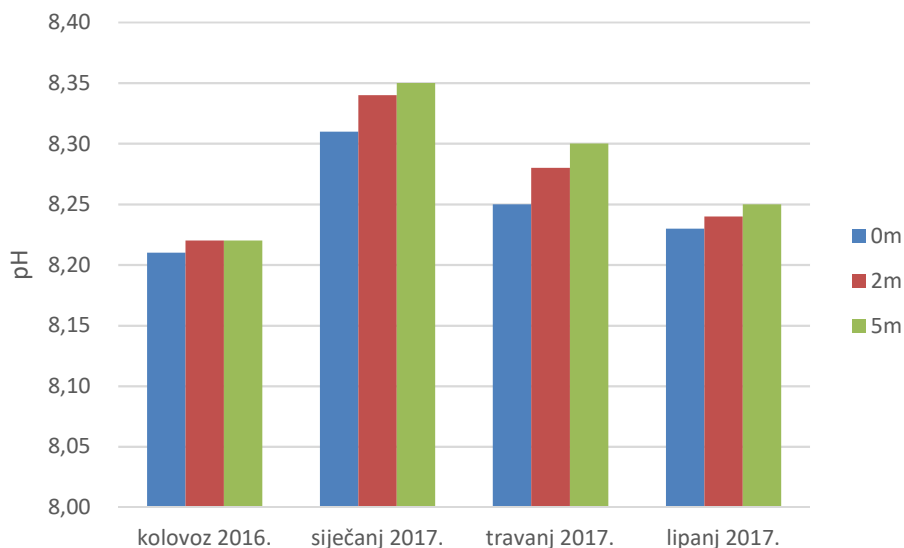


Slika 3.1.1.2. Školjkaši (dagnje, *Mytilus galloprovincialis*) na postaji otok Grgur.

3.1.1.1. pH

pH morske vode na istraživanom području je bio u rasponu od 8,21 do 8,35 (Slika 3.1.1.3.). Vrijednosti su prilično ujednačene u stupcu vode. Najveće su vrijednosti zabilježene u siječnju, nešto više su bile i u travnju, a najniže vrijednosti su bile u kolovozu. Ovakva je raspodjela rezultat sezonskog ciklusa fitoplanktona i primarne proizvodnje. Naime, primarna proizvodnja utječe na promjene pH vrijednosti. Za vrijeme fotosinteze se ugljikov dioksid uklanja iz vode što uzrokuje porast pH vrijednosti za vrijeme sezonskih cvatnji fitoplanktona. Proces respiracije djeluje suprotno, odnosno povećava koncentraciju ugljikovog dioksida u vodi što uzrokuje smanjenje pH vrijednosti. Veće vrijednosti u zimskom razdoblju rezultat su smanjenog pritiska zooplanktona na fitoplankton tzv. „grazing“-a koji je niži u odnosu na primarnu proizvodnju.

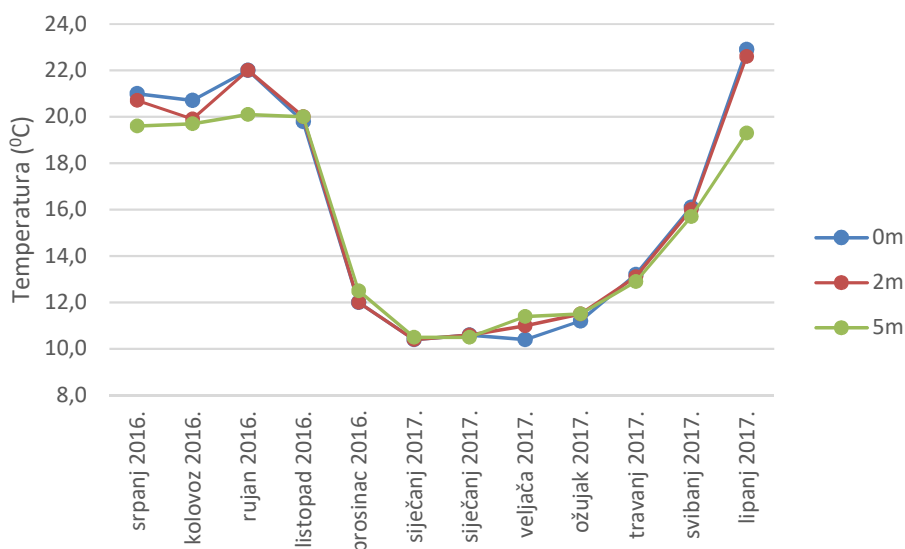
Izmjerene vrijednosti su unutar granica koje propisuje Direktiva 2006/113/EZ (1) o kvaliteti vode za školjkaše te se ovo područje s obzirom na pH morske vode može smatrati pogodnim za uzgoj školjkaša.



Slika 3.1.1.3. pH u stupcu vode na istraživanoj postaji otok Grgur

3.1.1.2. Temperatura

U istraživanom razdoblju temperatura mora je bila u rasponu od 10,4 do 22,9 °C (Slika 3.1.1.4.). Najniža temperatura je zabilježena u siječnju i veljači u površinskom sloju dok je najviša bila u lipnju u površinskom sloju. Budući da se radi o plitkoj postoji temperatura je u najvećem dijelu godine ujednačena u stupcu vode. Sezonska termoklina formirala se u lipnju kada je zabilježena i najviša razlika u temperaturi između površinskog i podpovršinskog sloja ($\Delta t = 3,6$ °C). U veljači su zabilježene nešto niže temperature u površinskom sloju u odnosu na podpovršinski sloj ($\Delta t = 1,0$ °C). Hlađenje površinskog sloja je vjerojatno uzrokovano jakom burom koja je česta na ovom području posebice u zimskom razdoblju.



Slika 3.1.1.4. Raspodjela temperature u stupcu vode na postaji otok Grgur

Obojenje

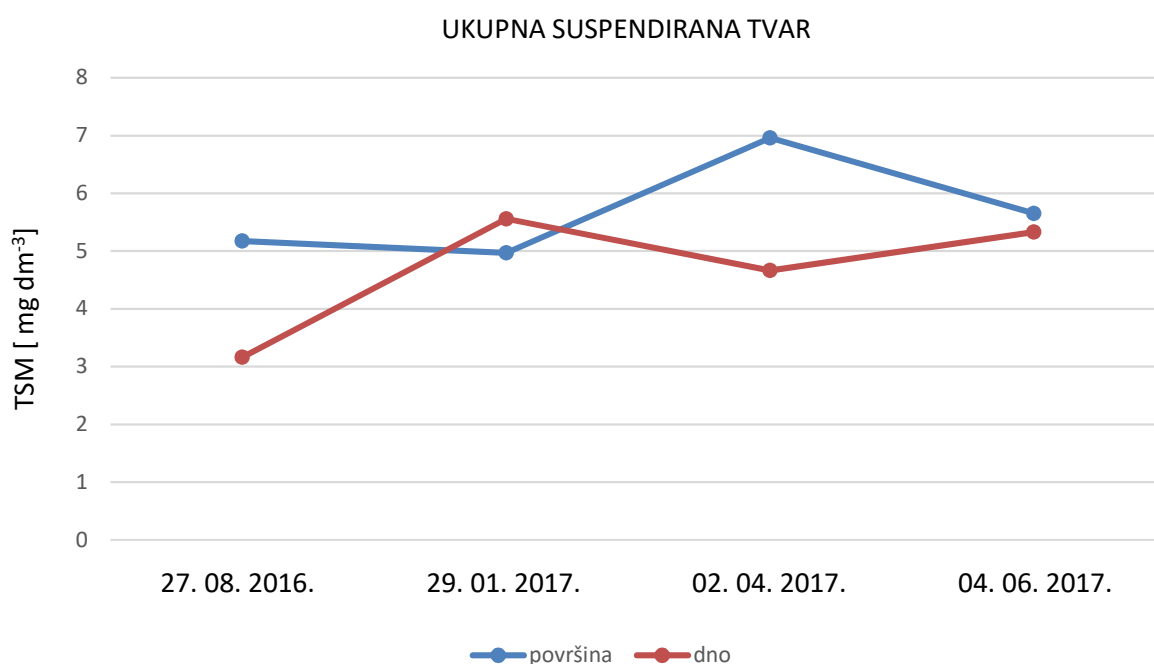
Boje mora su prikazane u Tablici 3.1.1.1. Boja je na ovoj postaji imala vrijednosti od 3 do 5. Niža je vrijednost zabilježena u travnju 2017. godine, dok je viša u siječnju 2017. godine.

