

Nacionalni inštitut za biologijo
Morska biološka postaja

**Program spremljanja kakovosti morja in
vnosov onesnaženja s kopnega v skladu
z Barcelonsko konvencijo**

Poročilo za leto 2008

Naročnik: Ministrstvo za okolje in prostor, Agencija RS za okolje
Vojkova ulica 1b, Ljubljana
Pogodba št. 2523-08-500204

Nosilka projekta: dr. Valentina Turk

Piran, marec 2009

Za bibliografske namene se delo navaja kot poročilo o rezultatih raziskav (tipologija COBISS 2.12):

Turk V, O Bajt, P Mozetič, M Poje, A Ramšak, A Malej. 2009. Program spremljanja kakovosti morja in vnosov onesnaženja s kopnega v skladu z Barcelonsko konvencijo. Poročilo za leto 2008. (Poročila MBP – Morska biološka postaja). Piran: Nacionalni inštitut za biologijo, Morska biološka postaja, 2009.

Kazalo

Kazalo	3
Povzetek	5
Izhodišča	7
1 Merilna mesta	9
1.1 Monitoring za zaščito zdravja ljudi	9
1.2 Monitoring obalnega morja in trend monitoring	10
1.2.1 Kemično onesnaženje v sedimentu in organizmih	10
1.2.2 Evtrofikacijski monitoring	11
1.3 Obremenitev – vnos s kopnega	11
1.4 Biomonitring - biološke spremembe onesnaženja	12
2 Metode vzorčenja in posameznih analiz	13
3 Rezultati	17
3.1 Monitoring za zaščito zdravja ljudi	17
3.1.1 Monitoring sanitarne analize kopaliških vod	17
3.1.2 Monitoring določanje prisotnosti toksičnih fitoplanktonskih vrst	17
3.2 Monitoring okolja in trend monitoring	20
3.2.1 Kemično onesnaženje v sedimentu in organizmih	20
3.2.2 Evtrofikacijski monitoring	25
3.3 Obremenitev – vnos s kopnega	26
3.4 Biomonitring - biološke spremembe onesnaženja	27
4 Koordinacija za MED POL	30
5 Literatura	31



Slovenija kot članica programa Združenih narodov za okolje (UNEP) in podpisnica Konvencije o varovanju Sredozemskega morja pred onesnaženjem (Barcelonska konvencija) aktivno sodeluje v programu Sredozemskega akcijskega načrta (MAP-Mediterranean Action Plan). Program Spremljanja stanja okolja (MED POL program) izvajamo s finančno pomočjo Ministrstva za okolje in prostor R Slovenije, Agencije RS za okolje. Poročilo vključuje rezultate spremljanja sanitarne kakovosti kopaliških vod, trofičnega stanja obalnega morja in trendov onesnaženja, stopnje onesnaženja organizmov in sedimenta s težkimi kovinami in policikličnimi ogljikovodiki, virov onesnaženja s kopnega in žarišč onesnaženja, ter biomonitoringa za oceno bioloških posledic onesnaženja na morskih organizmih.

V preteklem letu so določali sanitarno kakovost kopaliških vod na 17 merilnih mestih vzdolž obale R Slovenije, v obdobju od maja do oktobra vsake 14 dni. Skupno je bilo opravljenih 9 vzorčenj in zbranih 153 rezultatov celokupnih koliformov, fekalnih koliformov in fekalnih streptokokov. Glede na nacionalno zakonodajo večina kopališč ustreza kriterijem, ki dovoljujejo uporabo kopališč za rekreativne namene (Ur.L.73/2003). V analizo ocene sanitarne kakovosti kopaliških vod niso vključena območja kopalnih voda, kjer se običajno kopa večje število ljudi in kopanje ni prepovedano zaradi nezadostnega števila analiz.

Gostota škodljivih mikroalg, ki proizvajajo človeku nevarne strupe, spremljamo na področju gojišč užitne klapavice (*Mytilus galloprovincialis*) v notranjosti Piranskega zaliva in Debelega rtiča. Poročilo opravljenih analiz je podano v poročilu »Spremljanje ekološkega in kemijskega stanja morja in spremljanje kakovosti vode za življenje morskih školjk in morskih polžev v letu 2008. Letno poročilo« Piran: Nacionalni inštitut za biologijo, Morska biološka postaja, 2009 (Mozetič in sod. 2009).

Vzorci školjk klapavic (*Mytilus galloprovincialis*) za analize kemičnega onesnaženja s težkimi kovinami kadmija in živega srebra (Cd, Hg) ter ogljikovodiki (alifatski in aromatski – AH, PAH) smo vzorčili septembra na mestih v Strunjanu (0024) (gojišče) in ob marini v Kopru na vhodu v koprsko pristanišče (00TM). Rezultati kadmija in živega srebra za leto 2008 ne kažejo velikih odstopanj od rezultatov preteklih let. Prav tako vsebnosti alifatskih in policikličnih aromatskih ogljikovodikov v površinskem sedimentu in školjkah ne kažejo trenda naraščanja. Naše morje je zmerno onesnaženo z ogljikovodiki. V letu 2008 so bile koncentracije alifatskih ogljikovodikov v sedimentu najvišje na postajah v Luki Koper in v portoroški marini. Razporeditev kaže na »kronično« onesnaževanje na postajah z najvišjimi vsebnostmi. Na vseh postajah bližje obali pa je viden tudi pomemben naravni vnos alifatskih ogljikovodikov s kopnega.

Izmerjene koncentracije PAH-ov kažejo najvišje vrednosti v Marini Portorož, kjer so koncentracije tudi nekajkrat višje v primerjavi z referenčno postajo, na drugih postajah pa so koncentracije do dvakrat višje ali celo primerljive s tistimi na referenčni postaji. V sredini Tržaškega zaliva so koncentracije nekoliko višje, kar verjetno lahko pripišemo kopičenju ogljikovodikov v sredini tega zaliva s precej omejeno izmenjavo vodnih mas, predvsem v poletnem obdobju. Te vrednosti kažejo tudi vpliv mesta Trst in intenzivnega pomorskega prometa. Razporeditev policikličnih aromatskih ogljikovodikov kaže na prevlado PAH-ov z več kondenziranimi obroči in prisotnost tistih z dvema obročema le v manjši meri. To je značilno za pirogeni izvor (gorenje fosilnih goriv) te vrste ogljikovodikov. To potrjujejo tudi največkrat prevladujoči fluoranten, piren in benzo, dibenzo in indeno derivati antracena, fluorantena in pirena. Tako se kot najpomembnejši vir onesnaževanja z ogljikovodiki kaže pomorski promet s spremljajočimi dejavnostmi, drugi vir pa so obalna mesta na obeh straneh Tržaškega zaliva (odplake, vnos iz atmosfere...).

Za določevanje eutrofikacijskega stanja obalnega morja je bilo vzorčenje opravljeno 13. februarja, 22. maja, 11. junija, 14. avgusta, 10. septembra in 20. novembra 2008. Trofični status obalnega morja in odprtih vod Tržaškega zaliva smo določili na osnovi izračuna TRIX indeksa zbranih rezultatov meritev hranilnih soli, kisika in koncentracij klorofila. Abundanco in vrstno sestavo fitoplanktona smo določali sezonsko na vseh merilnih mestih obeh transektov na treh globinah zgornjega dela vodnega stolpca. Na osnovi rezultatov kemičnih analiz in hitrosti pretokov rek, ki se izlivajo v obalno morje R Slovenije smo ocenili letni vnos celokupne suspendirane snovi, celokupnega dušika in celokupnega fosforja. Vzorčenje smo opravili 14. februarja, 21. maja, 21. avgusta in 21. novembra 2008. Rezultate meritev odpadne vode na iztoku čistilne naprave (ČN) v Kopru) in Piranu smo pridobili na osnovi »Poročila o monitoringu odpadnih vod za leto 2008« v sodelovanju s sodelavci Komunale Koper, d.o.o. in JP Okolje Piran, d.o.o. Za ugotavljanje vpliva onesnaženja na organizme (biomonitoring) izvajamo analize indukcije metalotioneinov in alkalne elucije v tkivu školjk *Mytilus galloprovincialis*. Vzorčenje je potekalo 17. in 18. marca 2008 ter 8. in 9. septembra 2008.

Program spremljanja kakovosti morja in vnosov onesnaženja s kopnega v skladu z Barcelonsko konvencijo

Izhodišča

Izhodišča za izvajanje programa predstavlja obveza Republike Slovenije kot podpisnice Barcelonske konvencije v sodelovanju z Agencijo združenih narodov za okolje (UNEP/MAP). Vsebinsko naloga vključuje analize, določene v programu Združenih narodov za okolje (UNEP – MAP FAZA IV) »Program za oceno in kontrolo onesnaženja v sredozemski regiji«, v katerem Slovenija sodeluje s programom National Monitoring Programme of Slovenia (NMPSlovenia). Program vključuje sledeče analize:

- 1)** mikrobiološke analize kakovosti kopaliških vod;
- 2)** fizikalno-kemične in biološke analize morske vode za oceno stopnje eutrofikacije;
- 3)** stopnje onesnaženja sedimenta in morskih organizmov s policikličnimi ogljikovodiki, kadmijem in živim srebrom;
- 4)** oceno vnosa suspendiranih delcev, dušika in fosforja s kopenskih točkovnih virov onesnaženja v morje;
- 5)** biomonitoringa – rezultate analiz indukcije metalotioneinov in alkalne elucije za ugotavljanje vpliva onesnaženja na organizme;
- 6)** dejavnosti v okviru koordinacije za UNEP/MED POL

V programu sodelujejo:

sodelavci Morske biološke postaje Piran, Nacionalnega inštituta za biologijo - (NIB/MBP): O. Bajt, P. Mozetič, A. Ramšak, A. Malej, M. Šiško, T. Makovec, M. Tadejevič, S. Maslo, M. Avčin, A. Hvala;

sodelavci Inštituta Jožef Stefan, Odsek za znanosti o okolju (IJS): M. Horvat, R. Milačič, J. Ščančar, S. Murko, T. Zuliani, M. Vahčič, T. Šturm, V. Fajon;

sodelavci Agencije RSlovenije za okolje, MOP: M. Poje;

Rezultate kemijskih analiz na iztoku čistilnih naprav Koper in Piran so nam posredovali predstavniki ČN Piran in ČN Koper.

