

AKBA-ENV

„Проучване и оценка на химичното състояние на повърхностните води“
ФИНАЛЕН ДОКЛАД
преработен вариант

ФИНАЛЕН ДОКЛАД

Проучване и оценка на химичното състояние на повърхностните води



СЪДЪРЖАНИЕ

	Стр.
Определяне на фоновы концентрации на повърхностни води в България	3
<i>Списък на химични елементи, за които се определят фоновы концентрации</i>	3
<i>Предложение за подход за определяне на фоновы концентрации</i>	3
<i>Аргументирано предложение за мрежа от пунктове по БД и критерии за избор за пунктове за пробовземане и анализ на веществата, за които се планира определяне на фоновы естествени концентрации;</i>	16
<i>Предложение за честота за пробовземане и анализ на химичните елементи, за които се планира определяне на фоновы естествени концентрации</i>	19
<i>Пробовземане и анализ на веществата, за които се определят фоновы естествени концентрации по БД</i>	20
<i>Оценка на получените резултати</i>	20
Избор на модели параметри, необходими за оценка на процесите на акумулация и биодостъпност	22
<i>Подход и модели за оценка на поведението на химични елементи и органични замърсители във води. Биодостъпност и биоаккумуляция. Химия на елементите в повърхностни води.</i>	22
<i>Приложение на МБЛ за регулаторни цели</i>	30
<i>Пробовземане и анализ на параметрите, необходими за оценка на процесите на акумулация и биодостъпност</i>	31
Избор на вещества със значителен потенциал към натрупване в седимент и биота. Преценка и избор на подходящата матрица за анализ на веществата. Предложение за избор на биологични видове /индикатори сред риби, мекотели, ракообразни и др. биота /за анализ на веществата в биота	32
<i>Критерии за избор на замърсители (съгласно Директива 2008/105/ЕО и измененията в Директива 2013/39/ЕО), с висок коефициент на сорбция, които да бъдат определяни в седименти или суспендирана материя</i>	34
<i>Преглед на критериите за избор на химични замърсители, които се определят преимуществено в биота</i>	35
<i>Обосновано предложение за списък от замърсители, които ще се определят преимуществено в седимент/биота</i>	37
<i>Предложение за избор на биологични видове /индикатори сред риби, мекотели, ракообразни и др. биота за анализ на веществата в биота</i>	41
Определяне на замърсители в седимент/биота	46
<i>Осигуряване на информация за извеждане на СКОС за седименти и биота и оценка на процесите на акумулиране и биодостъпност</i>	47
<i>Оценка на поведението на химични елементи и органични замърсители в седименти и биота на базата на теоретични разработки. Преглед на литературни</i>	66

„Проучване и оценка на химичното състояние на повърхностните води”

ФИНАЛЕН ДОКЛАД

преработен вариант

данни, международни бази данни. Данни за акумулация в седименти и биота на избраните замърсители.

Пробовземане и анализ на вещества, склонни към натрупване в седимент 66

Предложение на аргументиран подход за избор на пунктове и честота на пробовземане за мониторинг на определените замърсители в биота, приложим за различните типове и категории повърхностни води в четирите БД. 79

Предложение за подход за анализ на тенденциите на концентрациите на веществата, склонни към натрупване в седименти и биота 92

Изготвяне на национална методика за оценка на химичното състояние на повърхностните води 94

Подход за оценка на съответствието при оценка на химично състояние за химични елементи 94

Подход за оценка на съответствието при оценка на химично състояние за органични замърсители 100

Изготвяне на национална методика за оценка на екологичното състояние (по отношение на специфични замърсители) на повърхностните води 103

Представяне на окончателните резултати от изпълнението на поръчката 105

Анализ на възникналите трудности и риск за неизпълнение на заложените цели и предложения за тяхното преодоляване 114

1. ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ФОНОВИ КОНЦЕНТРАЦИИ НА ПОВЪРХНОСТНИ ВОДИ В БЪЛГАРИЯ

1.1 Списък на химични елементи, за които се определят фонове концентрации

Химичните елементи са естествено присъстващи във водната околната среда, на определено концентрационно ниво, което зависи от геохимични и климатични фактори. Нивата, на които присъстват химичните елементи се определят от протичащи геохимични процеси в района, от присъствието на органична материя (листа, клони), от естествената ерозия на речните брегове и от атмосферни отлагания от естествен произход. В резултат, фоновите концентрации на елементите могат да бъдат доста различни и да се изменят в широки граници както в пространството така и във времето. Фоновите концентрации са специфични за дадена област или район, в известно отношение са свързани с типологията на водните тела, но е възможно водни тела от един и същи тип да се характеризират със съществено различни фонове концентрации, на определени химични елементи. Фонове концентрации за елементите трябва да се определят за всяко водно тяло или ако е възможно за група водни тела, разположени в дадена близка като геохимия и природни дадености област.

За оценка на химично/екологично състояние на повърхностни води се определят фонове концентрации на елементите: **Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb U и Zn.**

1.2 Предложение за подход за определяне на фонове концентрации

1.2.1. Подход и модели за оценка на фонове концентрации. Преглед на литературни данни, международни бази данни.

Подходите, които се прилагат за определяне на фонове концентрации на елементите в повърхностни води могат да бъдат обобщени и оценени по следния начин:

- ➔ Подход, основан на статистическа обработка на данни за съдържания на елементи в референтни, неповлияни зони на водните тела.

Прилагането на този подход изисква да се работи със значителен обем данни за съдържания на елементите, на изключително ниски концентрационни нива.

Методът е разработен и описан от Zuurdeeg и др. (1992). Той се основава на статистическа обработка на резултатите, получени за концентрациите на химични елементи в относително незамърсени европейските региони. Използва се за получаването на естествени фонове нива за области със сходна геология и топография. С цел да се валидира предположението, че водите са сравнително антропогенно неповлияни, се правят проверки за съдържанията на нитрати и макро-йони. След осъвременяване, този подход е използван за определяне на фонове концентрации в Холандия.

Стъпките, които се изпълняват за прилагане на подхода са:

- ✓ Обширен литературен преглед на данните за съдържания на химични елементи в антропогенно неповлияни води в Европа - прегледът обхваща информационни бази-данни предимно от Институти по околна среда на държави от Северна Европа като критериите за приемане на данните включват: съдържание на разтворен кислород; местни интервюта на отговорни мениджъри по води или други специалисти по

качество на водите; информация от доклади или публикации; информация за географски (например наличието на промишленост) и геоложки характеристики на водните тела; допълнителни измервания на нитрати, сулфати и хлориди във водите.

- ✓ На основата на данните за концентрацията на елементите Na, K, Ca, Mg, се установяват типовете води, в съответствие с ландшафта. Установява се корелацията между концентрациите на микроелементите и концентрациите на макроелементите и оттам се извежда корелацията с типовете води. Провежда се клъстерен анализ по макро-катиони и се изчисляват концентрациите на микроелементите. – провежда се групиране по макро-катиони и микро-йони.
- ✓ Корелират се установените типове води с типовете повърхностни води в Холандия.
- ✓ Определят се фоновите концентрации на елементите, които не биха могли да бъдат свързани с конкретен тип повърхностно водно тяло в Холандия. За тези елементи се приема изчислената средна стойност за цяла Холандия.
- ✓ В зависимост от пълнотата на информацията за даден елемент се използват данни само за Northern European Lowlands или световните бази данни.
- ✓ За окончателна оценка на фоновите концентрации се използва 90-ти перцентил от всички събрани резултати.

Важна стъпка при прилагането на този подход е събирането на данни.

Екипът на Zuurdeeg и др. (1992) е използвал международна база данни, като са оценявани резултати, отнасящи се само за разтворени концентрации на елементите (проби, филтрувани през 0.45 µm мембранен филтър), поради което за някои елементи наличните данни са недостатъчни. Използвани се предимно данни за северните страни: Холандия, Германия, Белгия, Франция, Полша, Дания и Русия. В резултат на това са установени естествени фонове нива за сладки води, за следните елементи: As, Sb, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Pb, Mo, Ni, Se, Tl, Sn, V, Zn..

Съществено подобрене на методът на Zuurdeeg и др. (1992) е следващото, по-прецизно изчисляване на разтворените концентрации (счита се, че тези представени първоначално са с висока неопределеност), като се вземат предвид коефициентите на разпределение за суспендирани частици. Някои автори модифицират метода като вместо 90-ти перцентил предлагат използване на 50-ти перцентил, имайки предвид невъзможността да се елиминира напълно антропогенното влияние.

Оценка на метода:

Параметър	Предимства	Недостатъци
Фонове стойности	Оценяват се фонове концентрации, но не е напълно сигурно, че само неповлияни пунктове се имат предвид. Използването на 50 перцентил може да се разглежда като косвена корекция за някои антропогенни влияния.	Обективно не може да бъде изключено антропогенното влияние – аерозолни депозити, земеползване.

Данни	Използват се реално измерените стойности вместо изчислените стойности.	Има много данни за общите концентрации, но много малко са данните за разтворени концентрации. Съмнителни резултати, заради използването на стари масиви от данни (<1985-1997 г.), за България до 2010 г., когато аналитичният контрол на разтворени метали е на доста пониско инструментлно ниво. Изисква се значителен обем данни за много пунктове и за продължителен период от време – обработката на световни бази данни доколко съответства на националните особености.
По оношение на елементите	Методът е приложим за всички елементи.	Само за елементи, за които има реални данни в базите данни.
Регионални различия	Съществуват общи закономерности.	Не е възможно отчитане на регионалните различия

► Подход, основан на моделиране на процесите на ерозия във водосбора на водното тяло.

Този подход е приложен при определяне на фоновы стойности за река Рейн. При него се приема предположението, че в геоложката времева скала, съществува равновесие между ерозия, транспорт през реката и образуването на океанските депозити. Ако няма значителни области на отлагане в речния басейн, средната степен на ерозия заедно със средния състав на ерозираните материали, ще определят средната концентрация на метали в реката. При наличие на данни за степента на ерозия и състава на ерозирания материал и след отчитане на информацията за речния отток могат да бъдат изчислени фоновите концентрации. За прилагането на този подход са необходими точни данни за товара твърда материя на реката, не само количеството, но и като произход и състав на матерните скали. Модификациите на този метод включват по-прецизно моделиране на ерозията на матерните скали.

Оценка на метода:

Параметър	Предимства	Недостатъци
Фоновы стойности	Оценяват се фоновы геохимични концентрации.	Оценяват се общи, а не разтворени концентрации. Като

		втора съпка трябва да се използват коефициенти на разпределение, за да се изчислят разтворените коцентрации. Няма да се отчете приноса на естествени атмосферни отлагания (например от вулканична дейност, горски пожари и пустинни бури), независимо че този принос е малко вероятно да бъде значителен.
Данни	Ограничени данни за състава на матерни скали и скорост на ерозия.	Съществуваща разлика в състава на суспендираната материя в различните области, в рамките на водосбора.
По оношение на елементите		Само за елементи, за които има реални данни за състава на матерните скали.
Регионлна диференциация	Данните, характеризират точно определен водосбор.	

► Подход, основан на мониторинг на антропогенно, неповлияни седименти и статистически изчисления на основата на кофициенти на разпределение.

Методът е предложен от Van den Berg & Zwolsman (2000) (приложен за р. Рейн), и се основава на равновесното разпределение на елементите между водната фаза и твърдата фаза (суспендираната материя/седимента) в антропогенно неповлияни точки, след като са известни съответните коефициенти на разпределение.

Коефициентът на разпределение (K_p [L/g]) се дефинира, като отношение между съдържанието на елемента в твърдата фаза и водната фаза:

$$K_p = C_s / C_D$$

където:

C_s - съдържание на метала в твърдата фаза (суспендирани вещества/седимент) [mg/kg]

C_D - разтворена концентрация на метала във водната фаза [$\mu\text{g/L}$].

Фоновата концентрация на елемента във водната фаза може да бъде изчислена като се използва зависимостта:

$$AC_D = AC_s / K_p$$

където:

AC_D - фоновая концентрация на разтворен метал във водната фаза [$\mu\text{g/L}$]

AC_s - фоновая концентрация на метал в твърда фаза (суспендирана материя [mg/kg])

Критичният момент при прилагането на този подход е определянето на стойността на Кр. Общозвестно е, че Кр се изменя в зависимост от химията на речната вода (рН, разтворен органичен въглерод, твърдост и т.н.). Тези параметри от своя страна се променят, както в зависимост от конкретното място, така и с промяната на сезоните.

Друг фактор е и минералогията на суспендираните вещества. Може да се твърди, че Кр в неповлияни условия ще бъдат по-високи, отколкото при средно замърсени и замърсени условия, защото само най-силните адсорбционни центрове ще бъдат заети, което означава, че фоновите концентрации може да бъдат малко по-надценени.

В проучването на Van den Berg & Zwolsman (2000) са използвани коефициенти на разпределение, получени за периода 1992-1998 г. (средни стойности). При това се наблюдава съдържанието на металите във финната фракция (<20 μm) на незамърсени седименти. Трябва да се има предвид, че равновесното разпределение не винаги е доминиращия процес, особено за елементи, които се утаяват при много ниски концентрации. Това трябва да се вземе предвид при преминаването от общи към разтворени концентрации. Модификации на метода използват за определяне на равновесен състав, ядки от седименти, датирани към средните векове. Съществените различия, които се докладват са по отношение на големите реки и естуари. Следващи модификации прецизират изчисляването и приложението на коефициентите на разпределение.

Оценка на метода:

Параметър	Предимства	Недостатъци
Фонове стойности	Оценяват се фонове геохимични концентрации на базата на фонове концентрации в седименти.	В определени случаи се получават съмнителни резултати.
Данни	Вероятно могат да бъдат намерени достатъчно данни за състав на незамърсен седименти.	<p>Необходими са достоверни данни за Кр.</p> <p>Съществува разлика за Кр за замърсени и незамърсени седименти.</p> <p>За метали се отчита висока вариация в Кр, което се дължи на различни фактори на околната среда (йонна сила, рН, вид на органичната материя, температура и т.н.). В допълнение, методът предполага пълно равновесие между твърдата фаза и концентрацията в повърхностните води, което не</p>

		винаги е изпълнено.
По оношение на елементите		Само за елементи, за които има реални данни за състава на седимента и K_p .
Регионлна диференциация	Фоновата концентрация може да бъде изчислена за различни водосбори, въз основа на специфични данни (състав на седимент, K_p). Корекцията за съдържанието на DOC, позволява да се извлекат различни фонове нива за различните видове води.	

► Подход, основан на данни от мониторинг на стабилни летни нива на елементите във водните тела.

Подходът е предложен от Ван (2002 г.), който доказва на основата на данни от мониторинг (1995-1999 г.), че съществуват постоянни и стабилни летни общи концентрации за метали, еднакви за повечето видове повърхностни водни с изключение на големите реки и езера. Това лятно ниво е установено, че не зависи от концентрациите през зимата. Водни тела с високи общи концентрации на металите през зимата имат същите летни концентрации като водни тела със сравнително ниски, общи зимни стойности. Заключение е, че динамичните водни системи имат достатъчно стабилизиращи възможности, за да достигнат едно и също лятно равновесие по отношение на общите концентрации на металите. Тези стабилни летни нива могат да бъдат считани за индикация за общи равновесни концентрации във водната околната среда, които могат да се приемат като фонове за металите, доколкото няма съществено замърсяване на водното тяло. Ван (2002) основава заключението си върху еднаквите общи концентрации на металите във води, включвайки и суспендираната материя. Промяната в концентрациите на металите през лятото и зимата се обяснява с промени в състава и количеството на суспендираната материя.

Оценка на метода:

Най-съществен недостатък на този подход е, че се определят общи, а не разтворени концентрации

Параметър	Предимства	Недостатъци
Фонове стойности	Оценяват се реални данни от мониторинг	Няма гаранции, че се определят фонове нива.
Данни	Данни от мониторинг.	Няма достатъчно данни за разтворени концентрации.

По оношение на елементите	За елементи, за които има достатъчно данни от мониторинг.	
Регионлна диференциация	Определя се фоновата концентрация за малки водни тела.	Методът изисква допълнителни потвърждения на местно ниво.

- ➔ Подход, основан на статистическа обработка на всички данни от мониторинг след предварително пространствено обособяване на хидрогеографски области и избран перцентил за статистическата обработка

Методът е прилаган във Великобритания за определяне на фоновы концентрации., (Peters et al, 2010)).

Подходът включва обработка на данни от мониторинг на определени хидрометрични области. При това се използва 5-ти и 10-ти перцентил, като общия обем от данните е предварително изчистен от резултати, натоварени с груби грешки или резултати от замърсени райони. Обработват се само данни за разтворени концентрации, на елементите. На практика няма обяснение защо се използват 5 или 10 перцентил.

Прилагането на метода преминава през следните етапи:

- ✓ Първо се елиминират данните с очевидни отклоненията и данните, показващи очевидни замърсявания.
- ✓ Изчисляват се 5 или 10 перцентил на разпределението на данните от мониторинга за разтворени концентрации на метали, за специфична хидрометрична област;
- ✓ Когато няма достатъчно резултати за повърхностни води в избраните хидрометрични области, се прибягва до използването на данните за подземните води в същите области.

Оценка на метода:

Параметър	Предимства	Недостатъци
Фоновы стойности	Оценяват се реални данни от мониторинг	Няма достатъчно доказателства, че 5 и 10 перцентил гарантират определяне на фоновите нива.
Данни	Данни от мониторинг. Достатъчно данни от международни бази.	Няма достатъчно данни за разтворени концентрации, но в бъдеща перспектива методът позволява прецизиране на база на нови данни от мониторинг.
По оношение на елементите	За елементи, за които има достатъчно данни от мониторинг.	
Регионлна диференциация		Методът позволява регионална диференция.

- Подход на моделиране на базата на данни за състава и съдържанието на елементи в източника на повърхностната вода (подземни води), когато са известни хидравличните връзки.

При този подход, за разлика от мониторинга на повърхностни води, за оценка на фонові концентрации се използва мониторинг на източника на повърхностната вода, в общия случай подземните води. Методът е подходящ за повърхностни води със силна хидравлична връзка с подземни води, при което фоновата концентрация в повърхностната вода е силно повлияна от фоновата концентрация в подземната вода. Методът е описан от Verweij et al (през 2007 г.) и е актуализиран последно от De Nijs et al, 2011.. Предложението за избраните персентили за обработка на данните от подземните води обаче се взема като решение от отговорните институции и не се препоръчва на базата на статистически критерии. Методът е подходящ за страни с достъчно данни за фонові нива в подземни води и добро охарактеризиране на хидравличните връзки повърхностни/подземни води.

Оценка на метода:

Параметър	Предимства	Недостатъци
Фонові стойности	Оценяват се реални данни от мониторинг за подземни води	Няма статистически значими препоръки за персентилите за обработка на данните.
Данни	Данни от мониторинг. Достатъчно данни от международни бази.	Няма достатъчно данни за фонові концентрации в подземни води, няма добро охарактеризиране на хидравлични връзки. Методът има добра бъдеща перспектива с натрупване на данни от мониторинг.
По оношение на елементите	За елементи, за които има достатъчно данни от мониторинг.	
Регионлна диференциация		Методът позволява регионална диференция.

1.2.2 Избор на подход, модел за оценка на фонові концентрации в страната, приложим за различните типове и категории повърхностни води в четирите БД.

Изборът на подход зависи от възможностите за прилагането му т.е. от наличието на достатъчен обем данни над границите на количествено определяне, за необходимия брой точки и за значителен период от време. Прегледът на данните от мониторинга в България показва, че няма достъчно данни от мониторинг за антропогенно неповлияни пунктове за приоритетните вещества и специфичните замърсители, за достатъчно дълъг период от време. Предложението на Изпълнителя е да се следва подходът, приложен във Великобритания, основан на статистическа обработка на всички данни от мониторинг.

За целта, като първа стъпка се избират хидрогеографските райони. Предложението е, за нашата страна да се обособят райони, включващи водосборите на по-големите реки и по-големите езера или области с подобна геология, включващи няколко малки водосбора.

Предлаганите критерии за обособяване на районите са:

- ✓ Големина на водосбора (определя се от броя пунктове за мониторинг, за които има данни за химичните елементи)
- ✓ Тип на водните тела, включени във водосбора
- ✓ Надморска височина
- ✓ Геология на района
- ✓ Данни за хидравлични връзки с подземни води
- ✓ Брой пунктове за мониторинг

Съществено изискване е да има достатъчно данни от мониторинг, най-малко за последните три години за приоритетните замърсители (Cd, Pb, Ni, Hg) и за специфичните замърсители (Al, As, Cu, Cr, Fe, Mn, Zn). Изисква се да има поне 50 резултата за даден елемент, за да е възможна статистическата обработка. В основата на този подход лежи идеята, че не е възможно да се определят действително антропогенно неповлияни райони, които да характеризират всички типове водни тела. Считаме, че приложението на този метод е практически като се има предвид липсата на данни за антропогенно неповлияни водни тела, липсата на достатъчно данни за разтворени концентрации на елементите и най-общо липсата на данни от мониторинг на достатъчно ниски концентрационни нива. Обработката на възможно по-голям обем от данни прави заключенията за фонове концентрации по-достоверни

При обработката на данните са сравнени няколко възможности за обработка на данни, които са със стойности под границата на определяне (LOQ) на аналитичните методи. Най-напред е направен преглед на данните докладвани като „под LOQ“ – прилагането на ICP-MS спектрометрия значително подобри възможностите на лабораториите и снизи чувствително LOQ на използваните методи за анализ. Общият преглед на данните обаче показва, че независимо от унифицирането на условията и методите за анализ на лабораториите на ИАОС, се докладват различни LOQ, като в някои случаи става въпрос за неприемливо високи такива. Подобни данни са елиминирани и не са взети предвид при обработката. Варианти за обработка на данни под LOQ (предложени от екипа разработил подхода във Великобритания):

Вариант	Методология	Влияние върху 5 ^{ти} и 10 ^{ти} персентил
1.Екстраполация	Представя истинската стойност на 5 ^{ти} и 10 ^{ти} персентил чрез екстраполация на представените данни.	Най-вероятно ще се получават стойности, които са по-високи от действителните, но с възможност да се изведат фонове концентрации по-ниски от LOQ

2.Елиминиране на LOQ	Всички данни, докладвани като по-ниски от LOQ се елиминират при крайната обработка.	Намалява обемът от данни и най-вероятно изведените персентили са по-високи от действителните. Не се получават стойности за фоновы концентрации под LOQ.
3.Избор на най-ниската LOQ.	Ако са докладвани различни LOQ всички се приравняват, към най-ниската от тях	Получават се относително ниски и близки 5 ^{ти} и 10 ^{ти} персентили
4.Избор на най-високата LOQ.	Ако са докладвани различни LOQ всички се приравняват, към най-високата от тях	Получават се относително по-високи, но пак близки 5 ^{ти} и 10 ^{ти} персентили
5.Приема се, че LOQ=докладваната стойност	Всички LOQ се приемат равни на стойността си.	Резултатът зависи от това, колко данни има и каква част от тях са под LOQ. В някои случаи се получават задоволителни резултати.
6.Приема се стойност =1/2 LOQ	Всички стойности <LOQ се приемат за равни на 1/2 LOQ	Ще доведе до получаване на значително по-ниски стойности.

Използването на Вариант 2 води до получаване на по-високи резултати като следствие от елиминирането на резултатите под LOQ – най-общо това би била най-лошата практика (елиминиране на данни <LOQ) и не се препоръчва. Варианти 3, 4 и 5 биха дали малко по-високи от действителните стойности, като това ще зависи от броя на данните, които са под LOQ и разликата в стойността на LOQ (ако са докладвани различни LOQ). В крайна сметка се препоръчва използване на варианти 5 и 6. При окончателната обработка на резултатите за фоновы концентрации са сравнени резултатите получени по всеки един от тези вариантите.

В обработката на данните не се включват резултати за измерени общи концентрации вместо разтворени. Съществуват разработки, които позволяват чрез използване на коефициенти на разпределение тези концентрации да бъдат използвани за извеждане на фоновы стойности. Съществено условие обаче е да са анализирани с методи с близки по стойност LOQ. Това не е случаят за нашата страна и затова предложението е в обема от данни да не се включват измерваните общи концентрации на елементите.

Основни стъпки при прилагане на подход за оценка на фоновы концентрации:

1. Избор на водосбори (Приложение 1) с оценка на влиянието на надморската височина и агрегиране на водосбори ако е възможно.
2. Проверка за наличие на минимален брой данни – поне 30 за даден елемент, за даден водосбор

3. Ако повече от 30% от данните са <LOQ не могат да се провеждат изчисления
4. Препоръчва се прилагане на вариант 5 и вариант 6 за данни <LOQ
5. Не се препоръчва използване на измерени общи концентрации.
6. Изчисляване на 5^{ти} и 10^{ти} перцентил и окончателен избор на фоновы стойности за водосбора.
7. Проверка чрез представени стойности за близки страни (Гърция), или FOREG's за Европа. За съжаление България, Македония, Сърбия и Румъния не са представени във FOREG's (<http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/ForegsData.php>)

При провеждане на изчисленията се вземат предвид всички данни, получени за разтворени концентрации в страната.

Детайлно описание на предлагания подход за определяне на фоновы концентрации е представено като отделен документ „Подход за изчисляване на фоновы концентрации”, приложен към настоящия доклад.

1.2.3 Анализ на наличната информация от мониторинг в системата на МОСВ, завършили проекти в областта на околната среда. Данни от други институции – национален геофонд, геоложки проучвания.

След 2010 г. лабораториите на ИАОС разполагат с техника, позволяваща извършването на качествен мониторинг, който да осигури необходимия обем данни за изчисляване на фоновы концентрации за всички елементи - приоритетни вещества и специфични замърсители. Предоставените от Възложителя данни от мониторинг обаче не отговарят напълно на изискванията за провеждане на адекватни изчисления за извеждане на фоновы концентрации по пунктове, тъй като не са определяни съдържанията на всички елементи, а само на част от тях, при това различни елементи в различните години за периода 2010-2013 г. Това се явява съществен проблем, особено при оценката на резултатите за елементи като Al, As, Cr, за които в базата данни има само единични резултати за дадена година и дадени пробовземни точки. Дори и с приетия подход за агрегиране на данните по водосбори се оказва, че няма достъчно резултати за изчисляване на фоновы концентрации за тези елементи. Аналитичният метод, ICP-MS, с който се изпълнява анализът на водите позволява едновременен многоелементен анализ, с необходимите за определяне на фоновы концентрации, граници на определяне. След като имаше настояване от страна на Възложителя за определяне на фоновы нива за свободен цианид като специфичен замърсител, този показател беше включен в списъка с веществата. Анализът на наличните данни от мониторинг показва, че на практика няма резултати за цианиди или те са само спорадични.

Трябва да се подчертае, че няма достатъчно данни за фоновы стойности на елементи и цианиди в различните институции и в научното пространство в страната. В повечето случаи обект на изследване са замърсени райони и в допълнение в повечето случаи се определят общи, а не разтворени концентрации.

Не на последно място следва да се отбележи, че очакванията на експертите на Изпълнителя бяха, като са основен източник на данни за обектите на околната среда да бъде базата данни, създадена от ИАОС, като специализирана институция, изпълняваща

Коментар [MIK1]: Да остане , като тона е по-мек, т.е. тези задрасканите изречения да се свалят от текста...

Коментар [I2]: Да оставим ли това в този доклад?

Директивите в областта на политиката за водите. Лабораториите на ИАОС разполагат с най-добрата аналитична техника за определяне на фонове концентрации, гарантираща най-ниски LOQ. Всички резултати, включени в базата данни на ИАОС, които отговарят на изискванията за определяне на фонове концентрации са включени в изчисленията по предлагания подход.

1.2.4 Обоснован подход за оценка на качеството на данните. Необходимост от определяне на пространствено специфични фонове концентрации – минни райони, геоложки формации и др.

Фоновите концентрации за химичните елементи се определят от различни фактори, свързани с геохимичните свойства на областта, присъствието на органична материя (листа, клони), естествена ерозия на речните брегове и състав на почвата и от атмосферни отлагания от естествен произход. В резултат фоновите концентрации на металите са различни и варират в широки граници за някои пунктове. Допуска се, че могат да се измерват високи концентрации в минни райони с естествено завишен фон. Проведените изследвания обаче показват, че геологията определя по-малко от 40% от стойността на фоновите концентрации, в резултат, на което определянето им в специфични водни тела е оправдано само при много силно изразена геоложка формация. Трябва да се има предвид, че определянето им в малки водни тела, ако е възможно намирането на такива, не е особено достоверно като се има предвид следващото разреждане при сливането им. В редица случаи наличието на богата растителност (носител на сериозни атмосферни замърсявания и химични елементи, особено есенциалните Fe, Cu, Mn, Zn акумулирани в организма на растението), която в даден сезон попада във водното тяло може да промени съществено картината особено по отношение на есенциални елементи, естествено присъстващи в растенията – тези концентрации обаче не могат да се възприемат като фонове. В този аспект, като Приложение 2 към този доклад са представени геоложки данни за минни райони и находища, в които могат да се очакват завишени фонове стойности за дадени елементи. Възможно е да бъдат определени пунктове за мониторинг в тези райони, които да не са повлияни от минна дейност, но те нямат необходимата представителност, защото във всички случаи ще става въпрос за малки водни тела и защото става въпрос за единични резултати, получени в границата на поръчката.

Подходът възприет за оценка на качеството на данните, които се използват за изчисляване на ФК за металогенни райони следва основните стъпки:

- ✓ *Проверка има ли данни от мониторинг от металогенни райони, антропогенно неповлияни*
- ✓ *Проверка за това данните отговарят ли на изискванията за изчисляване на ФК. Сравнение с проведените европейски програми за определяне на ФК.*

Силно вариращите концентрации за химични елементи в някои пунктове могат ли да се обяснят със сезонна променливост или са аналитичен проблем.

За оценка на въздействието на металогенните райони е направен кратък преглед на основните минни находища и е преценено, че трябва да има достатъчно пунктове за мониторинг в тези райони. Обработката на получените по предлагания подход резултати,

Коментар [ККЗ]: ? кое точно е подхода?

позволява да се получи достатъчно достоверна първоначална стойност за фоновите концентрации в избраните хидрогеографски райони. Вече бе направен изводът, че само част от резултатите в базата данни могат да се използват за изчисляване на ФК. Силно вариращите концентрации са комбинация от пробовземане при маловодие (необходимо е да бъде въведен критерий за водно количество при пробовземане), резултати получени с неподходящи аналитични методи и сезонни промени. Окончателни изводи могат да бъдат направени, след получаването на достатъчен обем от данни.

Елементът Hg е включен за пълнота към списъка на елементите, за които трябва да бъдат определяни фоновы концентрации. Прегледът на данните показва, че в България не може да се очаква повишен фон за този елемент, свързан с естественото му присъствие в определени минерали.

1.3 Аргументирано предложение за мрежа от пунктове по БД и критерии за избор за пунктове за пробовземане и анализ на веществата, за които се планира определяне на фоновы естествени концентрации

Пунктовете са избрани в съгласие с БД. За съжаление за страната не могат да бъдат предложени антропогенно неповлияни райони, който да се използват директно за оценка на фоновы концентрации. Същевременно резултатите от провеждания мониторинг на повърхностни води могат само частично да се използват за оценка на фоновы концентрации. Предложеният подход, в комбинация с продължаващ мониторинг с използване на аналитични методи с подходящи граници на определяне могат да дадат възможност за допълнително прецизиране на пунктовете и определените фоновы концентрации. В Таблица 1 са представени координатите на съгласуваните пунктове, а визуализация на разположението на пунктовете е направена под формата на карти по БД, които са приложени към този доклад в Приложение 3.