Tablica 3.1.1.1. Zabilježene boje mora na postaji otok Grgur.

	27. 08. 2016.	29. 01. 2017.	02. 4. 2017.	04. 06. 2017.
BOJA	4	5	4	3

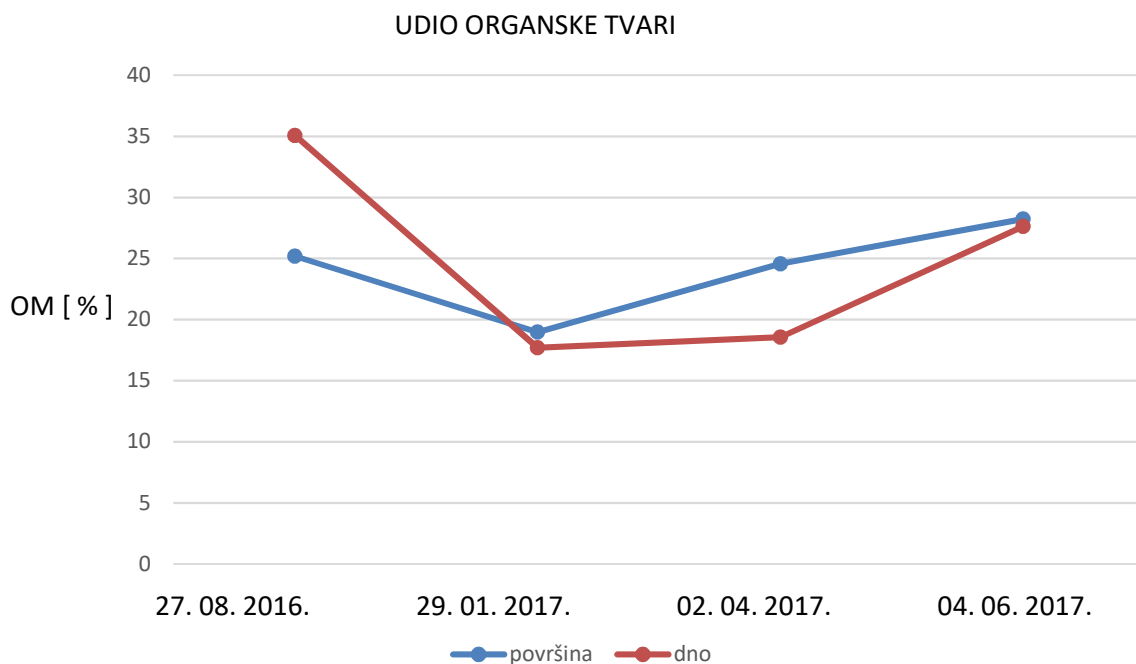
3.1.1.4. Suspendirana tvar

Na ovoj postaji je sveukupno obavljeno 8 uzorkovanja za mjerenje suspendirane tvari, od čega 4 na površini, a 4 pri dnu. Izmjerena je koncentracija suspendirane tvari u rasponu od $3,16 \text{ mg dm}^{-3}$ do $6,96 \text{ mg dm}^{-3}$. Minimalna koncentracija suspendirane tvari zabilježena je pri dnu u kolovozu 2016. godine, dok je maksimalna koncentracija suspendirane tvari zabilježena u travnju 2017. godine. Prosječna koncentracija suspendirane tvari bila je $5,18 \text{ mg dm}^{-3}$, sa standardnom devijacijom od $1,06 \text{ mg dm}^{-3}$. Vremenski hod koncentracije ukupne suspendirane tvari prikazan je na slici 3.1.1.5.



Slika 3.1.1.5. Hod koncentracija ukupne suspendirane tvari (TSM). Plavom bojom su prikazana površinska mjerenja, a crvenom mjerenja pri dnu.

Udio organske tvari kretao se od minimalnih 17% do maksimalnih 35%. Maksimalna koncentracija izmjerena je pri dnu u kolovozu 2016. godine, dok je minimalna izmjerena u siječnju 2017. godine. Prosječni udio organske tvari iznosio je 24%, sa standardnom devijacijom od 6%. Hod udjela organske tvari prikazan je na slici 3.1.1.6, na kojoj se vidi kako je hod organskog udjela na površini sličan hodu organskog udjela pri dnu.



Slika 3.1.1.6. Hod udjela organske tvari u suspendiranoj tvari (OM) sa postaje otok Grgur. Plavom bojom su prikazana površinska mjerenja, a crvenom mjerenja pri dnu.

Niski postotak organske tvari uz povišene vrijednosti koncentracije ukupne suspendirane tvari moguć je zbog podizanja anorganskih čestica iz dubljih slojeva uslijed miješanja, te je moguća posljedica samog uzgajališta.

3.1.1.5. Salinitet

Salinitet morske vode bio je u rasponu od 34,1 do 37,7 (Slika 3.1.1.7). Najniži je salinitet zabilježen u svibnju u površinskom sloju dok je najviši bio u listopadu u pridnenom sloju. Sniženi salinitet rezultat je podzemnih izvora slatke vode tzv. „vrulja“ koje su rasprostranjenije duž obale i otoka. Na otoku Grgur se nalaze tri lokve koje osiguravaju zalihe pitke vode na otoku (20). Lokva je stari naziv za oblik stvaranja zaliha pitke vode na malim otocima, važan posebice za održavanje stočarstva. Dio ih je nastao na mjestima izbivanja podzemne vode, a dio je umjetno izgrađen u glinovitoj masi i crvenici na pogodnim mjestima.

Izmjerene vrijednosti saliniteta su unutar granica koje propisuje Direktiva 2006/113/EZ (1) o kvaliteti vode za školjkaše te se ovo područje s obzirom na salinitet može smatrati pogodnim za uzgoj školjkaša.

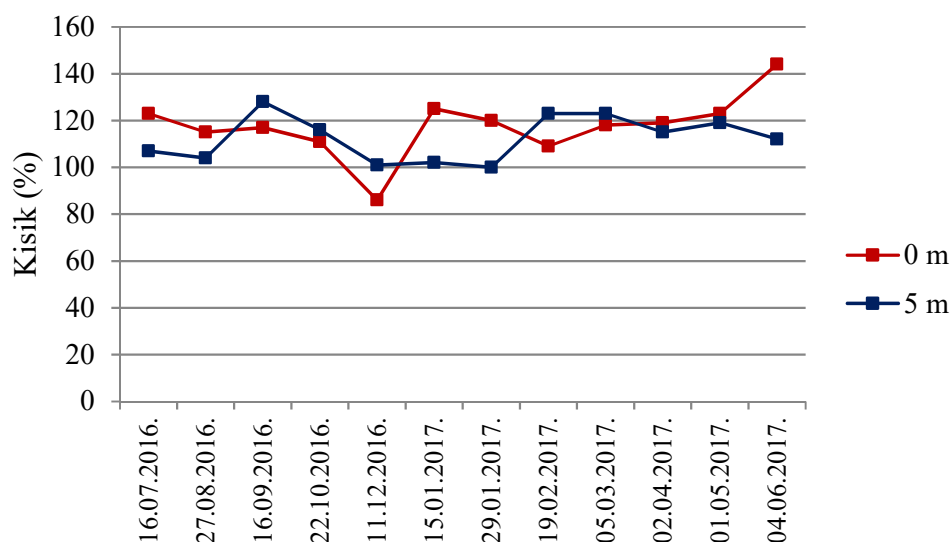


Slika 3.1.1.7. Salinitet u stupcu vode na istraživanoj postaji Grgur

3.1.1.6. Otopljeni kisik

Određivanje zasićenosti morske vode kisikom obavljeno je u uzorcima morske vode s postaje otok Grgur. Rezultati mjerenja prikazani su na Slici 3.1.1.7. Zasićenost kisika > 80 % izmjerena je u svim uzorcima morske vode, prosječna vrijednost je 115 %, a raspon je 86 – 144 %.

