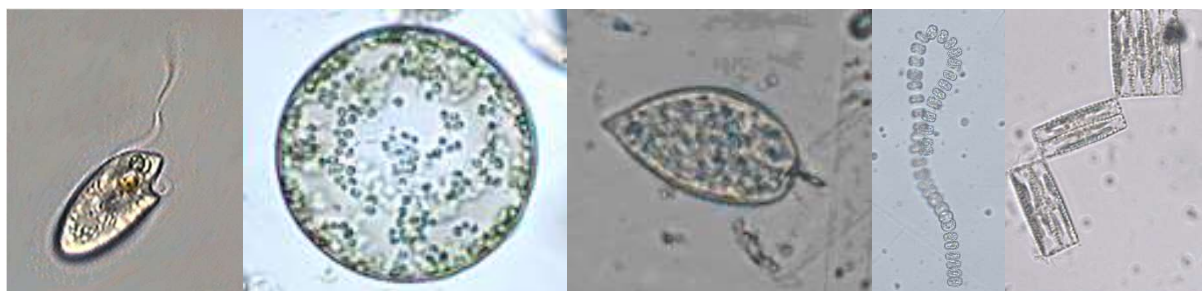




Analiza biološke metode za fitoplankton u
mediteranskim interkalibracijskim tipovima
priobalnih voda
Testiranje granica klasa fizikalno-kemijskih
pokazatelja



INSTITUT ZA OCEANOGRFIJU I RIBARSTVO

Šetalište I. Meštrovića 63, Split

Split, 2020.

Izradu dokumenta: Analiza biološke metode za fitoplankton u mediteranskim interkalibracijskim tipovima priobalnih voda; Testiranje granica klasa fizikalno-kemijskih pokazatelja su financirale Hrvatske vode koje su ujedno i koordinatori njegove izrade i provedbe.

Dokument izradio: Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split

Koordinatorice izrade dokumenta: Živana Ninčević Gladan

Autori: Grozdan Kušpilić, Branka Grbec, Frano Matić i Živana Ninčević Gladan

Ravnatelj IOR-a

Dr.sc. Nedo Vrgoč



Sadržaj

1. Pregled klasifikacijskih metoda za tip voda III-W	1
2. Izvešće Republike Hrvatske o klasifikacijskoj metodi za fitoplankton u tipu priobalnih voda III-W u JRC formatu	2
2.1 Kategorizacija priobalnih i prijelaznih voda te eutrofnih područja po srednjim vrijednostima površinskog saliniteta.....	2
Raspodjela saliniteta po postajama	3
Raspodjela saliniteta po vodnim tijelima	8
Prijedlog podjele vodnih tijela.....	10
2.2 Analiza indeksa bioraznolikosti na pritiske u tipu voda III-W.....	12
Područje istraživanja i metodologija	12
Odgovor na opterećenje	13
Prostorna raspodjela bioloških pokazatelja i pritisaka.....	14
2.3 Analiza koncentracije klorofila <i>a</i> na pritiske u tipu voda III-W.....	18
Izračunavanje omjera ekološke kakvoće (OEK).....	24
3. Opis bioloških metoda ocjene ekološkog stanja na temelju fitoplanktona u priobalnim vodama, preme poglavljima definiranim u Metodologiji:	25
3.1 Uzorkovanje.....	25
Mjesto uzorkovanja.....	25
Oprema za uzorkovanje.....	26
Način uzorkovanja	26
Konzerviranje i pohrana uzorka.....	26
3.2 Laboratorijska obrada uzoraka.....	27
Oprema za laboratorijski rad.....	27
Određivanje koncentracije klorofila <i>a</i>	27
Mikroskopiranje	27
Determinacija	28
Kvantifikacija	28
3.3 Izračunavanje indeksa/pokazatelja za ocjenu ekološkog stanja	29
Pokazatelji/indeksi za ocjenu ekološkog stanja	29
Referentne zajednice i opis bioloških zajednica u vrlo dobrom, dobrom i umjerenom stanju	29
Referentne i najlošije vrijednosti pokazatelja ekološkog stanja	29
Izračunavanje ekološkog stanja u pojedinačnom modulu	29
3.4 Utvrđivanje granica klasa	29
3.5 Izračunavanje omjera ekološke kakvoće (OEK).....	30

4.	Granice klasa ekološkog stanja pratećih fizikalno-kemijskih pokazatelja za nacionalne tipove prijelaznih i priobalnih voda	30
4.1	Izvori podataka i metoda određivanja graničnih vrijednosti hranjivih soli	31
4.2	Prethodna priprema podataka i njihova statistička obrada za izračun graničnih vrijednosti hranjivih soli pomoću alata „Toolkit“	32
4.3	Odabir metode za izračun graničnih vrijednosti hranjivih soli pomoću alata „Toolkit“	37
	Raspoložive metode za izračun graničnih vrijednosti hranjivih soli u alatu „Toolkit“	37
4.4	Izračun graničnih vrijednosti hranjivih soli u pojedinim tipovima priobalnih i prijelaznih voda pomoću metode linearne regresije „Ranged Major Axis Regression“	42
	Izračun graničnih vrijednosti za tip HR-Priobalne_IIIW	43
	Izračun graničnih vrijednosti za tip HR-Priobalne_IIA	50
	Izračun graničnih vrijednosti za tip HR-Prijelazne_P2	54
	Izračun graničnih vrijednosti za tip HR-Prijelazne_P1	58
4.5	Kritički osvrt na granične vrijednosti hranjivih soli izračunate programom „Toolkit“ za priobalne i prijelazne vode tipa HR-Priobalne_IIIW, HR-Priobalne_IIA i HR-Prijelazne_P2	61
4.6	Izračun graničnih vrijednosti prijelazne vode tipa HR_Prijelazne_P1 pomoću podataka o stupnjevima trofije tekućica	71
4.7	Završni prijedlog graničnih vrijednosti hranjivih soli u svim tipovima prijelaznih i priobalnih voda za pojedina ekološka stanja	81
5.	Prilozi	83
6.	Literatura	84

1. Pregled klasifikacijskih metoda za tip voda III-W

Biološki element fitoplankton

Kriterij koji određuje tip obalnih voda zasniva se prema Odluci Europske komisije (2008/915/CE) na gustoći odnosno salinitetu površinskog sloja. Prema navedenoj odluci tip voda III-W obuhvaća vode koje nisu pod utjecajem slatke vode odnosno vode sa srednjom godišnjom gustoćom većom od 27 i srednjim godišnjim salinitetom većim od 37,4.

Fitoplankton je jedan od četiri obavezna biološka elementa kakvoće za ocjenu ekološkog stanja priobalnih voda prema Uredbi o standardu kakvoće voda. Prema Okvirnoj direktivi o vodama Europske Unije (ODV) procjena ekološke kvalitete za fitoplankton bi se trebala procijeniti na osnovu biomase, taksonomskog sastava, abundancije i frekvencije fitoplanktonskih cvatnji. Najjednostavnija i najčešće primjenjivana metoda za određivanje biomase fitoplanktona je mjerenje koncentracije klorofila *a*. Okvirna direktiva o vodama (ODV) zahtijeva da se nacionalne klasifikacije dobrog ekološkog stanja usklade interkalibracijskom vježbom u okviru zemalja članica Europske unije. U tu su svrhu formirane četiri geografske interkalibracijske skupine (tzv. GIG): Sjevernoistočni Atlantik, Sredozemno more, Crno more i Baltičko more. Interkalibracijske vježbe su obavljene unutar svake interkalibracijske skupine prema smjernicama EU komisije navedenim u Birk et al. (2013).

Tip voda III-W definiran je unutar MED-GIG skupine. Francuska i Španjolska za procjenu kvalitete ovog tipa vode koriste koncentraciju klorofila *a* (Tablica 1). Granice klasa su određene ekspertnom procjenom. Obalne vode Cipra sa srednjim godišnjim salinitetom 39,1 spadaju u ovaj tip voda. Karakterizira ih niska koncentracija klorofila *a*, koja je uglavnom ispod 0,1 µg/L, zbog izuzetno oligotrofne Levantinske vode. Granična vrijednost za vrlo dobro i dobro ekološko stanje je 0,1 µg/L koncentracije klorofila *a* (90. percentil). Za testiranje graničnih vrijednosti u odnosu na pritiske, Francuska, Španjolska i Cipar su koristili metodu „Land uses Simplified index“ (LUSI) dok su Hrvatska, Italija i Slovenija koristile koncentraciju ukupnog fosfora.

Tablica 1.1. Pregled klasifikacijskih metoda za tip voda III, koje nisu pod utjecajem slatke vode. Chl *a* je koncentracija klorofila *a*; VD/D je vrlo dobro/dobro; D/U je dobro/umjereno

Država	Metoda	Referentna vrijednost	Granična vrijednost	Granična vrijednost	Raspon vrijednosti
			VD/D	D/U	
Francuska, Španjolska	90. percentil Chl- <i>a</i> (µg/L)	0,90 (90. percentil)	1,13 (90. percentil)	1,80 (90. percentil)	0,2-2,6 (90. percentil)
Cipar, Grčka	90. percentil Chl- <i>a</i> (µg/L)	< 0,1 (90. percentil)	0,1 (90. percentil)	0,4 (90. percentil)	0,09-0,11 (90. percentil)
Italija, Hrvatska	Geometrijski srednjak i/ili 90. percentil Chl- <i>a</i> (µg/L)				0,02-0,51 geometrijski srednjak

Referentni uvjeti, veza između koncentracije klorofila *a* i pritiska kao i postavljanje graničnih vrijednosti za ovaj tip voda u Tirenskom i Jadranskom moru određeni su u Giovanardi i sur., 2018. Određena je samo jedna granična vrijednost koja razdvaja dobar ekološki status od onoga koji nije dovoljno dobar (Tablica 1.2).

Tablica 1.2. Granične vrijednosti za dobar i nedovoljno dobar odnosno dobar/umjeren ekološki status za tip voda III-W prema Giovanardi i sur., 2018

Tip voda	Godišnji geometrijski srednjak koncentracije klorofila <i>a</i> (µg/L)	90. percentil koncentracije klorofila <i>a</i> (µg/L)
Tip III-W Jadransko more	0,64	1,7
Tip III-W Tirensko more	0,48	1,17

Baltičko i Crno more nemaju ovaj tip voda zbog velikog utjecaja slatke vode. U sjevernoistočnom Atlantskom oceanu, tip voda NEA 7 definiran salinitetom većim od 30 i dubinom većom od 30m i tipovi NEA1/26 a,b,c,d,e definirani salinitetom većim od 30 i dubinom manjom od 30m, najbliže su po karakteristikama ovom tipu voda (NEA-GIG: NEA1/26 and NEA3/4-CIRCABC-europe.eu.). Metode korištene za procjenu kvalitete vode u gore navedenim tipovima voda sjevernoistočnog Atlantika su: koncentracija klorofila *a* (90. percentil), frekvencija cvatnji i frekvencija cvatnje *Phaeocystis* sp.. Sve zemlje članice NEA-GIG skupine su za procjenu koriste koncentraciju klorofila *a* (90. percentil) dok frekvenciju cvatnji koriste Francuska, Portugal, Španjolska, Irska i Engleska. Frekvenciju cvatnje *Phaeocystis* sp. u procjeni kvalitete vode koriste Engleska, Belgija, Nizozemska i Njemačka.

U radnom dokumentu MED GIG skupine, se navodi da koncentracija klorofila *a* nije dobar indikator za procjenu kvalitete ovog tipa voda kako za Jadransko tako i za Tirensko more (Precali i sur., 2015). Glavni razlog za to su male razlike u koncentraciji klorofila *a* pa je teško dobiti prihvatljivu graničnu vrijednost između dva ekološka statusa. Kao problem također se navodi i nepostojanje veze između pritiska (faktor razrjeđenja, koncentracija hranjivih soli dušika i fosfora) i koncentracije klorofila *a* izračunate kao geometrijski srednjak.

2. Izvješće Republike Hrvatske o klasifikacijskoj metodi za fitoplankton u tipu priobalnih voda III-W u JRC formatu

U cilju odabira postaja reprezentativnih za tip voda III-W, analiziran je površinski salinitet postaja na kojima se uzorkuje u okviru nacionalnog monitoringa za provedbu Okvirne direktive o vodama (ODV). Analizirana su sva mjerenja u razdoblju od 2008. do 2019. godine uključujući i postaje eutrofnih područja.

2.1 Kategorizacija priobalnih i prijelaznih voda te eutrofnih područja po srednjim vrijednostima površinskog saliniteta

Osnovna definicija vodnih tijela (Slika 2.1.) temelji se na srednjim godišnjim vrijednostima površinskog saliniteta u području prijelaznih i priobalnih voda jadranskog vodnog područja. Na temelju raspoloživih višegodišnjih studijskih istraživanja određeni su tipovi prijelaznih i priobalnih voda te njihova prostorna razdioba. Pri tome su korišteni svi raspoloživi historijski podaci termohalinih mjerenja u Jadranskom moru. S ciljem dodatne kategorizacije pristupilo se analizi prikupljenih podataka iz razdoblja 2008.-2019. godine mjerenih u području priobalnih voda te u eutrofnim područjima. Analizom izmjerenih vrijednosti saliniteta površinskog sloja mora napravljena je njihova kategorizacija za svaku pojedinu mjernu postaju u spomenutim područjima istočne obale Jadrana. Definirane su dvije kategorije:

$$34.5 \leq (S_0)_i < 37.5 \quad \text{KATEGORIJA IIA}$$

$$(S_0)_i \geq 37.5 \quad \text{KATEGORIJA III-W}$$

gdje je S_0 srednja vrijednost svih izmjerenih saliniteta na površini za i -tu postaju. Analizirani su raspoloživi podaci iz razdoblja 2008.-2019. Rezultati deskriptivne statističke analize dani su tablično (Prilog) i grafički (Slika 1-8) za svaku postaju $i = 1, \dots, 81$ za priobalne postaje i za postaje eutrofnih

područja $i = 1, \dots, 51$ uz naznačeni broj mjerenja. Obzirom da je salinitet na površini vrlo varijabilna veličina, pogotovo u području znatnih kopnenih donosa slatke vode, prihvatljiva je ona kategorizacija koja je određena iz statistički dovoljnog broja podataka. Također, u vrijeme kada ekstremne vremenske situacije postaju sve učestalije i jače izražene, ova su područja posebno osjetljiva. Stoga je opravdano ostaviti mogućnost reanalize na osnovu budućih planiranih mjerenja.

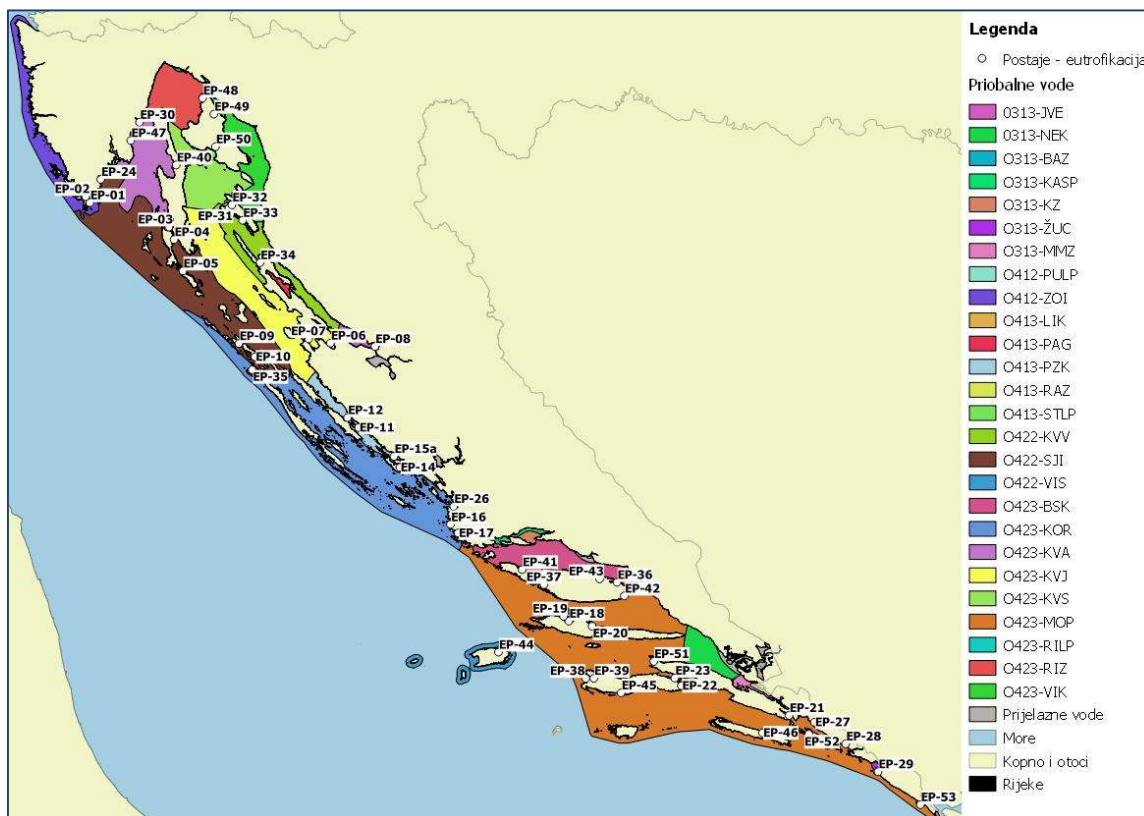
Kategorizacijom vodnih tijela po srednjim vrijednostima površinskog saliniteta za svaku postaju pojedinačno, izdvojena su pojedina vodna tijela s različitim vrijednostima saliniteta, točnije sa salinitetima koji zadovoljavaju oba gore navedena kriterija. Za ta vodna tijela treba dodatno provesti podjelu.



Slika 2.1. Položaj postaja u priobalnim vodnim tijelima

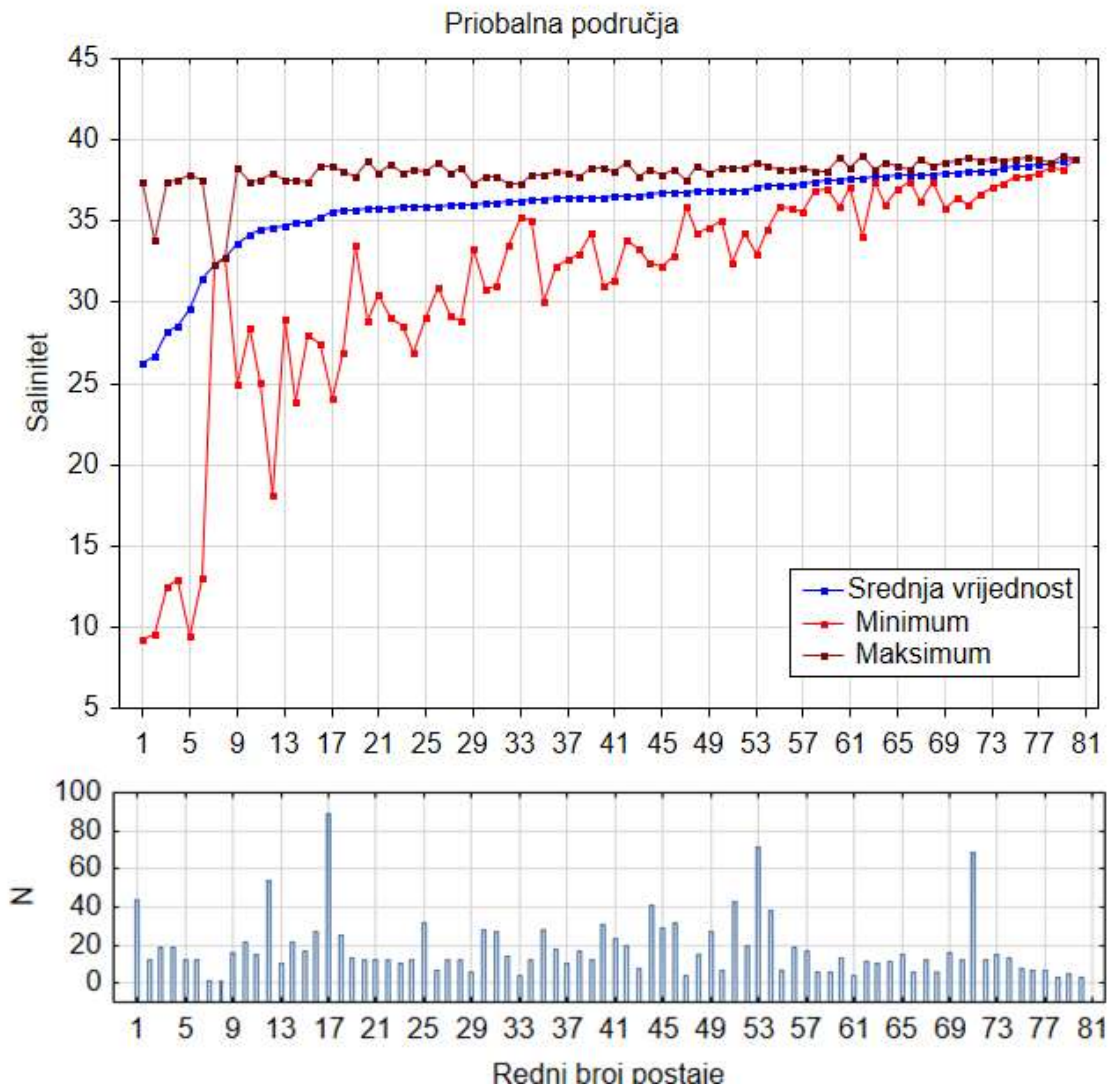
Raspodjela saliniteta po postajama

Površinski salinitet rezultat je većinom vertikalnih procesa izmjene svojstava između atmosfere i mora, a manje je pod djelovanjem advekcije te znatno ovisi o prevladavajućim meteorološkim uvjetima. Vrijednosti u tim područjima dosta su varijabilne. Statistička varijabilnost stoga predstavlja onu veličinu koja na neki način opisuje prihvatljivost dobivene srednje vrijednosti. Naime, u slučaju da je srednja vrijednost određena iz malog broja podataka koji su međusobno znatno različiti jer su mjereni u različitim vremenskim situacijama upitna je prihvatljivost izračunate srednje vrijednosti. Iz analize prikupljenih vrijednosti površinskih saliniteta vidljivo je da za pojedine postaje s malim brojem mjerenja, posebno za one s nižim salinitetom, standardne devijacije premašuju srednju vrijednost, uz veliki raspon podataka.

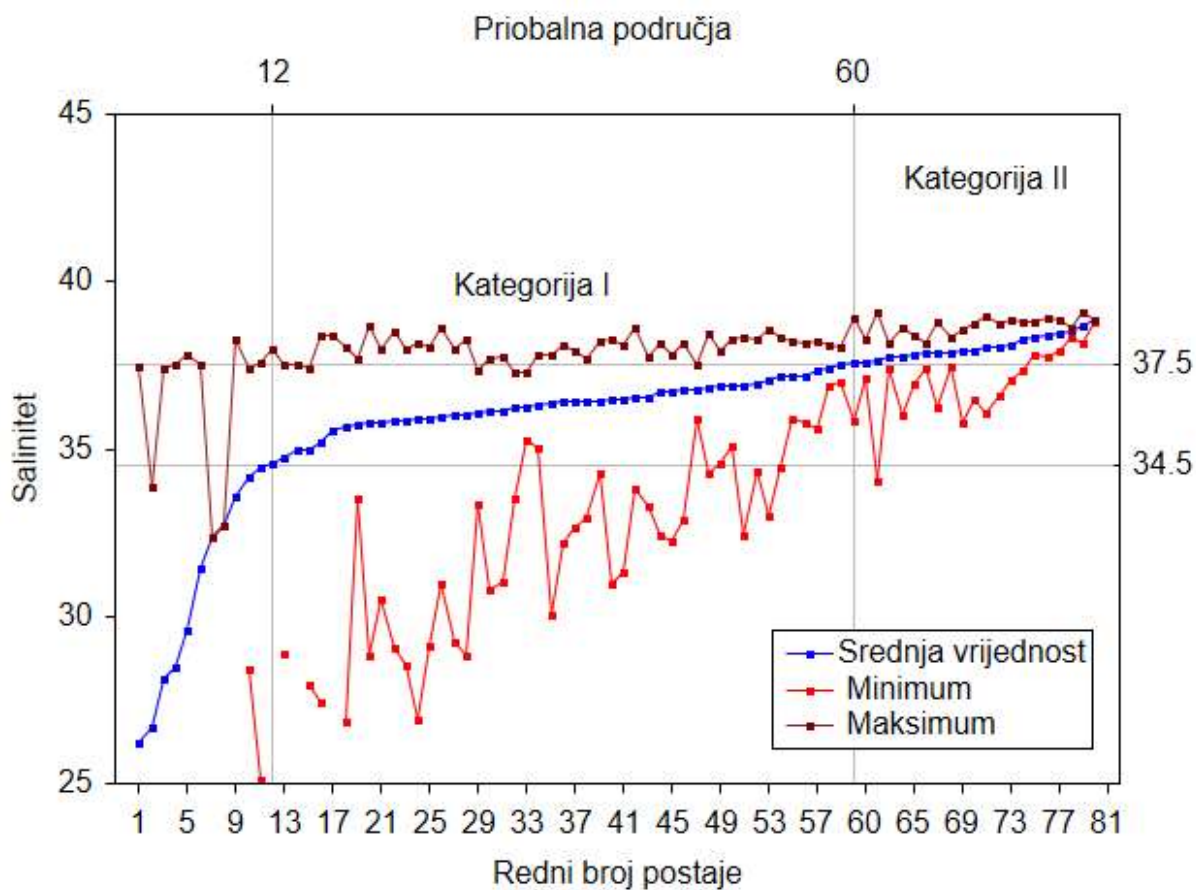


Slika 2.2. Položaj postaja u priobalnim vodnim tijelima

Ovdje predložene kategorizacije referiraju se na područja s većim vrijednostima saliniteta, čije su standardne devijacije manje pa je na tim postajama srednja vrijednost površinskog saliniteta prihvatljiva kao mjera za kategorizaciju obzirom na činjenicu da je u tim vodnim tijelima/postajama salinitet konzervativniji. Zbog preglednijeg prikaza sve su postaje poredane prema rastućoj vrijednosti pripadnog srednjeg površinskog saliniteta. Idući prema većim vrijednostima saliniteta, varijabilnost saliniteta opada (Slike 2.3. i 2.4.).

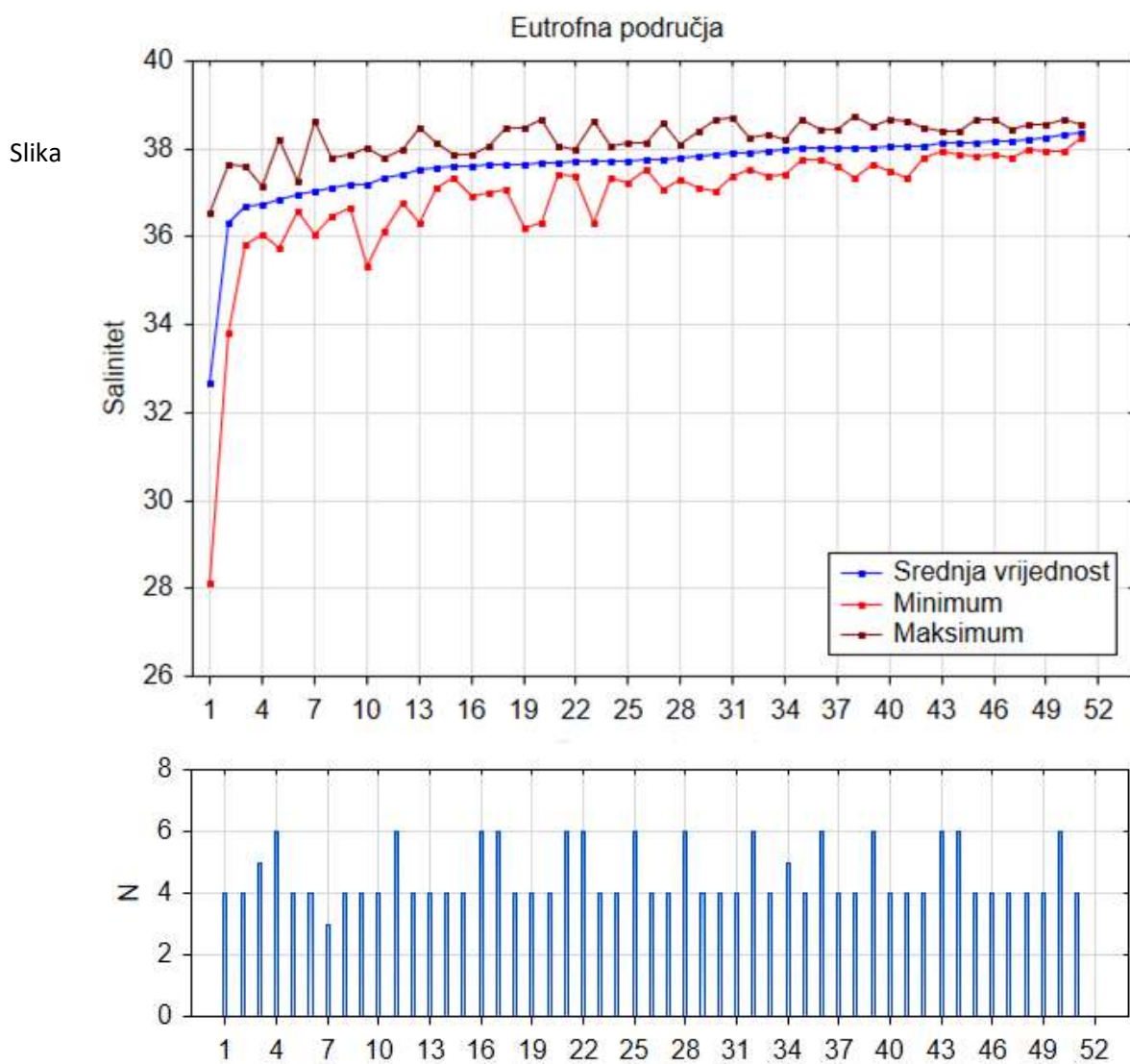


Slika 2.3. Srednje vrijednosti, maksimumi i minimumi te pripadni broj mjerenja površinskog saliniteta za postaje priobalnih voda. Parametri deskriptivne statistike određeni su iz razdoblja 2008.-2019.

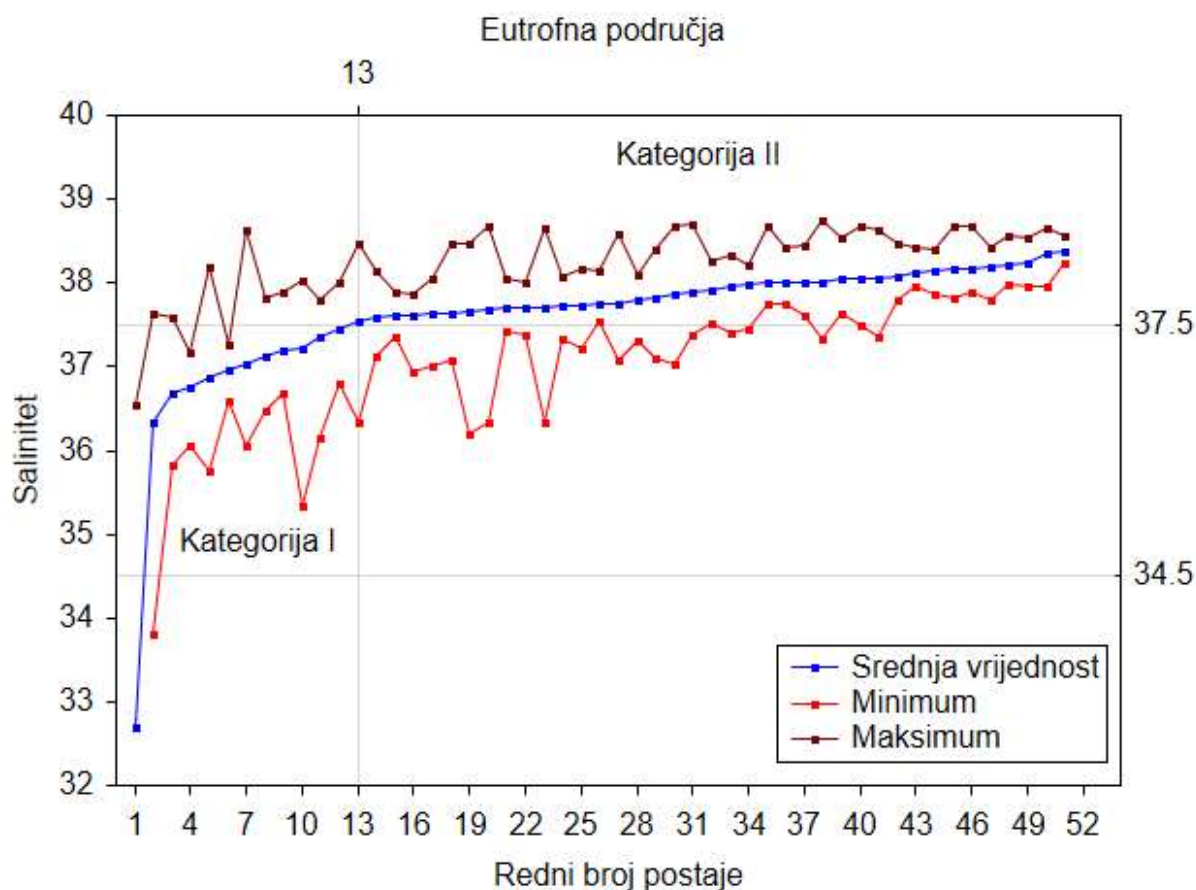


Slika 2.4. Srednje vrijednosti, maksimumi i minimumi površinskog saliniteta za postaje priobalnih voda većeg saliniteta. Parametri deskriptivne statistike određeni su iz razdoblja 2008.-2019.

