

PRILOGA N: METODOLOGIJA VREDNOTENJA EKOLOŠKEGA STANJA
OBALNEGA MORJA NA PODLAGI SPLOŠNIH FIZIKALNO-KEMIJSKIH
ELEMENTOV KAKOVOSTI

KAZALO VSEBINE

1	TERENSKO DELO: MERITVE IN VZORČENJE.....	4
1.1	Frekvenca in čas vzorčenja.....	4
1.2	Izbira mesta vzorčenja.....	4
1.3	Vzorčenje vode in določitev globin vzorčenja	4
1.4	Meritve osnovnih fizikalno-kemijskih parametrov	5
2	LABORATORIJSKO DELO	6
2.1	Določanje koncentracije hranil	6
2.2	Določanje koncentracije kisika	6
2.3	Določanje koncentracije celotnega organskega ogljika (TOC)	7
3	VREDNOTENJE EKOLOŠKEGA STANJA OBALNEGA MORJA NA PODLAGI SPLOŠNIH FIZIKALNO-KEMIJSKIH ELEMENTOV	8
3.1	Fizikalno-kemijski elementi za vrednotenje ekološkega stanja.....	9
3.2	Uvrstitev mesta vzorčenja v ekološki tip obalnih voda.....	10
3.3	Izračun statistik za parametre stanja hranil.....	10
3.4	Uvrstitev vodnega telesa v razred ekološkega stanja na podlagi elementa stanje hranil	12
4	VREDNOTENJE EKOLOŠKEGA STANJA IN RAZVRSTITEV VODNIH TELES OBALNEGA MORJA NA PODLAGI SPLOŠNIH FIZIKALNO-KEMIJSKIH ELEMENTOV	13
5	VIRI	14

SLOVAR UPORABLJENIH IZRAZOV

Splošni fizikalno-kemijski elementi kakovosti so splošni fizikalno-kemijski elementi kakovosti, ki podpirajo biološke elemente kakovosti pri vrednotenju ekološkega stanja in odražajo posamezne vrste obremenitev.

Splošni fizikalno-kemijski parametri predstavljajo merljivi del fizikalno-kemijskih razmer pri vrednotenju ekološkega stanja na podlagi splošnih fizikalno-kemijskih elementov kakovosti.

Značilne vrednosti so vrednosti splošnih fizikalno-kemijskih parametrov pri zelo dobrem ekološkem stanju in predstavljajo za ekološki tip značilne fizikalno-kemijske razmere.

1 TERENSKO DELO: MERITVE IN VZORČENJE

1.1 Frekvenca in čas vzorčenja

Vzorčenje morske vode se izvaja enkrat mesečno, v dopoldanskem času, običajno med 8. in 15. uro. Vzorčenje sedimenta se izvaja 2-krat letno (poletje, zima).

1.2 Izbira mesta vzorčenja

Mreža mest vzorčenja je določena v programu nacionalnega monitoringa za spremljanje kemijskega in ekološkega stanja morja. Mesta vzorčenja morske vode so ista kot za vzorčenje fitoplanktona, mesta vzorčenja sedimenta pa so usklajena z mesti vzorčenja bentoških nevretenčarjev.

1.3 Vzorčenje vode in določitev globin vzorčenja

Vzorčenje morske vode mora potekati v skladu s protokolom vzorčenja, ki mora biti del sistema kakovosti. Podatke o vzorčenju se zapiše v terenski list, ki je del dokumentacije o vzorčenju. Ti podatki so: datum, čas, šifra vodnega telesa, šifra postaje, geografske koordinate, globina, vrsta vzorca in morebitne opombe in opažanja.

Morsko vodo za analizo hranil vzorčimo na površini, v globinah 5 m, 10 ali 15 m (odvisno od globine mesta vzorčenja) ter pri dnu. Za vzorčenje uporabljamo Niskinov vzorčevalnik ali drug primeren vzorčevalnik, npr. Ruttnerjev. Za vzorčenje pridnene vode je slednji primernejši. Priporočljiva je uporaba standardnega oceanografskega vzorčevalnika – rozete z večjim številom vzorčevalnih posod, kar omogoča kontinuirano zajemanje vzorcev na različnih globinah vodnega stolpa.

