Režim kisika na uzgajalištima riba

Perhat, Ema

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zadar / Sveučilište u Zadru**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:162:234195

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Image not found or type unknown

Repository / Repozitorij:

University of Zadar Institutional Repository

zir.nsk.hr

Image not found or type unknown

Sveučilište u Zadru

Odjel za ekologiju, agronomiju i akvakulturu
Podvodne znanosti i tehnologije

Ema Perhat

Režim kisika na uzgajalištima riba

Završni rad

Zadar, 2019.

Sveučilište u Zadru

Odjel za ekologiju, agronomiju i akvakulturu
Podvodne znanosti i tehnologije

Režim kisika na uzgajalištima riba

Završni rad

Studentica:
Ema Perhat

Mentor:
Doc. dr. sc. Zoran Zorić

Komentor:
Doc. dr. sc. Andrija Finka

Zadar, 2019.

Izjava o akademskoj čestitosti

Ja, **Ema Perhat,** ovime izjavljujem da je moj **završni** rad pod naslovom **Režim kisika na uzgajalištima riba** rezultat mojega vlastitog rada, da se temelji na mojim istraživanjima te da se oslanja na izvore i radove navedene u bilješkama i popisu literature. Ni jedan dio mojega rada nije napisan na nedopušten način, odnosno nije prepisan iz necitiranih radova i ne krši bilo čija autorska prava.

Izjavljujem da ni jedan dio ovoga rada nije iskorišten u kojem drugom radu pri bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj, obrazovnoj ili inoj ustanovi.

Sadržaj mojega rada u potpunosti odgovara sadržaju obranjenoga i nakon obrane uređenoga rada.

Zadar, 13. rujna 2019.

Analize korištene u ovom završnom radu provedene su u Zavodu za javno zdravstvo, u Službi za zdravstvenu ekologiju i zaštitu okoliša Zadarske županije. Laboratorijske analize izvršavale su se na Odjelu za kemiju voda, sediment i otpad pod voditeljstvom dr. sc. Jadranke Šangulin, prof.

ZAHVALA

Zahvaljujem se na potpori svojoj obitelji. Bez njih, čitav moj studij, kao i ovaj završni rad, ne bi bili mogući.

Zahvaljujem svome mentoru doc. dr. sc. Zoranu Zoriću na strpljenju i uloženome vremenu te na pruženoj pomoći i savjetima tijekom pisanja rada.

Zahvaljujem dr. sc. Jadranki Šangulin, prof., voditeljici Odjela za kemiju voda, sediment i otpad Službe za zdravstvenu ekologiju i zaštitu okoliša Zavoda za javno zdravstvo Zadarske županije na pruženoj pomoći, savjetima, literaturi i materijalima koji su mi pomogli pri izradi ovog završnog rada te što mi je omogućila rad u laboratoriju uz detaljno objašnjenje svih postupaka i analiza koje su se vršile

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. PREGLED LITERATURE 3
2.1 Kisik 3
2.1.1 Hipoksija i hiperoksija 3
2.2 Koncentracija kisika u moru 4
2.3 Potrošnja kisika 6
2.4 Čimbenici koji utječu na kvalitetu uzgoja riba 6
2.5 Kavezni uzgoj riba 7
2.5.1 „Kali Tuna“ 9
2.5.2 Učinci kaveznog uzgoja riba na morski okoliš 9
3. CILJ I SVRHA RADA 11
4. MATERIJAL I METODE 12
4.1 Materijali 12
4.2 Metode rada 15
4.2.1 Oprema i pribor 15
4.2.2 Priprema uzorka 15
4.2.3 Standardizacija volumetrijskih otopina 16
4.2.4 Postupak određivanja 17
4.2.5 Izračun 18
5. REZULTATI I RASPRAVA 20
5.1.1 Rezultati monitoringa uzgajališta „Kali Tuna“ pod Mrđinom (2011-2019g) 22
6. ZAKLJUČCI 25
7. POPIS LITERATURE 26

REŽIM KISIKA NA UZGAJALIŠTIMA RIBA

Kisik je plin neophodan za održavanje i razvoj gotovo svih živih organizama jer sudjeluje u mnogim biokemijskim procesima. U more dolazi difuzijom iz zraka i fotosintezom vodenih algi i viših biljaka, a oba procesa ograničena su na površinske slojeve pa su oni i najbogatiji kisikom.U kaveznom uzgoju, koncentracija kisika u samom kavezu može pasti, zbog procesa disanja riba, ukoliko morsko strujanje ne osigurava prinos dovoljne količine svježe vode sa dovoljno otopljenog kisika. Istraživanje je provedeno monitoringom na uzgajalištu „Kali Tuna“ pod Mrđinom, a rezultati istraživanja dobiveni su laboratorijskim određivanjem koncentracije otopljenog kisika metodom po Winkleru. Cilj ovoga rada bio je analiza režima kisika u kaveznom uzgoju monitoringom uzgajališta „Kali Tuna“ pod Mrđinom. Rezultati istraživanja su pokazali da je najveća koncentracija kisika prisutna na dubinama od 10 i 20 metara, te da se koncentracija kisika postepeno povećava od morskog dna do 20 metara dubine, a poviše 10 metara dubine počinje lagani pad koncentracije kisika.

Ključne riječi: kisik, otopljeni kisik, koncentracija kisika, uzgajalište riba, marikultura

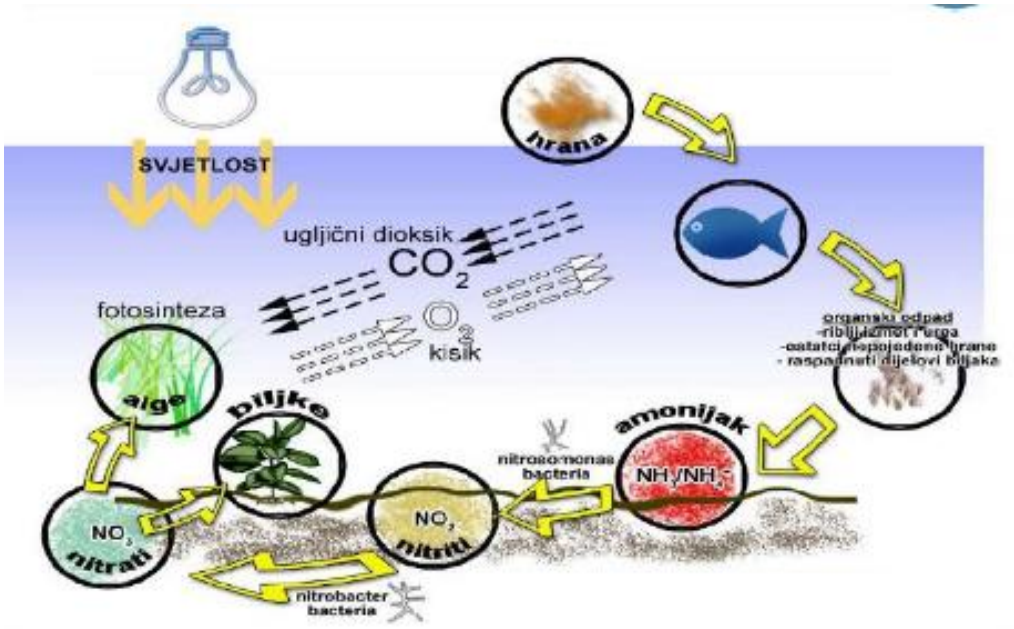
OXYGEN REGIME IN FISH FARMS

Oxygen is gas essential for maintenance and development of almost all living organisms because it participates in many biochemical processes. It comes with diffusion from the air into the sea by photosynthesis of water algae and higher plants. Both processes are limited to surface layers, so they are the richest in oxygen. In the cage fish farming oxygen concentration may fall due to the breathing of fish if the sea current does not provide yield a sufficient amount of fresh water with enough dissolved oxygen. The survey was conducted by monitoring on the fish farm „Kali Tuna“ under Mrđina, and the results of the research were obtained by laboratory determination of the dissolved oxygen concentration, method by Winkler. The results of this research have shown that the highest oxygen concentration is present at depths of 10 and 20 meters depth, and the oxygen concentration gradually increases from the sea bottom to 20 meters in depth, and under 10 meters deepth begins a lower oxygen concentration.