U eutrofnim područjima također je određena pripadnost pojedine postaje definiranim kategorijama. Gotovo sve postaje pripadaju u jednoj od ove dvije kategorije (Slike 2.5. i 2.6.; Tablica u Prilogu).



Slika 2.5. Srednje vrijednosti, maksimumi i minimumi te broj mjerenja površinskog saliniteta za postaje eutrofnih područja. Parametri deskriptivne statistike određeni su iz razdoblja 2008.-2019.

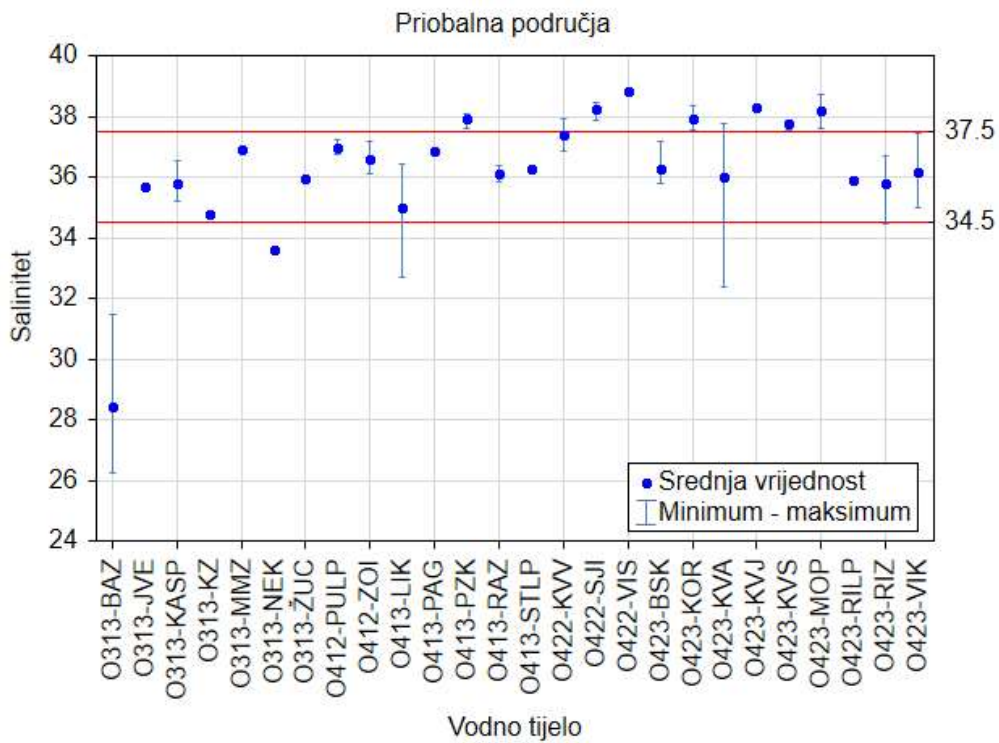


Slika 2.6. Srednje vrijednosti, maksimumi i minimumi površinskog saliniteta za postaje eutrofnih područja. Parametri deskriptivne statistike određeni su iz razdoblja 2008.-2019.

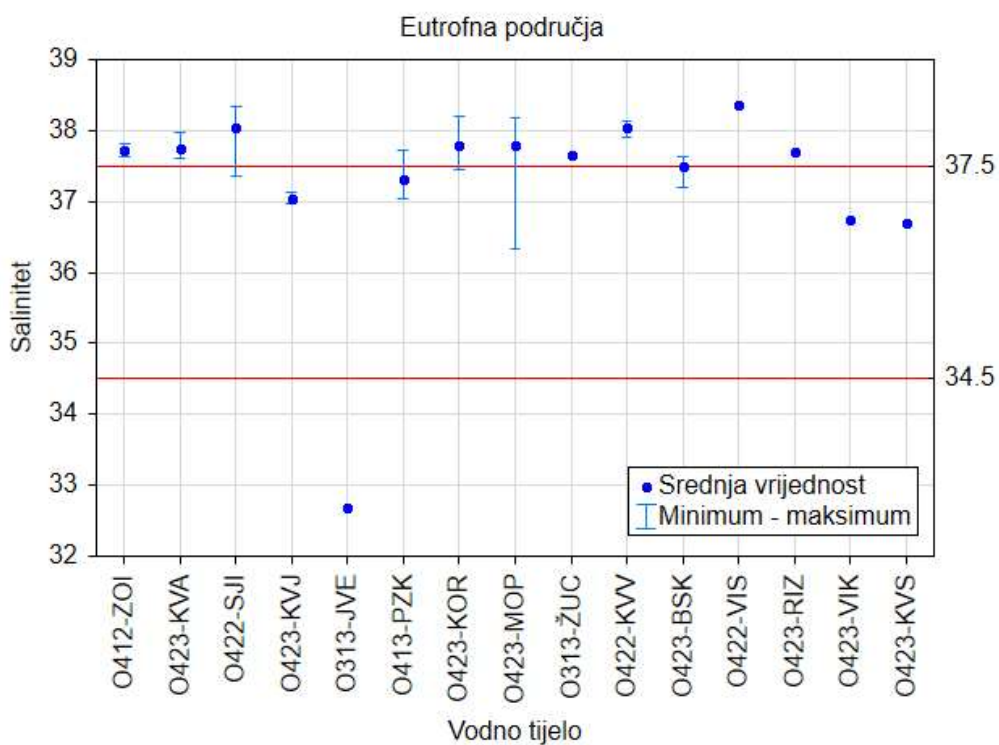
Raspodjela saliniteta po vodnim tijelima

Svrha analize saliniteta po vodnim tijelima odlučivanje je o eventualnoj podjeli pojedinog vodnog tijela na dva vodna tijela u slučaju da izmjereni površinski saliniteti pripadaju dvjema kategorijama (Slika 2.7.).

U priobalnim vodama postoje 3 takva vodna tijela: O413-LIK, O422-KVV i O423-KVA za koja treba izvršiti podjelu. U eutrofnim područjima takvih vodnih tijela ima 4, a jedno vodno tijelo je granično (Slika 2.8.).



Slika 2.7. Srednje vrijednosti, minimum i maksimum površinskog saliniteta po vodnim tijelima s granicama kategorizacije



Slika 2.8. Srednje vrijednosti, minimum i maksimum površinskog saliniteta po vodnim tijelima s naznačenim granicama kategorizacije

Prijedlog podjele vodnih tijela

Analiza srednjih godišnjih saliniteta je pokazala postojanje vodnih tijela sa salinitetima iz različitih tipova voda. Budući da se za različite tipove voda koriste različite granične vrijednosti za određivanje ekološkog statusa vodnog tijela predlaže se njihova podjela. Vodna tijela koja objedinjuju različite tipove voda navedena su u Tablici 2.1.

Tablica 2.1. Popis vodnih tijela s različitim tipovima voda

KATEGORIZACIJA	VODNO PODRUČJE	
	PRIOBALNO	EUTROFNO
VODNA TIJELA	O413-LIK*	O422-SJI
	O422-KVV	O413-PZK
	O423-KVA	O423-KOR**
		O423-MOP
		O423-BSK

* vodno tijelo s rasponom saliniteta $S_0 < 34.5$ i $34.5 \geq (S_0)_i \leq 37.5$ (KATEGORIJA IIA)

** Granično vodno tijelo

Tablica 2.2. Deskriptivna statistika površinskog saliniteta: srednje vrijednosti, apsolutni minimum i maksimum saliniteta i broj uzorkovanja za svako vodno tijelo priobalnih voda tijekom razdoblja 2008.-2019.

VODNO TIJELO	Srednja vrijednost	N	std	Min	Max
O313-BAZ	28,42	6	1,918	26,22	31,45
O313-JVE	35,70	1		35,70	35,70
O313-KASP	35,77	3	0,668	35,23	36,52
O313-KZ	34,75	1		34,75	34,75
O313-MMZ	36,90	1		36,90	36,90
O313-NEK	33,61	1		33,61	33,61
O313-ŽUC	35,93	1		35,93	35,93
O412-PULP	36,97	2	0,331	36,74	37,20
O412-ZOI	36,58	9	0,365	36,12	37,16
O413-LIK	35,00	7	1,324	32,72	36,44
O413-PAG	36,85	2	0,107	36,77	36,93
O413-PZK	37,91	5	0,191	37,61	38,10
O413-RAZ	36,13	2	0,380	35,86	36,40
O413-STLP	36,24	1		36,24	36,24
O422-KVV	37,38	2	0,756	36,84	37,91
O422-SJI	38,23	3	0,321	37,87	38,47
O422-VIS	38,84	1		38,84	38,84
O423-BSK	36,29	8	0,560	35,80	37,18
O423-KOR	37,90	3	0,417	37,57	38,37
O423-KVA	35,99	4	2,471	32,36	37,74
O423-KVJ	38,28	1		38,28	38,28
O423-KVS	37,75	3	0,185	37,54	37,89
O423-MOP	38,21	4	0,496	37,61	38,71
O423-RILP	35,92	1		35,92	35,92
O423-RIZ	35,81	4	0,992	34,48	36,71
O423-VIK	36,17	4	1,008	34,96	37,43
Sva VT	35,99	80	2,557	26,22	38,84

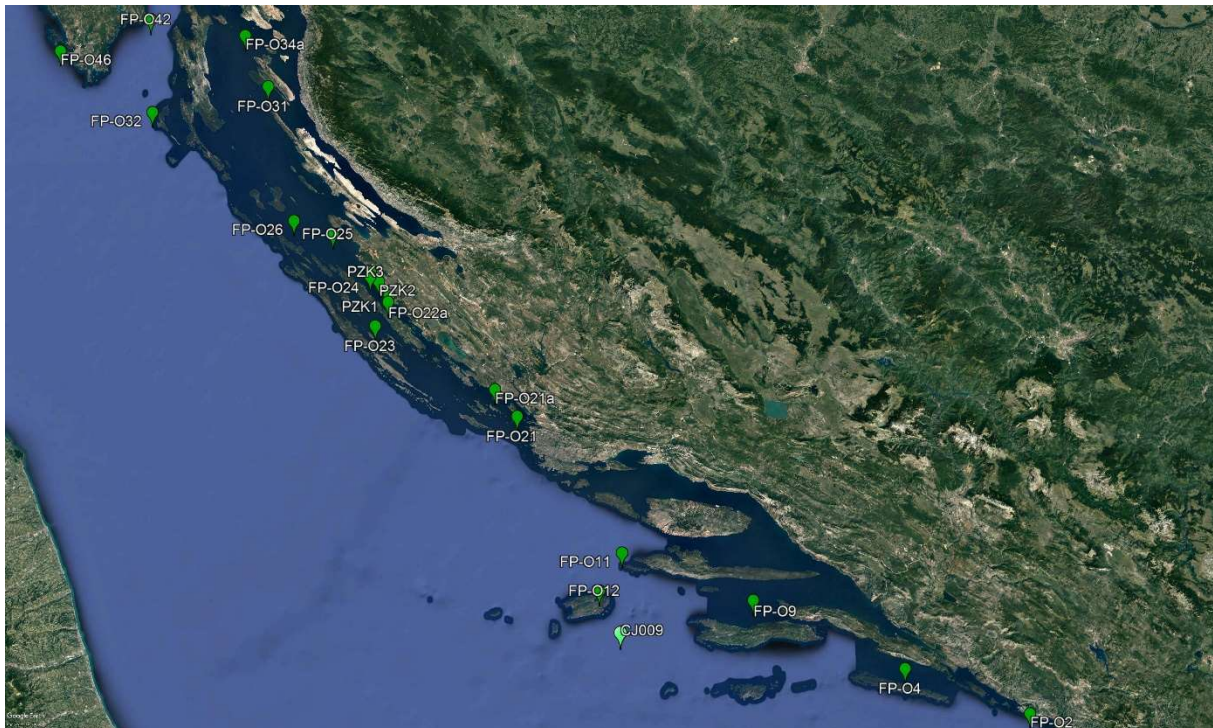
Tablica 2.3. Deskriptivna statistika površinskog saliniteta: srednje vrijednosti, apsolutni minimumi i maksimumi saliniteta i broj uzorkovanja za svako vodno tijelo eutrofnih područja tijekom razdoblja 2008.-2019.

VODNO TIJELO	Srednja vrijednost	N	Std	Min	Maks
O313-JVE	32,70	1		32,70	32,70
O423-MOP	37,78	16	0,495	36,33	38,17
O423-KVS	36,69	1		36,69	36,69
O423-VIK	36,75	1		36,75	36,75
O423-KVJ	37,05	2	0,113	36,97	37,13
O413-PZK	37,32	3	0,353	37,04	37,72
O423-BSK	37,49	4	0,197	37,20	37,64
O422-SJI	38,04	5	0,394	37,36	38,34
O423-KOR	37,80	5	0,300	37,44	38,21
O423-KVA	37,76	4	0,157	37,62	37,98
O412-ZOI	37,72	2	0,124	37,63	37,81
O313-ŽUC	37,66	1		37,66	37,66
O423-RIZ	37,70	1		37,70	37,70
O422-KVV	38,05	4	0,105	37,92	38,14
O422-VIS	38,37	1		38,37	38,37
Sva VT	37,61	51	0,835	32,70	38,37

2.2 Analiza indeksa bioraznolikosti na pritiske u tipu voda III-W

Područje istraživanja i metodologija

Na osnovu analize površinskog saliniteta vode, odabrano je 20 postaja sa srednjim godišnjim salinitetom iznad 37,4 koje pripadaju ovom tipu vode (Slika 2.9.).



Slika 2.9. Područje ispitivanja s analiziranim postajama za tip voda III-W.

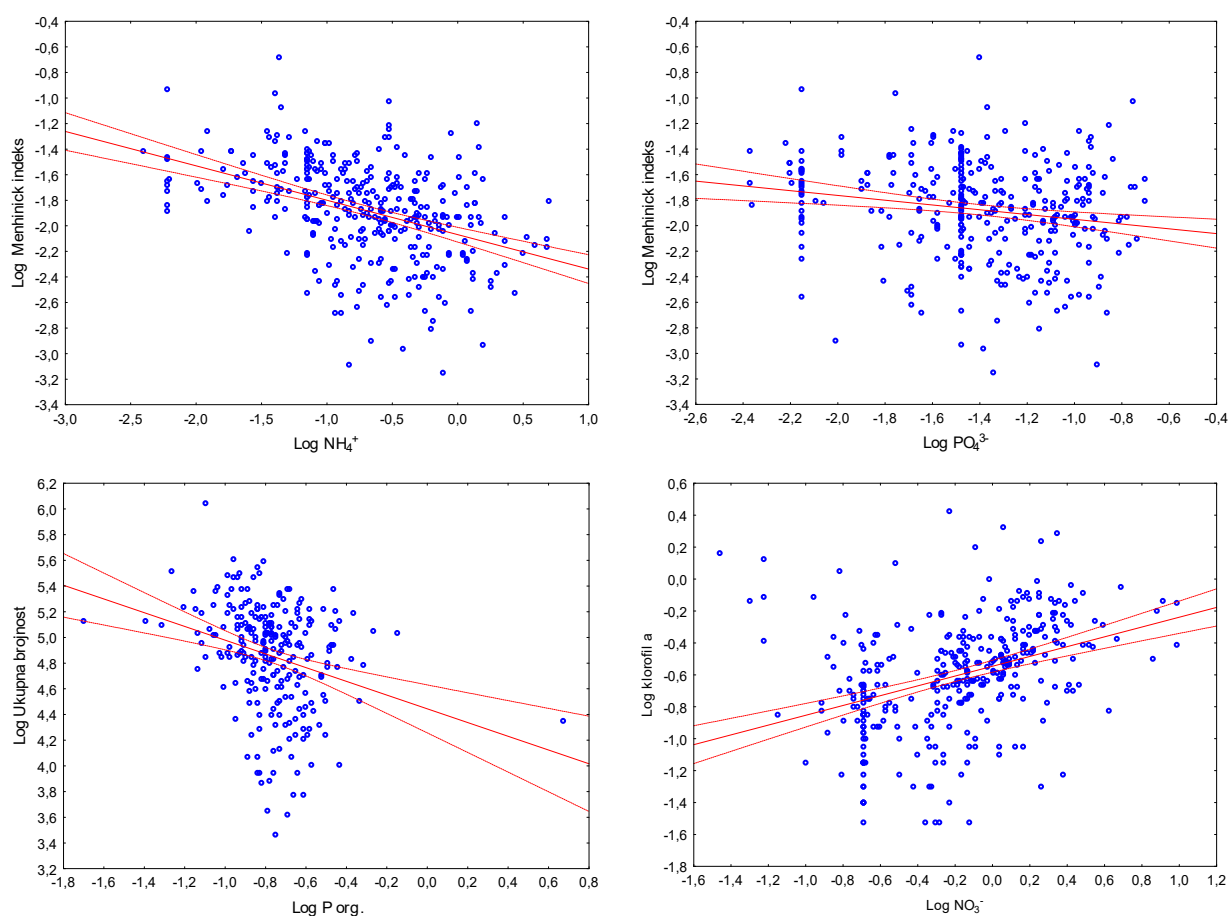
U cilju testiranja metode temeljene na biodegradaciji bioraznolikosti fitoplanktona analiziran je sastav fitoplanktonske zajednice na navedenim postajama. Sastav zajednice analiziran je pomoću Menhinick-ovog indeksa bioraznolikosti, Hulburtove indeks dominacije, frekvencije fitoplanktonskih cvatnji i ukupne abundancije zajednice. Prije analize je ispitana raspodjela podataka pomoću Shapiro-Wilk-ovog i Kolmogorov-Smirnov-og testa. Rezultati testova su pokazali da podaci navedenih indeksa nemaju normalnu raspodjelu pa su prije analize logaritmirani u cilju dobivanja normalne raspodjele podataka i pouzdanih rezultata statističkih analiza.

Odgovor na opterećenje

S ciljem odgovora na pritiske, pokazatelji biološke raznolikosti fitoplanktona analizirani su u odnosu na hranjive soli dušika i fosfora. Spearman rank korelacija između bioloških pokazatelja i koncentracije hranjivih soli pokazala je značajnu i relativno visoku korelaciju između Menhinick-ovog indeksa bioraznolikosti i koncentracije amonijevih iona (Tablica 2.4) (Slika 2.10.). Također je zabilježena značajna iako ne i visoka korelacija s ukupnim dušikom i fosfatima.

Tablica 2.4 Spearman rank korelacija između pokazatelja biološke raznolikosti, klorofila *a* i koncentracije hranjivih soli. $p < 0,05$

Biološki pokazatelji	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	DIN	N uk.	N org.	PO ₄ ³⁻	P uk.	P. org
Hulburtove indeks dominacije							0,16		
Menhinick indeks			-0,46	-0,11		-0,15	-0,21		-0,15
Ukupna brojnost			-0,14				-0,16		-0,32
Klorofil <i>a</i>	0,47		0,20	0,49	0,13				

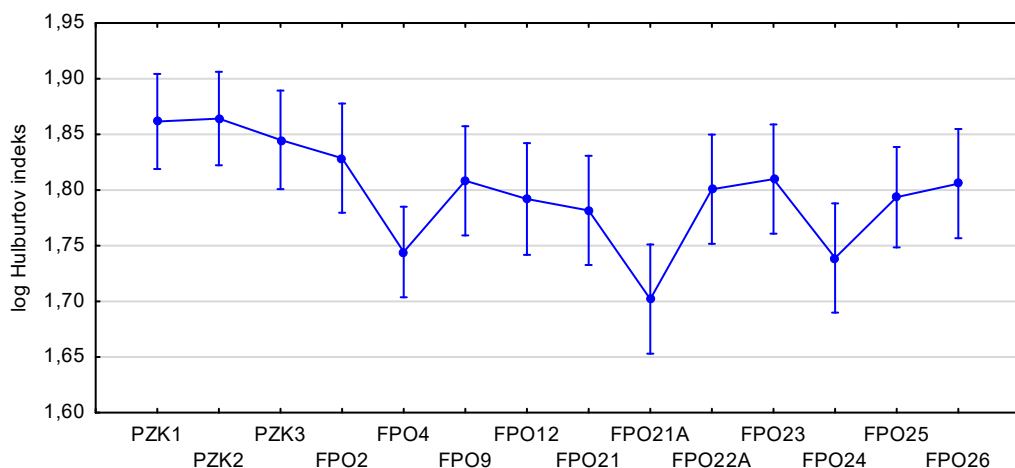


Slika 2.10. Korelacija između Menchinkovog indeksa raznolikosti i hranjivih amonijevih soli i fosfata; korelacija između ukupne brojnosti i organskog fosfora i korelacija između koncentracije klorofila i nitrata

Prostorna raspodjela bioloških pokazatelja i pritiska

Za određivanje razlika između istraživanih postaja korištena je one-way ANOVA statistička analiza koja utvrđuje da li postoji statistički značajna razlika između postaja. Međutim ova analiza samo određuje postoji li razlika, ali ne definira koje se postaje međusobno razlikuju. U cilju određivanja grupa postaja koje se međusobno razlikuju je korišten Fisher-ov LSD test (Least Significant Test). Analizirani su biološki pokazatelji i pritisci s kojima su imali najveću korelaciju.

Hulburtov indeks dominacije pokazao je značajnu, ali malu povezanost s koncentracijom fosfata (Tablica 2.4.). One-way ANOVA analiza je pokazala da postoji statistički značajna ($p < 0,05$) razlika između postaja (Slika 2.11.). Najveći indeksi dominacije su zabilježeni na postajama PZK1-PZK3 gdje su zabilježene i najveće koncentracije fosfata. Post hoc analiza je pokazala da su indeksi dominacije vrlo slični na svim postajama iako je izdvojila 3 postaje sa najnižim indeksima koji se značajno razlikuju.



Slika 2.11. One-way ANOVA analiza Hulburtoovog indeksa dominacije na istraživanim postajama

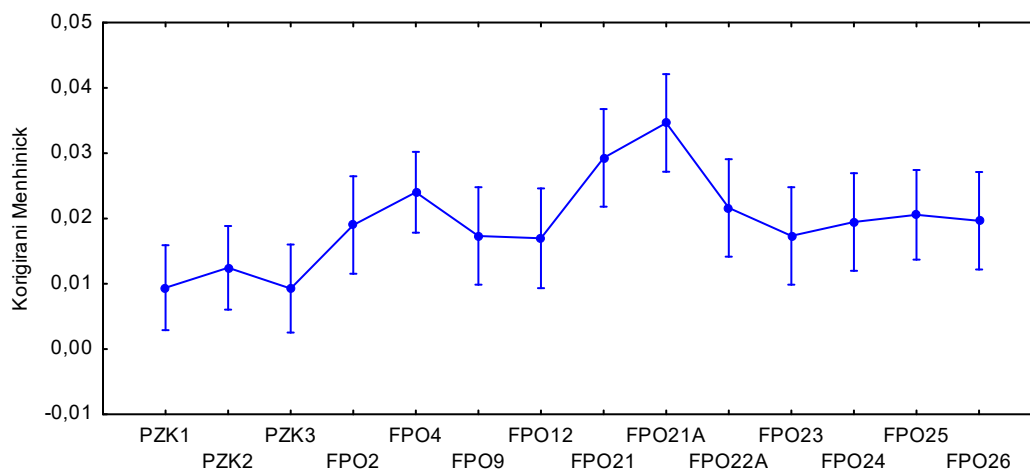
Tablica 2.5. Rezultati Fisher-ovog LSD testa i grupe postaja koje se međusobno razlikuju ($p < 0,05$) s obzirom na Hulburtoov indeks dominacije (srednja vrijednost)

Postaja	Hulburtoov indeks	1	2	3	4	5	6
FPO21A	53,45	****					
FPO24	56,95	****	****	****			
FPO4	57,57	****	****				
FPO21	62,66	****	****	****	****		
FPO12	63,61		****	****	****		
FPO25	64,96		****	****	****		
FPO22A	65,48		****	****	****	****	
FPO26	66,14		****	****	****	****	****
FPO9	66,54		****	****	****	****	****
FPO23	66,79			****	****	****	****
FPO2	69,38				****	****	****
PZK3	71,79				****	****	****
PZK1	74,19					****	****
PZK2	75,09						****

Raspon srednjih vrijednosti Hulburtoovog indeksa dominacije na postajama je bio od 53,45 do 75,09. Međutim vrijednosti su na najvećem broju postaja slične osim postaje s najvećim i najnižim indeksom dominacije koje se ne preklapaju s drugim postajama. Hulburtoov indeks je pokazao povezanost s koncentracijom fosfata ($r=0,16$; $p < 0,05$), ali zbog koeficijenta korelacije koji je manji od 0,2 smatra se da je ta veza neznatna odnosno da je nema (Petz, 1997). Zbog relativno neznatne povezanosti s

pritiscima i ujednačenih vrijednosti na ispitivanim postajama, Hulburtov indeks dominacije nije dovoljno osjetljiv pokazatelj stupnja eutrofikacije u vodama tipa III-W.

Menhinickov indeks bioraznolikosti je pokazao značajnu korelaciju s koncentracijom amonijevih soli i fosfata (Tablica 2.4.). Razlike među analiziranim postajama testirane su One-way ANOVA analizom i post hoc LSD testom (Tablica 2.6.).



Slika 2.12. One-way ANOVA analiza Menhinickovog indeksa bioraznolikosti na istraživanim postajama

Tablica 2.6. Rezultati Fisher-ovog LSD testa i grupe postaja koje se međusobno razlikuju ($p < 0,001$)

Postaja	Menhinickov indeks srednjak	1	2	3	4	5
PZK3	0,009	****				
PZK1	0,009	****				
PZK2	0,012	****	****			
FPO12	0,017	****	****	****		
FPO9	0,017	****	****	****		
FPO23	0,017	****	****	****		
FPO2	0,019	****	****	****	****	
FPO24	0,019		****	****	****	
FPO26	0,020		****	****	****	
FPO25	0,022		****	****	****	
FPO22A	0,022		****	****	****	
FPO4	0,024			****	****	
FPO21	0,029				****	****
FPO21A	0,036					****

Post hoc analiza je pokazala da je Menhinickov indeks bioraznolikosti sličan na najvećem broju postaja. Postaja FPO21A se statistički razlikuje od ostalih postaja i karakterizira je najveći indeks bioraznolikosti. Ovu postaju također karakterizira i nešto viša koncentracija klorofila a u odnosu na referentne vrijednosti. Ovakav rezultat je uobičajen jer je u pravilu bioraznolikost najveća u tzv. mezotrofnim područjima u kojima ima dovoljno hranjivih soli da može podržati rast većeg broja vrsta. Porast bioraznolikosti fitoplanktonske zajednice nije linearan s porastom eutrofikacije. (Sommer i sur.,1993) Naime, u ultraoligotrofnim vodama siromašnim hranjivim solima bioraznolikost je mala zbog isključivanja i kompeticije za hranjive soli, dok se blagim povećanjem eutrofikacije bioraznolikost povećava. Daljnjim porastom eutrofikacije, bioraznolikost ponovo opada jer prevladavaju tzv. oportunističke vrste koje brzo rastu i bolje iskorištavaju raspoloživu količinu nutrijenata. Budući da tip voda III-W uglavnom obuhvaća otvorene vode siromašne hranjivim solima, indeksi raznolikosti bi na najvećem broju postaja bili niski i neopravdano upućivali na lošiji ekološki status. Na osnovu dobivenih rezultata i svega navedenog, indeksi bioraznolikosti nisu dovoljno pouzdani za procjenu ekološkog statusa vezano za eutrofikaciju u ovom tipu voda.

Frekvencija cvatnji se ne može koristiti kao pokazatelj stupnja eutrofikacije za ovaj tip voda jer fitoplanktonske cvatnje nisu zabilježene u niti jednom uzorku. Učestalost cvatnji nam pokazuje koliko je puta abundancija jedne vrste premašila 50% ukupne abundancije uz uvjet da je abundancija te vrste veća od 5×10^5 stanica/L.

Ukupna abundancija zajednice

Ukupna abundancija fitoplanktonske zajednice na istraživanim postajama bila je u rasponu od 800 stanica L^{-1} do $1,09 \times 10^6$ stanica L^{-1} , sa srednjom vrijednosti $1,13 \times 10^5$ stanica L^{-1} ($\pm 9,78 \times 10^4$). Iako je zabilježeni veliki raspon abundancije zajednice, 87% svih vrijednosti je manji od $2,0 \times 10^5$ stanica L^{-1} , 12% ih je u rasponu od $2,0 \times 10^5$ stanica L^{-1} do $4,0 \times 10^5$ stanica L^{-1} , 0,7% je u rasponu od $4,0 \times 10^5$ stanica L^{-1} do $6,0 \times 10^5$ stanica L^{-1} i 0,3% je iznad $1,0 \times 10^6$ stanica L^{-1} . One way ANOVA analiza je pokazala da se istraživane postaje ne razlikuju značajno s obzirom na abundanciju. Nije zabilježen ni jasan odgovor abundancije na pritiske (Tablica 2.4.). Suprotno očekivanom, zabilježeno je smanjenje abundancije s porastom hranjivih soli. S obzirom na sve navedeno odnosno na prilično ujednačene abundancije na istraživanom području, ovaj parametar nije pouzdan pokazatelj promjene fitoplanktonske zajednice pod utjecajem eutrofikacije u otvorenim vodama.

Zaključak

Degradacija bioraznolikosti fitoplanktonske zajednice pod utjecajem porasta eutrofikacije analizirana je pomoću Menhinickovog indeksa bioraznolikosti, Hulburtovog indeksa dominacije, frekvencije fitoplanktonskih cvatnji i ukupne abundancije zajednice. Ni jedan od navedenih parametara nije se pokazao kao pouzdan i jednoznačan pokazatelj za porast eutrofikacije u otvorenim vodama. Naime, Hulburtove index dominacije i ukupna fitoplanktonska abundancija nisu pokazali jasnu i značajnu vezu s pritiscima, a vrijednosti su bile slične na većini istraživanih postaja pa nije bilo moguće odvojiti ih u pet različitih kategorija. Menhinickov index bioraznolikosti nije pouzdan pokazatelj jer se ne mijenja linearno u odnosu s porastom eutrofikacije, a niske vrijednosti mogu biti rezultat oligotrofnosti odnosno nedovoljne količine hranjivih soli koja bi podržala rast uobičajene fitoplanktonske zajednice. Cvatnje fitoplanktona u otvorenim vodama nisu zabilježene.

Dobiveni rezultati su očekivani jer su otvorene vode siromašne hranjivim solima i u pravilu podržavaju rast manjih vrsta koje su optimalnim omjerom površine i volumena prilagođene na takve uvjete.

Otvorene vode često karakteriziraju niski indeksi bioraznolikosti koji su više rezultat oligotrofnosti nego porasta eutrofikacije.