Vzorke sedimenta za analizo celotnega organskega ogljika jemljemo z gravitacijskim jedrnikom ali z Van Veen-ovim grabilom. V ustrezno pripravljeno posodo shranimo zgornjo plast sedimenta debeline 2 cm.

Vzorke na plovilu hranimo v temnem in hladnem prostoru.

1.4 Meritve osnovnih fizikalno-kemijskih parametrov

Temperaturo merimo po celotnem vodnem stolpcu, in sicer termometrično (termometer s termistorjem) z uporabo oceanografske multisonde.

Slanost merimo z merjenjem prevodnosti (konduktometrično) po celotnem vodnem stolpcu, prav tako z uporabo oceanografske multisonde.

Koncentracijo kisika merimo elektrometrično (kisikov senzor) s pomočjo oceanografske multisonde ali s pomočjo fiksnega kisikovega senzorja za kontinuirane meritve.

Prosojnost določamo s Secchi-jevo ploščo, ki jo potopimo v vodo. Merimo globino, do katere je plošča še vidna.

2 LABORATORIJSKO DELO

Metode, prirejene za določanje vsebnosti hranil, celotnega organskega ogljika in kisika v morski vodi, so opisane v Grasshoff in sod. (1999). Lahko se uporabi tudi drugo ustrezno standardizirano/validirano metodo. Rezultate analiz je potrebno zapisovati na za to predvideno mesto.

2.1 Določanje koncentracije hranil

Za določanje nitrata se uporabi spektrofotometrična metoda, za območje koncentracij vsaj 0,1-1000 $\mu\text{g/L}$ $\text{NO}_3\text{-N}$. Metoda temelji na redukciji nitrata do nitrita in nadaljnjem določanju koncentracije nitrita. Merimo absorbanco derivata, nastalega po dodatku sulfanilamida in N-(1-naftil)-etilendiamina pri 543 nm.

Za določanje amonija se uporabi spektrofotometrična metoda, za območje koncentracij vsaj 0,1-300 $\mu\text{g/L}$ $\text{NH}_4\text{-N}$. Metoda temelji na merjenju modro obarvanega kompleksa po reakciji s hipokloritom v prisotnosti fenola in nitroprusida. Koncentracijo določamo z merjenjem absorbance pri 630 nm.

Določanje celotnega dušika temelji na oksidaciji dušikovih spojin s kalijevim persulfatom do nitrata. V ta namen vzorce avtoklaviramo pri 120°C. Po oksidaciji določamo nitrat po že prej opisanem postopku. Območje koncentracij naj bo vsaj 5-5000 $\mu\text{g/L}$ N.

Za določanje ortofosfata se uporabi spektrofotometrična metoda, za območje koncentracij vsaj 0,3-35 $\mu\text{g/L}$ $\text{PO}_4\text{-P}$. Metoda temelji na merjenju absorbance nastalega kompleksa po dodatku askorbinske kisline, amonijevega heptamolibdata in antimonovega tartrata pri 882 nm.

Celotni fosfor se določa kot fosfat po oksidaciji organskega P s kalijevim persulfatom in borovo kislino. Območje koncentracij mora biti vsaj 0,3-400 $\mu\text{g/L}$ P.

2.2 Določanje koncentracije kisika

Koncentracijo raztopljenega kisika lahko merimo tudi titrimetrično (Winklerjeva metoda). Metoda temelji na določanju koncentracije nastalega joda po oksidaciji jodida s titracijo z Na-tiosulfatom ob prisotnosti škrobovice kot indikatorja.

2.3 Določanje koncentracije celotnega organskega ogljika (TOC)

Sušenje sedimenta poteka v zamrznjenih vzorcih z liofiliziranjem. Vzorec posušenega sedimenta pred analizo homogeniziramo.

Skupni organski ogljik v sedimentu se določa z elementno analizo (Pella in Colombo, 1978; Ryba in Burgess, 2002).

3 VREDNOTENJE EKOLOŠKEGA STANJA OBALNEGA MORJA NA PODLAGI SPLOŠNIH FIZIKALNO-KEMIJSKIH ELEMENTOV

Vrednotenje ekološkega stanja v skladu z Vodno direktivo (Direktiva 2000/60/EC) predstavlja ugotavljanje spremenjenosti strukture in funkcije ekosistema v primerjavi z naravnimi – referenčnimi razmerami. Glede na ekološko kakovost se razvrsti ekosistem oz. vodno telo v enega od 5 razredov kakovosti ekološkega stanja (preglednica 1).