Key words: oxygen, dissolved oxygen, oxygen concentration, fish farms, mariculture

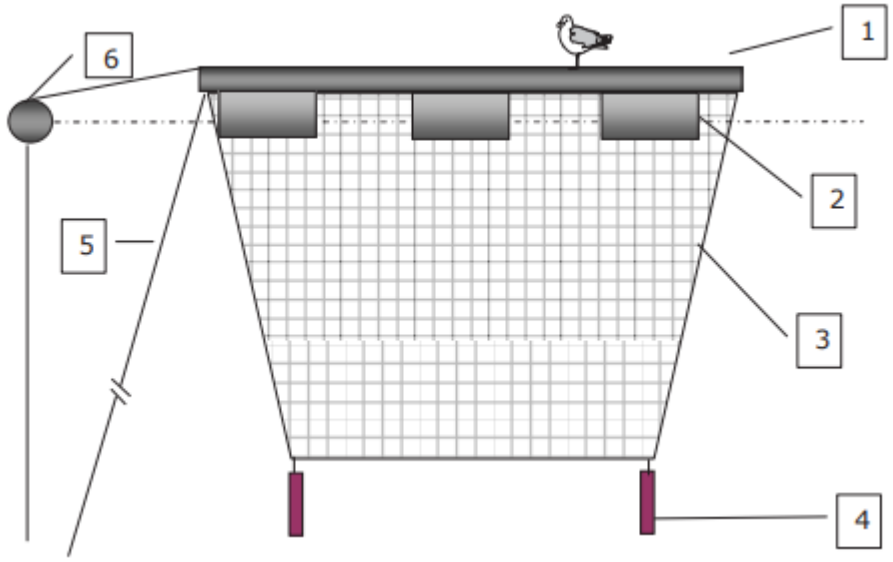
1 UVOD

Kisik je esencijalni element za život riba. U more dolazi difuzijom iz zraka i fotosintezom vodenih algi i viših biljaka. Odgovarajuća razina kisika otopljenog u vodi omogućuje ribama disanje, hranjenje, razvitak, probavu, reprodukciju te je osnovni preduvijet za dobro zdravstveno stanje ribe (Anonnymus, 2012.). Na koncentraciju kisika u moru utječe temperatura na način da se porastom temperature smanjuje topljivost, a povećava metabolička potražnja za kisikom. Što je veća metabolička aktivnost, veća je i potražnja organizma za kisikom (Šolić, 2005.). U moru, fotosinteza predstavlja proces koji se odvija u površinskim slojevima, kod kojega se smanjuje koncentracija otopljenog CO_2, a povećava se koncentracija otopljenog O_2 (Slika 1).



Slika 1. Proces fotosinteze u moru (Izvor: Internetska stranica Akvaristika 1, 2003.).

Zbog znatno veće gustoće riba u kaveznom uzgoju u odnosu na prirodna staništa, na uzgajalištima riba je potrebno osigurati dovoljne količine otopljenog kisika. Kisik je nužan za život uzgajanih riba jer ima ključnu ulogu u mnogim životnim funkcijama, među kojima je najbitnija pretvorba hrane u energiju, rast i razvoj. Kavez može biti mrežni ili žičani te je pričvršćen na konstrukciju koja određuje njegov položaj u vodenom stupcu i određuje sam oblik uzgojnog kaveza (Slika 2).



/

Slika 2. Shematski prikaz presjeka jednog funkcionalnog kaveza za uzgoj riba (Izvor: Bavčević, L., 2014).

Kavez za uzgoj riba se sastoji od čvrste platforme (1) na koju su pričvršćeni uzgonski plovci (2) i mrežni kavez (3). Mrežni kavez najčešće je nategnut u dubinu pomoću utega (4) koji mogu biti različitih oblika, broja i težine. Polietilenske cijevi kod platformi načinjenih od njih ujedno predstavljaju i uzgonsko tijelo. Čvrste platforme mogu se sidriti (5) na dno izravno ili preko uzgonskih plutača (6) (Izvor: Bavčević, 2014.). Pad koncentracije kisika u samom kavezu smanjit će ribi sposobnost dotoka potrebne energije, a ujedno će negativno utjecati na njen rast i povećati rizik od bolesti. Minimalna koncentracija otopljenog kisika potrebna za uspješan uzgoj ne bi smjela biti niža od 5 mg/L (Bavčević, 2014.). Dosadašnja istraživanja pokazala su da je pri najnižoj količini kisika pronađena najmanja stopa rasta riba, dok je najveća stopa rasta pronađena pri srednjim količinama otopljenog kisika (Vázquez i Muñoz-Cueto, 2014.).

2 PREGLED LITERATURE

2.1 Kisik

Glavni izvori kisika u oceanima su difuzija iz zraka i fotosinteza. U moru, fotosinteza predstavlja proces koji se odvija u površinskim slojevima mora, kod kojega se smanjuje koncentracija otopljenog ugljičnog dioksida, a povećava se koncentracija otopljenog kisika (Šolić, 2005.). Za razliku od fotosinteze, respiracija je proces koji se odvija u dubljim slojevima mora te smanjuje koncentraciju otopljenog kisika, a povećava koncentraciju otopljenog ugljičnog dioksida (Šolić, 2005.). Sposobnost otapanja plinova u morskoj vodi opada porastom temperature i porastom saliniteta. Maksimalni sadržaj kisika nalazi se na dubinama od 20 do 60 metara, što je posljedica biljne asimilacije (Buljan i Zore- Armanda, 1971.). Minimalne koncentracije kisika nalaze se na dubinama između 300 i 1000 metara, a na ovim dubinama se nalazi i sloj nagle promjene gustoće morske vode gdje se nakupljaju organske čestice čijom se razgradnjom troši kisik. U dubinama ispod sloja minimalnog kisika, biološke potrebe za kisikom opadaju, te se zbog toga koncentracija kisika povećava (Šolić, 2005.). Riba u organizam treba unijeti dovoljnu količinu kisika kako bi se omogućio proces oksidacije. Taj proces je veoma bitan zbog toga što se pojedine organske tvari moraju razgraditi oksidacijom kako bi ribe mogle iskoristiti energiju pohranjenu u hrani (Bavčević, 2014.). Kisik preko škrga ulazi u krv ribe te se krvlju prenosi do svih tjelesnih stanica. Disanje riba je jedan od uzroka smanjenja koncentracije otopljenog kisika u morskom okolišu. Ako strujanje mora nije dovoljno intenzivno da se osigura dovoljna količina otopljenog kisika, zbog disanja riba koncentracija kisika u kavezu opada. Na taj način smanjuje se sposobnost ribe za dobivanje energije potrebne za životne procese (Bavčević, 2014.).

2.1.1 Hipoksija i hiperoksija

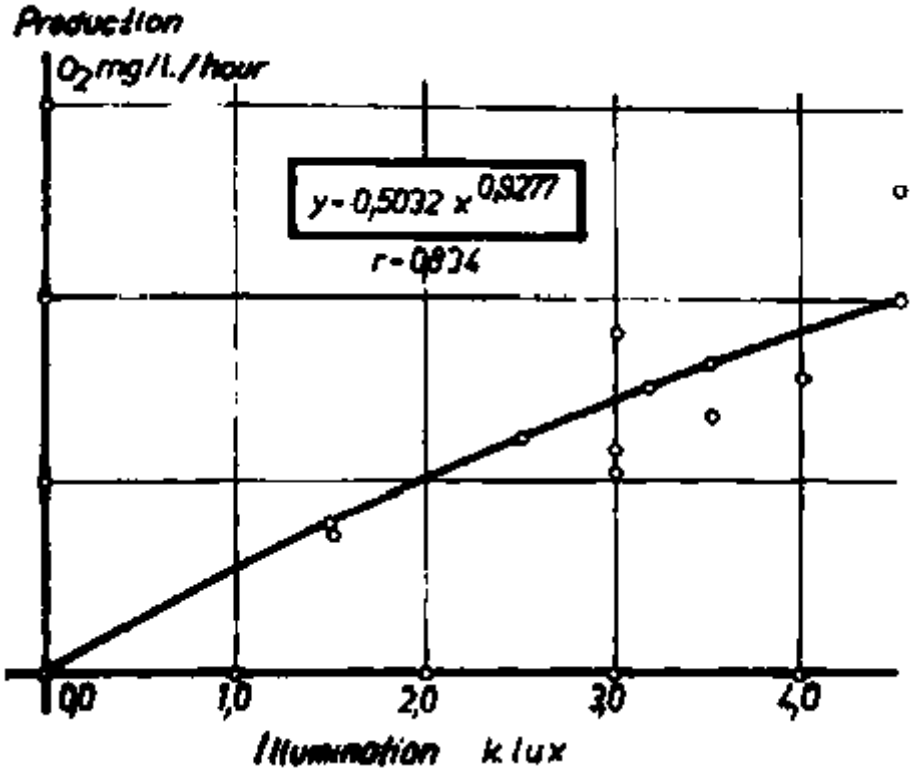
Prva indikacija da postoji nedostatak kisika u vodi je kada ribe postanu neuobičajeno letargične i prestanu se hraniti. Kako se razina kisika smanjuje tako ribe nemaju dovoljno energije za plivanje i hranjenje te koriste još više kisika. Preporučeni minimalni zahtjevi za otopljeni kisik kod riba u hladnoj vodi iznosi 6 mg/L odnosno 70% zasićenja O_2 ; za tropske slatkovodne ribe iznosi 5 mg/L tj. 80% zasićenja O_2 ; a za tropske morske ribe 5 mg/L ili