Таблица 1 Списък на пунктовете за пробовземане за определяне на фоновы концентрации

№	код на пункт по поръчката	Наименование на пункт	Географски координати	
			X	Y
БДДР				
1	ДР-1	р.Черни Искър преди с. Говедарци	23.45228	42.25483
2	ДР-2	р.Лом при гр.Лом	23.25180	43.82761
3	ДР-3	р.Лефеджа село Бряговица	25.859111	43.197410
4	ДР-4	яз.Огняново	23.74186	42.61394
5	ДР-5	р.Вит при с.Садовец	24.36039	43.30675
6	ДР-6	р.Рибине , преди вливане в р.Огоста, след с.Фурен	23.56806	43.52972
7	ДР-7	р.Бели Вит над с.Рибарица	24.37385	42.84134
8	ДР-8	р.Краставичка над с. ГорниЛом	22.71772	43.47246
9	ДР-9	р.Каменка след вливане на р.Катунецка, при с.Бежаново	24.410369	43.234299

10	ДР-10	р.Бели Лом преди яз. Бели Лом, на мост с. Студенец	26.61353	43.41326
11	ДР-11	р.Чипровска Огоста над гр. Чипровци	22.85725	43.38742
12	ДР-12	р.Ботуня над гр.Вършец /кв.Заножене/	23.23781	43.15631
13	ДР-13	р.Огоста преди яз.Огоста, при с.Г.Церовене	23.10819	43.39439
14	ДР-14	р.Янтра при с.Ябълка	25.41019	42.76947
15	ДР-15	р.Маарата при с.Крушуна - карстови извори	25.03465	43.24834
16	ДР-16	р.Крапец преди яз. Крапец при с. Малиново	24.87060	43.04718
17	ДР-17	яз.Бели Искър	23.571963	42.137214
18	ДР-18	р.Кози дол преди вливане в р.Малък Искър	24.05751	42.76483
19	ДР-19	ез.Сребърна	27.07310	44.10714
20	ДР-20	р.Суха мост над с.Ново Ботево	27.716229	43.477749
21	ДР-21	РВ Мусаленска Бистрица	23.6001	42.25328
БДЧР				
22	ЧР-1	р.Батова – 1 km преди с. Батово	27.95409	43.40867
23	ЧР-2	р.Брестова - устие	27.06819	43.07258
24	ЧР-3	р.Камчия местност "Пода"	27.82144	43.01980
25	ЧР-4	р.Двойница – 4 km преди вливане в Черно море (мост за с. Приселци)	27.82608	42.82927
26	ЧР-5	р. Изворска преди с. Извор	27.475012	42.34236
27	ЧР-6	р. Ропотамо. при ПР „Вельов вир“	27.710304	42.29804
28	ЧР-7	р. Дяволска - 5 км. Преди гр.Приморско	27.66492	42.26889
29	ЧР-8	р. Велека – мост между с. Бръшлян и с. Звездец	27.432213	42.08275
30	ЧР-9	р. Велека - с. Синеморец	27.96669	42.06050
31	ЧР-10	Дуранкулашко блато	28.55298	43.67043
32	ЧР-11	Шабленско езеро	28.56504	43.57125
33	ЧР-12	яз.Елешница	27.46588	43.00316
34	ЧР-13	яз.Съединение	26.59482	43.32563
35	ЧР-14	яз.Цонево	27.40636	43.02861
36	ЧР-15	яз.Ахелой	27.51563	42.71286
37	ЧР-16	яз.Порой	27.62288	42.71869
38	ЧР-17	Поморийско езеро (северна част)	27.62542	42.60709
39	ЧР-18	Атанасовско езеро (северна част)	27.49113	42.57725
40	ЧР-19	яз.Мандра	27.44469	42.43456
41	ЧР-20	ез.Алепу	27.71222	42.35708
42	ЧР-21	яз.Ясна поляна	27.59422	42.25205
43	ЧР-22	р.Елешница преди яз. „Елешница“	27.44875	42.97425
44	ЧР-23	р.Златарска преди вливане в р.Камчия	27.02125	43.09849
45	ЧР-24	р.Панаир дере преди устие	27.87311	42.84189

46	ЧР-25	р.Бяла преди вливане в р. Луда Камчия	27.12787	42.85782
47	ЧР-26	р.Папазлъшка /Черковска/ - преди яз. Картелка	26.98022	42.49755
48	ЧР-27	р. Даръдере преди вливане в р.Факийска	27.38556	42.32157
49	ЧР-28	Дяволско блато	27.742821	42.259269
50	ЧР-29	яз.Крушово	27.02951	42.53006
51	ЧР-30	р.Вая - устие	27.88276	42.75413
52	ЧР-31	р.Ропотамо - устие	27.75595	42.32745
53	ЧР-32	р.Крива – с. Църквица	27.15861	43.45111
54	ЧР-33	р. Крива - с. Енево (устие)	27.21249	43.30944
55	ЧР-34	яз. "Поляница"	26.55332	43.21634

БДИБР

52	ИБР-1	р. Марица, с. Мирово (след гр. Пловдив)	25.123889	42.160833
56	ИБР-1	р.Марица при с. Радуил	23.684313	42.279098
57	ИБР-2	р.Тунджа преди гр. Калофер	24.97835	42.66248
58	ИБР-3	р.Стряма преди с.Слатина	24.56917	42.69028
59	ИБР-4	р.Марица - гр.Пловдив	24.74322	42.1529
60	ИБР-5	р.Соколица при с. Владимирово	26.1366	42.12744
61	ИБР-6	р. Бяла при с.Меден бук	26.033543	41.37920
62	ИБР-7	р.Калаващица над с.Мало Крушево	24.47883	42.42310
63	ИБР-8	яз. Белмекен	23.81597	42.17288
64	ИБР-9	яз. Асеновец	26.2588	42.71922
65	ИБР-10	яз. Тошков чарк	24.164681	41.810600
66	ИБР-11	яз. Кричим	24.467584	41.99179
67	ИБР-12	р.Маданска	24.933856	41.508770
68	ИБР-13	р.Чепеларска преди вливане на р.Юговска	24.80275	41.911733
69	ИБР-14	р.Юговска устие	24.801809	41.910428
70	ИБР-15	р.Джурковска преди с.Джурково	24.82028	41.77749
71	ИБР-16	р. Въча преди гр.Девин	24.416328	41.708846
72	ИБР-17	р.Луда Яна преди с.Цар Асен	24.327059	42.352845
73	ИБР-18	р.Елшишка при с. Елшица, преди „Панагюрски мини“	24.218254	42.371614
74	ИБР-19	р.Асарелска преди площадка на „Асарел Медет“ АД.	24.147614	42.556167
75	ИБР-20	р.Панова преди площадка на „Асарел Медет“ АД	24.136922	42.558270
76	ИБР-21	р.Медет.	24.206408	42.592747
77	ИБР-22	р.Върбица	25.137976	41.381211
78	ИБР-23	р.Ерма преди хвостохранилище „Ерма река“	24.95345	41.41032
79	ИБР-24	р.Арда при с.Могилица	24.62872	41.4919
80	ИБР-25	р.Арда след яз.Студен Кладенец	25.64188	41.6101
81	ИБР-26	р.Черна преди кв.Средок, гр.Смолян	24.653190	41.576491
82	ИБР-27	яз. Студен кладенец	25.642778	41.620378
83	ИБР-28	яз. Кърджали	25.33985	41.63192

84	ИБР-29	яз. Ивайловград	26.1080033	41.584024
85	ИБР-30	яз. Тополница	24.001325	42.419165
БДЗБР				
86	ЗБР-1	р. Струма преди яз.Студена	23.14856	42.51154
87	ЗБР-2	р. Дупнишка Бистрица над ВХ Бистрица	23.170486	42.230428
88	ЗБР-3	р. Черна Места над с.Черна Места	23.72831	42.05839
89	ЗБР-4	р. Дамяница преди р.Бъндерица	23.470909	41.814691
90	ЗБР-5	р. Изток при извори след каптажа за гр. Разлог и пъстървово стопанство	23.465232	41.835600
91	ЗБР-6	р. Дамянишка преди разклон за х. Бъндерица	23.47271	41.80662
92	ЗБР-7	Чукльово блато	22.82291	42.39841
93	ЗБР-8	р.Благоевградска Бистрица - водохващане ПБВ „Карталска поляна“	23.378628	42.041356
94	ЗБР-9	яз. Студена	23.14696	42.53505
95	ЗБР-10	р.Стара река преди вливане в р.Струма, при с. Железница	23.10797	41.92314
96	ЗБР-11	р.Брежанска преди вливане в р.Струма	23.1375	41.8518
97	ЗБР-12	р. Мътница при село Петрелик	23.86356	41.49432
98	ЗБР-13	извори на р. Петровска - R15	23,54972	41.41611

1.4 Предложение за честота за пробовземане и анализ на химичните елементи, за които се планира определяне на фонове естествени концентрации

В границите на поръчката пробовземане и анализ за определяне на фонове концентрации в съгласуваните пунктове е извършено 4 пъти, сезонно. По отношение на продължаващ мониторинг, предложеният подход за извеждане на фонове концентрации изисква:

- Избор на допълнителни пунктове в минни райони с цел да се открият райони с естествено повишен фон – важи в голяма степен за елементите As, Cu, Fe, Mn и изключително важно U. Измерените концентрации в границите на поръчката показват висок фон за U и е необходимо прецизиране, защото приетия СКОС, на база на химичната токсичност на U е нисък и много близо до измерените фонове концентрации, особено за южните части на страната.
- Поради липса на сериозна база данни е препоръчително за следващите няколко години честотата на пробовземане и анализ да е поне 12 пъти годишно, за да се открият и идентифицират сезонните промени.
- Прилагане на аналитични методи с подходящи граници на определяне. Анализ на концентрационни нива над фоновите е безсмислен разход на средства.
- Необходимо е да се анализират всички елементи от списъка – ICP-MS е мултиелементен метод и е неефективно да не се анализират всички изисквани като приоритетни и специфични замърсители елементи.

Коментар [MIK4]: Да се разпише като препоръка за да има основание за планиране на програма за мониторинг на ФК по време на 3-тия цикъл на ПУРБ

Коментар [MIK5]: Да се разпише като препоръка към процеса

Коментар [MIK6]: Да се разпише целия процес като препоръка, моля



AKBA-ENV



„Проучване и оценка на химичното състояние на повърхностните води”

ФИНАЛЕН ДОКЛАД

преработен вариант

1.5 Пробовземане и анализ на веществата, за които се определят фонове естествени концентрации по БД

Пробовземането е проведено съгласно БДС EN ISO 17294 за определяне на **Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, U и Zn** и съгласно БДС EN ISO 12846 и БДС EN ISO 17852 за определяне на **Hg**. Пробовземането е извършено четирикратно в рамките на изпълнението на поръчката, като е следвана еднаква процедура за пробовземане. Използваните в хода на пробовземането съдове и консумативи са за еднократна употреба, а консервиращите реагентите са със степен на чистота „за следови анализ” и с ниско съдържание на Hg. Процедурата за пробовземане включва вземане на 100 ml проба от повърхностната вода и филтруването и на място през мембранен филтър 0,45 µm. За пробите, в които се определя съдържанието на Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, U и Zn се използват полимерни съдове; пробите се консервират с 1M разтвор на азотна киселина (добавя се 1 ml от разтвора към всяка проба). Пробите, които се анализират за съдържание на Hg се вземат в стъклени съдове и по първоначален план се консервират с бромид/броматен разтвор и солна киселина. За всяка серия от проби се подготвя празна проба като се използва 100 ml дейонизирана вода Тип I. В хода на провеждането на анализа се установи, че пробовземане на Hg с консервант бромид/броматен разтвор и солна киселина е подходящо ако следващото определяне е чрез метод на студените пари и атомнофлуоресцентна спектрометрия. Ако определянето е чрез ICP-MS е по подходящо консервиране с азотна киселина. Пробите взети по време на второ, трето и четвърто пробовземане са консервирани с азотна киселина.

Заверени копия на протоколите от пробовземане на повърхностни води са приложени към този доклад.

1.6 Оценка на получените резултати

Пробите от повърхностни води са анализирани чрез ICP-MS спектрометрия и протоколите с получените резултати са предоставени на възложителя. Заверени копия от тях са приложени към настоящия доклад. Декларираните от лабораторията граници на откриване и неопределеност са посочени в протоколите от изпитване и в Приложение 12 към доклада. Получените резултати, декларираните граници на откриване и определяне и неопределеност отговарят на изискванията за определяне на фонове концентрации. Резултатите под граница на определяне са <0.5% от всички представени резултати. Тези данни са използвани за изчисляване на фонове концентрации, съгласно приетия подход. При изчисленията са елиминирани резултати на ИАОС с твърде високи граници на определяне. Това най-вероятно води до известно изкривяване на получените резултати.

Предложение за хидрогеографски райони, провеждане на изчисления и предложения за фонове концентрации за повърхностни води по БД.

Всички резултати за изчислените фонове концентрации са представени в Приложение 1

Проведеното в рамките на поръчката пробовземане показва, че на практика в страната няма антропогенно неповлияни пунктове. Навсякъде се забелязват следи от човешка дейност и неблагоприятно въздействие върху водната околна среда. Наблюдаваната сериозна невъзпроизводимост в получените резултати може да бъде обяснена с променливата сезонна активност на населението около избраните пунктове. Високата невъзпроизводимост

може да се обясни и с промените във водните количества на водните тела. За съжаление повечето водни тела в страната са със силно променливи дебити и есенното и зимно маловодие се отразяват върху измерените концентрации на елементите. Изчислените фонове концентрации в някои случаи се базират на резултати, получени в границите на една година, което е крайно недостатъчно за сериозни заключения. Мониторингът на пунктовете трябва да продължи, като измерените концентрации се характеризират с подходящите граници на определяне. С течение на времето трябва бъде създадена необходимата база данни за изчисляване на фонове концентрации. Трябва да бъдат въведени по-строги правила за провеждане на пробовземане при маловодие. Ако не са изпълнени определените изисквания по отношение на водните количества не бива да се провежда пробовземане. Получените повишени стойности не са резултат от замърсяване, а от променени съотношения между водната фаза и седимента. Фоновите концентрации на химичните елементи зависят от протичането на естествени, геоложки, биохимични и други процеси т.е. в съществена степен от геохимията на района, от степента на ерозия, от естествени процеси на растеж и развитие на организми. Те са специфични за даден район и не винаги могат да бъдат директно отнесени към определения тип. Една високопланинска река с чакълест субстрат ще се различава от една река в равнината с тинест субстрат, но е възможно за две високопланински реки да се получат различни фонове концентрации за елементите в зависимост от геохимичните процеси, характерни за съответните райони. От тази гледна точка изведените фонове концентрации не могат да бъдат директно свързани с приета типология. Те са специфични за избраните обединени хидрогеографски райони. Поради липса на достатъчно данни не могат да бъдат описани достатъчно ясно минните райони в страната, на практика липсват достатъчно антропогенно неповлияни водни тела за тяхното охарактеризиране. Изчислените по поръчката фонове концентрации са донякъде съобразени с приетите за Европа фонове концентрации или са малко по високи.

Съществен проблем е елемента U, за който определено се измерват стойности за фонове концентрации, близки до приетия СКОС. Химическата активност на U определя неговата токсичност и той трябва да бъде включен в програмите за мониторинг.

По отношение на елемента Hg също се установява проблем, свързан с факта, че за този елемент няма достатъчно данни от мониторинг с подходящи ГО. Резултатите, получени по поръчката са с порядъци по-ниски от тези, получени от мониторинг, за някои пунктове. Живакът е аерозолен замърсител, за страната няма очакване за райони с естествено повишен фон, т.е. би трябвало да се заключи, че не се налага определяне на фонове концентрации за този елемент или те са твърде ниски. В международната база данни също не са коментирани фонове концентрации за Hg във води. Но тъй като няма достатъчно данни от мониторинг за достоверно заключение в тази посока за страната е необходимо определянето на Hg във води, в комбинация с определянето му в биота трябва да продължи.

Заключение:

В заключение трябва да се подчертае, че достоверното определяне на фонове концентрации е изключително отговорна задача, тя изисква значителна база данни и непрекъснатото и подържане. Всички мерки, които се вземат в областта на водната околна среда трябва да гарантират в крайна сметка постигането на фоновите нива на химичните

елементи във всички водни тела в страната, за да се изпълни изискването на РДВ за постигане на добро химично/екологично състояние. Това означава контрол на концентрациите на химичните елементи в повърхностни води на реални релевантни на водната околна среда нива. Необходимо е да се анализират всички химични елементи, за да се оценят след време съществуващи корелации между тях, характерни за дадено водно тяло. Прилагането на подхода за оценка на ФК към по пълна база данни ще даде достоверна оценка на реалното състояние на повърхностните водни тела в страната. За целта е необходимо:

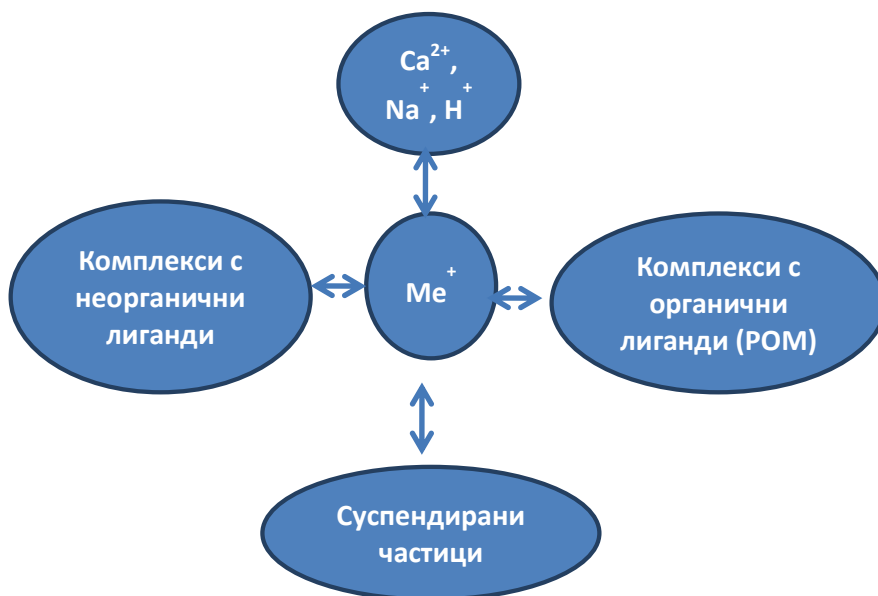
- Избор на допълнителни мониторингови пунктове в минни райони с цел да се открият райони с естествено повишен фон – важи в голяма степен за елементите As, Cu, Fe, Mn и изключително важно U. Измерените концентрации в границите на поръчката показват висок фон за U и е необходимо прецизиране, защото приетия СКОС, на база на химичната токсичност на U е нисък и много близо до измерените фонове концентрации, особено за южните части на страната.
- За следващите няколко години честотата на пробовземане и анализ да е поне 12 пъти годишно, за да се открият и идентифицират сезонните промени в концентрациите на елементите.
- Прилагане на аналитични методи с подходящи граници на определяне. Мониторинг на референтни пумктове чрез анализи за определяне съдържание на елементи на концентрационни нива над фоновите е неоправдан разход на средства.
- Необходимо е да се анализират едновременно всички елементи от списъка – ICP-MS е мултиелементен метод и е неефективно да не се анализират всички изисквани като приоритетни и специфични замърсители елементи във всяка от взетите за анализ на елементи проба..
- Определянето на Hg във води трябва да продължи, но с използването на аналитичен метод с необходимата ГО. Резултатите от анализ на води могат да се използват като допълнителен елемент при оценка на резултатите от анализ на биота.
- Необходимо е да бъде въведен критерий за водно количество при пробовземане на повърхностни води, за да се избегне неточно тълкуване на мониторинговите резултати.

2. ИЗБОР НА МОДЕЛИ И ПАРАМЕТРИ, НЕОБХОДИМИ ЗА ОЦЕНКА НА ПРОЦЕСИТЕ НА АКУМУЛАЦИЯ И БИОДОСТЪПНОСТ

2.1. Подход и модели за оценка на поведението на химични елементи и органични замърсители във води. Биодостъпност и биоаккумуляция. Химия на елементите в повърхностни води.

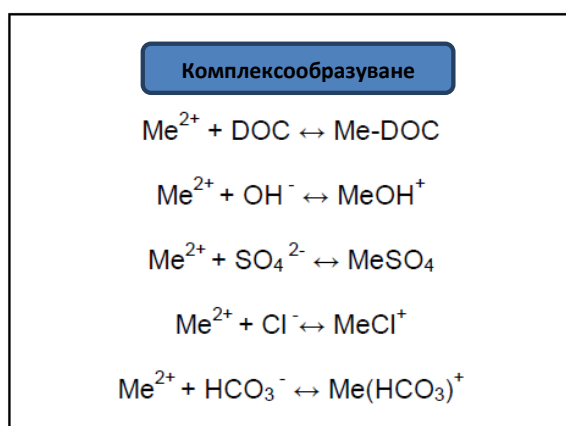
Въвеждането на СКОС датира от около 40 г. и се използва, за да се гарантира определено ниво на защита на околната среда. Стойностите им се определят от дефинираните концентрации, които не предизвикват ефект върху организмите (PNEC) (най-често на базата на лабораторни тестове) в комбинация с оценъчен фактор, който гарантира защитата на всички видове. На основата на определените СКОС се правят всички изводи за степента на риска, за необходимостта от мерки за подобряване на защитата на околната среда, за

крайната оценка на ефекта от тези мерки. Начинът на извеждане на СКОС и изведените стойности са в непрекъснато развитие, следвайки научните постижения и познанието на процесите, протичащи в околната среда. С Директива 2008/105/ЕО беше въведено изискването да бъдат измервани и включени в регулациите само разтворените концентрации на металите (операционно дефинирани като концентрации, измерени след филтруване на пробата през 0.45 µm мембранен филтър). Не се вземат предвид съдържанието на елементите, сорбирани на повърхността на суспендираните частици. Счита, се че разтворената концентрация на елементите е токсичната химична форма и че само тя трябва да се има предвид при оценка на риска. Редица експерименти обаче показват, че измерените в лабораторни условия PNEC са по ниски от тези получени в реална проба. Някои агенции за опазване на околната среда дори въвеждат поправъчен фактор ($water\ effect\ ratio\ (WER = \frac{CK_{\text{лаб. среда}}}{CK_{\text{реална проба}}}$)), с който преизчисляват въведените СКОС за специфичните условия в реалната среда. В допълнение, с течение на времето, проведените експерименти показаха, че наблюдаваната биоаккумуляция не е в корелационна зависимост с разтворените концентрации. За пунктове с едни и същи разтворени концентрации се наблюдават различни по степен токсични ефекти. Възприета бе идеята, че токсичните ефекти и биоаккумуляцията се определят не от общите концентрации на металите, дори не от разтворените им концентрации, а от биодостъпните (bioavailable) концентрации, които са специфични и зависят от физико-химичните показатели на водата. Идеята за това, че само определена фракция от метала, приемана като биодостъпна за организма, определя наблюдаваните ефекти се възприема през 1977 г. Прието е една химична форма да се счита за биодостъпна, ако може да пресече клетъчната мембрана и да навлезе в клетката на организмите от околната среда. Всички въведени СКОС с изключение на този за Cd (зависи от твърдостта на водата), се отнасят за общи разтворени концентрации като в забележка Директива 2008/105/ЕО позволява на страните членки да вземат предвид биодостъпността на елементите на базата на специфични показатели като рН, разтворена органична материя (POM), съдържания на Ca, Mg и др. Първият модел който включва биодостъпността като фракция от общата концентрация, която определя биоаккумуляцията и токсичните ефекти и бе възприет от регулаторните органи бе модела на свободния йон (FIAM, free ion activity model). Съгласно възприетите постановки на FIAM, като токсична се възприема свободната, йонна концентрация на химичния елемент в пробата. Тази концентрация се определя от химичните равновесия, в които е включен елемента и от взаимодействията му с останалите компоненти на пробата. На фиг. 1 и Фиг.2 са представени схематично тези равновесни процеси – в зависимост от концентрацията на макрокомпонентите, която се дефинира от геохимични фактори и от присъствието на суспендирани частици или POM.



Фиг.1 Химия на елементите в повърхностни води

Металните йони образуват комплекси с неорганичните лиганди като стабилността на тези комплекси се определя от известни стабилитетни константи.



Фиг. 2 Равновесни процеси, в които е включен химичния елемент



AKBA-ENV



„Проучване и оценка на химичното състояние на повърхностните води”

ФИНАЛЕН ДОКЛАД

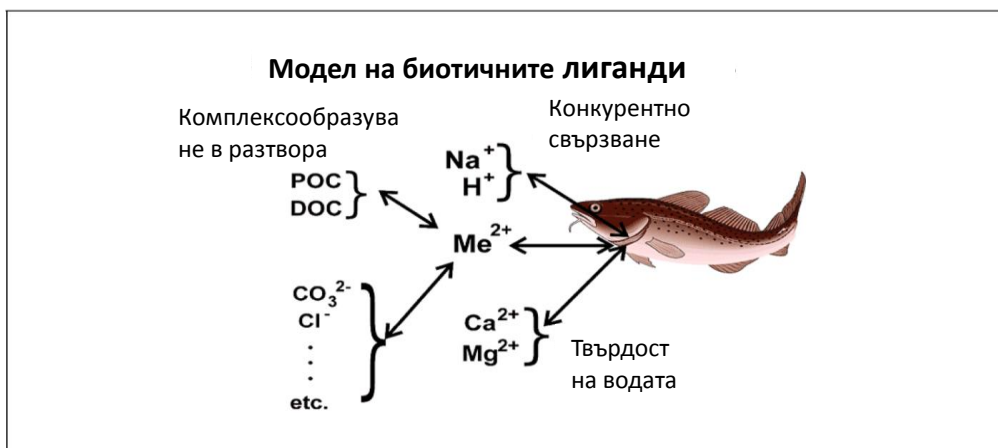
преработен вариант

Разтворената органична материя (РОМ), която присъства в повърхностните води е сложна хетерогенна смес съставена от хуминови киселини, фулвинови киселини, ниско молекулни органични киселини, въглехидрати, протеини, и други съединения в по-ниски концентрации. Съставът е различен като количествени съотношения на компонентите и е специфичен за даден район. Хуминовите и фулвиновите киселини са основните лиганди, които могат да свързват металните йони в стабилни хелатни комплекси. Различните метали образуват различни по стабилност хелатни комплекси. Охарактеризирането и оценката на комплексообразуването на металите с РОМ е най-сериозното предизвикателство, като се има предвид огромното разнообразие на компонентите, включени в РОМ. Редица изследвания представят подходи за определяне на състава и структурата на РОМ. В резултат на значителен обем изследвания, посветени на комплексообразуването на хуминовите и фулвиновите киселини има разработени подходи, които позволяват да се оцени степента на свързване на металните йони с тях. Съвременните специационни кодове (VisualMinteq <http://www2.lwr.kth.se/English/Oursoftware/vminteq/download.html>; MINEQL www.mineql.com, WHAM V/WHAM VI) позволяват от една страна отчитане на взаимодействието с неорганичните лиганди от друга взаимодействието с РОМ. Същевременно се отчита и конкурентното комплексообразуване на Ca, Mg, H с РОМ. Ограниченията на приложението са свързани с дефинираните граници на концентрации на РОМ, pH, неорганични параметри, в които програмата дава достоверни резултати.

Един от широко използваните модели, който дава възможност да се оцени ефективността на донорните центрове на хуминовите и фулвинови киселини по отношение на металните йони (включително Ca, Mg) и H^+ е WHAM-Model V. Тези модели са инкорпорирани в различни специационни кодове, които позволяват да се моделира и оцени разпределението на химичните форми на металите в повърхностни води в зависимост от общите им, измерени концентрации, количеството (РОМ), pH и останалите, присъстващи в разтвора катиони (K, Na, Ca, Mg) и аниони (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^- , NO_3^-). Изчисляването на базата на физико-химичните показатели на пробата на свободните йонни концентрации е първа стъпка за оценка на биодостъпността на химичните елементи.

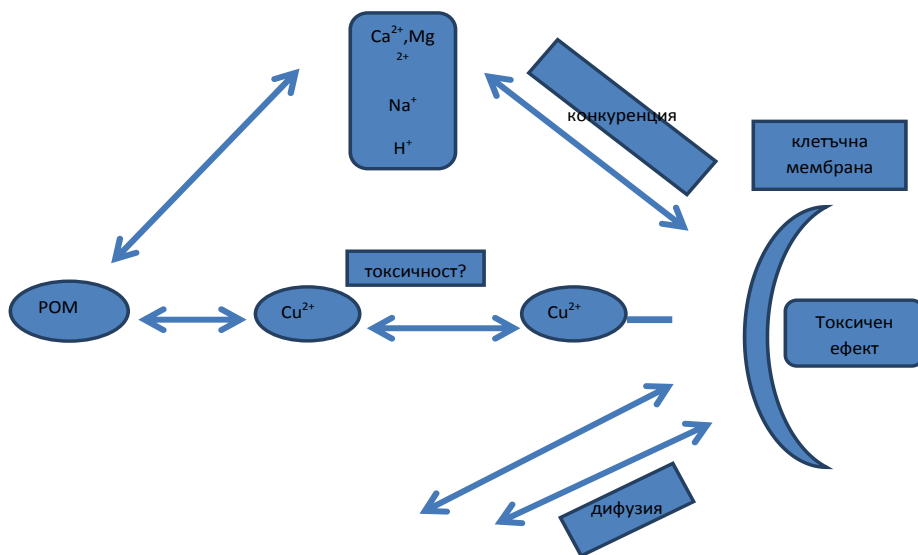
Следващите експерименти показват обаче, че дефинирането само на концентрацията на свободния йон не обяснява напълно наблюдаваните експериментални данни и бе развит модела на биотичните лиганди (BLM, biotic ligand model). В този модел допълнително се включват като участници в равновесните процеси и транспортните и свързващи места или лиганди на повърхността на клетъчната мембрана, както и конкурентните процеси с останалите есенциални елементи в пробата. Счита се например, и беше доказано експериментално, че Cd постъпва в клетката през транспортните канали на есенциалния елемент Ca. В резултат, в присъствие на високи концентрации Ca в пробата и конкуренцията за транспортни места на повърхността на биологичната мембрана, биодостъпността на Cd намалява в присъствие на високи концентрации Ca. На фиг.3 е показан схематично разработения модел, в който хрилете на рибата се приемат за биологична мембрана. Усвояването на металния йон може да се осъществи чрез дифузия на неутрални комплекси или лабилни комплекси през клетъчната мембрана или чрез транспорт на свободен йон през транспортните канали на клетъчната мембрана. В клетката съответно ще има разпределение в зависимост от специфичните свойства на металния йон. Трябва да се има предвид и процеса на излъчване на металния йон като защитен механизъм. Трябва да се подчертае, че модела на биотичните лиганди е механистичен

модел, който позволява на базата на експерименти да бъдат определени равновесните константи на процесите, което от своя страна позволява да се разработи модел за предвиждане на токсичните концентрации на даден химичен елемент ако са известни изходните концентрации на макрокомпонентите (pH, Ca, POM, Na), общата концентрация на замърсителя и транспортните места на повърхността на биологичната мембрана.



Фиг. 3 МБЛ за риби, счита се, че хрилете на рибите са транспортните центрове на биологичната мембрана

Най-съществено за МБЛ е приемането на факта, че системата е в равновесие. Това позволява да бъдат използвани термодинамични и условни константи на свързване и комплексообразуване на металите с компонентите на повърхностната вода от една страна и с биотичните лиганди на организмите от друга. Концептуалният модел може да бъде разгледан, като съставен от три компонента (Фиг. 4). **1.** Компонент, характеризиращ химичното равновесие във водата, който позволява да се прогнозира концентрацията на свободния токсичен йон; **2.** Компонент, характеризиращ равновесието и свързването на този йон с биотичните лиганди. Моделът отчита същевременно и конкурентното свързване на елементи като Ca, Mg, H с биотичните лиганди (Фиг.5) и **3.** Връзката, характеризираща съответствието между метала, свързан с биотичните лиганди и наблюдавания токсичен ефект. В рамките на това равновесие „биотичния лиганд“ представлява мястото, при което свързването на метала предизвиква токсичния ефект.

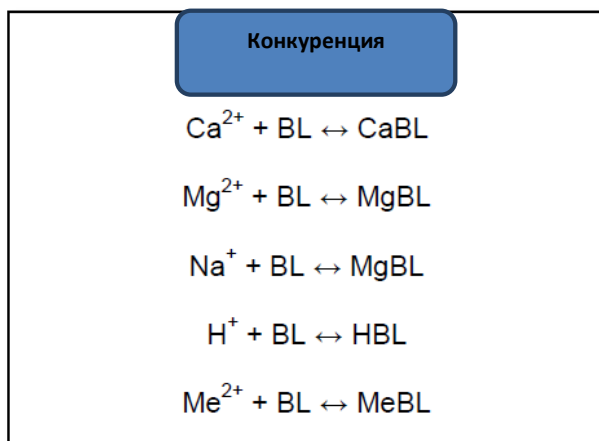


1. Моделиране на взаимодействието с POM (WHAM)

2. Специационен код за разпределението на химичните форми на металите
VisualMinteq ..