Preglednica 1: Razredi kakovosti ekološkega stanja

Razred kakovosti – ekološko stanje
Zelo dobro
Dobro
Zmerno
Slabo
Zelo slabo

Ekološko stanje se vrednoti na podlagi bioloških ter fizikalno-kemijskih in hidromorfoloških elementov kakovosti, ki podpirajo biološke elemente kakovosti pri vrednotenju ekološkega stanja. Fizikalno-kemijskih elementi se delijo na splošne fizikalno-kemijske elemente in na posebna onesnaževala. Kot določa Vodna direktiva, se za vrednotenje stanja obalnega morja s splošnimi fizikalno-kemijskimi elementi uporabijo naslednje značilnosti obalnega morja: prosojnost, toplotne razmere, kisikove razmere, slanost in stanje hranil (preglednica 2). Večja odstopanja teh značilnosti od neskajenih razmer oziroma poslabšanje stanja pomeni obremenitev za biološke elemente kakovosti. Na spremembe v stanju hranil obalnega morja sta najbolj občutljiva biološka elementa makroalge in fitoplankton. Prav povezava med biomaso fitoplanktona in koncentracijami nekaterih hranil v morski vodi je omogočila vzpostavitev sistema vrednotenja ekološkega stanja z elementom stanja hranil, pri katerem se uporabi koncentracije nitrata, celotnega fosforja in ortofosfata. Kot spremljevalne parametre stanja hranil se uporabi še koncentracije amonija in celotnega dušika.

Na spremenjene kisikove razmere, ki jih v morski vodi opredeljujejo koncentracija v vodi raztopljenega kisika pri dnu in skupni organski ogljik v sedimentu, so najbolj občutljivi bentoški nevretenčarji. Ker pa je sistem vrednotenja za te parametre še v razvoju, je pomembno pridobivanje novih podatkov.

Parametri toplotnih razmer, prosojnosti in slanosti so pomembni za razumevanje delovanja ekosistemov in za razumevanje odzivov bioloških elementov kakovosti, zato so pomembni spremljevalni parametri pri interpretaciji ekološkega stanja obalnega morja.

Preglednica 2: Splošni fizikalno-kemijski elementi in parametri ekološkega stanja za obalno morje.

Splošni fizikalno-kemijski element kakovosti	Parameter	Izražen kot	Enota
prosojnost	Secchi-jeva globina		m
toplotne razmere	temperatura vode		°C
kisikove razmere	koncentracija v vodi raztopljenega kisika pri dnu	O ₂	mg/L
	skupni organski ogljik v sedimentu (TOC)	C	mg/g
slanost	slanost		
stanje hranil	celotni dušik	N	µg/L
	nitrat	NO ₃ -N	µg/L
	amonij	NH ₄ -N	µg/L
	celotni fosfor	P	µg/L
	ortofosfat	PO ₄ -P	µg/L

Metodologija vrednotenja ekološkega stanja na podlagi splošnih fizikalno-kemijskih elementov omogoča razlikovanje med razredi zelo dobro, dobro in zmerno ekološko stanje. Izhodišče vrednotenja so za vodno telo značilne fizikalno-kemijske razmere. To so razmere, ki predstavljajo vrednosti fizikalno-kemijskih elementov pri zelo dobrem ekološkem stanju, pri katerem ni opaziti vpliva človeka ali je ta zelo majhen.

3.1 Fizikalno-kemijski elementi za vrednotenje ekološkega stanja

Za vrednotenje ekološkega stanja obalnega morja po splošnih fizikalno-kemijskih elementih so za enkrat izbrani le naslednji trije parametri stanja hranil: koncentracija nitrata, koncentracija celotnega fosforja in koncentracija ortofosfata v morski vodi.

Zaporedje korakov za pravilno vrednotenje ekološkega stanja s splošnimi fizikalno-kemijskimi elementi je naslednje:

- uvrstitev mesta vzorčenja v ekološki tip obalnega morja.
- izračun statistik za parametre stanja hranil,
- uvrstitev vodnega telesa v razred ekološkega stanja na podlagi elementa stanja hranil,
- uvrstitev vodnega telesa v razred ekološkega stanja za izbrano obdobje na podlagi splošnih fizikalno-kemijskih elementov.