Prosječna zasićenost i svako pojedinačno mjerenje zasićenosti kisikom u morskoj vodi s postaje otok Grgur zadovoljava smjernicu (≥ 80 %) navedenu u Direktivi 2006/113/EZ (1).



Slika 3.1.1.8. Zasićenje morske vode kisikom u morskoj vodi na postaji otok Grgur, 2016/17.

3.1.1.7. Naftni ugljikovodici

Vizualnim pregledom površine mora nisu zapaženi uljni sloj i talog.

3.1.1.8. Organohalogene tvari

Prema Uredbi o standardu kakvoće voda (NN 73/13) (1) sproveden je projekt "Određivanje područja voda pogodnih za život i rast školjkaša u priobalnim vodama Jadranskog mora, preliminarni monitoring područja Lopar, otok Grgur u 2016. i 2017. godini.

Analizom jestivog dijela školjaka izmjereni su udjeli polikloriranih bifenila ali ne i pesticida osim *p,p'*-DDE (Tablica 3.1.1.2).

Tablica 3.1.1.2. Maseni udjeli kloriranih ugljikovodika u tkivu dagnji (*Mytilus galloprovincialis*) na postaji otok Grgur.

klorirani ugljikovodik	maseni udio (m.m.) ^{a)}		mjerna jedinica
	decembar 2016.	lipanj 2017.	
heksaklorbenzen	<0,01	<0,01	µg/kg
lindan	<0,01	<0,01	µg/kg
heptaklor	<0,01	<0,01	µg/kg
aldrin	<0,01	<0,01	µg/kg
dieldrin	<0,01	<0,01	µg/kg
endrin	<0,01	<0,01	µg/kg
<i>p,p'</i> -DDE	0,21	0,18	µg/kg
<i>p,p'</i> -DDD	<0,01	<0,01	µg/kg
<i>p,p'</i> -DDT	<0,01	<0,01	µg/kg
<i>p,p'</i> -DDTs ^{b)}	0,23	0,20	µg/kg
PCBs ^{c)}	0,52	0,57	µg/kg

a) Na temelju primijenjene metode (2) udjeli kloriranih ugljikovodika određeni su u suhom uzorku tkiva školjkaša. Poradi usporedbe s Pravilnikom (3, 4) svi rezultati analize preračunati su na mokru masu na osnovu udjela vode u tkivu školjki te izraženi u µg kg⁻¹ mokre mase (m.m.). Udjeli niži od granice određivanja (GO) primijenjene metode prikazani su oznakom <GO.

b) Prema Pravilniku (3) količina PCB spojeva određena je kao zbroj udjela PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 i PCB 180 (ICES-6 PCB).

c) Prema Pravilniku (4) količina DDT spojeva prikazana je kao zbroj *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD i *p,p'*-DDT.

Glede heksaklorbenzena, lindana, heptaklora, aldrina, dieldrina i endrina navedeni pesticidi nisu izmjereni ni u 2016.g. ni u 2017.g. (Tablica 3.1.1.2). Sezonske razlike u udjelima PCBs i *p,p'*-DDTs spojeva u ispitivanim školjkama mogu se pripisati prvenstveno njihovim koncentracijama u okolišu, fizikalno-kemijskim svojstvima ali također i biološkim svojstvima školjkaša. Općenito maseni udjeli ispitivanih kloriranih ugljikovodika sintetskog porijekla su blizu nule odnosno ispod granice detekcije.

U nedostatku zakonom propisanih najviših dopuštenih količina polikloriranih bifenila (PCBs) i kloriranih pesticida u jestivom dijelu školjkaša, dobiveni maseni udjeli kloriranih ugljikovodika na istraživanoj postaji uspoređeni su s najvišim dopuštenim količinama u hrani (9, 10). Za PCB spojeve, propisana vrijednost (75 µg/kg mokre mase) odnosi se na zbroj CB kongenera (ICES-6: 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB153, PCB 180) u mišićnom mesu ribe i drugim proizvodima ribarstva (9). Za klorirane

pesticide primijenjene su vrijednosti propisane za meso (10). U skladu s time, najviša dopuštena količina za DDT spojeve (1000 µg/kg mokre mase) odnosi se na ukupan zbroj *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDE i *p,p'*-DDD. Za dieldrin, izražen kao zbroj aldrina i dieldrina, iznosi 200 µg/kg mokre mase a za endrin 0,05 mg/kg mokre mase. Najviša dopuštena vrijednost za heptaklor (200 µg/kg mokre mase) propisana je za zbroj heptaklora i heptaklor epoksida, dok za heksaklorbenzen (HCB) iznosi 200 µg/kg mokre mase te za lindan (20 µg/kg mokre mase). Budući da je sadržaj lipida (masti) u analiziranim školjkama manji od 10% za usporedbu je za sve pesticide uzeta 10 puta manja vrijednost od naviše dopuštene. U skladu s tim svi rezultati analize su značajno ispod propisanih vrijednosti.

3.1.1.9. Metali

Maseni udjeli metala određeni u uzorcima dagnji (*Mytilus galloprovincialis*) s postaje otok Grgur navedeni su u tablici 3.1.1.3. Uzorkovanja dagnji obavljena su u prosincu 2016. i u lipnju 2017. Rezultati mjerenja pokazuju da su izmjereni maseni udjeli za sve metale niži od vrijednosti zadanih u tablici 2.1. te nemaju štetne učinke na školjkaše.

Maseni udjeli metala u dagnjama s postaje otok Grgur zadovoljavaju standarde navedene u Direktivi 2006/113/EZ (1).

Tablica 3.1.1.3. Maseni udjeli ispitivanih metala u tkivu dagnji (*Mytilus galloprovincialis*) na postaji otok Grgur.

mg kg ⁻¹	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
prosinac 2016.	<0,011	3,390	0,074	0,190	0,654	0,009	0,164	0,158	16,19
lipanj 2017.	<0,017	3,571	0,066	0,145	0,709	0,008	0,140	0,140	14,97

3.1.1.10. Fekalni koliformi

Na području Lopar, otok Grgur obavljeno je 12 uzorkovanja dagnji (*Mytilus galloprovincialis*) za analizu koncentracije *E. coli* u razdoblju od srpnja 2016. do lipnja 2017 (Tablica 3.1.1.4).

Koncentracija *E. coli* su na ovoj postaji u svih 12 uzorkovanja bila manje od 230 *E. coli* /100 g mesa i međuljušturine tekućine temeljem čega je ova postaja razvrstana u razred A,

odnosno u razred u kojemu se smiju sakupljati/izlovljavati živi školjkaši namijenjeni izravnoj prehrani ljudi (Tablice 3.1.1.4 i 3.1.1.5).

Tablica 3.1.1.4. Vremenski slijed uzorkovanja i rezultati analiza koncentracija *E. coli* u dagnjama.