75% zasićenja O_2. Treba imati na umu da su te vrijednosti minimalni zahtjevi za zdrav rast, oporavak i reprodukciju tkiva (Mallya, 2007.). Većina ribljih vrsta tolerira pad kisika ispod ovih minimalnih vrijednosti na kratko vrijeme. Međutim, vremenski period tijekom kojeg razina kisika padne ispod potrebne minimalne razine, uzrokovat će stres riba. Upravo taj stres uzrokuje smrt ribe. Hipoksija je smanjenje koncentracije kisika ispod fizioloških potreba organizama i većina riba ne može živjeti u uvijetima ispod 30% zasićenja kisikom. Zdravi vodeni okoliš rijetko bi trebao iskusiti zasićenje kisikom manje od 80%. Nedostatak kisika uzrokuje gušenje i gubitak svijesti riba. Ribe izložene vodi s nedostatkom kisika ne uzimaju hranu, skupljaju se u blizini vodene površine te na mjestima u ribnjaku gdje su razine kisika veće. Kako bi se smanjila potrošnja energije u toj situaciji, ribe se presele u vodu na nižoj temperaturi i smanjuju aktivnost, reprodukciju, hranjenje i sintezu proteina. Sustavi akvakulture moraju biti opskrbljeni dovoljnom količinom zasićenog kisika kako bi izbjegli ovakve uvjete. Međutim, previše kisika je također štetno za ribe (Mallya, 2007.). Hiperoksija je stanje kod kojega su organizmi prezasićeni kisikom ili okruženi vodom u kojoj je zasićenje otopljenog kisika veće od 100%. Taj postotak može biti između 140 i 300%. Hiperoksija se može riješiti na dva načina; ili da se riba ukloni u normalno uravnoteženu vodu ili da se osigura snažna aeracija kako bi se uklonio višak plina. Kada je voda prezasićena kisikom, riblji mjehur postaje pretjerano napuhan i to dovodi do problema s uzgonom, osobito kod malih riba (Mallya, 2007.).

2.2 Koncentracija kisika u moru

Prilagodbe organizama za opskrbu kisikom ovise o koncentraciji kisika u okolišu kao i o njihovim potrebama za kisikom. (Šolić, 2005.). Porastom temperature raste i potreba za kisikom u tkivima organizama, ali ujedno pada topivost kisika u moru. Ova spoznaja je veoma važna za staništa koja su prostorno ograničena kao što su na primjer jezera i kavezna uzgajališta, zbog toga što ribe ne mogu potražiti mjesto s povoljnijim uvjetima za disanje. Koncentracija tvari u vodi oko kaveza te potrošnja i emisija tvari u samom kavezu određuju kemijsko okruženje za uzgajane ribe u kavezima (Bavčević, 2014.). Odnos između svjetlosti i proizvodnje kisika prikazan je na slici 3. Količina otopljenog kisika u moru na području uzgojnih kaveza značajno ovisi o intenzitetu svjetlosti. Ako je sunčeva radijacija intenzivna preko dana, količina otopljenog kisika u moru dovoljna je da se zadovolje potrebe disanja riba tijekom noći. U slučajevima kada je sunčeva radijacija manje intenzivna zbog naoblake,

količine otopljenog kisika su manje te ga ostaje manje za potrebe riba noću (Kepenyes i Váradi, FAO, 1984.). Tijekom noći disanje organizama u vodi se ne smanjuje te se zbog toga rezerva kisika u uzgojnom kavezu može iscrpiti stoga postoji opasnost od spuštanja koncentracije otopljenog kisika ispod razine koja može biti smrtonosna za ribe. Ova situacija je izrazito opasna u kolovozu kada je danje svjetlo kraće, u odnosu na svibanj i lipanj, pa je samim time i količina dnevne proizvodnje kisika manja. Problem se događa zbog toga što je u kolovozu biomasa riba najveća te riba zahtjeva najveću koncentraciju otopljenog kisika (Kepenyes i Váradi, FAO, 1984.).



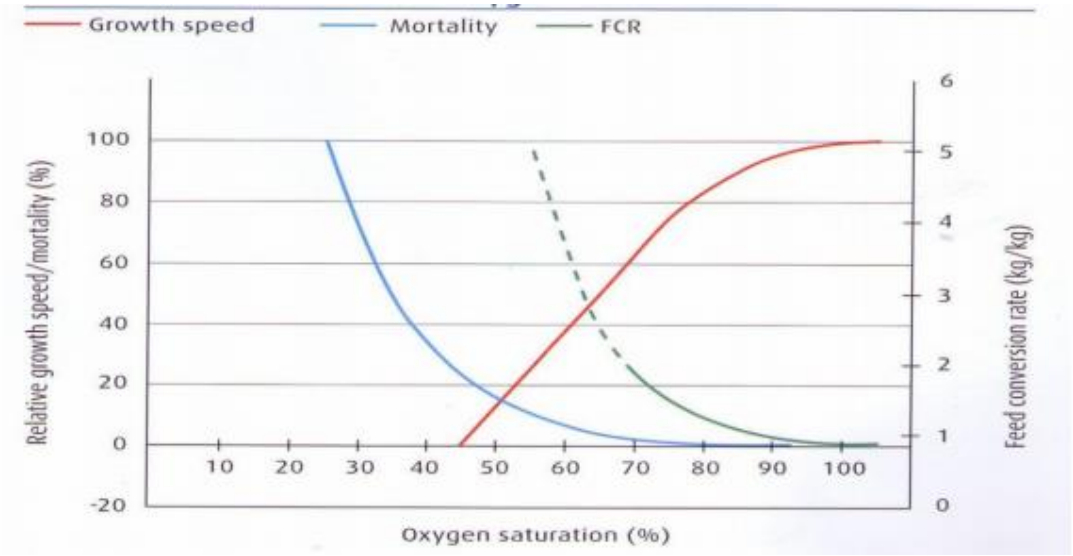
Slika 3. Odnos između svjetlosti i proizvodnje kisika (Izvor: Kepenyes, J. i Váradi, L., FAO, 1984.).

2.3 Potrošnja kisika

Potrošnja kisika kod riba za vrijeme aktivnosti (hranidbe) može biti 2-3 puta veća od potrošnje kisika u mirovanju. Na primjer komarča (lat. *Sparus aurata*) koja je hranjena pri 21 °C troši između 175 i 375 mgO_2/kg/h. Preračunavanjem izmjerene potrošnje kisika u oslobođenu energiju dobivaju se vrijednosti metaboličkog utroška energije. Energija metaboličkih procesa na 16 °C iznosi zmeđu 1,9 i 3,9 kJ/kg energije, a na 21 °C između 2,4 i 5,2 kJ/kg. Za ribu veličine oko 37 g procjena metabolizma za održavanja životnih funkcija iznosi 2,7 kJ/kg na 16 °C i 3,5 kJ/kg na 21 °C (Bavčević, 2014.). Indeks konverzije (IK = kg hrane/ kg prirasta) je veći kod tune nego kod izotermnih vrsta ribe jer tuna troši značajne količine kisika zbog stalne aktivnosti plivanja i dodatno potrebne energije za grijanje pojedinih dijelova tijela. Regionalna heterotermija i visoka aktivnost povećavaju potrebnu količinu hrane po kg prirasta (Budiša i sur., 2019.).