3. Модел на взаимодействието на металите с организма

Фиг. 4 Детайлно представяне на МБЛ и използваните най-често програмни продукти



Фиг. 5 Конкурентни процеси

Това разделяне на три компонента разбира се е съвсем условно, всички описани процеси на практика протичат заедно и се симулират като едновременни трансформации. Разработването на модела е наложено от множество наблюдения, които недвусмислено показват, че биодостъпността и токсичността на металите зависи от характеристиките на водата (концентрации на Ca, Mg, pH, съдържание на POM). В резултат прилагането на единен стандарт за качество за всички води ще бъде в повечето случаи над реалната стойност или в отделни случаи под нея в зависимост от спецификата на водата. Разработването на МБЛ осигурява директен и количествен метод за оценка на биодостъпността на металите като функция от характеристиките на водата и чувствителността на организмите. Неговото прилагане позволява да бъдат разработени специфични за даден район стандарти и би могъл да се възприеме като ефективна алтернатива на провежданите тестове за токсичност с конкретната повърхностна вода за изчисляване на отношението (WER, СКдест.вода/СКреална проба) и въвеждане на специфични стандарти. МБЛ осигурява количествена рамка за оценка на токсичните ефекти, които предизвикват металите със специфични характеристики на водите като твърдост (Ca, Mg), pH, концентрация на POM. Равновесният химически суб-модел инкорпорира взаимодействието метал-биотични лиганди за изчисляване на акумулацията на метала на мястото на въздействието като функция от характеристиките на водата. Суб-моделът на токсичност използва изчислената акумулация за успешно прогнозиране на наблюдаваните вариации на токсичността с промените в характеристиките на водата. Това позволява да се разработят специфични стандарти за качество. Това е следващото, по-прецизно стъпало на оценка след приемането на твърдостта на водата като показател, който определя токсичността на елементите.

Моделът беше разработен в средата на 90-те години и предложен на регулаторните органи. Например МБЛ за Си предвиждаше токсичната фракция на метала в повърхностни води за определени граници на pH (6-9) и POM. Той свързваше наблюдаваната токсичност

(около 150 теста за екоотоксичност) с характеристиките на водата (рН, съдържание на РОМ, твърдост, концентрация на аниони) и на тази база прогнозираше концентрациите, които няма да предизвикват токсичен ефект във водната околна среда.

Разработен в началото само за някои метали (мед, сребро) и за някои биологични видове, последните изследователски усилия доведоха до успешното му развитие като постепенно той обхваща по широк кръг от елементи и организми. Проведените изследвания доказаха, валидността и потенциалната приложимост на МБЛ в регулаторен контекст. Натрупаните допълнителни данни за структурата и стабилността на комплексите на металите с РОМ и прецизирането на стабилитетните им константи, установяването на точни константи за взаимодействието на металите с биотичните лиганди допринесоха за утвърждаването му в практиката на почти всички регулаторни органи в света. Все пак трябва да се признае, че повечето първоначални усилия при прилагането на модела бяха съсредоточени върху предсказване на токсичност и то на остра токсичност за различни организми, като функция от характеристиките на водата. Нямахме достатъчно информация за потенциалната приложимост на модела при оценка на хронична токсичност за по-широк кръг организми. По отношение на предвиждането на ефекти на хронична токсичност (т.е. не само преживяемост, а и влияние върху растеж и репродуктивност) за водни организми от различни трофични нива като водорасли, безгръбначни и риби моделът беше развит основно в Европа и включен при оценката на риска и при утвърждаването на общи СКОС при прилагането на РДВ. Практически всички новоприети стандарти отчитат биодостъпността и влиянието на физикохимичните показатели върху нея.

Най същественото предимство на МБЛ е, че дава възможност **да се корелира концентрацията и специацията на металния йон с токсичните ефекти, които предизвиква за регулаторни цели.**

Моделът на биологичните лиганди страда от редица несъвършенства:

- ✓ предполага термодинамично равновесие и в общия случай по-бърза дифузия до клетъчната мембрана, отколкото през нея. Ако обаче това допускане не е вярно трябва да се има предвид и концентрационния градиент. Също така трябва да се обърне внимание на това, че метали като Ni^{2+} Co^{2+} Cr^{3+} Al^{3+} образуват кинетично инертни комплекси, което прави преположението за термодинамично равновесие съмнително и изискващо внимателен контрол или да се мисли за приложение на модела в неравновесни условия. За последното няма достатъчно разработени приложения.
- ✓ равновесните константи са определени в моделни експерименти, а се апроксимират процеси, протичащи в реалната околна среда.
- ✓ не се взема предвид вторичната акумулация, в резултат на консумация на натоварени със замърсители организми.
- ✓ трудно се отчита взаимодействието и сумарните ефекти, когато едновременно присъстват няколко замърсителя.
- ✓ концентрацията на свободния йон трудно се определя експериментално и в общия случай се изчислява.
- ✓ възникват съмнения относно проведените тестове за токсичност, доколкото точно са определени именно свободните йонни концентрации при интерпретация на резултатите.

- ✓ съществен проблем остава определянето на химичните форми на микроелементите. В програмните кодове това се прави с различни програмни продукти. Във всички случаи изчисленията са основани на предполагаемо термодинамично равновесие, което не винаги е вярно. Същевременно има разработени полеви методи на базата на дифузионни градиенти в тънки филми или проницаеми мембрани, които позволяват определянето на биодостъпни химични форми в полеви условия. Тези методи не са стандартизирани и за момента трудно биха могли да се стандартизират. Те са една много добра алтернатива и в определени случаи се използват като доказателство за доказване на валидността на изчислителните модели.

Независимо от това МБЛ се счита в момента за един от най достоверните инструменти за определяне на токсичност и биодостъпност за метални йони. Той прогнозира екотоксикологично релевантни концентрации като комбинира специфичните характеристики на водата с данните за екотоксичност.

В редица страни МБЛ се прилага при оценка на риска, и за отпадни води и за смесени зони.

2.2 Приложение на МБЛ за регулаторни цели

Въведената в националното законодателство Директива 2013/39/ЕС както и изискванията на Техническото ръководство за извеждане на СКОС за метали изискват прилагането на подходящи концепции и модели за оценка на биодостъпността на металите във водна околна среда. В отговор на регулаторните изисквания бяха разработени редица модели за изчисляване на биодостъпни концентрации и прилагането им за регулаторни цели. Разработените пълни МБЛ изискват относително сложни изчисления и голям брой входни параметри за оценка на биодостъпността. Прилагането им предполага висока квалификация и знания в областта на химията на елементите във водната околна среда и много добро познаване на биологичните процеси на биоаккумуляция и токсичност. Практическото приложение на тези модели е в научно-изследователски центрове и лаборатории, в които детайлно се проследяват и описват процесите на взаимодействие на различните химични форми на металите с водните организми. За регулаторни цели и за оценка на биодостъпността на металите в ежедневната практика бяха разработени опростени модели, които изискват значително по-малък брой входни параметри и позволяват получаването на резултати за биодостъпността на металите. Тези модели бяха внимателно валидирани чрез сравняване на получените по тях резултати, с резултати, получени по така наречените пълни модели и след постигането на достатъчно добро съгласуване предоставени за практическо прилагане за регулаторни цели. На практика резултатите, получени по опростените модели са по-консервативни в сравнение с резултатите, получени по пълните модели, защото не се вземат предвид всички параметри, влияещи върху биодостъпността. Предложението е да бъде възприет и прилаган един изключително удобен модел за оценка на биодостъпността на трите елемента Cu, Ni и Zn като първа стъпка. Моделът работи в excel и няма съществени изисквания към параметрите на компютъра, на който се инсталира. На свободен достъп е и се обновява с всяка следваща нова разработка. Този модел е включен и в Техническото ръководство от 2014 г. за оценка на биодостъпността.

<http://bio-met.net/bio-met-bioavailability-tool/>

Моделът включва елементите Cu, Ni и Zn. Използвайки същия принцип и практически същия подход е разработен модел за оценка на биодостъпността на Mn и биодостъпността на Pb. Параметрите, които оказват съществено влияние и са включени в моделите за оценка на биодостъпност на Cu, Ni, Mn и Zn са pH, Ca и DOM (разтворена органична материя); за Pb параметърът е само DOM.

Към настоящия доклад, в електронен вариант е приложен пример за прилагане на модела на bio-met за МБЛ с данни, предоставени от БДЧР.

За оценка на биодостъпност на Mn има разработен модел от Агенцията за опазване на околната среда на UK и Изпълнителят предлага да се приеме използването на този модел. В действителност организацията на входните данни и изчисленията са аналогични на тези за Cu, Ni и Zn.

<http://www.wfduk.org/tagged/bioavailability-assessment-tool>
[m-BAT tool 20150206 with test data.xlsm](#)

На същия сайт е и разработения модел МБЛ за оценка на биодостъпността за Pb. Използването на този модел ще улесни значително оценката на химично състояние. Необходими са данни за разтворен органичен въглерод DOC.

<http://www.wfduk.org/tagged/bioavailability-assessment-tool>
[Final Pb Screening Tool.xlsm](#)

2.3 Пробовземане и анализ на параметрите, необходими за оценка на процесите на акумулация и биодостъпност

Прилагането на опростените модели на биотичните лиганди, разработени за регулаторни цели изисква определянето на параметрите: pH, Ca, твърдост и разтворена органична материя. Прилагането на модела на биотичните лиганди изисква химичният елемент, за който се прилага и съпътстващите параметри да бъдат анализирани едновременно. Не е допустимо тези параметри да се анализират макар и двукратно в границите на поръчката и резултатите да се разпространят при изчисляване на средногодишни концентрации от предишни години. Прилагането на модела налага да се изчисляват локални концентрации по модела и след това да се изчисляват средногодишни концентрации. Моделът на биотичните лиганди е валидиран и тестван за огромен брой организми и водни тела в ЕС. За регулаторни цели се прилагат само опростените му версии за целите на оценката на риска.

В данните от мониторинг има достатъчно достоверни данни за параметрите pH и съдържание на Ca. Единственият параметър, за който няма добра база данни е разтворена органична материя – силно вариращ в зависимост от условията параметър, за който дори се препоръчва използване на медиана (за да се елиминират екстремните стойности) – не е възможно двукратно пробовземане в границите на една година да се приеме за достоверна оценка. Поради тази причина тези параметри не са анализирани при изпълнение на поръчката.

Съществен проблем, който би възникнал при приложение на МБЛ са относително тесните граници на параметрите, характеризиращи водната проба и влияещи най-съществено на резултатите за биодостъпни концентрации.

Във всички страни членки се поставя въпроса за препоръки при оценка на водни тела, чийто параметри за извън тестваните граници на параметрите на МБЛ. Счита се, че основните параметри влияещи върху биодостъпността на елементите са параметрите рН и съдържание на Са. Като по-сериозен се очертава проблема за водни тела, за които рН и Са са под граничните стойности на параметрите. Доказано е, че концентрации на Са над приетата горна граница нямат по-високо защитно действие по отношение на водните организми. При прилагане на модела за съдържания на Са над горната граница се вписва приетата гранична стойност за Са. Най-общо същото важи и за рН, което е по-високо от граничната стойност – вписва се граничната стойност. За водни тела с много висока чувствителност рН под граничната стойност в комбинация с Са под граничната стойност е необходима внимателна преценка. Като най-удачен вариант се приема употребата на приетия генеричен СКОС без корекция за биодостъпност.

Малко вероятно е да има водни тела със съдържание на DOC > граничните стойности.

Трябва да се подчертае, че моделът е разработен за пресни води и не може да се прилага за преходни и морски. Вероятно е възможно да се правят оценки за преходни води, но трябва да се прилага с необходимата преценка за степента на влияние на морските води. Напр. устия на реки с намалени водни количества и значително по-сериозно влияние на морските води в определени сезони.

В резюме за Са > Са_{гр} се използва стойността за Са_{гр}. За рН > рН_{гр} се използва рН_{гр}. За води с рН и Са под граничните стойности се използва генеричен СКОС без корекция за биодостъпност.

Заключение:

Приложението на МБЛ е възможност за определяне на биодостъпни концентрации, но достоверни изводи за локалните СКОС, зависещи от специфичните параметри, характеризиращи водното тяло, могат да се правят само ако има достатъчно данни за тези параметри.

Съществен и много значим параметър е разтворената органична материя (ПОМ или DOC). . Необходимо е включването му в програмите за мониторинг с използването подходящи аналитични методи.

Определянето на трите параметъра рН, Са, DOC едновременно с определянето на съответните елементи е задължително условие за прилагането на МБЛ.

3. ИЗБОР НА ВЕЩЕСТВА СЪС ЗНАЧИТЕЛЕН ПОТЕНЦИАЛ КЪМ НАТРУПВАНЕ В СЕДИМЕНТ И БИОТА. ПРЕЦЕНКА И ИЗБОР НА ПОДХОДЯЩАТА МАТРИЦА ЗА АНАЛИЗ НА ВЕЩЕСТВАТА. ПРЕДЛОЖЕНИЕ ЗА ИЗБОР НА БИОЛОГИЧНИ ВИДОВЕ /ИНДИКАТОРИ СРЕД РИБИ, МЕКОТЕЛИ, РАКООБРАЗНИ И ДР. БИОТА /ЗА АНАЛИЗ НА ВЕЩЕСТВАТА В БИОТА

Оценката на състоянието на дадено водно тяло е комплексна задача и едно от сериозните достойнства на РДВ е изискването поведението на замърсителите да се разглежда от гледна точка на поведението им във всички фази на водната екосистема. Мониторинг на седимент и биота може да се използва в комбинация с мониторинг на вода

за по-пълно охарактеризиране на състоянието на водното тяло и за достоверна оценка на концентрационното ниво на замърсителите, процесите, в които участват т.е. разпределението им в отделните фази както и промените в концентрациите с течение на времето. Само подобна комплексна оценка би дала вярна картина за необходимостта от мерки и за ективността на предприетите мерки.

За приоритетните вещества и определени други замърсители са изведени СКОС за водната фаза, които гарантират защитата на всички организми срещу вредните им ефекти. Оценка на химичното/екологично състояние на водното тяло може да бъде направена единствено въз основа въведените и приети на европейско ниво СКОС за води. Съществен проблем, който възниква при определяне на СКОС за малко разтворими във вода, силно хидрофобни замърсители е изключително ниската стойност на СКОС за води, в редица случаи по-ниска или твърде близка до границата на определяне на най-добрите аналитични методи. В резултат, провеждания мониторинг (анализ на водни проби) за тези вещества е с ниска достоверност, което от своя страна води до ниска достоверност на окончателното решение за статуса (химичен или екологичен) на водното тяло. Същевременно бяха получени нови данни за екотоксичност на някои замърсители и нови данни за тяхното поведение във водната околна среда. Показано бе, че в някои случаи приетите СКОС за тези замърсители, за води (приемат се на база директна екотоксичност) не са достатъчни за защита и от вторично замърсяване (консумация на замърсена биота). За подобни замърсители е необходимо приемането на още по-ниски СКОС, което прави анализът им във води практически невъзможен. Постиганите LOQ и на най-добрите аналитични методи са по-високи от приетите СКОС за води. Очевидното решение за подобни замърсители е определянето им в друга фаза (матрица) на водната околна среда – седимент или биота. Въвеждането на СКОС за биота е трудна, но не неизпълнима задача, защото за част от хидрофобните замърсители има достъчно пълна база данни от проведени тестове за екотоксичност и има възможност да бъдат изведени достоверни СКОС за биота. В двете Директива 2008/105/ЕС и Директива 2013/39/ЕС бяха приети СКОС за хидрофобни замърсители в биота (Таблица 2). Оценката на химичното състояние на водното тяло по тези замърсители трябва да се извършва на базата на приетите СКОС за биота. Всяка страна членка трябва да избере подходяща биота, в която да бъдат определяни тези замърсители за целите на оценката на химично състояние.

Таблица 2 СКОС за биота за човешка консумация и за хищници (вторично отравяне)

Table 5.3 Biota quality standards (QS_{biota}) derived for the two different protection goals.

Substance	QS _{biota, hh food} [µg/kg ww]	QS _{biota, sec pois} [µg/kg ww]
Brominated diphenyl ethers	0.0085	44
Fluoranthene	30	11522
Hexachlorobenzene	10	16.7*
Hexachlorobutadiene	12.2*	55
Mercury	500*	20
PAHs	5	No data available
Dicofol	134	33
PFOS	9.1	33
Dioxins dioxin-like compounds	0.0065 (TEQ)	For comparison purposes only: 0,0012 (TEQ)
HBCDD	6100	167
Heptachlor/-epoxide	0.0067	33

Въвеждането на СКОС за биота за останалите хидрофобни замърсители на европейско ниво е затруднено поради липсата на достъчно данни за екоотоксичност и проведени лабораторни и полеви изследвания. Определянето им в биота обаче може да се използва за оценка на тенденции и въздействието им върху биологичните параметри на водното тяло. В този аспект за целите на проследването на тенденциите и преценката за въздействието на предприетите мерки може да бъдат приети национални СКОС за биота и за останалите хидрофобни замърсители в биота на базата на разработените Технически ръководства.

За комплексна оценка на степента на замърсяване на дадено водно тяло, за евентуална прогноза за бъдещи замърсявания (след наводнения) и за оценка на въздействието на приетите мерки се предлага определянето на хидрофобни замърсители в седимент.

3.1 Критерии за избор на замърсители (съгласно Директива 2008/105/ЕО и измененията в Директива 2013/39/ЕО), с висок коефициент на сорбция, които да бъдат определяни в седименти или суспендирана материя.

В европейски мащаб бе взето общо решение: няма да се приемат СКОС за седименти, поради съществените различия в структурата им и поведението на замърсителите в тях. В резултат не се предполага оценка на химично състояние на базата на определяне на съдържанието на даден замърсител в седимент. В този смисъл приемането на национални стандарти за качество за седименти се свежда до приемане на стойност, под която не се очаква да бъдат наблюдавани вредни ефекти върху качеството на водната околна среда. Анализът на седимент в замърсени райони се използва само за оценка на тенденции. Изборът на веществата, за които се препоръчва определяне в седимент се основава най-вече на препоръките на: REACH Regulation (EC) No 1907/2006 (ECHA, 2008, Chapter R.7b) и Техническо ръководство за определяне на СКОС, Ръководство 27 от Общата стратегия за прилагане на РДВ „Technical Guidance for Deriving Environmental Quality standards, 2011 г. и се определя от:

- физикохимичните свойства на замърсителите - колкото по-ниска е разтворимостта на съединението и по-виска хидрофобността му, толкова по-силна е склонността му към адсорбция върху повърхността на частиците на суспендираната материя или частиците на седимента;
- начина им на разпределение в системата седимент/вода;
- стабилността им във водната фаза и седимента;
- токсичността им по отношение на бентосни организми;

Като количествен критерий за оценка на способността на веществата за натрупване в седимент се приема **адсорбционния коефициент (K_{oc})** или **коефициента на разпределение октанол-вода (K_{ow})**. Адсорбционния коефициент показва подвижността на веществото в почвата и вероятността да бъде извлечено от почвата (счита се, че същото поведение ще се наблюдава и за седименти). На практика той представлява количеството адсорбирано вещество за единица органичен въглерод в седимента ($K_{oc} = K_d / (\% \text{ org.C})$). Стойности на $\log K_{oc}$ или $\log K_{ow}$ над 5 дефинират вещества с високо натрупване (акумулиране) в седименти. Трябва да се обърне особено внимание и да се вземе решение по отношение на замърсители с коефициент на разпределение октанол-вода (K_{ow}) в интервала 3 до 5.

Съществено изискване за интерпретацията на резултатите за съдържание на замърсители в седимент и биота е наличието на предварителни знания за поведението на замърсителя (коэффициенти на разпределение, склонност към сорбция, склонност към биоакмулиране), неговите физикохимични свойства и данни за концентрационните нива, на които най-често се среща във водната околна среда. Физикохимичните параметри, характеризиращи поведението на замърсителите в околната среда са систематизирани в Приложение 13 и са приложени към този доклад в електронен формат.

3.2 Преглед на критериите за избор на химични замърсители, които се определят преимуществено в биота.

Трябва да се вземат предвид характеристиките на замърсителите, изисквани съгласно REACH Regulation (EC) No 1907/2006 (ECHA, 2008) т.е. вероятност за токсичност по трофичната верига. Изборът на замърсители за наблюдение в биота се определя от:

- физикохимичните им свойства (липофилност, хидрофобност), стабилност във водна околна среда, размер на молекулата;
- риск за токсичност по трофичната верига, т.е. за организми, консумиращи биотата (бозайници и птици), определя се от коефициента на акумулиране;
- риск за токсичност за хората, консумиращи биотата;

Количествените критерии, които се използват за оценката са : **коефициент на биоконцентриране (BCF)** и **коефициент на биомагнификация (BMF)**. Съществуват малки вариации в определенията на двата коефициента. Колективът възприема трактовката в Техническо ръководство за определяне на SKOC, Ръководство 27 от Общата стратегия за прилагане на РДВ „Technical Guidance for Deriving Environmental Quality standards, 2011 г.:

BCF – коефициент на биоконцентриране, който се дефинира като съотношение на концентрациите на замърсителя в организма и във водата.

BMF – коефициент на биомагнификация, който се дефинира като съотношение на концентрациите на замърсителя в организма и концентрацията му в храната (плячката).

В количествен аспект при BMF по-висок или равен на 1, или при липса на информация за BMF, BCF по-висок или равен на 100 предполагат определяне на замърсителя в биота. Ако и двата коефициента са известни, оценката се основава на по-достоверния, не на по-високия. В повечето случаи това е BCF. Ако липсва информация за двата коефициента, решението може да се вземе като се има предвид коефициента на разпределение октанол/вода – граничната стойност е $\log K_{ow} > 3$, която показва вероятност за биоакмулиране.

Трябва да се има предвид и вероятността за бързо разграждане (лесна биоразградимост или време на полуразпад от хидролиза $< 12\text{h}$ при pH 9.5, 20 ° C) или бърз метаболизъм в организма. Ако е така, тогава мониторинг на замърсителя във флората и фауната, не се препоръчва. Размерът на молекулата също има значение и може да бъде индикатор за ограничено биоакмулиране на веществото. Много обемисти молекули със значителни размери трудно ще минават през клетъчните мембрани и следователно няма да са биодостъпни.

Химични елементи

По отношение на химичните елементи трябва да се вземе предвид спецификата в тяхното поведение и възможността за биотрансформации на химичната им форма в процеса на биоакмулиране. Например рибите акумулират неорганичен Hg и го биотрансформират в по-токсичната му форма метил-Hg и обратно пак те акумулират As и го биотрансформират в на практика не токсичния As-betain. Биомагнификация при химичните елементи рядко се наблюдава и ако съществува тя обичайно включва участие на органометални форми на елементите (метил-Hg при Hg; As-betain). За съжаление за останалите химични елементи данните не са така еднозначни, но във всички случаи трябва да се има предвид промяната на химичната форма на акумулирания елемент, промяната в токсичността на акумулирана форма и оттам интерпретацията на крайните резултати. Същевременно липсата на биомагнификация не бива да се интерпретира като липса на експозиция към замърсителя или като липса на въздействие или ефект върху трофичната верига. Дори и при липса на биомагнификация водните организми могат да биоакмулират относително високи количества химични елементи и да се превърнат в сериозен източник на токсични химични форми в диетата на хранещите се с тях организми. За метали не трябва да се използва или да се използва при определени условия като критерий факторът на биоконцентриране. Организмите могат да регулират акумулацията и разпределението на металите със специфични механизми и е възможно за по-замърсени води да се наблюдават по-ниски коефициенти на биоконцентриране и обратно за по-чисти води да се получават по-високи коефициенти на концентриране – в резултат биоаккумуляцията е една и съща независимо от концентрацията на замърсителя във водата. Трябва да се има предвид, че биодостъпността на металите е специфична и зависи от физикохимичните показатели на водата (МБЛ), което прави трудна интерпретацията на резултатите. С известни уговорки могат да се направят следните изводи:

- ако аналитичното определяне на даден елемент е достоверно във водната фаза е разумно оценката на химичното състояние на водното тяло да се прави на основата на измерените във водна фаза средногодишни концентрации като се има предвид МБЛ. По този начин могат да се отчетат относително достоверно специфичните показатели на водното тяло и да се гарантира достоверност и надеждност на направената оценка.
- ако аналитичното определяне на даден елемент не изпълнява изискванията на Директива 2009/90/ЕО, очевидно се налага да бъде избрана подходяща фаза за неговото достоверно определяне. Заключениеята за химичното състояние ще бъдат направени на основата на въведените СКОС за съответната фаза. Интерпретацията на резултатите изисква много добро познаване на поведението на елемента и неговото разпределение в съответната фаза. Например поведението на Hg е изследвано в широк мащаб и в литературата има значителен обем от данни. Препоръчва се определяне в риби, но различните видове показват много различно поведение. Не могат да се направят еднозначни изводи, където трябва да бъде определен Hg, под каква форма преимуществено се натрупва. Въведеният СКОС за биота е твърде общ и общо взето твърде нисък. Значителен обем изследвания показват за риби съдържания на Hg над приетия СКОС. Докладвани са резултати за съдържания на Hg в риби над СКОС дори в моделни експерименти. Това изисква много внимателна интерпретация на получените резултати особено ако няма данни за замърсяване.

- За оценка на дългосрочни тенденции в измененията на концентрациите на химичните елементи обаче се предпочита определяне в седимент или биота. Задължителното условие в този случай е определянето да се отнася за един и същи пункт, в един и същи сезон ако става въпрос за седимент. Предпочита се определяне на биодостъпни концентрации в организми, които освен, че трябва да са от същия вид е необходимо да имат и същите биометрични показатели.

3.3 Обосновано предложение за списък от замърсители, които ще се определят преимуществено в седимент/биота.

Изборът на замърсителите трябва да се направи като се вземат предвид изброените в горните параграфи фактори и след като се разгледат няколко основни фактора:

- Пробовземане и анализ на води е по-лесния вариант, но изисква 12 месечни проби. Интерпретацията на резултатите е по лесна.
- Възможности за лабораторен анализ – разполагат ли лабораториите с методи за определяне на тези вещества във води, които удовлетворяват изискванията на Директива 2009/90/ЕО
- Пробовземане и анализ на седимент е по трудоемко, но може да се провежда веднъж в годината.
- Вероятност за стари замърсявания, които не могат да бъдат установени във води.
- Вероятност за замърсяване, което е сезонно или не е силно изразено и не може да бъде установено във води.
- Наличие на подходящ седимент, с достатъчно висока концентрация на финна фракция и относително хомогенен.
- Предварителни данни за фонов концентрации за химични елементи.

Прилагането на представените критерий към приоритетните вещества и някои други замърсителите включени в Директива 2008/105/ЕО води до получаването на следните списъци със замърсители (като се вземе предвид и списъкът, предложен и в Ръководство 25).

Без претенции за изчерпателност и налагане – анализът на води е по лесен, по еднозначен и по-лесно се интерпретира. Когато е възможно той е за предпочитане. По тази причина замърсителите от Таблица 3 се препоръчва да бъдат определяни основно във води.

Таблица 3 Списък на замърсители, които имат $3 < \log K_{ow} < 5$ и могат да бъдат анализирани във води/седимент/биота, по избор (И)

Приоритетни замърсители	Коефициент на биоконцентрация	Log K_{ow}	Вода	седимент/с успендиран и частици	Биота
Anthracene	162÷1440	4.5	И	И	И
Chlorfenvinphos	27÷ 460	3.8	И	И	И
Chlorpyrifos (-ethyl, -methyl)	1374	4.9	И	И	И
Endosulfan	10 ÷11583	3.8	И	И	И
Naphthalene	2,3 ÷1158	3.3	И	И	И
Pentachlorophenol	34÷3820	5.0	И	И	И
Trichlorobenzenes	120÷3200	4.0÷ 4.5	И	И	И
Tetrachloroethylene		3.4	И	И	И
Cd и съединенията му			И	И	И
Pb и съединенията му			И	И	И

Предложение: Проведените анализи и възможностите на лабораториите на ИАОС към момента, предполагат определянето на тези замърсители предимно във води.

Прегледът на концентрациите им във води за последните 3-4 години и резултатите получени по настоящата поръчка най-общо показват липса на сериозно замърсяване с тези замърсители.

Списък на замърсители, за които се препоръчва определяне в седимент/биота

Таблица 4 Списък на замърсители, за които се препоръчва определяне в седимент/биота

Вещество	Фактор на биоконцентриране	Log K _{ow}	седимент/ суспендиран ни частици	Биота
Brominated diphenyl ethers^a СКОС за биота	14350÷1363000	6.6	X	X
C10-13-chloroalkanes СКОС води	1173 ÷ 40900	4.4÷8.7	X	X
Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)	737÷ 2700	7.5	И	И
Fluoranthene	1700 ÷ 10000	5.2	X	X
Hexachlorobenzene СКОС биота	2040 ÷ 230000	5.7	X	X
Hexachlorobutadiene СКОС биота	1.4 ÷ 29000	4.9	И	X
Hexachlorocyclohexane ^b	220 ÷ 1300	3.7÷4.1	И	X
Mercury and compounds^c СКОС биота		не се прилага	И	X
Nonylphenols ^d води	1280 ÷ 3000	5.5	X	И
Octylphenol ^d води	471÷ 6000	5.3	X	И
Pentachlorobenzene води	1100 ÷ 260000	5.2	X	И
Polyaromatic Hydrocarbons^e СКОС води/биота	9 ÷ 22000	5.8-6.7	X	X
Tributyltin compounds води	500 ÷ 52000	3.1÷4.1	И	X
Trifluralin води	2360 ÷ 5674	5.3	X	И
DDT (including DDE, DDD)		6.0÷6.9	X	X
Aldrin		6.0	X	X
Endrin		5.6	X	X
Isodrin		6.7	X	X
Dieldrin		6.2	X	X

И – фаза по избор

X- предпочитана фаза на водната околната среда

a – Включително Bis(pentabromophenyl)ether, octabromo производно и pentabromo производно

b - HCH (всички изомери) - BCF (lindane)

c – methyl-Hg

d - Nonyl- и Octylphenols не е представен класически коефициент на разпределение (Kow), защото те образуват водородни връзки чрез фенолната хидроксилна група
 е - включва Benzo(a)pyrene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(g,h,i)perylene, Benzo(k)fluoranthene, Indeno(1,2,3-cd)-pyrene. За тези съединения трябва да се вземат предвид метаболитните процеси на високите трофични нива.

Списък на замърсителите, за които се препоръчва определяне в седимент/биота за оценка на дългосрочни промени в концентрациите им е представен в таблица 5.

Таблица 5. Списък на замърсители, за които се препоръчва определяне в седимент/биота за оценка на дългосрочни промени в концентрациите.

Приоритетно вещество	BCF	Log K _{ow}	седимент/суспендирани частици	Биота
Anthracene не			X	
Brominated diphenyl ethers ^a	14350 ÷ 1363000	6.6	X	X
C10-13-chloroalkanes	1173 ÷ 40900	4.4 ÷ 8.7	X	X
Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)	737 ÷ 2700	7.5	И	И
Fluoranthene	1700 ÷ 10000	5.2	X	X
Hexachlorobenzene	2040 ÷ 230000	5.7	X	X
Hexachlorobutadiene	1,4 ÷ 29000	4.9	И	X
Hexachlorocyclohexane ^b	220 ÷ 1300	3.7 ÷ 4.1	И	X
Mercury and compounds ^c биота		не се прилага	И	X
Pentachlorobenzene	1100 ÷ 260000	5.2	X	И
Polyaromatic Hydrocarbons ^e	9 ÷ 22000	5.8 ÷ 6.7	X	X
Tributyltin compounds	500 ÷ 52000	3.1 ÷ 4.1	И	X

И – фаза по избор

X- предпочитана фаза на околната среда

Индексите са същите като в Таблица 4

Определянето на химичните елементи в седимент по стара аналитична процедура (екстракция в царска вода) не носи достоверна информация. Рибите не винаги рефлектират концентрациите на тези елементи във води и е възможно да се получи недостоверна информация. Предложението е елементите с изключение на Hg да се определят във води.