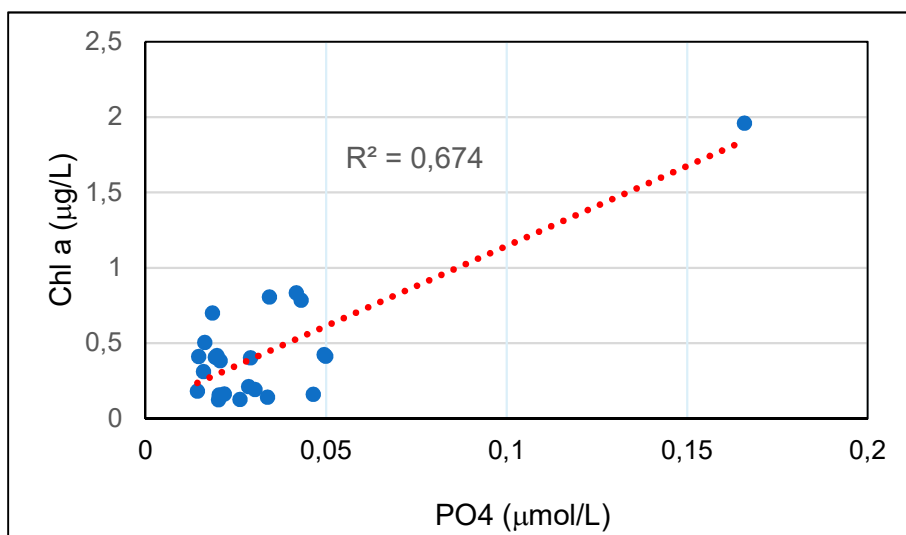
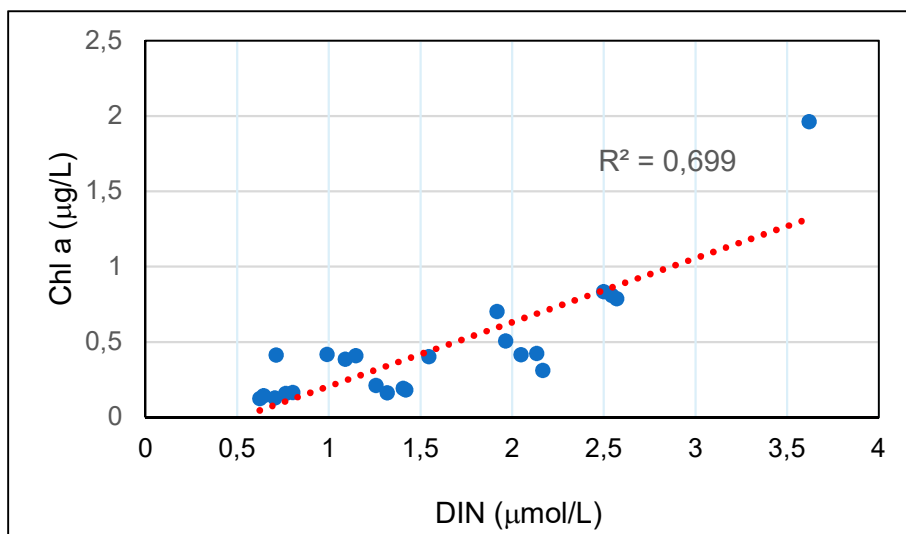
2.3 Analiza koncentracije klorofila *a* na pritiske u tipu voda III-W

U cilju testiranja odgovora koncentracije klorofila *a* na pritiske napravljena je Spearman rank korelacija između koncentracije klorofila *a* i hranjivih soli nitrata, nitrita, amonijevih iona, ukupnog anorganskog dušika, ukupnog dušika, fosfata i ukupnog fosfora (Tablica 2.7) i linearna regresija između geometrijskih srednjaka koncentracije klorofila *a* i ukupnih anorganskih soli dušika i fosfata (Slika 2.9) Korištena je neparametrijska Spearman rank analiza jer analizirani podaci nemaju normalnu raspodjelu. Statistički značajna korelacija je zabilježena s hranjivim solima dušika dok veza sa solima fosfora nije zabilježena (Tablica 2.7.) Najjača veza zabilježena je s koncentracijom nitrata odnosno ukupnim anorganskim solima dušika. Međusobni odnosi koncentracije klorofila *a* i hranjivih soli ispitani su linearnom regresijom njihovih geometrijskih srednjaka koji predstavljaju konstantu varijabilnih nizova podataka. Linearna regresije između geometrijskih srednjaka koncentracije klorofila i hranjivih soli dušika i fosfora pokazala je značajnu pozitivnu korelaciju koja pokazuje da s porastom koncentracije hranjivih soli raste i koncentracija klorofila *a* (Slika 2.9). Koeficijent korelacije (R^2) pokazuje koliki se postotak ukupne varijacije može objasniti linearnom ovisnošću analiziranih parametara. Koeficijent korelacije između koncentracije klorofila *a* i ukupnog anorganskog dušika je 0,699 i pokazuje da se 69,9% ukupne varijacije koncentracije klorofila *a* može objasniti linearnom ovisnošću o koncentraciji ukupnog anorganskog dušika. Koeficijent korelacije (R^2) između koncentracije klorofila *a* i koncentracije fosfata je 0,674 i pokazuje da se 67,4% ukupne varijacije koncentracije klorofila *a* može objasniti linearnom ovisnošću o koncentraciji fosfata. Linearna regresija je pokazala značajnu i visoku korelaciju između koncentracije klorofila *a* i koncentracije ukupnog anorganskog dušika i koncentracije fosfata. Analiza je potvrdila koncentraciju klorofila *a* kao parametar koji se mijenja u odnosu na pritiske i time je pouzdan pokazatelj ekološkog stanja s obzirom na eutrofikaciju odnosno opterećenje morskog ekosustava hranjivim solima.

Tablica 2.7. Spearman rank korelacija između koncentracije klorofila *a* i hranjivih soli dušika i fosfora

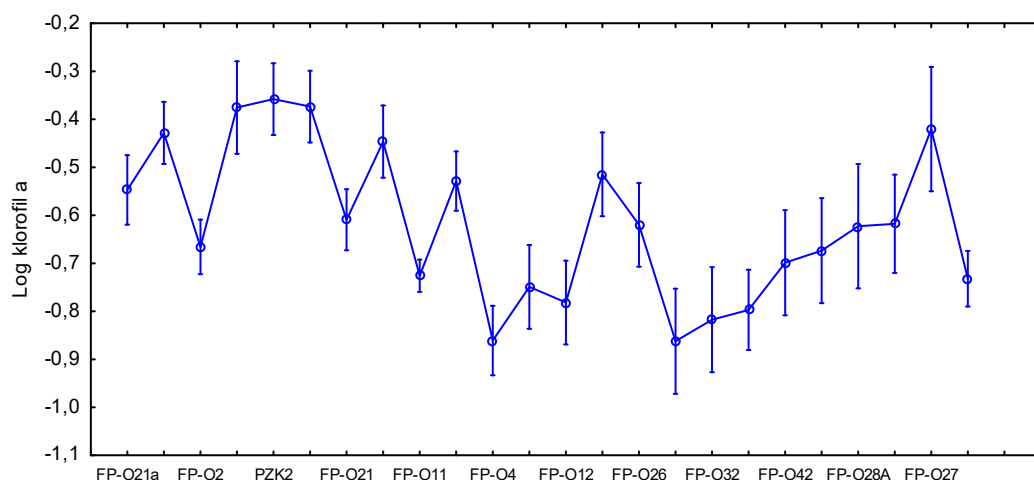
Hranjive soli	Spearman rank korelacija
Log NO3	0,47*
Log NO2	0,31*
Log NH4	0,20*
Log DIN	0,49*
Log Ntot	0,13*
Log Norg	0,11
Log PO4	0,08
Log Ptot	0,06

* $p < 0,05$



Slika 2.9. Odnosi između koncentracije klorofila *a* i ukupnog anorganskog dušika i fosfata

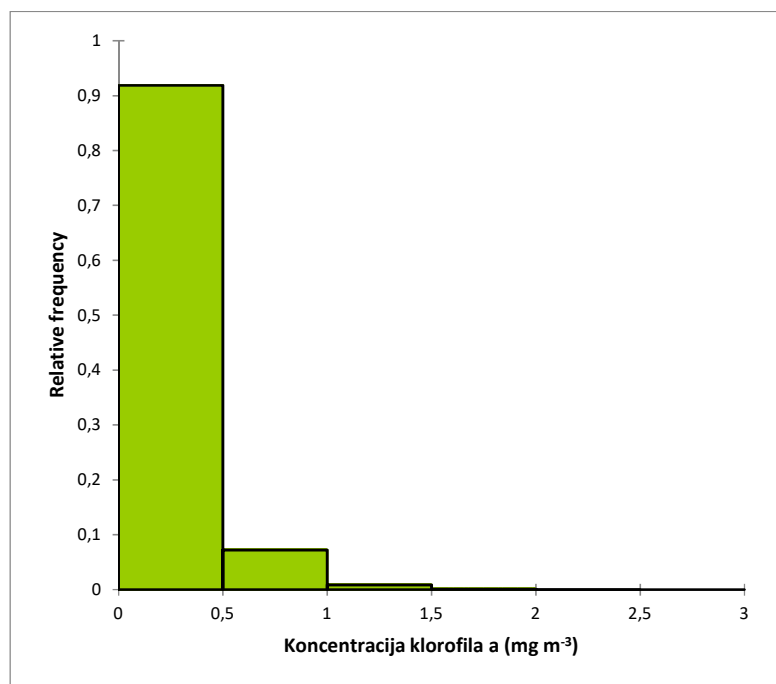
Nakon što smo utvrdili vezu između pritiska i koncentracije klorofila *a*, ispitali smo međusobnu razliku između analiziranih postaja s obzirom na koncentraciju klorofila *a*. Naime, za utvrđivanje graničnih vrijednosti potrebno je imati široki raspon vrijednosti kako bi se razlikovalo pet ekoloških stanja s obzirom na eutrofikaciju. Za to smo koristili one-way ANOVA test koji pomoću analize varijance određuje postojanje razlike između dviju grupa na osnovu odstupanja od aritmetičke sredine. One-way ANOVA analiza je pokazala da između postaja postoji statistički značajna razlika ($p < 0,05$) s obzirom na koncentraciju klorofila *a* (Slika 2.10.).



Slika 2.10. One-way ANOVA test razlike koncentracije klorofila *a* na istraživanim postajama

Međutim, ova analiza ne određuje koje se postaje međusobno razlikuju. Za identifikaciju postaja koje se razlikuju se koristi tzv. *post hoc* analiza kojoj je cilj utvrditi postaje odnosno grupe postaja koje se međusobno razlikuju (Tablica 2.8.). U ovoj smo studiji za *post hoc* analizu koristili Fisherov LSD test (the Least Significant Difference). Test je razdvojio 9 klastera u kojima je označio postaje koje se razlikuju od ostalih (neoznačenih). Analiza je pokazala da se najveći broj postaja međusobno preklapa s obzirom na srednje vrijednosti koncentracije klorofila *a*. Naime, većina tih postaja ima slične srednje vrijednosti koncentracije klorofila *a*, odnosno istovremeno pripadaju u više različitih klastera (Tablica 2.6.). Međusobno se najviše razlikuju klaster 1 i klaster 9 (Tablica 2.6.).

Na analiziranim postajama je više od 90 % vrijednosti ispod $0,5 \text{ mg m}^{-3}$ dok je na postajama koje spadaju klaster 1 (Tablica 2.4) 97% vrijednosti niže od $0,5 \text{ mg m}^{-3}$. Ovakvi rezultati ukazuju na uzak raspon vrijednosti koncentracije klorofila *a* koji se javlja u ovom tipu voda III-W (Slika 2.11.)



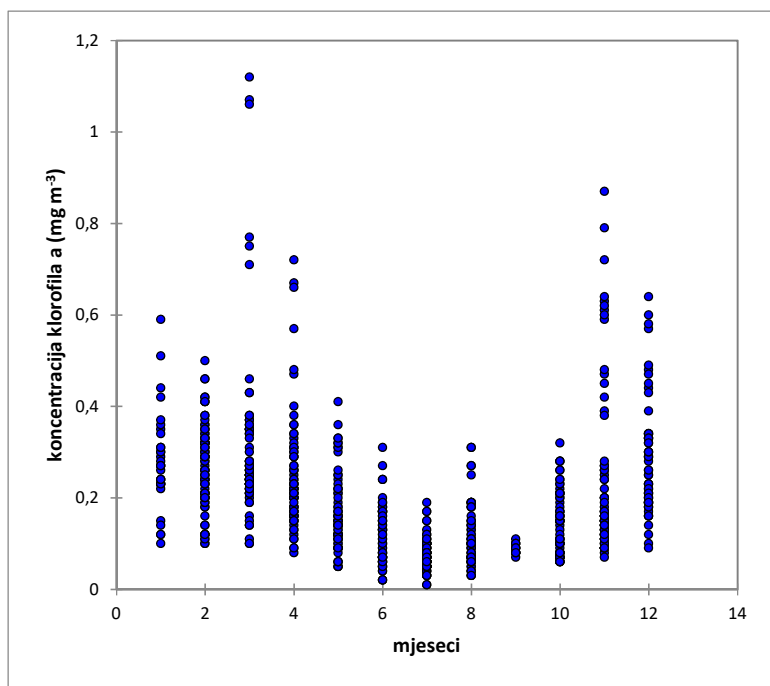
Slika 2.11. Učestalost raspodjele zabilježenih vrijednosti koncentracije klorofila *a* u tipu voda III-W

Tablica 2.8. Rezultati Fisher-ovog LSD testa i grupe postaja koje se međusobno razlikuju ($p < 0,001$) s obzirom na koncentraciju klorofila a .

Postaja	Srednja vrijednost	1	2	3	4	5	6	7	8	9
FP-O31	0,155714	****								
FP-O4	0,184844	****								
FP-O34a	0,190625	****								
FP-O32	0,193929	****	****	****						
FP-O12	0,196364	****	****							
CJ009	0,216600	****								
FP-O11	0,224915	****								
FP-O9	0,247045	****	****	****	****					
FP-O42	0,273214	****	****	****	****		****			
FP-O46	0,275357	****	****	****	****		****			
FP-O21	0,284217	****	****	****	****		****			
FP-O30	0,287813	****	****	****	****		****	****		
FP-O2	0,299327	****	****	****	****		****			
FP-O28A	0,315500	****	****	****	****	****	****	****	****	
FP-O26	0,319773	****	****	****	****	****	****	****		
FP-O21a	0,348750		****	****	****	****	****	****		
FP-O23	0,369545			****	****	****	****	****	****	
FP-O25	0,387045				****	****	****	****	****	
FP-O24	0,465500					****			****	****
FP-O22A	0,474237					****			****	****
FP-O27	0,482000					****	****	****	****	****
PZK1	0,484167					****		****	****	****
PZK3	0,502667								****	****
PZK2	0,542833									****

Koncentracija klorofila a na istraživanom području u površinskom sloju od 0m do 10m je bila u rasponu od 0,01 do 1,96 mg m⁻³. Raspon srednjih vrijednosti koncentracije klorofila a na ispitivanim postajama nije širok i kreće se u rasponu od 0,16 do 0,54 mg m⁻³. Ovako uzak raspon vrijednosti ne omogućava klasificiranje pet različitih kategorija ekološke kakvoće morske vode na osnovu postojećih podataka.

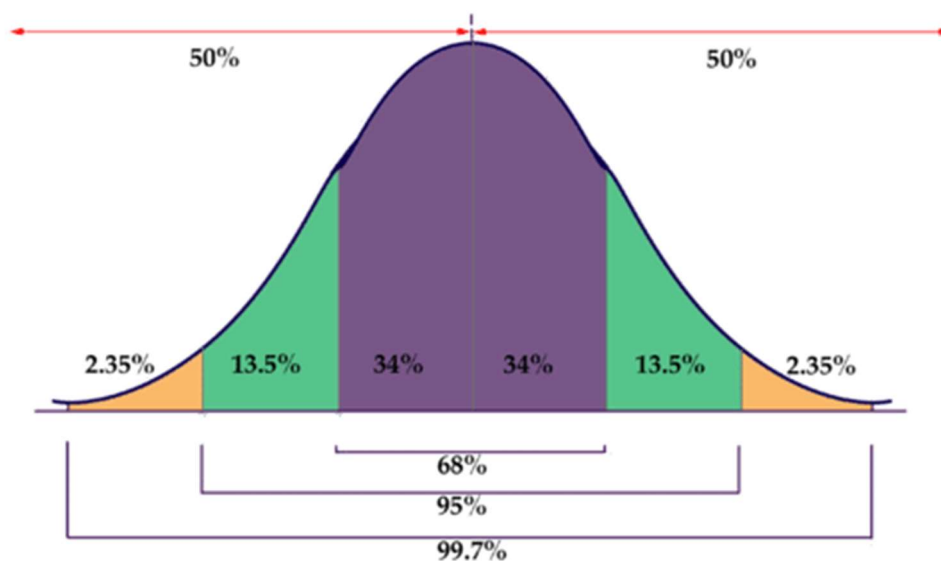
Na osnovu Fisher LSD analize izdvojili smo postaje prvog klastera za određivanje referente vrijednosti koncentracije klorofila a za ovaj tip voda jer ga karakteriziraju najniže vrijednosti koncentracije klorofila a (Tablica 2.4). Analizirani su uzorci površinskog sloja do dubine od 10m. Sezonski ciklus fitoplanktona na ovim postajama je karakterističan za otvorene vode u kojima se površinski sloj obogaćuje prirodnim putem (Slika 2.12). Naime, u ljetnom je razdoblju zbog stratifikacije onemogućen dotok hranjivih soli iz pridnenog u površinski sloj pa je taj sloj nakon proljetne cvatnje osiromašen hranjivim solima i karakterizira ga niska koncentracija klorofila a . U jesenskom i zimskom razdoblju dolazi do miješanja stupca vode zbog hlađenja površinskog sloja i učestalijih vjetrova što uzrokuje porast hranjivih soli, a kao posljedica je i veća koncentracija klorofila a u površinskom sloju. U proljetnom je razdoblju stupac vode još izmiješan i hranjive soli homogeno su raspoređene, a duži dani dodatno pogoduju razvoju fitoplanktonske zajednice. Zbog toga sezonski ciklus fitoplanktona karakterizira proljetni i jesensko/zimski maksimum te ljetni minimum koncentracije klorofila a . Opisani sezonski ciklus karakterističan je za umjereno topla mora i rezultat je prirodnog obogaćivanja površinskog sloja hranjivim solima.



Slika 2.12. Sezonska raspodjela koncentracije klorofila *a* u razdoblju od 2012 do 2019 na postajama koje pripadaju grupi 1 (Tablica 2.6.)

Referentna vrijednost je izračunata kao geometrijski srednjak koncentracije klorofila *a* na dubinama do 10m za postaje koje pripadaju prvom klasteru (Tablica 2.6.). Geometrijski srednjak je korišten jer podaci o koncentraciji hranjivih soli i klorofila *a* teže normalnoj raspodjeli kada su log transformirani. Naime, u tom slučaju geometrijski srednjak bolje procjenjuje središnje grupiranje i stabilizira varijancu (Giovanardi i Tromellini, 1992). Geometrijski srednjak smo izabrali i zbog lakše usporedbe s graničnim vrijednostima za top voda IIA (Giovanardi i sur., 2018).

Referentna vrijednost ($0,16 \text{ mgm}^{-3} (\pm 0,14)$) je izračunata kao geometrijski srednjak koncentracija klorofila *a* izmjerenih u površinskom sloju do 10m na postajama koje pripadaju prvom klasteru (Tablice 2.8., 2.9.). Granične vrijednosti za različite ekološke statuse određene su iz referentne vrijednosti koristeći standardnu devijaciju i *z-vrijednosti*. Granična vrijednost za vrlo dobro/dobro ekološko stanje određena je dodavanjem standardne devijacije odnosno *z-* vrijednosti na referentnu vrijednost. *Z*-score se može prikazati kao krivulja standardne normalne raspodjele (Slika 2.13.) na koju se može primijeniti empirijsko pravilo 68-95-99,7 koje kaže da se unutar 3 standardne devijacije nalaze gotovo svi podaci. *Z*-vrijednost pokazuje broj standardnih devijacija koje su veće ili manje od srednje vrijednosti. Polazeći od ovih postavki graničnu vrijednost za dobro/umjereno (D/U) ekološko stanje odredili smo dodavanjem 3,5 standardnih devijacija (*z*-vrijednosti) na referentnu vrijednost. Naime, vrlo je mala vjerojatnost da su vrijednosti veće od srednje referentne vrijednosti na koju su dodane 3 standardne devijacije slučajne i da spadaju u raspon vrijednosti izmjerenih na referentnom području. Dobivena granična vrijednost za D/U ekološko stanje ($0,66 \text{ mg m}^{-3}$) gotovo je jednaka graničnoj vrijednosti ($0,64 \text{ mg m}^{-3}$) koju su za ovaj tip voda odredili Giovanardi i sur., 2018. Naime, oni su preuzeli graničnu vrijednost za vrlo dobar/dobar ekološki status voda tipa IIA za graničnu vrijednost D/U ekološki status voda tip III-W.



Slika 2.13. Krivulja normalne raspodjele: 68 % rezultata nekog mjerenja nalazi se u intervalu srednja vrijednost $\pm 1SD$, 95 % rezultata u intervalu srednja vrijednost $\pm 2SD$, a 99.7 % rezultata u intervalu srednja vrijednost $\pm 3SD$.

Budući da je raspon vrijednosti koncentracija klorofila *a* u tipu voda III-W veoma uzak, granice za umjereno/loše (U/L) i loše/vrlo loše (L/VL) ekološko stanje ne mogu se odrediti iz postojećih podataka. Ove granice smo odredili na osnovu ekspertne procjene i pravilnosti koje su uočene između referentnih i graničnih vrijednosti za tipove voda IIA i III-W. Naime, dobivana referentna vrijednost i granične vrijednosti za VD/D i D/U ekološko stanje dobivene za tip voda III-W su dvostruko niže od istih za tip voda IIA. Granična vrijednost za D/U dodatno je korigirana i usklađena s graničnom vrijednosti koja je prihvaćena od strane EU za zemlje članice Italiju, Sloveniju i Hrvatsku. Iz tog je razloga geometrijski srednjak za D/U korigiran s $0,66 \text{ mg m}^{-3}$ na $0,64 \text{ mg m}^{-3}$. Na osnovu tih zapažanja i ekspertne procjene granične vrijednosti za U/L i L/VL uzeto su dvostruko manje granice od istih za tip voda IIA. Prilikom izračunavanja graničnih vrijednosti koristio se srednji godišnji geometrijski srednjak. Budući da mnoge zemlje članice koriste 90. percentil koncentracije klorofila *a*, za procjenu ekološkog stanja izračunate su očekivane vrijednosti 90. percentila prema Giovanardi i sur., 2018.

Tablica 2.9. referentna vrijednost i granične vrijednosti za procjenu ekološkog statusa na osnovu koncentracije klorofila *a* izražene kao geometrijski srednjak i 90 percentile

Geometrijski srednjak koncentracije klorofila <i>a</i> (mg m^{-3})	90. percentil koncentracije klorofila <i>a</i> (mg m^{-3})	Ekološki status
0,16	0,4	referentna vrijednost
0,30	0,8	vrlo dobro/dobro
0,64	1,7	dobro/umjereno
1,75	4,6	umjereno/loše
4,10	10,9	loše/vrlo loše

Izračunavanje omjera ekološke kakvoće (OEK)

Omjer ekološke kakvoće se prema Okvirnoj direktivi o vodama definira kao odstupanje od referentne vrijednosti i izračunava se kao omjer referentne i izmjerene vrijednosti koncentracije klorofila *a*.

$$OEK = \frac{\text{referentna vrijednost}}{\text{izmjerena vrijednost } a}$$

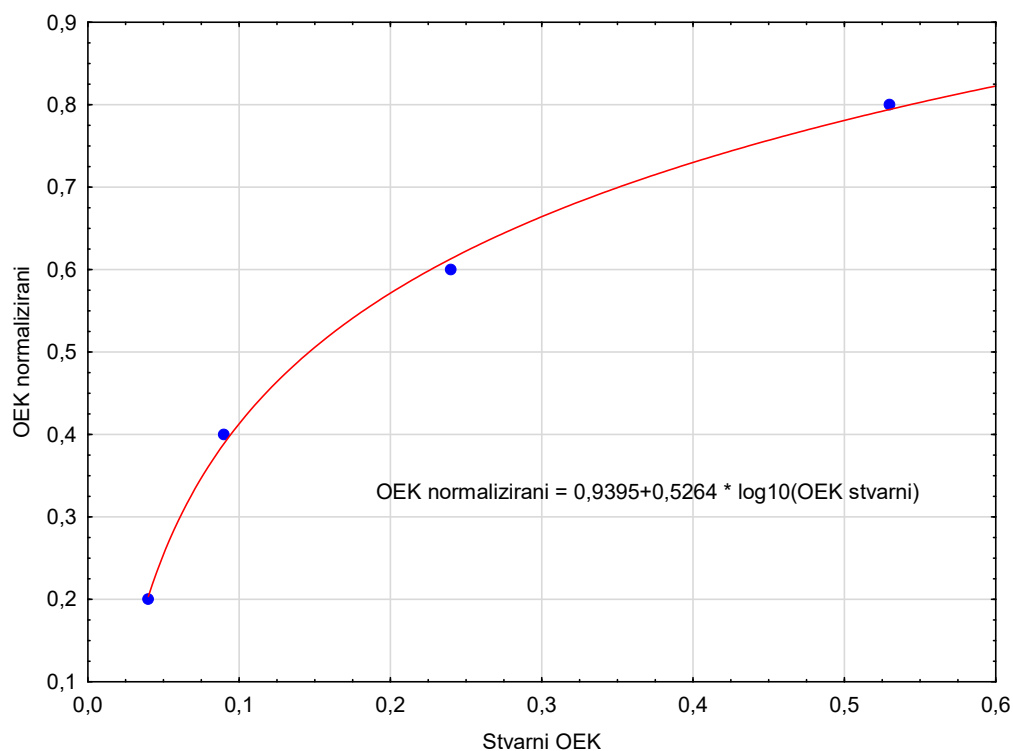
Budući da se za određivanje graničnih vrijednosti nisu koristile jednake udaljenosti jer porast koncentracije klorofila *a* nije linearan, stvarni OEK je normaliziran prema slijedećoj jednadžbi u skladu s Giovanardi i sur. (2018):

$$OEK \text{ normalizirani} = 0,9395 + 0,5264 * \log_{10}(OEK \text{ stvarni})$$

Stvarni OEK, normalizirani i OEK zadan prema Okvirnoj direktivi prikazani su tablici 2.10. , a povezanost stvarnih i normaliziranih omjera ekološke kakvoće je prikazana na slici 2.14.

Tablica 2.10. Izračunati omjeri ekološke kakvoće (OEK), normalizirane vrijednosti OEK i vrijednosti OEK prema Okvirnoj direktivi o vodama (ODV)

Ekološki status	OEK stvarni	OEK normalizirani	OEK prema ODV
vrlo dobro/dobro	0,53	0,79	0,80
dobro/umjereno	0,24	0,61	0,60
umjereno/loše	0,09	0,39	0,40
loše/vrlo loše	0,04	0,20	0,20



Slika 2.14. Odnos između omjera ekološke kakvoće (OEK) zadanog prema Okvirnoj direktivi o vodama (ODV) i normaliziranog OEK

3. Opis bioloških metoda ocjene ekološkog stanja na temelju fitoplanktona u priobalnim vodama, preme poglavljima definiranim u Metodologiji:

U okviru interkalibracijske grupe za Sredozemno more dogovoreno je između zemalja članica da se koncentracija klorofila a koristi za procjenu ekološkog statusa priobalnih voda vezano za biološki element fitoplankton. Uvažavajući regionalne razlike, Jadransko je more izdvojeno od ostatka Sredozemnog mora, a interkalibrirani su podaci sakupljeni u obalnim vodama Hrvatske, Italije i Slovenije.

3.1 Uzorkovanje

Uzorkovanje se obavlja sezonski, tijekom dana, usporedo s mjerenjem i uzorkovanjem vode za osnovne fizikalno-kemijske pokazatelje kao što su temperatura, salinitet, prozornost i hranjive soli.

Mjesto uzorkovanja

Uzorkovanje se obavlja na postajama definiranim kroz nacionalne mreže monitoringa na kojima se mjere i uzorkuju i osnovni fizikalno-kemijski pokazatelji, na standardnim oceanografskim dubinama (0 m, 5m, 10 m, 20 m, 30 m, 50, ... i 2 m iznad dna) ovisno o dubini postaje.

Oprema za uzorkovanje

Uzorkovanje morske vode za analizu fitoplanktonske zajednice obavlja se pomoću istraživačkog broda opremljenog za specifične potrebe istraživanja prijelaznih i priobalnih voda. Za uzorkovanje fitoplanktona potrebna je sljedeća oprema:

- Niskin-ovi i/ili Nansen-ovi crpci,
- uteg za zatvaranje crpaca,
- hidraulična (oceanografska) vitla
- polietilenske ili staklene bočice od 250 ili 500 ml,
- Secchi ploča za određivanje prozirnosti,
- višeparametarska CTD sonda,
- zamrzivač,
- hladnjak,
- terenski protokol,
- grafitna i kemijska olovka,
- vodootporni flomaster i
- samoljepive naljepnice.

Način uzorkovanja

U svim vodnim tijelima priobalnih voda uzorkuje se na standardnim oceanografskim dubinama (0,5 m, 5 m, 10 m, 20 m, 30 m, 50 m... i 2 m iznad dna, ovisno o dubini postaje). Iz crpaca se u polietilenske ili staklene bočice uzimaju poduzorci od 250ml za određivanje fitoplanktonske zajednice i od 500 ml za određivanje koncentracije klorofila *a*. Poduzorci za određivanje klorofila se filtriraju odmah na brodu i spremaju u zamrzivač do dolaska u laboratorij na kopnu odnosno do obrade uzorka.

Svaki uzorak mora biti pravilno označen naljepnicom koja mora sadržavati sljedeće podatke:

- oznaku vodnog tijela,
- oznaku mjerne postaje,
- dubinu uzorkovanja i
- datum i vrijeme uzorkovanja.

Konzerviranje i pohrana uzorka

Uzorci za određivanje fitoplanktonske zajednice konzerviraju se dodavanjem formaldehida konačne koncentracije u uzorku od 2%. Uzorci se do mikroskopske obrade čuvaju u hladnjaku. Filteri sa sakupljenim planktonskim stanicama za određivanje koncentracije klorofila *a* se do obrade čuvaju u zamrzivaču.

3.2 Laboratorijska obrada uzoraka

Oprema za laboratorijski rad

Materijal:

- Mili-Q voda,
- aceton p. a.,
- 0,1 M HCl,
- filtri od staklenih vlakana (Whatman GF/F), veličine pora 0,7 μm , promjera 47 mm,
- staklena menzura, 500 mL,
- Büchner-ov lijevak,
- kapaljka
- alu-folija i
- formaldehid

Oprema:

- centrifuga,
- laboratorijski fluorimetar,
- homogenizator,
- vakuumska pumpa,
- sustav za filtraciju,
- epruveta za homogeniziranje,
- kivete za centrifugiranje, 10 mL,
- staklene kivete za fluorimetar, okrugle, 12x35 mm s kapičom s navojem,
- pinceta,
- hladnjak
- zamrzivač
- komorice za sedimentaciju i
- invertni mikroskop.

Određivanje koncentracije klorofila *a*

Uzorci morske vode (do 500 mL) filtriraju se kroz staklene filtre promjera 47 mm i veličine pora 0,7 μm , uz podtlak do 20 kPa. Filter s ostatkom se ispere malom količinom Mili-Q vode, filtrira do suhoga, presavije i zaštiti alu-folijom te označi (vodno tijelo, postaja, datum i vrijeme uzorkovanja, dubina, volumen filtrirane vode) i pohrani u zamrzivaču na $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ do određivanja, a najduže do mjesec dana. U laboratoriju se koncentracija klorofila *a* određuje fluorimetrijskom metodom (Strickland i Parsons, 1972).

Mikroskopiranje

Iako se ocjena ekološke kvalitete provodi samo na osnovu koncentracije klorofila *a*, zbog potpunijeg uvida u stanje zajednice istovremeno se određuje sastav i brojnost fitoplanktonske zajednice. Analiza je neophodna zbog identifikacije vrsta koje uzrokuju cvatnje i porast koncentracije klorofila *a*. Podaci se koriste za opisnu procjenu stanja uz službenu procjenu preko koncentracije klorofila *a*.

Za određivanje sastava fitoplanktonske zajednice koristi se normirana metoda sedimentacije po Ultermöhl-u (EN 15204 Water quality). Uzorci morske vode uzimaju se crpcima na standardnim oceanografskim dubinama, a zatim se fiksiraju s 0,5 % - tnom otopinom formaldehida u konačnom

uzorku. Uzorci se do obrade na mikroskopu čuvaju na hladnom i tamnom mjestu. Neposredno prije mikroskopiranja uzorci morske vode sedimentiraju se u komoricama za sedimentaciju. Uzorci obalnog područja sedimentiraju se u komoricama od 25 ml, a uzorci otvorenog mora sedimentiraju se u komoricama od 100 ml. Vrijeme sedimentacije za obalno područje iznosi najmanje 24 sata dok je za otvoreno more najmanje 72 sata.

Nakon sedimentacije određivanje fitoplanktonskih vrsta i brojenje stanica obavlja se na obrnutom mikroskopu pri povećanju od 400 puta.

Determinacija

Za određivanje taksonomskog sastava fitoplanktona koriste se sljedeći priručnici: Van Heurck, 1899; Peragallo, 1908; Lebour, 1925; Gemeinhardt i Schiller, 1930; Hustedt, 1930, 1931; Schiller, 1933, 1937; Cupp, 1943; Proškina Lavrenko, 1955; Wall i Dale 1968; Parke i Dixon, 1976; Lassus, 1980; Dodge, 1982; Sournia, 1986; Ricard, 1987; Chrétiennot-Dinet, 1990; Tomas, 1993, 1995; Malinverno i sur., 2008; Young i sur., 2003; Young i sur., 2017; Round i sur., 1990.