1 Merilna mesta

Merilna mesta v okviru programa »Program spremljanja kakovosti morja in vnosov onesnaženja s kopnega v skladu z Barcelonsko konvencijo« so določena na morju in rekah. Razvrstitev merilnih mest glede na posamezne sklope analiz so predstavljena v sledečih programih:

1.1 Monitoring za zaščito zdravja ljudi

V merilno mrežo spremljanja kakovosti kopalnih voda je vključenih 19 merilnih mest vzdolž celotne obale R Slovenije (tabela1) (program izvaja v celoti Zavod za zdravstveno varstvo Koper).

Tabela 1 Merilna mesta spremljanja kakovosti kopalnih voda vzdolž celotne obale R Slovenije v letu 2008

ZAP. ŠT.	šifra vodnega telesa	Ime vodnega telesa	Ime kopalne vode	KOORDINATE MERILNEGA MESTA	
				X	Y
1	SI5VT2	VT Morje Lazaret–Ankaran	Kopalno območje Debeli Rtič	50413	399030
2	SI5VT2	VT Morje Lazaret–Ankaran	Naravno kopališče RKS MZL Debeli Rtič	50016	399593
3	SI5VT3	kMPVT Morje Koprski zaliv	Kopališče Adria Ankaran	48735	401379
4	SI5VT3	kMPVT Morje Koprski zaliv	Mestno kopališče Koper	45879	400849
5	SI5VT3	kMPVT Morje Koprski zaliv	Kopališče Žusterna	45536	399717
6	SI5VT3, SI5VT4	kMPVT Morje Koprski zaliv, VT Morje Žusterna–Piran	Kopalno območje Žusterna–AC Jadranka	45627	399270
7	SI5VT4	VT Morje Žusterna–Piran	Kopalno območje Rikorvo–Simonov zaliv	44247	394650
8	SI5VT4	VT Morje Žusterna–Piran	Kopalno območje Simonov zaliv–Strunjan	44522	393094
9	SI5VT4	VT Morje Žusterna–Piran	Kopalno območje Salinera–Pacug	43520	390620
10	SI5VT4	VT Morje Žusterna–Piran	Kopalno območje Fiesa–Piran	43740	389095
11	SI5VT4	VT Morje Žusterna–Piran	Plaža Simonov zaliv	44009	394483
12	SI5VT4	VT Morje Žusterna–Piran	Obmorsko kopališče–Plaža Krka–Zdravilišče Strunjan	43923	391022
13	SI5VT4	VT Morje Žusterna–Piran	Naravno kopališče Salinera	43384	390927
14	SI5VT5	VT Morje Piranski zaliv	Plaža Grand hotela Bernardin	42330	388555
15	SI5VT5	VT Morje Piranski zaliv	Plaža hotela Vile Park	42149	389016
16	SI5VT5	VT Morje Piranski zaliv	Kopališče Hoteli morje	41891	390040
17	SI5VT5	VT Morje Piranski zaliv	Osrednja plaža Portorož	41806	390370
18	SI5VT5	VT Morje Piranski zaliv	Naravno kopališče Metropol Portorož	41399	390479
19	SI5VT5	VT Morje Piranski zaliv	Naravno kopališče Avtokamp Lucija	40884	390320

V merilno mrežo za spremljanje kakovosti vode za gojenje morskih organizmov sta vključeni 2 merilni mesti in sicer v notranjosti Piranskega zaliva (0035) in pred Debelim rtičem (00DB). Program se izvaja v okviru Programa kakovosti vode za življenje in rast morskih školjk in morskih polžev.

1.2 Monitoring obalnega morja in trend monitoring

1.2.1 Kemično onesnaženje v sedimentu in organizmih

V merilno mrežo za ugotavljanje kemičnega onesnaženja sedimenta je vključenih 7 merilnih mest: marina Portorož (00MP), ustje reke Rižane (0014), sredina Koprškega (000K) in Piranskega zaliva (00MA), postaja pred Debelim rtičem (00KK), postaja sredi Tržaškega zaliva (00CZ) ter postaja 000F. Merilna mesta so predstavljena v tabeli 2.

V merilno mrežo ugotavljanja kemičnega onesnaženja v organizmih sta vključeni 2 merilni mesti in sicer v notranjosti koprškega zaliva pred Marino in Luko Koper (00TM) in gojišču školjk v Strunjanskem zalivu (0024). Merilna mesta so predstavljena v tabeli 2.

Tabela 2: Merilna mesta ugotavljanja kemičnega onesnaženja v organizmih in sedimentu

Koda postaje	Merilno mesto	Šifra vodnega telesa	Geodet. koordinata X	Geodet. koordinata Y	Globina postaje (m)	Oddaljenost od obale (m)
SEDIMENT						
00MP	Marina Portorož	SI5VT5	5041196	5390356	10	2
0014	Luka Koper	SI5VT3	5046601	5401382	10	10
000K	Koprski zaliv	SI5VT3	5046531	5399971	16	1300
00KK	Koprski zaliv	VS15VT1	5050548	5395982	21	3000
000F	Odperte vode	SI5VT4	5045023	5386951	21	3000
00CZ	Tržaški zaliv	SI5VT1	5053862	5393524	24	3500
00MA	Piranski zaliv	SI5VT5	5045023	5386951	16	3500
ORGANIZMI						
00TM	Marina Koper	SI5VT3	5045847	5400285	10	1
0024	Strunjanski zaliv	SI5VT2	5044014	5389884	14	600

1.2.2 Evtrofikacijski monitoring

Za določevanje kakovosti obalnega morja so izbrana merilna mesta na dveh transektih. Prvi transekt poteka od merilnega mesta v ustju reke Rižane (ERI2), proti sredini Koprskega zaliva (000K), mimo Izole (00C2) do referenčnega merilnega mesta (00F2). Drugi transekt vključuje merilno mesto od ustja reke Dragonje (00DR), proti sredini piranskega zaliva (00MA), do merilnega mesta pred piransko Punto (000F) in referenčne postaje 00F2. Izbor merilnih mest s koordinatami, globino in oddaljenost od obale je navedena v tabeli 3.

Tabela 3: Izbor merilnih mest evtrofikacijskega monitoringa obalnega morja s koordinatami, globina merilnega mesta in oddaljenost od obale

Merilno mesto	Koda	Šifra vodnega telesa	Geodet. koordinata	Geodet. koordinata	Globina postaje (m)	Oddaljenost od obale (m)
Odrpte vode	00F2	SI5VT1	5045001	5386842	21	3000
Tržaški zaliv	000F	SI5VT4	5045023	5386951	24	3500
Koprski zaliv	00KP	SI5VT3	5046531	5399971	16	1300
Estuarij Rižane	0ERI	SI58VT3	5046408	5401878	10	100
Izola	00C2	SI5VT1	5049322	5391799	21	200
Piranski zaliv	00MA	SI5VT5	5040675	5388414	16	1500
Estuarij Dragonje	00DB	SI512VT52	5036571	5391752	2	2

1.3 Obremenitev – vnos s kopnega

V merilno mrežo ugotavljanja vnosa onesnaženja s kopnega so vključena merilna mesta v spodnjem toku reke Rižane, Dragonje, Badaševica in Drnice, ter izpusti iz komunalnih čistilnih naprav v Kopru in Piranu. Koordinate merilnih mest so navedene v tabeli 4.

Tabela 4: Merilna mesta žarišč onesnaženja s koordinatami

Koda postaje	Merilno mesto	Tip merilnega mesta	Šifra vodnega telesa	Geodet.koor. X	Geodet.koor. Y
00RI	Rižana	Osnovno	SI518VT3	5046545	5403029
00DR	Dragonja	Referenčno	SI512VT52	5036571	5391752
00BA	Badaševica	Dodatno	-	5044359	5400652
00DN	Drnica	Dodatno	-	5037928	5391862
00KB	KOPER	čistilna naprava	SI518VT3	5046923	5402536
00PA	PIRAN	čistilna naprava	SI5VT5	5042653	5388297

1.4 Biomonitoring - biološke spremembe onesnaženja

Vzorke školjk (*Mytilus galloprovincialis*) za analize ugotavljanja vpliva onesnaženja na organizme (t.i.biomonitoringa) smo vzorčevali na 3 merilnih mestih: pred marino Koper (post. 00TM), v školjčišču v Strunjanskem zalivu in školjčišču v Piranskem zalivu (post. 0024 in post. 0035) (tabela 5).

Vzorke školjk (*Mytilus galloprovincialis*) za analize indukcije metalotioneinov in alkalne indukcije smo pobirali ročno z grabilom. Biometrijo školjk smo opravili takoj po vzorčenju in vzorce po separaciji prebavne žleze in hemolimfe spravili v tekočem dušiku in tako pripravili za nadaljno obdelavo.