3.2 Uvrstitev mesta vzorčenja v ekološki tip obalnih voda

Za ekološki tip obalnega morja značilne vrednosti za splošne fizikalno-kemijske elemente so podane v preglednici 3. Podobno kot za biološki element fitoplankton tudi za parametre stanja hranil velja, da je določitev tipov obalnega morja po kriterijih globine in prevladujočega tipa podlage nepomembna. Celotno slovensko obalno morje je bilo s stališča fitoplanktona umeščeno v tip obalnega morja, ki ni pod neposrednim vplivom sladkovodnih obremenitev, vendar je njihov vpliv še vedno zaznaven. Na nivoju sredozemske interkalibracijske skupine je to tip IIA Adriatic. Ta tip morja je relevanten tudi za parameter stanja hranil. Zato so značilne vrednosti za te parametre enake za oba sprejeta ekološka tipa obalnega morja.

Preglednica 3: Značilne vrednosti za tri parametre stanja hranil glede na ekološki tip obalnega morja.

Št.	Ekološki tip - koda	parameter		
		nitrat (µg/L)	celotni fosfor (µg/L)	ortofosfat (µg/L)
1	OM M1	10,6	8,1	1,9
2	OM M3	10,6	8,1	1,9

3.3 Izračun statistik za parametre stanja hranil

Statistika, ki jo izračunamo za vse tri parametre stanja hranil (nitrat, celotni fosfor in ortofosfat) je **letna geometrična sredina po vodnem stolpcu integriranih koncentracij**. Vstopni podatki za vsako mesto vzorčenja so torej mesečne koncentracije hranil (12 vrednosti na leto) na najmanj 4 globinah.

Za izračun statistike za vsako mesto vzorčenja so potrebni naslednji koraki:

- a) Integriranje vrednosti koncentracij hranil s posameznih globin za vsako vzorčenje po enačbi 1

Enačba 1: Integriranje koncentracij hranil po vodnem stolpcu

$$Int-c_x = \frac{\frac{c_1 + c_2}{2} * (h_2 - h_1) + \frac{c_2 + c_3}{2} * (h_3 - h_2) + \dots + \frac{c_{n-1} + c_n}{2} * (h_n - h_{n-1})}{h}$$

kjer je:

Int- c_x – po vodnem stolpcu integrirana koncentracija hranila (x=nitrat, totalni fosfor ali ortofosfat),

c_n – koncentracija hranila na globini h_n ,

h_n – globina vzorčenja,

h – globina vodnega stolpca (mora biti enaka seštevku posameznih globin vzorčenja h_n).

- b) Izračun letne geometrične sredine mesečnih integriranih koncentracij hranil za vsako mesto vzorčenja po enačbi 2

Enačba 2: Letna geometrična sredina integriranih koncentracij hranil

$$\left(\prod_{i=1}^n Int-c \right)^{\frac{1}{n}} = \sqrt[n]{Int-c_1 * Int-c_2 * \dots * Int-c_n}$$

kjer je:

Int- c_n - integrirana koncentracija hranila v n-tem vzorčenju,

n – število vzorčenj v enem letu.

3.4 Uvrstitev vodnega telesa v razred ekološkega stanja na podlagi elementa stanje hranil

Vrednost parametra (letna geometrična sredina integriranih koncentracij) za vsako mesto vzorčenja se primerja z mejnimi vrednostmi med razredi ekološkega stanja za posamezno hranilo v preglednici 4. Če je v vodnem telesu več mest vzorčenja, se izračuna aritmetično povprečno vrednost parametra za vodno telo.

Preglednica 4: Mejne vrednosti parametrov elementa stanje hranil za tri razrede ekološkega stanja.