2.4 Čimbenici koji utječu na kvalitetu uzgoja riba

Uspješna proizvodnja ribe ovisi o dobrom upravljanju kisikom. Kisik je ključan za preživljavanje (disanje) riba, za održavanje zdravih riba te stvaranje bakterija koje razgrađuju otpad koji proizvodi riba. Isto tako ključan je za zadovoljenje biološke potražnje za kisikom (BOD) unutar uzgojnog sustava. Razina otopljenog kisika može utjecati na disanje riba, kao i na toksičnost amonijaka i nitrita. Kada se razina kisika održava blizu zasićenja ili čak u blagom prezasićenju u svakom trenutku, povećat će se stope rasta i ukupna proizvodnja ribe, a smanjit će se omjer konverzije hrane (Mallya, 2007.). Prilikom odabira lokacije za uzgoj riba, potrebno je odabrati lokaciju u kojoj postoji dovoljna izmjena vode morskim strujama. Kako bi se postiglo uspješno razrjeđivanje izlučevina te donos potrebne koncentracije otopljenog kisika primarno je utvrditi odgovarajuću gustoću uzgoja u kavezima. Najčešća uzgojna gustoća riba je 10 do 12 kg/m^3 uzgojnog volumena. Predviđanje prirasta riba tijekom uzgojnog ciklusa ključno je za postizanje dobrih uzgojnih uvjeta. Često je prirast ribe indikator načina hranjenja, probave te ostalih metaboličkih procesa (Bavčević, 2014.). Slika 4 prikazuje utjecaj razine kisika na omjere rasta i pretvorbe hrane. Hranjive soli ubrzavaju rast obraštaja, tj. makrofita na uzgojnim instalacijama.



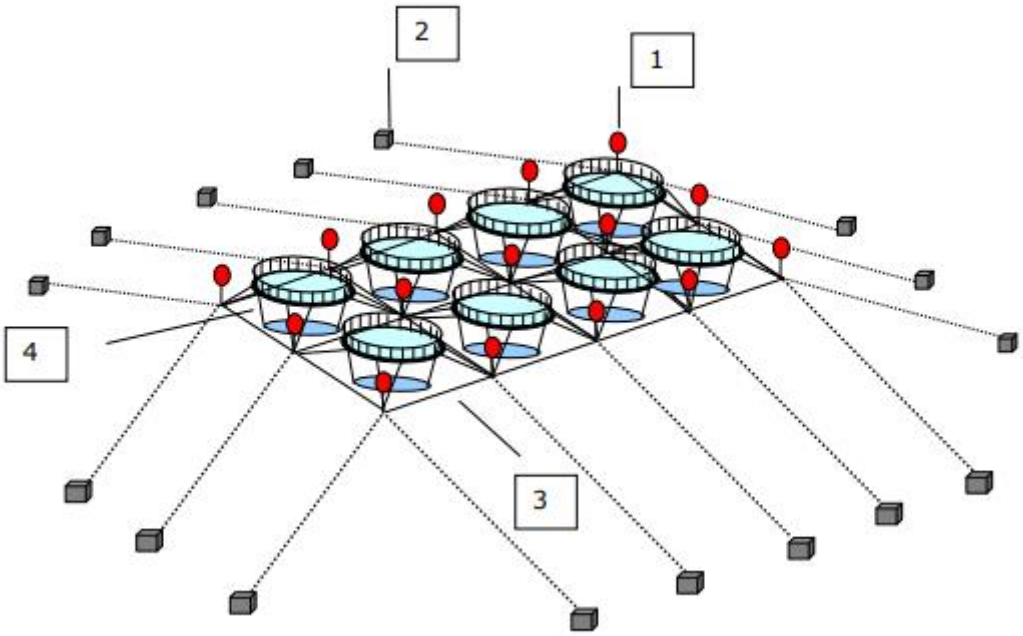
Slika 4. Utjecaj razine kisika na omjere rasta i pretvorbe hrane (Izvor: Mallya, Y. J., 2007.).

2.5 Kavezni uzgoj riba

Uzgoj ribe predstavlja jedan od najbrže rastućih sektora u proizvodnji hrane u svijetu. Od 1995. do 2000. godine kavezna proizvodnja lubina (lat. *Dicentrarchus labrax*) i komarče (lat. *Sparus aurata*) u Sredozemlju se povećavala za gotovo 20% godišnje, dostigavši više od 100.000 tona. Povećanje u zemljama koje su članice EU iznosi 24%, dok kod zemalja koje nisu članice EU iznosi tek 9%. Pozitivni učinci uzgoja riba su što ova industrija ima važnu socio-ekonomsku zadaću, osobito u mogućnosti zapošljavanja na otocima. Budući da se uzgoj odvija u otočnom području, otvaranje novih radnih mjesta nužno je potrebno kako bi se spriječila daljnja depopulacija. Marikultura je otvorila novo tržište za sitnu plavu ribu, kontinuirano pridonosi obnovi i izgradnji kopnene ribarske infrastrukture i logistike te predstavlja tržišnu alternativau za nedostajuću ribu iz ulova u situaciji rastuće potražnje, a ujedno je i mehanizam kojim se smanjuje pritisak na prorijeđena prirodna naselja (Katavić, 2004.). U tehničkom smislu postavljanje uzgajališta podrazumijeva sidrenje sustava. Sustav se sastoji od uzgonskih jedinica (platformi) i mrežnih kaveza, u akvatoriju koji je namijenjen uzgoju. Za plutače koje su usidrene betonskim blokovima ili čeličnim sidrima vezuju se metalne platforme, a „kavezi“ se najčešće sidre u sidrenu mrežu (Slike 5 i 6).



Slika 5. Platforma od polietilenskih cijevi koja podržava kružni mrežni kavez za uzgoj riba (Izvor: Bavčević, L., 2014.).



Slika 6. Shematski prikaz sidrenja grupe od osam „kaveza“ u sidrenu mrežu. (1 sidrena plutača; 2 Sidreni blok ili sidro; 3 sidrena mreža; 4 „kavez“) (Izvor: Bavčević, L., 2014.).

2.5.1 „Kali Tuna“

Kali Tuna je tvrtka utemeljena u Kalima na otoku Ugljanu 1996. Godine. Iste godine započela je kaveznim uzgojem atlantske plavoperajne tune te se smatra pionirom djelatnosti kaveznog uzgoja tuna na Mediteranu. I danas se svrstava među najuspješnije firme koje se bave ovom djelatnošću te svojim radom, produktivnošću i profitabilnošću uvelike pridonosi udjelu u hrvatskom izvozu. **„**Kali Tuna**“** posjeduje 34 kaveza za uzgajane organizme (Slika 7), a od 2015. godine u proizvodnju dodaje proizvod kojeg do tada nije imala, sushi i sashimi kvalitete. (Kali Tuna, n.d.).

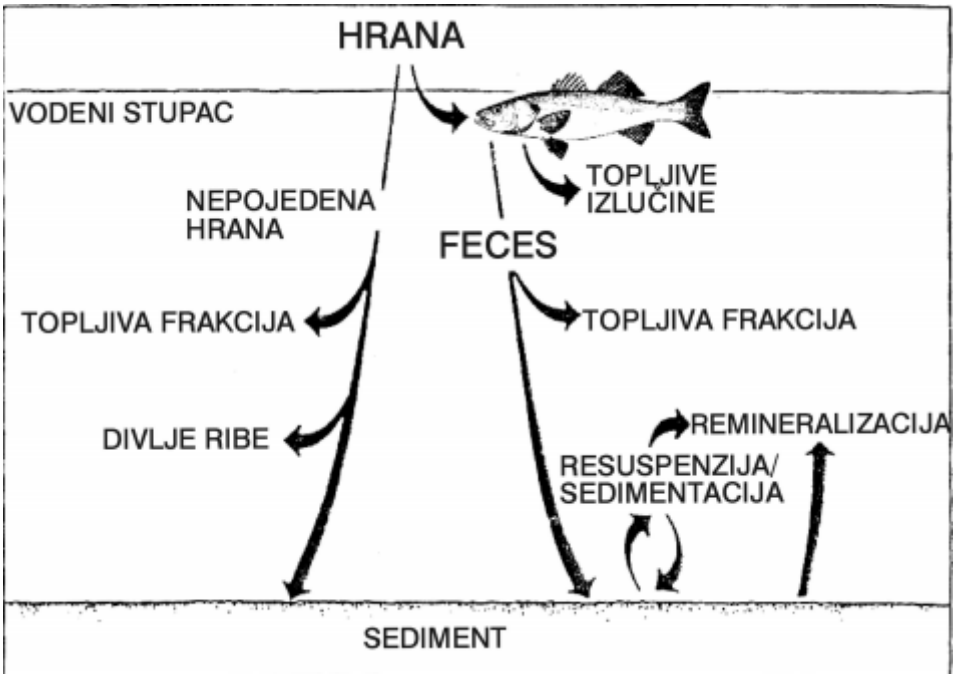


Slika 7. Uzgajalište „Kali Tuna“ pod Mrđinom (Izvor: **www.kali-tuna.hr**)