Tabela 5. Izbor merilnih mest vzorčevanja biomonitoringa s koordinatami, globino merilnega mesta in oddaljenostjo od obale.

Koda postaje	Merilno mesto	Tip merilnega mesta	Šifra MM	Geodet. koordinata X	Geodet. koordinata Y	Globina (m)	Oddaljenost (m)
00TM	Marina Koper	Dodatno	M69101	5045847	5400285	2	1
0035	Seča	Osnovno	M20001	5039362	5389281	12	300
0024	Strunjanski zaliv	Referenčno	M21001	5044014	5389884	8	600

2 Metode vzorčenja in posameznih analiz

Morsko vodo smo vzorčili z Niskin vzorčevalniki (rozeta) s plovilom Sagita (MBP/NIB), morske organizme s pomočjo ročnega grabila in sediment s korerji. Globine zajema in frekvenca vzorčenja je navedena pri vsakem sklopu programa posebej.

Osnovne fizikalne parametre v morski vodi smo določali po standardnih metodah za morske analize: temperaturo morja smo na vsakem globinskem nivoju s CTD sondo (CTD=Conductivity, Temperature, Depth); prosojnost (transparenc) vode smo ugotavljali s ploščo Secchi; meritve pH vzorcev smo opravili z laboratorijskim pH metrom "Iskra MA 5794"; slanost smo določali s sondo ali s pomočjo refraktometra. Koncentracije kisika smo določali po modifikaciji klasične Winklerjeve metode (Grasshoff, 1983), biokemijsko porabo kisika (BPK5) z Winklerjevo metodo po petdnevni inkubaciji vzorcev v inkubatorju pri temperaturi 20°C v temi; kemično porabo kisika (KPK) smo določali po razklopu vzorca s kalijevim bikromatom (K₂Cr₂O₇) in titracijo prebitega reagenta z Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (Standard methods for the examination of water and wastewater, 13th Ed., 1971).

Koncentracije hranilnih soli dušika (NO₂-N, NO₃-N, NH₄-N), fosforja (PO₄-P) in silicija (SiO₄-Si) smo določali kolorimetrično po standardnih metodah:

- nitrit (NO₂-N) z reakcijo s sulfanilamidom in etilen-diaminom,
- nitrat (NO₃-N) s predhodno reakcijo nitrita preko redukcijske kolone polnjene s kadmijem in bakrom (Grasshoff, 1983),
- amoniak (NH₄-N) s fenolhipoklorit metodo po metodi Koroleff (1969),
- ortofosfat (PO₄-P) smo določali z reakcijo z molibdatom in askorbinsko kislino po metodi Murphy in Riley (1962), modificirana po Koroleff -u (1968);
- celotni dušik (Tot N) in celotni fosfor (Tot P) smo določali v nefiltriranih vzorcih po metodi Koroleff (1977) (oksidacija vzorcev s kalijevim persulfatom v mediju natrijevega hidroksida in borove kisline pri povišani temperaturi in pritisku, po razklopu analiza nitrat in fosfata po že opisani metodi).

Detergente (Det) smo določali po metodi metilen-modro, kot je opisana v priročniku Standard Methods (1971) in temelji na formiranju kationov in anionskih surfaktantov, ki jih določamo z merjenjem absorbance organske faze pri valovni dolžini 652 nm.

Alifatski in policiklični ogljikovodiki (AH, PAH) Ogljikovodike v sedimentu smo določali z metodo plinske kromatografije (UNEP/IOC/IAEA, 1992). Po ekstrakciji ogljikovodikov z zmesjo heksan-metilenklorid smo izločili žveplo s Hg. Po koncentraciji vzorca smo ločili alifatske od aromatskih ogljikovodikov s kromatografijo na SiO₂ in Al₂O₃ in določili koncentracijo v obeh frakcijah. Točnost določanja smo preverili z analizo standardnega referenčnega materiala IAEA 408. Ogljikovodike, alifatske in aromatske, smo v školjkah določali po metodi UNEP -a (UNEP 1993). Po sušenju vzorcev smo eksterahirali ogljikovodike z metanolom z uporabo Soxhletovega aparata. Po 8 urah ekstrakcije smo hidrolizirali lipide z dodatkom KOH. Ogljikovodike smo nato ekstrahirali v heksan, koncentrirali in ločili alifatske od aromatskih s kolonsko kromatografijo na SiO₂ in Al₂O₃. Koncentracijo ogljikovodikov v obeh frakcijah smo določili s plinsko kromatografijo. Točnost določanja ogljikovodikov v školjkah smo preverili z analizo standardnega referenčnega materiala IAEA 142

Analize kadmija (Cd) in živega srebra (Hg) v školjkah Meso iz lupine 20 školjk smo izluščili s titanovim nožem in vzorce homogenizirali v mlinčku iz nerjavečega jekla. Zatehtali smo približno 1,0 g mokrega homogenata školjk, dodali 4 mLHNO₃ s.p. in pustili stati 1 uro pri

sobni temperaturi. Po 1 uri smo vzorce v zaprtih teflonskih posodah segrevali 2 uri pri 60°C nato pa še 2 dni na 90°C. Z MilliQ vodo smo dopolnili do oznake (25mL). Po istem postopku smo pripravili tudi paralelne vzorce referenčnega materiala SRM 1566b. Ker je SRM 1566b liofiliziran material školjk, smo zatehtali ustrezno manjšo maso vzorca (približno 0.15g). Za določitev vlage smo zatehtali približno 1g vzorca mokrih homogeniziranih školjk (tri paralelke) in pri 85°C sušili do konstantne teže. % vlage smo izračunali na osnovi izgube mase.

Cd v vzorcih školjk smo določili z ETAAS pri optimalnih pogojih merjenja. Analizni postopek za določitev omenjenih elementov smo preverili z analizo referenčnega materiala školjk SRM 1566b Oyster tissue (NIST, Gaithersburg, MD, USA).

Koncentracije Cd v vzorcu standardnega referenčnega materiala školjk SRM 1566b določene z ETAAS. Rezultat je podan kot srednja vrednost treh določitev ± standardni odklon merjenja z ETAAS.

Element	Certificirana vrednost (mg/kg)	izmerjena vrednost (mg/kg)
Cd	2,48 ± 0,08	2,66 ± 0,08
		2,67 ± 0,08
		2,66 ± 0,08

Hg v vzorcih školjk smo določili z metodo Direktne analize živega srebra (Direct Mercury Analyser, DMA) (EPA 7473). V kvarčno ladjico smo odtehtali 500 do 600 mg svežega homogeniziranega vzorca in ga namestili v avtomatski podajalnik vzorcev v instrumentu. Vzorec se po začetni fazi sušenja v kvarčni cevi termično razgradi pri 650 °C. Sproščeno Hg s stalnim tokom kisika potuje preko katalitične kolone, kjer se reducira. Hlapi Hg(0) se zberejo na amalgamatorju in se po segrevanju desorbirajo v absorpcijsko celico. Vsebnost Hg se določi z absorpcijsko spektrometrijo pri 254 nm.

Analizni postopek smo preverili z analizo referenčnega materiala SRM 1566b Oyster tissue (NIST, Gaithersburg, MD, USA).

Koncentracije Hg v vzorcu standardnega referenčnega materiala školjk SRM 1566b določene z DMA.

Element	certificirana vrednost (mg/kg)	izmerjena vrednost (mg/kg)
Hg	0,0371 ± 0,0013	0,0364 ± 0,0036
		0,0380 ± 0,0022
		0,0376 ± 0,0007

Koncentracijo Chl a smo določili z uporabo fluorimetrične metode (Holm-Hansen *in sod.*, 1965). 300 do 400 ml morske vode smo filtrirali skozi Whatmanov GF/F filter iz steklenih vlaken z nominalno velikostjo por 0,7 µm. Filter smo zamrznili do nadaljnje analize, nato pa homogenizirali in ekstrahirali v 90% acetonu. Fluorescenco ekstrakta (10 ml) smo izmerili s pomočjo fluorimetra (*Turner Designs Trilogy Laboratory Fluorometer*), umerjenega s standardnim materialom znane koncentracije (*SIGMA Chlorophyll a from spinach*). Izmerjeno fluorescenco, popravljeno za vsebnost feopigmentov (po zakisanju s 60 µl 0,1 M HCl), smo preračunali po formuli v koncentracijo klorofila a (*ibid.*).

Abundanca in sestava fitoplanktona. Število ali abundanco in taksonomsko sestavo fitoplanktona smo določali pod invertnim mikroskopom po Utermöhlovi metodi (Utermöhl, 1958). Vzorce morske vode (0,5 l) smo konzervirali z nevtraliziranim formalinom (2% končna koncentracija). 50 ali 25 ml podvzorca smo pustili posedati preko noči v sedimentacijski komorici in naslednji dan prešteli celice v 100 poljih pri 400x povečavi. Posamezne najdene osebkne smo skušali določiti do nivoja vrste, v primeru, ko to ni bilo mogoče, pa do prvega najnižjega taksona (rod, družina itd.). V rezultatih podajamo skupno število fitoplanktona (št. cel/l) in sestavo po glavnih razredih (diatomeje,

dinoflagelati, kokolitoforidi, silikoflagelati) in netaksonomskih skupinah (nanoflagelati, ostalo).