Datum uzorkovanja	Prethodni test	Potvrdni test	Rezultat	Najvjerojatniji broj (MPN)
16.07.2016.	17.07.2016.	19.07.2016.	0 0 0	< 18
28.08.2016.	30.08.2016.	31.08.2016.	0 0 0	< 18
17.09.2016.	19.09.2016.	20.09.2016.	0 0 0	< 18
22.10.2016.	24.10.2016.	26.10.2016.	0 0 0	< 18
11.12.2016.	12.12.2016.	14.12.2016.	0 0 0	< 18
14.01.2017.	16.01.2017.	18.01.2017.	0 0 0	< 18
29.01.2017.	29.01.2017.	31.01.2017.	0 0 0	< 18
12.02.2017.	13.02.2017.	14.02.2017.	0 0 0	< 18
05.03.2017.	06.03.2017.	07.03.2017.	0 0 0	< 18
02.04.2017.	03.04.2017.	05.04.2017.	0 0 0	< 18
01.05.2017.	03.05.2017.	04.05.2017.	0 0 0	< 18
04.06.2017.	05.06.2017.	06.06.2017.	0 0 0	< 18

Tablica 3.1.1.5. Razvrstavanje istraživane lokacije s obzirom na utvrđene koncentracije *E. coli* u dagnjama.

Postaja	Broj uzoraka	% uzoraka <i>E. coli</i> /100 g mesa i međuljuštune tekućine			RAZRED
		>230	230-4.600	<4600	
Lopar, otok Grgur	12	100	0	0	A

3.1.1.11. Saksitoksin

Saksitoksin i drugi toksini PSP skupine analizirani su u uzorcima dagnji (*Mytilus galloprovincialis*) sa postaje Grgur. Uzorkovanje je obavljeno jednom mjesečno od srpnja 2016. do lipnja 2017. Rezultati mjerenja za saksitoksin i druge PSP toksine su ispod granice određivanja.

Saksitoksin i drugi PSP toksini u dagnjama s postaje otok Grgur zadovoljavaju standarde navedene u Direktivi 2006/113/EZ (1).

4. Zaključak

pH

Izmjerene vrijednosti pH morske vode na istraživanom području otoka Grgur bile su u rasponu od 8,21 do 8,35. Vrijednosti su ujednačene i gotovo optimalne za obalne vode pod utjecajem slatkih voda.

Izmjerene vrijednosti su unutar granica koje propisuje Direktiva Direktiva 2006/113/EZ o kvaliteti vode za školjkaše te se ovo područje s obzirom na pH morske vode može smatrati pogodnim za uzgoj školjkaša.

Temperatura

Temperatura mora na istraživanom području je bila u rasponu od 10,4 do 22,9 °C. Sezonska termoklina u toplijem dijelu godine zbog relativno plitkih područja nije jasno naglašena već je temperatura ujednačena u stupcu vode tijekom većeg dijela godine. U hladnijem je dijelu godine zabilježena tzv. inverzna termoklina odnosno nešto hladnija voda u površinskom dijelu u odnosu na dublje slojeve, vjerovatno uzrokovana jakim burom.

Temperatura mora istraživanog područja kao i sezonska i vertikalna razdioba temperature u stupcu vode uobičajene su za obalne vode umjereno toplih mora kao što je Jadransko more. S obzirom na temperaturu mora istraživano je područje pogodno za uzgoj školjkaša prema Direktivi 2006/113/EZ (1).

Boja

Izmjerene boje mora za sve postaje tijekom istraživanja su bile u rasponu od 3-5 po Forelovoj skali. Općenito, uz relativno malen broj podataka i relativno malen raspon izmjerene boje, ne mogu se uočiti izrazite razlike u obojenju mora.

Izmjerene boje mora za postaju otok Grgur uobičajene za priobalna zatvorena mora, te su u skladu s zahtjevima Direktive 2006/113/EZ (1).

Suspendirana tvar

Izmjerene koncentracije ukupne suspendirane tvari za sve postaje iz svih izorkovanja su bile od 3,16 do 6,96 mg dm⁻³ sa srednjom vrijednošću 5,18 mg dm⁻³.

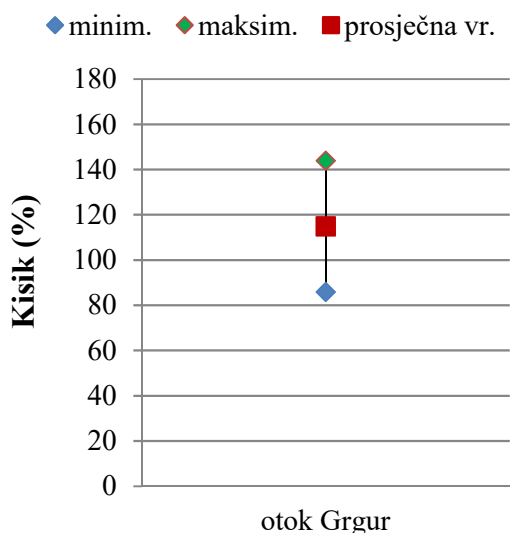
Raspodjela organske tvari pokazuje da su udjeli organske tvari su bili od 17% do 35%, a prosječni udio iznosio je 24%.

Salinitet

Salinitet mora na istraživanom području je bio u rasponu od 34,1 do 37,7. Na salinitet su utjecale i vremenske prilike odnosno količina oborina posebice na istraživanom području. Izmjerene vrijednosti saliniteta su unutar granica koje propisuje Direktiva 2006/113/EZ (1) o kvaliteti vode za školjkaše te se ovo područje s obzirom na salinitet može smatrati pogodnim za uzgoj školjkaša.

Otopljeni kisik

Zasićenost morske vode kisikom na svim je postajama bila je iznad 86 %. Svih 12 uzoraka morske, sa postaje Grgur, sakupljenih u periodu od lipnja 2016. do srpnja 2017. udovoljavaju smjernice ($\geq 80\%$) navedene u Direktivi 2006/113/EZ (slika 4.1).



Slika 4.1. Zasićenost (najviša, najniža i prosječna vrijednost) morske vode kisikom na postaji otok Grgur.

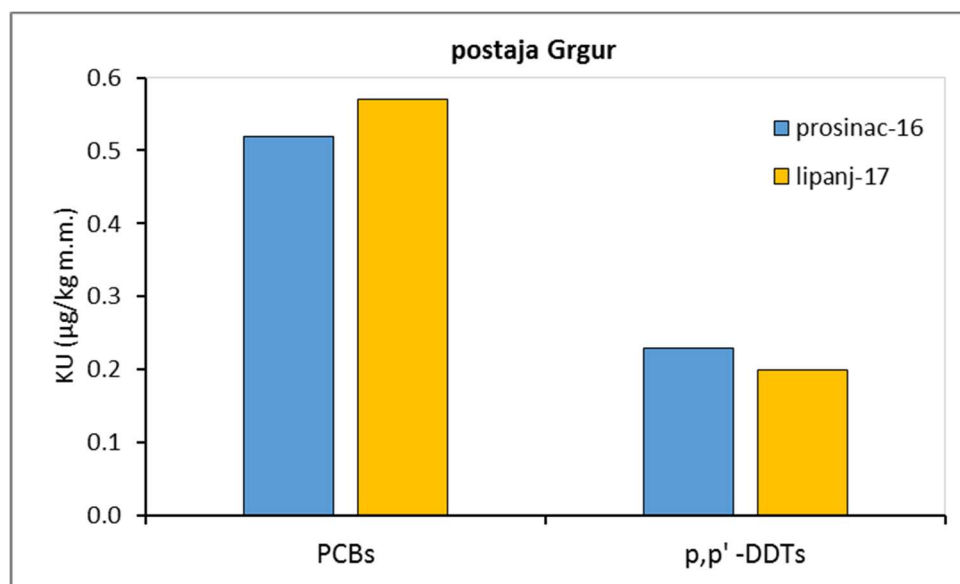
Naftni ugljikovodici

Vizualnim pregledom površine mora na svim postajama tijekom istraživanja nisu zapaženi uljni sloj ili talog.