3.4 Предложение за избор на биологични видове /индикатори сред риби, мекотели, ракообразни и др. биота за анализ на веществата в биота

Избор на подходящ организъм. Мониторингът на биота вероятно е най-реалистичния подход за оценка на химичното състояние на дадено водно тяло и за оценка на дългосрочните изменения в концентрациите на замърсителите. Достоверността на оценката обаче силно зависи от приетите критерии за избор на подходящ организъм. Нереалистично е да се мисли, че могат да се изследват реакциите и концентрационните нива на замърсителите във всички организми, характерни за дадено водно тяло. РДВ въвежда изискването за защита на всички организми т.е. водещи могат да бъдат организмите с много висока чувствителност към даден замърсител, за които могат да се наблюдават видими промени в присъствие на този замърсител над определени концентрационни нива или организми, които имат висока склонност към акумулиране на даден замърсител и на практика го концентрират, осигурявайки по този начин възможност да бъде установено присъствието му в околната среда. Същевременно въведеният СКОС съгласно РДВ предполага:

- Защита на човека от вредни ефекти при консумация на биота
- Защита на хищници на върха на трофичната верига (птици, бозайници) от вредни ефекти при консумация на биота
- Защита на водни организми хищници от допълнителни, вторични ефекти при консумация на замърсена биота.

Изборът на подходяща биота се основава предимно на способността и да рефлектира качеството на водното тяло. В случая на оценка на състоянието, изборът се прави на базата на трофичното ниво, за което е изведен СКОС. Съгласно Ръководство 27 ако не е възможно да се осигури мониторинг на вида, за който е изведен стандарта (или на съответното трофично ниво) СКОС се регулира за подходящото трофично ниво на организма, който се използва в действителност. Същевременно изборът се прави като се вземе предвид нивото на защита, което се изисква. Когато има повече изисквания се търси възможност да бъдат удовлетворени всичките.

Най-общо фактори, които трябва да се имат предвид при избор на биологични видове с цел максимално да се намали естествената променливост, характерна за работата с живи организми и да се изпълни изискването за получаване на дългосрочна информация за оценка на тенденции и за оценка на статуса на водното тяло са:

- ✓ На първо място да имат високи коефициенти за акумулиране на замърсители, да отразяват качеството на водата и да се намират на подходящо място в трофичната верига (за което е изведен СКОС);
- ✓ Широко разпространение, често срещан се вид, за да позволява сравнителен анализ на получаваните резултати;
- ✓ Не е защитен вид, не е мигриращ вид;
- ✓ Видът е достъпно дългоживущ, за да позволява анализ на видове по възрастни от година;
- ✓ Лесен е за пробовземане и не е особено капризен, така че да оцелява и в по-неблагоприятна среда;

- ✓ Лесно се определят биометрични показатели (възраст, пол, размер, степен на съзряване). Има достъчен размер за получаване на представителна за анализ проба;
- ✓ Лесно се определя и лесно се отделят подходящи за анализ органи, ако е необходимо;
- ✓ Видове, които не са типични и характерни, а са внесени по някаква причина във водното тяло не би трябвало да се избират за анализ;
- ✓ Препоръчва се да се използват видовете, които се използват за оценка на екологичния статус;
- ✓ Препоръчва се, ако е възможно, да се използват видове, които се консумират от хора и бозайници.
- ✓ Полезно е, ако се предлагат различни видове организми, те да представляват различни трофични нива.
- ✓ Полезно е ако избраният вид е биоиндикатор, т.е. реагира на повишени концентрации на замърсители и като отнасяне и като разпространение.

Преглед на препоръчаните видове за мониторинг като част от добрата практика за мониторинг:

За езера

Костур (*Perca fluviatilis* L.) – широко разпространен вид и широко използван вид, в резултат на което е добре охарактеризиран. Относително постоянен като размер – около 20 cm, размножителен период между февруари и юли.

Платика (*Abramis brama*) – добре охарактеризирана и използвана в редица европейски страни. Често срещана в Централна Европа и в България, подходяща за многократен мониторинг. Храни се предимно с бентосни организми и е подходяща за оценка на замърсяване на седимент. Много добри резултати показват 8-12 годишни екземпляри. Относително нечувствителна към високи концентрации на замърсители

За реки

Платика и Кефал – широко разпространени и широко използвани в редица европейски страни

Пъстърва – препоръчва се за планински водни тела

Мида-зебра – характерна за застошни и спокойни води, тя филтрира растителни и животински микроорганизми. Подходяща както за активен мониторинг така и за тестове за токсичност. Изисква внимание – за някои водни тела може да е инвазивен вид.

За преходни води

Молюски – много подходящи като биоиндикатори, понеже нямат регулаторни механизми върху вътрешните концентрации на замърсителите и имат много високи коефициенти на биоконцентриране за повечето замърсители. Добрите им качества са наложили широката им употреба и оттам многото доброто им охарактеризиране.

В Таблица 6 са представени видовете, които са най-подходящи за мониторинг на замърсители в биота

Таблица 6 *Вещества, предложени за определяне в биота и съответните подходящи видове*

CAS Number	Замърсител	Подходяща матрица
120-12-7	Anthracene	Силно токсичен с висок потенциал за биоакumulация със стойности на BCF в диапазона 162-1440. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка.
470-90-6	Chlorfenvinphos	Силно токсичен с висок потенциал за биоакumulация BCF>100, най-високи стойности на BCF са установени за риби между 27 и 460. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка.
2921-88-2	Chlorpyrifos (-ethyl, -methyl)	Силно токсичен с висок потенциал за биоакumulация BCF>100, със средни стойности на BCF за риби 1374. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка.
115-29-7	Endosulfan	Силно токсичен с BCF>100, най-високи стойности на BCF са установени за риби между 500 и 11 000. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка.
91-20-3	Naphthalene	BCF от 2,3 до 1 158 (по-високите стойности са установени за риби). Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка.
87-86-5	Pentachlorophenol	BCF от 34 до 3 820 за риби. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка.
12002-48-1	Trichlorobenzenes	BCF от 120 до 3 200 за риби. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка.
32534-81-9	Brominated diphenyl ethers Pentabromodiphenylether	Силно изразена биоконцентрация в риби: BCF между 14350 и 27400. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка.
85535-84-8	C10-13-chloroalkanes	Силно изразена биоконцентрация в риби: BCF

		между 1 173 и 7 816 и молюски 24 000-40 900. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка; като алтернативни таксони могат да се използват и видовете от молюските - мида-зебра, речна мида, беззъбки, черна мида.
117-81-7	Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)	Силно токсичен с висок потенциал за биоакumulация със стойности на BCF в диапазона 737-2700. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка.
206-44-0	Fluoranthene	Налице са данни за BCF за риби и ракообразни със стойност около 1 700 и много високи стойности при молюски – 10 000. SKOC се отнася за ракообразни и молюски. Подходяща матрица за анализ са мидите – мида-зебра, речна мида, беззъбки, черна мида и от ракообразните - езерния рак и гамарус.
118-74-1	Hexachlorobenzene	BCF с високи стойности са установени за риби 2 040 до 230 000 и за мекотели 4 000 до 10 000. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка; както и молюски – мида-зебра, речна мида, беззъбки, черна мида.
87-68-3	Hexachlorobutadiene	BCF варира в много широки граници от 1.4 до 29 000, установени за риби, молюски и червеи. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка; като алтернативни таксони могат да се използват и видовете от молюските - мида-зебра, речна мида, беззъбки, черна мида.
608-73-1	Hexachlorocyclohexane	Силно токсичен с BCF>100, при риби от 780 до 2 200 /средна стойност 1 600/, ракообразни и молюски от 220 до 240. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка; като алтернативни таксони могат да се използват и видовете от молюските и ракообразните - мида-зебра, речна мида, беззъбки, черна мида; езерен рак, гамарус.
7439-97-6	Hg и съединенията му	Изключително голям диапазон на вариране на наличните данни за биоконцентрация в разнообразни таксони от биотата, особено за метил-живака /по-токсичната форма/.

		Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка; като алтернативни таксони могат да се използват и видовете от моллюските и ракообразните - мида-зебра, речна мида, беззъбки, черна мида; езерен рак, гамарус; също и таксони от ВВР и макрофитите при някои типове водни тела.
25154-52-3 104-40-5	Nonylphenols (4-nonylphenol)	Силно токсичен с BCF>100, при риби 1 280, молюски от 2 000 до 3 000. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка; като алтернативни таксони могат да се използват и видовете от моллюските - мида-зебра, речна мида, беззъбки, черна мида.
1806-26-4 140-66-9	Octylphenol (4-(1,1',3,3' - tetramethylbutyl)-phenol)	BCF варира от 471 до 6 000 за риби. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка.
608-93-5	Pentachlorobenzene	Силно токсичен с BCF>>100. Наличните данни за BCF варират в много широки граници: от 1 100 до 260 000 за риби. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка.
50-32-8 205-99-2 191-24-2 207-08-9 193-39-5	Polyaromatic Hydrocarbons (Benzo(a)pyrene) (Benzo(b)fluoranthene) (Benzo(g,h,i)perylene) (Benzo(k)fluoranthene) (Indeno(1,2,3-cd)pyrene)	Налице са данни за BCF с високи вариращи стойности при молюски – 9 до 22 000 и ракообразни – 8 800 до 12 800; при риби от 146 до 2 700. SKOC се отнася за ракообразни и молюски. Подходяща матрица за анализ са мидите – мида-зебра, речна мида, беззъбки, черна мида и от ракообразните - езерния рак, гамарус.
36643-28-4	Tributyltin compounds (Tributyltin-cation)	Силно токсичен с BCF>>100, със стойности за риби от 2 600 до 52 000, при молюски от 1 000 до 11 400, ракообразни от 500 до 4 400. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка; като алтернативни таксони могат да се използват и видовете от моллюските и ракообразните - мида-зебра, речна мида, беззъбки, черна мида; езерен рак, гамарус.
1582-09-8	Trifluralin	Средна стойност на BCF за риби – 5 674. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка.

50-29-3	DDT (вкл. DDE, DDD)	Силно токсичен с BCF>>100, със стойности за риби от 600 до 84 500, при моллюски от 1 000 до 11 400, ракообразни от 500 до 4 400. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка
309-00-2	Aldrin	С вероятен висок потенциал за биоаккумуляция BCF>>100 и голям диапазон на вариации на BCF, но малко налични данни; известни стойности на BCF за шаранови риби между 735 и 20 000 – средна стойност 3 348; log k_{ow} =6,5. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка.
72-20-8	Endrin	С висок потенциал за биоаккумуляция BCF>>100 и голям диапазон на вариации на BCF; стойности на BCF за риби между 1 335 и 10 000, средно 3 970; log k_{ow} =3,2-5,6. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка.
465-73-6	Isodrin	С вероятен висок потенциал за биоаккумуляция и голям диапазон на вариации на BCF, но малко налични данни; log k_{ow} =6,75. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка.
60-57-1	Dieldrin	С вероятен висок потенциал за биоаккумуляция BCF>>100 и голям диапазон на вариации на BCF, но малко налични данни; известни стойности на BCF за риби 35 000; log k_{ow} =3,7-6,2. Подходяща матрица за анализ са предложените видове от ихтиофауната: костур, пъстърва, платика, речен кефал, шаран, червеноперка.

4. ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ЗАМЪРСИТЕЛИ В СЕДИМЕНТ/БИОТА

В Таблица 4 са представени замърсителите, които се определят препоръчително в седимент или биота, съгласно техническите ръководства. Трябва да се има предвид обаче, че липсата на SKOC за седименти ограничава този анализ само до оценка на тенденции и е необходима много внимателна преценка за броя на пунктовете за мониторинг и необходимия финансов ресурс за пробовземане и анализ за оценка на тенденции – има замърсяване и се предполага, че то ще намалява или расте, за да има смисъл подобен мониторинг; има подходящ седимент и той е относително хомогенен. Не се препоръчва

определяне на химични елементи в седимент – фоновите концентрации са неизвестни, биодостъпността е неизвестна – резултатите няма да позволяват еднозначна интерпретация. Решението все пак трябва да е съгласувано, защото от друга страна това е относително лесен анализ (варианта извлек в царска вода, приложението на по съвременни подходи е твърде далеч в бъдещето). Замърсителите в червено (таблица 4) задължително се определят в биота, определянето в седимент е за оценка на корелационни зависимости седимент/биота и за оценка на тенденции. Понеже анализът на биота е задължителен за някои замърсители, разумно е и всички останали от таблица 5 да се определят в биота. Необходим е внимателен избор на пунктове за мониторинг с предварителна информация за наличие на подходяща биота. По поръчката има предложени национални SKOC, така че може да се прави оценка на химично състояние с ниска достоверност за замърсители, които не се анализират във води или анализът не отговаря на изискванията.

4.1 Осигуряване на информация за извеждане на SKOC за седименти и биота и оценка на процесите на акумулиране и биодостъпност

Поведението на замърсителите в седимент, тяхната мобилизация/имобилизация и достъпност се влияят от редица фактори и все още няма достатъчно изследвания, за да бъдат изведени подходящи модели, за да се правят прогнози за въздействието им върху водната околна среда. Практическата липса на моделни изследвания за екоотоксичност възпрепятстват извеждането на SKOC за седименти. В последните години в Техническите ръководства се отбелязва, че на практика не е възможно въвеждането на достоверни SKOC за съдържания на замърсители в седименти в европейски мащаб. Допуска се, че седимента е твърде променлив и специфичен и не може да бъде изведен единен стандарт за всички европейски водни тела. Липсват достатъчно данни за проведени полеви или лабораторни изследвания за екоотоксичност на замърсители в седимент. В този аспект, се приема, че по съдържание на замърсители в седимент не може да се определя химичното състояние на водното тяло. Повечето страни приемат, че и в национален мащаб трудно може да бъде изведен единен SKOC за замърсители в седименти и по-скоро приемат стойности за концентрации на замърсители в седимент, под които е сигурно, че няма да наблюдават вредни въздействия. Същевременно седиментът е важен компонент на водната околна среда, който по-малко се влияе от сезонните промени и дава възможност за интегрирана оценка за степента на замърсяване на водното тяло. От тази гледна точка той е изключително подходящ за оценка на тенденции в промяната на концентрацията на замърсители, склонни към акумулиране в седимент. Концентрациите на хидрофобните замърсители, които трудно се определят във води с необходимата чувствителност са по-високи в седимент и могат да бъдат определени с необходимата достоверност. Получаването на надеждни резултати за съдържания на замърсители в седимент за по-дълъг период от време дава възможност за оценка на въздействието на мерките, реализирани за намаляване на замърсяването на водната околна среда или в по-добрия случай за запазването на доброто състояние на водното тяло. Получените резултати за съдържания на замърсители в седимент могат да бъдат сравнени с литературни данни и да бъдат направени относително груби заключения по отношение на степента на замърсяване за всеки конкретен замърсител. Идеята, която се прилага в много страни е да се правят заключения за отсъствие на даден замърсител, когато няма измерени концентрации над границата на определяне на подходящ аналитичен метод във всички изследвани пунктове –

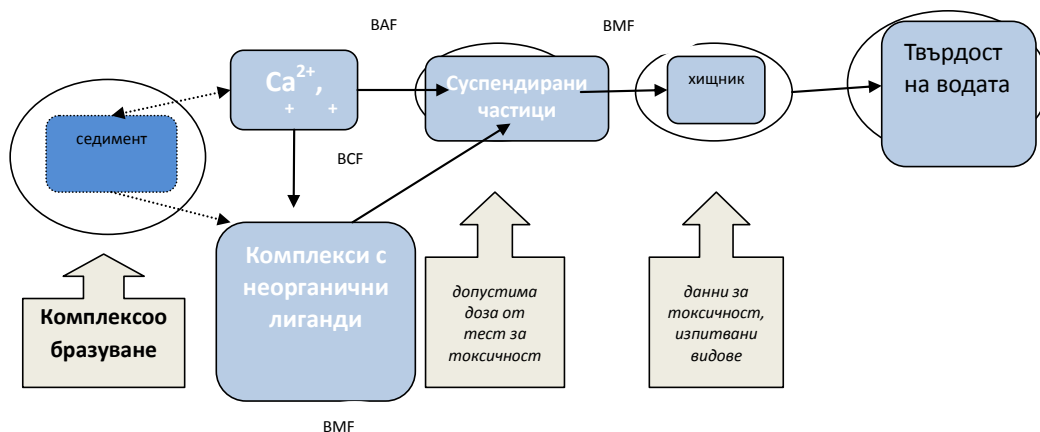
например трифлуралин в нашия случай. По този начин могат да бъдат намалени анализите, необходими за охарактеризиране на водното тяло. В границите на поръчката са изведени стойности, наречени специфични национални стандарти за качество, които могат да служат като индикатори за съдържанието на даден замърсител във водната среда и оттам за оценка на степента на влияние на замърсителя върху химичното състояние на водното тяло и въздействието му върху биотата.

Химични вещества с много ниска разтворимост във вода и тенденция за биокумуляция в хранителната верига създават съществен риск за индиректна токсичност - вторично отравяне вследствие трансфер по хранителната верига, което изисква извеждане на СКОС за биота за такъв тип замърсители. Стандартите за качество за биота определят концентрационни граници в риби, молюски, ракообразни и други представители на биотата, които са храна/плячка за по-високи трофични нива. СКОС за биота са предназначени да осигурят защита на следните целеви групи:

- Човека - от вредни ефекти при консумация на контаминирана с химични вещества храна (риба, молюски, ракообразни и др.);
- Крайните хищници (птици и бозайници) - от риска от вторично отравяне при консумация на плячка, контаминирана с токсични вещества;
- Бентосни и пелагични хищници (напр. хищни риби) - в риск от вторично отравяне.

Понастоящем са разработени методични подходи и технически препоръки за СКОС за биота за първите две цели. Приложими са при определяне на СКОС за биота за пресноводни (води на сушата) и морски (преходни, крайбрежни и териториални) екосистеми.

Общата схема на извеждане на СКОС за биота е показана на фигура. 6.



Фигура 6 Етапи на извеждане на СКОС за биота

СКОС за биота се изразява като концентрация на веществото в пляката - част от храната на крайните хищници в хранителната верига, вкл. и човека, а оценката се извършва чрез директно изследване и мониторинг на биота, изложена на повишени концентрации на замърсителя. Най-съществено значение за извеждане на достоверен СКОС имат проведени моделни тестове за екоотоксичност със значителен брой организми от различни нива на трофичната верига в комбинация с достоверно измерване на акумулираните концентрации на замърсителя. За съжаление много екоотоксични тестове определят токсична концентрация във водната фаза, но липсват данни за нивата на замърсителя, акумулирани в организма на тествания вид. От друга страна моделните лабораторни експерименти не винаги дават адекватна картина за нивата на акумулираните замърсители, ако експериментът се проведе при реални условия. Предвид това, че някъде могат да се вземат и анализират само водни проби се прилага преизчисляване на стандарта за биотата в еквивалентна стойност за водната фаза. Тази процедура позволява да се сравняват изведените СКОС за биота с тези за водна фаза (изведени на база екоотоксичност само за водна фаза) – получаването на близки резултати може да се използва за сравнимост на стандартите за качество и доказателство за достоверност на СКОС изведен за биота. Възможен е и обратния вариант - да се използва СКОС за водна фаза, за да се преизчисли СКОС за биота, когато няма достъчно данни от тестове за екоотоксичност. За това преизчисляване (от биоа за водна фаза и от водна фаза за биота) се използват коефициентите на биоаккумуляция, които в общия случай варират в доста широки граници и зависят от вида на организмите и условията, при които са проведени експериментите. Понеже се приема най-лошият вариант (т.е. най-ниският получен резултат се приема за окончателен СКОС) се допуска, че така изчисления СКОС осигурява ниво на защита еквивалентно на това, което осигурява СКОС за водна фаза. И все пак трябва да се има предвид, че става въпрос за изчислителна процедура, а не за реални и достоверни данни от лабораторни или полеви изследвания.

Вторичното отравяне се свързва с проява на токсични ефекти при по-високите трофични нива в хранителната верига, в резултат на перорален прием на контаминирана храна/ организми от по-ниски трофични нива на водната екосистема.

Хранителната верига, с нейните трофични нива се дефинира както следва за:

- Пресни водни екосистеми
вода – BCF → водни организми – BMF1 → риба → хищник, който се храни с риба
- Морски екосистеми (с допълнително трофично ниво)
вода – BCF → водни организми – BMF1 → риба – BMF2 → хищник, който се храни с риба → краен хищник
, където BCF е коефициент на биоконцентриране, а BMF - коефициент на биомагнификация.

Извеждането на стандарти за биота с цел защита на хищниците от вторично отравяне се базира на диетата. Прилага се само една стъпка на екстраполация – от пляката/храната към хищника; стандартът се изразява като концентрация в пляката (напр. g/kg мокро тегло за цял организъм).

Предвид ограничените данни за орална експозиция на други видове, за сега стандартите за биота се разработват на база на такива за бозайници и птици. Приема се, че така се

осигурява адекватна защита и за другите таксони - в риск от вторично отравяне, например хищни риби.

Исходни за извеждане на СКОС биота, вторично отравяне са данни от налични изпитвания за токсичност, в които е определено ниво без наблюдаван неблагоприятен ефект (NOAEL) или концентрация, при която не се наблюдава ефект (NOEСорална), като се отчитат и разликите в изпитванията, видовете и крайните точки. Използва се най-ниската концентрация, което осигурява протекция на храната и на дивите видове от по-ниски трофични нива.

При избора на данни за определяне на СКОС се използват само резултати от изпитвания за токсичност при експозиция чрез храна или орална експозиция, тъй като вторичното отравяне е свързано изключително с прием по хранителната верига. Данните от оценка на токсичност например на развитието и репродукцията са критични, т.к. позволяват да се разкрият почувствителни крайни точки. Приложими са резултати (NOEC) от хронични изследвания поради това, че последиците от вторично отравяне рядко могат да бъдат демонстрирани при краткосрочни изпитвания. СКОС, изведени при отсъствието на данни за хронични ефекти са свързани с висока степен на несигурност и това се отбелязва в информационните листове.

Данните за токсичност при бозайници или птици се изразяват като концентрация в храната (NOEСорална, в mg/kg–1 храна) или като доза - ниво при които не се установява вреден ефект (NOAELорално, в mg/kg bw/d). При стандартно извеждане на СКОС_(биота, вторично отравяне) се използва концентрацията в храната. В техническото ръководство са представени правилото и коефициентите за конвертиране от доза (NOAEL) в концентрация (NOEC) в храната. Исходният параметър се определя след оценка на резултатите от изпитванията при различни видове, с избор на най-ниския надежден (ЕС, 2003; Lepper, 2005).

СКОС_(биота, вторично отравяне) се извежда чрез прилагане на подходящ оценъчен фактор (AF) към избрания NOEСорална за всеки вид,. Факторите за оценка са подробно представени в ръководството. Величината им зависи от вида (птици/бозайници) и конкретната продължителност на изпитването, което се използва като база.

Най-общо подходът може да се представи по следния начин:

СКОС биота, вторично отравяне = параметър за орална токсичнос / AF (оценъчен коефициент)

При наличие на достатъчно данни може да се приложи вероятностен подход (напр. SSD метода), за който са необходими данни за не по-малко от 10 вида, в т.ч. птици и бозайници, както и релевантни диви хищни видове (риби и бозайници).

При наличие на хронични NOECs и за птици и за бозайници при оценката се използва по-ниската стойност. При отсъствие на данни от изпитване за хронично отравяне и данни само за остра токсичност, за птици се използва практичен подход, като се извежда индикативна СКОС_{биота,птици} с по-висок AF (посочен в ръководството) приложен към най-ниската надеждна средна летална концентрация (LC50) (ECHA, 2008).

На аналогични принципи, с фактор на оценка, почиват и други разработени подходи за извеждане на СКОС_(биота, вторично отравяне), които са описани в техническите препоръки, но към момента са по-рядко приложими поради отсъствие на необходимите данни.

СКОС_(биота, човешко здраве, храна) е предназначен за защита на човека от вредни здравни ефекти при консумация на контаминирани рибни продукти. Подобно на стандартите за биота за защита на хищниците, СКОС_(биота, човешко здраве, храна) се изразява като остатък в храна. За определянето му се препоръчва описаната от Lerper (2005) процедура, като се приема, че приемът на вещество с рибни продукти не превишава 10% от съответната прагова стойност (TL - в $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{d}$), изведена от експериментални данни. Практически такива са ADI, TDI или NOAEL_{орално} и съответен фактор на оценка. Използват се и стандартни допускания, като средно телесно тегло (bw) 70 kg и средна консумация на рибни продукти (0.115 kg/d).

Описаният подход е следван при извеждане на приетите на Европейско ниво СКОС за биота (Директива 2013/39/ЕС). Прегледът на документите за останалите замърсители, които могат да се определят в биота показва, че в действителност не е натрупана необходимата информация за извеждане на СКОС за биота и за други хидрофобни замърсители, които да са валидни на общоевропейско ниво. В този аспект, всяка страна може да изведе, следвайки общите указания, национални СКОС за биота, които обаче не могат да се използват за оценка на химично състояние, а само за оценка на риска за влошаване на качеството на водната околна среда и могат да служат като отправна точка при оценка на тенденции. Трябва да се подчертае, че независимо от положените усилия тези национални СКОС са натоварени с висока недоверност, поради липсата на достатъчно данни. В Приложение 13 в електронен вид е представена информацията на базата, на която са изведени национални стандарти за качество за седименти и биота. Получените резултати за така наречените национални стандарти за качество/критерии за оценка са обобщени в Таблица 7 заедно с преизчислените СК за водна фаза (биота).

Приложение 13 на този доклад, съдържа данни за всяко едно от веществата, за които се предлага определяне на национален СКОС. Информацията е подготвена въз основа на проучените литературни източници, цитирани в съответния информационен лист. По-долу е даден общ списък на основните литературни източници, използвани като информация за изведени СКОС за седименти и биота.

Предлаганите стойности за веществата са определени в съгласие с общите принципи, изложени в Техническо ръководство 27.

При изготвянето на Таблица 7 е приложен последователен подход, който включва следното:

- ✓ Информацията за отделните вещества е структурирана в таблици (за прегледност на обемната, детайлна и много различна по естеството си информация) и съдържа:
 - Данни за екоотоксичност (риби, безгръбначни и водорасли) въз основа на които е изведено предложение за стандарти за качество във водна среда за защита на организмите, населяващи пелагиала (СКводи_СГС (пресни/морски); СКводи_МДК (пресни/морски)). В отделна таблица са специално изведени изпитването и подходът (AF-метод, SSD-подход, моделна среда) на които е основано предложението.
 - Данни за токсичност за организми, обитаващи седимент (когато има такива), въз основа на които е изведено предложение за стандарти за качество за защита на бентосните организми (СКседимент (пресни/морски)) чрез фактор за оценка (AF метод), като е определена и

съответстващата еквивалентна стойност за водна фаза. За веществата, за които няма необходимата токсикологична информация за бентосни организми, е приложен подходът разпределение на равновесието (EqP-метод), като съгласно техническите препоръки определените по този начин стойности следва да се разглеждат като временни поради високата степен на несигурност. В отделна таблица са специално изведени изпитването/данните и подходът (AF метод, EqP-метод, моделна среда) на които е основано предложението.

- Данни за орална токсичност за бозайници и птици, въз основа на които са изведени предложенията за стандарти за качество за биота - за защита на хищниците от вторично отравяне (СКбиота, вторично отравяне) и съответно на човешкото здраве при консумация на рибни продукти (СКбиота, човешко здраве, храна). В отделна таблица са специално изведени изпитването/данните и подходът на които е основано предложението, и еквивалентните стойности във водна фаза, определени с отчитане на съответните коефициенти (BCF/BMF), където е приложимо и съобразно наличната информация.
- Предложенията за стандарти за качество от коментираните по-горе таблици са изведени самостоятелно в обобщена таблица (предварителни стандарти за качество), която включва специфичната цел на защита, стойност и дименсия за матрицата за която е изведен съответния стандарт:
 - пелагични съобщества - стандарт за водна среда;
 - бентосни съобщества - стандарт за седимент;
 - хищници (вторично отравяне) и здраве на човека (консумация на рибни продукти) - стандарти за биота.

Където е приложимо, към предложенията за стандарти са включени и определените еквивалентни стойности за водна фаза.

СКОС за органични замърсители в биота, приложими на общностно ниво, са нормативно регламентирани с Директива 2013/39/ЕС за: бромирани дифенилетири, флуорантен, хексахлорбензен, хексахлорбутадиен и бензо(а)пирен, като маркер за ПАВ. За три от тях (бромирани дифенилетири, хексахлорбензен и хексахлорбутадиен) в Директивата не са определени СГС-СКОС за води; Таблица 7 дава допълнителна информация по отношение на стойностите за водна фаза, еквивалентни на съответните СКОС за биота, само за да се демонстрира подхода. Тези стойности не могат да бъдат прилагани за оценка на химично състояние.

Сравнението на съществуващите СГС-СКОС за води с еквивалентните концентрации във водна фаза на изведените стандарти за качество за биота показва аналогично ниво за: антрацен, С10 – С13 хлоралкани, ди(2-етил-хексил)-фталат (DEHP) и пентахлорбензен. Наличните СГС-СКОС за води са сравнително по-строги спрямо еквивалентните концентрации във водна фаза на определените стандарти за качество за биота за: хлорфенвинфос, хлорпирифос, ендосулфан, хексахлорциклохексан, нафтаден, 4-нонилфенол, октилфенол, пентахлорфенол, трибутил-калаени съединения, трихлорбензени и трифлуралин. Съпоставката отразява принципния подход, че като общ СКОС се приема по-строгият стандарт.

В литературата се изказва мнение, че СКОС за биота дават по-релевантна информация за химичното състояние на водните тела от СКОС за вода, тъй като



AKBA-ENV



„Проучване и оценка на химичното състояние на повърхностните води”

ФИНАЛЕН ДОКЛАД

преработен вариант

концентрациите в организма отразяват приема и токсичността. Обсъжда се, че резултатите от мониторинга в биота могат да бъдат обвързани и с екологичното състояние на водните тела. Довод за това е, че за повечето изследвани органични замърсители оценката по биологични параметри като част от екологичното състояние, определена чрез структурата на водни съобщества (риби), е по-ниска в случаите, когато концентрациите на тези замърсители в риби са били повишени. Освен за контрол на съответствие със законодателно въведени нормативи, концентрацията на тези замърсители в биота може да се използва за идентифициране на източници на замърсяване и провеждане на наблюдение в случаи, които изискват това. Резултатите от определяне на замърсителите в биота се определят като по-представителни при оценка на дългосрочни тенденции. Стандартите за качество за биота са по-подходяща база за сравнение на резултати, от такива, които са получени в рамките на насочени програми за мониторинг в биота, при които измерените концентрации могат да са повлияни от различни абиотични и биотични фактори, специфични за проучваното водно тяло.

СКОС за биота може да бъде информативен и в случаите, когато СКОС-води за някои вещества е в много нисък концентрационен диапазон и е по-подходящо определяне на замърсителя в алтернативна матрица.

Съгласно Техническо ръководство 27, понастоящем се приема се, че СКОС за биота, разработени за защита на хищниците (птици и бозайници) от вторично отравяне осигуряват достатъчна защита за хищниците в бентоса и пелагиала.