Analize fekalnih koliformov (FK) v vzorcih rek Število fekalnih koliformnih bakterij smo določali z metodo membranske filtracije po navodilih in priporočilih UNEP/WHO (1995,a,b). Ustrezen volumen vode smo filtrirali skozi filtre velikosti por 0,45 µm (Millipore) in filtre inkubirali 24 ur na gojišču m-FC agar (Difco) pri temperaturi 44,5±0,2°C. Rezultat predstavlja število zraslih kolonij v 100 ml vzorca vode (FK/100 ml).

Analize koncentracij metalotioneinov. Klapavicam smo izmerili dolžino lupine (daljša mera) in višino lupine (krajša mera) ter težo. Teža klapavice predstavlja mokro težo mesa in intervalvarne vode. Vsak podvzorec je sestavljen iz hepatopancreasov 10 klapavic velikosti pribl. od 5 do 6 cm. Analize metalotioneinov smo naredili v petih podvzorcih. Ugotavljanje količine metalotioneinov v klapavicah (*Mytilus galloprovincialis*) poteka po standardizirani metodi kolorimetričnega ugotavljanja sulfhidrilnih skupin v metalotioneinih (Viarengo in sod. 1994). Hepatopancreas smo homogenizirali v pufru (0,5 M saharoza, 20 mM Tris-Cl, pH 8,6) z reducirajočim sredstvom (0,01% merkaptetoanol) in z antiproteolitičnimi agensi (0,5 mM PMSF, 0,006 mM leupeptin). Homogenat smo centrifugirali (30000x g, 20 min) in supernatant ekstrahirali z etanolokloroformsko ekstrakcijo. Koncentrirane metalotioneine raztopimo v 0,25 M NaCl in dodamo še raztopino 1N HCl/4mM EDTA. Nato dodamo znano količino Ellmanovega reagenta (0,43 mM DTNB) v pufru z visoko ionsko jakostjo (0,2 M Na-PBS, pH 8,0). Za standard je primeren reduciran glutation (GSH). Absorbanco standarda in vzorcev smo merili pri 412 nm. Umeritvena krivulja se pripravi iz petih znanih količin GSH raztopljenega v 4,2 ml 0,2 M Na-PBS z dodanim 0,43 mM DTNB. Koncentracijo metalotioneinov izračunamo po formuli $(ABS_{412}^{MT} / \epsilon_{GSH}) * 7,37 * 10^3$. Koncentracije metalotioneinov izražamo v µg na g mokre teže tkiva (hepatopankreasa).

Za ugotavljanje poškodb DNA smo uporabili metodo alkalne filtrske elucije (Kohn in sod., 1976), ki jo priporoča UNEP (UNEP/RAMOGÉ, 1999). Poškodbe DNA smo ugotavljali v celicah hemolimfe. Hemolimfo smo odvzeli iz aduktorske mišice istih školjk, ki smo jim odvzeli tudi hepatopankreas. Vzorec predstavlja združena hemolimfa iz 5 klapavic. V števeni komori smo prešteli hemocite, koncentracija hemocit v vzorcu mora biti 1 do 2×10^6 hemocit. Hemocite smo nanесли na filter (0,2 µm) in sprali z 4,5 ml pufru za liziranje (2M NaCl, 0,02 M EDTA, 0,2%N-laurilsarkozinat, pH 10,2) in 2,5 ml pufru za spiranje (0,02M EDTA, pH 10,2). Hitrost pretoka skozi filter je bila 0,2 ml/min. Enoverižno DNA smo eluirali z 10 ml pufru za eluiranje (0,04 M EDTA, pH 12,3) (hitrost pretoka je 0,05 ml/min). Zbrali smo 5 frakcij po 2 ml. Nato smo filter razrezali in ga potopili v 4 ml pufru za elucijo. Nosilec za filter in cevke smo sprali z 4 ml pufru za elucijo (mrtvi volumen). Od vsake zbrane frakcije smo odvzeli po 1 ml, dodali 0,4 ml 0,2M KH_2PO_4 in 0,6 ml H_2O . Dodali smo še 1,0 ml raztopine bisbenzimidida in fluorescenco izmerili pri vzbujevalni svetlobi 360 nm in pri oddani svetlobi 450 nm. Rezultat smo podali kot vrednost SSF (strand scission factor).

Trofični status smo ocenili s pomočjo numerične skale indexa (TRIX) (Vollenweider in sod., 1998), ki temelji na določanju vrednostih koncentracije hranilnih soli dušika in celokupnega fosforja, koncentracije klorofila ter absolutne deviacije od nasičenosti s kisikom po sledeči formuli:

$$TRIX = (\log_{10} (Chl a * aD\%O * DIN * TP) + k) * m$$

Chl a - klorofil (µg Chl a/l)

aD%O – kisik kot % odstopanja od nasičenosti

DIN - neorganski dušik (NO₂-N+NO₃-N+NH₄-N)

TP - celokupni fosfor

k - 1,5

m - $10/12=0.833$

Klasifikacija trofičnega indexa TRIX-a:

vrednosti < 4: visoko trofično stanje, nizka produkcija;

vrednosti 4 - 5: dobro trofično stanje, povišana produktivnost, občasno povišana motnost, obarvanost morske vode in pojavljanje hipoksij v pridnenih slojih;

vrednosti 5 - 6: srednje dobro trofično stanje;

vrednosti > 6 slabo trofično stanje, zelo produktivne vode, visoka motnost, pogosta obarvanost morske vode in redno pojavljanje anoksij v pridnenih slojih z visoko mortaliteto bentoških organizmov.

3 Rezultati

3.1 Monitoring za zaščito zdravja ljudi

3.1.1 Monitoring sanitarne analize kopaliških vod

V preteklem letu so vzorčili na 17 merilnih mestih vzdolž obale R Slovenije, v obdobju od maja do oktobra vsake 14 dni (tabela 6 in 7). Skupno je bilo opravljenih 9 vzorčenj in zbranih 153 rezultatov celokupnih koliformov, fekalnih koliformov in fekalnih streptokokov. Glede na nacionalno zakonodajo večina kopališč ustreza kriterijem, ki dovoljujejo uporabo kopališč za rekreativne namene (Ur.L.73/2003). V analizo ocene sanitarne kakovosti kopaliških vod niso vključena območja kopalnih voda, kjer se običajno kopa večje število ljudi in kopanje ni prepovedano (Ur.L.70/2003) zaradi nezadostnega števila analiz (redna kontrola se izvaja zadnji dve leti; glej Ur.L.73/2003).

3.1.2 Monitoring določanje prisotnosti toksičnih fitoplanktonskih vrst

Med škodljive mikroalge, ki proizvajajo človeku nevarne strupe, v Tržaškem zalivu spremljamo abundanco oklepnih bičkarjev iz rodu *Dinophysis*, ki so lahko povzročitelji diarojične zastrupitve (DSP -zastrupitev) in oklepnih bičkarjev iz rodu *Alexandrium*, ki so povzročitelji življenjsko nevarnih paralitičnih zastrupitev (PSP - paralitična zastrupitev). Gostota škodljivih mikroalg spremljamo na področju gojišč užitne klapavice (*Mytilus galloprovincialis*) v notranjosti Piranskega zaliva (post. 0035) in Debelega rtiča (post. 00DB). Poročilo opravljenih analiz je podano v poročilu »Spremljanje ekološkega in kemijskega stanja morja in spremljanje kakovosti vode za življenje morskih školjk in morskih polžev v letu 2008. Letno poročilo.« Piran: Nacionalni inštitut za biologijo, Morska biološka postaja, 2009 (Mozetič in sod. 2009).

COMPLIANCE MONITORING

Monitoring of bathing waters (year 2008)

Tabela 6. Bathing waters with operators

Country Code	Area Code	Parameter/ Group	Number of stations monitored	Total Number of measurements	Frequency of measurements	Stations (%) Comply with interim WHO/UNEP criteria ¹	Stations (%) Comply with the National Legislation *	Remarks **
SI	SC	TC	13	9	Fortnightly	/	100	/
SI	SC	FC	13	9	Fortnightly	/	100	/
SI	SC	FS	13	9	Fortnightly	/	100	/

¹ Less than 10 samples (measurements) were taken

* National criteria - Rules on the quality of bathing water (Official Gazette of the Republic of Slovenia, no. 73/2003 and 96/2006): Criteria are stricter than in EU Directive 76/160/EEC (Article 5), for the assessment five year data set is used. Bacteriological concentrations (TC, FC and FS) were enumerated by the three-tube Most Probable Number (MPN) method.

** Reasons for non-compliance and measures for comply be mentioned: /

Tabela 7. Bathing waters, where bathing is traditionally practiced

Country Code	Area Code	Parameter/ Group	Number of stations monitored	Total Number of measurements	Frequency of measurements	Stations (%) Comply with interim WHO/UNEP criteria ¹	Stations (%) Comply with the National Legislation [*]	Remarks **
SI	SC	<i>TC</i>	6	9	Fortnightly	/	100	/
SI	SC	<i>FC</i>	6	9	Fortnightly	/	100	/
SI	SC	<i>FS</i>	6	9	Fortnightly	/	100	/

¹ Less than 10 samples (measurements) were taken

^{*} National criteria - Rules on the quality of bathing water (Official Gazette of the Republic of Slovenia, no. 73/2003 and 96/2006): Criteria are stricter than in EU Directive 76/160/EEC (Article 5), for the assessment five year data set is used. Bacteriological concentrations (TC, FC and FS) were enumerated by the three-tube Most Probable Number (MPN) method.