Organohalogene tvari

Analiza jestivog dijela školjaka ukazala je općenito na niske masene udjele istraživanih kloriranih ugljikovodika na postaji otok Grgur pri čemu su općenito više vrijednosti ustanovljene za poliklorirane bifenile u odnosu na klorirane pesticide (Slika 4.2). Poliklorirani bifenili (ICES-6 PCBs) određeni su u niskim udjelima u ispitivanim

uzorcima pokazujući neznatno više vrijednosti u lipnju 2017.g. u odnosu na decembar 2016.g. (Slika 4.2). Suprotno tome, rezultati određivanja ukupnih *p,p'*-DDTs spojeva pokazuju neznatno višu vrijednost u prosincu 2016.g. u odnosu na lipanj 2017.g. pri čemu je izmjeren samo udio *p,p'*-DDE ali ne i udio *p,p'*-DDD i *p,p'*-DDT.



Slika 4.2. Maseni udjeli (µg/kg m.m.) polikloriranih bifenila (PCBs) i *p,p'*-DDTs.

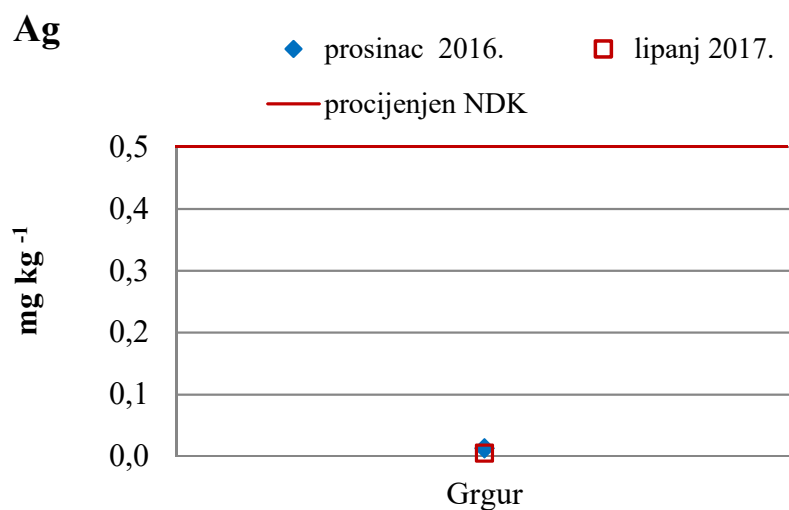
Na postaji Grgur udjeli heksaklorbenzena, lindana, heptaklora, aldrina, dieldrina i endrina nisu izmjereni u 2016. i 2017. godini, tj. bili su ispod granice određivanja. Udio *p,p'*-DDTs spojeva pokazuje neznatno višu vrijednost u 2016.g. u odnosu na 2017.g. pri čemu je izmjeren samo udio *p,p'*-DDE ali ne i udio *p,p'*-DDD i *p,p'*-DDT. Obzirom na *p,p'*-DDE neznatno više vrijednosti određene su u decembru 2016.g. u odnosu na lipanj 2017.g. Analiza polikloriranih bifenila (ICES-6 PCBs) ukazuje na niske udjele PCB kongenera u ispitivanim uzorcima uz neznatno više vrijednosti u lipnju 2017.g. u odnosu na decembar 2016.g. Sve izmjerene vrijednosti pojedinog kloriranog ugljikovodika značajno su niže od najviše dopuštene količine propisane Pravilnikom (9,10).

Metali

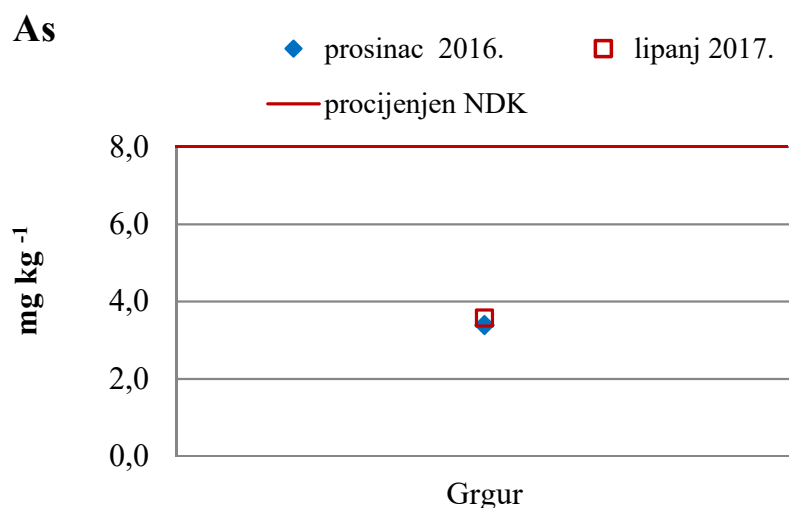
Uzorci školjkaša (dagnja, *Mytilus galloprovincialis*) sakupljeni su prosincu 2016. i lipnju 2017., za analizu metala: Cu, Cr, Cd, Ni, Pb, Zn, Hg, As i Ag. Rezultati mjerenja i najveće dopuštene količine istraživanih metala prikazani su na slikama 4.3 – 4.11.

Izmjereni maseni udjeli metala su parametri potrebni za procjenu kakvoće mora za uzgoj školjkaša te ne smiju prijeći razine koje bi štetno djelovale na razvoj i životni ciklus školjkaša i na kakvoću proizvoda školjkaša (1). Maseni udjeli bakra su prosječno 31 puta, kroma 6 puta, nikla 16 puta, cinka 7 puta, srebra 55 puta, arsena 2 puta i žive 112 puta manji od procjenjene najviše dopuštene količine, a kadmija 14 i olova 10 puta manji od najviših dopuštenih količina koje su definirane u Pravilniku (9)

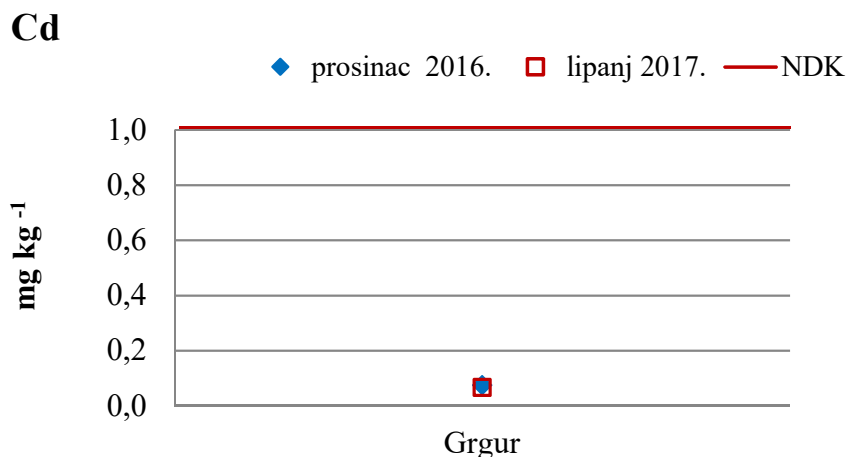
Rezultati mjerenja ispitivanih metala zadovoljavaju standarde navedene u Direktivi 2006/113/EZ.



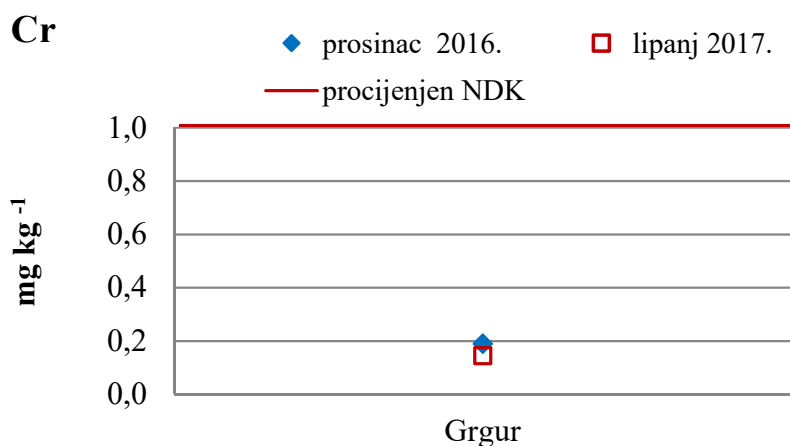
Slika 4.3. Maseni udjeli srebra (po mokroj masi) u mekom tkivu školjkaša (dagnje) na postaji otok Grgur, procijenjen NDK – procijenjena najvoša dopuštena količina srebra.