2.5.2 Učinci kaveznog uzgoja riba na morski okoliš

Sva dosadašnja istraživanja upućuju na to da se veće onečišćenje pojavljuje samo na loše pozicioniranim i loše upravljanim uzgajalištima za kavezni uzgoj ribe (Katavić, 2003.). Raspodjela organskog otpada u kavezima ovisi o biotičkim i abiotičkim čimbenicima određenog lokaliteta. Organske tvari u kaveznom uzgoju su ostatci nepojedene peletirane hrane i feces kao metabolički produkt. Nepojedenu peletiranu hranu pojedu okolne populacije riba, a preostali dio razgrađuje se standardnim procesima koji mogu dovesti do eutrofikacije. Zbog toga je vrlo bitno da unos organskih tvari ne prelazi mogućnosti prihvatnog kapaciteta

ekosustava. U protivnom, nataložena organska tvar može uzrokovati razvoj heterotrofnih bakterija koje će smanjiti prodiranje kisika u sediment, što u konačnici može dovesti do stvaranja anaerobnih uvjeta (Katavić, 2006.). Utjecaj fecesa i ne pojedene hrane na sediment i bentos je izrazito lokalan i rijetko prelazi udaljenost od 25 m od rubova kaveza (Slika 8). Nakon prestanka uzgoja ribe, oporavak ekosustava s obzirom na kvalitetu vode, vidljiv je nakon nekoliko tjedana, a oporavak meiofaune vidljiv je nakon šest mjeseci. Nakon prestanka aktivnosti uzgoja, livade morskih cvjetnica mogu nazadovati još tri godine. Znanstvenici ovaj dokazani negativni učinak kaveznog uzgoja na okoliš objašnjavaju povećanim iznosom hranjivih tvari koje potiču razmnožavanje fitoplanktona i mineralizacijom nataložene organske tvari. Razmnožavanje fitoplanktona rezultira smanjenjem količine svjetlosti koja je potrebna livadama morskih cvjetnica za procese fotosinteze. (Katavić, 2003.).



Slika 8. Podjela nepojedene hrane pri intenzivnom kaveznom uzgoju riba (Izvor: Katavić, I., 2003.).

3 CILJ I SVRHA RADA

Cilj ovoga rada je analizirati režime kisika u kaveznom uzgoju monitoringom uzgajališta „Kali Tuna“ pod Mrđinom. Analiza režima kisika provedena je laboratorijskom metodom određivanja koncentracije kisika metodom po Winkleru u uzorcima mora koji su uzeti na različitim dubinama.

Svrha ovoga rada je ustanoviti da li je količina otopljenog kisika dovoljna za zdrav uzgoj riba te saznati kakvo je ekološko stanje unutar samog uzgojnog kaveza, a kakvo u moru izvan samog uzgajališta **„**Kali Tuna**“.**

4 MATERIJALI I METODE

4.1 Materijali

- Plastične boce veličine 300-1000 mL
- Niskinov crpac
- Frižideri za uzorke

U ovom istraživanju prikupljeni su uzorci morske vode sa četiri različite lokacije uzgajališta „Kali Tuna“. Kvadratić P1 (Slika 9) predstavlja prvu lokaciju odnosno ulaz na uzgajalište te ima koordinate 44°02'111" N, 15°10' 306" E, druga lokacija je točka T1 s koordinatama 44°02'289 N, 15°11' 042" E, treća lokacija T3 ima koordinate 44°02'708" N, 1510'498" E te je posljednja lokacija P2 s koordinatama 44°02'882" N, 15°10'242" E. Uzorci mora za ovo istraživanje uzeti su pomoću Niskinovog crpca sa različitih dubina i to sa dna, 20, 10 i 5 metara dubine. Po izuzimanju, uzorci mora su prebačeni u sterilne plastične boce volumena 300-1000 mL i dostavljeni u laboratorij (Zavod za javno zdravstvo, Služba za zdravstvenu ekologiju, Zadar) na daljnju analizu.



Slika 9. Prikaz četiri lokacije Uzgajališta Kali Tuna na kojima se vršilo uzorkovanje

Površinska voda s dubinom od otprilike 0,5 metara uzimana je uranjanjem plastične boce na navedenu dubinu te su na taj način prikupljeni uzorci morske vode. Temperatura na kojoj se čuvaju uzorci treba biti između 2 i 8 °C, a prije analize potrebno je temperirati uzorak na sobnu temperaturu.



Slika 10. Vinč sa kojim se spušta sonda



Slika 11. Niskinov crpac za uzimanje uzoraka morske vode



Slika 12. ECD sonda za mjerenje saliniteta i temperature

4.2 Metode rada

Otopljeni kisik u moru u Winkler bocama određuje se jodometrijskom metodom. Za pripremu uzoraka potrebno je postupiti prema radnoj uputi „RU-5.4/29-1 Određivanje otopljenog kisika“. Jodometrijska metoda se temelji na reakciji otopljenog kisika u uzorku sa svježe istaloženim manganovim (II) hidroksidom koji je nastao dodatkom natrijeva ili kalijeva hidroksida mangan (II) sulfatu. U zakiseljenoj otopini viševalentni spoj mangana oksidira ione jodida, oslobađajući ekvivalentnu količinu joda. Količina otopljenog joda određuje se titracijom natrijevim tiosulfatom (ZZJZ Zadar, 2008.). Ove reakcije prikazuju slijedeće jednadžbe:

$MnCl_2 + 2KOH \rightarrow Mn(OH)_2 + 2KCl$

$2Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2MnO(OH)_2$

$MnO(OH)_2 + 2KI + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + 2KCl + I_2 + 3H_2O$

$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$

4.2.1 Oprema i pribor

- Staklene Winkler boce, volumena između 100 i 150 mL
- Odmjerne pipete od 5 mL, 10 mL, 15 mL i 100 mL
- Odmjerna tikvica od 1000 mL, klase A
- Erlenmeyer tikvica od 300 mL
- Analitička vaga (Sartorius, Inv. Br 1323)
- Komora, inv.br. 2401

4.2.2 Priprema uzorka

- Reagens voda Tip III
- Sumporna koncentrirana kiselina, 96%
- Sumporna kiselina, otopina (1:1): Oprezno se doda 500 mL koncentrirane sumporne kiseline u 400 mL vode i nadopuniti do 1000 mL, uz stalno miješanje i hlađenje.

- Sumporna kiselina 2 mol/L: Polako se doda 54,40 mL koncentrirane sumporne kiseline u 700 mL vode te nadopuniti do 1000 mL, uz stalno miješanje i hlađenje.
- Mangan (II) klorid tetrahidrat, (Otopina 1 mL za more): otopi se 450 g $MnCl_2$ u 500 mL vode i nadopuniti do 1000 mL. Pohraniti otopinu u tamnu staklenu bocu. Cuvati na sobnoj temperaturi. Otopina je stabilna dok je bistra.
- Reagens alkalijskog jodida (KOH + KI), (Otopina 2 mL za more): otopiti 50 g kalijeva hidroksida (KOH) i 30 g kalijeva jodida (KI) u priblizno 50 mL vode i nadopuniti vodom do 100 mL. Pohraniti otopinu u tamnu staklenu bocu. Cuvati na sobnoj temperaturi. Otopina je stabilna dok je bistra.
- Otopina fenolftaleina, otopiti 1 g fenolftaleina u oko 50 mL etanola i nadopuniti do 100 mL etanolom
- Otopina joda 0,005 mol/L; otopiti 4 do 5 g kalijeva i natrijeva jodida u oko 10 mL vode i dodati priblizno 130 mg joda. Nakon sto se jod otopi, nadopuniti vodom do 100 mL
- Kalijev jodid ili natrijev jodid
- Etanol – 96%
- Natrijev hipoklorit NaClO, otopina koja sadrzi oko 13% aktivnog klora
- Otopina natrijeva hipoklorita, otopina koja sadrzi priblizno 4 g slobodnog klora po litri: otopiti 3,08 g natrijeva hipoklorita NaClO u oko 50 mL vode i nadopuniti do 100 mL
- Reagens otopina za nitrite: Na 800 mL vode dodati 100 mL 85% fosfatne kiseline

4.2.3 Standardizacija volumetrijskih otopina za more

- Standardizacija standardne volumetrijske otopine, natrijeva tiosulfata, $c(Na_2S_2O_3)$=0,010 mol/L

Priprema: U Erlenmeyerovoj tikvici otopiti približno 0,50 g kalijeva jodida (KI) u 100 mL do 150 mL vode. Dodati 5 mL 2 mol/L otopine sumporne kiseline. Promiješati i dodati 20 mL standardne otopine kalijeva jodata. Razrijediti na oko 200 mL i odmah titrirati oslobođeni jod otopinom natrijeva tiosulfata uz dodatak indikatorske otopine pri kraju titracije, kad se postigne blijedo žuta boja. Nakon toga titrirati do punog obezbojenja. Otopina se standardizira prije titracije uzoraka.