** Reasons for non-compliance and measures for comply be mentioned: /

3.2 Monitoring okolja in trend monitoring

3.2.1 Kemično onesnaženje v sedimentu in organizmih

Vzorci školjk klapavic (*Mytilus galloprovincialis*) za analize kemičnega onesnaženja s težkimi kovinami kadmija in živega srebra (Cd, Hg) in z ogljikovodiki (alifatski in aromatski – AH, PAH) smo vzorčili 10. septembra 2008 na postaji v Strunaju (0024) in 8. septembra 2008 na postaji v Kopru (00TM). Takoj po vzorčenju smo klapavicam izmerili dolžino, širino lupine in težo. Analize so opravili v petih vzorcih na vsaki postaji in vsak podvzorec sestavlja 20 klapavic v velikosti pribl. od 4 do 6 cm. Rezultati splošnih fizikalnih razmer na mestu vzorčenja so podani v tabeli 8. Rezultati koncentracij elementov v posameznem podvzorcju, preračunani na suho maso vzorca, so podani v tabeli 9. Vsebnost alifatskih (AH) in poliaromatskih ogljikovodikov (PAH) v školjkah so prikazani v tabeli 10.

Tabela 8. Rezultati splošnih fizikalnih razmer na mestu vzorčenja

Merilno mesto	Datum	Slanost psu	Temp oC	Kisik mgO ₂ /L
0024	10.09.08	37,24	25,5	6,35
00TM	08.09.08	37,41	25,2	6,41

Tabela 9. Izometrični parametri in rezultati vsebnosti kadmija (Cd) in živega srebra (Hg) v tkivu klapavic (*Mytilus galloprovincialis*) na merilnem mestu pred Marino Koper (post.00TM) in v Strunjskem zalivu (post. 0024) v letu 2008.

Vzorec	Cd (mg kg ⁻¹)	Hg (mg kg ⁻¹)	Velikost (mm)	Teža cele školjke (g)	Teža mesa školjke (g)	Suha snov (%)
0024-1	1,04 ± 0,03	0,164 ± 0,003	72,3 ± 3,9	25,70 ± 6,42	5,30 ± 0,77	18,1
0024-2	1,05 ± 0,03	0,143 ± 0,004	73,8 ± 3,1	23,83 ± 5,10	4,87 ± 0,59	21,5
0024-3	1,05 ± 0,03	0,153 ± 0,002	70,9 ± 3,4	21,82 ± 5,67	4,27 ± 0,68	20,2
0024-4	1,08 ± 0,03	0,133 ± 0,012	73,8 ± 3,6	22,29 ± 3,72	4,94 ± 0,73	19,6
0024-5	1,30 ± 0,04	0,192 ± 0,006	78,8 ± 3,8	26,89 ± 6,98	5,26 ± 1,03	17,8
00TM – 1	0,97 ± 0,03	0,137 ± 0,004	75,1 ± 4,1	34,50 ± 9,22	7,72 ± 1,41	17,2
00TM – 2	0,99 ± 0,03	0,125 ± 0,005	66,9 ± 2,8	29,91 ± 5,53	5,56 ± 0,89	19,7
00TM - 3	0,96 ± 0,03	0,128 ± 0,005	68,2 ± 3,5	30,54 ± 6,14	5,80 ± 0,95	19,7
00TM - 4	0,97 ± 0,03	0,135 ± 0,013	64,8 ± 2,0	26,23 ± 3,36	5,02 ± 0,74	19,8
00TM - 5	0,87 ± 0,03	0,110 ± 0,001	63,3 ± 1,7	23,06 ± 4,71	4,23 ± 0,88	21,0

Alifatski in policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH) v školjkah

Tudi v letu 2008 smo analizirali vsebnost ogljikovodikov v tkivu užitnih klapavic na mestih v Strunjanu (0024) (gojišče) in ob marini v Kopru na vhodu v koprsko pristanišče (00TM). Rezultati za leto 2008 (tabela 10) kažejo nižje vsebnosti ločenih poliaromatskih ogljikovodikov na postaji 00TM v primerjavi s preteklimi leti. Značilna pa je tudi precej višja koncentracija »neločene kompleksne zmesi«, ki v tabeli sicer ni prikazana. Ta zmes vključuje razne izomere, predvsem pa razgradne produkte ogljikovodikov. Tako lahko sklepamo na intenzivnejšo razgradnjo poliaromatskih ogljikovodikov v območju ob koprski marini v letu 2008. V primeru alifatskih ogljikovodikov takega razmerja nismo opazili in so rezultati primerljivi z rezultati iz prejšnjih let. Razporeditev alifatskih ogljikovodikov kaže na nekoliko večje kopičenje višjemolekularnih spojin, z neznačilno razporeditvijo ogljikovodikov z lihimi oz. sodim številom ogljikovih atomov. Višje vrednosti na postaji 00TM vsekakor kažejo na vire onesnaževanja na tem območju, kar je tudi v skladu z rezultati vsebnosti ogljikovodikov v sedimentu.

V tkivu školjk so najvišje koncentracije PAH-ov z več aromatskimi obroči (fluoranten, piren in benzo, dibenzo in indeno derivati antracena, fluorantena in pirena) zaradi njihove večje obstojnosti v naravnem morskem okolju. Vsebnost alifatskih in poliaromatskih ogljikovodikov v vzorcih školjk na postaji pred koprsko marino na vhodu v koprsko pristanišče odraža povišane koncentracije teh spojin v površinskem delu sedimenta na istem območju.

Na koncu lahko ugotovimo, da tudi v letu 2008 vsebnosti alifatskih in policikličnih aromatskih ogljikovodikov v površinskem sedimentu in školjkah ne kažejo trenda naraščanja. Naše morje je tako še vedno le zmerno onesnaženo z ogljikovodiki.

Tabela 10. Rezultati koncentracij ogljikovodikov (ng/g suhe teže) (SD-st.deviacija) v tkivu klapavic (*Mytilus galloprovincialis*) na merilnem mestu pred Marino Koper (post.00TM) in v Strunjanskem zalivu (post. 0024) vzorčevanih 8. in 10. septembra 2008.

Koda postaje Ogljikovodiki	0024 ng/g	SD	00TM ng/g	SD
n-heptadekan C-17	179	54	254	72
Pristan	98	8	809	158
n-oktadekan C-18	54	19	59	25
FITAN	53	10	746	100
n-C14 do n-C34	1506	172	3461	382
Skupaj alifatski	1892	204	3912	345
Naftalen	<1		<1	
1-metilnaftalen	<1		<1	
1-etilnaftalen	<1		<1	
2,3,6-trimetilnaftalen	<1		<1	
Acenaften	<1		<1	
Acenaftilen	<1		<1	
Fenantren	37	4	54	7
ANTRACEN	4	1	6	3
Fluoren	<1		<1	
2-metilfenantren	3	1	69	38
1-metilfenantren	56	7	32	9
Fluoranten	5	2	50	16
Piren	61	18	105	36
3,6-dimetilfenantr.	<1		<1	
1-metilpiren	<1		<1	
Krizen	44	10	130	18
Perilen	<1		<1	
Benzo(a)antracen	5	3	19	11
Benzo(b)fluoranten	11	2	25	7
Benzo(k)fluoranten	29	6	72	10
Benzo(e)piren	53	10	108	17
Benzo(a)piren	76	11	9	3
Indeno(1,2,3-c,d)piren	31	22	6	4
Dibenzo(a,h)antracen	35	22	16	11
Benzo(g,h,i)perilen	3	2	8	2
Skupaj aromatski	473	103	719	63

(prazno polje pomeni pod 1 ng/g).

Alifatski in policiklični aromatski ogljikovodiki (PAH) v sedimentu našega morja

V letu 2008 so bile koncentracije alifatskih ogljikovodikov v sedimentu najvišje na postajah 0014 v Luki Koper in 00PM v portoroški marini (tabela 11). V Luki Koper so bile nižje kot v preteklih letih. Povišane koncentracije v primerjavi z referenčno postajo 000F smo dobili tudi na vseh drugih postajah, predvsem na postajah v sredini obeh zalivov, Koprskega in Piranskega. V razporeditvi alifatskih ogljikovodikov prevladujejo ogljikovodiki z več kot 20 ogljikovimi atomi v molekuli. Iz te razporeditve je njihov izvor precej težko enoznačno določiti. Vsekakor razporeditev kaže na »kronično« onesnaževanje na postajah z najvišjimi vsebnostmi. Na vseh postajah bližje obali pa je viden tudi pomemben naravni vnos alifatskih ogljikovodikov s kopnega. To kaže razporeditev v višji frakciji ogljikovodikov (več kot 24 ogljikovih atomov v molekuli), v kateri prevladujejo tisti z lihim številom ogljikovih atomov. V sredini že omenjenih zalivov, kot tudi v portoroški marini, so povišane tudi koncentracije heptadekana, ki je značilen predstavnik naravnega izvora alifatskih ogljikovodikov, saj je značilen za fitoplankton. Sklepamo lahko, da v omenjenih delih našega morja prihaja do kopičenja organske snovi med in po jesenskem višku rasti fitoplanktona.

Izmerjene koncentracije PAH-ov (tabela 12) kažejo najvišje vrednosti v Marini Portorož, kjer so koncentracije tudi nekajkrat višje v primerjavi z referenčno postajo 000F, na drugih postajah pa so koncentracije do dvakrat višje ali celo primerljive s tistimi na referenčni postaji. V sredini Tržaškega zaliva (00CZ) so koncentracije nekoliko višje, kar verjetno lahko pripišemo kopičenju ogljikovodikov v sredini tega zaliva s precej omejeno izmenjavo vodnih mas, predvsem v poletnem obdobju. Te vrednosti kažejo tudi vpliv mesta Trst in intenzivnega pomorskega prometa.