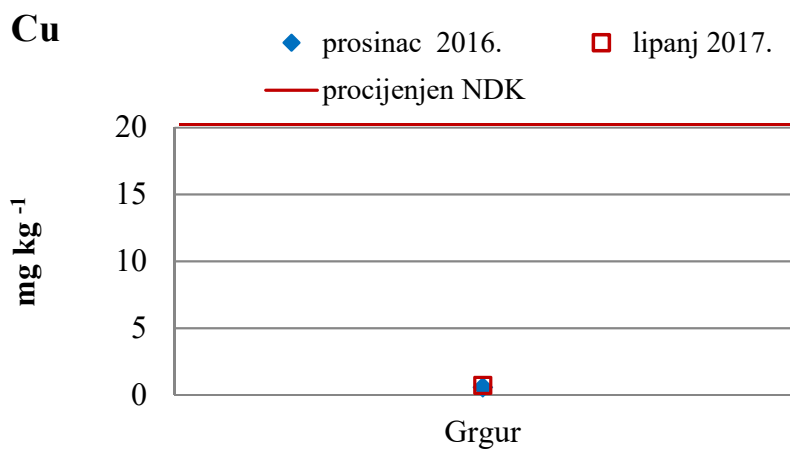
Slika 44. Maseni udjeli arsena (po mokroj masi) u mekom tkivu školjkaša (dagnje) na postaji otok Grgur, procijenjen NDK – procijenjena najviša dopuštena količina arsena.



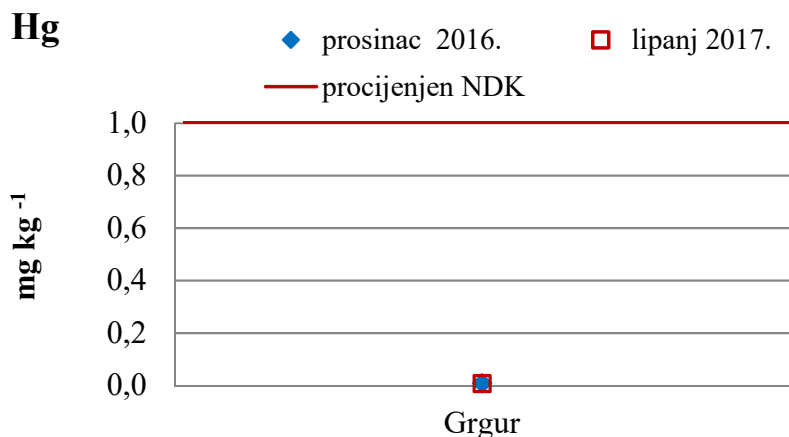
Slika 4.5. Maseni udjeli kadmija (po mokroj masi) u mekom tkivu školjkaša (dagnje) na postaji otok Grgur, NDK –a najviša dopuštena količina kadmija.



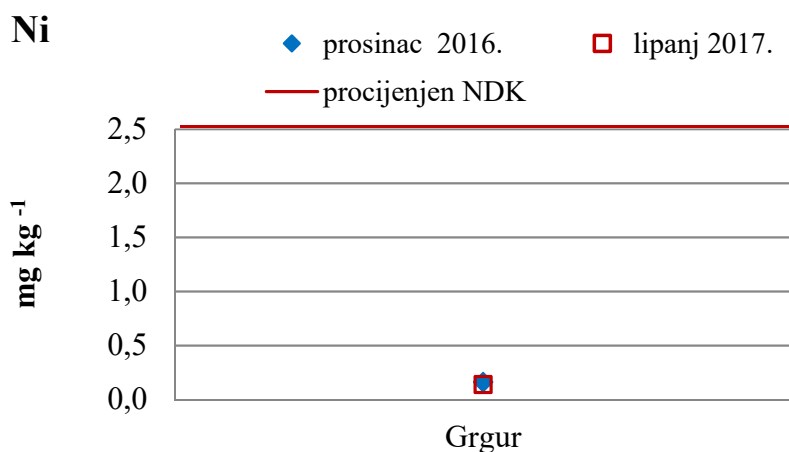
Slika 4.6. Maseni udjeli kroma (po mokroj masi) u mekom tkivu školjkaša (dagnje) na postaji otok Grgur, procijenjen NDK – procijenjena najviša dopuštena količina kroma.



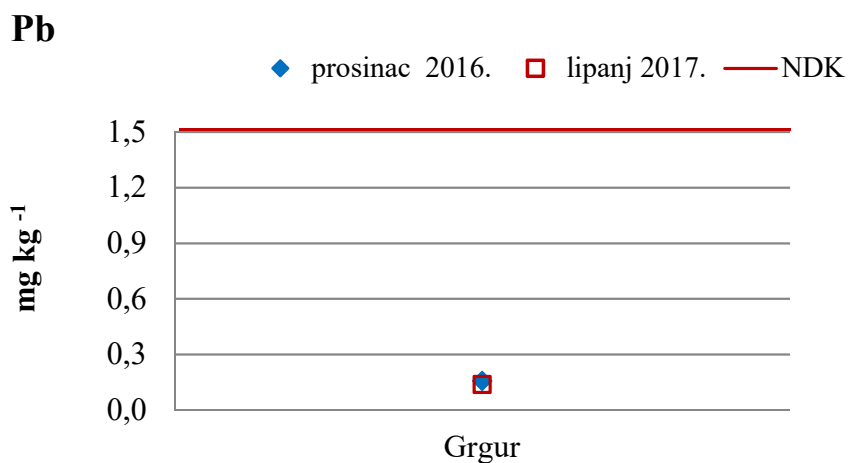
Slika 4.7. Maseni udjeli bakra (po mokroj masi) u mekom tkivu školjkaša (dagnje) na postaji otok Grgur, procijenjen NDK – procijenjena najviša dopuštena količina bakra.



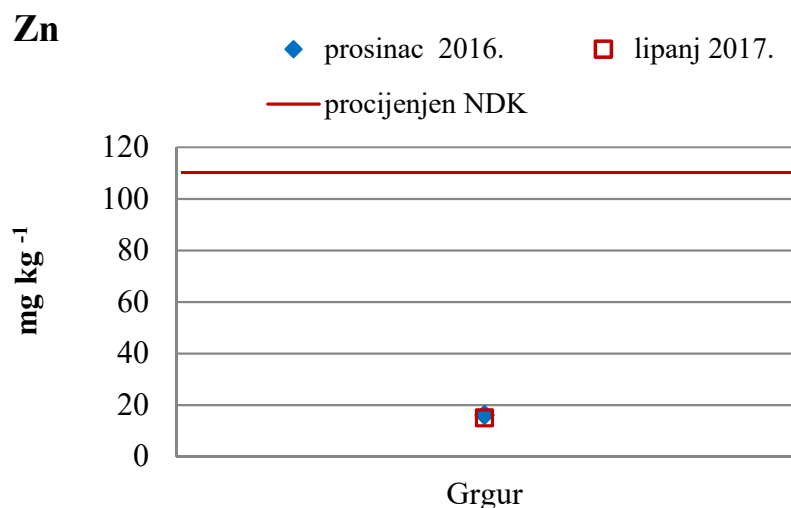
Slika 4.8. Maseni udjeli žive (po mokroj masi) u mekom tkivu školjkaša (dagnje) na postaji otok Grgur, procijenjen NDK – procijenjena najviša dopuštena količina žive.