Kvantifikacija

Strategija brojenja fitoplanktonskih stanica ovisi o cilju istraživanju i abundanciji vrste. Postoje tri strategije brojenja fitoplanktonskih stanica:

1. Brojenje slučajno odabranih polja
2. Brojanje u transektu
3. Brojenje čitavog dna komorice

U slučaju brojanja stanica u slučajno odabranim vidnim poljima broj stanica u litri morske vode izračunati prema sljedećoj formuli:

$$N = \frac{P \cdot \bar{X}}{p \cdot V}$$

N- broj stanica (L⁻¹)

P- površina dna komorice

X- srednja vrijednost broja stanica po vidnom polju

p- površina vidnog polja

V- volumen uzorka (L)

U slučaju brojanja stanica u jednom transektu broj stanica u litri morske vode izračunava se po sljedećoj formuli:

$$N \text{ (stanica L}^{-1}\text{)} = N \text{ stanica u transektu} \times F \times (1000/v)$$

N- broj stanica u litri morske vode

F-faktor transekta (površina dna komorice/površinu transekta)

v-volumen uzorka (ml)

U slučaju brojanja stanica u cijelom dnu komorice, izbrojeni broj stanica u volumenu komorice se preračuna u broj stanica po litri.

3.3 Izračunavanje indeksa/pokazatelja za ocjenu ekološkog stanja

Pokazatelji/indeksi za ocjenu ekološkog stanja

Za ocjenu ekološkog stanja tipa voda III W koristi se koncentracije fotosintetskog pigmenta klorofila *a* što je najjednostavnija i najčešće primjenjivana metoda za određivanje biomase fitoplanktona.

Referentne zajednice i opis bioloških zajednica u vrlo dobrom, dobrom i umjerenom stanju

Otvorene vode u kojima je zastupljen ovaj tip voda karakteriziraju zajednice u kojima dominiraju nanoplanktonske veličinske kategorije koje su optimalnim omjerom površine i volumena prilagođene na smanjenu količinu nutrijenata. Otvorene vode često karakteriziraju niski indeksi bioraznolikosti koji su više rezultat oligotrofnosti nego porasta eutrofikacije. Abundancije su najčešće reda veličine 10^5 stanica po litri. Uglavnom su to flagelatni organizmi nanoplanktonske veličine, kokolitofore, lančaste dijatomeje (*Chaetoceros*) i neoklopljeni dinoflagelati.

Referentne i najlošije vrijednosti pokazatelja ekološkog stanja

Referentna i najlošija odnosno granična vrijednost za loše i vrlo loše stanje (L/VL) su navedene u tablici 2.9. Referentna vrijednost za godišnji geometrijski srednjak $0,16 \text{ mg m}^{-3}$ ($\pm 0,14$) koncentracije klorofila *a* dok je granična vrijednost za vrlo loše stanje $4,10 \text{ mg m}^{-3}$.

Izračunavanje ekološkog stanja u pojedinačnom modulu

Ekološko stanje se računa na osnovu koncentracije klorofila *a* iz omjera ekološke kakvoće (OEK).

3.4 Utvrđivanje granica klasa

Granične vrijednosti za ekološka stanja vrlo dobro/dobro (VD/D) i dobro/umjereno (D/U) su određena **iz referentne vrijednosti pomoću standardne devijacije (SD) odnosno z-vrijednosti**. Z-vrijednost se može prikazati kao krivulja standardne normalne distribucije (Slika 2.13), na koju se može primijeniti empirijsko pravilo 68-95-99.7, koje kaže da se unutar 3 standardne devijacije nalaze gotovo svi podaci. Z-vrijednost označava broj standardnih devijacija većih ili manjih od srednje vrijednosti.

Na temelju ovih postavki, granična vrijednost za VD/D ekološko stanje dobivena je dodavanjem jedne SD odnosno z-vrijednosti na referentnu vrijednost. Prag za dobro/umjereno (D/U) ekološko stanje određen je dodavanjem 3,5 standardnih devijacija (z-vrijednosti) referentnoj vrijednosti. To je zato što je vrlo malo vjerojatno da će vrijednosti biti veće od srednje referentne vrijednosti, kojoj su dodane 3,5 standardne devijacije, i padaju unutar raspona vrijednosti izmjerenih u referentnom području. Utvrđena granična vrijednost ekološkog stanja D/U ($0,66 \text{ mg m}^{-3}$) gotovo je jednaka graničnoj vrijednosti ($0,64 \text{ mg m}^{-3}$) koju su utvrdili Giovanardi i sur. (2018) za ovaj tip voda. Budući da je granična vrijednost $0,64 \text{ mg m}^{-3}$ za ekološko stanje D/U prihvaćena od strane EU za zemlje članice Italiju, Sloveniju i Hrvatsku, prihvaćena je kao granična vrijednost za D/U ekološko stanje

Granične vrijednosti za umjereno/loše (U/L) i loše/vrlo loše (L/VL) ekološko stanje ne mogu se odrediti iz postojećih podataka jer je raspon izmjerenih koncentracija klorofila *a* vrlo uzak. Ove granične vrijednosti su određene stručnom procjenom na osnovu dugogodišnjeg rada i analize fitoplanktonske zajednice i uočene pravilnosti između referentnih i graničnih vrijednosti za obalne vode. Naime, referentna vrijednost i pragovi za ekološki status VD/D i D/U utvrđeni za tip vodnog tijela III -W dvostruko su manji od onih za tip vodnog tijela IIA. Na temelju ovih zapažanja i stručne procjene, granične vrijednosti za U/L i L/VL za tip vodnog tijela III -W postavljene su dvostruko manje od graničnih

vrijednosti za iste kategorije za vodno tijelo tipa IIA. Za izračun pragova korištena je godišnja geometrijska sredina. Budući da mnoge države članice koriste 90. percentil koncentracije klorofila *a*, očekivane vrijednosti 90. percentila izračunate su za procjenu ekološkog statusa prema Giovanardi et al., 2018. Sve granične vrijednosti su navedene u Tablici 2.9.

3.5 Izračunavanje omjera ekološke kakvoće (OEK)

Izmjerene vrijednosti koncentracije klorofila *a* se pretvaraju u vrijednost omjera ekološke kakvoće (OEK) tako da se referentna vrijednost specifična za ovaj tip voda (III W) podijeli s godišnjim geometrijskim srednjakom koncentracije klorofila *a* prema formuli:

$$OEK = \frac{\text{referentna vrijednost}}{\text{godišnji geometrijski srednjak}}$$

Budući da se za određivanje graničnih vrijednosti nisu koristile jednake udaljenosti jer porast koncentracije klorofila *a* u odnosu na opterećenje nije linearan, stvarni OEK je normaliziran prema slijedećoj jednačini u skladu s Giovanardi i sur. (2018):

$$OEK \text{ normalizirani} = 0,9395 + 0,5264 * \log_{10}(OEK \text{ stvarni})$$

Stvarni OEK i normalizirani OEK zadan prema Okvirnoj direktivi prikazani su tablici 2.10., a povezanost stvarnih i normaliziranih omjera ekološke kakvoće je prikazana na slici 2.14.

4. Granice klasa ekološkog stanja pratećih fizikalno-kemijskih pokazatelja za nacionalne tipove prijelaznih i priobalnih voda

Prateće fizikalno-kemijske pokazatelje u prijelaznim i priobalnim vodama čine, prema Vodiču za zajedničku strategiju implementacije Okvirne direktive o vodama, broj 5 „Prijelazne i priobalne vode – Tipologija, referentni uvjeti i klasifikacijski sustavi“ (Common Implementation Strategy, 2003):

- Prozirnost;
- Temperatura;
- Režim kisika;
- Salinitet;
- Koncentracije hranjive soli;
- Specifične onečišćujuće tvari.

S obzirom na to da do ovog trenutka postoje jedino upute za usklađivanje stanja hranjivih soli s biološkim elementima kakvoće (pretežito fitoplanktona) (Phillips i sur., 2018), u ovom poglavlju prikazani su rezultati izračuna graničnih vrijednosti hranjivih soli (otopljeni anorganski dušik, ukupni dušik, ortofosfati i ukupni fosfor) za područje prijelaznih i priobalnih voda Jadranskog vodnog područja u rasponu od vrlo dobrog do vrlo lošeg stanja u odnosu na biološki element fitoplankton.

Ovdje je potrebno istaknuti da se pod pojmom:

- Otopljeni anorganski dušik podrazumijeva zbroj koncentracija anorganskih soli dušika (nitrat + nitrit + amonijeve soli);
- Ukupni dušik podrazumijeva zbroj koncentracija anorganskih soli dušika i otopljenog organskog dušika;
- Ukupni fosfor podrazumijeva zbroj koncentracija ortofosfata i otopljenog organskog fosfora.

Također treba istaknuti da se sve koncentracije i granične vrijednosti hranjivih soli, navedene u ovom poglavlju, odnose na N i P. U slučaju otopljenog anorganskog dušika to je zbroj koncentracija dušika u nitratima, nitritima i amonijevim solima ($DIN = NO_3-N + NO_2-N + NH_4-N$), a u slučaju ortofosfata to je fosfor u ortofosfatima (PO_4-P). Koncentracije, prikazane za ukupni dušik i ukupni fosfor se također odnose na N, odnosno na P.

Problematika određivanja, odnosno usklađivanja graničnih vrijednosti hranjivih soli sa stanjem bioloških elemenata kakvoće obrađena je i kroz dvije radionice Ecostat grupe u Berlinu 2017. (Best Practice Guide on Nutrients) i u Bukureštu 2018. godine (Developing, understanding and using nutrient boundaries).

Prijedlog graničnih vrijednosti hranjivih soli prikazan u ovoj studiji odnosi se na sve tipove prijelaznih voda koja se javljaju u Jadranskom vodnom području:

- HR-P1_2 i HR-P1_3 (oligohalini estuariji krupno i sitnozrnatog sedimenta sa salinitetom $0,5 < s < 10$;
- HR-P2_2 i HR-P2_3 (mezo i polihalini estuariji krupno i sitnozrnatog sedimenta s salinitetom $s > 10$;

kao i za sve tipove priobalnih voda:

- HR-O3_12 i HR-O3_13 (poli-euhaline plitke priobalne vode krupno i sitnozrnatog sedimenta sa salinitetom $34,5 \leq s \leq 37,5$ i pripadnosti interkalibracijskom tipu II.A. Jadransko more);
- HR-O3_22 i HR-O3_23 (poli-euhaline priobalne vode krupno i sitnozrnatog sedimenta sa salinitetom $34,5 \leq s \leq 37,5$ i pripadnosti interkalibracijskom tipu II.A. Jadransko more);
- HR-O4_13 (euhaline plitke priobalne vode sitnozrnatog sedimenta sa salinitetom $s > 37,5$ i pripadnosti interkalibracijskom tipu III.W. Jadransko more);
- HR-O4_22 i HR-O4_23 (euhaline priobalne vode krupno i sitnozrnatog sedimenta sa salinitetom $s > 37,5$ i pripadnosti interkalibracijskom tipu III.W. Jadransko more).

S obzirom na to da faktori dubina u navedenim tipovima prijelaznih voda te dubina i granulometrijski sastav u tipovima priobalnih voda nemaju utjecaj na granične vrijednosti hranjivih soli, u nastavku teksta ovi tipovi označeni su skraćeno kao HR-Prijelazne_P1 i HR-Prijelazne_P2 te HR-Priobalne_IIA i HR-Priobalne_IIIW.

4.1 Izvori podataka i metoda određivanja graničnih vrijednosti hranjivih soli

Za određivanje graničnih vrijednosti korišteni su podaci prikupljeni tijekom monitoringa prijelaznih i priobalnih voda u sklopu pružanja usluga „Sustavno ispitivanje kakvoće prijelaznih i priobalnih voda“ u razdoblju od 2012. do 2020., za potrebe Hrvatskih voda. Svi podaci koji su korišteni za određivanje graničnih vrijednosti priloženi su u excel datotekama „Podaci_Prijelazne vode_2012-20“ i „Podaci_Priobalne vode_2012-20“.

Određivanje graničnih vrijednosti hranjivih soli obavljeno je:

- prema uputama s radionice „Razvoj, razumijevanje i primjena graničnih vrijednosti hranjivih soli“ (Developing, understanding and using nutrient boundaries), koja je održana u Bukureštu od 6. do 7. studenog 2018. i bila organizirana od strane ECOSTAT-a, JRC-a;
- uz korištenje računalnog programa „Statistical tool kit“ (<https://circabc.europa.eu/w/browse/6a4a9f9f-f5d6-4b7c-803e-ea5242ce9a85>), čija je

primjena demonstrirana na radionici. Primijenjeni „Statistical tool kit“ priložen je u prilogu (excel file „ToolKit_v6c), a detaljnije upute korištenja mogu se naći u dodatku „Appendix Best Practice guide“ (<https://circabc.europa.eu/w/browse/6750287f-6f76-4846-9a68-c1e4687f7b6a>).

Primijenjeni „Statistical tool kit: ToolKit_v6c“ u nastavku teksta će se zbog jednostavnosti navoditi kao „ToolKit“.

4.2 Prethodna priprema podataka i njihova statistička obrada za izračun graničnih vrijednosti hranjivih soli pomoću alata „ToolKit“

U sklopu monitoring programa „Sustavno ispitivanje kakvoće prijelaznih i priobalnih voda“ tijekom razdoblja od 2012. do 2020. godine provedeno je:

- 359 mjerenja fizikalno-kemijskih parametara te koncentracija klorofila-a u pojedinim slojevima vodenog stupca na postajama u tipu HR-Prijelazne_P1;
- 455 mjerenja fizikalno-kemijskih parametara te koncentracija klorofila-a u pojedinim slojevima vodenog stupca na postajama u tipu HR-Prijelazne_P2;
- 2889 mjerenja fizikalno-kemijskih parametara te koncentracija klorofila-a u pojedinim slojevima vodenog stupca na postajama u tipu HR-Priobalne_IIA;
- 1020 mjerenja fizikalno-kemijskih parametara te koncentracija klorofila-a u pojedinim slojevima vodenog stupca na postajama u tipu HR-Priobalne_IIIW.

Priprema podataka za unos u računalni program „ToolKit“ obavljena je u četiri koraka.

Korak 1

Rezultati svih mjerenja pohranjeni su u excel-datotekama koje se nalaze u prilogu ove studije. Primjer upisanih podataka za prijelazne vode prikazan je u tablici 4.1. Uz opće podatke o tipu vode, pripadajućem estuariju, vodnom tijelu, postaji, datumu i dubini uzorkovanja (z), u excel tablicama prikazani su i rezultati mjerenja saliniteta (S) te koncentracija hranjivih soli - otopljenog anorganskog dušika (DIN), ukupnog dušika (N_{tot}), ortofosfata (PO₄) i ukupnog fosfora (P_{tot}). Koncentracije hranjivih soli prikazane su u jedinici $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$. Pored koncentracija hranjivih soli, u tablicama su prikazani i omjeri ekološke kakvoće za fitoplankton (EQR fito), izračunati prema multimetrijskom fitoplanktonskom indeksu (MFI; NN 96/19) uz primjenu jednadžbe 4.1:

$$\text{MFI} = \text{srednja vrijednost OEK}(100 - \delta 2); \text{OEK}(100 - F); \text{OEK}(D); \text{OEK}(\text{Chl } a) \quad (\text{Jednadžba 4.1})$$

u kojoj je:

- Hulburt-ov indeks dominacije ($\delta 2$)
- Frekvencija fitoplanktonskih cvatnji (F)
- Menhinick-ov indeks (D)
- Koncentracija klorofila a (Chl a).

Podaci o navedenim parametrima iz jednadžbe 4.1 također su prikazani u excel datotekama za prijelazne vode.

Tablica 4.1 Isječak podataka korištenih za izračun graničnih vrijednosti stanja hranjivih soli u prijelaznim vodama.

TIP VODE	ESTUARIJ	VODNO TIJELO	POSTAJA	GODINA	MJESEC	z	S	DIN	Ntot	PO4	Ptot	Chl a	EQR chl	EQR frek cvatnji	EQR Hulburt	EQR Menhinick	EQR fito
Prijelazne: Tip P2 (S>10)	Cetina	P2_3-CE	FP-P8	2012	10	0	34,32	5,77	50,04	0,064	0,106	0,22	2,27	1	1,67	4,25797007	2,299
Prijelazne: Tip P2 (S>10)	Ombla	P2_2-OM	FP-P2	2012	7	0	38,61	1,07	7,40	0,091	0,199	0,11	4,55	1	1,25	0,09939029	1,724
Prijelazne: Tip P2 (S>10)	Cetina	P2_3-CE	FP-P8	2012	7	0	37,60	2,07	7,81	0,098	0,433	0,13	3,85	1	0,21	1,76291069	1,705
Prijelazne: Tip P2 (S>10)	Cetina	P2_2-CE	FP-P7	2012	10	0	36,68	4,11	9,42	0,056	0,206	0,24	2,08	1	0,66	2,69363534	1,609
Prijelazne: Tip P2 (S>10)	Cetina	P2_2-CE	FP-P7	2012	6	0	37,46	1,53	8,17	0,017	0,288	0,19	2,63	1	0,93	1,28190193	1,461
Prijelazne: Tip P2 (S>10)	Neretva	P2_3-NE	FP-P5a	2012	6	0	36,39	2,82	8,77	0,047	0,274	0,18	2,78	1	0,91	0,52632433	1,303
Prijelazne: Tip P2 (S>10)	Cetina	P2_2-CE	FP-P7	2012	7	0	33,88	3,03	8,10	0,137	0,360	0,19	2,63	1	0,53	0,58880955	1,187

Primjer podataka za priobalne vode (HR-Priobalne_IIA) prikazan je u tablici 4.2. Za razliku od podataka za prijelazne vode, kod priobalnih voda su, uz opće podatke i koncentracije hranjivih soli, prikazane uz ustanovljene koncentracije klorofila a i referentne vrijednosti klorofila a (0,33 µg/L kod tipa HR-Priobalne_IIA; odnosno 0,16 µg/L kod tipa HR-Priobalne_IIIW).

Tablica 4.2 Isječak podataka korištenih za izračun graničnih vrijednosti stanja hranjivih soli u priobalnim vodama (HR-Priobalne_IIA).

TIP VODE	VODNO TIJELO	POSTAJA	GODINA	MJESEC	DAN	z	S	DIN	Ntot	PO4	Ptot	Chl a	Chl a Ref vrijednost
Priobalne:Tip IIA	O423-BSK	BSK2	2012	8	28	5	38,68	0,63	8,59	0,010	0,178	0,01	0,33
Priobalne:Tip IIA	O423-BSK	BSK2	2012	8	28	0	38,69	1,08	9,54	0,058	0,201	0,01	0,33
Priobalne:Tip IIA	O423-BSK	BSK1	2012	8	28	0	38,52	1,57	5,51	0,010	0,209	0,03	0,33
Priobalne:Tip IIA	O423-BSK	BSK1	2012	8	28	5	38,53	1,58	9,18	0,018	0,178	0,03	0,33
Priobalne:Tip IIA	O423-BSK	BSK2	2012	8	28	10	38,69	1,02	7,98	0,013	0,172	0,04	0,33
Priobalne:Tip IIA	O423-BSK	BSK2	2012	6	18	10	37,94	2,80	7,70	0,091	0,219	0,04	0,33
Priobalne:Tip IIA	O423-BSK	BSK1	2012	8	28	10	38,69	1,66	8,52	0,053	0,175	0,05	0,33
Priobalne:Tip IIA	O423-BSK	BSK5	2012	8	28	0	38,10	1,38	6,54	0,130	0,207	0,07	0,33

Korak 2

Sljedeći korak u pripremi podataka za izračun graničnih vrijednosti za hranjive soli je definiranje dijela vodenog stupca na koje se granične vrijednosti odnose, odnosno koji dio vodenog stupca je najrelevantniji kao pokazatelj stanja fitoplanktona i hranjivih soli. Predlaže se da je kod tipa:

- HR-Prijelazne_P1 to površinski sloj (0,5m);
- HR-Prijelazne_P2 to sloj od površine do 5m;
- HR-Priobalne_IIA i HR-Priobalne_IIIW to sloj od površine do 10m.

Ovaj prijedlog donosi promjene samo kod prijelaznih voda u odnosu na dosadašnji propis o dubinama uzorkovanja (NN96/2019). Uzimajući kriteriji dubine uzorkovanja, svi setovi podataka za pojedine tipove voda su zatim „pročišćeni“ od podataka koje se odnose na ostale dubine uzorkovanja.

Korak 3

S obzirom da se stanje podržavajućih i bioloških elemenata kakvoće i prioritarnih tvari u vodnim tijelima ocjenjuje na osnovi rezultata mjerenja tijekom jedne godine, postojeći podaci za prijelazne i priobalne vode također su podijeljeni u devet jednogodišnjih razdoblja (od 2012. do 2020.) te su unutar pojedinih godina podaci sortirani:

- Kod prijelaznih voda prema rastućim vrijednostima EQR_fit;
- Kod priobalnih voda prema rastućim vrijednostima klorofila a.

Uzimajući granične vrijednosti omjera ekološke kakvoće za fitoplankton (Tablica 4.3), svaki godišnji set podataka za prijelazne i priobalne vode podijeljen je u pet kategorija stanja (vrlo dobro, dobro, umjereno, loše i vrlo loše) s pripadajućim koncentracijama hranjivih soli (Tablica 4.4, primjer HR-Priobalne_IIIW za 2014. godinu).

Tablica 4.3 Granične vrijednosti omjera ekološke kakvoće za biološki element kakvoće fitoplankton u svim tipovima prijelaznih i priobalnih voda (NN 96/2019; Giovarnardi i sur. 2018; ova studija) i HR-Priobalne_IIIW (ova studija).

Tip površinske vode	Granična vrijednost	Omjer ekološke kakvoće*
HR-Prijelazne_P1 HR-Prijelazne_P2	Vrlo dobro/Dobro	0,81
	Dobro/Umjereno	0,61
	Umjereno/Loše	0,41
	Loše/Vrlo loše	0,21
HR-Priobalne_IIA	Vrlo dobro/Dobro	0,82
	Dobro/Umjereno	0,61
	Umjereno/Loše	0,4
	Loše/Vrlo loše	0,19
HR_Priobalne_IIIW	Vrlo dobro/Dobro	0,79*
	Dobro/Umjereno	0,61*
	Umjereno/Loše	0,39*
	Loše/Vrlo loše	0,2*

* Vrijednosti omjera ekološke kakvoće kod tipa HR_Priobalne_IIIW odnose se na normalizirani OEK.

Tablica 4.4 Primjer organizacije podataka za 2014. godinu kod tipa HR-Priobalne_IIIW.

PODACI (0-10m)												
TIP VODE	VODNO TIJELO	POSTAJA	GODINAMJESEC	DAN	z	S	DIN	Ntot	PO4	Ptot	Chl a	
Priobalne: Tip IIIW	O423-MOP	FP-O11	2014	8	23	0	37,72	1,01	14,07	0,033	0,615	0,1
Priobalne: Tip IIIW	O423-MOP	FP-O11	2014	10	9	0	37,28	0,87	11,10	0,033	0,143	0,19
Priobalne: Tip IIIW	O423-MOP	FP-O11	2014	10	9	10	37,64	1,96	6,93	0,033	0,134	0,21
Priobalne: Tip IIIW	O423-MOP	FP-O11	2014	11	14	0	37,79	1,81	7,80	0,098	0,214	0,24
Priobalne: Tip IIIW	O423-MOP	FP-O11	2014	12	10	0	37,54	2,02	11,82	0,033	0,079	0,25
Priobalne: Tip IIIW	O423-MOP	FP-O11	2014	11	14	10	37,92	1,75	7,95	0,066	0,128	0,27
Priobalne: Tip IIIW	O423-MOP	FP-O11	2014	12	10	10	38,12	1,30	8,10	0,033	0,153	0,3
Priobalne: Tip IIIW	O413-PAG	FP-O28a	2014	8	28	0	36,12	1,68	15,74	0,033	0,098	0,38
Priobalne: Tip IIIW	O413-PAG	FP-O28b	2014	8	28	5	35,95	1,11	15,15	0,033	0,095	0,42
Priobalne: Tip IIIW	O413-PAG	FP-O28a	2014	8	28	5	36,12	6,70	38,02	0,033	0,127	0,44
Priobalne: Tip IIIW	O413-PAG	FP-O28b	2014	8	28	9	35,96	0,86	14,85	0,033	0,144	0,46
Priobalne: Tip IIIW	O413-PAG	FP-O28b	2014	8	28	0	35,95	1,95	16,04	0,033	0,097	0,47
Priobalne: Tip IIIW	O413-PAG	FP-O28a	2014	8	28	10	36,12	4,11	32,08	0,033	0,075	0,5
Priobalne: Tip IIIW	O413-PAG	FP-O28b	2014	11	20	9	36,56	1,69	13,75	0,096	0,211	0,59
Priobalne: Tip IIIW	O413-PAG	FP-O28b	2014	11	20	0	35,71	2,06	12,12	0,166	0,282	0,61
Priobalne: Tip IIIW	O413-PAG	FP-O28a	2014	11	20	10	36,76	1,54	12,26	0,079	0,178	0,62
Priobalne: Tip IIIW	O413-PAG	FP-O28b	2014	11	20	5	36,40	1,88	11,41	0,074	0,173	0,63
Priobalne: Tip IIIW	O413-PAG	FP-O28a	2014	11	20	5	36,42	1,85	14,67	0,033	0,159	0,69
Priobalne: Tip IIIW	O413-PAG	FP-O28a	2014	11	20	0	36,33	1,98	14,82	0,069	0,149	0,71

Korak 4

Podaci o godišnjim koncentracijama hranjivih soli unutar pojedinih grupa (prema stanju biološkog elementa kakvoće fitoplanktom, primjer HR-Priobalne_IIIW – Tablica 4.4) su zatim statističkom obradom svedeni na jedan broj te je izvršeno testiranje dobivenih rezultata s tri statističke metode. Ove metode uključuju izračun srednjih vrijednosti, tj. aritmetičkih odnosno prosječnih vrijednosti, medijana i geometrijskih sredina. U tablici 4.5 prikazan je primjer za otopljeni anorganski dušik uz izračun OEK fitoplanktona kao geometrijskog godišnjeg srednjaka.

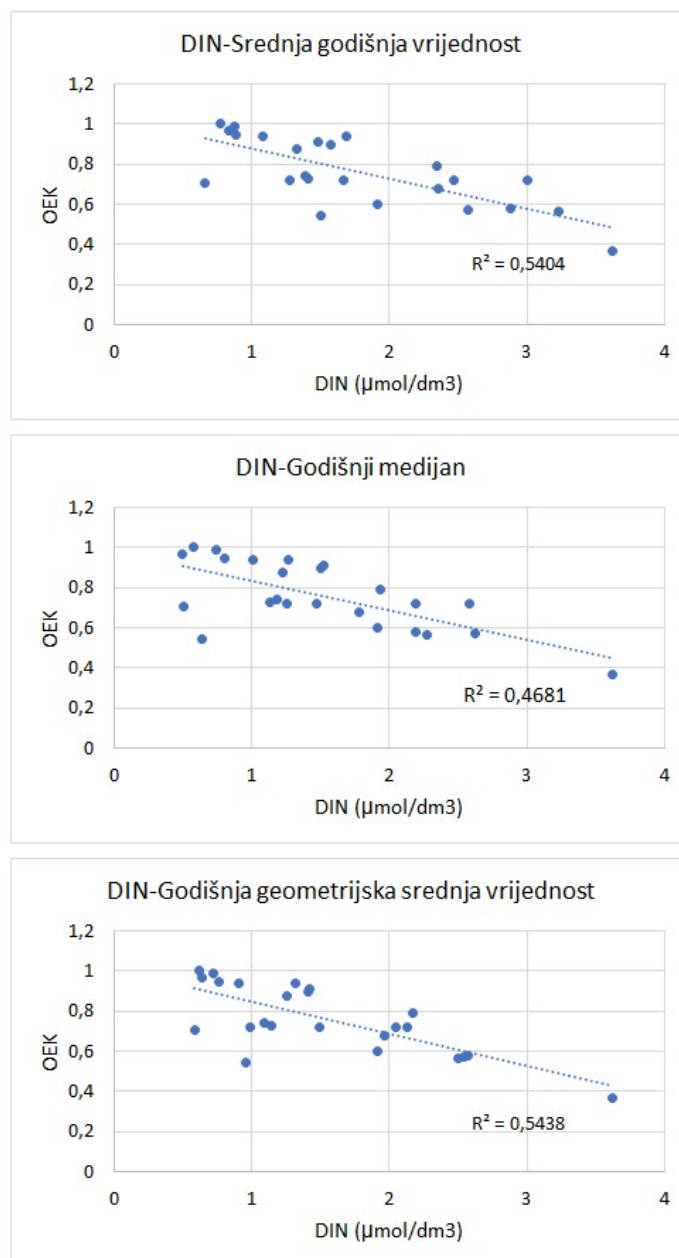
Prema koeficijentima determinacije (R^2) najslabije slaganje OEK-a i DIN-a ustanovljeno je u slučaju izračuna vrijednosti pomoću medijana ($R^2 = 0,468$), dok su kod izračuna koncentracija DIN-a pomoću dvije ostale statističke metode postignute skoro identične vrijednosti koeficijenata determinacije ($R^2 = 0,540$ i $0,544$, Slika 4.1).

Istovjetno testiranje napravljeno je i za ostale hranjive soli kao i ostale tipove priobalnih i prijelaznih voda, a postignuti rezultati, tj. ustanovljeni koeficijenti determinacije, ukazuju na to da je aritmetička sredina, odnosno prosječna godišnja vrijednost, najpogodnija metoda za obradu podataka o koncentracijama hranjivih soli. Na osnovi rezultata testiranja najpogodnije metode obrade, svi podaci o hranjivim solima, koji su u nastavku ove studije korišteni za izračun graničnih vrijednosti pomoću alata „ToolKit“, odnose se na prosječnu godišnju koncentraciju (PGK).

Grafički odnosi omjera ekološke kakvoće i izračunatih koncentracija otopljenog anorganskog dušika (Tablica 4.5) prikazani su na slici 4.1.

Tablica 4.5 Godišnje vrijednosti koncentracija hranjivih soli za vrlo dobro, dobro, umjereno, loše i vrlo loše stanje BEK-a Fitoplankton, izračunate različitim metodama za tip vode HR-Priobalne_IIIW

OEK_NORM.		Koncentracije otopljenog anorganskog dušika (DIN) ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$)		
Godina	OEK_norm.	Prosječna godišnja vrijednost	Godišnji medijan	Geometrijska godišnja srednja vrijednost
2012	0,938210213	1,69	1,27	1,32
2012	0,722442773	3,00	2,59	2,05
2012	0,575783533	2,88	2,19	2,57
2012	0,366705163	3,62	3,62	3,62
2013	0,898643344	1,57	1,50	1,41
2013	0,716861939	2,47	2,19	2,14
2013	0,562382496	3,23	2,28	2,50
2014	0,911021724	1,48	1,53	1,42
2014	0,676982977	2,36	1,78	1,97
2014	0,602112481	1,92	1,92	1,92
2015	0,941000376	1,08	1,01	0,91
2015	0,719667897	1,66	1,47	1,50
2015	0,545263792	1,50	0,64	0,96
2016	0,967232794	0,84	0,50	0,64
2016	0,739291793	1,39	1,18	1,09
2017	0,999304211	0,77	0,57	0,62
2017	0,725625972	1,41	1,13	1,15
2018	0,876460232	1,33	1,22	1,26
2018	0,787708264	2,34	1,94	2,17
2019	0,944307436	0,89	0,80	0,77
2019	0,720638902	1,28	1,26	0,99
2019	0,569748595	2,57	2,62	2,54
2020	0,986720274	0,88	0,75	0,73
2020	0,705394833	0,66	0,51	0,58



Slika 4.1 Linearan odnos omjera ekološke kakvoće fitoplanktona s koncentracijama otopljenog anorganskog dušika (DIN) izračunatog različitim statističkim metodama na podacima priobalnih voda HR-Priobalne_IIIW.

4.3 Odabir metode za izračun graničnih vrijednosti hranjivih soli pomoću alata „Toolkit“

Raspoložive metode za izračun graničnih vrijednosti hranjivih soli u alatu „Toolkit“

Alat „Toolkit“ nudi nekoliko statističkih metoda za harmonizaciju graničnih vrijednosti hranjivih soli s graničnim vrijednostima bioloških elemenata kakvoće. Ovdje je posebno značajno napomenuti da tijekom radionice „Developing, understanding and using nutrient boundaries“, održane u Bukureštu od 6. do 7. studenog 2018. godine, nisu date preporuke koja se metoda posebno preporučuje, već je to ostavljeno korisnicima na izbor.