Faktor se računa prema sljedećem izrazu:

$$f = \frac{Va}{Vb} = \frac{VotopKIO3}{Vb} = \frac{20mL}{Vb}$$

V_a= volumen standardne otopine kalijeva jodata, 20mL

V_b= volumen standardne volumetrijske otopine natrijeva tiosulfata utrošenog za titraciju u mL

- Standardna otopina; Kalijev jodat, c(1/6 KIO_3)= 0,010 mol/L

Odvagati 0,3567 g ± 0,0003 g kalijeva jodata i otopiti u vodi. Nadopuniti vodom do 1000 mL

- Titrival Natrijev tiosulfat 0,1 mol/L, 1 amp (za pripravu 1000 mL volumetrijske otopine)
- Standardna volumetrijska otopina – Titrival natrij tiosulfat 0,1 mol/L

Priprema: kvantitativno prenjeti u odmjernu od 1000 mL i nadopuniti do oznake s prokuhanom i ohlađenom vodom. Otopina se čuva u tamnoj staklenoj boci i kontrolira se standardizacijskom otopinom 0,010 mol / L natrijeva tiosulfata. Otopina je stabilna dok je faktor standardizacije unutar raspona 0,95 do 1,05.

- Standardna volumetrijska otopina, natrijev tiosulfa 0,010 mol/L ($Na_2S_2O_3$)

Priprema: odmjernom pipetom od 100 mL prenjeti STV otopinu-titrival 0,1 mol / L u odmjernu tikvicu od 1000 mL i nadopuniti s vodom.

4.2.4 Postupak određivanja

- Fiksiranje kisika kod morskih uzoraka provodi se na način da se nakon uzimanja uzorka u Winkler bocu na samom mjestu uzorkovanja, odmah pipetom doda 1 mL mangan (II) klorid tetrahidrat (otopine 1) za mora i 2 mL reagensa alkalijskog jodida (otopina 2).

- Provjera prisutnosti oksidirajućih ili reducirajućih tvari provodi se ukoliko se očekuje da će njihova prisutnost utjecati na rezultat. Uzeti 50 mL uzorka za analizu, neutralizirati je dodatkom 2 kapi otopine fenoftaleina. Dodati 0,5 mL 2 mol/L otopine sumporne kiseline, nekoliko kristalića natrijeva ili kalijeva jodida (mase oko 0,5 g) i nekoliko kapi indikatorske otopine. Ako otopina postane modra, prisutne su oksidirajuće tvari. Ako otopina ostane bezbojna, dodati 0,2 mL otopine joda i

promućkati. Ostaviti da stoji oko 30 sekundi. Ako otopina ne postane modra, prisutne su reducirajuće tvari.

4.2.5 Izračun

Koncentracija otopljenog kisika, u miligramima po litri kisika (mg/LO_2)

$$\gamma(\mathrm{O2}) = \frac{80 \times V2 \times f}{V1 - 3}$$

V_1 = volumen Winkler boce

V_2 = volumen otopine natrijeva tiosulfata, upotrebljen za titraciju uzorka, u mL

f = faktor otopine natrijeva tiosulfata

- Koncentracija otopljenog kisika u miligramima po litri kisika (mg/LO_2), ako su prisutne oksidirajuće tvari:

$$\gamma(oks1) = \frac{80 \times V2 \times f}{V1 - 3}$$

$$\gamma(\mathrm{oks2}) = \frac{80 \times V4 \times f}{V3 - 3}$$

$\gamma(\mathrm{O2}) = \gamma(oks1) - \gamma(oks2)$; (mg/LO_2)

V_1 = volumen Winkler boce koja sadrži prvi ispitni uzorak, u mL

V_2 = volumen otopine natrijeva tiosulfata, upotrebljen za titraciju prvog ispitnog uzorka, u mL

V_3 = volumen Winkler boce koja sadrži drugi ispitni uzorak, u mL

V_4 = volumen otopine natrijeva tiosulfata, upotrebljen za titraciju drugog ispitnog uzorka, u mL

f = faktor otopine natrijeva tiosulfata

γ(oks1) = koncentracija otopljenog kisika u (mg/LO_2) prvog ispitnog uzorka

$\gamma(oks2)$ = koncentracija otopljenog kisika u (mg/LO_2) drugog ispitnog uzorka

- Koncentracija otopljenog kisika, u miligramima po litri kisika (mg/LO_2) kada su prisutne reducirajuće tvari:

$$\gamma(red1) = \frac{80 \times V2 \times f}{V1 - 3}$$

$$\gamma(red2) = \frac{80 \times V4 \times f}{(V3 - 3) - V5}$$

$\gamma(O2) = \gamma(red1) - \gamma(red2)$; (mg/LO_2)

V_1 = volumen Winkler boce koja sadrži prvi ispitni uzorak, u mL

V_2 = volumen otopine natrijeva tiosulfata, upotrebljen za titraciju prvog ispitnog uzorka, u mL

V_3 = volumen Winkler boce koja sadrži drugi ispitni uzorak, u mL

V_4 = volumen otopine natrijeva tiosulfata, upotrebljen za titraciju drugog ispitnog uzorka, u mL

V_5 = volumen otopine natrijeva hipoklorita dodan ispitnom uzorku; 1 mL

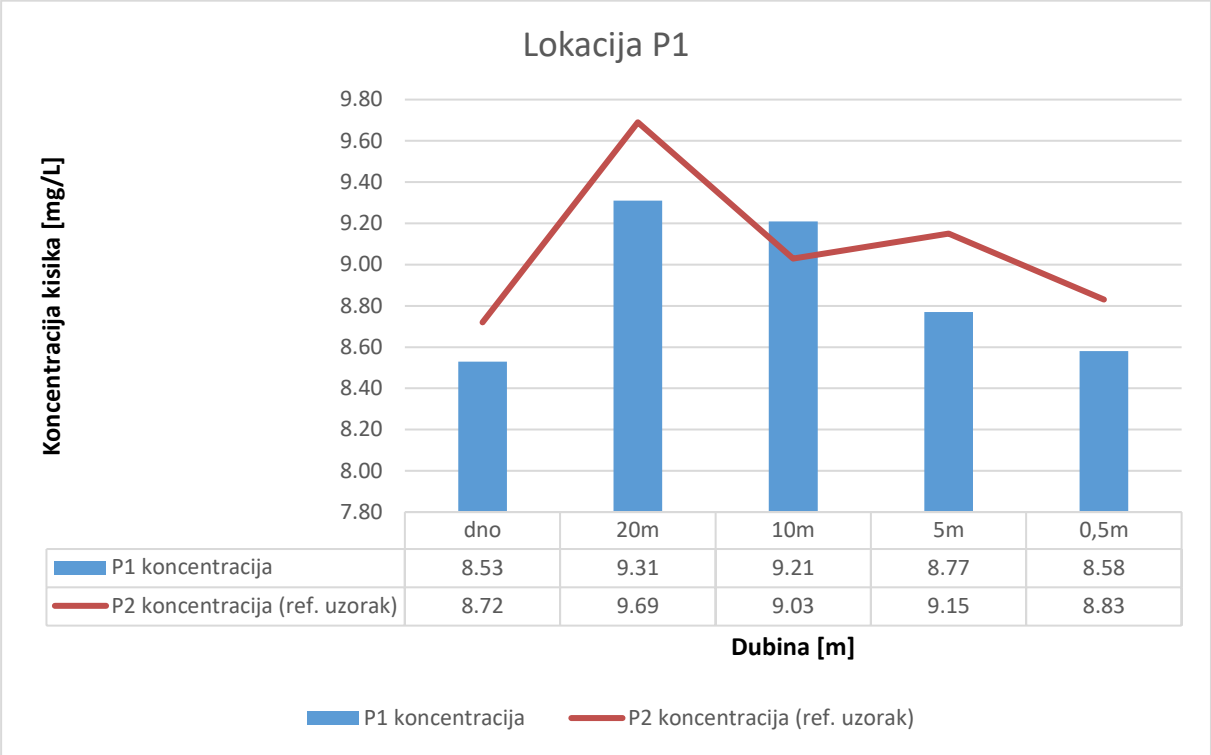
f = faktor otopine natrijeva tiosulfata

γ(red1) = koncentracija otopljenog kisika u (mg/LO_2) prvog ispitnog uzorka

$\gamma(red2)$ = koncentracija otopljenog kisika u (mg/LO_2) drugog ispitnog uzorka