Slika 4.9. Maseni udjeli nikla (po mokroj masi) u mekom tkivu školjkaša (dagnje) na postaji otok Grgur, procijenjen NDK – procijenjena najviša dopuštena količina nikla.



Slika 4.10. Maseni udjeli olova (po mokroj masi) u mekom tkivu školjkaša (dagnje) na odabranim postajama, NDK – najviša dopuštena količina olova.



Slika 4.11. Maseni udjeli cinka (po mokroj masi) u mekom tkivu školjkaša (dagnje) na postaji otok Grgur, procijenjen NDK – procijenjena najviša dopuštena količina cinka.

Fekalni koliformi

Ispitivanja koncentracije *E. coli* u dagnjama koja su provedena u razdoblju od srpnja 2016. do lipnja 2017. na području Lopar, otok Grgur ukazuju na visoku zdravstvenu kakvoću, što ovu lokaciju razvrstava u razred A.

Saksitoksin

Saksitoksin i drugi toksini skupine PSP toksina su ispod granice određivanja za sve analizirane uzorke školjkaša uzorkovane mjesečno od srpnja 2016. do lipnja 2017. s postaje otok Grgur.

Rezultati ispitivanja pH, temperature, boje, suspendirane tvari, saliniteta, otopljenog kisika i naftnih ugljikovodika u moru te organohalogenih tvari, metala (Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn), fekalnih koliforma i saksitoksina u mekom tkivu školjkaša (dagnje) obavljenih 2016/17 na postaji otok Grgur, općina Lopar, Primorsko-goranska županija, zadovoljavaju standarde navedene u Direktivi 2006/113/EZ, koja je u pravni poredak Republike Hrvatske prenesena Uredbom o standardu kakvoće voda (NN 76/13).

Kriteriji za određivanje kvalitete voda za školjkaše i njihove vrijednosti za područje Lopar, otok Grgur navedeni su u Tablici 4.1.

Također, kako su pH, salinitet i otopljeni kisik unutar vrijednosti propisanih Direktivom 2006/113/EZ, temperatura, boja, prozirnost, suspendirana tvar i naftni ugljikovodici u skaldu s vrijednostima za nezagađena područja Jadrana, a organohalogene tvari, metali, fekalni koliformi i saksitoksin ispod razina navedenih u Pravilnicima NN 82/13, NN 146/12 i NN 74/08, utjecaji onečišćenja i podmorskih ispusta na istraživanom području (otok Grgur) nisu ustanovljeni.

Tablica 4.1. Kriteriji za određivanje kvalitete voda za školjkaše (Direktiva 2006/113/EZ) i njihove vrijednosti za područje Lopar, otok Grgur

Parameter	Pokazatelj «Guideline»	Kontrola (Obavezne vrijednosti)	Odobrene metode analize	Minimalna čestalost uzimanja uzoraka	Rezultati
pH (pH jedinica)		7-9	Elektrokemija Mjereno «in situ» za vrijeme uzorkovanja	Kvartalno	8,21 – 8,35
Temperatura (°C)	Ispuštanja koja utječu na vode za školjkaše ne smiju prouzročiti porast temperature vode za više od 2 °C u odnosu na vode u kojima nema takvog utjecaja		Termometrija Mjereno «in situ» za vrijeme uzorkovanja	Kvartalno	10,4 – 22,9 °C
Boja (nakon filtriranja) (mg Pt/l)		Ispuštanja koja utječu na vode za školjkaše ne smiju prouzročiti odstupanje boje voda nakon filtriranja za više od 10 mg Pt/l u odnosu na vodu bez takvog utjecaja	Filtriranje kroz 0,45 µm membranu Fotometrijska metoda koja koristi platina /kobalt skalnu	Kvartalno	3 - 5
Suspendirane čestice (mg/l)		Ispuštanja koja utječu na vode za školjkaše ne smiju prouzročiti porast sadržaja lebdećih krutih tvari u tim vodama za više od 30% u odnosu na vode bez takvog utjecaja.	Filtriranje kroz 0,45 µm membranu, sušenje na 105 °C i vaganje centrifugiranje (5 min pri ubrzanju 2800 do 3200), sušenje na 105 °C i vaganje	Kvartalno	3,16 – 6,69 mg L⁻¹

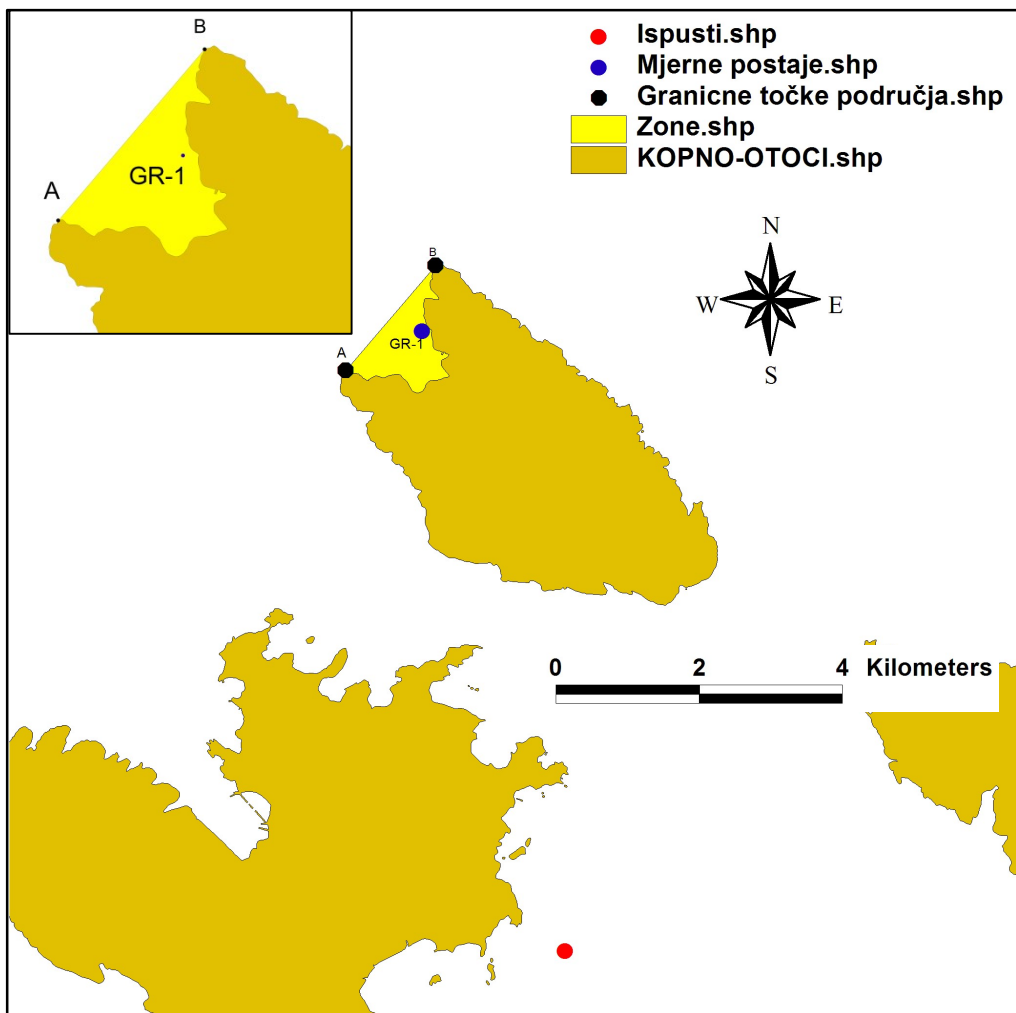
Slanost	12-38	<40 Ispuštanja koja utječu na vode za školjkaše ne smiju prouzročiti porast slanosti za više od 10% u odnosu na slanost voda bez takvog utjecaja	Konduktometrija	Mjesečno	34,1 – 37,8 ‰
Otopljeni kisik Zasićenost %	≥80	≥70 (prosječna vrijednost) Ako pojedinačno mjerenje pokaže vrijednost nižu od 70% mjerenje se ponavlja. Pojedinačno mjerenje ne smije pokazati vrijednost nižu od 60% osim ako nema štetnih posljedica za razvoj kolonija školjkaša.	Winklerova metoda Elektrokemijska metoda	Mjesečno uz najmanje jedan uzorak koji predstavlja uvjete s niskom razinom kisika na dan uzimanja uzoraka. Međutim ako je veći broj dnevnih varijacija sumnjiv uzimaju se najmanje dva uzorka u jednom danu.	86 – 144 %
Naftni ugljikovodici		Ugljikovodici ne smiju biti prisutni u vodama za školjkaše u količinama koje bi proizvele vidljivi film na površini vode i/ili talog na školjkašima, štetno utjecale na školjkaše.	Vizualni pregled	Kvartalno	Nisu prisutni
Organohalogene tvari (µg kg ⁻¹)	Koncentracija svake od tvari u mesu školjkaša mora biti ograničena tako da doprinosi visokoj kakvoći školjkaša	Koncentracija svake od tvari u vodi za školjkaše ili njihovom mesu ne smije doseći razinu na kojoj počinje štetno djelovati na školjkaše i ličinke	Plinska kromatografija nakon izlučivanja uz pomoć odgovarajućih otapala i pročišćavanja	Polugodišnje	µg kg ⁻¹ PCBs 0,52 – 0,57 p,p'-DDE 0,18-0,21 p,p'-DDTs 0,20 – 0,23 ostali < GO