U nastavku je dat kratki pregled raspoloživih metoda za izračun graničnih vrijednosti hranjivih soli s primjerima rezultata izračuna. Ovi primjeri izračuna preuzeti su iz alata „ToolKit“ i odnose se na koncentracije ukupnog fosfora (izražene u $\mu\text{g/L}$) u rijekama u odnosu na biološki element kakvoće fitoplankton.

Metode linearne regresije

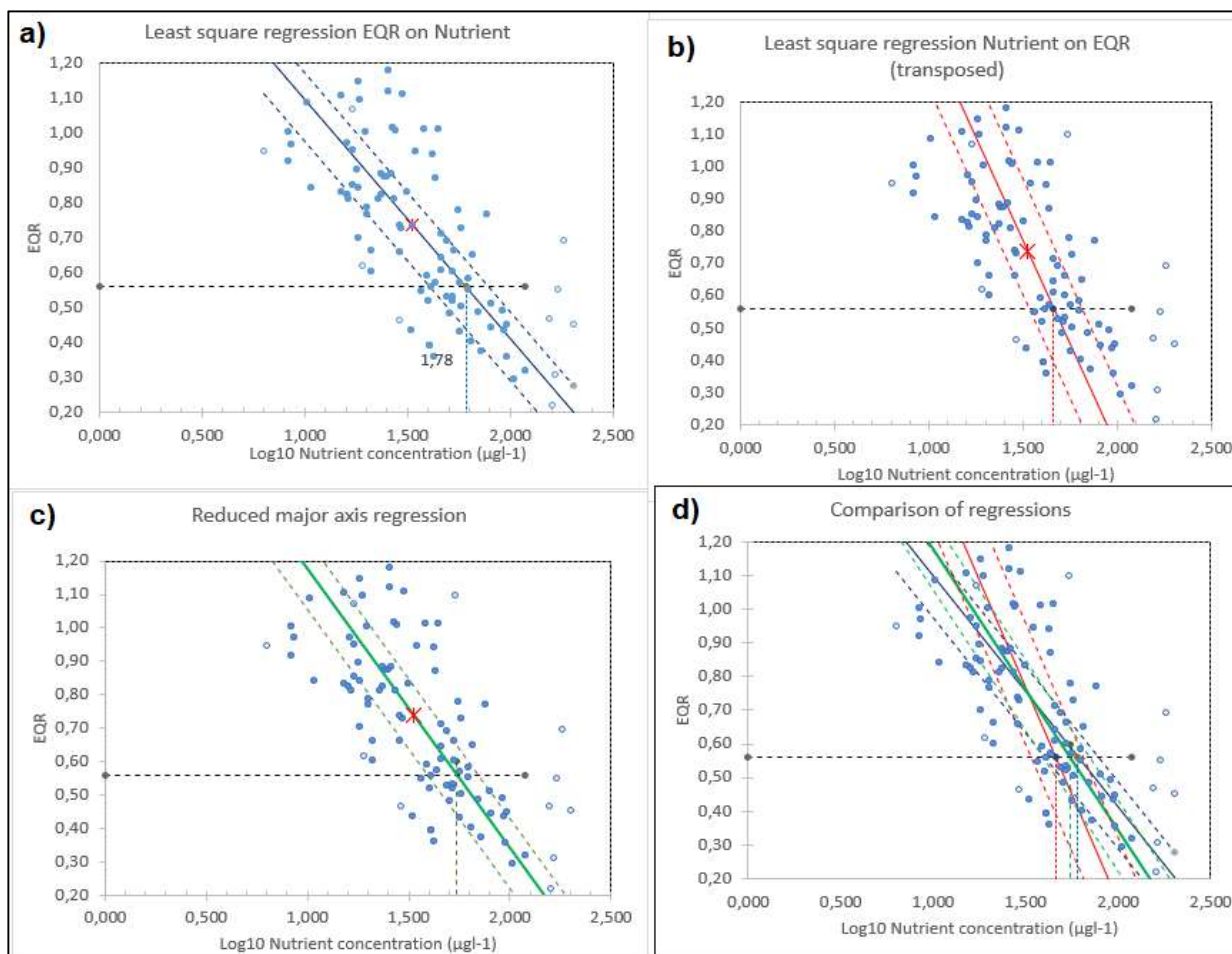
Alat „Toolkit“ nudi 4 metode linearne regresije. Kod prve metode (Slika 4.2.a), granične vrijednosti za hranjive soli (prikaz na slici odnosi se na dobro/umjereno) određuju se iz sjecišta granične vrijednosti biološkog elementa s pravcem dobivenog izračunom najmanjih kvadrata, pri čemu je nezavisna varijabla OEK (odnosno EQR) vrijednost biološkog elementa, a zavisna koncentracija hranjivih soli. Kod ove metode pretpostavlja se da su OEK vrijednosti neupitne, dok se kod koncentracija hranjivih soli mogu javljati i pogreške.

Kod druge regresijske metode (Slika 4.2b), postupak određivanja graničnih vrijednosti hranjivih soli je istovjetan, samo što je ovdje nezavisna varijabla koncentracija hranjivih soli, a zavisna OEK vrijednosti biološkog elementa, tj. pretpostavlja se da su koncentracije hranjivih soli točne, a EQR vrijednosti upitne. Ovdje je potrebno napomenuti da su na slici 4.2b, x i y vrijednosti transponirane kako bi na y osi bile EQR vrijednosti.

Treća regresijska metoda (Slika 4.2c) je relativno nova metoda nazvana „Ranged Major Axis Regression“ ili „Reduced Major Axis Regression“, a pretpostavlja da su obje varijable zavisne, odnosno da podaci o OEK vrijednostima kao i o koncentracijama hranjivih soli mogu sadržavati greške.

Usporedba dobivenih graničnih vrijednosti hranjivih soli za dobro/umjereno prikazana je na slici 4.2d., odnosno u tablici 4.6. Prema rezultatima iz ove tablice, najviša granična vrijednost određena je linearnom metodom u kojoj su hranjive soli odabrane kao zavisna varijabla, dok je najniža vrijednost određena kod metode u kojoj su OEK vrijednosti zavisne varijable. Treća metoda („Ranged“ ili „Reduced Major Axis Regression“, kod koje se oba parametra smatraju zavisnim varijablama) daje graničnu vrijednost koja se nalazi između prve dvije metode.

Četvrta raspoloživa metoda je „Metoda regresije standardiziranih glavnih osi“ („Standardised Major Axis Regression“), koja pretpostavlja da je greška varijance proporcionalna varijanci od X (koncentraciji hranjivih soli) i Y (omjeru ekološke kakvoće). Rezultati ove metode za graničnu vrijednost dobro/umjereno iznose (uz iste ulazne podatke kao i kod prve tri regresijske metode) za $\text{Log } 10 (\mu\text{g L}^{-1}) = 1,71$, što odgovara koncentraciji od $51,29 \mu\text{g L}^{-1}$. Rezultati ove metode za graničnu vrijednost dobro/umjereno relativno su slični rezultatima metode LR-c (Tablica 4.6).



Slika 4.2 Regresijski pravci dobiveni metodom najmanjih kvadrata iz podataka o EQR vrijednostima biološkog elementa kakvoće i pripadajućih koncentracija hranjivih soli (podaci se odnose na ogledni primjer iz programa „Toolkit“; hranjive soli kao zavisna varijabla (a), EQR kao zavisna varijabla (b), oba parametra su zavisne varijable (c), usporedba dobivenih rezultata (d)).

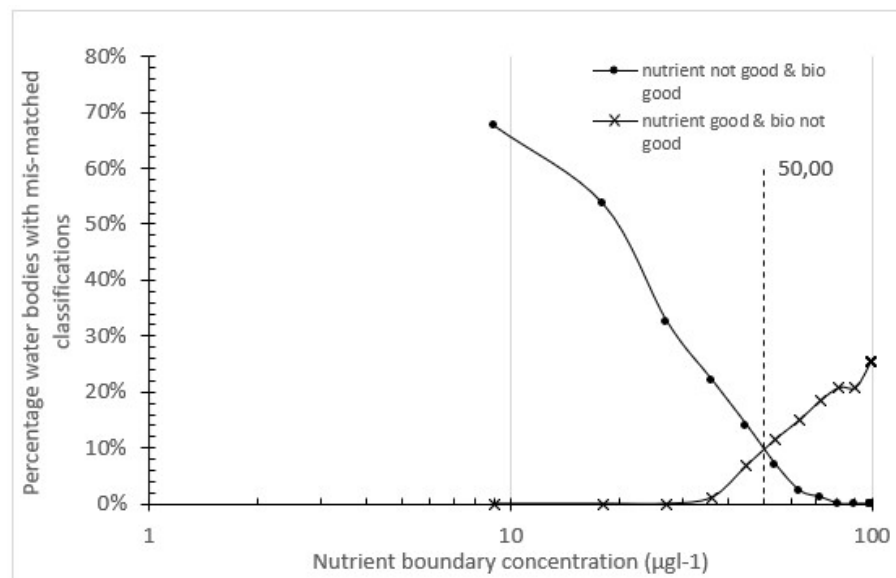
Tablica 4.6 Granične vrijednosti hranjivih soli za stanje dobro/umjereno određene linearnim regresijama: hranjive soli zavisna varijabla (LR-a), OEK zavisna varijabla (LR-b) i oba parametra zavisne varijable (LR-c).

Metoda	Granična vrijednost (D/U) za hranjivu sol	
	Log 10 ($\mu\text{g L}^{-1}$)	c ($\mu\text{g L}^{-1}$)
LR-a	1,78	60,26
LR-b	1,66	45,71
LR-c	1,74	54,95

Metoda neusklađenosti (Mismatch)

Ovom metodom se granične vrijednosti dobro/umjereno određuju iz sjecišta dvaju stanja hranjivih soli i biološkog elementa (**stanje 1** i **stanje 2**). U **stanju 1**, stanje hranjivih soli definirano je kao „nije dobro“ dok je stanje biološkog elementa definirano kao „dobro“. U **stanju 2**, stanje hranjivih soli definirano je kao „dobro“ dok je stanje biološkog elementa definirano kao „nije dobro“. Sjecišta ovih dvaju **stanja**

(kad je stanje oba elementa definirano kao dobro) predstavlja graničnu vrijednost hranjivih soli za dobro/umjereno. Grafički prikaz ove metode prikazan je na slici 4.3.



Slika 4.3 Određivanje granične vrijednosti hranjivih soli pomoću metode neusklađenosti

Rezultat od 50 µg L⁻¹ kao granična vrijednost za dobro/umjereno, u skladu je s rezultatima linearne regresije.

Kategorijske metode

Ove metode zasnovane su na izračunu statističkih vrijednosti (75-ti percentil, medijan i 25-ti percentil) koncentracija hranjivih soli koji su ustanovljene u pet klasa stanja (vrlo dobro do vrlo loše) biološkog elementa kakvoće.

Granične vrijednosti moguće je odrediti na osnovi:

- prosječnih viših i nižih kvantila susjednih klasa (average adjacent class upper & lower quartil)
- prosječnih medijana susjednih klasa (average adjacent class median)
- 75-tog kvartila klase

Granične vrijednosti hranjivih soli za dobro/umjereno, određene ovim metodama, prikazane su u tablici 4.7.

Usporedbom dobivenih rezultata postignutim korištenjem kategorijskih metoda, možemo reći da su vrlo slični rezultatima ostalih metoda (Tablica 4.8).

Tablica 4.7 Pregled graničnih vrijednosti hranjivih soli za stanja vrlo dobro/dobro (VD/D) i dobro/umjereno (D/U), određenih kategorijskim metodama.

		Koncentracija hranjive soli ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
		Vrlo dobro	Dobro	Umjereno	Loše i vrlo loše
Kvantili	95-ti	42	65	94	113
	75-ti	27	53,9	80	104
	50-ti	20	45,5	57	82
	25-ti	16	28,6	50	42
	5-ti	8	20,0	36	41
	N (broj podataka)	39	23	17	8
Granične vrijednosti određene pomoću				($\mu\text{g l}^{-1}$)	
				VD/D	D/U
Prosječnih viših i nižih kvantila susjednih klasa				28	52
Prosječnih medijana susjednih klasa				33	51
75-tog kvartila klase				27	54

Tablica 4.8 Rezultati graničnih vrijednosti za dobro/umjereno stanje hranjivih soli određenih regresijskim metodama, metodom neusklađenosti i kategorijskim metodama.

Metode određivanja graničnih vrijednosti hranjivih soli		Granična vrijednost* za dobro/ umjereno
Regresijske metode	Linearna regresija (zavisna varijabla = koncentracije hranjivih soli)	60
	Linearna regresija (zavisna varijabla = EQR)	46
	Linearna regresija (zavisna varijabla = konc. hranjivih soli i EQR)	55
	Regresije standardiziranih glavnih osi	51
Metoda neusklađenosti		50
Kategorijske metode	prosječnih viših i nižih kvantila susjednih klasa	52
	prosječnih medijana susjednih klasa	51
	75-tog kvartila klase	54

* Vrijednosti su zaokružene

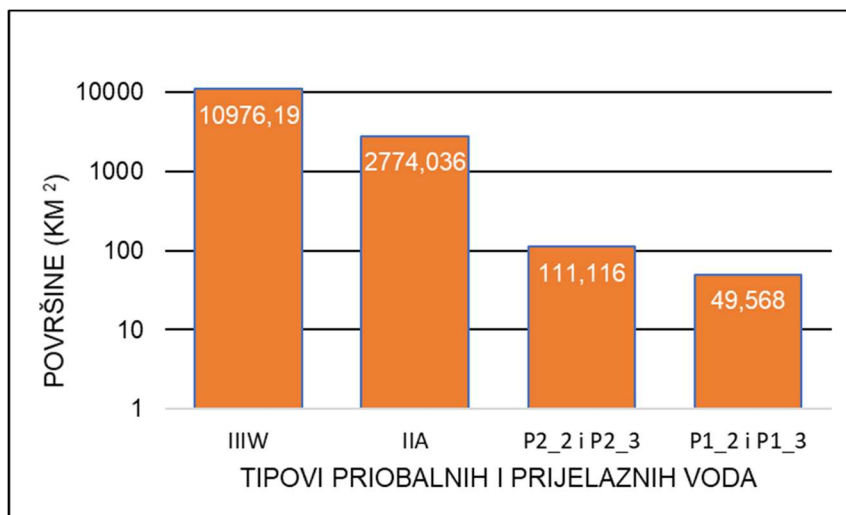
Odabir metode za pojedine tipove prijelaznih i priobalnih voda u Jadranskom vodnom području

Kao najprimjerenija metoda za izračun graničnih vrijednosti hranjivih soli, odabrana je metoda linearne regresije u kojoj se obje varijable smatraju zavisnim varijablama, tj. pretpostavlja se da su analitičke greške moguće kod oba parametra („Ranged“ ili „Reduced Major Axis Regression“).

Razlog odabira regresijske metode jest činjenica da se alatom „Toolkit“ s „Metodom neusklađenosti“ (Mismatch) mogu odrediti samo granične vrijednosti za stanje vrlo dobro/dobro i dobro/umjereno, ali ne i ostale granične vrijednosti (kao što je zahtijevano u projektnom zadatku). Kategorijskim metodama se načelno mogu odrediti sve granične vrijednosti stanja od vrlo dobrog/dobrog do lošeg/vrlo lošeg. Međutim, kako za priobalne i prijelazne vode na istočnoj obali Jadrana ima vrlo malo podataka za raspon stanja loše – vrlo loše, granične vrijednosti za ovo stanje, određene kategorijskim metodama, mogu biti upitne.

4.4 Izračun graničnih vrijednosti hranjivih soli u pojedinim tipovima priobalnih i prijelaznih voda pomoću metode linearne regresije „Ranged Major Axis Regression“

Priobalne vode u Jadranskom vodnom području zauzimaju površinu od 13.750 km², što je skoro za dva reda veličine veća površina od prijelaznih voda (160,7 km², Slika 4.4).



Slika 4.4 Površine pojedinih tipova prijelaznih i priobalnih voda u Jadranskom vodnom području.

Daljnja podjela priobalnih i prijelaznih voda u tipove, ukazuje na to da tip HR-Priobalne_IIIW zauzima 80% ukupne površine priobalnih voda dok tip HR-Priobalne_IIA zauzima 20%. U prijelaznim vodama tip HR-Prijelazne_P2 zauzima 70%, a tip HR-Prijelazne_P1 30% površine prijelaznih voda.

S obzirom na veličinu površina pojedinih tipova prijelaznih i priobalnih voda, u nastavku su dani prikazi graničnih vrijednosti od najvećeg do najmanjeg tipa voda.

Izračun graničnih vrijednosti za tip HR-Priobalne_IIIW

Prvi korak u izračunu graničnih vrijednosti hranjivih soli za ovaj tip priobalne vode bila je priprema ulaznih podataka za alat „Toolkit“. Slijedeći korake pripreme podataka (koraci 1 do 4, poglavlje 4.2), izračunate su srednje godišnje koncentracije hranjivih soli za pojedina stanja biološkog elementa kakvoće Fitoplankton tijekom razdoblja od 2012. do 2020. godine (Tablica 4.9).

Slijedeći korake pripreme podataka (koraci 1 do 4, poglavlje 4.2), kao i izračun prosječnih godišnjih koncentracija hranjivih soli unutar pojedinih stanja (vrlo dobro do vrlo loše) biološkog elementa kakvoće fitoplankton, pripremljena je početna tablica podataka za statistički alat „ToolKit“ (Tablica 4.9).

Tablica 4.9 Prosječne godišnje koncentracije (PGK) otopljenog anorganskog dušika (DIN), ukupnog dušika (Ntot), ortofosfata (PO4) i ukupnog fosfora (Ptot), izražene kao $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ za razdoblje od 2012. do 2020. godine u tipu HR-Priobalne_IIIW.

Godina	OEK_norm.	HRANJIVE SOLI (PGK)			
		DIN	Ntot	PO4	Ptot
		$\mu\text{mol}/\text{dm}^3$			
2012	0,938	1,69	9,51	0,067	0,255
2012	0,722	3,00	11,36	0,071	0,435
2012	0,576	2,88	9,35	0,057	0,247
2012	0,367	3,62	11,46	0,166	0,285
2013	0,899	1,57	12,07	0,048	0,170
2013	0,717	2,47	10,00	0,060	0,215
2013	0,562	3,23	12,41	0,056	0,186
2014	0,911	1,48	10,12	0,052	0,208
2014	0,677	2,36	18,14	0,061	0,148
2014	0,602	1,92	14,75	0,051	0,154
2015	0,941	1,08	8,41	0,056	0,217
2015	0,720	1,66	10,03	0,058	0,245
2015	0,545	1,50	9,65	0,053	0,218
2016	0,967	0,84	6,50	0,052	0,243
2016	0,739	1,39	9,33	0,029	0,239
2017	0,999	0,77	8,71	0,035	0,202
2017	0,726	1,41	9,69	0,025	0,229
2018	0,876	1,33	11,53	0,029	0,221
2018	0,788	2,34	12,25	0,022	0,282
2019	0,944	0,89	9,41	0,034	0,192
2019	0,721	1,28	8,79	0,030	0,250
2019	0,570	2,57	10,76	0,035	0,349
2020	0,987	0,88	9,33	0,039	0,205
2020	0,705	0,66	9,25	0,014	0,158

S obzirom na to da program „Toolkit“ za izračun graničnih vrijednosti zahtjeva unos koncentracija izraženih u $\mu\text{g}/\text{L}$, sve koncentracije iz tablice 4.9 pretvorene su u traženu jedinicu (Tablica 4.10). Dodatni problem se pojavio zbog „indirektnog“ izračuna graničnih koncentracija hranjivih soli preko njihovih vrijednosti \log_{10} (vidi sliku 4.2) te se ukazala potreba da se koncentracije ortofosfata i ukupnog fosfora multiplicira s 10 (Tablica 4.10). Iako su ovim korakom prikazane koncentracije ortofosfata i ukupnog fosfora u tablici 4.10 nerealne, korekcijom dobivenih rezultata (dijeljenje s 10) određene su ispravne granične vrijednosti.

Tablica 4.10 Prosječne godišnje koncentracije (PGK) otopljenog anorganskog dušika (DIN), ukupnog dušika (Ntot), ortofosfata (PO4) i ukupnog fosfora (Ptot) u tipu HR-Priobalne_IIIW, izražene u µg/L (uz izuzetak vrijednosti za ortofosfat i ukupni fosfor koji su dodatno multiplicirane s 10).

Godina	OEK_norm.	HRANJIVE SOLI (PGK)			
		DIN	Ntot	*PO4	*Ptot
		µg/L			
2012	0,938	23,65	133,20	20,781	79,118
2012	0,722	42,05	159,07	21,997	134,568
2012	0,576	40,25	130,86	17,764	76,358
2012	0,367	50,68	160,41	51,372	88,223
2013	0,899	21,99	169,02	14,964	52,758
2013	0,717	34,55	140,05	18,559	66,661
2013	0,562	45,28	173,68	17,349	57,685
2014	0,911	20,78	141,65	16,182	64,495
2014	0,677	33,00	253,99	18,985	45,836
2014	0,602	26,85	206,43	15,795	47,694
2015	0,941	15,12	117,74	17,367	67,112
2015	0,720	23,28	140,41	18,102	75,842
2015	0,545	21,03	135,12	16,431	67,394
2016	0,967	11,73	91,03	16,229	75,386
2016	0,739	19,53	130,56	9,085	74,078
2017	0,999	10,85	121,96	10,741	62,423
2017	0,726	19,77	135,65	7,645	70,791
2018	0,876	18,56	161,35	9,111	68,305
2018	0,788	32,81	171,44	6,894	87,484
2019	0,944	12,41	131,70	10,660	59,577
2019	0,721	17,94	123,11	9,373	77,463
2019	0,570	35,96	150,64	10,701	108,120
2020	0,987	12,31	130,67	12,157	63,522
2020	0,705	9,26	129,53	4,442	48,957

*Koncentracije ortofosfata i ukupnog fosfora su kod pretvorbe iz µmol/dm³ u µg/L još dodatno multiplicirane s 10.

Podaci za pojedine hranjive soli zatim su pripremljeni za unos u program „Toolkit“. U tablici 4.11 prikazani su zahtijevani elementi i njihov poredak na primjeru ukupnog dušika (Ntot).

Priprema je uključivala dodjelu jedinstvenog identifikacijskog broja pojedinom podatku (Unique ID), zatim odgovarajuću vrijednost omjera ekološke kakvoće (EQR), koncentraciju hranjive soli (NTOT), definiranje pojave „outliera“ (hrvatski: izdvojenice) među podacima (0 = koncentracija ne odstupa; 1=koncentracija odstupa) te definiranje klase ekološkog stanja (Class; 5-vrlo dobro; 4-dobro; 3-umjereno; 2-loše; 1-vrlo loše).

Kod definiranja „outliera“, u prvom je koraku pretpostavljeno da ih nema, tj. za sve podatke je stavljena vrijednost 0 (Tablica 4.11) i pokrenuta analiza u programu „Toolkit“.

Tablica 4.11 Prikaz ulaznih podataka za izračun graničnih vrijednosti alatom „Toolkit“

Unique ID	EQR	NTOT	OUTLIER	CLASS
1	0,938	133,20	0	5
2	0,722	159,07	0	4
3	0,576	130,86	0	4
4	0,367	160,41	0	2
5	0,899	169,02	0	5
6	0,717	140,05	0	4
7	0,562	173,68	0	4
8	0,911	141,65	0	5
9	0,677	253,99	0	4
10	0,602	206,43	0	4
11	0,941	117,74	0	5
12	0,720	140,41	0	4
13	0,545	135,12	0	4
14	0,967	91,03	0	5
15	0,739	130,56	0	4
16	0,999	121,96	0	5
17	0,726	135,65	0	4
18	0,876	161,35	0	5
19	0,788	171,44	0	4
20	0,944	131,70	0	5
21	0,721	123,11	0	4
22	0,570	150,64	0	4
23	0,987	130,67	0	5
24	0,705	129,53	0	4

Nakon analize podataka, program „ToolKit“ identificirao je dva podatka kao outlier-e (Slika 4.5). Na osnovi toga ulazni podaci (Tablica 4.11) su prepravljani tj. za ta dva slučaja u rubrici „Outlier“ prepravljene su vrijednosti iz 0 u 1.

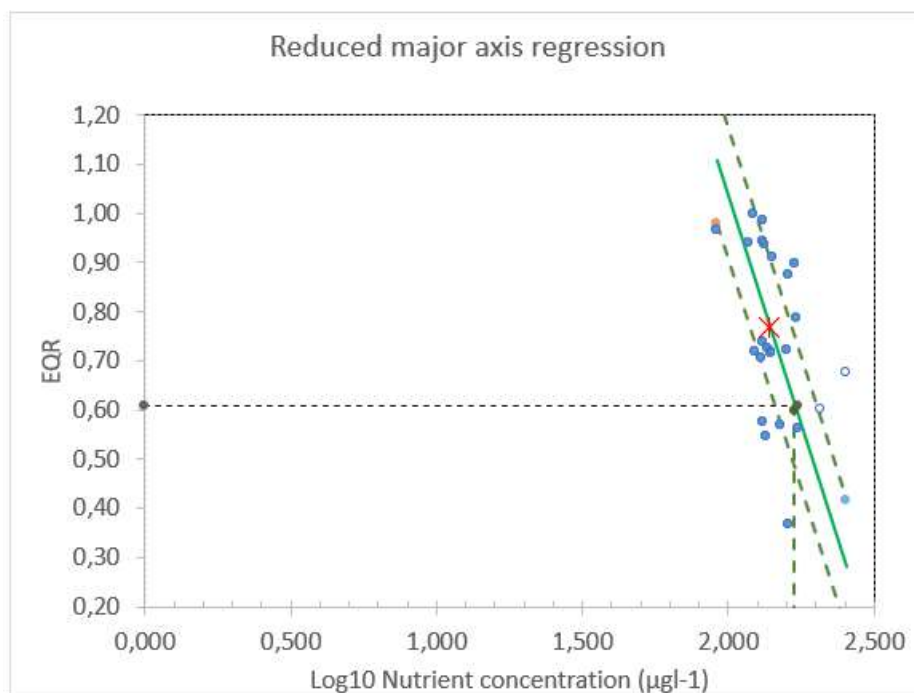
Kriterij koji program primjenjuje za prepoznavanje “outliera” je identifikacija podataka koji padaju iznad ili ispod 5 percentile ostataka (residuals) uz zadani gornji kvantil od 0,975, što zapravo znači izbacivanje podataka koji padaju u područja koja su manja od 2,5-tog percentila, odnosno veći od 97,5-tog percentila.

Grafički prikaz izračuna regresijske krivulje prikazan je na slici 4.6.

Pune točke na slici 4.6 predstavljaju podatke upotrijebljene za određivanje pravca regresije (neprekinuta crta). Prazne točke predstavljaju podatke koji su izvan linearnog područja, tj. “outliere”, crveni X na pravcu predstavlja srednju vrijednost podataka. Prekinute crte predstavljaju 25-ti i 75-ti percentil ostataka (residuals). Označena vrijednost log₁₀ koncentracije na x osi predstavlja graničnu vrijednost dobro/umjereno. Program „Toolkit“ također automatizmom određuje koeficijent determinacije, koji je iznosio $R^2 = 0.168$ uz statističku značajnost $p = 0,058$.

Record	Nut	Log10_ Nut	EQR	Log10_ Nut_us ed	EQR_u sed	PredEQR _mod1	Resid_ mod1	PredEQR _mod2	Resid_m od2	PredEQR _mod3	Resid_m od3
1	133	2,125	0,94	2,125	0,94	0,787	0,151	0,919	0,019	0,826	0,112
2	159	2,202	0,72	2,202	0,72	0,724	-0,002	0,567	0,156	0,678	0,045
3	131	2,117	0,58	2,117	0,58	0,793	-0,217	0,955	-0,379	0,841	-0,265
4	160	2,205	0,37	2,205	0,37	0,722	-0,355	0,550	-0,184	0,671	-0,304
5	169	2,228	0,90	2,228	0,90	0,703	0,195	0,446	0,452	0,627	0,271
6	140	2,146	0,72	2,146	0,72	0,769	-0,052	0,820	-0,103	0,784	-0,067
7	174	2,240	0,56	2,240	0,56	0,694	-0,131	0,392	0,170	0,604	-0,042
8	142	2,151	0,91	2,151	0,91	0,765	0,146	0,797	0,114	0,775	0,136
9	254	2,405	0,68	2,405	0,68	0,560	0,117	-0,363	1,040	0,287	0,390
10	206	2,315	0,60	2,315	0,60	0,633	-0,031	0,049	0,553	0,460	0,142
11	118	2,071	0,94	2,071	0,94	0,830	0,111	1,165	-0,224	0,929	0,012
12	140	2,147	0,72	2,147	0,72	0,768	-0,049	0,815	-0,095	0,782	-0,062
13	135	2,131	0,55	2,131	0,55	0,782	-0,237	0,891	-0,346	0,814	-0,269
14	91	1,959	0,97	1,959	0,97	0,920	0,047	1,676	-0,708	1,144	-0,177
15	131	2,116	0,74	2,116	0,74	0,794	-0,055	0,959	-0,220	0,843	-0,104
16	122	2,086	1,00	2,086	1,00	0,818	0,182	1,095	-0,095	0,900	0,100
17	136	2,132	0,73	2,132	0,73	0,780	-0,055	0,883	-0,158	0,811	-0,085
18	161	2,208	0,88	2,208	0,88	0,719	0,157	0,539	0,338	0,666	0,211
19	171	2,234	0,79	2,234	0,79	0,698	0,090	0,418	0,370	0,615	0,172
20	132	2,120	0,94	2,120	0,94	0,791	0,154	0,942	0,002	0,836	0,109
21	123	2,090	0,72	2,090	0,72	0,814	-0,094	1,076	-0,355	0,892	-0,171
22	151	2,178	0,57	2,178	0,57	0,744	-0,174	0,675	-0,105	0,723	-0,154
23	131	2,116	0,99	2,116	0,99	0,794	0,193	0,958	0,029	0,842	0,145
24	130	2,112	0,71	2,112	0,71	0,797	-0,091	0,975	-0,270	0,849	-0,144

Slika 4.5 Preslik rezultata analize podataka na „outlier-e“ pomoću programa „Toolkit“.



Slika 4.6 „Reduced major axis type II” regresija EQR-a prema log10 koncentracijama hranjive soli (Ntot).

Iz podataka o odsječku (na y osi), EQR vrijednostima za pojedina granična stanja te nagibu pravca, izračunavaju se odgovarajuće granične vrijednosti hranjivih soli (primjer za Ntot, tablica 4.12).

Tablica 4.12 Izračun graničnih vrijednosti hranjivih soli pomoću parametara pravca određenog metodom „Reduced major axis regression”.