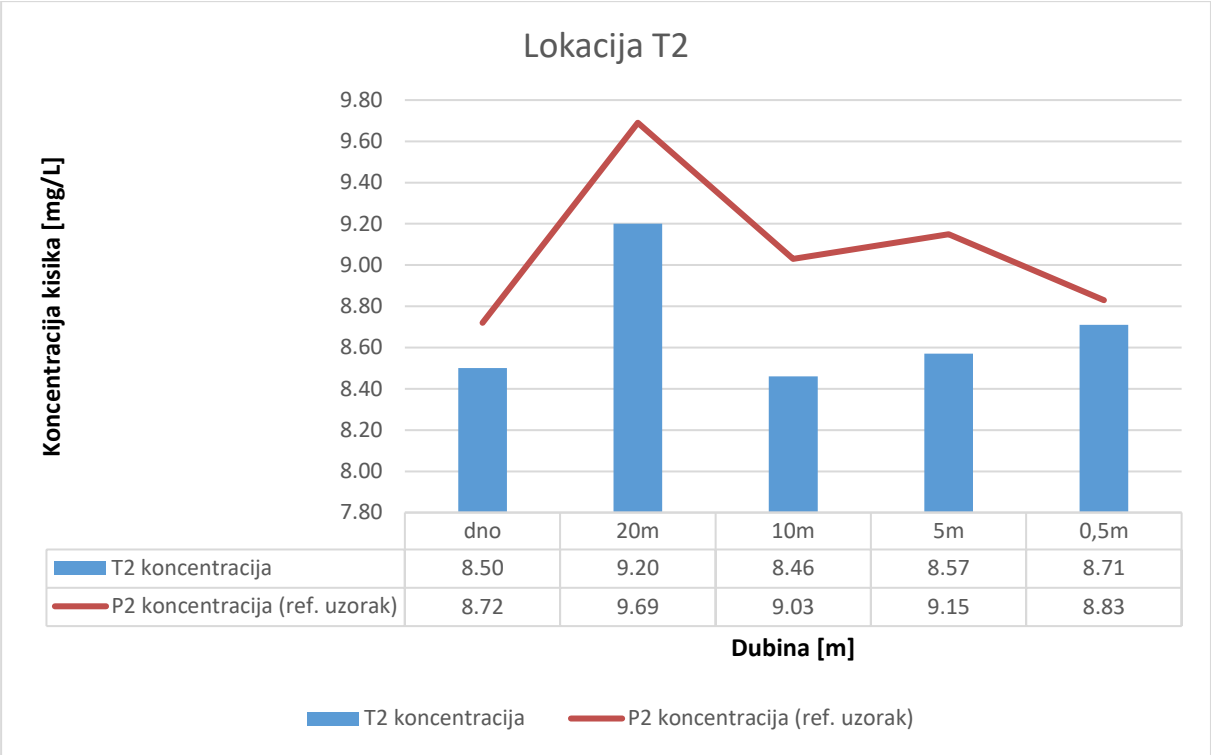
5 REZULTATI I RASPRAVA

Uzorci koji su analizirani u laboratoriju rađeni su u triplikatu te se prilikom očitavanja rezultata uzima njihova srednja vrijednost (*mean concentration*).



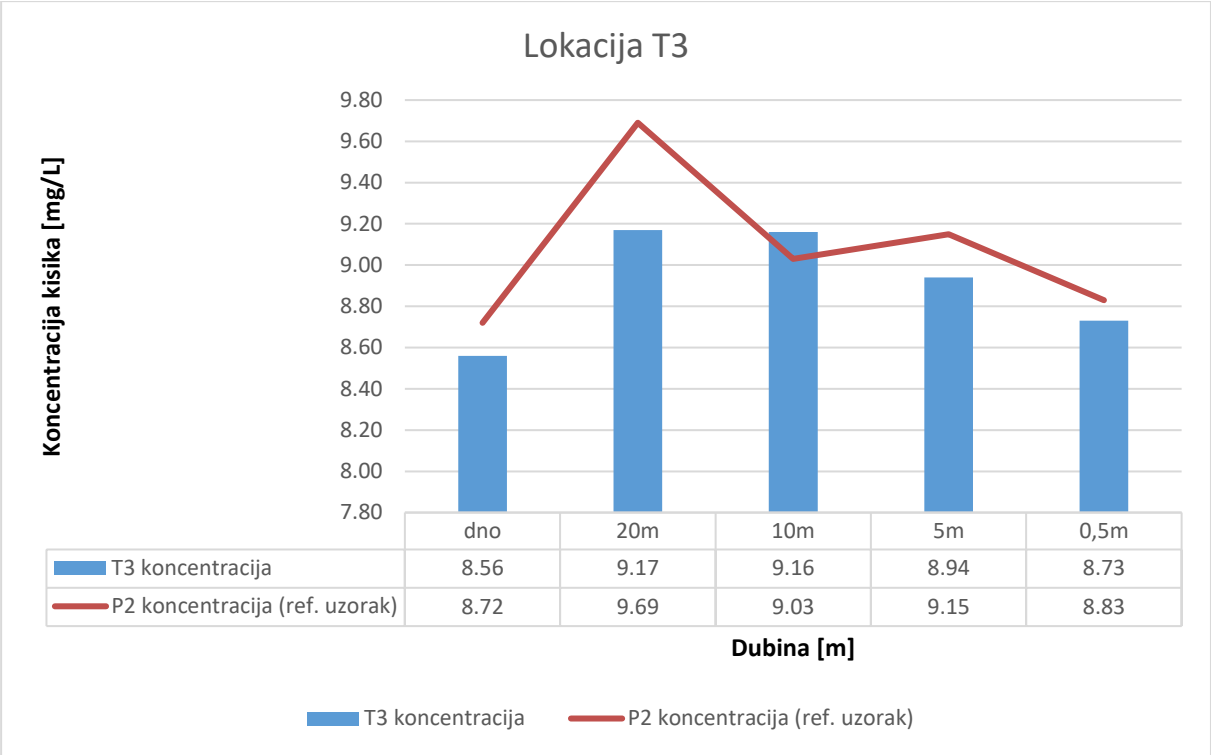
Slika 13. Prikaz izmjerenih vrijednosti koncentracija kisika na lokaciji P1 uzgajališta „Kali Tuna“

Dobiveni rezultati (Slika 13.) s lokacije P1 uzgajališta „Kali Tuna“ pokazuju kako najviše kisika ima na dubini od 20 metara s koncentracijom od 9,31 mg/L, dok je najmanja koncentracija od 8,53 mg/L prisutna na morskom dnu. Dobiveni rezultati grafa potvrđuju činjenicu da se maksimalni sadržaj kisika nalazi na dubinama od 20 do 60 metara, što je posljedica biljne asimilacije (Buljan i Zore- Armanda, 1971.). Uzorak prikupljen s lokacije P2 predstavlja referentni uzorak prema kojem se ravnaju i uspoređuju ostali uzorci. Referentni uzorak pokazuje kakvo je stanje mora u neposrednoj blizini uzgajališta „Kali Tuna“, te za koliko se određene vrijednosti razlikuju u samom kavezu u odnosu na okolno more.



Slika 14. Prikaz izmjerenih vrijednosti koncentracija kisika na lokaciji T2 uzgajališta „Kali Tuna“

Slika 14. Najveća koncentracija kisika od 9,20 mg/L izmjerena je na dubini od 20 metara, dok je na morskom dnu s dubinom od 62 metra izmjerena nešto manja koncentracija kisika od 8,50 mg/L. Najmanja koncentracija kisika određena je u uzorcima mora uzetih s 10 m dubine i iznosila je 8,46 mg/L što je znatno manje nego za referentni uzorak koji iznosi 9,03 mg/L.



Slika 15. Prikaz izmjerenih vrijednosti koncentracija kisika na lokaciji T3 uzgajališta „Kali Tuna“

Iz dobivenih rezultata (Slika 15.) s lokacijske točke T3 vidljivo je kako se koncentracija kisika postepeno povećava od morskog dna do 10 metara dubine, nakon čega počinje jednoliko padati. Maksimalna koncentracija kisika izmjerena je na 20 metara dubine te iznosi 9,17 mg/L, dok je minimalna koncentracija kisika od 8,56 mg/L izmjerena na morskom dnu. Na području uzgajališta vrijednost otopljenog kisika kretala se između 8,53 mg/L i 9,31 mg/L, dok je zasićenost iznosila između 92 % i 110 % . Analiza koncentracije i zasićenosti kisika pokazuje kako nema značajnih odstupanja u vrijednostima između kontrolne postaje P2 i postaja u području uzgajališta (P1,T2 i T3) te da sve promatrane postaje imaju vrlo dobro ili referentno ekološko stanje (Zakon o vodama, 2013).