ОБОБЩЕНА ТАБЛИЦА НА СКОС, РЕГЛАМЕНТИРАНИ С ДИРЕКТИВА 2013/39/ЕС И ПРЕДЛОЖЕНИЯ ЗА КРИТЕРИИ ЗА ОЦЕНКА /СПЕЦИФИЧНИ СТАНДАРТИ ЗА КАЧЕСТВО (СК) ЗА СЕДИМЕНТ И БИОТА

Таблица 7

№	Наименование	CAS №	СКОС по Директива 2013/39/ЕС						Предложение за СК за седимент		Предложение за СК за биота			
			СГС-СКОС впв	СГС-СКОС дпв	МДК-СКОС впв	МДК-СКОС дпв	седи-мент	биота	вътрешни повърхностни води	други повърхностни води	биота (хищници, вторично отравяне)	Съответствваща концентрация във вода	биота (здраве на човека, храна)	съответствваща концентрация във вода
			µg/l	µg/l	µg/l	µg/l		µg/kg ww	µg/kg ww	µg/kg ww	µg/l	µg/kg ww	µg/l	
2	Антрацен	120-12-7	0.1	0.1	0.1	0.1	нп	нп	24 µg/kg dw AF метод	24 µg/kg dw AF метод	92 222 µg/kg ww (мекотели)	4.9	2 434.8 µg/kg ww (мекотели)	0.128
5	Бромирани дифенилетири	32534-81-9	нп	нп	0.14	0.014	нп	0.0085 (риби)	596 µg/kg ww 1550 µg/kg dw AF метод	119 µg/kg ww 310 µg/kg dw AF метод	44.4 µg/kg ww (риби)	2.5 10 ⁻⁴ (пресни) 1.3 10 ⁻⁵ (морски)	8.5 10 ⁻³ µg/kg ww (риби)	4.9 10 ⁻⁸ (пресни) 2.4 10 ⁻⁹ (морски)
7	C10 – C13 хлоралкани	85535-84-8	0.4	0.4	1.4	1.4	нп	нп	217 µg/kg ww 998 µg/kg dw EqP-метод		16600 µg/kg ww (миди) 2700 µg/kg ww (риби)	0.41	60870 µg/kg ww (миди)	1.49
8	Хлорфенвин фос	470-90-6	0.1	0.1	0.3	0.3	нп	нп	не е определен (не се изисква)	не е определен (не се изисква)	33 µg/kg ww (риби)	0.19	304 µg/kg ww (риби)	1.79

„Проучване и оценка на химичното състояние на повърхностните води”
ФИНАЛЕН ДОКЛАД

преработен вариант

9	Хлорпирифос	2921-88-2	0.03	0.03	0.1	0.1	нп	нп	не е определен (мезокосм среда)	не е определен (мезокосм среда)	67 µg/kg ww (риби)	0.048	608 µg/kg ww (риби)	0.44
9a	Алдрин Σ	309-00-2	Σ = 0.01	Σ = 0.005	нп	нп	нп	нп	2.3 µg/kg ww 10.6 µg/kg dw EqP-метод <i>ориентировъчн о</i>	-	30 µg/kg ww	не се препоръчва преизчисле ние	6.1 * µg/kg ww (сума алдрин + диелдрин)	не се препоръчва преизчисле ние
	Диелдрин Σ	60-57-1	-	-					0.23 µg/kg ww 1.06 µg/kg dw EqP-метод	-	30 µg/kg ww	не се препоръчва преизчисле ние	6.1 * µg/kg ww (сума алдрин + диелдрин)	не се препоръчва преизчисле ние
	Ендрин Σ	72-20-8	-	-					-	0.12 µg/kg ww 0.55 µg/kg dw EqP-метод	30 µg/kg ww	не се препоръчва преизчисле ние	12 * µg/kg ww	не се препоръчва преизчисле ние
	Изодрин Σ	465-73-6	-	-					-	1.1 µg/kg ww 5.0 µg/kg dw EqP-метод	няма данни	-	няма данни	-
9b	ДДТ общо	нп	0.025	0.025	нп	нп	нп	нп	0.37 µg/kg ww 1.7 µg/kg dw AF метод		30 µg/kg ww	не се препоръчва преизчисле ние	610 * µg/kg ww	не се препоръчва преизчисле ние

„Проучване и оценка на химичното състояние на повърхностните води”

ФИНАЛЕН ДОКЛАД

преработен вариант

	пара, пара ДДТ	50-29-3	0.01	0.01	нп	нп	нп	нп	няма данни	няма данни	няма данни		няма данни	
12	Ди(2-етил- хексил)- фталат (ДЕНР)	117-81-7	1.3	1.3	нп	нп	нп	нп	0.1 µg/kg dw AF метод <i>ориентировъчн о</i>		3200 µg/kg ww (миди, риби)	1.3	2920 µg/kg ww (миди)	1.7
14	Ендосулфан	115-29-7	0.005	0.0005	0.01	0.004	нп	нп	0.09 (µg/l) <i>ориентировъчн о</i>		1000 µg/kg ww (риби)	0.2	365 µg/kg ww (риби)	0.073
15	Флуорантен	206-44-0	0.0063	0.0063	0.12	0.12	нп	30 (ракооб- разни и мекоте- тели)	2000 µg/kg dw AF метод	2000 µg/kg dw AF метод	11522 µg/kg ww (ракообразни)	2.4	30 µg/kg ww (ракооб- разни и мекоте- тели)	6.3 10 ⁻³
16	Хексахлорбе нзен	118-74-1	нп	нп	0.05	0.05	нп	10 (риби)	3.7 µg/kg ww 16.9 µg/kg dw EqP-метод	3.7 µg/kg ww 16.9 µg/kg dw EqP-метод	16.7 µg/kg ww (риби)	0.00039	9.74 µg/kg ww (риби)	0.00023
17	Хексахлорбу та-диен	87-68-3	нп	нп	0.6	0.6	нп	55 (риби)	107 µg/kg ww 493 µg/kg dw EqP-метод		55 µg/kg ww (риби)	0.003	12.2 µg/kg ww (риби)	0.0007
18	Хексахлорци кло-хексан	608-73-1	0.02	0.002	0.04	0.02	нп	нп	2.4 µg/kg ww 10.3 µg/kg dw EqP-метод	0.24 µg/kg ww 1.1 µg/kg dw EqP-метод	33 µg/kg ww (риби)	0.026	61 µg/kg ww (риби)	0.047

„Проучване и оценка на химичното състояние на повърхностните води”

ФИНАЛЕН ДОКЛАД

преработен вариант

22	Нафтален	91-20-3	2.0	2.0	130	130	нп	нп	53 µg/kg ww 138 µg/kg dw EqP-метод	53 µg/kg ww 138 µg/kg dw EqP-метод	12 266 µg/kg ww (риби)	23.8	2 435 µg/kg ww (риби)	4.7	
24	4-Нонилфенол	84852-15-3	0.3	0.3	2.0	2.0	нп	нп	39 µg/kg ww 180 µg/kg dw EqP-метод		10000 µg/kg ww (миди)	3.3	8700 µg/kg ww (миди)	2.9	
25	Октилфенол	140-66-9	0.1	0.01	нп	нп	нп	нп	7.4 µg/kg ww 34 µg/kg dw EqP-метод	0.74 µg/kg ww 3.4 µg/kg dw EqP-метод	10000 µg/kg ww (риби)	15.8	8700 µg/kg ww (риби)	13.7	
26	Пентахлорбензен	608-93-5	0.007	0.0007	нп	нп	нп	нп	87 µg/kg ww 400 µg/kg dw EqP-метод		367 µg/kg ww (риби)	0.007 (пресни) 0.0007 (морски)	30 µg/kg ww ориентирано въчно	неприложимо (висока степен на несигурност)	
27	Пентахлорфенол	87-86-5	0.4	0.4	1.0	1.0	нп	нп	25.9 µg/kg ww 119 µg/kg dw EqP-метод		1830 µg/kg ww (риби)	2.4	18300 µg/kg ww (риби)	23.7	
28	Полициклически и ароматни въглеводороди	нп	нп	нп	нп	нп	нп	нп							

„Проучване и оценка на химичното състояние на повърхностните води”

ФИНАЛЕН ДОКЛАД

преработен вариант

	Бензо(а)пирен н маркер за ПАВ	50-32-8	1.7 10 ⁻⁴	1.7 10 ⁻⁴	0.27	0.027	нп	5 (ракообразни и мекотели)	35.2 µg/kg ww 91.5 µg/kg dw EqP-метод	35.2 µg/kg ww 91.5 µg/kg dw EqP-метод	няма данни		5 µg/kg ww (ракообразни и мекотели)	1.7 10 ⁻⁴
	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2							27.2 µg/kg ww 70.7 µg/kg dw EqP-метод	27.2 µg/kg ww 70.7 µg/kg dw EqP-метод	няма данни		-	-
	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9							26 µg/kg ww 67.5 µg/kg dw EqP-метод	26 µg/kg ww 67.5 µg/kg dw EqP-метод	няма данни		-	-
	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	193-39-5							няма данни	няма данни	няма данни		-	-
	benzo[g,h,i]perylene	191-24-2							16.1 µg/kg ww 42 µg/kg dw EqP-метод	1.6 µg/kg ww 4.2 µg/kg dw EqP-метод	няма данни		-	-
29 а	Тетрахлороетилен	127-18-4	10	10	нп	нп	нп	нп	318 µg/kg ww EqP-метод		няма данни		3040 * µg/kg ww ориентирано въчно	
30	Трибутилкалаени съединения	36643-28-4	0.0002	0.0002	0.0015	0.0015	нп	нп	0.0046 µg/kg ww 0.02 µg/kg dw EqP-метод		230 µg/kg ww (риби)	0.038	15.2 µg/kg ww (риби)	0.0025

„Проучване и оценка на химичното състояние на повърхностните води”

ФИНАЛЕН ДОКЛАД

преработен вариант

31	Трихлорбензени	12002-48-1	0.4	0.4	нп	нп	нп	нп	90 µg/kg ww EqP-метод ориентировъчно	4000 µg/kg ww (риби)	2	3650 µg/kg ww (риби)	1.83
33	Трифлуоралин	1582-09-8	0.03	0.03	нп	нп	нп	нп	0.683 µg/kg ww 3140 µg/kg dw AF метод	6700 µg/kg ww (риби)	1.18	1460 µg/kg ww (риби)	0.25

Използвани обозначения, символи и пояснения в Таблица 7

(впв) - вътрешни повърхностни води

(дпв) - други повърхностни води

(нп) - не се прилага

(ww) - мокро тегло

(dw) - сухо тегло

(AF метод) - подход с прилагане на фактор за оценка

(EqP-метод) - разпределение на равновесието; всички стойности, изведени чрез EqP подхода следва да се разглеждат като временни

(Σ) - отнася се за сумата от измерените концентрации за алдрин, диелдрин, ендрин, изодрин

(*) ориентировъчна стойност за „биота - консумация на морска храна“, изчислена съгласно подхода, препоръчан в Е.С. (2011). TGD-EQS

(не се препоръчва преизчисление) - поради много широкия диапазон на вариране на BCF не се препоръчва стойността за биота да се преизчислява за водната фаза

обозначава по-ниската стойност за биота

Съгласно общите методични принципи при повече от една оценка за матрица, като стандарт следва да се приеме по-строгата за дадената цел на защита. При извеждане на стандартите, обаче освен еко/токсикологичната информация се отчитат и други съображения, като пълнота и валидност на базата данни, както и възможностите за аналитично определяне. С оглед на това са изведени предложенията за национални стандарти, които предвид общата налична информация се препоръчват като критерии за оценка при определяне на съответните вещества в биота и са включени в Таблица 8 по-долу.

Таблица 8 Препоръчан критерий за оценка на замърсителите в биота/предложение за национален СКОС за биота

№	наименование	CAS №	препоръчан критерий за оценка при определяне в биота /СКОС за биота	забележка
2	Антрацен	120-12-7	2434.8 µg/kg ww (мекотели)	
5	Бромирани дифенилетири	32534-81-9	0.0085 µg/kg ww (риби)	Директива 2013/39/ЕС
7	C10 – C13 хлоралкани	85535-84-8	16 600 µg/kg ww (миди) 2700 µg/kg ww (риби)	
8	Хлорфенвинфос	470-90-6	33 µg/kg ww (риби)	
9	Хлорпирифос	2921-88-2	67 µg/kg ww (риби)	
9a	Диелдрин	60-57-1	30 µg/kg ww	
	Ендрин	72-20-8	30 µg/kg ww	
	Алдрин	309-00-2	30 µg/kg ww	
	Изодрин	465-73-6	101 µg/kg ww	Според литературния източник СК за биота не може да се изведе поради отсъствие на токсикологични изпитвания. Предвид това, че другите хлорорганични съединения се анализират в биота, стандартът за вода е преизчислен в концентрация в биота.
9b	ДДТ общо (p,p'DDT; o,p'DDT; p,p'DDD; p,p'DDE)		30 µg/kg ww (75 µg/kg ww)	Съгласно литературния източник, индивидуалните компоненти следва да се

				откриват при нива не по-ниски от 50 % от общата (75 µg/kg ww) стойност.
	Пара-пара ДДТ	50-29-3	30 µg/kg ww	
12	Ди(2-етил-хексил)-фталат (ДЕНП)	117-81-7	3200 µg/kg ww (миди)	
14	Ендосулфан	115-29-7	365 µg/kg ww (риби)	
15	Флуорантен	206-44-0	30 µg/kg ww (ракообразни мекотели)	Директива 2013/39/ЕС и
16	Хексахлорбензен	118-74-1	10 µg/kg ww (риби)	Директива 2013/39/ЕС
17	Хексахлорбутадиен	87-68-3	55 µg/kg ww (риби)	Директива 2013/39/ЕС
18	Хексахлорциклохексан	608-73-1	33 µg/kg ww (риби)	
21	Живак и неговите съединения	74339-97-6	20 µg/kg ww (риби)	Директива 2013/39/ЕС
22	Нафтален	91-20-3	2435 µg/kg ww (риби)	
24	4-Нонилфенол	84852-15-3	8700 µg/kg ww (миди)	
25	Октилфенол	140-66-9	8700 µg/kg ww (риби)	
26	Пентахлорбензен	608-93-5	367 µg/kg ww (риби)	
27	Пентахлорфенол	87-86-5	1830 µg/kg ww (риби)	
28	Бензо(а)пирен <i>маркер за ПАВ</i>	50-32-8	5 µg/kg ww (ракообразни и мекотели)	Директива 2013/39/ЕС
29a	Тетрахлороетилен	127-18-4	3040 µg/kg ww <i>ориентировъчно</i>	Съгласно наличната информация тетрачлоретилен не изпълнява критериите изискващи определяне на стандарт за биота, т.к. BCF < 100 (BCF _{риби} : 40-50 измерен; 28.2 изчислен); VMF - няма данни, но не се очаква натрупване по хранителната верига; log Kow < 3 (log Kow - 2.53)

30	Трибутил-калаени съединения	36643-28-4	15.2 µg/kg ww (риби)	
31	Трихлорбензени	12002-48-1	3650 µg/kg ww (риби)	
33	Трифлуралин	1582-09-8	1460 µg/kg ww (риби)	

Таблица 9. Предложения за национални СК за седимент, изведени чрез AF метод (вещества с данни за токсичност за бентосни организми)

№	наименование	CAS №	вътрешни повърхностни води	други повърхностни води
2	Антрацен	120-12-7	24 µg/kg dw	24 µg/kg dw
5	Бромирани дифенилетири	32534-81-9	596 µg/kg ww 1550 µg/kg dw	119 µg/kg ww 310 µg/kg dw
9b	ДДТ общо	нп	0.37 µg/kg ww 1.7 µg/kg dw	
12	Ди(2-етил-хексил)-фталат (DEHP)	117-81-7	0.1 µg/kg dw	
15	Флуорантен	206-44-0	2000 µg/kg dw	2000 µg/kg dw
33	Трифлуралин	1582-09-8	0.683 µg/kg ww 3140 µg/kg dw	

Таблица 9а. Предложение за национални СК за седимент изведени чрез EqP метод

№	наименование	CAS №	вътрешни повърхностни води	други повърхностни води
7	C10 – C13 хлоралкани	85535-84-8	217 µg/kg ww 998 µg/kg dw	
9а	Алдрин	309-00-2	2.3 µg/kg ww 10.6 µg/kg dw <i>ориентировъчно</i>	
	Диелдрин	60-57-1	0.23 µg/kg ww 1.06 µg/kg dw	
	Ендрин	72-20-8	-	0.12 µg/kg ww 0.55 µg/kg dw
	Изодрин	465-73-6	-	1.1 µg/kg ww 5.0 µg/kg dw
14	Ендосулфан	115-29-7	0.09 µg/l <i>ориентировъчно</i>	

16	Хексахлорбензен	118-74-1	3.7 µg/kg ww 16.9 µg/kg dw	3.7 µg/kg ww 16.9 µg/kg dw
17	Хексахлорбутадиен	87-68-3	107 µg/kg ww 493 µg/kg dw	
18	Хексахлорцикло- хексан	608-73-1	2.4 µg/kg ww 10.3 µg/kg dw	0.24 µg/kg ww 1.1 µg/kg dw
22	Нафтален	91-20-3	53 µg/kg ww 138 µg/kg dw	53 µg/kg ww 138 µg/kg dw
24	4-Нонилфенол	84852-15-3	39 µg/kg ww 180 µg/kg dw	
25	Октилфенол	140-66-9	7.4 µg/kg ww 34 µg/kg dw	0.74 µg/kg ww 3.4 µg/kg dw
26	Пентахлорбензен	608-93-5	87 µg/kg ww 400 µg/kg dw	
27	Пентахлорфенол	87-86-5	25.9 µg/kg ww 119 µg/kg dw	
28	Полициклически ароматни въглеводороди	нп		
	Бензо(а)пирен <i>маркер за ПАВ</i>	50-32-8	35.2 µg/kg ww 91.5 µg/kg dw	35.2 µg/kg ww 91.5 µg/kg dw
	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	27.2 µg/kg ww 70.7 µg/kg dw	27.2 µg/kg ww 70.7 µg/kg dw
	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	26 µg/kg ww 67.5 µg/kg dw	26 µg/kg ww 67.5 µg/kg dw
	Indeno[1,2,3-cd] pyrene	193-39-5	няма данни	няма данни
	benzo[g,h,i] perylene	191-24-2	16.1 µg/kg ww 42 µg/kg dw	1.6 µg/kg ww 4.2 µg/kg dw
29a	Тетрахлороетилен	127-18-4	318 µg/kg ww	
30	Трибутил-калаени съединения	36643-28-4	0.0046 µg/kg ww 0.02 µg/kg dw	
31	Трихлорбензени	12002-48-1	90 µg/kg ww <i>ориентирано</i>	

СК за седимент от Таблица 9а могат да се използват до получаване на адекватни данни от изпитвания за токсичност с бентосни организми



AKBA-ENV



„Проучване и оценка на химичното състояние на повърхностните води”

ФИНАЛЕН ДОКЛАД

преработен вариант

Списък на литературните източници, използвани за информация за СКОС за седименти и биота за веществата в Таблица 7

1. E.C. (2011). TGD-EQS: Technical Guidance for deriving Environmental Quality Standards. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive Guidance Document No 27.
2. Anthracene EQS dossier 2011.
3. E.C. (2008a). European Union Risk Assessment Report for Anthracene (CAS-No.: 120-12-7, EINECS-No.: 204-371-1) (Final approved version). Institute for Health and Consumer Protection - European Chemicals Bureau. April, 2008.
4. PolyBDEs EQS dossier 2011, POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS (BDES).
5. Environmental Quality Standards (EQS). Substance Data Sheet. Priority Substance No. 5a. Diphenylether, pentabromo derivative (Pentabromodiphenylether) - CAS-No. 32534-81-9. Final version. Brussels, 15 January 2005.
6. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet. Priority Substance No. 7 - C10-13-Chloralkanes; CAS-No. 85535-84-8 Final version Brussels, 31 July 2005.
7. European Union Risk Assessment Report: ALKANES, C10-13, CHLORO-, CAS Number: 85535-84-8. Final report, October 1999 (published in 2000).
8. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet. Priority Substance No. 8 Chlorfenvinphos CAS-No. 470-90-6. Final version Brussels, 15 January 2005.
9. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS). Substance Data Sheet. Priority Substance No. 9 Chlorpyrifos CAS-No. 2921-88-2 Final version Brussels, 15 January 2005.
10. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet. Priority Substance No. 12 Diethylhexylphthalate (DEHP) CAS-No. 117-81-7 Final version Brussels, 31 July 2005.
11. European Union Risk Assessment Report BIS(2-ETHYLHEXYL) PHTHALATE (DEHP) CAS No: 117-81-7 EINECS No: 204-211-0 RISK ASSESSMENT Final Report, 2008, Sweden.
12. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet. Priority Substance No. 14 Endosulfan (α -Endosulfan & β -Endosulfan & Endosulfan sulphate) CAS-No. 115-29-7 (959-98-8) Final version Brussels, 15 January 2005.
13. Fluoranthene EQS dossier 2011. FLUORANTHENE.
14. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet Priority Substance No. 15 Fluoranthene CAS-No. 206-44-0 Final version Brussels, 15 January 2005.
15. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet. Priority Substance No. 16 Hexachlorobenzene CAS-No. 118-74-1 Final version Brussels, 15 January 2005.
16. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet. Priority Substance No. 17 Hexachlorobutadiene CAS-No. 87-68-3 2005.

17. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet. Priority Substance No. 18 Hexachlorocyclohexane CAS-No. 608-73-1 (HCH). Final version Brussels, 31 July 2005.
18. Naphthalene EQS dossier 2011.
19. E.C. (2003). European Union Risk Assessment Report for Naphthalene (CAS-No.: 91-20-3, EINECS-No.: 202-049-5) (Final approved version). Institute for Health and Consumer Protection - European Chemicals Bureau. 2003.
20. E.C. (2008b). European Union Risk Assessment Report for Coal-Tar Pitch, High Temperature (CAS-No.: 65996-93-2, EINECS-No.: 266-028-2) (Final report, Environment). Institute for Health and Consumer Protection - European Chemicals Bureau. May, 2008.
21. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS). Substance Data Sheet. Priority Substance No. 24 - 4-Nonylphenol (branched) and Nonylphenol. CAS-No. 84852-15-3 and 25154-52-3. Final version Brussels, 31 July 2005.
22. European Union Risk Assessment Report: 4-nonyl-phenol (branched) and nonylphenol, CAS No: 84852-15-3, 25154-52-3 EINECS No: 284-325-5, 246-672-0. Series: 2nd Priority List Volume: 10. European Commission – Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau (ECB). © European Communities, 2002, EUR 20387 EN.
23. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS). Substance Data Sheet. Priority Substance No. 25 Octylphenols (para-tert-octylphenol) CAS-No. 1806-26-4 and 140-66-9 Final version, Brussels, 31 July 2005.
24. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet. Priority Substance No. 26 Pentachlorobenzene CAS-No. 608-93-5. Final version Brussels, 31 July 2005.
25. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet. Priority Substance No. 27 Pentachlorophenol CAS-No. 87-86-5. Final version Brussels, 15 January 2005.
26. PAH-5-6-rings EQS dossier 2011. 5-6 RINGS POLYAROMATIC HYDROCARBONS (PAH).
27. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet. Priority Substance No. 30 Tributyltin compounds (TBT-ion) CAS-No. 688-73-3 (36643-28-4) Final version Brussels, 15 January 2005.
28. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS) Substance Data Sheet. Priority Substance No. 31 Trichlorobenzenes CAS-No. 12002-48-1) Final version Brussels, 15 January 2005.
29. European Union Risk Assessment Report: 1,2,4-Trichlorobenzene (CAS No.: 120-82-1, EINECS-No.: 204-428-0), Final Report, Denmark, 2003.
30. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive. Environmental Quality Standards (EQS). Substance Data Sheet. Priority Substance No. 33 Trifluralin CAS-No. 1582-09-8 Final version Brussels, 15 January 2005.
31. European Union Risk Assessment Report CAS No: 127-18-4; EINECS No: 204-825-9 Tetrachloroethylene Part I – environment PL-1 Volume: 57 Final Report, 2005, United Kingdom.
32. TETRACHLOROETHYLENE. Part I – Environment CAS No: 127-18-4; EINECS No: 204-825-9 SUMMARY RISK ASSESSMENT REPORT. Final report, 2005, United Kingdom.

33. Concise International Chemical Assessment Document 68 TETRACHLOROETHENE World Health Organization. Geneva, 2006.
34. FRAUNHOFER INSTITUT: RÜDEL, H.; FLIEDNER, A. & HERRCHEN, M. (2007): Strategie für ein stoffangepasstes Gewässermonitoring. Machbarkeitsstudie im Auftrag des Lebensministeriums. Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Ökologie. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien (Hg.).
35. Inventory of IPCS and other WHO pesticide evaluations and summary of toxicological evaluations performed by the Joint Meeting on Pesticide Residues (JMPR) <http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpeval/jmpr2006.pdf>

4.2 Оценка на поведението на химични елементи и органични замърсители в седименти и биота на базата на теоретични разработки. Преглед на литературни данни, международни бази данни. Данни за акумулация в седименти и биота на избраните замърсители.

В Приложение 13 са систематизирани данни за физикохимичните характеристики на избраните замърсители като първоначален вариант за оценка на поведението им в системата води/седимент/биота. Вероятно има пропуски, защото литературата и новите данни за приоритетните замърсители се осъвременяват почти ежемесечно и подобна база данни трябва да се осъвременява на кратки периоди от време, за да даде възможност за бърза справка за поведението на замърсителите. Информацията събрана за извеждане на СКОС също е включена като приложение към доклада, както и изведените СКОС. В приложение 13 на доклада са включени всички данни, характеризиращи замърсителите – физикохимични параметри и резултати от тестове за Екотоксичност.

4.3. Пробовземане и анализ на вещества, склонни към натрупване в седимент

Вероятно приемането на универсален подход за избор на точки за мониторинг и пробовземане на седименти е една от най-широко дискутираните теми в областта на контрола на качеството на водната околна среда и същевременно една от разработваните теми в научните среди. Нехомогенността на пробата седимент, както във времето така и в пространството, изисква специализиран подход като съществува голямо разнообразие от решения и предложения. В опит за приемане на обобщен подход, за да се постигне сравнимост на резултатите се препоръчва прилагането на Технически ръководства 7, 19 и 25. На практика не е възможно да се вземе най-доброто решение без предварителна информация, но трябва да се започне и да се прецизира с течение на времето. Разработването и прилагането на програмите за мониторинг на седименти трябва да дадат отговор на въпроси свързани със:

- ✓ Да дадат допълнителна информация по процедурите за оценка на риска за водните тела.
- ✓ Да дадат допълнителна оценка на дългосрочните промени в концентрациите на естествено присъстващи замърсители при естествени условия.
- ✓ Да дадат допълнителна оценка на дългосрочните промени в концентрациите на приоритетни замърсители за водни тела под антропогенно въздействие. Анализът на

- хидрофобни замърсители в седименти дава една по-пълна интегрирана оценка за промените в концентрациите им с по-висока статистическа значимост.
- ✓ Да осигурят информация за трансфера на замърсители за водни тела от гранични райони или към морска околна среда
 - ✓ Да осигурят информация за ефективността на предприетите мерки за ограничаване на разпространението или спиране на изпускането на приоритетни замърсители.
 - ✓ Да осигурят данни за установяване на причините дадени водни тела да не постигнат добро състояние при липса на аналитични данни или при липса на известен източник на замърсяване.

Като правило програмите за мониторинг на седименти се разработват в синхрон с програмите за мониторинг на водната фаза, за да се постигне необходимия допълващ ефект в началото и съответната ефективност в края на периода на изпълнение. Задачата е оценка на химичното състояние на водното тяло и всяка допълваща информация повишава надеждността на направената оценка. Включването на седимент към стратегиите за мониторинг повишава ефективността – водна фаза се анализира най-малко на всеки 3 месеца в годината, докато седименти може да се анализират и веднъж в годината. Доколкото до момента в страната не е имало периодичен мониторинг на седименти, в началото подобна програма ще има характер на проучвателен мониторинг. Като правило задачата представлява оценка на определен вид въздействие и за изходна точка може да се приеме на първо място информацията от анализа на натиска и въздействието и допълнителната информация за съществуващи замърсявания и изпускания предимно на хидрофобни замърсители със склонност към акумулиране в седименти. В този аспект при избор на пунктове за мониторинг на седименти, като първа отправна точка е приета информацията за евентуално замърсяване с хидрофобни замърсители като се има предвид проведен мониторинг на водна фаза (с положителен резултат) или наличие на емисионен източник. На второ място е възприет критерият за големина и представителност на водното тяло, като по този начин се отчита степента му на въздействие върху водната околна среда. Трети основен параметър при избора на пунктове е наличие на подходящ седимент и възможност за пробовземане. Мониторинг на седимент се препоръчва при спокойни води с ниска турбулентност. Водни тела с висока турбулентност не са подходящи за мониторинг чрез седимент поради твърде високата му променливост и дори в някои случаи липсата му. В резюме за целите на настоящата задача като определящи за избор на седимент за мониторинг на хидрофобни замърсители приемаме критериите:

- ✓ Очаквано замърсяване
- ✓ Големина и представителност на водното тяло
- ✓ Наличие на подходящ седимент и възможност за пробовземане

Изборът на броя на точките за пробовземане по дадено водно тяло е свързано допълнително с характеристиките на седимента във времето и пространството. Трябва да се отбележи, че естествената изменчивост на седиментите трудно се прогнозира и окончателното решение за броя и разположението на пунктовете изисква допълнителна предварителна информация. Като правило колкото по-висока е хетерогенността толкова по-

голям трябва да бъде броят на мониторинговите точки. Няма изискване за равномерно разпределение на пунктовете във водното тяло. За хомогенни седименти и спокойни води напр. езера и един пункт е достатъчен. Като правило точките за мониторинг на седимент трябва да са разположени далеч от зоните на смесване – избират се такива надолу по течението когато е постигнато пълно смесване. Избират се точки, в които преобладава фината фракция на седимента – избягват се централните течения на реките, предпочитат се области с по-спокойно течение и повече отложен седимент, по-близо до бреговете; за езера се препоръчват пунктове разположени по-далеч от вливането на реки. Точките за мониторинг трябва да са добре описани и охарактеризирани, да е осигурена възможност за многократно пробовземане за оценка на дългосрочни тенденции. За всеки пункт е разумно да се вземат няколко паралелни проби – в зависимост от целта, те могат да се анализират поотделно, за да се охарактеризира степента на нехомогенност при оценка на дългосрочни тенденции или да се подготви лабораторна средна проба чрез подходящо смесване (не се препоръчва в началната фаза на мониторинг). Трябва да бъде въведена процедура за контрол на качеството на пробовземането като част от общата аналитична процедура (може да се следва стандарта). Веднъж въведена процедурата се спазва за всяко следващо пробовземане.

Дълбочина на пробовземането – както е описано в стандартизираните документи, дълбочината на пробовземане се определя от поставената цел:

- ✓ За оценка на концентрациите на хидрофобни замърсители за настоящ период се препоръчва пробовземане от повърхностния слой 1-5 cm . В редки и особени случаи например много ниска скорост на седиментация или когато се цели доказване на пиково замърсяване, може да се използва горния 0.5-1 cm слой.
- ✓ За оценка на исторически замърсявания или за оценка на състава на седимента се използва сондажна ядка и се пробовзема от по-големи дълбочини. Като правило е добре да има информация за състава на седимента и първичните минерали за интерпретация на резултатите.
- ✓ За оценка на тренда в концентрациите на замърсителите трябва да има предварително приети стратегически цели .

Честотата на мониторинга се определя от скоростта на седиментация (знае се или се определя), която обикновено варира от 1-10 мм/година. Счита се, че концентрациите на замърсителите, особено на хидрофобните с висока адсорбционна способност са относително стабилни в седименти. Препоръките на Директивите и най-често приеманата честота на мониторинг е един път на година за оценка на химично състояние и един път на три години за оценка на дългосрочни тенденции. Доколкото докладваните цикли съгласно РДВ са 6 годишни се препоръчва за първия цикъл и за оценка на тенденциите да се приеме честота един път в годината, за да се осигурят данни за статистическата оценка на измененията в концентрациите на замърсителите. Доколко може да се очаква сезонна изменчивост също е въпрос на предварителна информация. Мониторингът в този случай се

определя от факта дали се приема случайно разпределение - тогава времето за пробвземане е без значение и пробите са с нормално разпределение, или се очаква цикличност и тогава е важно кога точно са взети пробите и колко пъти. Пробовземането като правило се провежда в сезони когато турбулентността е най-ниска и когато биологичната активност е най-ниска. Пробовземане след наводнение не се провежда. В този аспект трябва да се избягват точки, които често са обект на наводнения. Разумно е пробовземането на седимент да се провежда в един и същи период на годината и при едни и същи водни потоци.

Фракция по размер на частиците на седимента, която се анализира. Разпределението на частиците на седимента по размер е изключително важна характеристика при интерпретацията на получените резултати. Вариациите в размера и разпределението по размер на частиците на седиментите е значително и се движи в широки граници. Трябва да се има предвид, че концентрацията на хидрофобни замърсители в резултат на сорбцията им е най-висока върху малки частици с голяма повърхност и в присъствието на високи концентрации органичен въглерод. В резултат концентрациите на замърсителите в седиментите се определят в значителна степен от тези фактори и е необходима нормализация на резултатите, за да се осигури сравнимост и оценка на дългосрочни тенденции. Анализът на фракцията <20 μm осигурява висока чувствителност на анализа и донякъде нормализира резултатите, но изисква много голямо количество седимент и дълго време за пресяване. От прагматична гледна точка за анализ се препоръчва фракцията <63 μm

Параметри необходими за охарактеризиране на седимента:

- ✓ Разпределение на частиците по размер. Определяне на съдържанието на фракцията под 0.63 μm
- ✓ Съдържание на органичен въглерод, Li, Al
- ✓ Редокс потенциал и рН на поровите води.