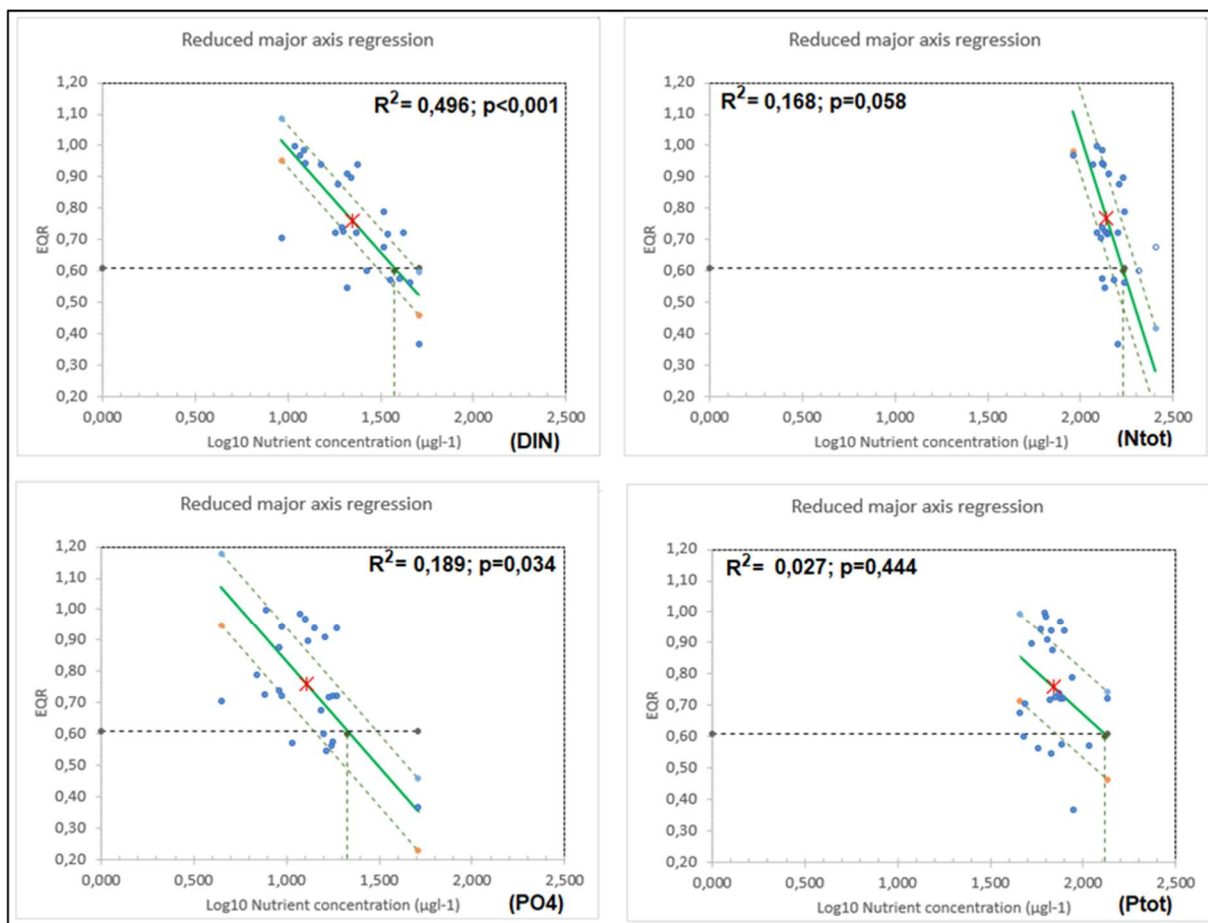
Odsječak (y os)	Nagib pravca	Stanje	EQR vrijednosti	Log10 c (Ntot)	c (NTOT)	c (Ntot)
				µg/L		µmol/dm ³
4,744	-1,856	VD/D	0,79	2,130388	135,0168	9,64406
		D/U	0,61	2,227371	168,7993	12,05709
		U/L	0,39	2,345905	221,7712	15,8408
		L/VL	0,20	2,448276	280,7216	20,05154

Jednadžba za izračun Log10 koncentracija (VD/D) je:

$$\text{Log } 10 (\text{granična vrijednost stanja}) = (\text{EQR}_{\text{VD/D}} - \text{Odsječak}) / \text{Nagib} = (0,79 - 4,744) / -1,856 = 2,130388$$

Anti logaritmiranjem dobije se koncentracija izražena u µg/L (135,0168), a dijeljenjem s atomskom masom (14) koncentracija izražena u µmol/dm³ (9,64406). Analogno se izračunavaju ostale granične vrijednosti.

Na slici 4.7 prikazani su regresijski pravci za sve hranjive soli određeni metodom „Reduced major axis regression” u tipu HR-Priobalne_IIIW., a u tablici 4.13 odgovarajuće granične vrijednosti izražene u µg/L i µmol/dm³.



Slika 4.7 Pravci regresije određeni metodom „Reduced major axis regression“ za otopljeni anorganski dušik (DIN), ukupni dušik (Ntot), ortofosfate (PO4) i ukupni fosfor (Ptot) te omjer ekološke kakvoće (EQR) za tip vode HR-Priobalne_IIIW.

Tablica 4.13 Granične vrijednosti otopljenog anorganskog dušika (DIN), ukupnog dušika (Ntot), ortofosfata (PO4) i ukupnog fosfora (Ptot) za stanje vrlo dobro/dobro (VD/D), dobro/umjereno (D/U), umjereno/loše (U/L) i loše/vrlo loše (L/VL) za tip vode HR-Priobalne_IIIW, izračunate metodom „Reduced major axis regression“.

OEK	Stanje	DIN		Ntot	
		µg/L	µmol/dm ³	µg/L	µmol/dm ³
0,79	VD/D	20,0991	1,43565	134,989	9,64206
0,61	D/U	37,3878	2,67056	168,767	12,0548
0,39	U/L	79,8337	5,7024	221,734	15,8381
0,2	L/VL	153,715	10,9796	280,68	20,0485
OEK	Stanje	PO4		Ptot	
		µg/L	µmol/dm ³	µg/L	µmol/dm ³
0,79	VD/D	11,5402	0,03726	60,6516	0,19584
0,61	D/U	21,2656	0,06867	131,41	0,42431
0,39	U/L	44,8883	0,14494	338,091	1,09167
0,2	L/VL	85,5748	0,27632	764,671	2,46907

Izračun graničnih vrijednosti za tip HR-Priobalne_IIA

Slijedeći istovjetnu proceduru kao kod tipa HR-Priobalne_IIIW, određeni su ulazni parametri za izračun graničnih vrijednosti za tip HR-Priobalne_IIA (Tablice 4.14 i 4.15).

Tablica 4.14 Prosječne godišnje koncentracije (PGK) otopljenog anorganskog dušika (DIN), ukupnog dušika (Ntot), ortofosfata (PO4) i ukupnog fosfora (Ptot), izražene u $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ za razdoblje od 2012. do 2020. godine u tipu HR-Priobalne_IIA.

Godina	OEK_norm.	HRANJIVE SOLI (PGK)			
		DIN	Ntot	PO4	Ptot
		$\mu\text{mol}/\text{dm}^3$			
2012	1,064	2,99	10,46	0,051	0,207
2012	0,734	4,12	8,73	0,050	0,256
2012	0,569	3,96	NP	0,052	0,241
2013	0,996	2,81	11,90	0,038	0,172
2013	0,724	4,07	10,10	0,063	0,207
2013	0,549	3,87	11,93	0,074	0,222
2013	0,236	NP	NP	0,335	1,025
2014	1,029	2,99	16,83	0,031	0,172
2014	0,712	3,32	17,85	0,068	0,285
2014	0,507	4,77	17,34	0,062	0,352
2015	1,020	1,94	8,40	0,048	0,216
2015	0,731	2,54	11,20	0,067	0,263
2015	0,518	4,00	12,56	0,097	0,348
2015	0,339	4,10	9,83	0,125	0,482
2016	1,038	1,90	7,76	0,053	0,219
2016	0,722	2,44	9,20	0,084	0,265
2016	0,517	3,81	11,91	0,080	0,435
2017	1,048	1,18	9,18	0,028	0,201
2017	0,728	2,69	11,53	0,061	0,257
2017	0,550	5,87	17,20	0,083	0,303
2018	0,997	3,00	10,43	0,042	0,219
2018	0,715	3,48	11,03	0,054	0,285
2018	0,567	5,12	14,26	0,105	0,258
2019	1,040	1,71	9,54	0,038	0,203
2019	0,732	3,10	11,52	0,048	0,222
2019	0,545	2,71	9,95	0,110	0,331
2020	1,003	1,37	8,50	0,039	0,213
2020	0,736	3,555	10,955	0,054	0,212
2020	0,550	4,975	13,131	0,088	0,328

NP: Nema podatka

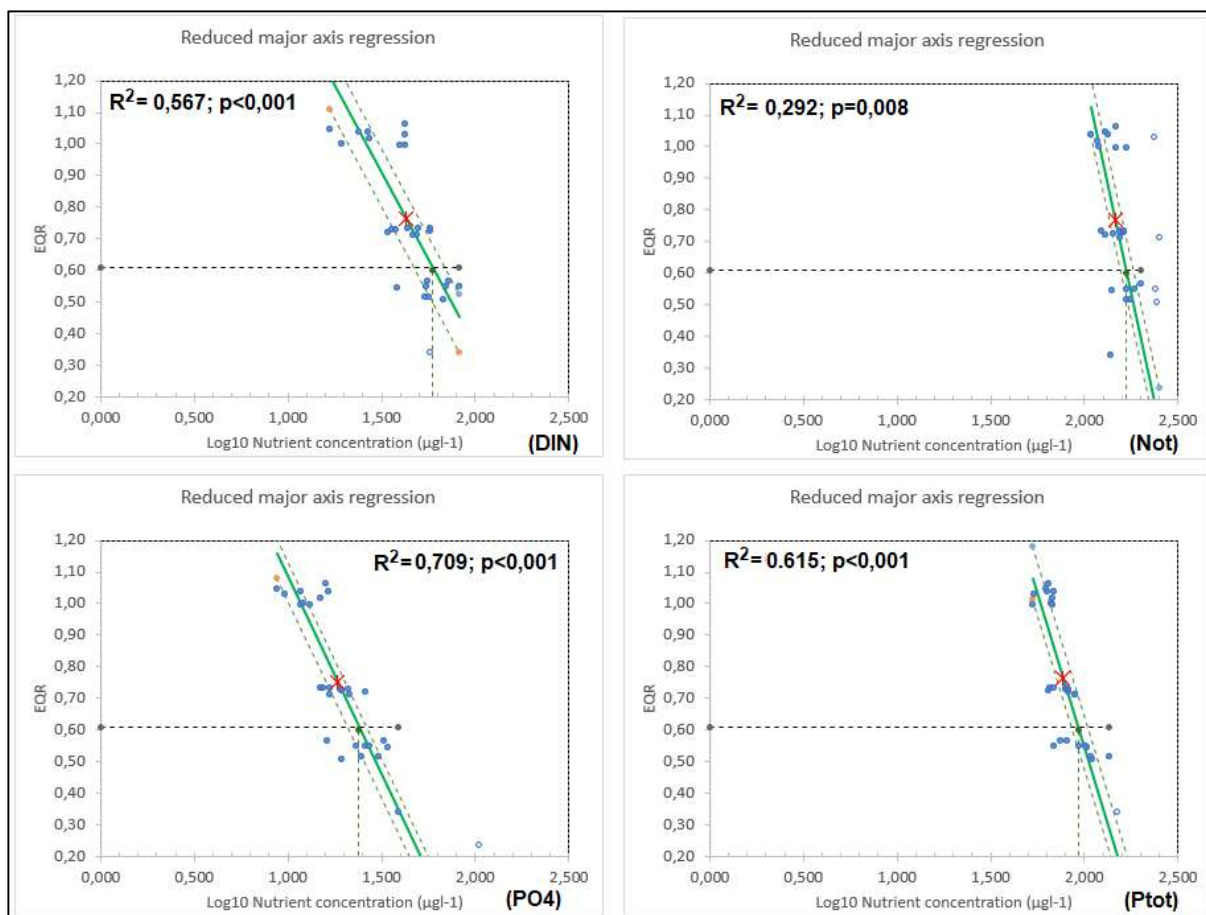
Pravci regresije i koeficijenti determinacije za ovaj tip priobalnih voda prikazani su na slici 4.8, a granične vrijednosti u tablici 4.16.

Tablica 4.15 Prosječne godišnje koncentracije (PGK) otopljenog anorganskog dušika (DIN), ukupnog dušika (Ntot), ortofosfata (PO4) i ukupnog fosfora (Ptot) u tipu HR-Priobalne_IIA izražene kao µg/L (uz izuzetak vrijednosti za ortofosfat i ukupni fosfor koji su dodatno multiplicirane s 10).

Godina	OEK_norm.	HRANJIVE SOLI (PGK)			
		DIN	Ntot	PO4*	Ptot*
		µg/L			
2012	1,064	41,89	146,43	15,725	64,007
2012	0,734	57,62	122,25	15,419	79,409
2012	0,569	55,45	NP	16,051	74,660
2013	0,996	39,38	166,63	11,651	53,133
2013	0,724	56,97	141,38	19,390	64,248
2013	0,549	54,12	167,08	22,984	68,789
2013	0,236	NP	NP	103,750	317,443
2014	1,029	41,90	235,64	9,647	53,402
2014	0,712	46,44	249,89	21,128	88,409
2014	0,507	66,84	242,81	19,181	108,870
2015	1,020	27,12	117,64	14,969	66,964
2015	0,731	35,61	156,82	20,845	81,307
2015	0,518	56,04	175,87	30,172	107,740
2015	0,339	57,44	137,62	38,816	149,172
2016	1,038	26,64	108,60	16,443	67,883
2016	0,722	34,23	128,82	25,901	82,049
2016	0,517	53,35	166,77	24,776	134,823
2017	1,048	16,51	128,45	8,708	62,246
2017	0,728	37,67	161,40	18,803	79,725
2017	0,550	82,24	240,74	25,793	93,936
2018	0,997	41,98	146,08	13,104	67,818
2018	0,715	48,66	154,47	16,582	88,205
2018	0,567	71,74	199,66	32,555	79,988
2019	1,040	23,89	133,53	11,663	62,993
2019	0,732	43,34	161,24	14,824	68,852
2019	0,545	37,92	139,23	34,125	102,379
2020	1,003	19,18	118,99	12,115	66,022
2020	0,736	49,77	153,36	16,757	65,545
2020	0,550	69,65	183,83	27,106	101,492

NP: Nema podatka

*Koncentracije ortofosfata i ukupnog fosfora su kod pretvorbe iz µmol/dm³ u µg/L još dodatno multiplicirane sa 10.



Slika 4.8 Pravci regresije određeni metodom „Reduced major axis regression“ za otopljeni anorganski dušik (DIN), ukupni dušik (Ntot), ortofosfate (PO4) i ukupni fosfor (Ptot) te omjer ekološke kakvoće (EQR) za tip HR-Priobalne_IIA.

Tablica 4.16 Granične vrijednosti otopljenog anorganskog dušika (DIN), ukupnog dušika (Ntot), ortofosfata (PO4) i ukupnog fosfora (Ptot) za stanje vrlo dobro/dobro (VD/D), dobro/umjereno (D/U), umjereno/loše (U/L) i loše/vrlo loše (L/VL) za tip vode HR-Priobalne_IIA, izračunate metodom „Reduced major axis regression“.

OEK	Stanje	DIN		Ntot	
		µg/L	µmol/dm ³	µg/L	µmol/dm ³
0,82	VD/D	36,0371	2,57408	135,563	9,68309
0,61	D/U	55,6023	3,97159	187,597	13,3998
0,4	U/L	85,7898	6,12784	259,603	18,543
0,19	L/VL	132,367	9,45476	359,246	25,6605
OEK	Stanje	PO4		Ptot	
		µg/L	µmol/dm ³	µg/L	µmol/dm ³
0,82	VD/D	16,5034	0,05329	72,1467	0,23296
0,61	D/U	24,0745	0,07774	92,5453	0,29882
0,4	U/L	35,7884	0,11556	118,711	0,38331
0,19	L/VL	53,2018	0,17179	152,275	0,49169

Izračun graničnih vrijednosti za tip HR-Prijelazne_P2

Ulazni podaci za alat „ToolKit“, koji se odnose na prijelazne vode tipa HR-Prijelazne_P2, prikazani su u tablicama 4.17 i 4.18, dok su regresijski pravci s pripadajućim koeficijentima determinacije prikazani na slici 4.9, a granične vrijednosti za ovaj tip u tablici 4.19.

Tablica 4.17 Prosječne godišnje koncentracije (PGK) otopljenog anorganskog dušika (DIN), ukupnog dušika (Ntot), ortofosfata (PO4) i ukupnog fosfora (Ptot) izražene u $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ za razdoblje od 2012, do 2020, godine u tipu HR-Prijelazne_P2.

Godina	OEK Fito	HRANJIVE SOLI (PGK)			
		DIN	NTOT	PO4	PTOT
		$\mu\text{mol}/\text{dm}^3$			
2012	0,969	6,37	13,13	0,132	0,331
2012	0,687	6,75	13,98	0,118	0,327
2012	0,507	17,09	26,45	0,094	0,278
2012	0,348	28,97	43,80	0,117	0,253
2013	0,715	33,66	40,57	0,122	0,293
2013	0,475	29,29	42,35	0,085	0,300
2013	0,345	30,71	42,14	0,165	0,468
2014	0,990	5,71	21,82	0,102	0,240
2014	0,684	10,03	29,87	0,090	0,219
2014	0,542	6,29	26,54	0,085	0,224
2014	0,385	13,90	24,88	0,195	0,440
2015	0,977	4,38	13,81	0,096	0,283
2015	0,718	5,60	13,73	0,113	0,305
2015	0,537	9,95	19,74	0,105	0,293
2015	0,289	32,03	34,59	0,198	0,690
2016	0,986	5,28	14,77	0,088	0,294
2016	0,729	8,91	21,89	0,119	0,329
2016	0,537	11,90	22,98	0,140	0,330
2017	0,983	2,99	9,77	0,053	0,233
2017	0,723	2,38	10,47	0,112	0,281
2017	0,571	5,80	12,83	0,173	0,304
2017	0,340	25,35	32,94	0,058	0,180
2018	0,998	4,10	13,71	0,071	0,272
2018	0,729	7,21	17,00	0,082	0,270
2018	0,531	19,39	32,20	0,134	0,275
2019	0,982	5,26	18,08	0,098	0,283
2019	0,715	9,36	20,92	0,200	0,407
2019	0,483	15,37	24,93	0,114	0,316
2020	1,018	7,11	17,54	0,088	0,275
2020	0,715	8,37	17,53	0,172	0,600
2020	0,525	18,51	28,89	0,116	0,383

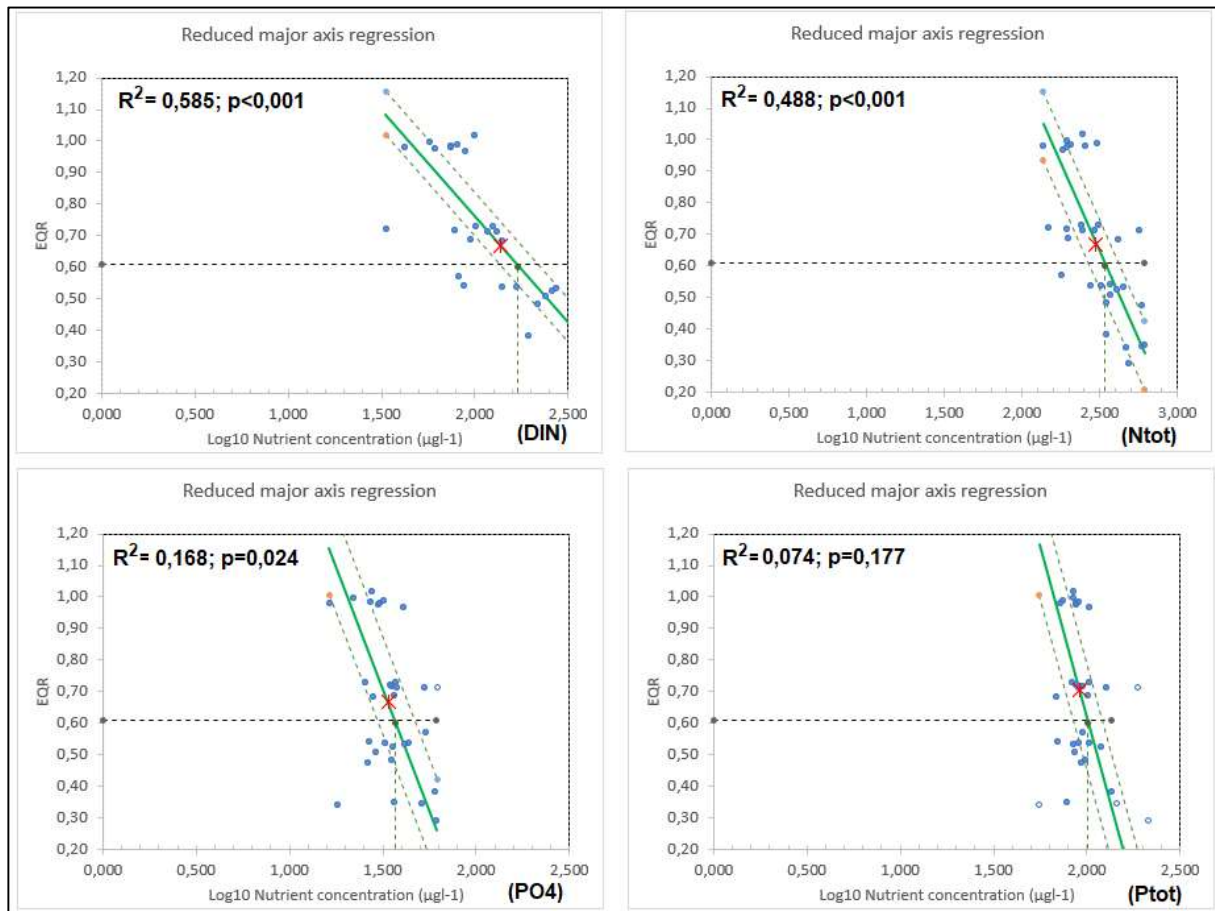
Tablica 4.18 Prosječne godišnje koncentracije (PGK) otopljenog anorganskog dušika (DIN), ukupnog dušika (Ntot), ortofosfata (PO4) i ukupnog fosfora (Ptot) u tipu HR-Prijelazne_P2, izražene u µg/L (uz izuzetak vrijednosti za ortofosfat i ukupni fosfor koji su dodatno multiplicirane s 10).

Godina	OEK_norm.	HRANJIVE SOLI (PGK)			
		DIN	Ntot	*PO4	*Ptot
		µg/L			
2012	0,969	89,17	183,83	40,967	102,640
2012	0,687	94,47	195,71	36,523	101,197
2012	0,507	239,27	370,28	29,108	86,121
2012	0,348	405,60	613,15	36,178	78,408
2013	0,715	471,26	567,93	37,636	90,766
2013	0,475	410,01	592,88	26,385	92,877
2013	0,345	429,96	589,97	51,227	145,072
2014	0,990	79,92	305,44	31,739	74,477
2014	0,684	140,37	418,17	27,849	67,896
2014	0,542	88,00	371,55	26,457	69,351
2014	0,385	194,53	348,25	60,392	136,268
2015	0,977	61,35	193,38	29,719	87,550
2015	0,718	78,39	192,24	35,026	94,588
2015	0,537	139,31	276,32	32,438	90,702
2015	0,289	448,42	484,26	61,321	213,693
2016	0,986	73,97	206,83	27,115	90,900
2016	0,729	124,71	306,42	37,003	101,988
2016	0,537	166,60	321,71	43,392	102,235
2017	0,983	41,86	136,83	16,319	72,268
2017	0,723	33,26	146,55	34,751	86,891
2017	0,571	81,22	179,59	53,624	94,113
2017	0,340	354,90	461,20	17,910	55,661
2018	0,998	57,44	191,89	22,084	84,207
2018	0,729	100,99	238,04	25,279	83,719
2018	0,531	271,45	450,78	41,429	85,156
2019	0,982	73,64	253,14	30,254	87,754
2019	0,715	130,98	292,86	61,911	126,152
2019	0,483	215,19	348,97	35,208	97,776
2020	1,018	99,51	245,57	27,382	85,062
2020	0,715	117,11	245,47	53,136	185,917
2020	0,525	259,11	404,40	35,826	118,467

*Koncentracije ortofosfata i ukupnog fosfora su kod pretvorbe iz $\mu\text{mol/L}$ u $\mu\text{g/L}$ još dodatno multiplicirane

sa

10.



Slika 4.9 Pravci regresije određeni metodom „Reduced major axis regression“ za otopljeni anorganski dušik (DIN), ukupni dušik (Ntot), ortofosfate (PO4) i ukupni fosfor (Ptot) i omjer ekološke kakvoće (EQR) za tip vode HR-Prijelazne_P2.

Tablica 4.19 Granične vrijednosti otopljenog anorganskog dušika (DIN), ukupnog dušika (Ntot), ortofosfata (PO4) i ukupnog fosfora (Ptot) za stanje vrlo dobro/dobro (VD/D), dobro/umjereno (D/U), umjereno/loše (U/L) i loše/vrlo loše (L/VL) za tip vode HR-Prijelazne_P2, izračunate metodom „Reduced major axis regression“.

OEK	Stanje	DIN		Ntot	
		µg/L	µmol/dm ³	µg/L	µmol/dm ³
0,81	VD/D	85,3515	6,09653	224,0031119	16,00022228
0,61	D/U	169,324	12,0946	338,0361394	24,14543853
0,41	U/L	335,914	23,9939	510,1198395	36,43713139
0,21	L/VL	666,402	47,6002	769,8060069	54,98614335
OEK	Stanje	PO4		Ptot	
		µg/L	µmol/dm ³	µg/L	µmol/dm ³
0,81	VD/D	27,3072	0,08817	78,1592	0,25237
0,61	D/U	36,7661	0,11872	105,012	0,33908
0,41	U/L	49,5014	0,15984	141,091	0,45557
0,21	L/VL	66,648	0,2152	189,565	0,61209

Izračun graničnih vrijednosti za tip HR-Prijelazne_P1

Kod izračuna graničnih vrijednosti hranjivih soli (Tablica 4.20 i 4.21 te slika 4.10) dobiveni su pozitivni nagibi pravaca za otopljeni anorganski dušik, ukupni dušik i ortofosfat (Slika 4.10), a jedino je kod ukupnog fosfora ustanovljen negativni nagib, kao kod ostalih tipova priobalnih i prijelaznih voda.

Tablica 4.20 Prosječne godišnje koncentracije (PGK) otopljenog anorganskog dušika (DIN), ukupnog dušika (Ntot), ortofosfata (PO4) i ukupnog fosfora (Ptot) izražene u $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ za razdoblje od 2012. do 2020. godine u tipu HR-Prijelazne_P1.

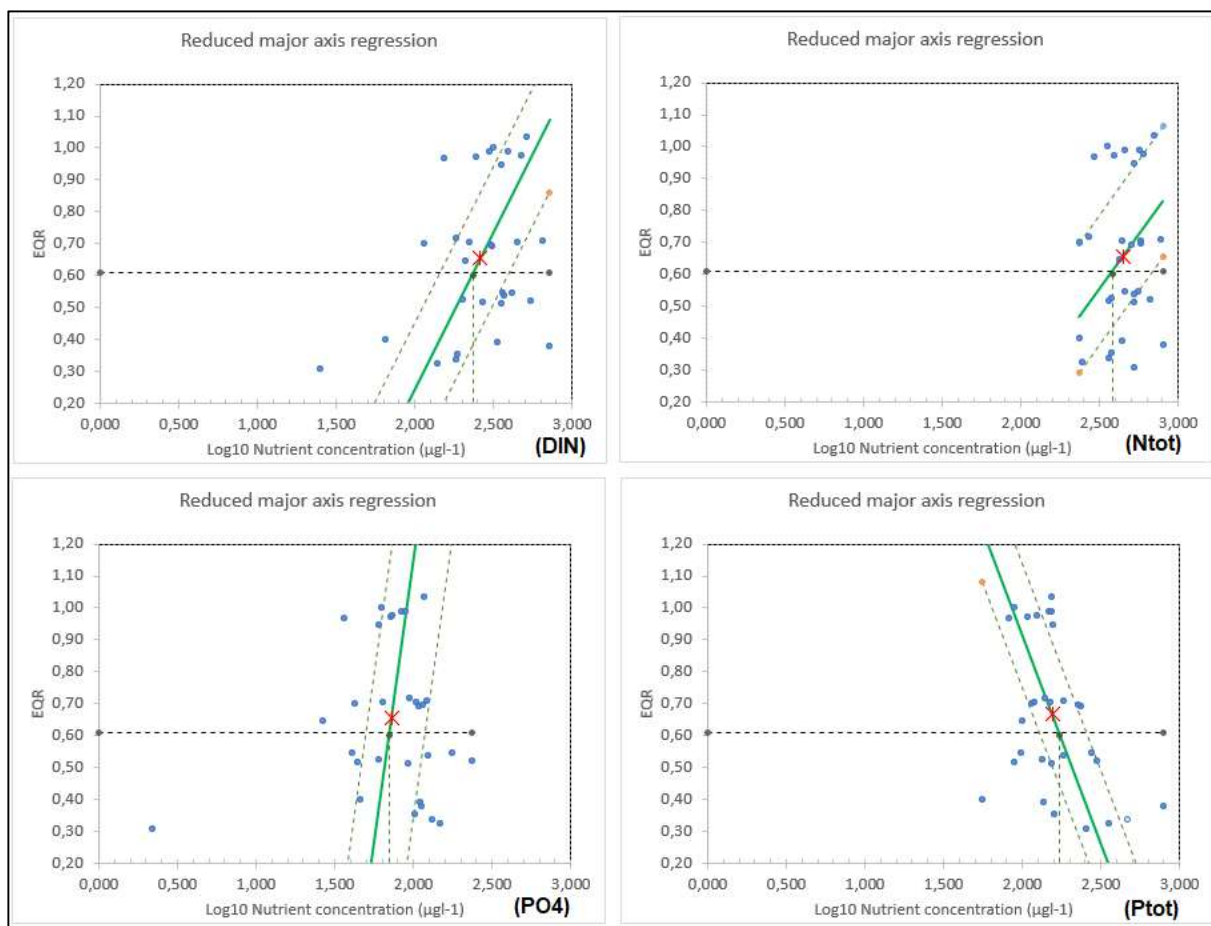
Godina	OEK Fito	HRANJIVE SOLI (PGK)			
		DIN	Ntot	PO4	Ptot
		$\mu\text{mol}/\text{L}$			
2012	0,972	17,458	27,642	0,231	0,346
2012	0,700	8,120	16,905	0,136	0,367
2012	0,517	19,353	25,965	0,141	0,287
2012	0,337	13,116	25,925	0,422	1,517
2014	0,946	25,171	37,299	0,193	0,502
2014	0,644	15,016	30,291	0,085	0,324
2014	0,402	4,680	16,750	0,149	0,181
2015	0,976	34,088	42,798	0,237	0,401
2015	0,705	32,089	41,281	0,205	0,384
2015	0,527	14,268	26,792	0,196	0,433
2015	0,325	10,003	17,527	0,478	1,146
2016	0,987	27,669	40,718	0,288	0,478
2016	0,695	21,827	41,402	0,370	0,729
2016	0,539	26,089	37,275	0,396	0,587
2016	0,353	13,344	26,711	0,327	0,514
2017	1,000	22,368	25,295	0,202	0,289
2017	0,718	12,985	19,216	0,302	0,449
2017	0,545	25,572	32,503	0,130	0,314
2017	0,390	24,011	31,284	0,354	0,439
2018	0,988	21,249	32,373	0,268	0,491
2018	0,705	15,979	31,110	0,332	0,489
2018	0,512	25,339	37,385	0,296	0,494
2019	1,037	36,657	50,129	0,373	0,493
2019	0,708	46,042	55,247	0,394	0,589
2019	0,521	38,674	47,287	0,758	0,963
2019	0,308	1,787	37,106	0,007	0,814
2020	0,967	10,922	20,859	0,118	0,263
2020	0,693	21,968	35,700	0,347	0,762
2020	0,545	29,434	39,805	0,566	0,887
2020	0,380	51,480	57,074	0,360	2,522

Tablica 4.21 Prosječne godišnje koncentracije (PGK) otopljenog anorganskog dušika (DIN), ukupnog dušika (Ntot), ortofosfata (PO4) i ukupnog fosfora (Ptot) izražene u µg/L (uz izuzetak vrijednosti za ortofosfat i ukupni fosfor koji su dodatno multiplicirane s 100, odnosno 10).

Godina	OEK Fito	HRANJIVE SOLI (PGK)			
		DIN	Ntot	*PO4	**Ptot
		µg/L			
2012	0,972	244,41	386,98	716,778	107,222
2012	0,700	113,69	236,67	422,717	113,745
2012	0,517	270,94	363,51	437,195	88,845
2012	0,337	183,63	362,95	1305,767	469,697
2014	0,946	352,40	522,18	598,827	155,536
2014	0,644	210,23	424,08	263,245	100,265
2014	0,402	65,52	234,50	461,453	56,056
2015	0,976	477,23	599,17	735,228	124,097
2015	0,705	449,25	577,93	634,603	118,925
2015	0,527	199,75	375,09	605,773	134,162
2015	0,325	140,05	245,37	1481,398	354,813
2016	0,987	387,37	570,05	891,743	148,028
2016	0,695	305,58	579,63	1145,532	225,819
2016	0,539	365,24	521,85	1227,918	181,658
2016	0,353	186,81	373,95	1012,119	159,274
2017	1,000	313,15	354,13	626,383	89,486
2017	0,718	181,79	269,02	934,117	139,182
2017	0,545	358,00	455,04	402,964	97,216
2017	0,390	336,16	437,97	1097,870	135,948
2018	0,988	297,49	453,22	829,549	152,144
2018	0,705	223,71	435,54	1029,124	151,309
2018	0,512	354,75	523,38	917,476	153,069
2019	1,037	513,20	701,80	1155,166	152,811
2019	0,708	644,58	773,46	1220,758	182,338
2019	0,521	541,43	662,01	2346,343	298,169
2019	0,308	25,01	519,48	21,679	252,184
2020	0,967	152,91	292,02	363,925	81,550
2020	0,693	307,55	499,80	1074,336	235,955
2020	0,545	412,07	557,26	1751,940	274,549
2020	0,380	720,72	799,03	1113,471	781,132

* Vrijednosti ortofosfata (PO4) prikazani u tablici 4.21 pomnoženi su s faktorom 100 (zbog koncentracije od 0,007 µmol/dm³, tablica 4.20: 2019. godina, umjereno stanje)

** Vrijednosti ukupnog fosfora (Ptot) pomnožene su s faktorom 10.



Slika 4.10 Pravci regresije određeni metodom „Reduced major axis regression“ za otopljeni anorganski dušik (DIN), ukupni dušik (Ntot), ortofosfate (PO4) i ukupni fosfor (Ptot) te omjer ekološke kakvoće (EQR) za tip HR-Prijelazne_P1.