Razred kakovosti – stanje splošnih fizikalno-kemijskih elementov	Celotni fosfor (µg/L)	Ortofosfat- P (µg/L)	Nitrat-N (µg/L)
Zelo dobro stanje	9,9	3,1	21,0
Dobro stanje	13,0	4,6	35,0
Zmerno stanje	> 18,6	> 6,5	> 49,0

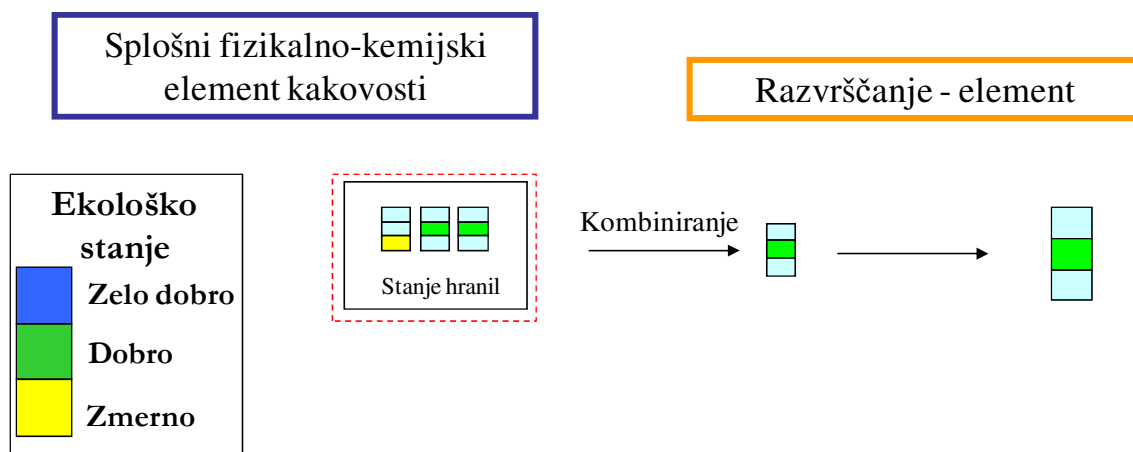
Na podlagi dobljenih vrednosti se vodno telo uvrsti v razred ekološkega stanja za vsak parameter posebej. Nato se določi skupno stanje na podlagi elementa stanja hranil po naslednjem pravilu:

- če je stanje po dveh hranilih-parametrih enako in se razlikuje le stanje po tretjem parametru, določita končno stanje dva enaka parametra;
- če je stanje po vseh treh parametrih različno, določi stanje tisti parameter, ki ima srednjo oceno.

4 VREDNOTENJE EKOLOŠKEGA STANJA IN RAZVRSTITEV VODNIH TELES OBALNEGA MORJA NA PODLAGI SPLOŠNIH FIZIKALNO-KEMIJSKIH ELEMENTOV

Ker stanje po splošnih fizikalno-kemijskih elementih kakovosti določa le element stanja hranil, je za uvrstitev vodnega telesa v razred ekološkega stanja merodajno le stanje na podlagi hranil. Celoten postopek vrednotenja je shematsko prikazan na sliki 2.

Za uvrstitev vodnega telesa za izbrano obdobje (npr. obdobje načrta upravljanja voda) v razred ekološkega stanja se upošteva aritmetično povprečje letnih geometričnih srednjih vrednosti integriranih koncentracij izbranih hranil za posamezno vodno telo. Veljajo enaka pravila kombiniranja kot je opisano zgoraj.



Slika 2: Shematski prikaz razvrščanja vodnih teles obalnega morja v razrede ekološkega stanja na podlagi splošnih fizikalno-kemijskih elementov

5 VIRI

Direktiva 2000/60/ES evropskega parlamenta in sveta z dne 23. oktobra 2000. Bruselj, 72 str.

Francé J., Bajt O., Mavrič B., Mozetič P., Orlando Bonaca M. (2013). Sodelovanje pri pripravi strokovnih podlag za dopolnitev uredbe o stanju površinskih voda za obalno morje. Zaključno poročilo. Poročila 150. Morska Biološka Postaja, Nacionalni Inštitut za Biologijo, Piran, 93 str.

Grasshoff K., Ehrhardt M., Kremling K. (1999). *Methods of Seawater Analysis*, Third, completely revised and extended edition. Wiley-VCH, Weinheim, 600 str.

Pella E., Colombo B. (1978). Simultaneous C-H-N and S Microdetermination by Combustion and Gas Chromatography. *Mikrochimica Acta* I: 271-286.

Ryba S. A., Burgess R. M. (2002). Effects of Sample Preparation on the Measurement of Organic Carbon, Hydrogen, Nitrogen, Sulfur, and Oxygen Concentrations in Marine Sediments. *Chemosphere* 48(1): 139-147.