За анализ се използва фракцията с размер на частиците <63 μm

Анализ на седимент

Пробовземането се провежда съгласно изискванията на ISO 5667 в съответните му части.

Определяне на органични замърсители.

Аналитичните методи включват количествена екстракция с подходящ разтворител и следващо хроматографско измерване. Съществуват и стандартизирани и вътрешнолабораторни методи за провеждане на определенията. Най-общо твърдението е, че методите разработени за анализ на почви могат да се прилагат и за седименти. Методите са добре охарактеризирани, като приложението им зависи от инструменталните възможности на лабораторията.

Нормализация – процедура, която позволява да се представи концентрацията на замърсителя в седимента, така че да се вземе предвид естествената променливост на

пробата – размер на частиците, съдържание на органична материя и минерология. За органични съединения най-често нормализацията е по-отношение на съдържанието на общ органичен въглерод (ТОС). Представя се като резултат съотношението $C_{\text{орг.замърсител}}/C_{\text{ТОС}}$. Съществуват разработени препоръки за изключенията, които трябва да се имат предвид при прилагане на нормализацията.

Определяне на метали.

Аналитичните процедури включват пробоподготовка за привеждане на металите в разтвор и инструментално определяне. Съществува разнообразие от методи за привеждане на металите в разтвор – най широко прилагания подход включва микровълново разлагане (по скоро екстракция) с използване на царска вода и в по-редки случаи с добавка и на HF за пълно разлагане на седимента. Измерването на металите в получените разтвори е най-често чрез ICP-OES – бърз многоелементен метод, който не е натоварен със съществени пречения. В последните години прилагането на AAS във всичките и варианти отстъпва пред ICP-OES заради по-силно изразените матрични пречения и по бавното едноелементно определяне. Интерпретацията на резултатите от този подход изисква познаване на фоновите концентрации на елементите, свързани с геохимичния състав на седимента. Нормализацията на резултатите се провежда с използване на съдържанието на Al или Li. По-точни нормализирани резултати се получават с използване на Li.

Като алтернативен вариант, прилаган и при разработката на Европейските процедури за оценка на биодостъпност на металите в седименти се използва подход, който оценява подвижността на металите. Сравняват се молните съдържания на металите в извлек с 6M HCl с молното съдържание на сулфид (дестилиран като H₂S, отново в 6M HCl). Счита се, че ако в молно отношение сулфида преобладава, подвижността на металите и оттам и тяхната биодостъпност е ниска и обратно ако в молно отношение металите преобладават това означава сериозен риск за околната среда.

4.3.1 Предлагани параметри на програмите за мониторинг на седименти в страната

В Таблица 10 са представени предлаганите параметри на програма за мониторинг на седименти.

Таблица 10 : *Параметри на програма за мониторинг на седименти*

Параметър	
Честота на пробовземане	Една година
Дълбочина на проовземане	1-5 cm
Фракция за анализ	< 63 μm
Съдържание на фракция < 63 μm	Метод предложен от Възложителя
Изпълнение на пробовземане	ISO 5667-12
Аналитичен метод	Предложен от Възложителя

Пунктовете за пробовземане на седимент в рамките на изпълнение на поръчката бяха съгласувани с БД – избрани са точки с предполагаемо замърсяване така, че да се постави началото на оценка на тенденции. Избраните пунктове за пробовземане удовлетворяват изискванията за пробовземане на седимент. Пунктовете бяха допълнително прецизирани след първото пробовземане. Окончателният списък на пунктовете, от които е осъществено пробовзеане в рамките на изпълнение на поръчката е представен в таблица 11, .

Таблица 11 *Списък на пунктовете за пробовземане на седимент*

№	код на пункта по поръчката	Наименование на пункта	Географски координати	
			X	Y
БДДР				
1	ДР-1	р. Осъм след гр. Троян	24.68583	42.97448
2	ДР-2	р. Нишава при гр. Калотина	22.87786	42.99527
3	ДР-3	р. Тимок, след гр. Брегово (преди устието)	22.641090	44.192357
4	ДР-4	р. Дунав, с.Байкал	24.40666	43.71265
5	ДР-5	р. Янтра при с.Каранци	25.66632	43.38482
6	ДР-6	р. Искър при гр. Нови Искър	23.369966	42.821944
7	ДР-7	р. Искър след ПСОВ Кубратово	23.367375	42.777901
8	ДР-8	р. Искър с. Ребърково	23.682306	43.114722
9	ДР-9	р. Искър при с.Ореховица	24.359417	43.585861
10	ДР-10	р. Малък Искър при гр. Роман на устие преди вливане в р.Искър	23.929139	43.146917
11	ДР-11	р. Златна Панега преди вливане в р.Искър, след Червен бряг	24.082925	43.287785
12	ДР-12	р. Лесновска преди вливане в р. Искър, с. Световрачене	23.379389	42.777528
13	ДР-13	р. Огоста на устие преди вливане в р. Дунав, при с.Хърлец	23.83901	43.70978
14	ДР-14	р. Вит при гр. Гулянци	24.69803	43.63389
15	ДР-15	р. Осъм при с.Муселиево	24.85031	43.62908
16	ДР-16	яз. Огоста	23.18925	43.36871
17	ДР-17	яз. Александър Стамболийски	25.17756	43.10482
18	ДР-18	р. Бели Лом, след гр. Разград	26.47873	43.54893
19	ДР-19	Река Русенски Лом – гр. Русе (кв. Средна кула)	25.93718	43.80022
20	ДР-20	Река Черни Лом при с. Червен	26.02472	43.62092
21	ДР-21	Река Цибрица преди устие	23.49385	43.77563
БДЧР				
22	ЧР-1	р. Провадийска, с. Синдел	27.59933	43.11629
23	ЧР-2	р. Камчия, след гр. Шумен	26.99183	43.1772

24	ЧР-3	р. Камчия, моста Варна - Бургас, с. Старо Оряхово	27.821135	43.0199
25	ЧР-4	Белославско езеро	27.6804	43.18699
26	ЧР-5	Варненско езеро	27.80535	43.18285
27	ЧР-6	Бургаско езеро след вливане на р.Айтоска	27.367317	42.510712
28	ЧР-7	р. Караач – устие	27.75413	42.22052
29	ЧР-8	ез. Мандра - изток	27.46888	42.44056
30	ЧР-10	р. Врана, при с.Хан Крум	26.88597	43.20127
31	ЧР-11	р. Врана при с. Кочово	26.849205	43.195502
32	ЧР-12	р. Айтоска – устие	27.338540	42.506861
33	ЧР-13	р. Азмак – устие	27.4789	42.603
34	ЧР-14	р. Русокастренска при с. Тръстиково	27.25997	42.42532
35	ЧР-15	р. Средецка – преди устие	27.2105	42.36155
36	ЧР-16	р. Батова – устие	28.05594	43.35775
37	ЧР-17	р. Двойница – устие	27.85952	42.8287
38	ЧР-18	р. Хаджийска – преди устие,при с. Тънково	27.65503	42.7012
39	ЧР-19	р. Ахелой – устие (к-г Ахелой)	27.63997	42.63401
40	ЧР-20	р. Айтоска след гр. Камено	27.30896	42.56861
41	ЧР-21	р. Ропотамо – с. Веселие	27.62427	42.31041
42	ЧР-22	р. Дяволска – устие	27.72434	42.25779
43	ЧР-23	р. Велека – устие (с. Синеморец)	27.96675	42.05975
44	ЧР-24	р. Резовска – устие	28.01376	41.98087
45	ЧР-25	р. Чакърлийска – след с. Братово	27.30247	42.49754
46	ЧР-26	яз. Камчия	26.86024	42.85625
47	ЧР-27	ез. Вая изток	27.44935	42.49301
48	ЧР-28	Река Голяма Камчия – при моста на шосето между с. Радко Димитриево и с. Салманово	26.99183	43.1772
49	ЧР-29	р.Средецка след гр. Средец	27.2105	42.36155
50	ЧР-30	Река Голяма Камчия – след Дългопол	27.43885	43.04563
БДИБР				
51	ИБР-1	р. Марица, с. Мирово (след гр. Пловдив)	25.123889	42.160833
52	ИБР-2	р. Марица, гр.Симеоновград, след заустването на р. Съзлийка	25.875833	42.023333
53	ИБР-3	р. Марица, гр. Костенец,	23.875	42.301111
54	ИБР-4	р. Тунджа, след гр. Ямбол, с. Ханово	26.515833	42.392222
55	ИБР-5	р. Арда, с. Вехтино	25.003461	41.552921
56	ИБР-6	р. Стара, след гр.Пещера, разклон за с. Брацигово	24.330833	42.046111
57	ИБР-7	яз. Тополница	23.993214	42.46258
58	ИБР-8	яз. Студен кладенец	25.555833	41.655833
59	ИБР-9	Река Чепеларска устие	24.896694	42.156111

60	ИБР-10	Река Черна след гр. Смолян (след ГПСОВ)	24.819472	41.569
61	ИБР-11	Река Тополница мост на пътя Панагюрище Пирдоп	24.140389	42.653389
62	ИБР-12	Река Марица след вливане на река Луда Яна при село Огняново	24.409444	42.143889
63	ИБР-13	Река Сазлийка след град Гълъбово	25.872722	42.143278
64	ИБР-14	Река Тунджа при село Ягода	25.561944	42.545278
65	ИБР-15	Река Тунджа след вливане на река Асеновска при село Самуилово	26.323056	42.583056
66	ИБР-16	Река Арда след град Маджарово (след големия завой при град Маджарово)	25.8725	41.6525
67	ИБР-17	яз. Ивайловград	25.92645	41.64922
68	ИБР-18	р.Марица при гр. Свиленград	26.193694	41.758639
БДЗБР				
69	ЗБР-1	р. Струма, след гр.Благоевград	23.096806	41.966639
70	ЗБР-2	р. Струма, преди границата, около моста до с. Тополница	23.318583	41.413139
71	ЗБР-3	р. Места, след гр.ГоцеДелчев (преди гр. Хаджидимово)	23.773039	41.578325
72	ЗБР-4	яз. Доспат, откъм с. Сърница	24.03209	41.72065
73	ЗБР-5	яз. Пчелина (Лобош)	22.83128	42.53530
74	ЗБР-6	р. Места при границата с Р Гърция	23.854806	41.530556
75	ЗБР-7	р. Доспат при границата с Р Гърция	24.137097	41.558393
76	ЗБР-7-А	р. Доспат при гр. Сърница, преди яз.Доспат	24.01175	41.7406944
	ЗБР-8	р. Струмешница при границата с Р Македония	23.0641	41.394111
77	ЗБР-9	р. Драговищица при границата с Р Сърбия	22.530130	42.414637
78	ЗБР-10	р.Струмешница (преди вливане в р. Струма (след гр. Петрич) мост с. Митино	23.254056	41.434306
79	ЗБР-11	р. Санданска Бистрица преди вливане в р. Струма (след гр. Сандански) преди устие	23.264389	41.542556
80	ЗБР-12	р. Джерман, след гр.Дупница, преди Струма	23.033333	42.160222

Проведени са две пробовземания на седимент, които позволиха да се опишат подробно избраните пунктове и да се получат първоначални резултати за съдържанието на избраните замърсители в тях.

В Приложение 4 е представено подробно описание на пунктовете за мониторинг на седимент и подходящия сезон за пробовземане.

В Приложения 5а,б,в,г и 6а,б,в,г са представени резултатите за съдържанията на замърсителите в пробите седимент, взети при първия и втория цикъл на пробовземане.

4.3.2 Пробовземане на седимент

Пробите се вземат от обучен персонал, като се прилага една и съща методика за пробовземане. Използват се чисти ръкавици и се полагат усилия да се избегне пряк контакт със седимента. Седиментите се вземат от избрани пунктове на левия и/или десния речен бряг, като се препоръчва те да съвпадат с точките, от където се вземат проби мекотели. За предпочитане са фини проби тиня като се избягват пясъчни наноси. Пробовзема се повърхностен седимент. Използвани са различни варианти на пробонабиране в зависимост от избраното място за пробоземане и дълбочината на водата. За по-плитки води пробите се събират чрез драгиране на височина около 5 см като се използва мрежата за макрозообентос за взимане на проби. За седименти, които са достъпни от брега е използвана лопатка за пробовземане. След обезводняване, приблизително едно и също количество седимент от левия и десния бряг се поставят в 10 L кофа и добре се смесват / хомогенизират с лопатки или пръчки от неръждаема стомана/или PP/HDPE.

Аликвотна част от пробата, се прехвърля и се съхранява в широкогърли стъклени съдове (2 x 1 L за всяка проба). Всички съдове са с етикети, на които ясно и четливо, се посочва мястото на вземане на пробата и датата на вземане. В допълнение могат да се отбележат характеристики на седимента и други наблюдения. Веднага след вземане на пробата от седимента, тя се поставя в хладилника на специализирания автомобил или в хладилна чанта, пълна с достатъчен брой замразени, охлаждащи тела, за да се гарантира, че температурата е между 4 и 10 °C и тя ще се поддържа по време на транспорта от мястото за вземане на пробите до лабораторията.

В лабораторията, пробата се смесва с дестилирана вода в съотношение приблизително 3:2 (обем:обем). Получената смес седимент/вода се пресява през сита с различни размери на отворите (5 mm, 1 mm, 224 µm, 63 µm) за отделяне на фракцията с размер на частиците под 63 микрометра. Мокрото пресяване се извършва на вибрационна ситова машина, програмирана на 0.5 и 1.5 mm амплитуда и 10 s интервал за пресяване. Фракцията седимент <63 µm се изсушава при контролирани условия и след това се хомогенизира. Получената суха проба (<63 µm) се прехвърля в 0.25 - 0.5 L стъклена бутилка със широк отвор и се съхранява на тъмно при 4 °C до анализа.

4.3.3 Оценката на резултатите от анализ на седименти включва три аспекта:

- Оценка по отношение на пробовземането и бъдещо използване на пунктовете за мониторинг на замърсители в седименти
- Оценка по отношение на проведените анализи на седимент
- Оценка на получените резултати

Оценка по отношение на пробовземането и бъдещо използване на пунктовете за мониторинг на замърсители в седименти

В настоящия доклад освен достъпността на пункта и възможностите за пробовземане, които са описани в Приложение 4 са коментирани и характеристиките на взетата проба

седимент като гранулометрия т.е. съдържание на фракцията <0.63, както и съдържание на общ органичен въглерод.

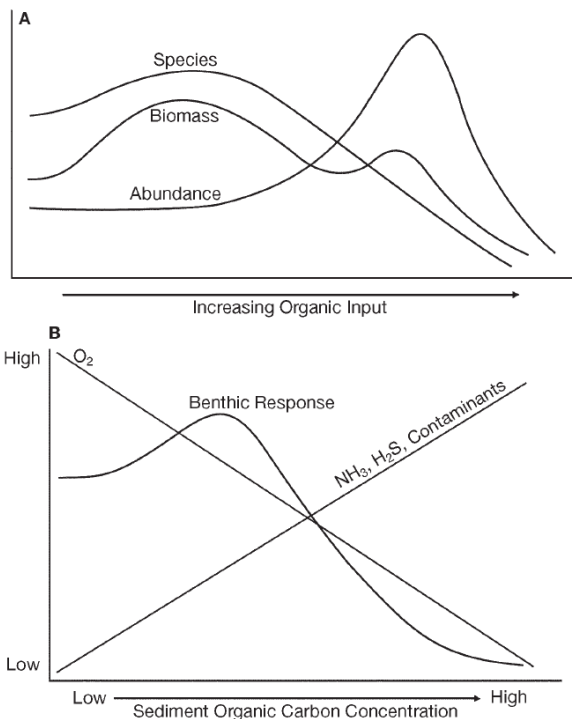
Първичната информация, събрана за пунктовете по време на двете пробоземания е описана в протоколи от пробоземане, които са приложени към този доклад като заверени копия.

За да се избегнат значителните различия между седиментите в резултат на различна гранулометрия се препоръчва нормализация на резултатите. За целта, за анализ се използва само фракцията с размер на частиците <0.63 μm , която се предполага, че акумулира основната част от замърсителите. Същевременно се прилага и нормализация по съдържание на органичен въглерод, за да се уеднаквят адсорбционните свойства на различните седименти. Тази нормализация е напълно достатъчна за оценка на тенденции и получените резултати могат да се сравняват статистически. Проблем възниква когато съдържанието на тази фракция е ниско или когато съдържанието на органичен въглерод е много ниско. При такива случаи прилагането на нормализационната процедура води до получаване на високи резултати, които са само преизчислени, но не и реално получени. Препоръката е подобни ситуации да се избягват, защото очевидно подобен седимент не адсорбира и не акумулира замърсители. При някои от пунктовете, обследвани в рамките на поръчката, при пробите от двете пробоземания са получени значими разлики в съдържанието на органичен въглерод, което предполага за тези пунктове по сериозно внимание при пробоземането на седимент.

Пунктове с понижено съдържание на органичен въглерод (<3000 mg/kg):

р. Искър с. Ребърково, р. Искър при с.Ореховица, р. Струма. след гр.Благоевград, р. Струма. преди границата. около моста до с. Тополница, р. Места. след гр.ГоцеДелчев (преди гр. Хаджидимово), р. Драговищица при границата с Р Сърбия (много голяма разлика между двете пробоземания), р. Джерман. след гр.Дупница, преди Струма, р. Марица. гр.Симеоновград. след заустването на р. Съзлийка, Река Черна след гр. Смолян (след ГПСОВ), р. Камчия. моста Варна - Бургас. с. Старо Оряхово, р. Ахелой – устие (к-г Ахелой).

Органичната материя в повърхностните седименти е важен източник на хранителни вещества за бентосните организми и фактор, определящ тяхното биоразнообразие. Много високото съдържание на органична материя обаче, може да доведе до намаляване на видовото богатство, изобилие и биомаса, поради изчерпване на кислорода и натрупване на токсични продукти - амоняк и сероводород. Увеличението на органичното съдържание на седиментите и увеличаване на съдържанието на финни частици в общия случай може да бъде придружено с увеличаване на съдържанието на химически замърсители. В общия случай могат да бъдат изведени зависимостите, представени на следващата фигура 7. Конкретизацията на стойностите обаче изисква продължителни наблюдения на съдържанието на органична материя, гранулометричния състав и съответстващото изобилие на видове и биомаса.



Фигура 7 Влияние на повишеното съдържание на органичен въглерод

За съжаление няма изведени допустими граници за съдържание на органичен въглерод в повърхностни седименти, няма и достатъчно данни за екотоксичност на замърсители в седименти. Самото физикохимичното поведение и токсичност на замърсителите в седименти е все още обект на научни изследвания. Би било изключително полезно резултатите получени за съдържание на органичен въглерод и съдържание на органични замърсители, получени в рамките на тази поръчка да се свържат с данни за развитието и изобилието на бентосни организми. Доколкото екипът не разполага с подобни данни, коментарът за измерените концентрации на замърсители в седимент ще е единствено на базата на изведени национални стандарти за качество (Табл.9). Вече беше подчертано, че поради липса на данни за поведението и токсичността на замърсителите в седименти няма изведени общи европейски стандарти и в повечето случаи се въвеждат допустими концентрации на замърсителите, под които няма да се наблюдава влошаване на екологичното състояние. Може да се приеме, че концентрации на замърсителите под приетите национални стандарти за качество най-общо гарантират по-нисък риск от влошаване на химичното/екологичното състояние на водното тяло. Съдържание на замърсител под границата на определяне на използвания метод може да се приеме за доказателство за липса на замърсяване, особено в комбинация с данни за този замърсител в биота.

Оценка по отношение на проведените анализи на седимент

В Приложения 5а, 5б, 5в, 5г са представени резултатите, получени в рамките на поръчката за съдържание на замърсители в седимент, във фракцията $<0.63 \mu\text{m}$, нормализирани по съдържание на органичен въглерод .

В Приложения 6а, 6б, 6в, 6г са представени резултатите, получени в рамките на поръчката за съдържание на замърсители в седимент, във фракцията $<0.63 \mu\text{m}$, нормализирани по отношение съдържание на органичен въглерод и по отношение количеството седимент (% фракция $<0.63 \mu\text{m}$) в общото количество отбрана проба седимент.

Проведените лабораторни анализи за определяне съдържанието на замърсители в седименти отговарят на изискванията по отношение на граници на определяне и неопределеност на използваните методи . В Приложение 12 към този доклад е систематизирана информацията за характеристиките на използваните аналитични методи. Също така са приложени заверени копия на протоколите от изпитване, издадени от изпитвателната лаборатория, извършила анализите, които също съдържат тази информация.

Оценка на получените резултати

Поведението на замърсителите в седимент, тяхната мобилизация/имобилизация и достъпност се влияят от редица фактори и все още няма достатъчно изследвания, за да бъдат изведени подходящи модели, за да се правят прогнози на базата на измерените концентрации на замърсителите. Същевременно седиментът е важен компонент на водната околна среда, който по-малко се влияе от сезонните промени и дава възможност за интегрирана оценка за степента на замърсяване на водното тяло. От тази гледна точка той е изключително подходящ за оценка на тенденции в промяната на концентрацията на замърсители, склонни към акумулиране в седимент. Концентрациите на хидрофобните замърсители, които трудно се определят във води с необходимата чувствителност са по-високи в седимент (активната фракция $<0.63 \mu\text{m}$) и могат да бъдат определени с необходимата достоверност. Получаването на надеждни резултати за съдържания на замърсители в седимент за по-дълъг период от време дава възможност за оценка на въздействието на мерките, реализирани за намаляване на замърсяването на водната околна среда или в по-добрия случай за запазването на доброто състояние на водното тяло. Получените резултати за съдържания на замърсители в седимент могат да бъдат сравнени с литературни данни и да бъдат направени относително груби заключения по отношение на степента на замърсяване за всеки конкретен замърсител. За съжаление трябва да се подчертае, че промяна в концентрациите на замърсители в седимент се наблюдава след значителен период от време – замърсителите са здраво задържани и трудно се отмиват. Идеята, която се прилага в много страни е да се правят заключения за отсъствие на даден замърсител, когато няма измерени концентрации над границата на определяне на подходящ аналитичен метод, във всички изследвани пунктове – например трифлуралин в нашия случай. По този начин могат да бъдат намалени анализите, необходими за

охарактеризиране на водното тяло. В границите на поръчката са изведени стойности, наречени национални стандарти за качество, които могат да служат за оценка на риска от въздействието на този замърсител върху качеството на водната околна среда.

В последните години в Техническите ръководства се отбелязва, че на практика не е възможно въвеждането на достоверни СКОС за съдържания на замърсители в седименти в европейски мащаб. Допуска се, че седимента е твърде променлив и специфичен и не може да бъде изведен единен стандарт за всички европейски водни тела. Липсват достатъчно данни за проведени полеви или лабораторни изследвания за екоотоксичност на замърсители в седимент. В този аспект, се приема, че по съдържание на замърсители в седимент не може да се определя химичното състояние на водното тяло. Повечето страни приемат, че и в национален мащаб трудно може да бъде изведен единен СКОС за замърсители в седименти и по-скоро приемат стойности за концентрации на замърсители в седимент, под които е сигурно, че няма да наблюдават вредни въздействия. В този аспект в границата на поръчката бяха изведени национални СКОС за замърсители в седимент. Тяхната достоверност трудно може да бъде доказана поради липса на подходяща база данни от резултати за проведени тестове за екоотоксичност с бентосни организми в седимент. Те имат препоръчителен характер и показват концентрации на замърсители, над които се очаква влошаване на качеството на водната околна среда. Те са изведени за общ седимент във вариант сухо или мокро тегло в зависимост от данните. Това означава, че резултатите получени за фракцията <math><0.63 \mu\text{m}</math> трябва да бъдат преизчислени за общ седимент, за да се направят сравненията с националните СКОС. Тези резултати могат да бъдат резюмирани в няколко аспекта:

- Наблюдава се тревожна тенденция за високи съдържания на общо DDT в много от пунктовете. Тук разбира се може да се предполага, че то е здраво сорбирано и биодостъпно, но за съжаление се открива и в биота. Измерената стойност е изразена като „общо DDT” и е съвсем вероятно това да са метаболитите DDD и DDE.
- Наблюдават се превишения по съдържание на полиароматни въглеводороди
- Наблюдават се превишения по съдържание на трибутилкалай.

Окончателната оценка на резултатите е визуализирана чрез карти, които са приложени към настоящия доклад..

Заклучение

Оценката на резултатите, за съдържание на химични елементи в седимент, изисква значителен обем първоначална информация за фонове концентрации, която към момента не е налична в България. Необходимо е и разработване на нови аналитични методи, за да бъде оценена биодостъпността на елементите. Реализирането на това е свързано с извършването на мащабна изследвателска работа, която да набави липсващата основна/начална база-данни и да послужи като база за сравнение и аргументиране на последващи действия.

Анализът на седимент за съдържание на органични замърсители позволява да се преценят както исторически замърсявания така и да се проследи ефективността на взетите мерки.

Задължително условия за това обаче е да има резултати от регулярно провеждан мониторинг.

4.4 Предложение на аргументиран подход за избор на пунктове и честота на пробовземане за мониторинг на определените в Таблицы 4 и 5 замърсители в биота, приложим за различните типове и категории повърхностни води в четирите БД.

По отношение на способността на някои вещества да се натрупват в живата материя и да се предават по хранителните вериги са налице научни и приложни разработки, както в световен мащаб, така и в национален мащаб основно за химични елементи. В повечето от тях се посочва, че рибите като крайни звена на трофичните вериги са един от най-подходящите индикатори за анализ на веществата със значителен потенциал за биоаккумуляция, особено по отношение на неорганичните химични замърсители (метали, металоиди). Но доколкото биоаккумуляцията винаги е в тясна връзка и с процесите на биоконцентрация и биомагнификация (концентриране, предаване и натрупване по хранителните вериги), е необходимо да бъдат избрани биоиндикатори поне от две различни трофични и/или организмови равнища за всеки от типовете повърхностни води. Освен това наличието на два основни начина за постъпване на химичните замърсители в биотата (чрез средата – в случая вода или храната) води до различна степен на натрупване в различните органи и тъкани, което предполага анализ на тези вещества по отношение на рибите в хрилете и поне един от паренхимните органи със склонност към акумулация – бъбреци, черен дроб. Същевременно трябва да се подчертае, че стандартизацията по отношение на пробовземане на органи на биологични организми е доста трудна и натоварена с висока неопределеност. В някои случаи тази неопределеност е по-висока от неопределеността на измерването. При изпълнението на поръчката е взето съгласувано решение със заинтересованите страни за оптималния подход за страната.

Две са основните задачи, които се поставят при провеждане на мониторинг чрез анализ на биота:

- Оценка на химичното състояние на водното тяло, като се прилагат изведените СКОС за избраните замърсители в биота.
- Оценка на дългосрочни промени в концентрациите на избраните замърсители чрез определяне на концентрациите им в биота.

Три замърсителя: Hg (в двете Директиви е общ Hg, в ръководство 25 е methyl-Hg), hexachlorobenzene (HCB) и hexachlorobutadiene (HCBd) в сладки води трябва да бъдат определяни в биота, съгласно Директива 2008/105/ЕО. Предложени са риби като най-подходящ вид, колкото и широко да е това понятие. Редица страни отдавна са въвели мониторинг на биота като национален подход за оценка на химично състояние, оценка на дългосрочни тенденции и обща оценка на състоянието на видовете във водната околна среда.

За да бъде реализиран мониторинг на замърсителите, представени в Таблицы 4 и 5 чрез биота трябва да бъдат предложени:

- ✓ Подходящи видове за избраното водно тяло

- ✓ Подходящи пунктове за мониторинг
- ✓ Подходяща честота на мониторинг
- ✓ Подходяща техника за провеждане на мониторинг

Вероятно двата процеса - избор на точки за мониторинг и избор на биологични видове трябва да се разглеждат съвместно, защото са взаимно свързани. За съжаление трябва да се подчертае, че в страната не са провеждани системни наблюдения за биоакмулиране на замърсители в биота. Има изследвания, но те имат случаен характер и са свързани по-скоро с контрол на качеството и безопасността на храни, доколкото речни и морски видове са част от човешката диета. В този аспект и нормите, които са съблюдавани и коментирани, са от гледна точка на човешко здраве. Колективът има собствени изследвания в тази посока предимно за химични елементи и част от приоритетните органични замърсители. За изпълнението на поръчката са положени всички усилия да бъдат събрани и обработени всички изследвания по акумулиране на замърсители в биологични видове от България, за да бъде направен информиран избор на точки за пробовземане и избор на биологични видове.

Фактори, които трябва да се имат предвид при избор на точки за пробовземане на избраните биологични видове.

- ✓ Представителност на пункта, така че да се характеризира общата картина;
- ✓ Представителност от гледна точка на движещи се и стоящи води; плитки и пълноводни реки, особености на повърхностните водни тела; надморска височина.
- ✓ Представителност от гледна точка на съответната екосистема или съответния екорегиян. Трябва да се прецени внимателно разстоянието до точкови замърсители и да се оптимизира. Не се препоръчва пунктът да е твърде близо до източник на точково замърсяване. Разстоянието зависи от хидрогеографски и хидроложки параметри, от хидрохимичните параметри на повърхностната вода;
- ✓ Разположение на удобни за пробовземане места, далеч от трафик, с осигурени условия за спокойно развитие на организмите;
- ✓ Осигурен редовен достъп до пункта, ако е частна собственост;
- ✓ Преценка за избор на пунктове за пасивно пробовземане – относително нов и много ефективен метод за оценка на дългосрочни тенденции на базата на анализ на определени популации;
- ✓ Особеностите при избор на пунктове за високосолени езера;
- ✓ Регистриране и документиране на точните координати, където са уловени избраните видове;

4.4.1 Предложение за обоснован национален подход за категории води, подходящи за оценка и класификация чрез мониторинг с избраните биологични видове и обоснован национален подход за избор на пунктове за мониторинг на избраните биологични видове.

Пунктовете за анализ на биота могат да съвпадат с тези за анализ на седимент, за да се получи по-представителна картина за степента на замърсяване на водната околна среда. Същевременно доколкото част от приоритетните замърсители се определят задължително и само в биота тази мрежа може да бъде и по гъста.

Целевите видове от ихтиофауната следва да са съобразени с примерния списък от Ръководство №25. Съгласно предварителните анализи и обсъждане, пробонабиранията по изпълнение на поръчката бяха насочени главно към следните нативни (обикновени) видове у нас: кефал (*Leuciscus cephalus*, сега *Squalius cephalus*); платика (*Abramis brama*); пъстървови риби; други шаранови риби (шаран, червеноперка), костур; в преходни води и попчета и др. По време на теренните пробонабирания на много места бе установена и мряна, която също беше събирана като подходящ вид. Следва да се отбележи, че част от видовете (мряна, кефал), упоменати в Ръководство №25 в България са представени с други, алтернативни видове. Така например, кефалът (*Sc. cephalus*) у нас се среща само в северните и черноморски басейни, а в поречията от егейския водосбор (Струма, Марица, Тунджа, Арда и др.) е разпространен видът егейски кефал (*Sc. orpheus*). Подобно е положението и с мряната - черната мряна (*Barbus meridionalis petenyi*) е разпространена в северните течения, видът маришка мряна (*Barbus cyclolepis*) е ендемитен и се среща в егейския водосбор, където се открива и струмската мряна (*Barbus strumicae*). В черноморския водосбор се открива *B. petenyi* и видът *B. tauricus* (синоним *B. bergi*). В рамките на двете теренни кампании са улавяни екземпляри от тези различни видове, но видът, обитаващ даден водосбор има сходния в екологично отношение свои еквивалентен вид, който заема същото място в екосистемата и с успех може да се използва за анализ.

Съществен проблем, който възникна при изпълнението на поръчката и, който най-вероятно ще съществува и за продължаващия мониторинг е липсата на подходяща биота, особено по отношение на мекотелите.

Независимо от експерния потенциал на екипите биолози, привлечени по темата, предложение на подходящи видове биота за определяне на замърсители бе направено след приключване на двете кампании за пробовземане на биота.