Razporeditev policikličnih aromatskih ogljikovodikov kaže na prevlado PAH-ov z več kondenziranimi obroči in prisotnost tistih z dvema obročema le v manjši meri. To je značilno za pirogeni izvor (gorenje fosilnih goriv) te vrste ogljikovodikov. To potrjujejo tudi največkrat prevladujoči fluoranten, piren in benzo, dibenzo in indeno derivati antracena, fluorantena in pirena. Tako se kot najpomembnejši vir onesnaževanja z ogljikovodiki kaže pomorski promet s spremljajočimi dejavnostmi, drugi vir pa so obalna mesta na obeh straneh Tržaškega zaliva (odplake, vnos iz atmosfere...).

Tabela 11. Rezultati koncentracij alifatskih ogljikovodikov (ng/g suhega sedimenta) v sedimentu na postajah obalnega morja Slovenije vzorčevanih 9. oktobra 2008.

Ogljikovodiki	Koda postaje						
	00CZ	0014	00PM	000K	00KK	00MA	000F
n-heptadekan (C17)	51	47	334	104	37	370	45
Pristan	47	89	8	55	22	44	12
n-oktadekan (C18)	11	22	9	14	7	9	5
Fitan	9	36	47	14	2	17	1
n-C14 do n-C34	1472	2969	3104	2019	1238	2283	665
Ločeni alifatski	1590	3163	3502	2206	1306	2723	728

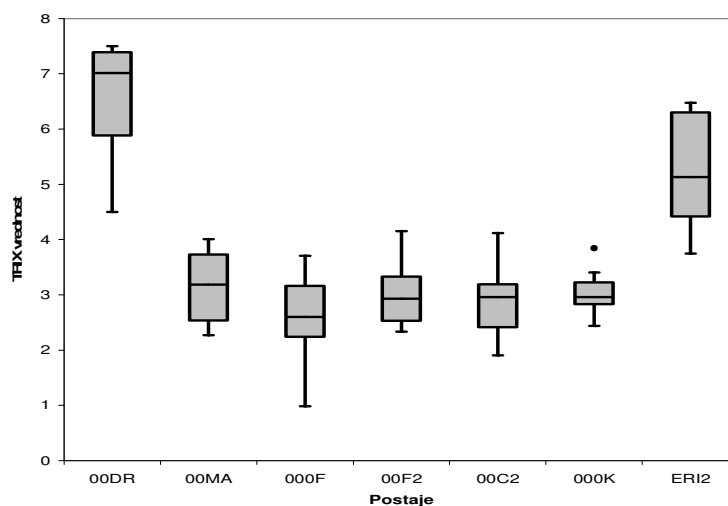
Tabela 12. Rezultati koncentracij poliaromatskih ogljikovodikov (ng/g suhega sedimenta) v sedimentu na postajah obalnega morja Slovenije vzorčevanih 9. oktobra 2008 (prazno polje pomeni pod 1 ng/g).

Parameter	Koda postaje						
	00CZ	0014	00PM	000K	00KK	00MA	000F
Naftalen		6	2		9	8	6
1-metilnaftalen		7			1		1
1-etilnaftalen							
Acenaften	5	1	1				1
Acenaftilen							
Fenantren	44	34	50	43	26	27	36
Antracen	1	3	4	2	2	3	2
Fuoren	17	54	2	6	5	9	3
2-metilfenantren	9	16	6	2	1	9	8
1-metilfenantren	6	17	12	12	36	6	8
Fluoranten	80	40	189	67	39	36	38
Piren	80	39	170	68	33	43	31
3,6-dimetilfenantren							
1-metilpiren		15	4	30	22	19	18
Perilen							
Krizen	117	99	168	67	35	67	44
Squalan							
Benzo(a)antracen	35	22	64	33	17	19	11
Benzo(b)fluoranten	48	33	82	42	26	21	19
Benzo(k)fluoranten	113	62	199	81	13	54	42
Benzo(e)piren	64	28	67	40	25	48	16
Benzo(a)piren	92	15	99	34	44	52	22
Indeno(1,2,3-c,d)piren	13	20	94	37	53	23	19
Dibenzo(a,h)antracen	25	45	107	42	29	19	32
Benzo(g,h,i)perilen	28	31	52	12	15	18	13
Ločeni aromatski	802	587	1372	618	431	481	370

(prazno polje pomeni pod 1 ng/g).

3.2.2 Evtrofikacijski monitoring

Za določevanje evtrofikacijskega stanja obalnega morja je bilo vzorčenje opravljeno 13. februarja, 22. maja, 11. junija, 14. avgusta, 10. septembra in 20. novembra 2008. Na vsakem merilnem mestu smo najprej izmerili fizikalne parametre s CTD sondo in nato vzorčili z vzorčevalnikom Niskin na različnih globinah (0,3m, 5m in 10 ali 15m – odvisno od globine postaje). Trofični status obalnega morja in odprtih vod Tržaškega zaliva smo določili na osnovi izračuna TRIX indeksa zbranih rezultatov meritev hranilnih soli, kisika in koncentracij klorofila. Rezultati statistične analize vrednosti na posameznih merilnih mestih so prikazane na sliki 1.



Slika 1. Statistična analiza vrednosti TRIX indeksa (Box plot analiza) na merilnih mestih obalnega morja R Slovenije v letu 2008.

Abundanco in vrstno sestavo fitoplanktona smo določali sezonsko na vseh merilnih mestih obeh transektov (post. 00ERI, 000K, 00C2, 00DR, 00MA, 000F and 00F2), na treh globinah zgornjega dela vodnega stolpca (globina 0,3m, 5m, 10 ali 15m – odvisno od globine postaje). Rezultati koncentracij fitoplanktona na posameznih merilnih mestih so prikazani v tabeli 13. Povprečne koncentracije fitoplanktona upadajo v smeri proti znanji referenčni postaji, vendar beležimo najvišje vrednosti na globini 15m na zunanji postaji Tržaškega zaliva.

Tabela 13. Rezultati povprečnega, minimalnega in maksimalnega števila fitoplanktona na posameznih merilnih mestih v letu 2008

Merilno mesto	Povp. število celic/L	Min število celic/L	Maks število celic/L
00DR	87000	44500	128500
00MA	548708	375500	749000
000F	468167	366500	775500
00F2	524417	375000	1299500
ERI2	821313	348500	1569000
000K	544000	459500	759500
00C2	610542	450500	956500

Celotno leto so v vzorcih fitoplanktona prevladovali mikroflagelati (od 49,3 do 97,4% celokupnega števila fitoplanktonskih celic), kremenaste alge so prevladovale le ustju reke Rižane, sicer pa predstavljajo največ le 48,8% celokupnega števila fitoplanktonskih celic. Število vrst silikoflagelatov, kokolitoforid, dinoflagelatov je bilo celotno leto nizko.

3.3 Obremenitev – vnos s kopnega

Na samem mestu vzorčenja rek smo opravili meritve temperature, slanosti in pripravili vzorce za analize raztopljenega kisika, biološko in kemijsko porabo kisika in druge kemične analize. Vodo za bakteriološke analize smo zajeli v sterilne steklenice in vzorce analizirali takoj po prihodu v laboratorij. Vzorčenje smo opravili 14. februarja, 21. maja, 21. avgusta in 21. novembra 2008. Na osnovi rezultatov kemičnih analiz in hitrosti pretokov rek, ki se izlivajo v obalno morje R Slovenije smo tako ocenili letni vnos celokupne suspendirane snovi, celokupnega dušika in celokupnega fosforja.

Rezultate meritev odpadne vode na iztoku čistilne naprave (ČN) v Koprju (post. 00KB) in Piranu (post. 00PA) smo pridobili na osnovi »Poročila o monitoringu odpadnih vod za leto 2008« v sodelovanju s sodelavci Komunale Koper, d.o.o. in JP Okolje Piran, d.o.o. Iztok komunalnih vod ČN Koper je 200m pred izlivom reke Rižane v morje, komunalne vode ČN Piran pa se izlivajo preko podvodnega cevovoda, 3 milje od obale.

Tabela 14. Ocena vnosa polutantov v obalno morje R Slovenije z rekami v letu 2008.

Merilno mesto	Koda	Pretok m ³ /leto	TSS t/leto	TN t/leto	TP t/leto
Rižana	00RI	4,13 *10 ⁷	86,9	53,8	1,38
Badaševica	00BA	1,93 *10 ⁶	9,8	4,0	0,08
Drnica	00DN	2,82 *10 ⁶	16,0	6,2	0,71
Dragonja	00DR	6,62 *10 ⁶	11,4	16,8	0,68
Skupaj			124,2	80,9	2,8

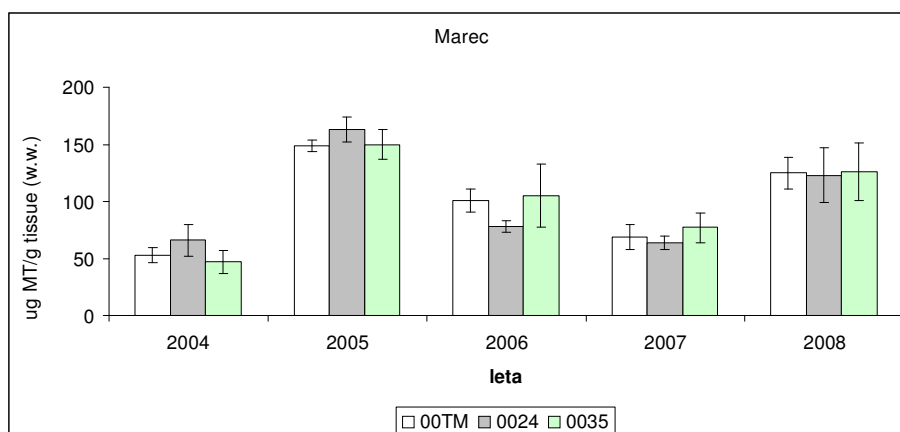
Tabela 15. Ocena vnosa celokupnega fosforja (TotP), celokupnega dušika (TotN) in suspendiranih delcev (TSS) iz čistilnih naprav v obalno morje R Slovenije v letu 2008.