Pojavu pozitivnog nagiba kod regresijskih pravaca možemo objasniti time što kod tipa vode HR-Prijelazne_P1, BEK-a fitoplankton može biti u vrlo dobrom stanju i uz visoke koncentracije hranjivih soli dušika i ortofosfata, a samo se u slučaju ukupnog fosfora ponaša prema općem pravilu „više koncentracije hranjivih soli – slabije ekološko stanje“. S obzirom na ovu zanimljivu anomaliju, kod ovog tipa prijelaznih voda bilo je potrebno promijeniti način određivanja graničnih vrijednosti hranjivih soli te su korišteni i podaci o graničnim vrijednostima za tekućice (Miliša i sur., 2019) i priobalne vode tipa HR-Priobalne_IIA (Poglavlje 4.6).

4.5 Kritički osvrt na granične vrijednosti hranjivih soli izračunate programom „Toolkit“ za priobalne i prijelazne vode tipa HR-Priobalne_IIIW, HR-Priobalne_IIA i HR-Prijelazne_P2

S obzirom na napomenu autora alata „Toolkit“(dr. M. Kelly), na radionici „Developing, understanding and using nutrient boundaries“, održanoj u Bukureštu 2018. godine, da rezultate graničnih vrijednosti treba uzeti s oprezom ako je koeficijent determinacije (R^2) manji od 0,3, kao i na činjenicu da smo tijekom razdoblja monitoringa od 2012. do 2020. imali relativno mali broj podataka s lošim i vrlo lošim stanjem hranjivih soli, u ovom poglavlju dat je:

- Kritični osvrt izračunatih graničnih vrijednosti;
- Prijedlog usklađenih graničnih vrijednosti;

te je izvršeno testiranje usklađenih graničnih vrijednosti na postojećim podacima monitoringa.

Kritički osvrt na izračunate granične vrijednosti

Prema ustanovljenim koeficijentima determinacije (Tablica 4.22), možemo reći da je čak u 6 slučajeva ustanovljen koeficijent determinacije manji od 0,3 te postoji mogućnost da se stvarne granične vrijednosti blago razlikuju od izračunatih. Kako bi ispitali tu mogućnost, granične vrijednosti hranjivih soli za ova tri tipa prikazane su u tablici 4.23 i na slici 4.11.

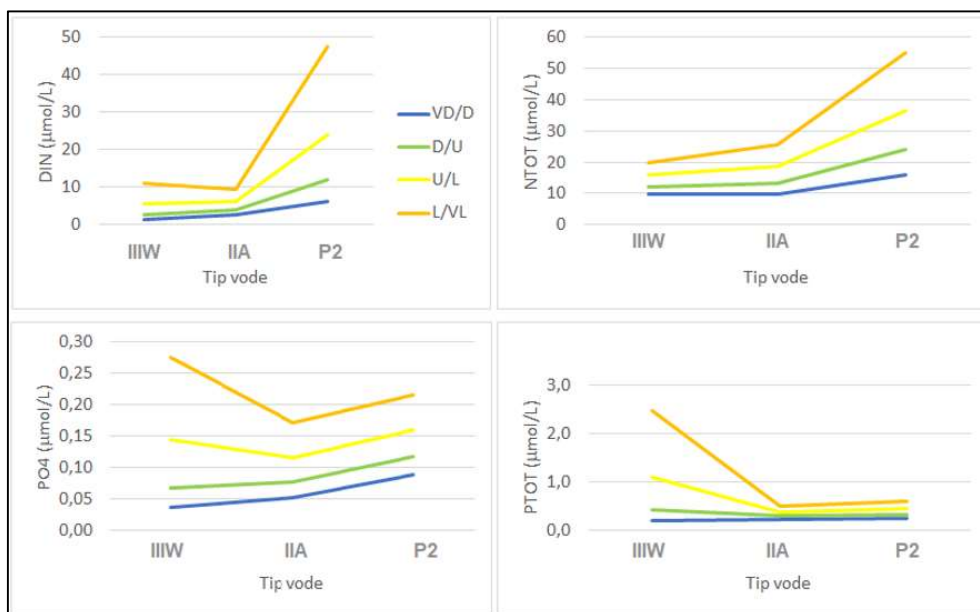
Tablica 4.22 Koeficijenti determinacije (R^2) za linearne odnose omjera ekološke kakvoće BEK fitoplanktona i pojedinih hranjivih soli kod priobalnih voda tipa HR-Priobalne_IIIW i HR-Priobalne_IIA te prijelazne vode tipa HR-Prijelazne_P2.

Tip vode	R^2			
	DIN	Ntot	PO4	Ptot
HR-Priobalne_IIIW	0,496	0,168	0,189	0,027
HR-Priobalne_IIA	0,567	0,292	0,709	0,615
HR-Prijelazne_P2	0,585	0,488	0,168	0,074

Tablica 4.23 Zbirni prikaz graničnih vrijednosti otopljenog anorganskog dušika (DIN), ukupnog dušika (Ntot), ortofosfata (PO4) i ukupnog fosfora (Ptot) za ekološko stanje vrlo dobro/dobro (VD/D), dobro/umjereno (D/U), umjereno/loše (U/L) i loše/vrlo loše (L/VL) za tipove voda HR-Priobalne_IIIW, HR-Priobalne_IIA i HR-Prijelazne_P2, izračunatih metodom „Reduced major axis regression“

Hranjiva sol	Stanje	Tip površinske vode (HR-)		
		Priobalne_IIIW	Priobalne_IIA	Prijelazne_P2
DIN $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	VD/D	1,44	2,57	6,10
	D/U	2,67	3,97	12,09
	U/L	5,70	6,13	23,99
	L/VL	10,98	9,45	47,60
Ntot $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	VD/D	9,64	9,68	16,00
	D/U	12,05	13,40	24,15
	U/L	15,84	18,54	36,44
	L/VL	20,05	25,66	54,99
PO4 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	VD/D	0,037	0,053	0,088
	D/U	0,069	0,078	0,119
	U/L	0,145	0,116	0,160
	L/VL	0,276	0,172	0,215
Ptot $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	VD/D	0,196	0,233	0,252
	D/U	0,424	0,299	0,339
	U/L	1,092	0,383	0,456
	L/VL	2,469	0,492	0,612

Granične vrijednosti iz tablice 4.23 zaokružene su kod DIN-a i Ntot na 2 decimale (u odnosu na izvorne vrijednosti prikazane u tablicama 4.13, 4.16 i 4.19) te na 3 decimale kod PO4 i Ptot.



Slika 4.11 Granične vrijednosti hranjivih soli po ekološkom stanju i tipu priobalnih (HR-Priobalne_IIIW i HR-Priobalne_IIA) i prijelaznih voda (HR-Prijelazne_P2), izračunate programom „Toolkit“.

Prijedlog usklađenih graničnih vrijednosti

Imajući u vidu da se antropogeni pritisci, kao i dotoci hranjivih soli putem rijeka, u ova tri tipa voda najslabije odražavaju u priobalnom tipu vode HR-Priobalne_IIIW, a najsnažnije u prijelaznoj vodi HR-Prijelazne_P2, za pretpostaviti je da su granične koncentracije najniže u priobalnim vodama tipa HR-Priobalne_IIIW, zatim u HR-Priobalne_IIA, a najviše u tipu HR-Prijelazne_P2.

S obzirom na ovu pretpostavku, više granične vrijednosti, ustanovljene kod tipa Priobalne_IIIW u odnosu na tip Priobalne_IIA, označene crvenom bojom u tablici 4.24, su upitne.

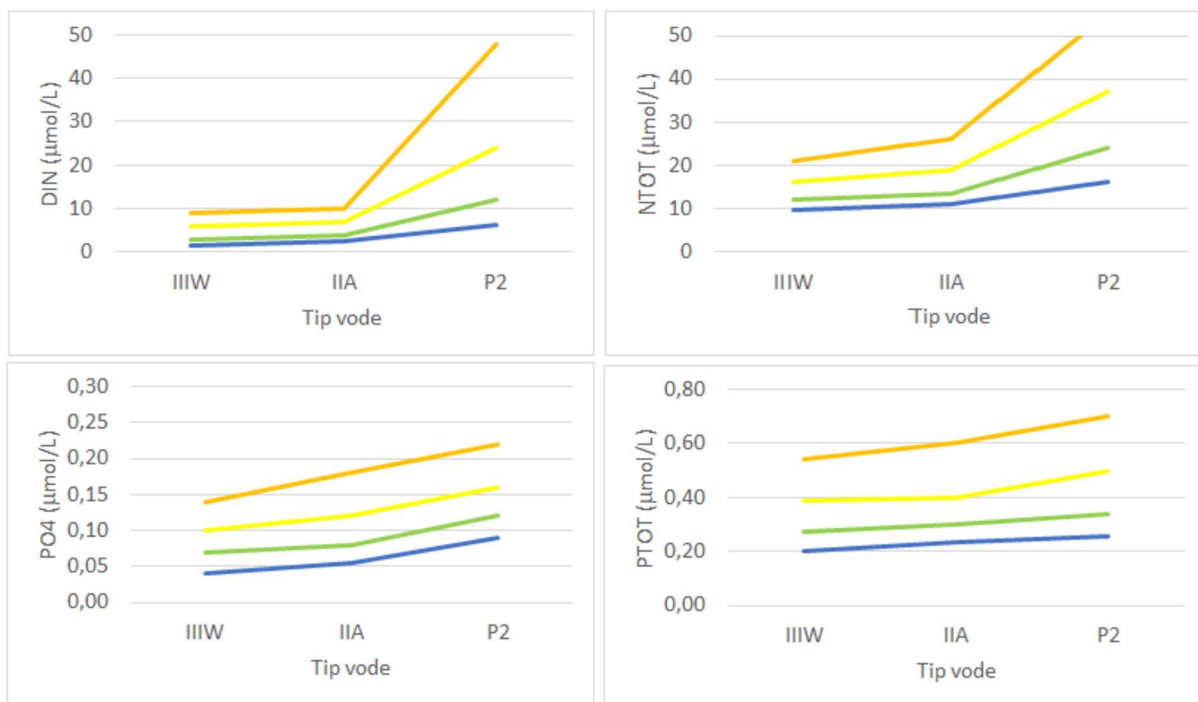
Tablica 4.24 Upitne granične vrijednosti hranjivih soli izračunate metodom „Reduced major axis regression“

Hranjiva sol	Stanje	Tip površinske vode (HR-)		
		Priobalne_IIIW	Priobalne_IIA	Prijelazne_P2
DIN $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	VD/D	1,44	2,57	6,10
	D/U	2,67	3,97	12,09
	U/L	5,70	6,13	23,99
	L/VL	10,98	9,45	47,60
Ntot $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	VD/D	9,64	9,68	16,00
	D/U	12,05	13,40	24,15
	U/L	15,84	18,54	36,44
	L/VL	20,05	25,66	54,99
PO4 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	VD/D	0,037	0,053	0,088
	D/U	0,069	0,078	0,119
	U/L	0,145	0,116	0,160
	L/VL	0,276	0,172	0,215
Ptot $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	VD/D	0,196	0,233	0,252
	D/U	0,424	0,299	0,339
	U/L	1,092	0,383	0,456
	L/VL	2,469	0,492	0,612

U tablici 4.25 i na slici 4.12 prikazan je prijedlog usklađenih graničnih vrijednosti za ova tri tipa površinskih voda u kojem su granične vrijednosti iz tablice 4.24 zaokružene naviše, a upitne vrijednosti (brojke u crvenoj boji) interpolirane su ili procijenjene.

Tablica 4.25 Prijedlog usklađenih graničnih vrijednosti hranjivih soli sa stanjem biološkog elementa kakvoće fitoplankton.

Hranjiva sol	Stanje	Tip površinske vode (HR-)		
		Priobalne_IIIW	Priobalne_IIA	Prijelazne_P2
DIN $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	VD/D	1,5	2,6	6,1
	D/U	2,7	4,0	12,1
	U/L	6,0	7,0	24,0
	L/VL	9,0	10,0	48,0
Ntot $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	VD/D	9,7	11,0	16,0
	D/U	12,1	13,4	24,2
	U/L	16,0	19,0	37,0
	L/VL	21,0	26,0	55,0
PO4 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	VD/D	0,040	0,055	0,090
	D/U	0,070	0,080	0,120
	U/L	0,100	0,120	0,160
	L/VL	0,140	0,180	0,220
Ptot $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	VD/D	0,200	0,235	0,255
	D/U	0,275	0,300	0,340
	U/L	0,390	0,400	0,500
	L/VL	0,540	0,600	0,700



Slika 4.12 Usklađene granične vrijednosti hranjivih soli po ekološkom stanju i tipu priobalnih voda (HR-Priobalne_IIIW i HR-Priobalne_IIA) i prijelaznih voda (HR-Prijelazne_P2).

Testiranje usklađenih graničnih vrijednosti na postojećim podacima monitoringa

Testiranje usklađenih graničnih vrijednosti za ova tri tipa površinskih voda prikazano je u tablicama 4.26 do 4.28 na podacima monitoringa od 2012. do 2020. godine.

Tablica 4.26 Prosječne godišnje koncentracije (PGK) hranjivih soli i odgovarajuće stanje prema prijedlogu usklađenih graničnih vrijednosti za vodna tijela tipa HR-Priobalne_IIIW u razdoblju od 2012. do 2020. godine.

HR-Priobalne_IIIW			Hranjive soli-PGK			
Godina	Vodno tijelo	Stanje FP	Stanje DIN VD/D=1,5 D/U=2,70 U/L=6,0 L/VL=9,0	Stanje Ntot VD/D=9,7 D/U=12,1 U/L=16,0 L/VL=21,0	Stanje PO4 VD/D=0,040 D/U=0,070 U/L=0,100 L/VL=0,140	Stanje Ptot VD/D=0,200 D/U=0,275 U/L=0,390 L/VL=0,540
		OEK VD/D= 0,79 OEK D/U = 0,61 OEK U/L= 0.39 OEK L/VL = 0,20				
2012	O423-MOP	0,958357448	1,87	6,34	0,057	0,331
2012	O423-KOR	0,971202937	1,99	9,61	0,101	0,259
2012	O413-PZK	0,84084899	1,24	8,81	0,065	0,250
2013	O413-PAG	0,733229098	2,71	10,67	0,046	0,212
2013	O423-KOR	0,785039158	2,01	12,21	0,088	0,188
2013	O423-KVP	0,811119712	1,23	8,83	0,046	0,153
2013	O423-MOP	0,831138201	1,64	9,23	0,050	0,171
2015	O413-PAG	0,702667145	1,94	11,03	0,057	0,238
2015	O413-PZK	0,747531564	1,14	9,76	0,064	0,238
2015	O422-KVV	0,972381601	1,19	5,12	0,033	0,133
2015	O422-SJI	0,914433094	0,85	6,81	0,049	0,195
2015	O422-VIS	0,919782521	1,04	9,86	0,064	0,236
2015	O423-KOR	0,812749218	1,27	10,34	0,072	0,269
2015	O423-KVA	0,934420342	1,21	4,53	0,033	0,133
2015	O423-KVJ	0,863434929	1,19	9,51	0,043	0,212
2015	O423-KVS	0,947539973	1,26	4,35	0,033	0,151
2015	O423-MOP	0,913167202	1,15	9,65	0,062	0,248
2017	O413-PAG	0,840447904	1,24	10,42	0,039	0,251
2017	O413-PZK	0,874686794	0,67	7,39	0,017	0,202
2017	O422-KVV	1,02910429	0,69	5,29	0,007	0,136
2017	O422-SJI	1,020626494	1,58	13,77	0,018	0,212
2017	O422-VIS	1,037947523	1,13	11,85	0,049	0,214
2017	O423-KOR	0,873602314	0,73	7,84	0,055	0,221
2017	O423-KVA	0,970448155	0,89	7,89	0,010	0,154
2017	O423-KVJ	0,882747135	0,65	9,24	0,035	0,193
2017	O423-KVS	0,976562705	0,56	7,08	0,007	0,159
2017	O423-MOP	1,017209745	0,71	8,24	0,038	0,213
2019	O413-PZK	0,748227269	1,18	10,04	0,044	0,268
2019	O422-SJI	0,860423179	0,99	9,16	0,025	0,258
2019	O422-VIS	0,952848678	0,88	10,02	0,047	0,250
2019	O423-KOR	0,823787745	1,40	10,41	0,031	0,239
2019	O423-KVJ	0,845184446	1,28	9,47	0,021	0,207
2019	O423-MOP	0,95776217	0,92	10,23	0,038	0,183
2020	O413-PAG	0,923180193	0,94	9,61	0,063	0,195
2020	O422-VIS	1,075245056	0,83	11,31	0,030	0,193
2020	O423-KOR	0,959222666	1,25	9,28	0,023	0,140
2020	O423-KVJ	1,036883724	1,58	9,60	0,028	0,165
2020	O423-MOP	0,984073898	0,75	9,31	0,044	0,236

Tablica 4.27 Prosječne godišnje koncentracije (PGK) hranjivih soli i odgovarajuće stanje prema prijedlogu usklađenih graničnih vrijednosti za vodna tijela tipa HR-Priobalne_IIA u razdoblju od 2012. do 2020. godine.

HR-Priobalne_IIA			Hranjive soli-PGK			
Godina	Vodno tijelo	Stanje FP	Stanje DIN H/G=2,6 G/M=4,0 M/P=7,0 P/B=10,0	Stanje NTOT H/G=11,0 G/M=13,4 M/P=19,0 P/B=26,0	Stanje PO4 H/G=0,055 G/M=0,080 M/P=0,120 P/B=0,180	Stanje PTOT H/G=0,235 G/M=0,300 M/P=0,400 P/B=0,600
		EQR H/G= 0,82 EQR G/M = 0,61 EQR M/P= 0,40 EQR P/B = 0,19				
2013	O313-JVE	0,83	2,14	10,23	0,057	0,235
2013	O313-KASP	0,73	3,61	11,31	0,079	0,185
2013	O313-KZ	0,81	3,01	11,60	0,056	0,194
2013	O313-MMNE	1,00	4,85	11,36	0,039	0,236
2013	O313-MZ	0,78	2,22	11,58	0,047	0,174
2013	O313-ŽUC	0,83	2,77	11,55	0,044	0,183
2013	O412-PULP	0,68	3,72	NP	0,128	0,349
2013	O412-ZOI	0,96	1,63	NP	0,024	0,166
2013	O413-BAZ	0,95	6,35	NP	0,029	0,174
2013	O413-LIK	0,80	3,88	NP	0,035	0,194
2013	O413-RAZ	1,00	2,41	NP	0,025	0,152
2013	O413-STLP	0,83	2,38	11,89	0,084	0,197
2013	O422-KVV	0,95	3,22	11,62	0,040	0,170
2013	O423-BSK	0,94	2,34	11,19	0,064	0,203
2013	O423-RILP	1,05	2,15	NP	0,011	0,139
2013	O423-RIZ	1,09	1,93	NP	0,005	0,125
2013	O423-VIK	1,10	2,37	NP	0,009	0,113
2015	O313-BAZ	0,96	4,56	11,64	0,035	0,179
2015	O313-JVE	0,89	2,28	11,15	0,065	0,217
2015	O313-KASP	0,77	2,15	11,20	0,088	0,277
2015	O313-KZ	0,85	1,76	11,12	0,066	0,305
2015	O313-MMZ	0,73	1,37	8,52	0,104	0,276
2015	O313-NEK	1,00	1,14	10,08	0,064	0,239
2015	O313-ŽUC	1,12	1,89	10,07	0,057	0,376
2015	O412-PULP	0,68	3,15	9,41	0,094	0,342
2015	O412-ZOI	1,04	1,15	5,46	0,023	0,176
2015	O413-LIK	0,76	3,63	8,72	0,039	0,264
2015	O413-RAZ	1,06	1,66	6,26	0,033	0,153
2015	O413-STLP	0,82	1,53	13,36	0,064	0,260
2015	O422-KVV	1,02	1,63	11,33	0,059	0,236
2015	O423-BSK	0,95	1,04	9,79	0,068	0,249
2015	O423-RILP	1,05	2,51	6,93	0,048	0,184
2015	O423-RIZ	1,06	1,88	6,19	0,036	0,190
2015	O423-VIK	1,14	1,24	5,06	0,033	0,145
2017	O313-JVE	1,07	1,43	9,66	0,029	0,242
2017	O313-KASP	0,86	1,47	10,41	0,049	0,248
2017	O313-KZ	0,93	1,36	10,67	0,036	0,222
2017	O313-MMZ	0,90	0,59	8,94	0,039	0,246
2017	O313-NEK	1,15	1,19	8,79	0,048	0,207
2017	O313-ŽUC	1,18	1,15	8,03	0,084	0,196
2017	O412-PULP	0,81	1,72	9,31	0,046	0,235
2017	O412-ZOI	1,03	0,80	9,52	0,021	0,189
2017	O413-BAZ	0,95	3,62	11,18	0,019	0,196
2017	O413-LIK	0,78	3,88	13,24	0,060	0,253
2017	O413-RAZ	1,10	1,28	6,18	0,031	0,167
2017	O413-STLP	0,87	1,09	11,00	0,052	0,258
2017	O422-KVV	1,19	1,16	6,44	0,035	0,203
2017	O423-BSK	1,08	1,00	9,14	0,041	0,234
2017	O423-RILP	1,12	1,01	8,15	0,012	0,165
2017	O423-RIZ	1,12	1,01	9,19	0,012	0,158
2017	O423-VIK	1,15	1,14	7,22	0,020	0,164
2019	O313-BAZ	1,00	5,08	10,82	0,044	0,184
2019	O313-JVE	0,98	1,97	10,25	0,030	0,256
2019	O313-KASP	0,86	1,82	12,48	0,049	0,229
2019	O313-KZ	0,90	1,47	12,37	0,044	0,181
2019	O313-MMZ	0,74	2,46	13,22	0,051	0,326
2019	O313-NEK	1,06	2,93	13,10	0,044	0,181
2019	O313-ŽUC	1,14	1,07	9,53	0,052	0,224
2019	O412-PULP	0,79	2,25	9,03	0,064	0,228
2019	O412-ZOI	0,99	1,05	6,62	0,032	0,208
2019	O413-LIK	0,81	2,83	6,88	0,078	0,314
2019	O413-PAG	1,08	1,71	9,61	0,048	0,243
2019	O413-RAZ	0,98	2,54	9,64	0,035	0,168
2019	O413-STLP	0,89	2,39	13,63	0,070	0,218
2019	O422-KVV	1,07	1,20	7,92	0,023	0,198
2019	O423-BSK	1,06	1,44	11,47	0,045	0,209
2019	O423-RILP	1,03	1,35	5,18	0,023	0,190
2019	O423-RIZ	1,02	1,33	6,18	0,018	0,168
2019	O423-VIK	1,02	1,40	7,26	0,023	0,158

NP=Nema podatka

Tablica 4.28 Prosječne godišnje koncentracije (PGK) hranjivih soli i odgovarajuće stanje prema prijedlogu usklađenih graničnih vrijednosti za vodna tijela tipa HR-Prijelazne_P2 u razdoblju od 2012. do 2020. godine.

HR-Prijelazne_P2			Hranjive soli-PGK			
Godina	Vodno tijelo	Stanje FP	Stanje DIN	Stanje NTOT	Stanje LO4	Stanje LTOT
		OEK VD/D= 0,81 OEK D/U = 0,61 OEK U/L= 0,41 OEK L/VL = 0,21	VD/D=6,1 D/U=12,1 U/L=24,0 L/VL=48,0	VD/D=16,0 D/U=24,2 U/L=37,0 L/VL=55,0	VD/D=0,090 D/U=0,120 U/L=0,160 L/VL=0,220	VD/D=0,255 D/U=0,340 U/L=0,500 L/VL=0,700
2016	P2_2-OM		6,71	15,50	0,083	0,231
2016	P2_2-NEP		5,61	12,88	0,087	0,266
2016	P2_3-LPP		4,88	12,38	0,065	0,331
2016	P2_3-NE		2,94	10,11	0,055	0,283
2016	P2_2-CE		2,04	9,38	0,080	0,307
2016	P2_3-CE		1,71	10,54	0,062	0,349
2016	P2_2-JAP		8,90	17,55	0,150	0,341
2016	P2_3-KR		10,85	28,97	0,100	0,294
2016	P2_3-KRP		11,05	23,78	0,130	0,287
2016	P2_2-ZR		3,49	17,43	0,075	0,332
2016	P2_3-ZR		4,12	18,37	0,078	0,282
2016	P2_2-RJP		2,09	5,24	0,021	0,165
2016	P2_3-RA		3,89	7,61	0,100	0,279
2016	P2_2-MI		3,67	9,78	0,149	0,353
2016	P2_2-DR		2,44	9,80	0,093	0,320
2017	P2_2-NEP		2,87	9,00	0,048	0,188
2017	P2_3-LPP		1,65	9,07	0,083	0,236
2017	P2_3-NE		1,20	8,39	0,040	0,249
2017	P2_2-JAP		4,35	11,29	0,131	0,335
2017	P2_3-KR		7,99	15,93	0,107	0,243
2017	P2_3-KRP		7,88	15,27	0,094	0,227
2017	P2_2-RJP		2,52	12,26	0,026	0,245
2017	P2_3-RA		2,78	8,34	0,083	0,222
2018	P2_2-OM		4,24	13,22	0,062	0,262
2018	P2_2-NEP		4,58	14,23	0,052	0,264
2018	P2_3-LPP		4,72	13,26	0,078	0,269
2018	P2_3-NE		2,12	10,54	0,055	0,228
2018	P2_2-CE		3,84	11,56	0,048	0,226
2018	P2_3-CE		2,67	10,60	0,051	0,280
2018	P2_2-JAP		5,21	15,23	0,106	0,352
2018	P2_3-KR		10,09	19,82	0,067	0,226
2018	P2_3-KRP		11,38	22,45	0,056	0,288
2018	P2_2-ZR		4,15	14,11	0,067	0,239
2018	P2_3-ZR		5,35	16,54	0,072	0,268
2018	P2_2-RJP		4,40	12,75	0,038	0,214
2018	P2_3-RA		6,05	17,85	0,186	0,344
2018	P2_2-MI		3,29	9,56	0,109	0,260
2018	P2_2-DR		4,13	14,34	0,074	0,308
2019	P2_2-NEP		5,60	14,25	0,092	0,281
2019	P2_3-LPP		4,45	15,10	0,131	0,313
2019	P2_3-NE		3,43	14,61	0,072	0,268
2019	P2_2-JAP		6,22	20,74	0,137	0,340
2019	P2_3-KR		9,51	21,46	0,098	0,250
2019	P2_3-KRP		10,73	22,55	0,099	0,256
2019	P2_3-ZR		4,37	29,19	0,076	0,303
2019	P2_2-RJP		2,23	9,15	0,037	0,195
2019	P2_3-RA		4,67	10,90	0,109	0,253
2019	P2_2-MI		10,01	15,94	0,314	0,615
2019	P2_2-DR		13,39	19,01	0,240	0,425

Analiza dobivenih rezultata testiranja graničnih vrijednosti prikazana je sumarno u tablici 4.29.

Tablica 4.29 Ukupan broj vodnih tijela u pojedinom tipu priobalnih i prijelaznih voda koja su ocijenjena vrlo dobro (VD), dobro (D), umjereno (U), loše (L) ili vrlo loše (VL), prema prijedlogu usklađenih graničnih vrijednosti za hranjive soli tijekom razdoblja od 2012. do 2020. godine.

TIP VODE	Stanje	DIN	NTOT	PO4	PTOT
HR- Priobalne_ IIIW	VD	30	24	16	16
	D	7	12	19	21
	U	1	2	2	1
	L	0	0	1	0
	VL	0	0	0	0
HR- Priobalne_ IIA	VD	52	39	48	49
	D	13	21	15	14
	U	4	1	5	6
	L	0	0	1	0
	VL	0	0	0	0
HR- Prijelazne_ P2	VD	36	35	29	17
	D	12	12	11	25
	U	1	2	6	6
	L	0	0	1	1
	VL	0	0	2	0

Prema rezultatima iz tablice 4.29, možemo reći da su kod tipa HR-Priobalne_IIIW najviše 3 vodna tijela ocijenjena sa stanjem „Nije dobro“ (obuhvaća stanja umjereno, loše i vrlo loše) i to kod ortofosfata, dok je stanje kod ostalih hranjivih soli bilo bolje.

Kod tipa HR-Priobalne_IIA stanje „Nije dobro“ ustanovljeno je kod DIN-a u 4 slučaja, kod Ntot-a u jednom slučaju te kod soli fosfora u šest slučajeva.

Stanje „Nije dobro“ kod prijelazne vode tipa HR-Prijelazne_P2 ustanovljeno je u jednom ili dva slučaja kod dušikovih soli, dok je kod ortofosfata (9 vodnih tijela) ili ukupnog fosfora (7 vodnih tijela) to bila češća pojava.

Naša je procjena da su vodna tijela, ocijenjena prema usklađenim graničnim vrijednostima kao umjereno, loše i vrlo loše (Tablice 4.26 do 4.28), realno ocijenjena.

4.6 Izračun graničnih vrijednosti prijelazne vode tipa HR_Prijelazne_P1 pomoću podataka o stupnjevima trofije tekućica

Korištenje podataka o graničnim vrijednostima hranjivih soli rijeka u Jadranskom vodnom području kao jedne od osnova za određivanje graničnih vrijednosti u prijelaznoj vodi tipa HR-Prijelazne_P1, zasnovano je na temelju nastajanja prijelaznih voda. Naime, prijelazne vode se općenito stvaraju miješanjem slatke riječne vode niskog saliniteta (oko 0,25 promila) s priobalnom vodom tipa HR-Priobalna IIA saliniteta 34,5 - 37,5. Prema trenutno važećoj uredbi, prijelazne vode tipa HR-Prijelazne_P1 nalaze se u uzvodnim dijelovima estuarija s prosječnim godišnjim rasponima saliniteta od 0,5 do 10, a vode tipa HR-Prijelazne_P2 u području s prosječnim godišnjim salinitetom > 10.

Izračun graničnih vrijednosti koncentracija hranjivih soli za tip HR-Prijelazne_P1 obavljen je, slično ostalim tipovima prijelaznih i priobalnih voda, u nekoliko koraka.

Korak 1: Izračun volumnih udjela „slatke“ vode i priobalne vode tipa HR-Priobalne_IIA za stvaranje prijelazne vode tipa HR-Prijelazne_P1

Volumeni riječne i morske vode koje miješanjem stvaraju prijelaznu vodu mogu se izračunati jednadžbom 4.2.

$$S(rv) * V(rv) + S(mv) * V(mv) = S(pv) * V (pv) \quad (\text{Jednadžba 4.2})$$

u kojoj je:

$S(rv)$ – Prosječan salinitet riječne vode;

$V(rv)$ – Volumen riječne vode;

$S(mv)$ – Prosječan salinitet priobalne vode tipa IIA;

$V(mv)$ – Volumen priobalne vode tipa IIA;

$S(pv)$ – Prosječan salinitet prijelazne vode tipa P1;

$V(pv)$ – Volumen prijelazne vode tipa P1.

Pod pretpostavkom da volumen prijelazne vode iznosi 1 L (1000 ml), jednadžbu 4.2, koja je jednadžba s dvije nepoznanice (volumen riječne i morske vode), zamjenom člana $V(rv)$ s članom $(1000-V(mv))$ dobit ćemo jednadžbu s jednom nepoznanicom (Jednadžba 4.3).

$$S(rv) * (1000-V(mv)) + S(mv) * V(mv) = S(pv) * V (pv) \quad (\text{Jednadžba 4.3})$$

Salinitet riječne vode $S(rv)$ određen je obradom podataka o fizikalno-kemijskim osobinama rijeka (Podaci Hrvatskih voda) koje stvaraju estuarije s prijelaznim vodama (Dragonja, Mirna, Raša, Rječina, Zrmanja, Krka, Jadro, Cetina, Neretva i Ombla) te je određena višegodišnja, prosječna provodljivost (mikroSiemens/cm) u njima, koja pretvorena u vrijednosti saliniteta iznosi 0,244.