5.1.1 Rezultati monitoringa uzgajališta „Kali Tuna“ pod Mrđinom u razdoblju od 2011. Do 2019. godine

Uredba o standardu kakvoće voda (NN 73/13, 151/14, 78/15, 61/16) propisuje vrijednosti fizikalno-kemijskih parametara na temelju kojih se može procijeniti stanje vodnog tijela na širem području uzgajališta (Zakon o vodama, 2013.).

Tablica 1. Prikaz mjerenja zasićenosti kisikom površinskih slojeva morske vode na uzgajalištu . „Kali Tuna“ u razdoblju od 2011. do 2015.

Godina uzorkovanja	2011	2012	2013	2014			2015		
Lokacija	P1	P1	P1	P1	T2	T3	P1	T2	T3
Dubina	0,5m	0,5m	0,5m	0,5m	0,5m	0,5m	0,5m	0,5m	0,5m
Zasićenost kisikom, %	93,47	106,78	93,87	94,81	96,47	93,62	91,94	92,77	91,38

Prema Uredbi o standardu kakvoće voda (NN 73/13, 151/14, 78/15, 61/16) za priobalne vode tip HR-O423 granična vrijednosti zasićenja kisikom u površinskom dijelu iznosi od 75 do 150 % za dobro stanje te od 90 do 110 % za vrlo dobro ili referentno stanje. S obzirom na to, iz Tablice 1. vidljivo je kako su sve postaje na području uzgajališta „Kali Tuna“ u razdoblju od 2011. do 2015. godine su u vrlo dobrom ili referentnom stanju (Zakon o vodama, 2013.).

Tablica 2. Prikaz minimalne i maksimalne vrijednosti zasićenosti kisikom morske vode na uzgajalištu . „Kali Tuna“ u razdoblju od 2016. do 2018. godine

Godina uzorkovanja	2016			2017			2018	
Lokacija	P1	T2	T3	P1	T2	T3	P1	T2
Dubina Min % zasićenja kisikom	0,5m	DNO; 5m	DNO	5m	0,5m	DNO	DNO	DNO
Min % zasićenja kisikom	97,03	97,16	98,67	99,64	98,91	97,93	93,59	95,32
Dubina Max % zasićenja kisikom	10m; 20m	20m	10m	0,5m	DNO	10m	10m	20m
Max % zasićenja kisikom	100,19	100,95	103,98	100,36	100,49	102,55	110,04	107,5

Tablica 3. Prikaz minimalne i maksimalne vrijednosti zasićenosti kisikom morske vode na uzgajalištu . „Kali Tuna“ u razdoblju od 2018. do 2019. godine

Godina uzorkovanja	2018			2019		
Lokacija	P1	T2	T3	P1	T2	T3
Dubina Min % zasićenja kisikom	DNO	DNO	DNO	5m	10m	5m
Min % zasićenja kisikom	93,59	95,32	91,98	99,24	101,02	99,24
Dubina Max % zasićenja kisikom	10m	20m	20m	10m	DNO	DNO
Max % zasićenja kisikom	110,04	107,5	109,95	102,92	103,37	102,99

Prema Uredbi o standardu kakvoće voda (NN 73/13, 151/14, 78/15, 61/16) za priobalne vode tip HR-O423 granična vrijednost zasićenja kisikom u pridnenom sloju treba iznositi više od 40 % za dobro stanje, dok je za vrlo dobro ili referentno stanje za pridneni sloj potrebno zasićenje kisikom veće od 80 % za postaje s dubinom pridnenog sloja do 60 m te 70 % za

postaje s dubinom pridnenog sloja većom od 60 m. (Zakon o vodama, 2013.). Iz rezultata mjerenja prikazanih u tablicama 2 i 3 vidljivo je da se minimalno zasićenje kisikom kreće oko 97,03% u površinskom sloju, dok u pridnenom sloju minimalna koncentracija zasićenja O_2 iznosi 91,98% što ukazuje na to da i površinski dio i pridneni sloj izmjeren na uzgajalištu „Kali Tuna“ ubrajamo u kategoriju vrlo dobrio ili referentno ekološko stanje.

6 ZAKLJUČCI

- Ekološki kritična koncentracija kisika (2-3 mg/L) nije ustanovljena niti na jednoj postaji. Dobiveni rezultati s uzgajališta **„**Kali Tuna**“** pokazuju kako je koncentracija kisika pretežno najveća na dubini od 20 metara (lokacije P1 i T2) te na samome dnu (lokacija T3).
- Rezultati mjerenja zasićenosti otopljenim kisikom u razdoblju od 2011 godine pa sve do 2019 godine pokazuju da na uzgajalištu „Kali Tuna“ hipoksija nikada nije bila prisutna. Arhivski podatci monitoringa uzgajališta iz Tablice 1 potvrđuju ovaj zaključak.
- Jake morske struje, manja brzina tonjenja fecesa tune u odnosu na druge uzgojne vrste i velike dubine na području kaveza uzrokuju izrazito jako raspršenje čestica oko kaveza te rezultiraju povoljnim stanjem na dnu ispod samog uzgajališta.
- Iz dosadašnjeg monitoringa, prikazanih pomoću grafova i tablica, jasno se vidi da sve tri lokacije (P1, T2 i T3) spadaju u kategoriju vrlo dobro ili referentno ekološko stanje te da na uzgajalištu nije prisutna hipoksija koja bi ugrožavala ribe u kavezima, a pogotovo okolne životne zajednice.

7 POPIS LITERATURE

1. Anonnymus, 2012. Kemijski parametri kvalitete vode za uzgoj slatkovodne ribe https://www.savjetodavna.hr/2012/05/10/kemijski-parametri-kvalitete-vode-za-uzgoj-slatkovodne-ribe (pristupljeno: 29.6.2019)
2. Bavčević L., 2014. Priručnik i vodič za dobru proizvođačku praksu - Kavezni uzgoj lubina i komarče. Savjetodavna služba, Zagreb
3. Budiša M., Vasiljević R., Burela S., Čaušević K., Majhen H., Mikulić K., Petrić M. i Turković D., 2019. Studija o utjecaju na okoliš zahvata povećanja kapaciteta uzgajališta bijele ribe uz otok Galičnjak u Općini Mljet – do 640 TONA/GOD https://mzoe.gov.hr/UserDocsImages/UPRAVA-ZA-PROCJENU-UTJECAJA-NA-OKOLIS-ODRZIVO-GOSPODARENJE/Puo/09_04_2019_Studija_Galicnjak (pristupljeno: 28.8.2019)
4. Buljan M. i Zore-Armanda M., 1971. Osnove oceanografije i pomorske meteorologije, Institut za oceanografiju i ribarstvo, Posebna izdanja, Split
5. Katavić, I., 2003. Učinci kaveznih uzgajališta riba duž istočne obale jadrana na morski okoliš. Croatian Journal of Fisheries, 61 (4), 175-194.
6. Katavić, I., 2004. Strateške smjernice za razvitak Hrvatske marikulture, 51 (1-2), 6-11
7. Katavić, I., 2006. Rizici eutrofikacije kao posljedica nekontrolirane hranidbe riba u kaveznom uzgoju. Krmiva, 48 (3), 157-164
8. Kepenyes J. i Váradi L., FAO, 1984. Aeration and Oxygenation in Aquaculture. U knjizi: Aquaculture development and coordination programme, Szarvas, Hungary, 21. Poglavlje
9. Mallya, Y.J., 2007. The effects of dissolved oxygen on fish growth in aquaculture, https://pdfs.semanticscholar.org/1482/a0affcae60ed7ca23d8cf66f283cc4138703.pdf (pristupljeno: 22.5.2019.)
10. Službena web stranica Kali Tuna d.o.o., n.d. http://www.kali-tuna.hr/ (1.7.2019.)
11. Šolić M., 2005. Ekologija mora, Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split
12. Vázquez F., J.A. Muñoz-Cueto, 2014. Biology of European Sea, biološki odsjek Sveučilišta u Cadizu, Cadiz (Španjolska)
13. Vlada Republike Hrvatske, Zakona o vodama (»Narodne novine«, br. 153/09, 63/11, 130/11, 56/13, 14/14 i 46/18),UREDBA O STANDARDU KAKVOĆE VODA, 2013, (29.8.2019)
14. ZJZ Zadar, Služba za zdravstvenu ekologiju, Određivanje otopljenog kisika – jodometrijska metoda. HRN EN ISO 6878:2008 Oznaka: PO – 5.4/29, 01/2