Merilno mesto	Koda	Pretok m ³ /leto	TSS t/leto	TN t/leto	TP t/leto
CN Koper	00KB	1,09 *10 ⁷	940,6	294,6	41,14
ČN Piran	00PA	3,68 *10 ⁶	366,0	100,2	15,10
Skupaj			1306,6	394,8	56,24

3.4 Biomonitoring - biološke spremembe onesnaženja

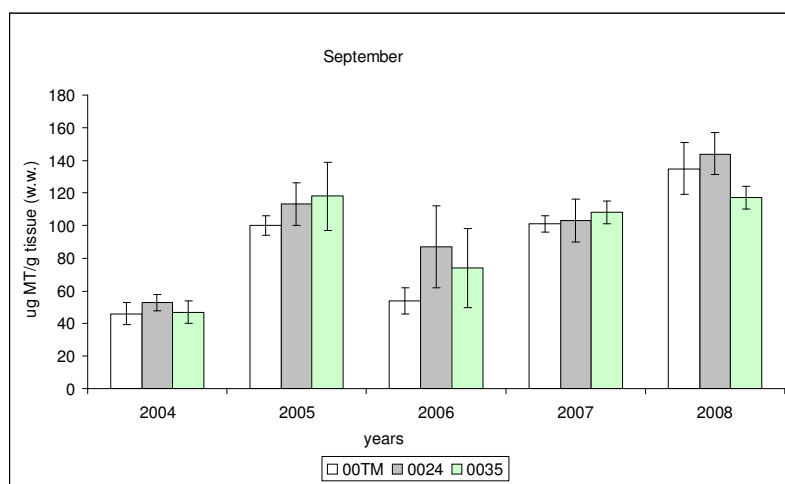
Vzorke školjk (*Mytilus galloprovincialis*) smo nabrali na postaji v izlivnem območju reke Rižane pred marino Koper (postaja 00TM) in v Strunjanskem zalivu (referenčna lokacija, postaja 0024) ter v Piranskem zalivu (postaja 0035). Takoj po vzorčenju smo opravili biometrične meritve školjk ter odvzeli hemolimfo in prebavno žlezo. Odvzeta tkiva smo shranili v tekočem dušiku in jih nato shranili globoko zamrznjene (-80 °C) do nadaljne obdelave. Vzorčenje je v letu 2008 potekalo 17. in 18. marca 2008 ter 8. in 9. septembra 2008. Metodologija izbire postaj, vzorčevanja in analiz posameznih parametrov je opisana v priporočilih in navodilih UNEP/RAMOGGE (1999) in UNEP/WHO (1994). Od leta 2000 opravljamo vzorčenja v marcu in v septembru na treh vzorčnih mestih. Vzorčujemo klapavice *Mytilus galloprovincialis*, ker so filtratorski organizmi v katerih se zaradi filtratorskega načina prehranjevanja lahko kopičijo številne snovi. Za spremljanje učinkov onesnaženja v morskem okolju pa so nam na voljo nekateri biomarkerji splošnega stresa in izpostavljenosti, ki so v klapavicah dovolj dobro preučeni, da so primerni za potrebe biomonitoringa. Srednje vrednosti meritev lupine klapavic, koncentracije metalotioneinov ter koeficient SSF v vzorcih iz vseh postaj so podani v Excelovi tabeli vseh rezultatov posredovanih na ARSO, MOP. Poleg tega so v isti tabeli podani tudi izbrani fizikalni parametri: temperatura vode, slanost in koncentracija raztopljenega kisika.

Grafični prikaz povprečnih vrednosti metalotioneinov v klapavicah z vseh treh postaj za obdobje 2004 do 2008 je podan na sliki 2. Povprečna vsebnost metalotioneinov (\pm SD) je izračunana iz petih podvzorcev (N=50 osebkov). Vrednosti metalotioneinov (MT) v klapavicah nabranih v marcu 2008 niso presegle najvišje vrednosti ugotovljene v zadnjih petih letih. Na postaji 00TM smo izmerili vrednosti metalotioneinov v razponu od 150 do 116 μ g MT/g mokre teže hepatopancreasa (srednja vrednost 125 ± 14 μ g MT/g mokre teže), na postaji 0024 so bile vrednosti metalotioneinov od 146 do 87 μ g MT/g mokre teže (srednja vrednost 123 ± 24 μ g MT/g mokre teže), na postaji 0035 so bile izmerjene vrednosti od 154 do 90 μ g MT/g mokre teže (srednja vrednost 126 ± 25 μ g MT/g mokre teže). V letu 2008 smo ugotovili višje vrednosti metalotioneinov v klapavicah kot v preteklem letu 2007. Spomladanske vrednosti niso presegle vrednosti metalotioneinov iz leta 2005, ko so povprečne spomladanske vrednosti znašale na postaji 00TM 149 ± 5 μ g MT/g mokre teže, na postaji 0024 163 ± 11 μ g MT/g mokre teže in na postaji 0035 150 ± 13 μ g MT/g mokre teže.



Slika 2. Srednje vrednosti metalotioneinov v vzorcih klapavic na postaji v Koprskem (00TM), Strunjanskem (0024) in Piranskem zalivu (0035) za obdobje od leta 2004 do 2008 (vzorčenje v marcu). Podane so tudi najnižje in najvišje vrednosti koncentracij metalotioneinov.

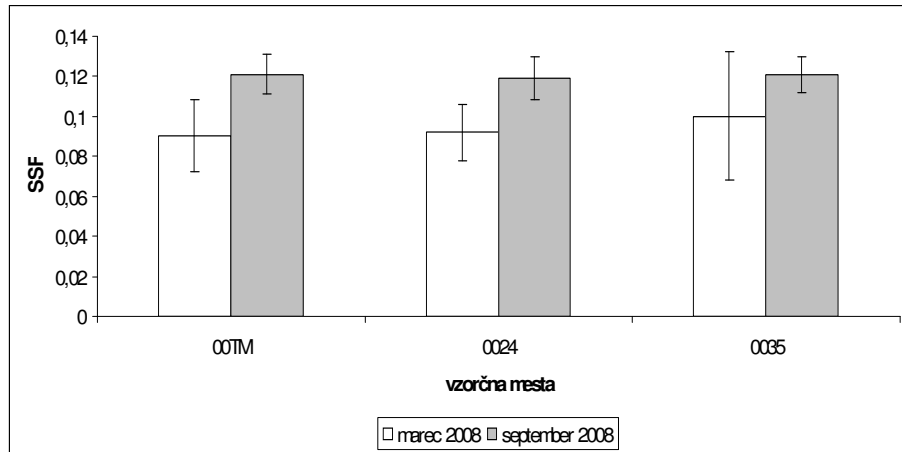
V vzorčenju, ki je potekalo septembra 2008 smo ugotovili naslednje vrednosti metalotioneinov: na postaji 00TM so bile vrednosti v razponu od 162 do 127 $\mu\text{g MT/g}$ mokre teže (srednja vrednost $135\pm 16 \mu\text{g MT/g}$ mokre teže), na postaji 0024 so bile vrednosti od 161 do 129 $\mu\text{g MT/g}$ mokre teže (srednja vrednost $144\pm 13 \mu\text{g MT/g}$ mokre teže) in na postaji 0035 od 127 do 108 $\mu\text{g MT/g}$ mokre teže (srednja vrednost $117\pm 7 \mu\text{g MT/g}$ mokre teže). Izmerjene vrednosti metalotioneinov v letu 2008 so višje kot so bile izmerjene vrednosti v preteklem letu, vendar pa te vrednosti ne presegajo običajnih vrednosti metalotioneinov v klapavicah. V letu 2008 so bile izmerjene vrednosti metalotioneinov višje v septembru kot v mesecu marcu. V septembru 2005 so povprečne izmerjene vrednosti metalotioneinov znašale na postaji 00TM $100\pm 6 \mu\text{g MT/g}$ mokre teže, na postaji 0024 $113\pm 13 \mu\text{g MT/g}$ mokre teže in na postaji 0035 $118\pm 21 \mu\text{g MT/g}$ mokre teže. Manjša nihanja v vsebnosti metalotioneinov so povezana s fiziološkimi procesi (predvsem z razmnoževanjem) in s spremembami v fizikalno kemijskih parametrih okolja. Te spremembe predstavljajo stres za klapavice, na katerega se odzovejo tudi s sintezo metalotioneinov. Vendar pa ta nihanja ne prikrijejo odziva na onesnaženje s težkimi kovinami, ki inducirajo *de novo* sintezo metalotioneinov in pomenijo večji red povišanja. Povečanje sinteze metalotioneinov je v korelaciji z količino vnešenih težkih kovin, ki sprožijo sintezo metalotioneinov.