Kao prosječni godišnji salinitet za priobalne vode IIA ($S = 34,5 - 37,5$) uzet je salinitet od 36. Uvrštenjem ovih podataka u jednadžbu 4.3 dobiven je sljedeći izračun (Jednadžba 4.4).

$$0,244 * (1000-V(mv)) + 36 * V(mv) = S(pv) * 1000 \quad (\text{Jednadžba 4.4})$$

S obzirom na to da se tip prijelazne vode HR-Prijelazne_P1 javlja u rasponu saliniteta od 0,5 do 10, odgovarajući volumeni riječne i morske vode za ovaj raspon prikazani su u tablici 4.30.

Tablica 4.30 Volumeni riječne i morske vode potrebni za stvaranje prijelazne vode u rasponu saliniteta od 0,5 do 10.

Salinitet prijelazne vode	Volumen riječne vode	Volumen morske vode	Volumen rezultirajuće prijelazne vode
	(ml)		
0,5	992,84	7,16	1000
1	978,86	21,14	1000
2	950,89	49,11	1000
3	922,92	77,08	1000
4	894,95	105,05	1000
5	866,99	133,01	1000
6	839,02	160,98	1000
7	811,05	188,95	1000
8	783,09	216,91	1000
9	755,12	244,88	1000
10	727,15	272,85	1000

Korak 2: Određivanje prosječnog saliniteta prijelazne vode u tipu HR-Prijelazne_P1

Prema tablici 4.30, rasponi volumena riječne i morske vode variraju značajno u ovisnosti o salinitetu prijelazne vode. S obzirom na to da se ovaj tip prijelazne vode javlja u rasponu saliniteta od 0,5 do 10, teoretski bi se za svaku pojedinačnu vrijednost saliniteta moglo odrediti granične vrijednosti hranjivih soli. Umjesto toga, iz višegodišnjih (2012-2020) podataka o površinskom salinitetu prijelaznih voda u Jadranskom vodnom području, izračunati su prosječni saliniteti za tip HR-Prijelazne_P1 (Tablica 4.31.)

Tablica 4.31 Prosječne godišnje vrijednosti saliniteta u prijelaznim vodama tipa HR-Prijelazne_P1 pojedinih rijeka Jadranskog vodnog područja te višegodišnja prosječna vrijednost saliniteta za sve prijelazne vode i za sve prijelazne vode bez prijelaznih voda rijeke Jadro.

Godina	Srednji godišnji saliniteti u površinskom sloju (0,5m) prijelaznih voda tipa HR-Prijelazne_P1									
	Cetina	Dragonja	Jadro	Krka	Mirna	Neretva	Ombla	Raša	Rječina	Zrmanja
2012	9,79	NP	17,31	6,89	18,06	2,14	6,40	12,51	0,89	4,97
2014	2,25	NP	14,23	5,33	4,93	1,62	4,43	3,68	1,43	1,96
2015	NP	NP	12,42	5,54	4,65	1,19	5,48	2,35	1,04	4,22
2016	3,38	13,90	19,32	5,75	2,85	1,35	2,40	3,97	5,34	5,62
2017	4,59	NP	14,14	NP	8,38	NP	6,93	4,64	NP	NP
2018	1,50	NP	18,21	10,14	NP	1,06	5,91	NP	NP	9,63
2019	3,90	NP	8,81	NP	NP	0,61	3,10	NP	NP	5,79
2020	4,99	NP	27,14	12,78	NP	2,07	5,82	NP	NP	5,82
2012-2020	4,60	13,90	16,40	8,20	10,54	1,44	5,06	5,89	2,63	6,67
	6,65 (Sve prijelazne vode)									
	5,08 (Sve prijelazne vode bez Jadra)									

NP=Nema podatka

Prema prosječnim godišnjim vrijednostima saliniteta, prikazanih u tablici 4.31, možemo reći da su tijekom svih godina monitoringa prosječni saliniteti kod prijelaznih voda rijeka Cetine, Neretve, Omble, Rječine i Zrmanje uvijek bile u rasponu saliniteta od 0,5 do 10. Kod prijelaznih voda rijeka Krka i Raša, povremeno su ustanovljene srednje godišnje vrijednosti saliniteta više od 10, no višegodišnji srednji salinitet za razdoblje od 2012. do 2020. ipak se nalazi u rasponu od 0,5 do 10. Kod Dragonje, Jadra i Mirne, višegodišnji prosječni salinitet je iznad 10 te bi kod tih rijeka trebalo preispitati definirane granice između prijelaznih voda tipa HR-Prijelazne_P1 i HR-Prijelazne_P2, kao i položaje mjernih postaja.

Uzimajući sve rijeke u obzir, višegodišnji srednji salinitet iznosi 6,65, dok ista vrijednost za sve rijeke izuzev Jadra (gdje je ustanovljeno najveće odstupanje od propisanog raspona) iznosi 5,08.

Daljnji proračuni graničnih vrijednosti hranjivih soli u tipu HR-Prijelazne_P1 (u nastavku „Korak 3“) obavljeni su uz prosječan salinitet površinskog sloja od 5.

Korak 3: Određivanje graničnih vrijednosti hranjivih soli u tipu HR-Prijelazne_P1

U studiji „Izrada kriterija za određivanje stupnjeva trofije stajaćica i tekućica“ (Miliša i sur., 2019), nalazi se tablica (4.32) s navedenim rasponima hranjivih soli za pojedina trofička stanja.

Tablica 4.32 Preslik tablice 1.4 iz studije „Izrada kriteija za određivanje stupnjeva trofije stajaćica i tekućica“. Izvorni opis tablice je: **Tablica 1.4. Predložene granice količina hranjivih tvari između: Oligotrofnih i oligotrofno-mezotrofnih voda (O-O/M), oligotrofno-mezotrofnih i mezotrofnih voda (O/M-M), mezotrofnih i mezotrofno-eutrofnih voda (M-M/E) i mezotrofno-eutrofnih i eutrofnih voda (M/E-E). Navedene su i najviše (najlošije) vrijednosti skupa podataka. Vrijednosti su srednje godišnje.**

	TP (mgP/l)	TN (mgN/l)	PO ₄ ³⁻ (mgP/l)	NO ₃ ⁻ (mgN/l)
O	< 0,015	< 0,6	< 0,005	<0,5
O/M	0,015-0,13	0,6-1,4	0,005-0,1	>0,5-0,9
M	> 0,13-0,25	>1,4-2,3	>0,1-0,2	>0,9-1,2
M/E	> 0,25-0,37	>2,3-3,1	>0,2-0,3	>1,2-1,6
E	>0,37	>3,1	>0,3	>1,6

Množeći vrijednosti iz ove tablice s 1000 dobivamo koncentracijske raspone izražene u µg/l (Tablica 4.33).

Tablica 4.33 Koncentracijski rasponi za pojedina trofička stanja izražena u µg/l.

	TP (µgP/l)	TN (µgN/l)	PO ₄ ³⁻ (µgP/l)	NO ₃ ⁻ (µgN/l)
O	< 15	< 600	< 5	<500
O/M	15-130	600-1400	5-100	500-900
M	130-200	1400-2300	100-200	900-1200
M/E	250-370	230-310	200-300	1200-1600
E	>370	>3100	>300	>1600

Dijeljenjem vrijednosti iz tablice 4.33 s molekularnom masom od 14 (za dušikove soli) i 30,97 (za soli fosfora), dobivamo raspone izražene u µmol/dm³ (Tablica 4.34).

Tablica 4.34 Koncentracijski rasponi za pojedina trofička stanja izraženi u µmol/dm³.

	TP (µmolgP/dm ³)	TN (µmolN/dm ³)	PO ₄ ³⁻ (µmolP/dm ³)	NO ₃ ⁻ (µmolN/dm ³)
O	<0,484	< 42,86	< 0,161	<35,71
O/M	0,484-4,198	42,86-100	0161-3,229	35,71-64,29
M	4,198-6,458	100-164,29	3,229-6,458	64,29-85,71
M/E	6,458-11,947	164,29-221,43	6,458-9,687	85,71-114,29
E	>11,947	>221,43	>9,687	>114,29

Odnos između stupnja trofije i ekološkog stanja (prema Okvirnoj direktivi o vodama) za različite tipove tekućica prikazan je, prema Miliša i sur. (2019) u tablici 4.35. Kod tekućica koji prirodno mogu postići oligotrofni stupanj trofije (tipovi HR-R_7, HR_11A i HR-R_14C) vrlo dobrom ekološkom stanju odgovara oligotrofni stupanj trofije, dok za tipove koji, zbog supstrata i protoka, prirodno ne mogu postići

oligotrofni stupanj trofije, vrlo dobrom ekološkom stanju odgovara nešto niži stupanj trofije (oligo-mezotrofno). U daljnjoj analizi korišten je odnos stupanj trofije – ekološko stanje za tipove koji prirodno mogu postići oligotrofni stupanj trofije.

Tablica 4.35 Usporedna stanja tipova nizvodnih dijelova vodotoka koji utječu u more, prema Miliša i sur., 2019.

Ekološko stanje	Tipovi prirodnih rijeka		
	HR-R_7, HR_11A, HR-R_14C	HR-R_13, HR-R_13A, HR-R_15A, HR-R_18	Povremene tekućice HR-R_16B, HR-R_19
Stupanj trofije			
Vrlo dobro	oligotrofno	oligo-mezotrofno	oligo-mezotrofno
Dobro	oligo-mezotrofno	mezotrofno	mezotrofno
Umjereno	mezotrofno	mezo-eutrofno	mezo-eutrofno
Loše	mezo-eutrofno	eutrofno	mezo-eutrofno
Vrlo loše	eutrofno	eutrofno	eutrofno

Na osnovi tablica 4.34 i 4.35, u tablici 4.36 prikazane su granične vrijednosti za tekućice uz pretpostavku omjera ekološke kakvoće.

Tablica 4.36 Granične vrijednosti ukupnog fosfora (TP), ukupnog dušika (TN), ortofosfata (PO₄) i nitrata (NO₃) za tekućice izražene u $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$.

Stanje	OEK (Pretpostavljeni)	TP	TN	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻
VD/D	0,8	0,484	42,86	0,161	35,71
D/U	0,6	4,198	100	3,229	64,29
U/L	0,4	6,458	164,29	6,458	85,71
L/VL	0,2	11,947	221,43	9,687	114,29

S obzirom na to da Miliša i sur. (2019) nisu izračunali graničnu vrijednost za otopljeni anorganski dušik, već samo za nitrata (Tablice 4.32-4.34), otopljeni anorganski dušik izračunat je iz podataka o fizikalno-kemijskim osobinama rijeka (Podaci Hrvatskih voda), prema kojima višegodišnji prosječan odnos između nitrata i otopljenog anorganskog dušika iznosi 0,944. Značenje ovog omjera je u tome da su nitrati prosječno zastupljeni s 94,4 % u ustanovljenim koncentracijama otopljenog anorganskog dušika u rijekama, a zbroj nitrita i amonijevih soli iznosi tek 5,6%. Korištenjem ovog omjera, nitrati iz tablice 4.36 zamijenjeni su s otopljenim anorganskim dušikom (Tablica 4.37).

Tablica 4.37 Granične vrijednosti ukupnog fosfora (TP), ukupnog dušika (TN), ortofosfata (PO4) i otopljenog anorganskog dušika (DIN) za tekućice izražene u $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$.

Stanje	OEK (Pretpostavljeni)	TP	TN	PO ₄ ³⁻	DIN
		$(\mu\text{mol}/\text{dm}^3)$			
VD/D	0,8	0,484	42,86	0,161	37,83
D/U	0,6	4,198	100	3,229	68,10
U/L	0,4	6,458	164,29	6,458	90,79
L/VL	0,2	11,947	221,43	9,687	121,07

Izračun graničnih vrijednosti pojedinih hranjivih soli za tip HR-Prijelazne_P1 izveden je prema jednadžbi 4.5.

$$C(\text{pv})x = n(\text{rv})x + n(\text{mv})x \quad (\text{Jednadžba 4.5})$$

gdje je:

$c(\text{pv})$ – granična koncentracija hranjive soli u prijelaznoj vodi

x – vrlo dobro/dobro; dobro/umjereno; umjereno/loše; loše/vrlo loše

$n(\text{rv})$ – broj molova hranjive soli koja se unosi riječnom vodom u volumenu od 866,99 ml

$n(\text{mv})$ – broj molova hranjive soli koja se unosi priobalnom vodom u volumenu od 133,01 ml

Napomena: 866,99 ml + 133,01 ml = 1000 ml; broj molova u 1000 ml jednako koncentracija.

Ulazni podaci za izračun prikazani su u tablici 4.37 za riječnu vodu, a u tablici 4.38 za priobalnu vodu tipa HR-Priobalne_IIA.

Tablica 4.38 Granične vrijednosti ukupnog fosfora (TP), ukupnog dušika (TN), ortofosfata (PO4) i otopljenog anorganskog dušika (DIN) za priobalnu vodu tipa HR-Priobalna_IIA.

Stanje	OEK	DIN	Ntot	PO4	Ptot
		$(\mu\text{mol}/\text{dm}^3)$			
VD/D	0,82	2,6	11	0,055	0,235
D/U	0,61	4	13,4	0,080	0,300
U/L	0,40	7	19	0,120	0,400
L/VL	0,19	10	26	0,180	0,500

Primjer izračuna graničnih vrijednosti hranjivih soli za otopljeni anorganski dušik prikazan je u tablici 4.39, a u tablici 4.40 prikazane su sve izračunate granične vrijednosti za tip HR-Prijelazne_P1.

Tablica 4.39 Granične koncentracije otopljenog anorganskog dušika (DIN) za tip HR-Prijelazne_P1

DIN					
Stanje	Vol. riječne vode (ml)	Broj molova iz riječne vode (n)	Vol morske vode (ml)	Broj molova iz morske vode (n)	Granične koncentracija u prijelaznoj vodi ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$)
H/G	866,99	32,79811821	133,01	0,345834	33,1
G/M		59,04512101		0,532052	59,6
M/P		78,71764382		0,931091	79,6
P/B		104,9660426		1,33013	106,3

Izračunate granične vrijednosti svih hranjivih soli za tip HR-Prijelazne_P1 (Tablica 4.40) prikazane su na slici 4.13, zajedno s usklađenim graničnim vrijednostima ostalih tipova priobalnih i prijelaznih voda. Prema hodogramu pojedinih soli, smatramo da su sve granične vrijednosti za otopljeni anorganski dušik i ukupni dušik prihvatljive, a za ortofosfate i ukupni fosfor mislimo da su jedino granične vrijednosti za VD/D ispravne, dok su ostale vrijednosti za D/U, U/L i L/VL previsoke i zapravo u dosadašnjim istraživanjima stanja prijelaznih voda (IOR, baza podataka) nisu nikad ustanovljene.

Do zaključka o upitnim graničnim vrijednostima za ortofosfate i ukupni fosfor za D/U, U/L i L/VL stanje dolazimo i ako pogledamo faktore povišenja graničnih vrijednosti od VD/D stanja (faktor = 1) do L/VL stanja (Tablica 4.41), gdje su faktori za ove dvije hranjive soli u potpunom nesuglasju s faktorima ostalih hranjivih soli.

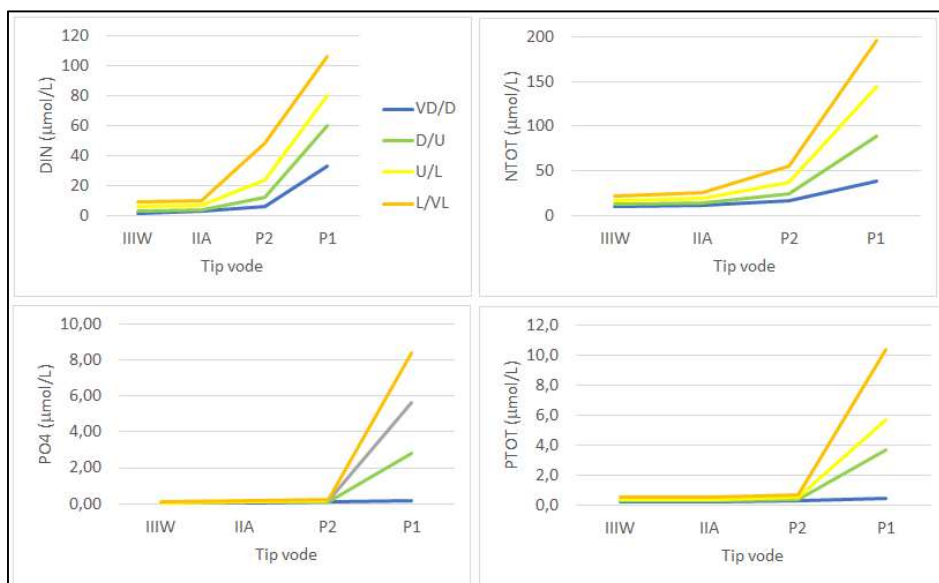
Tablica 4.40 Granične koncentracije svih hranjivih soli za tip HR-Prijelazne_P1 izračunate obzirom na predložene granične vrijednosti za tekućice (Miliša i sur., 2019) i tip Priobalne_IIA (ova studija).

c ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$)				
Stanje	DIN	NTOT	PO4	PTOT
VD/D	33,1	38,6	0,147	0,450
D/U	59,6	88,5	2,8	3,7
U/L	79,6	145	5,6	5,7
L/VL	106,3	195,5	8,4	10,4

Tablica 4.41 Faktori povećanja graničnih vrijednosti od VD/D do L/VL stanja za pojedine hranjive soli i tipove voda.

Tip vode	Stanje	DIN	NTOT	PO4	PTOT
Priobalne_IIIW	VD/D	1,0	1,0	1,0	1,0
	D/U	1,8	1,2	1,8	1,4
	U/L	4,0	1,6	2,5	2,0
	L/VL	6,0	2,2	3,5	2,7
Priobalne_IIA	VD/D	1,0	1,0	1,0	1,0
	D/U	1,5	1,2	1,5	1,3
	U/L	2,7	1,7	2,2	1,7
	L/VL	3,8	2,4	3,3	2,6
Prijelazne_P2	VD/D	1,0	1,0	1,0	1,0
	D/U	2,0	1,5	1,3	1,3
	U/L	3,9	2,3	1,8	2,0
	L/VL	7,9	3,4	2,4	2,7
Prijelazne_P1	VD/D	1,0	1,0	1,0	1,0
	D/U	1,8	2,3	19,0	8,2
	U/L	2,4	3,8	38,1	12,7
	L/VL	3,2	5,1	57,1	23,1

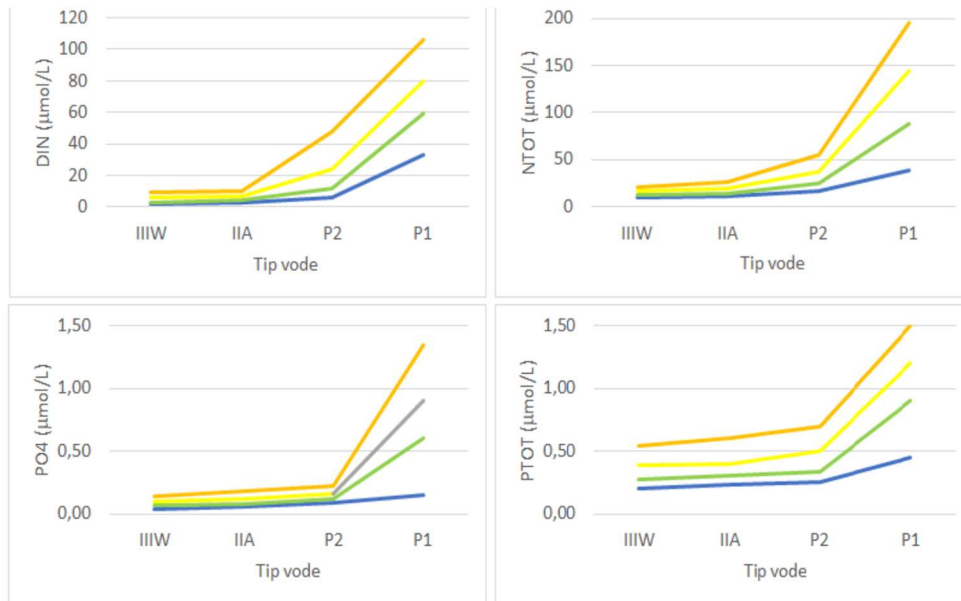
U tablici 4.42 izložen je prijedlog graničnih vrijednosti za navedene hranjive soli, zasnovan na rezultatima dugogodišnjeg istraživanja stanja BEK fitoplanktona i koncentracija hranjivih soli u prijelaznim i priobalnim vodama. Osim rezultata dosadašnjih istraživanja prijedlog graničnih vrijednosti za PO4 i PTOT u tipu vode Prijelazne_P1 također uzima u obzir uobičajene faktore povećanja graničnih vrijednosti za DIN i NTOT, ali djelomično i više vrijednosti faktora izračunate prema podacima Miliša i sur. (2019).



Slika 4.13 Promjene graničnih vrijednosti hranjivih soli za pojedina ekološka stanja kod tipova HR-Priobalne_IIIW, HR-Priobalne_IIA i HR-Prijelazne_P2 (usklađene granične vrijednosti) te kod tipa HR-Prijelazne_P1 (izračunate vrijednosti).

Tablica 4.42 Usklađene granične koncentracije svih hranjivih soli za tip HR-Prijelazne_P1

c ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$)				
Stanje	DIN	NTOT	PO4	PTOT
H/G	33,1	38,6	0,147	0,450
G/M	59,6	88,5	0,6	0,9
M/P	79,6	145	0,9	1,2
P/B	106,3	195,5	1,35	1,5



Slika 4.14 Promjene usklađenih graničnih vrijednosti hranjivih soli za pojedina ekološka stanja za sve tipove priobalnih (HR-Priobalne_IIIW i HR-Priobalne_IIA) te prijelaznih voda (HR-Prijelazne_P2 i HR-Prijelazne_P1).

4.7 Završni prijedlog graničnih vrijednosti hranjivih soli u svim tipovima prijelaznih i priobalnih voda za pojedina ekološka stanja

U tablicama 4.42 i 4.43 sumarno su prikazani svi rasponi koncentracija hranjivih soli za sve tipove prijelaznih i priobalnih voda.

Tablica 4.42 Rasponi koncentracija hranjivih soli za pojedina ekološka stanja za tipove prijelaznih voda HR-P1_2 i HR-P1_3 (u ovoj studiji HR-Prijelazne_P1) te HR-P2_2 i HR-P2_3 (u ovoj studiji (HR-Prijelazne_P2)).

OZNAKA TIPA	KATEGORIJA EKOLOŠKOG STANJA	Granične vrijednosti ekološkog stanja za osnovne fizikalno-kemijske pokazatelje "hranjive soli" – srednja godišnja vrijednost			
		Hranjive tvari			
		Otopljeni anorganski dušik	Ukupni dušik	Ortofosfati	Ukupni fosfor
		$\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	$\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	$\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	$\mu\text{mol}/\text{dm}^3$
HR-P1_2 i HR-P1_3	vrlo dobro ili referentno	$\leq 33,09$	$\leq 38,59$	$\leq 0,146$	$\leq 0,449$
		D: <5			
	dobro	33,10-59,59	38,60-88,49	0,147-0,599	0,450-0,899
		D: 5-20			
	umjereno	59,60-79,59	88,50-144,99	0,600-0,899	0,900-1,199
		D: >20			
loše	79,60-106,29	14,5,00-195,39	0,900-1,349	1,200-1,499	
vrlo loše	$\geq 106,30$	$\geq 195,40$	$\geq 1,350$	$\geq 1,500$	
HR-P2_2 i HR-P2_3	vrlo dobro ili referentno	$\leq 6,09$	$\leq 15,99$	$\leq 0,089$	$\leq 0,254$
		D: <5			
	dobro	6,10-12,09	16,00-24,19	0,090-0,119	0,255-0,339
		D: 5-20			
	umjereno	12,10-23,99	24,20-36,99	0,120-0,159	0,340-0,499
		D: >20			
loše	24,00-47,99	37,00-54,99	0,160-0,219	0,500-0,699	
vrlo loše	$\geq 48,00$	$\geq 55,00$	$\geq 0,220$	$\geq 0,700$	

*Hranjive tvari se za tipove prijelaznih voda P1_2 i P1_3 ocjenjuju iz podataka za površinski sloj (0,5 m), dok se za tipove P2_2 i P2_3 ocjenjuju iz podataka za površinski sloj od 0 do 5 m.

Tablica 4.43 Rasponi koncentracija hranjivih soli za pojedina ekološka stanja za tipove priobalnih voda HR-O3_12 i -O3_13 te HR-O3_22 i HR-O3_23 (u ovoj studiji HR-Priobalne_IIA) i) i HR-O4_13 te HR-O4_22 i HR-O4_23 (u ovoj studiji HR-Priobalne_IIIW).

OZNAKA TIPA	KATEGORIJA EKOLOŠKOG STANJA	Granične vrijednosti ekološkog stanja za osnovne fizikalno-kemijske pokazatelje "hranjive soli" – srednja godišnja vrijednost			
		Hranjive tvari			
		Otopljeni anorganski dušik	Ukupni dušik	Ortofosfati	Ukupni fosfor
		$\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	$\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	$\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	$\mu\text{mol}/\text{dm}^3$
HR-O3_12 HR-O3_13 i HR-O3_22 HR-O3_23	vrlo dobro ili referentno	$\leq 2,59$	$\leq 10,99$	$\leq 0,054$	$\leq 0,234$
	dobro	2,60-3,99	11,00-13,39	0,055-0,079	0,235-0,299
	umjereno	4,00-6,99	13,40-18,99	0,080-0,119	0,300-0,399
	loše	7,00-9,99	19,00-25,99	0,120-0,179	0,400-0,499
	vrlo loše	$\geq 10,00$	$\geq 26,00$	$\geq 0,180$	$\geq 0,600$
HR-O4_13 i HR-O4_22 HR-O4_23	vrlo dobro ili referentno	$< 1,49$	$\leq 9,69$	$\leq 0,039$	$\leq 0,199$
	dobro	1,50-2,69	9,70-12,09	0,040-0,069	0,200-0,274
	umjereno	2,70-5,99	12,10-15,99	0,070-0,099	0,275-0,389
	loše	6,00-8,99	16,00-20,99	0,100-0,139	0,390-0,539
	vrlo loše	$\geq 9,00$	$\geq 21,00$	$\geq 0,140$	$\geq 0,540$

* hranjive tvari ocjenjuju se iz sloja 0-10 m

5. Prilozi

Excel dokumenti s podacima o prijelaznim i priobalnim vodama korištenim za izradu ove studije.

6. Literatura

Birk, S., Willby, N., Kelly, M., Bonne, W., Borja, A., Poikane, S., & Van de Bund, W. (2013). Intercalibrating classifications of ecological status: Europe's quest for common management objectives for aquatic ecosystems. *Science of the Total Environment*, 454-455, 490-499.

Cupp, E. E. 1943. Marine plankton diatoms of the west coast of North America. *Bull. Scripps. Inst. Oceanogr.* 5, 1-283.

Dodge, D. 1982. *Marine dinoflagellates of the british isles*. Her Majesty's Stationary Office. London.

EN 15204 Water quality – Guidance standard for the routine analysis of phytoplankton abundance and composition using inverted microscopu (Útermohl technique).

European Commision (2003). *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance Document No5. Transitional and Coastal Waters – Typology, Reference Conditions and Classification Systems*. Office for Official Publications of the European Communities, L-2985 Luxembourg, pp 108.

Giovanardi, F., Francé, J., Mozetič, P., Precali, R., 2018. Development of ecological classification criteria for the Biological Quality Element phytoplankton for Adriatic and Tyrrhenian coastal waters by means of chlorophyll a (2000/60/EC WFD). *Ecological Indicators* 93, 316-332.

Giovanardi, F., Francé, J., Mozetič, P. and Precali, R. (2018). Development of ecological classification criteria for the Biological Quality Element phytoplankton for Adriatic and Tyrrhenian coastal waters by means of chlorophyll a (2000/60/EC WFD). *Ecological Indicators*, 93, 316-333.

Giovanardi, F., Tromellini, E., 1992. Statistical assessment of trophic conditions. Application of the OECD methodology to the Marine Environment. *Sci. Total Environ. Supplement* 211–233. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-89990-3.50023-7>.

Hallegraeff, G.M., Y. Hara. 1995. Taxonomy of Harmful Marine Raphidophytes. In: G.M. Hallegraeff, D.M. Anderson, A.D. Cembella, (eds.) *Manual on Harmful Marine Microalgae*, UNESCO.

Hustedt, F. 1930. *Kryptogamen-Flora: Die Kieselalgen Deuchelands, Österreich, und der Schweiz mit Berücksichtigung der übrigen Länder Europas sowie der angrenzenden Meeresgebiete. Teil I:1-920* Akademie Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig.

Hustedt, F. 1931. *Kryptogamen-Flora: Die Kieselalgen Deuchelands, Österreich, und der Schweiz mit Berücksichtigung der übrigen Länder Europas sowie der angrenzenden Meeresgebiete. Teil II:1-736* Akademie Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig.

Malinverno, E., M. D. Dimiza, M. V. Triantaphyllou, M. D. Dermitzakis & C. Corselli (eds), 2008. *Coccolithophores of the Eastern Mediterranean Sea (A Look into the Marine Microworld)*. ION Publications, Peristeri: pp. 188.

Miliša, M., Gligora Udovič, M. i Žunić, P (2019). *Izrada kriterija za određivanje stupnjeva trofije stajaćica i tekućica*. Prirodoslovno-Matematički Fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 76 pp.

Narodne Novine 96/19. Uredba o standard kakvoće voda, Zagreb, 2019.

NEA-GIG: NEA1/26 and NEA3/4-CIRCABC-europe.eu. Intercalibration of biological elements for transitional and coastal water bodies. North East Atlantic geographical intercalibration group (NEA-GIG): coastal waters – phytoplankton (chlorophyll) NEA 1/26 AND NEA ¾.

https://circabc.europa.eu/sd/a/b3bffdda-519d-449e-bf90-3254fc8847e3/Technical%20report%20NEA-GIG%20coast_PP_final_260516.pdf

Petz, B. 1997. Osnovne statističke metode za nematematičare. (ur. K. Matešić) „Naklada Slap“ Jastrebarsko.

Phillips, G., Kelly, M., Teixeira, H., Salas Herrero, M.F., Free, G., Leujak, W., Lyche Solheim, A., Varbiro, G. and Poikane, S. (2018). Best practice for establishing nutrient concentrations to support good ecological status, EUR 29329 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, pp 138.

Precali, R., Giovanardi, F., France, J. 2015. Water Framework Directive 3rd intercalibration phase Mediterranean Geographical Intercalibration group, WG CW Phytoplankton. <https://circabc.europa.eu/ui/group/9ab5926d-bed4-4322-9aa7-9964bbe8312d>

Round, F.E., Crawford, R.M. and Mann, D.G. (1990) The Diatoms. Biology and Morphology of the Genera. Cambridge University Press, Cambridge, 747 pp.

Schiller; J., 1933. Dinoflagellatae. In: Kolkowitz, R., (ed.), Rabenhorst's Kryptogamenflora von Deutschland, Österreich und der Schweiz. Teil I.

Schiller; J., 1937. Dinoflagellatae. In: Kolkowitz, R., (ed.), Rabenhorst's Kryptogamenflora von Deutschland, Österreich und der Schweiz. Teil II.

Sommer, U., Padišak, J., Reynolds, C.S., Juhász-Nagy, P. 1993. Hutchinson's heritage: the diversity-disturbance relationship in phytoplankton. *Hydrobiologia* 249, 1-7.

Sournia, A. 1986. Atlas du phytoplankton marin. Vol.1. Introduction, Cyanophycées, Dictyophycées, Dinophycées et Raphidophycées, CNRS, Paris.

Strickland, J. D. H., Parsons, T. R., 1972: A practical handbook of sea-water analysis. Bulletin 167. Fisheries Research Board of Canada, Ottawa. 311 str.

Strickland, J.D.H. & Parsons, T.R., 1972. A practical handbook of seawater analysis. Bulletin of the Fisheries Research Board of Canada, 167, 1-310.

Tomas, C. R., 1993. Marine Phytoplankton. A Guide to Naked Flagellates and Coccolithophorids. Academic Press, Inc. San Diego, California. pp 263.

Tomas, C. R., 1995. Identifying Marine Diatoms and Dinoflegellates. Academic Press, Inc. San Diego, California.

Young, J. R., M. Geisen, L. Cros, A. Kleijne, C. Sprengel, I. Probert & J. Østergaard, 2003. A guide to extant coccolithophore taxonomy. *Journal of Nannoplankton Research*, Special Issue 1: 1–125.

Young, J. R., P. R. Bown & J. A. Lees, 2017. (eds), Nannotax3 website. International Nannoplankton Association. 11 December 2017. <http://ina.tmsoc.org/Nannotax3>.

dokumenti

https://circabc.europa.eu/ui/group/9ab5926d-bed4-4322-9aa7-9964bbe8312d/library/74a2be7a-504c-449c-bf8e-1a9ea687e1da?p=1&n=10&sort=modified_DESC