Параметри на пробовземането на биота

Предложението за пунктове за мониторинг на избраните биологични видове за всяка БД включва характеристиките:

- ✓ Географски координати на пункта;
- ✓ Характеристики на биологичния вид (биометрични показатели);
- ✓ Количество на пробата;
- ✓ Честота на мониторинга – 1 година;

Предложената мрежа от пунктове, съгласувана в хода на изпълнение на поръчката с БД, включваща потенциално замърсени пунктове, в които могат да бъдат уловени подходящите видове риби е представена в таблица 12.

Таблица 12 Списък на пунктовете за пробовземане на биота

№	код на пункта по поръчката	Наименование на български	Географски координати	
			X	Y
БДДР				
1	ДР-1	р. Осъм след гр. Троян	24.68583	42.97448
2	ДР-2	р. Нишава при гр. Калотина	22.87786	42.99527
3	ДР-4	р. Дунав, с.Байкал	24.40666	43.71265
4	ДР-5	р. Янтра при с.Каранци	25.66632	43.38482
5	ДР-6	р. Искър при гр. Нови Искър	23.369966	42.821944
6	ДР-8	р. Искър с. Ребърково	23.682306	43.114722
7	ДР-9	р. Искър при с.Ореховица	24.359417	43.585861
8	ДР-10	р. Малък Искър при гр. Роман на устие преди вливане в р.Искър	23.929139	43.146917
9	ДР-12	р. Лесновска преди вливане в р. Искър, с. Световрачене	23.379389	42.777528
10	ДР-13	р. Огоста на устие преди вливане в р. Дунав	23.83901	43.70978
11	ДР-14	р. Вит при гр. Гулянци	24.69803	43.63389
12	ДР-15	р. Осъм при с.Муселиево	24.85031	43.62908
13	ДР-16	яз. Огоста	23.18925	43.36871
14	ДР-17	яз. Александър Стамболийски	25.17756	43.10482
15	ДР-19	Река Русенски Лом – гр. Русе (кв. Средна кула)	25.93718	43.80022
16	ДР-20	Река Черни Лом при с. Червен	26.02472	43.62092
17	ДР-21	Река Цибрица преди устие	23.49385	43.77563
БДЧР				
18	ЧР-1	р. Провадийска, с. Синдел	27.59933	43.11629
19	ЧР-2	р. Камчия, след гр. Шумен	26.99183	43.1772
20	ЧР-3	р. Камчия, моста Варна - Бургас, с. Старо Оряхово	27.821135	43.0199
21	ЧР-4	Белославско езеро	27.6804	43.18699
22	ЧР-5	Варненско езеро	27.80535	43.18285
23	ЧР-6	Бургаско езеро след вливане на р.Айтоска	27.367317	42.510712
24	ЧР-7	р. Караач – устие	27.75413	42.22052
25	ЧР-9	р. Врана, след гр.Търговище	26.63721	43.29271

26	ЧР-12	р. Айтоска – устие	27.338540	42.506861
27	ЧР-14	р. Русокастренска при с. Тръстиково	27.25997	42.42532
28	ЧР-15	р. Средецка – преди устие	27.2105	42.36155
29	ЧР-17	р. Двойница – устие	27.85952	42.8287
30	ЧР-18	р. Хаджийска – преди устие, при с. Тънково	27.65503	42.7012
31	ЧР-19	р. Ахелой – устие (к-г Ахелой)	27.63997	42.63401
32	ЧР-20	р. Айтоска след гр. Камено	27.30896	42.56861
33	ЧР-21	р. Ропотамо – с. Веселие	27.62427	42.31041
34	ЧР-22	р. Дяволска – устие	27.72434	42.25779
35	ЧР-23	р. Велека – устие (с. Синеморец)	27.96675	42.05975
36	ЧР-24	р. Резовска – устие	28.01376	41.98087
37	ЧР-25	р. Чакърлийска – след с. Братово	27.30247	42.49754
38	ЧР-26	яз. Камчия	26.86024	42.85625
39	ЧР-27	ез. Вая изток	27.44935	42.49301
40	ЧР-28	Река Голяма Камчия – при моста на шосето между с. Радко Димитриево и с. Салманово	26.99183	43.1772
41	ЧР-31	Река Врана - при с. Острец	26.7307	43.27439
БДИБР				
42	ИБР-3	р. Марица, гр. Костенец,	23.875	42.301111
43	ИБР-4	р. Тунджа, след гр. Ямбол, с. Ханово	26.515833	42.392222
44	ИБР-5	р. Арда, с. Вехтино	25.003461	41.552921
45	ИБР-6	р. Стара, след гр.Пещера, разклон за с. Брацигово	24.330833	42.046111
46	ИБР-7	яз. Тополница	23.993214	42.46258
47	ИБР-8	яз. Студен кладенец	25.555833	41.655833
48	ИБР-9	Река Чепеларска устие	24.896694	42.156111
49	ИБР-12	Река Марица след вливане на река Луда Яна при село Огняново	24.409444	42.143889
50	ИБР-14	Река Тунджа при село Ягода	25.561944	42.545278
51	ИБР-15	Река Тунджа след вливане на река Асеновска при село Самуилово	26.323056	42.583056
52	ИБР-17	яз. Ивайловград	25.92645	41.64922
53	ИБР-18	р.Марица при гр. Свиленград	26.193694	41.758639
54	ИБР-19	р.Черна преди вливане в Арда - при с.Средногорци	24.931222	41.535056
БДЗБР				
55	ЗБР-1	р. Струма, след гр.Благоевград	23.096806	41.966639
56	ЗБР-2	р. Струма, преди границата, около моста до с.Тополница	23.318583	41.413139
57	ЗБР-3	р. Места, след гр.ГоцеДелчев (преди гр.Хаджидимово)	23.773039	41.578325
58	ЗБР-4	яз. Доспат, откъм с. Сърница	24.03209	41.72065
59	ЗБР-5	яз. Пчелина (Лобош)	22.83128	42.53530

60	ЗБР-6	р. Места при границата с Р Гърция	23.854806	41.530556
61	ЗБР-7-А	р. Доспат при гр. Сърница, преди яз.Доспат	24.01175	41.740694
62	ЗБР-8	р. Струмешница при границата с Р Македония	23.0641	41.394111
63	ЗБР-9	р. Драговищица при границата с Р Сърбия	22.530130	42.414637
64	ЗБР-10	р.Струмешница (преди вливане в р. Струма (след гр. Петрич) мост с. Митино	23.254056	41.434306
65	ЗБР-11	р. Санданска Бистрица преди вливане в р. Струма (след гр. Сандански) преди устие	23.264389	41.542556
66	ЗБР-12	р. Джерман, след гр.Дупница, преди Струма	23.033333	42.160222

4.4.2 Пробовземане и анализ на веществата, склонни към натрупване в биота.

Риба

Пробовземането се извършва съгласно утвърдени международни стандарти и методики. Персоналът носи чисти ръкавици, без замърсителите, които ще се анализират, когато пробовземането на риби е на ръка. Рибите се изплакват с речната вода (от мястото на вземане на пробата), за да премахне всеки материал, задържан на повърхността на кожата им. Пробовземат се от 2-25 броя цели риби, така че да се получи общо тегло на пробата 500-600 g. Внимателно се отбелязват биометричните данни: вида, дължината и теглото на отделните риби.

Пробите се опаковат в алуминиево фолио, етикират се еднозначно и се поставят веднага в хладилника на специализирания автомобил или в предварително разпределени и означени хладилни чанти. Етикетът е водоустойчив. Температурата на съхранение е между 4 и 10 ° С и тя се поддържа такава по време на транспорта от местата за вземане на проби до лабораторията. В лабораторията пробите риба незабавно се поставят във фризер при -20 ° С до анализа.

Мекотели

Персоналът трябва да носи чисти ръкавици, без замърсителите, които ще се анализират, когато пробовземането на риби е на ръка. Мекотелите се вземат от избрани пунктове, ако е възможно, както от левия, така и от десния речен бряг, за предпочитане от едно и също място, откъдето се вземат и седиментни проби. Мекотелите се почистват внимателно преди съхраняване и анализ. Работи се с чисти ножове и други пособия от неръждаема стомана. Използването на дискове, изработени от керамика или титан се препоръчва, за да се намали риска от замърсяване (Cr, Ni). Трябва да се събере достатъчно количество от мекотелите за да се осигури получаване на крайно свежо тегло от 60 - 120 g на меките тъкани. Имена на видовете и приблизителния брой на отстранените мекотели са записани в протоколите от пробовземане.

Пробите от мекотели се увиват в алуминиево фолио и се етикират еднозначно с водоустойчив етикет. Веднага след вземане на пробите, те се поставят в охладителна кутия,

пълна с достатъчен брой замразени охлаждащи тела за да се гарантира, че температурата е между 4 и 10 ° C и ще се поддържа по време на транспорта от местата за вземане на проби до лабораторията/мястото за съхранение до анализа. В лабораторията пробите мекотели трябва да бъдат незабавно поставени във фризер при -20 ° C до анализа.

За всеки конкретен пункт за пробовземане е направен оглед и анализ на възможността за вземане на проба от биота. При липса на подходяща биота или при недостатъчно и непредставително количество проба, географските координати на пункта се променят с цел улов на подходяща биота

Проведени са два цикъла на пробовземане на риби и мекотели, като са взети предвид пунктовете, предложени от БД. Независимо от положените усилия изводът, който се налага е, че за страната не може да бъде предложен един вид риба за провеждане на национален мониторинг. Дори и в по-подходящия период (есенния) за пробовземане не могат да бъдат изпълнени приетите критерии за пробонабиране на риби във всички изследвани пунктове. Стремешът да бъде използван само речен кефал не може да бъде реализиран за всички водни тела. Осигуряването на мекотели за определяне на РАН от всички пунктове се оказва невъзможна задача.

Не е възможно за всички пунктове да се осигури улов на екземпляри с необходимите размери. Най-вероятно подходът да се анализират и екземпляри с размери по-малки от препоръчителните ще продължи, което ще затрудни интерпретацията на получените резултати.

4.4.3 Оцка на резултатите от проведените пробонабирания и анализ на веществата в матрица биота.

Оценка по отношение на пробовземането и бъдещо използване на пунктовете за мониторинг на замърсители в биота - риби

В Приложение 7 е направена оценка на проведените теренни пробонабирания на биота-риби. Направените коментари, отнасящи се за всеки конкретен пункт за пробовземане са на база наблюденията, по време на двете кампании и анализират само възможността за осъществяването на самото пробовземане. Информацията, събрана за пунктовете по време на двете пробовземания е описана в протоколи от пробовземане, които са приложени към този доклад като заверени копия.

Анализът на проведените пробовземания показва, че в основната част от проучените пунктове е открит необходимия фаунистичен състав (видове риби). Трудностите и особеностите при пробонабирането, които бяха констатирани са следните и следва да се имат предвид при планиране на бъдещия мониторинг:

- На някои пунктове не бе открита риба и с голяма степен на вероятност в бъдещи изследвания няма да се открие поради силно антропогенно въздействие върху водоема (токсично замърсяване, канално-битови води, промишлено въздействие) или поради естествени неблагоприятни условия. Подобни случаи следва да отпаднат от бъдещи изследвания.

- На някои пунктове, разположени на реки е откриван различен вид риба през двата периода на пробовземане. Това е естествена биологична закономерност, обуславяща се от постоянните миграции, които видовете извършват през годината. Например, мряната със захлаждането на водата (есента) се отправя към долните течения или близките язовири / езера, където търси по-дълбоки води. Това е характерно за много реофилни видове. Ето защо, бъдещ мониторинг следва да се извършва еднократно през годината, най-добре в летния сезон.
- По отношение на стоящите водоеми (язовири) не бе възможно събирането само на един конкретен вид риба. За целите на бъдещ мониторинг не е приложимо това да се очаква. Обикновено рибната фауна в язовири (езера) е следствие на зарибяване и видовия състав е ограничен. Следва да се ползва всеки един вид уловена риба, стига да е с подходящи размери и тегло. Още повече, че самият метод на улов (мрежи) е неселективен, т.е. се улавя всичката риба, която попадне в мрежата. Улавянето означава и почти сигурна смърт вследствие оплитането и задушаването. Поради това, следва да се приеме стратегията, да се разчита на всеки един улов, разбира се, с приоритет към целевите видове.
- В малка част от случаите целевите видове не бяха установени поради други причини, като: силно замърсяване на участъка, напълно неподходящ биотоп, напълно недостъпен речен участък, наличие само на специфични видове (напр. в черноморски езера).

В основната си част проведените теренни изследвания осигуриха минимално необходимото количество риби - с подходяща обща биомаса, размери и бройки. В част от съгласуваните пунктове обаче не бе набавено достатъчно количество или въобще не бяха открити риби. Причините за това са сходни с причините, поради които не са открити целеви видове, с тази разлика, че тук има открити видове, без те да осигуряват достатъчно голяма извадка (проба). Част от тези причини вече са представени и обсъждани: обезрибяване от масовия незаконен риболов (разбира се, основно засягащо едрите по размери екземпляри); липса на условия за добро пробонабиране - напр. при високи води и повишена мътност (операторът не вижда какво, колко и как попада в сака на електрофишера); често в неблагоприятни хидрологични и климатични условия са достъпни само дребноразмерните екземпляри, големите се отправят към дълбоки места, укрития, имат по-голяма сила и извършват дълги миграции.

Причина за недостатъчното количество целеви видове може да е и влиянието на други видове (ендемита, черноморски - напр. яз.Мандра, специфични за водоема). Алтернатива за осигуряване на достатъчно обилен материал за анализ при бъдещ мониторинг е повтаряне на пробовземането от някои пунктове при по-подходящи условия (ниски води, подходяща климатична ситуация) - за тези участъци, където все пак е улавяна риба от целевите видове. Там, където и при двете пробонабирания нашите екипи не са установили достатъчна по размери рибна фауна се препоръчва пълно отпадане на пункта за анализ на риби. В последния случай следва да се изберат нови пунктове, разположени по-надолу или

нагоре по речния басейн, или да се заменят със сходни по типология и очаквано замърсяване пунктове от други реки.

Изборът на подходящ вид се определя от редица фактори, включващи климатични особености, географско разположение, физиология на съответния вид. Техническите ръководства не поставят строги изисквания към типа на анализирания видове риби, но очевидно получаваните резултати и тяхната достоверност зависи от спазването на определени условия. Предполага се, че трябва да се улавят екземпляри на възраст поне 3 г. т.е. с определена дължина и тегло. За съжаление това условие е практически неизпълнимо поне в границите на тази поръчка. Това не е от съществено значение при определяне на химично състояние (за замърсители, които се определят задължително в биота), но за тенденции е от изключително значение. Нормализацията по отношение на съдържанието на мазнини може да компенсира донякъде тази невъзпроизводимост, но може да доведе и до неверни резултати и погрешни заключения. Измерени ниски концентрации в риби с естествено по-ниско съдържание на мазнини се преизчисляват и стават значими – само че това е само резултат от изчисление, а не реално състояние. Поради тази причина риби с ниско съдържание на мазнини например стронгил трябва да се избягват за пробовземане. Очевидно като подходящи за страната се очертават – **речен кефал и егейски кефал, сребриста каракуда и двата вида мряна**. Пробовземане на много различни видове биота трябва да се избягва, защото трудно се интерпретират получените резултати. Разбира се ако в дадено водно тяло се среща само един ендемичен вид с течение на времето ще бъдат натрупани необходимите данни, за да се осигури достоверна интерпретация на получаваните резултати.

Обобщена и систематизирана информация за видовете и количеството на уловената биота в раките на изпълнение на поръчката е представена в Приложение 9.

Оценка по отношение на проведените анализи на биота – анализ на риби

Проведените лабораторни анализи за определяне съдържанието на замърсители в биота-риби отговарят на изискванията по отношение на граници на определяне и неопределеност на използваните методи . В Приложение 12 към този доклад е систематизирана информацията за характеристиките на използваните аналитични методи. Също така са приложени заверени копия на протоколите от изпитване на биота, издадени от изпитвателната лаборатория, извършила анализите, които също съдържат тази информация.

Оценка на получените резултати

В Приложения 10а, 10б, 10в, 10г са представени нормализираните резултати, получени за съдържание на замърсители в биота при проведените две пробовземания.

Същественият извод е, че за страната трудно може да се реализира пробовземане само на един вид риба и дори два вида могат да се окажат недостатъчни. Трудно могат да се осигурят екземпляри с една и съща биометрика и оттам трудно ще се интерпретират получените резултати. Тази неконтролируема променливост на видовете в границите на

дори едно водно тяло ще възпрепятства оценката на промените в концентрациите на замърсителите в годините. Приетите на европейско ниво СКОС за замърсители в биота – за живак, хексахлорбензен, хексахлорбутадиен, бензо(а)пирен (като маркер за ПАВ) и PBDE дават възможност да бъде направена оценка на химичното състояние на съответните водни тела. В съгласие с повечето подобни изследвания в Европа почти във всички пунктове се получават резултати за Hg и PBDE по-високи от приетия СКОС. За хексахлорбензен и хексахлорбутадиен всички резултати са под приетия СКОС.

За България изцяло липсват измервания във води за няколко от приоритетните замърсителя – ди(2-етилхексил)фталат, трибутилкалай, C10-C13 хлороалкани, дибромирани дифенилетири. Доколкото биотата може да даде една интегрирана оценка на степента на замърсяване на водната околна среда с тези замърсители, измерените концентрации са сравнени с националните СКОС за биота. Тъй като анализът на биота е по-еднозначен в сравнение с анализа на седимент, на базата на получените данни от анализа на биота могат да бъдат направени изводи за химичното състояние с ниска достоверност. Получените резултати са визуализирани на карти, демонстриращи определеното химично състояние в съответните пунктове. Тези карти са приложени към настоящия доклад като Приложение 11.

Анализът на резултатите за останалите замърсители показва:

- Тревожно високи концентрации на общо DDT (вкл. метаболитите) в почти всички наблюдавани пунктове. Приетия национален СКОС – 30 µg/kg е относително консервативен. Американската агенция за околна среда USA EPA използва за оценка СКОС – 69 µg/kg, но дори и от тази стойност се наблюдават много превишения. При интерпретация на резултати за съдържание на DDT добре се вижда, че в някои случаи само в резултат на нормализацията на резултатите, за риби с ниско съдържание на мазнини се получават много високи стойности за съдържание на замърсителя. Има голяма вероятност така получените стойности да са неверни. Препоръчва се, резултати за риби с много ниско съдържание на мазнини, да не се вземат предвид за по-сериозни заключения. За съжаление резултатите от анализ са изразени като общо DDT и не може да се каже, дали става въпрос за стари замърсявания или за нерегламентирано използване на залежали препарати.
- В няколко пункта се наблюдава превишения по трибутилкалай - в два от случаите, това е поради ниско съдържание на мазнини. Все пак наличието на трибутилкалай в неплатвателни водни тела е тревожна тенденция.
- Както може да се очаква Di(2-ethylhexyl)phthalate /DEHP/ се открива навсякъде, но концентрациите са далеч под допустимите норми.
- По отношение на Cd, Ni и Pb всички получени резултати са под допустимите норми за храни. Проведената допълнителни обработки на резултатите за биота с цел установяване на евентуална корелация с резултатите за седимент, показват коефициенти на корелация в интервала 0.3-0.4, което по-скоро говори за липса на корелация. Могат да бъдат отчетени два фактора за обяснение на получените резултати – анализират се пелагични, хищни риби, а не бентосни риби. Второ

резултатите са малко за по-сериозни заключения. За съжаление изчисления коефициент на корелация между тегло на екземплярите риби и концентрацията на замърсителите, също е значително по-нисък от очаквания. Вероятно влошените параметри на водната околна среда подтискат развитието на организмите и водят до получаването на по-високи коефициенти на акумулация.

Оценка по отношение на пробовземането и бъдещо използване на пунктовете за мониторинг на полиароматни въглеводороди в биота-мекотели

Съгласно Техническо ръководство 32, ракообразни и мекотели са подходящите видове за определяне на полиароматни въглеводороди. За съжаление проведеното пробонабиране показва липса на мекотели при голяма част от пунктовете, което е почти нерешим проблем. По отношение на мекотелите, теренните изследвания показаха наличието им в твърде малко от утвърдените по тази поръчка пунктове. В Приложение 8 е систематизирана информацията за пунктовете и видовете мекотели, получена в резултат на двете пробовземни кампании.

Съгласно литературните данни, както и опитът и резултатите от всички изследвани пунктове следва да се уточнят някои особености на тази група организми.

- Мекотелите следва да се търсят в долните течения на по-големите реки, тъй като там се създават условия за естествено натрупване на тинести наслаги, които са най-подходящият биотоп за мидите. На места с песъкливо дъно или особено на камъни, на речно скално легло, мидите няма как да се развиват (укриват). Подобни условия обаче за голяма част от пунктовете не са изпълнени и не следва да се очаква намирането на мекотели там. Това бе установено за 20 от изследваните пунктове.
- Мекотелите са силно чувствителни на резки флукутации във водното ниво (поливните язовири напр., долните течения на реките след дъждове или целия пролетен/есенен сезон), тъй като мидите остават на брега и загиват (констатирано в редица случаи по време на теренните изследвания) или водата ги залива и стават напълно недостъпни за пробонабиране. Подобни трудности бяха констатирани в 19 от изследваните пунктове, съгласно представените вече протоколи за теренен анализ.
- На някои места бяха събирани безгръбначни, различни от едрите молюски, но количествените им характеристики са крайно недостатъчни за формиране на проба за анализ. Приемаме, че за бъдещи изследвания е целесъобразно и следва да се разчита само на едрите молюски.
- Молюските са чувствителни към по-силни замърсявания на водите и за разлика от рибите не могат да се придвижат към по-добри места, а загиват. На пунктовете със сериозно токсично или канално-битово замърсяване не са откривани миди, това са 12 от пунктовете.

- Наличие само на неподходящи за изследването видове молюски. Такива са защитените видове, за които специално е обърнато внимание, че трябва да бъдат избягвани за събиране и анализ (*Unio crassus*, бисерна мида). Такива са и инвазивните видове миди (у нас *Anodonta woodiana* и *Corbicula fuminea*). За цели поречия (Искър, Струма) такива видове са доминиращи, и макар да са в достатъчно количества (често дори масови), тяхното събиране е избягвано.

Решение от гледна точка на биолозите: Съгласно проведените изследвания и анализиране на установените трудности при пробовземане на мекотели, екипът предлага някои решения за целите на бъдещия мониторинг:

- Препоръчва се специализирано теренно проучване, целящо събиране приоритетно на молюски. Провеждането му да не е съобразено само с пунктовете за събиране на риби. У нас такова обследване не е правено и затова не може да се разчита на литературни данни, които да насочат бъдещите изследвания.
- За някои езера (язовири), където има данни за съществуването на молюски, те не са открити по време на изследванията, но тяхното пробонабиране е от голямо значение за бъдещия мониторинг и се препоръчва алтернативна методика за пробонабиране. Леководолазните спускания могат да бъдат приложени с най-голям успех в търсенето на дълбоките зони, където мидите може да са се укрили.
- Пробонабирането трябва да се осъществява само в периода на най-ниски водни нива (лято - есен), поне няколко дни след евентуално паднали валежи. Наличието на високи води и повишена мътност на водата сериозно възпрепятстват визуалното откриване на видовете.
- Да се приеме за алтернатива използването на инвазивни (чужди, неместни) видове молюски. Такива у нас са китайската блатна мида (*Anodonta woodiana*) и китайската курбикула (*Corbicula fulminea*) и други. Следва да се подчертае, че тези видове са откривани в много големи количества по долните течения на дунавските притоци, както и в някои язовири. Повечето инвазивни видове са от десетилетия в България и с голяма сигурност ще останат дълго, вкл. ще се приспособят към местните условия (на примера на морския рапан). Те са дълголетни видове, слабоподвижни или напълно неподвижни и натрупването на вещества в тях вероятно е напълно съизмеримо с това, за местните видове.

Решение от гледна точка на химиците: Проблемът с липсата на мекотели може да бъде преодолян като се използват възможностите на съвременните аналитични техники.

В Директива 2013/39/ЕС се допуска определяне на полиароматни въглеродороди във водната фаза като е приета една изключително ниска концентрация като СКОС. Определянето на тази концентрация изисква прилагането на процедура на прекоцентриране и следващо определяне с високочувствителен инструментален метод. Разработен е стандарт, който позволява висока степен на концентриране с използване на специални дискове за екстракция върху твърда фаза, които позволяват да се постигнат

изискваните концентрационни нива - БДС EN 16691:2015 Water quality. Determination of selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in whole water samples. Method using solid phase extraction (SPE) with SPE-disks combined with gas chromatography mass spectrometry (GC-MS). Използването на този метод, както и на други аналитични методи за инструментално определяне с по-висока чувствителност (LC-MS/MS или Triple Quadrupole GC/MS, с каквито ИАОС разполага), може да осигури постигането на необходимите граници на определяне и да елиминира почти нерешимия проблем с пробовземането на мекотели от избраните пунктове. Стандартът БДС EN 16691:2015 е приложен към този доклад.

Оценка по отношение на проведените анализи на биота – анализ на ракообразни/миди

Проведените лабораторни анализи за определяне съдържанието на замърсители в биота-мекотели отговарят на изискванията по отношение на граници на определяне и неопределеност на използваните методи . В Приложение 12 към този доклад е систематизирана информацията за характеристиките на използваните аналитични методи. Също така са приложени заверени копия на протоколите от изпитване на биота, издадени от изпитвателната лаборатория, извършила анализите, които също съдържат тази информация.

Оценка на получените резултати

Резултатите, получени за съдържание на замърсители в няколко типа миди и охлюви, уловени в съгласуваните пунктове за пробовземане са представени в Приложение 10а, 10б, 10в, 10г. Очевидно е лошото химично състояние, което се определя за пунктовете: р. Дунав при с. Байкал, Варненско езеро и река Азмак-устие. В първите два случая преобладават полиароматни въглеводороди с повече цикли, което говори за замърсяване с петролни продукти или продукти от горивни инсталации, докато за р. Азмак преобладават нискомолекулните – антацен и нафтаден, което говори за замърсяване с отпадни води. В последния случаи, вероятно трябва да се помисли дали пунктът не е разположен прекалено близо до заустването на отпадните води.

Заклучение

Изборът на подходящ вид биота е трудна задача, понеже липсват предварителни данни от предишни изследвания. Утвърждаването на предложените видове и оценката на получените резултати за акумулация на замърсители в повърхностни води в страната е бъдеща задача. Анализът на биота осигурява интегрирана оценка на химичното състояние на водното тяло по отношение на замърсители с високи коефициенти на акумулация. Определянето на замърсителите със СКОС за биота е задължителен елемент от програмите за мониторинг и в комбинация с тяхното определяне могат да бъдат получени резултати и за останалите хидрофобни замърсители. Тези резултати могат да се използват за допълнително охарактеризиране на водните тела в няколко посоки:

- ✓ Оценка на химично състояние макар и с ниска достоверност

- ✓ Намаляване на честотата на мониторинг за водна фаза, ако за даден период от време се получават резултати под ГО.

В този аспект е важно да бъде получена пълна картина на концентрационните нива на замърсителите в избраната биота. На базата на тези резултати могат да се направят достоверни заключения за тенденциите и наблюдаваните промени в концентрациите им.

В страната практически липсва база данни за органични замърсители в биота, наблюдаваните повишени нива на някои замърсители изискват потвърждение от една страна и задължителен следващ мониторинг.

Неодходима е база за по-достоверна оценка на корелационните зависимости между концентрациите на приоритетните замърсители и биологичните параметри. За страната на практика няма данни в тази посока.

5. ПРЕДЛОЖЕНИЕ ЗА ПОДХОД ЗА АНАЛИЗ НА ТЕНДЕНЦИИТЕ НА КОНЦЕНТРАЦИИТЕ НА ВЕЩЕСТВАТА, СКЛОННИ КЪМ НАТРУПВАНЕ В СЕДИМЕНТИ И БИОТА.

Разработването на подход за оценка на тренда в концентрациите на замърсителите в седимент и биота изисква предварително решение на няколко въпроса:

- За какъв тип тренд се разработва подхода – стъпков или монотонен
- Какъв тип статистически метод ще бъде избран: параметричен, предполагащ нормално разпределение на резултатите или непараметричен, т.е. не зависещ от типа на разпределението на данните.
- Изисква ли се или предполага ли се използване на математически трансформации на данните, за да се избегне влиянието на сезонната променливост или евентуални зауставания
- Наличие на голям брой данни под границата на определяне.

Съществено първоначално и задължително изискване както при разработването на подхода, така и при неговото прилагане е наличието на стабилни и надеждни аналитични методи с точно дефинирани граници на определяне и възпроизводимост. Промяната на границите на определяне може да доведе до неправилна оценка за наличие на тренд. Ако границата на определяне отговаря на изискването $LOQ=0.3 \cdot SKOC$ и не се променя в периода на оценка на тенденцията може да се приеме допускането: резултатът=LOQ/2

За изследване на тенденциите при седиментите е необходимо пробовземането да се извършва от едни и същи пунктове, предварително охарактеризирани като подходящи – лесно достъпни и осигуряващи седимент с високо съдържание на финна фракция.

По отношение на биотата очевидно изискването включва пробонабиране на един и същи вид биота с едни и същи биометрични показатели и прилагане на един и същи подход за нормализиране на резултатите.

Изборът на подходящи статистически методи не е строго дефиниран и препоръчан от Техническите ръководства. Страните страни членки имат право на избор, задължени са само да представят достатъчно пълна информация в ПУРБ за методите и подходите, които

са избрани. Прегледът на практиката на различните страни членки показва, че се прилагат най-често два статистически метода:

- Регресионен анализ – параметричен тест с изискване за нормално разпределение на данните. С много добри възможности за оценка на обръщане на тенденциите. Много широко се прилага в редица страни. Оценката на тренда се базира на изчисления наклон и на изчислената разлика в средните стойности.
- Непараметричният метод на Mann Kendall (Hirsch and Slack 1984) е с най-широко приложение при оценка на тенденции. Прилага се от почти всички органи, контролиращи съдържание на замърсители в околната среда и за почти всички фази на околната среда – атмосферен въздух, води, седименти и биота. Оценката на наклона на тренда се базира на изчисления наклон, съгласно Sen (1968). Методът е устойчив по отношение на резултати бегълци и не изисква нормално разпределение на резултатите. Методът се прилага за оценка на монотонни трендове.

При наличието на поне 4 последователни резултата от мониторинг се предлага като подход за оценка на тенденциите да се използва непараметричният метод на Mann Kendall (Hirsch and Slack 1984). Методът е подходящ, защото позволява да се работи с по-малко от 6 резултата. Няма претенции за нормално разпределение на резултатите, което така или иначе, практически не може да бъде оценено с толкова малко резултати.

Непараметричният метод на Mann Kendall е приложим когато се счита, че резултатите за стойностите на замърсителите (x_i) следват модела:

$$x_i = f(t_i) + \varepsilon_i$$

където: $f(t_i)$ е непрекъсната монотонна намаляваща или нарастваща функция на времето и остатъците ε_i се предполага, че принадлежат на същото разпределение със средна стойност нула.

Проверява се нулевата хипотеза H_0 – няма тенденция в резултатите, т.е. резултатите са случайно разпределени във времето, срещу алтернативната хипотеза H_1 – наблюдава се намаляващ или нарастващ монотонен тренд. При изчисленията се прилагат и двете статистики: S – дадена от Gilbert (1987) и апроксимацията Z -статистика. За брой резултати под 10 се прилага S статистиката, за брой резултати над 10 се прилага Z статистиката с нормално разпределение.

За брой резултати под 10 с определена вероятност, H_0 се отхвърля в полза на H_1 ако абсолютната стойност на изчисления параметър S е равна или надвишава определена стойност на $S_{\alpha/2}$. Положителни или отрицателни стойности на S показват възходящ или низходящ тренд. Предлага се да се използва готов програмен продукт, който позволява работа при 4 нива на статистическа значимост α : 0.1; 0.05; 0.01; 0.001 в зависимост от броя на данните съответно: $n \geq 4$; $n \geq 5$; $n \geq 6$; $n \geq 7$. Статистическо ниво на значимост 0.001 означава, че съществува 0.1% вероятност стойностите x_i да са случайно разпределени и с тази вероятност да се отхвърли H_0 т.е. липсата на тенденция. За брой резултати над 10 (трябва да има 10 различни стойности) се изчисляват вариациите на S по определено уравнение и

след това Z по определена формула в зависимост от знака на S . Положителни или отрицателни стойности на Z показват възходящ или низходящ тренд, съответно. Статистиката Z има нормално разпределение. При определено ниво на значимост H_0 се отхвърля ако абсолютната стойност на $Z > Z_{(1-\alpha)/2}$

За оценка на наклона на тенденцията т.е. скоростта на промяната с времето се използва непараметричния метод на Sen. Предполага се линейна промяна на $f(t)$ т.е. $f(t) = Qt + B$. Q – показва наклона на предполагаемата линейна зависимост.