Slika 3. Srednje vrednosti metalotioneinov v vzorcih klapavic na postaji v Koprskem (00TM), Strunjanskem (0024) in Piranskem zalivu (0035) za obdobje od leta 2004 do 2008 (vzorčenje v septembru). Podane so najnižje in najvišje vrednosti koncentracij metalotioneinov.

Prelome DNA smo analizirali v celicah hemolimfe, ki smo jo odvzeli iz adduktorske mišice klapavic. Vrednost prelomov v DNA smo izrazili z faktorjem SSF. V letu 2008 smo vzorčili klapavice 17. in 18. marca 2008 ter 8. in 9. septembra 2008. V vzorcih, ki smo jih nabrali v marcu 2008 smo ugotovili naslednje vrednosti faktorja SSF: na postaji 00TM: od 0,070 do 0,110 ($0,091\pm 0,018$, $N=25$ osebkov), na postaji 0024: od 0,074 do 0,113 ($0,092\pm 0,014$, $N=25$ osebkov) in na postaji 0035: 0,063 do 0,146 ($0,100\pm 0,032$, $N=25$ osebkov). V septembrskem vzorčenju smo na postajah ugotovili naslednje vrednosti SSF: postaja 00TM: od 0,108 do 0,135 ($0,121\pm 0,010$, $N=25$ osebkov), postaja 0024: od 0,103 do 0,129 ($0,119\pm 0,011$, $N=25$), postaja 0035: od 0,110 do 0,133 ($0,121\pm 0,009$, $N=25$). Precejšnje variacije v vrednostih koeficienta SSF so lahko posledica fizioloških ciklov (obdobje razmnoževanja), individualnih razlik v učinkovitosti popravljalnih mehanizmov kakor tudi

posledica delovanja genotoksičnih snovi v okolju. Z uporabljenimi metodami ne moremo ugotoviti kolikšen delež teh poškodb v DNA je trajen in kolikšen delež se jih popravi.



Slika 4. Srednje vrednosti faktorja SSF v vzorcih hemolimfe klapavic na postaji v Koprskem (00TM), Strunjanskem (0024) in Piranskem zalivu (0035) v letu 2008 (vzorčenje v marcu in septembru). Podane so najnižje in najvišje vrednosti koeficienta SSF.

4 Koordinacija za MED POL

Na sestanku držav pogodbenic Barcelonske konvencije (15. – 18. 01. 2008, Almeria, Španija) je bil potrjen načrt dela in finačni okviri za program MED POL 2008-2009. Operativni dokument MED POL faze IV opredeljuje dejavnosti in cilje v tem dvoletnem obdobju, kjer je poudarek predvsem na doseganju ciljev implementacije SAP, nadaljevanju dela na opredelitvi, izboru in zmanjševanju prioriternih onesnaževal, pripravi nacionalnih dokumentov za doseganje teh ciljev ter podpora nacionalnim sistemom za izboljšanje inšpekcijskih služb. Med stebri dejavnosti ostaja tudi program monitoringa. Poudarjena je bila tudi vsebinska povezava MED POL dejavnosti in sodelovanje pri implementaciji EU Direktive o morski strategiji ter postopno uvajanje ekosistemskega pristopa.

V okviru projekta MYTIAD, ki teče na ravni celotnega Sredozemskega morja s finančno podporo MAP in Francije, je Slovenija poleg opravljenega eksperimentalnega dela na svojem območju, pridobila organizacijo ekspertnega sestanka za jadransko skupino držav. MYTIAD projekt vključuje uporabo enotne metodologije terenskega dela tj. postavitve kletk z dogovorjenim eksperimentalnim organizmom, v našem primeru klapavice, *Mytilus galloprovincialis*, v onesnaženih in referenčnih razmerah. Postavitve kletk in vzorčenje potekajo v vnaprej določenih sezonah, analize dogovorjenih specifičnih onesnaževal ter biomarkerjev so opravljene enovito. Cilj je, da bi na ravni celotnega Sredozemskega morja z uporabo enotnega eksperimentalnega protokola pridobili primerljive podatke iz različnih območij. V slovenskem morju so bile izbrane lokacije v Koprskem zalivu pred vhomom v LUKO Koper in na območju strunjanskih ter sečoveljskih gojišč školjk. Pri terenskem delu postavitve kletk so poleg slovenskih udeležencev sodelovali francoski koordinatorji z ladjo L'Europe (IFREMER) ter italijanski raziskovalci, pri pobiranju vzorcev pa je sodelovala italijanska ladja Astrea (ICRAM) ter ponovno francoski in italijanski raziskovalci. Postavitev kletk je bila opravljena 02. 05. 2008, pobiranje vzorcev pa 28. 07. 2008. Za delo v slovenskem morju so bila pridobljena vsa potrebna dovoljenja (dovoljenje št. 3730-7/2007/48 in dovoljenje št. 3730-7/2007/68). V okviru projekta smo pridobili tudi organizacijo strokovnega srečanja za pregled in ovrednotenje vseh rezultatov MYTIAD eksperimentov v Jadranskem morju; sestanek je potekal na MBP-NIB od 02. do 04. 03. 2009.

Pomemben del dejavnosti v letu 2008 je bilo tudi priprava novega dokumenta »National Baseline budget for 2008 – Slovenia«, pripravljenega za potrebe SAP. Dokument vsebuje dopolnjen pregled emisij potencialnih onesnaževal morja za obdobje 2003-2008 vključno s pregledom sprememb v različnih sektorjih ter pregledom sprememb celotnih emisij v zrak in vode. Pomemben zaključek poročila je, da se je v zadnjem petletnem obdobju zmanjšal vnos organske snovi in hranil za 25% oz. 10%, kar je prevsem povezano z izboljšavami na področju komunalnih čistilnih naprav obalnih mest.

V I. 2008 se je nadaljevalo sodelovanje slovenskih izvajalcev monitoringa v interkalibracijah, ki jih organizira IAEA, Marine Environment Laboratory iz Monaka. Sodelovali smo pri »MED POL Proficiency Test for the determination of selected Trace Elements in Biota« (izvajalec meritev Inštitut J. Stefan), dr. Oliver Bajt (SW-846 Method 7473; Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrometry- analize organskih onesnaževal) pa se je udeležil izpopolnjevanja, ki ga organizira ta institucija v Monaku.

5 Literatura

- Grasshoff, K. Ehrhardt, M. Kremling, K (1983) *Methods of seawater analysis*. Verlag Chemie. Weinheim.
- Holm-Hansen, O., Lorenzen, C.J., Holmes, R.W. & Strickland, J.D.H. Fluorometric determination of chlorophyll, *J. Cons. Perm. Int. Explor. Mer.*, 1965, 30, 3-13
- HORVAT, Milena, ZVONARIĆ, Tomislav, STEGNAR, Peter. Determination of mercury in sea water by cold-vapour atomic absorption spectrophotometry, *Acta Adriat.*, 1987, vol. 28 (1-2), str. 59-63
- Koroleff, F. (1969) ICES, C. M. (1969) 9 (mimeo).
- Koroleff, F. (1970) ICES, Interlab. Rep. 3: 19-22.
- Koroleff, F. (1971) ICES, C. M. 1971/C: 43 (mimeo).
- Murphy, J. in Riley, J. P. (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal.Chim.Acta*.27: 31-36
- Mozetič in sod. (2009) Spremljanje ekološkega in kemijskega stanja morja in spremljanje kakovosti vode za življenje morskih školjk in morskih polžev v letu 2008. MOP/ARSO poročilo, MBP poročilo
- Strickland, J. D. H., and T. R. Parsons. 1972. *A practical handbook of seawater analysis*. 310. (ed.), Fish. Res. Bd. Canada, Bull. 167 p.
- STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastwaters. 1971 13th ed. American Public Health Association. American Water Works Association. Water Pollution Control Federation. Inc., New York. 874 p
- UNESCO, 1984. *Manual for monitoring oil and dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons in marine waters and on beaches*.pp.1- 10
- UNEP/FAO, 1976. *Manual of Methods in Aquatic environment research*. Part 3 - Sampling and analyses of biological material. FAO Fisheries Technical Paper No. 158. Rome
- UNEP/FAO, 1986. *Baseline studies and Monitoring Methods. particularly Mercury and Cadmium. in Marine Organisms (MED POL II) MAP Technical Reports Series No.2*. UNEP. Athens
- UNEP/IOC/IAEA, 1992. *Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference Methods for Marine Pollution Studies No. 20*. UNEP. Copenhagen
- UNEP/WHO, 1994. *Guidelines for health-related monitoring of coastal recreational and shellfish areas. Bacterial indicator organisms*. UNEP. Copenhagen
- UNEP/RAMOGGE, 1999: *Manual on the biomarkers recommended for the MED POL biomonitoring programme*. UNEP, Athens
- Utermöhl, H. 1958. Zur Vervollkommung der quantitativen Phytoplankton-Methodik. *Mit. Int. Verein. Theor. Angew. Limnol.* 9: 1-38
- Viarengo, A., Ponzano, E., Dondero, F., Fabbri, R. (1994): A simple spectrophotometric method for MT evaluation in marine organisms: an application to Mediterranean and Antarctic molluscs. *Mar. Environ.Res.*, 44, S. 69-84
- Vollenweider in sod., 1998. Characterization of the trophic conditions of marine coastal waters, with special reference to the NW Adriatic Sea: Proposal for a trophic scale, turbidity and generalized water quality Index. *Environmetrics* 9(3):329-357