Metali: mg/kg ⁻¹ Arsen As Kadmij Cd Krom Cr Bakar Cu Živa Hg Nikal Ni Olovo Pb Cink Zn	Koncentracija svake od tvari u mesu školjkaša mora biti ograničena tako da doprinosi visokoj kakvoći školjkaša	Koncentracija svake od tvari u vodi za školjkaše ili njihovom mesu ne smije doseći razinu na kojoj počinje štetno djelovati na školjkaše i ličinke	atomska apsorpcijska spektrometrija	Polugodišnje	mg kg ⁻¹ 3,390 – 3,571 0,066 – 0,074 0,145 – 0,168 0,564 – 0,709 0,008 – 0,009 0,140 – 0,164 0,140 – 0,158 14,97 – 16,19
<i>Escherichia coli</i> u 100 g mesa i međuljušturine	Kategorija A ≤ 230 <i>E.coli</i> /100g Kategorija B ≤ 4600 <i>E.coli</i> /100 g		MPN test s tri razrjeđenja u 5 epruveta navedena u ISO 16649-3.	Mjesečno	< 18 (A)
PSP toksičnost školjkaša Saksitoksin	< 80 µg toksina na 100 g mesa školjkaša		Test na miševima (AOAC, 1990) ili HPLC metoda (Ako su rezultati sporni referentna metoda je test na miševima)		< GO (granica određivanja)

5. Vode za školjkaše

Na slici 5.1 prikazano je područje određeno kao voda čija je kakvoća pogodna za život i rast školjkaša.

Granice područja određenih kao vode za školjkaše navedene su u tablici 5.1.



Slika 5.1. Vode čija je kakvoća pogodna za život i rast školjkaša u akvatoriju otoka Grgur, općina Lopar, Primorsko-goranska županija.

Tablica 5.1. Granice područja pogodnih za život i rast školjkaša

Područje	Točka	Opis	X (HTRS96)	Y (HTRS96)
Otok - Grgur	A	Granična točka	360.59201	4972.116645
Površina	B	Granična točka	361.505	4973.135132
0.518166 km ²	GR-1	Mjerna postaja	361.359943	4972.4902

6. Literatura

- (1) Directive 2006/113/EC Europskog Parlamenta i Vijeća od 12. prosinca 2006. O potrebnoj kakvoći vode za uzgoj školjkaša. Službeni list Europske Unije, L 376/14-20.
- (2) Uredba o Standardu kakvoće voda (2013), Narodne novine 73, Zagreb (NN 76/13).
- (3) Zakon o hrani (2007), Narodne novine, 46, Zagreb (NN46/07).
- (4) Monitoring Water Quality in Estuaries
http://www.environment.nsw.gov.au/resources/waterwach/estuaryGuide/20100685EstuaryGuide_S2.pdf
- (5) Kontrola kakvoće obalnog mora, projekt Pag – Konavle 2007. (urednik, T. Zvonarić), Institut za Oceanografiju i Ribarstvo, Split.
- (6) Morović, M. and Precali, R. 2004. Comparison of satellite colour data to in situ chlorophyll measurements. *Int. J. Remote Sensing*, 25, 1507–1516.
- (7) Grasshof, K. 1976. *Methods of seawater analysis*. Verlag Chemie, Weinheim. 307 pp.
- (8) UNEP/FAO/IAEA/IOC (2011) Sample work-up for the analysis of selected chlorinated hydrocarbons in the marine environment. Reference Methods for Marine Pollution Studies No. 71, UNEP, Nairobi, 1-48
- (9) Pravilnik o najvećim dopuštenim količinama određenih kontaminanata u hrani (2012) Narodne novine 146, Zagreb (NN146/12).
- (10) Pravilnik o maksimalnim razinama ostataka pesticida u hrani i hrani za životinje, Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodnoga gospodarstva (2007) Narodne Novine 119, Zagreb (NN 119/07).
- (11) Zakon o veterinarstvu (2013) Narodne novine 82, Zagreb (82/2013)

- (12) Nixon E., D. McLaughlin, A. Rowe and M. Smyth (1995) Monitoring of shellfish growing areas. *Marine Environmental Series* 1/95.
- (13) MAFF, 1997 Monitoring and surveillance of non-radioactive contaminants in the aquatic environment and activities regulating the disposal of waste at sea, 1997. *Aquat Environ. Monit. Rep.*, MAFF Direct. Fish. Res., Lowestoft, 52, 99 pp.
- (14) D. Glynn, L. Tyrrell B. Mchugh, A. Rowe, J. Costello and E. Mcgovern. 2003 Trace metal and chlorinated hydrocarbon concentrations in shellfish from Irish waters. *Marine Environment and Health Series*, No. 7.
- (15) NN (2004) Pravilnik o veterinarsko-zdravstvenim uvjetima za izlov, uzgoj, pročišćavanje i stavljanje u promet živih školjkaša, *Narodne novine* 117.
- (16) Kljaković-Gašpić Z., I. Ujević, Zvonarić T. and A. Barić (2007) Biomonitoring of trace metals (Cu, Cd, Cr, Hg, Pb, Zn) in Mali Ston (eastern Adriatic) using the Mediterranean blue mussel (1988-2005). *Acta Adriatica* 48 (1), 73 – 88
- (17) Pravilniku o veterinarsko-zdravstvenim uvjetima za izlov, uzgoj, pročišćavanje i stavljanje u promet živih školjkaša (2004) *Narodne novine* 117, Zagreb (NN 117/04).
- (18) Pravilnika o mikrobiološkim kriterijima za hranu (2008) *Narodne novine* 74, Zagreb (NN 74/08).
- (19) Lawrence, J. F., Niedzwiadek, B. and Menard, C. (2005) Paralytic Shellfish Poisoning Toxins in Shellfish Prechromatographic Oxidation and Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 88, 1714-1732.
- (20) Magaš, D. 2008. Geografske posebnosti razvitka malih hrvatskih otoka (The Geographical Features of the Small Croatian Islands Development), Publisher: University of Zadar / Sveučilište u Zadru; Razred za prirodne znanosti HAZU; MH - Zadar; Hrvatsko geografsko društvo Zadar, Editors: Josip Faričić, pp.19-42, 587-589.