Всички изчисления могат да бъдат извършени и ръчно с използване на съответните формули (не са представени в доклада) при проявено желание. Доста трудоемко и дълго занимание.

Има разработен и програмен продукт, който е със свободен достъп и може да се прилага за обработка на тенденциите в концентрациите на голям брой замърсители едновременно.

Примерно приложение на програмния продукт е представено в Приложение към доклада

Методът на Mann Kendall в този вид не може да се прилага ако има сезонна променливост на резултатите. В такива случаи трябва да се използват някои негови усъвършенствани версии, които отчитат подобни промени. Прилагането му при оценка на тенденции в концентрациите на замърсители в седименти и риби обаче не предполага сезонна изменчивост, т.к. като правило пробите се вземат в един сезон. Методът на Mann Kendall не може да се прилага директно ако има предполагаемо обръщане на тренда. Едно от предлаганите решения в този случай е да се обработват резултатите поотделно за съответните интервали от време, така че да се получат два тренда с възходящ и низходящ наклон. Решението е приемливо, само ако има обективни доказателства, че се очаква обръщане на тренда – построена е пречиствателна станция, закрит е точков източник на замърсяване и т.н. В противен случай много малкият обем от резултати не позволява интерпретация за обръщане на тренда.

Предложена ~~тази~~ методика подход за оценка на тенденциите в концентрациите на замърсители в седимент и биота е приложена към този доклад като отделен документ.

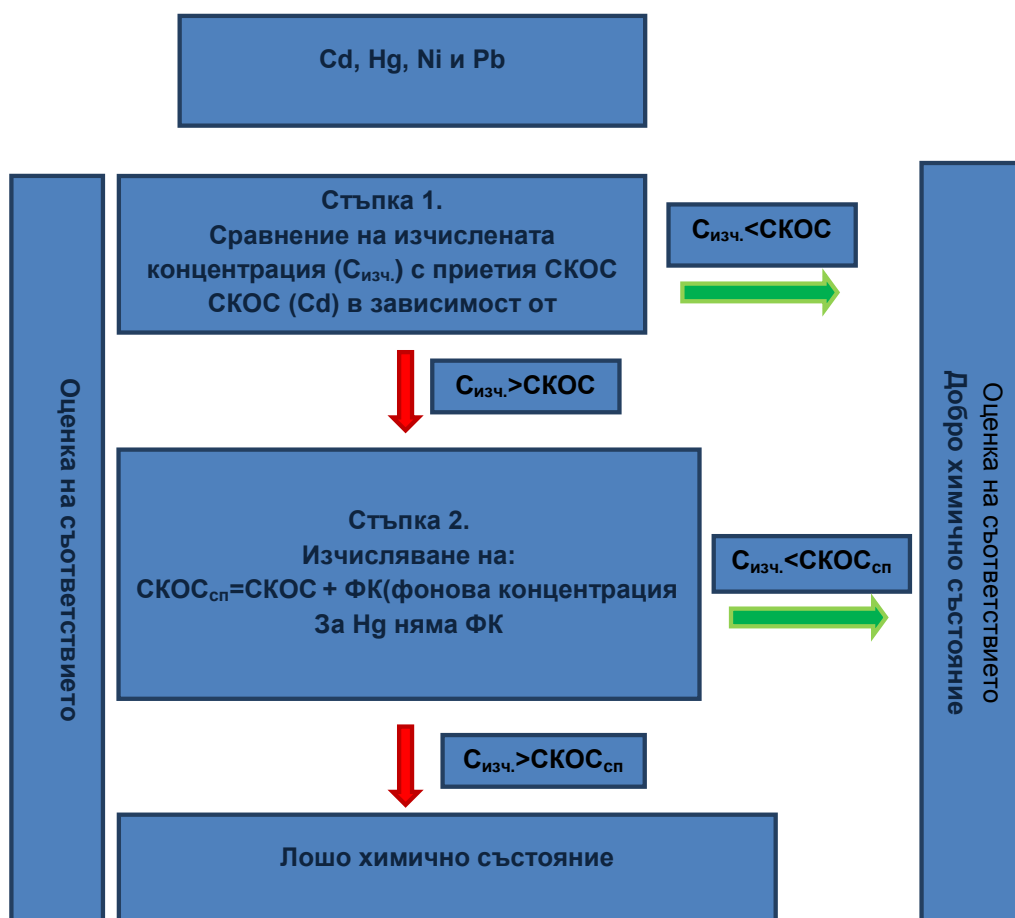
6. ИЗГОТВЯНЕ НА НАЦИОНАЛНА МЕТОДИКА ЗА ОЦЕНКА НА ХИМИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

6.1 Подход за оценка на съответствието при оценка на химично състояние за химични елементи:

Форматирано: Български

Съгласно Директива 2008/105/ЕС

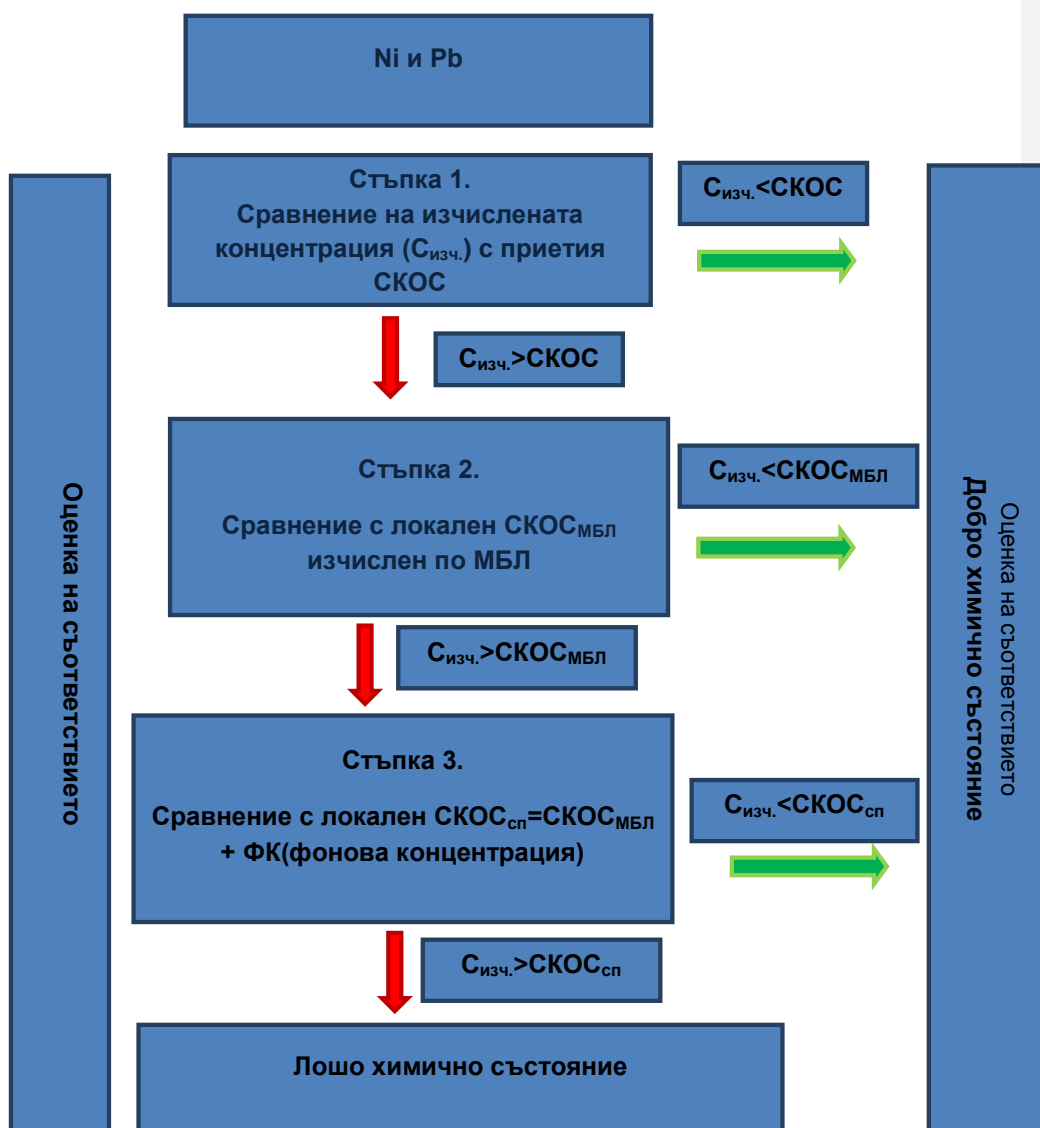
Трябва да се има предвид, че ако оценката е по Директива 2008/105/ЕС и се използват СКОС за химичните елементи по тази Директива, не би трябвало да се прави корекция за биодостъпност на елементите. Оценката е чрез директно сравнение с приетите СКОС, коригирани с изчислените фонове концентрации.



Фиг. 8 Оценка на съответствието съгласно Директива 2008/105/ЕС

Директива 2013/39/ЕС

За елемента Cd няма промяна. Живак се определя само в биота



Фиг. 9 Оценка на съответствието съгласно Директива 2013/39/ЕС

Прилагането на подхода предполага използване на статистически критерии за обработка на данните и оценка на съответствието. Понеже Изпълнителят не успя да получи достоверна информация за наличие на специализирани програми за статистическа обработка (Origin; Statistica; minitab и др.) се предлага да се използват възможностите на софтуерното приложение excel. Използването на специализирана програма дава по-добри възможности и удобства при провеждане на изчисленията, но пък изисква време, за да бъде усвоена. Прилагането на excel изисква допълнителна инсталация на няколко пакета за статистическа обработка през: options/add/ins/go....

1. AnalysisToolPak

2. <http://www.real-statistics.com/>

Инсталирането е бесплатно и относително лесно.

Вариант А за елементите Cd, Hg, Ni и Pb; Директива 2008/105/ЕС

Последователност на изчисленията

1. Представяне на резултати, които са под границата на определяне като са възможни два варианта:
 - a. използвания аналитичен метод удовлетворява изискванията на Директива 2009/90/ЕО и за изчисления се приема стойност = $\frac{1}{2}$ LOQ,
 - b. използвания аналитичен метод не изпълнява изискванията на Директива 2009/90/ЕО, но постигнатата граница на откриване е по ниска от СКОС. Приема се за изчисленията стойност = $\frac{1}{2}$ LOQ. Оценката е с ниска достоверност.
2. На базата на средногодишните концентрации за твърдост на водата се изчислява СКОС (Cd) в съответствие с приетите класове.
3. Проверка за инцидентни превишения на МАС.
Предложение: да се използва 95 перцентил т.е. изчисленият 95 перцентил на резултатите е по-малък или равен на приетия МАС.
4. За всеки пункт се изчисляват средно годишни концентрации и доверителни интервали на средногодишните концентрации. Предлагаме да има подходящо оформяне на резултатите в табличен вид (например по години) и подходяща графична визуализация на резултатите по години или по тригодишни периоди.
Изчисленията могат да бъдат направени лесно и почти едновременно ако се използва опцията: descriptive statistics на excel. Изчисленията могат да се проведат едновременно по пунктове или по елементи (по лоша визуализация).
5. Проверява се нулевата статистическа хипотеза – получените резултати за средногодишни стойности са по-ниски или равни на СКОС. За всички случаи, в които се потвърждава нулевата хипотеза се приема добро химично състояние с висока достоверност за вариант „а” и добро химично състояние с ниска достоверност за вариант „b”. Предлагаме да приемем ниво на значимост – 5%. Проверката може да бъде направена чрез t критерий на Student – има включена възможност в excel или чрез просто сравнение на горната граница на доверителния интервал на средната стойност със СКОС. Предложението е да се избере този по опростен подход. На базата на резултатите за стандартното отклонение се изчислява доверителния

интервал на средната стойност (SD_{mm}) ,сумира се със средната стойност (C_m) и се сравнява със СКОС.

$$C_{сгс} + SD_{сгс} < СКОС$$

6. Изчисляване на локален (специфичен) СКОС_{сп}

$$СКОС_{сп} = СКОС + ФК(\text{фонова концентрация})$$

Коригиране по фонове стойности е необходимо само за пунктове, за които има превишение на СКОС, без идентифициран натиск. Избраните за страната фонове пунктове не са антропогенно неповлияни и е необходима много внимателна преценка на получените стойности. Съществената критика към използване на подхода с корекция по фонове стойности е много високата несигурност при тяхното определяне. Трябва да се използват внимателно само за случаи, в които няма обяснение за непостигането на добро състояние.

7. Проверява се отново хипотезата – получените резултати за средногодишни стойност са по-ниски или равни на СКОС_{сп}. За всички случаи, в които се потвърждава нулевата хипотеза се приема добро химично състояние с висока достоверност за вариант „а” и добро химично състояние с ниска достоверност за вариант „в”.

Вариант В за Ni и Pb; Директива 2013/39/ЕС.

За елемента Cd няма промяна (използва се вариант А).

Живак се определя само в биота.

Подходът следва препоръките на TECHNICAL GUIDANCE TO IMPLEMENT BIOAVAILABILITY-BASED ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARDS FOR METALS.

Това е задължителния подход при въведена Директива 2013/39/ЕС, в която са дадени СКОС за биодостъпни концентрации. Съществената разлика: включва се корекция, свързана с приложението на МБЛ преди стъпката за коригиране на СКОС с фоните съдържания на химичните елементи.

Последователност на изчисленията

1. Представяне на резултати, които са под границата на определяне като са възможни два варианта:
 - a. използвания аналитичен метод удовлетворява изискванията на Директива 2009/90/ЕО и за изчисления се приема стойност = $\frac{1}{2}$ LOQ,
 - b. използвания аналитичен метод не изпълнява изискванията на Директива 2009/90/ЕО, но постигнатата граница на откриване е по ниска от СКОС. Приема се за изчисленията стойност = $\frac{1}{2}$ LOQ. Оценката е с ниска достоверност.
2. Проверка за инцидентни превишения на МАС.
Предложение: да се използва 95 перцентил т.е. изчисленият 95 перцентил на резултатите е по-малък или равен на приетия МАС.

3. За всеки пункт се изчисляват средно годишни концентрации и доверителни интервали на средногодишните концентрации. Предлагаме да има подходящо оформяне на резултатите в табличен вид (например по години) и подходяща графична визуализация на резултатите по години или по тригодишни периоди.

Изчисленията могат да бъдат направени лесно и почти едновременно ако се използва опцията: descriptive statistics на excel. Изчисленията могат да се проведат едновременно по пунктове или по елементи (по лоша визуализация).

4. Проверява се нулевата статистическа хипотеза – получените резултати за средногодишни стойности са по-ниски или равни на СКОС (Съгласно Директива 2013/39/ЕО) СКОС за биодостъпни концентрации за Ni и Pb.). За всички случаи, в които се потвърждава нулевата хипотеза се приема добро химично състояние с висока достоверност за вариант „а” и добро химично състояние с ниска достоверност за вариант „в”. Предлагаме да се приеме ниво на значимост – 5%. Проверката може да бъде направена чрез t критерий на Student – има включена възможност в excel или чрез просто сравнение на горната граница на доверителния интервал на средната стойност със СКОС. Предложението е да се избере този по опростен подход. На базата на резултатите за стандартното отклонение се изчислява доверителния интервал на средната стойност ($SD_{сгс}$) сумира се със средната стойност ($C_{сгс}$) и се сравнява със СКОС.

$$C_{изч} = C_{сгс} + SD_{сгс}$$

$$C_{изч} < СКОС$$

5. За всички пунктове с превишения на СКОС се прилага МБЛ и се изчислява локален СКОС (взема се предвид влиянието на физикохимичните параметри върху биодостъпността на Ni и Pb). За двата елемента има разработени МБЛ. Моделът оценява наличието на риск за непостигане на добро състояние. За предпочитане е изчисленията по модела да се правят са всяко пробовземане и след това да се представи средногодишна оценка. Възможно е да се работи и с изчислени средногодишни концентрации за елементите Ni и Pb, и параметрите Ca и рН и медиана за DOC.

6. Изчисляване на локален

$$СКОС_{сп} = СКОС_{МБЛ} + ФК(\text{фонова концентрация})$$

Коригиране по фонове стойности е необходимо само за пунктове, за които има превишение на СКОС, без идентифициран натиск. Избраните за страната фонове пунктове не са антропогенно неповлияни и е необходима много внимателна преценка на получените стойности. Съществената критика към използване на подхода с корекция по фонове стойности е много високата несигурност при тяхното определяне. Трябва да се използват внимателно само за случаи, в които няма обяснение за непостигането на добро състояние.

7. Проверява се отново хипотезата – получените резултати за средногодишни стойности са по-ниски или равни на $SKOC_{sp}$. За всички случаи, в които се потвърждава нулевата хипотеза се приема добро химично състояние с висока достоверност за вариант „а” и добро химично състояние с ниска достоверност за вариант „в”.

6.2 Подход за оценка на съответствието при оценка на химично състояние за органични замърсители:

Оценка на химично състояние по вещества, за които е въведен SKOC за води.

Последователност на изчисленията:

1. Представяне на резултати, които са под границата на определяне като са възможни два варианта:
 - а. използвания аналитичен метод удовлетворява изискванията на Директива 2009/90/ЕО и за изчисления се приема стойност = $\frac{1}{2} LOQ$,
 - б. използвания аналитичен метод не изпълнява изискванията на Директива 2009/90/ЕО, но постигнатата граница на определяне е по ниска от SKOC. Приема се за изчисленията стойност = $\frac{1}{2} LOQ$. Оценката е с ниска достоверност.
2. Проверка за инцидентни превишения на MAC.
Предложение: да се използва 95 перцентил т.е. изчисленият 95 перцентил на резултатите е по-малък или равен на приетия MAC.
3. За всеки пункт се изчисляват средно годишни концентрации и доверителни интервали на средногодишните концентрации. Предлагаме да има подходящо оформяне на резултатите в табличен вид (например по години) и подходяща графична визуализация на резултатите по години или по тригодишни периоди. Изчисленията могат да бъдат направени лесно и почти едновременно ако се използва опцията: descriptive statistics на excel. Изчисленията могат да се проведат едновременно по пунктове или по елементи (по лоша визуализация).
4. Проверява се нулевата статистическа хипотеза – получените резултати за средногодишни стойности са по-ниски или равни на SKOC ~~(Съгласно Директива 2013/39/ЕО) SKOC за биодостъпни концентрации за Ni и Pb.~~ За всички случаи, в които се потвърждава нулевата хипотеза се приема добро химично състояние с висока достоверност за вариант „а” и добро химично състояние с ниска достоверност за вариант „в”. Предлагам да приемем ниво на значимост – 5%. Проверката може да бъде направена чрез t критерий на Student – има включена възможност в excel или чрез просто сравнение на горната граница на доверителния интервал на средната стойност със SKOC. Предложението е да се избере този по опростен подход. На базата на резултатите за стандартното отклонение се изчислява доверителния интервал на средната стойност ($SD_{сгс}$) сумира се със средната стойност ($C_{сгс}$) и се сравнява със SKOC.

Форматирано: Не Осветяване

Форматирано: Български

$$C_{\text{изч}} = C_{\text{сгс}} + SD_{\text{сгс}}$$

$$C_{\text{изч}} < \text{СКОС}$$

Оценка на химично състояние по вещества, за които е въведен СКОС за биота.

Оценка на химично състояние по съдържание на Hg в риби

Последователност на изчисленията:

Нормализация на резултатите, Резултатите за съдържание на Hg в риби се нормализират по отношение на сухо тегло по формулата:

$$C(\text{норм.}) = C(\text{изм.}) * 0.26/m$$

Където:

C(норм.) – нормализираната концентрация

C(изм.) – измерената концентрация

m – определеното за съответната биота сухо тегло.

За съдържания с декларирана граница на определяне се приема **C(изм.)=C(граница на определяне)**

1. Представяне на резултати, които са под границата на определяне (вземат се предвид резултатите след нормализацията) като са възможни два варианта:
 - a. използвания аналитичен метод удовлетворява изискванията на Директива 2009/90/ЕО и за изчисления се приема стойност = $\frac{1}{2}$ LOQ,
 - b. използвания аналитичен метод не изпълнява изискванията на Директива 2009/90/ЕО, но постигнатата граница на откриване е по ниска от СКОС. Приема се за изчисленията стойност = $\frac{1}{2}$ LOQ. Оценката е с ниска достоверност.
2. Проверява се нулевата статистическа хипотеза – полученият резултат (мониторингът като правило се провежда един път в годината. Ако е провеждан няколко пъти в годината се изчислява средногодишен резултат) е по-нисък или равен на СКОС. За всички случаи, в които се потвърждава нулевата хипотеза се приема добро химично състояние с висока достоверност за вариант „а” и добро химично състояние с ниска достоверност за вариант „в”. Предлагаме да приемем ниво на значимост – 5%. Проверката може да бъде направена чрез t критерий на Student – има включена възможност в excel или чрез просто сравнение на горната граница на доверителния интервал на средната стойност (резултатът от лабораторията е представен като средна стойност и охарактеризиран с неопределеност) със СКОС. Предложението е да се избере този по опростен подход. На базата на резултатите за разширената неопределеност, U се изчислява доверителния интервал на средната стойност (SD_{mm}) сумира се със U/2 и се сравнява със СКОС.

$$(C_m + U/2) < \text{СКОС}$$

Оценка на химично състояние по съдържание на органични замърсители в риби

Последователността на изчисленията е същата като в т.1, разликата е в начина за нормализация на резултатите:

Нормализация на резултатите, Резултатите за съдържание на органични замърсители в риби се нормализират по отношение на съдържание на мазнини по формулата:

$$C(\text{норм.})=C(\text{изм.})\cdot 0.05/n$$

Където:

C(норм.) – нормализираната концентрация

C(изм.) – измерената концентрация

n – определеното съдържание на мазнини в рибите

3. Оценка на химично състояние по съдържание на органични замърсители в мекотели (миди)

Последователността на изчисленията е същата като в т.1, разликата е в начина за нормализация на резултатите:

Нормализация на резултатите, Резултатите за съдържание на органични замърсители в риби се нормализират по отношение на съдържание на мазнини по формулата:

$$C(\text{норм.})=C(\text{изм.})\cdot 0.01/n$$

Където:

C(норм.) – нормализираната концентрация

C(изм.) – измерената концентрация

n – определеното съдържание на мазнини в мидите

За оценка на химично състояние е необходимо в съществуващите програми за мониторинг да бъде включено определянето на:

- разтворена органична материя
- сухо тегло на пробата биота
- съдържанието на мазнини в биотата

За доуточняване и прецизиране на фоновете концентрации е необходимо да бъде извършен допълнителен мониторинг по химични елементи на близки до референтните условия пунктове. Границите на определяне на използваните за анализ методи трябва да са подходящи за определяне на фонов нива.

Приема се оценка „неизвестно“ по отношение на химично състояние ако липсват данни от мониторинг за даден замърсител.

Предложената методика за оценка на химичното състояние на повърхностните води е приложена към този доклад като отделен документ.

Заклучение

Оценката на химично състояние зависи от качеството и пълнотата на резултатите от провеждан мониторинг. Оценката се базира на резултати, получени за съдържанието на всички замърсители включени в Директива 2008/105/ЕС или Директива 2013/39/ЕС.

Липсата на резултати за само един приоритетен замърсител предполага приемане на оценка „неизвестно химично състояние“, което донякъде обезмисля целия провеждан мониторинг за останалите замърсители.

Прилаганите за мониторинг на приоритетни замърсители аналитични методи трябва да изпълняват изискванията на Директива 2009/90/ЕС и в допълнение за химични елементи трябва да позволяват определянето на реалните концентрационни нива във водните тела. Резултати, получени от прилагането на аналитичен метод, който не отговаря на изискванията, не се вземат предвид и понижават съществено ефективността на мониторинга

7. ИЗГОТВЯНЕ НА НАЦИОНАЛНА МЕТОДИКА ЗА ОЦЕНКА НА ЕКОЛОГИЧНОТО СЪСТОЯНИЕ (ПО ОТНОШЕНИЕ НА СПЕЦИФИЧНИ ЗАМЪРСИТЕЛИ) НА ПОВЪРХНОСТНИТЕ ВОДИ

Подход за оценка на съответствието при оценка на екологично състояние за химични елементи, определени като специфични замърсители:

- За елементите Al, As, Cr, Fe, U се използва вариант А, със СКОС, приети по Наредба Н-4
- За елементите Cu, Mn, Zn се прилага вариант В. Приетите СКОС по наредба Н-4 съвпадат с незначителна разлика с приетите генерични СКОС по разработените за регулаторни цели МБЛ.
- Подходът за оценка на екологично състояние за органични замърсители, определени като специфични замърсители напълно съвпада с този за оценка на химично състояние.

Заклучение:

Независимо от факта, че за оценка на екологично състояние водещи са биологичните параметри, тя до голяма степен зависи от качеството и пълнотата на резултатите от мониторинг. Оценката се базира на резултати, получени за съдържанието на всички замърсители. Особено внимание трябва да се отдели на химичните елементи, някои от

които присъстват във водната околна среда и определянето на фоновите им концентрации е важна задача.

Оценката на екологично състояние изисква предварителна оценка на релевантните специфични замърсители за страната. Списъкът на специфичните замърсители се актуализира, в зависимост от:

- Измененията на използваните технологичните процеси
- Измененията на използваните технологии на пречистване в предприятията
- Въвеждане на нови производства
- Въвеждане на нови или преоценка на използвани биоциди
- Резултати от провеждан мониторинг

За период от 6 години са настъпили съществени промени и е необходима актуализация на списъка на специфичните замърсители за страната.

Оценката на резултатите за съдържание на приоритетни замърсители във водна околна среда и на тази база оценката на химичното/екологично състояние зависи от приетите зони на смесване. Съществено условие за достоверна оценка е да бъдат определени зони на смесване и точките за мониторинг на повърхностни води да са разположение извън тези зони. В зоните на смесване може да се провежда мониторинг за оценка на ефективност на взети мерки и ефективност на пречистване, но за оценка на химично/екологично състояние трябва да се използват пунктове извън тези зони.

Коментар [17]: Не съм сигурна, че трябва да се включи към финалния



AKBA-ENV



„Проучване и оценка на химичното състояние на повърхностните води”

ФИНАЛЕН ДОКЛАД

преработен вариант

8. ПРЕДСТАВЯНЕ НА ОКОНЧАТЕЛНИТЕ РЕЗУЛТАТИ ОТ ИЗПЪЛНЕНИЕТО НА ПОРЪЧКАТА

Очакван резултат	Резултат от изпълнение на поръчката
Дейност 1	
<p><i>Изготвяне на списък с вещества, за които се планира определяне на фонови естествени концентрации</i></p>	<p>Списъкът с вещества, за които да бъдат определени фонови концентрации е съставен и предложен на Възложителя. Той включва всички метали от списъка на приоритетните вещества, съгласно Директива 2008/105/ЕО и някои определени като специфични замърсители, за които има установени СКОС, а именно : алуминий, хром, манган, желязо, никел, мед, цинк, арсен, кадмий, олово, уран.</p>
<p><i>Избор на антропогенно неповлияни места по БД, от които да се вземат проби за определяне на фонови концентрации на елементи</i></p>	<p>Съставен е списък с мониторингови пунктове, в които в рамките на поръчката да се извърши пробовземане на повърхностни води за анализ като резултатите от тези анализи да бъдат добавени към наличната база-данни, с цел - определяне на фонови концентрации на веществата включени в списъка.</p>
<p><i>Избор на вещества, със значителен потенциал към натрупване в седимент</i></p>	<p>Изготвен е Списък с вещества, със значителен потенциал към натрупване в седимент, който е съставен и съгласуван с Възложителя. При селекцията на веществата и елементите, които да бъдат включени в този списък са приложени общоприети критерии, които дават информация за това до каква степен може да се очаква веществата да се натрупват в различните фази на водната околна среда.</p>
<p><i>Избор на вещества, със значителен потенциал на биоакмулиране в биота. Избор на подходящи биологични видове като биоиндикатори.</i></p>	<p>Изготвен е списъкът с вещества, със значителен потенциал към натрупване в биота, който е съгласуван с Възложителя. При изготвянето на списъка са взети под внимание действащите нормативни документи и са приложени международно признати критерии. Информацията, на базата на която е взето решение за включването на веществата в списъка е систематизирана и предоставена на Възложителя .</p> <p>Изборът на подходящи биологични видове като биоиндикатори е направен след преглед на наличните литературни данни за характеристиките и поведението на биотата във водната околна среда и с оглед на спецификата на водите в България. Окончателният избор е направен след консултация и</p>

„Проучване и оценка на химичното състояние на повърхностните води”

ФИНАЛЕН ДОКЛАД

преработен вариант

	съгласуване с експерти-ихтиолози от Българска академия на науките.
<i>Избор на параметри за оценка на биодостъпност и бионаличност на замърсители</i>	pH, Са, твърдост и разтворена органична материя са параметрите, които следва да се анализират съвместно с химичните елементи, за да се захрани МБЛ
<i>Събиране и анализ на наличната информация от мониторинг в системата на МОСВ и от други институции, национални и европейски бази данни, резултати от завършили проекти, исторически данни, по отношение извеждане на фоновы концентрации, осигуряване на данни за извеждане на СКОС за седименти и биота и процесите на акумулация и биодостъпност.</i>	Извършен е преглед и анализ на предоставените от Възложителя аналитични данни, получени при провеждане на регулярен мониторинг на повърхностните води за периода 2010-2013 г. Предложен е статистически метод за обработка на резултати от мониторинг, така че тези данни да могат да бъдат използвани максимално за определяне на фоновы стойности. Извършен е преглед и анализ на познатите и използвани в международната практика подходи и модели за оценка на фоновы концентрации с цел избор на най-подходящия за нашите условия. Предложен е и подробно е описан избора от екипа на Изпълнителя подход за извеждане на фоновы концентрации на елементите от списъка. Изведените стойности за фоновы концентрации на елементи във води са сравнени и съобразени с тези на останалите европейски страни и особено с тези, с които страната ни граничи. Информация за съществуващи резултати от анализ или налична база данни от провеждан мониторинг на биота и седимент в България не бяха установени от Изпълнителя. Възложителят също не е предоставил такива данни.
<i>Аргументирано предложение за мрежа от пунктове по БД и критерии за избор за пробоземане и анализ на:</i>	Направен е внимателен преглед на препоръчаните в различни Технически ръководства методи и подходи за изграждане на мониторингови режии за повърхностни води. Разгледан е подробно и опита на водещите в областта на политиката по водите европейски държави. За всяка една от фазите на водната околна среда – вода, седимент, биота е предложен подход за избор на пункт с цел мониторинг, включващ съответните критерии и основни целеви характеристики.
- <i>Веществата, за които се планира определяне на фоновы естествени концентрации;</i>	Съставен е списък с мониторингови пунктове, в които в рамките на поръчката да се извърши пробоземане на повърхностни води с цел извеждане на фоновы концентрации на химични елементи. В страната трудно може да се посочат области, които са антропогенно неповлияни.

„Проучване и оценка на химичното състояние на повърхностните води”

ФИНАЛЕН ДОКЛАД

преработен вариант

<p>- Веществата със значителен потенциал към натрупване в седименти</p>	<p>Съставен е списък с мониторингови пунктове, в които да се извърши пробовземане на седименти за анализ с цел определяне на целевите замърсители, включени в списъка. След извършен обход и пробовземане от тези пунктове е направен анализ на получената информация и е предложен актуализиран списък на пунктовете за мониторинг на седимент. Написани са препоръки по отношение места и периоди за пробовземане.</p>
<p>- Веществата със значителен потенциал към натрупване в биота;</p>	<p>Съставен е списък с мониторингови пунктове, в които да се извърши пробовземане на биота и мекотели за анализ с цел определяне на целевите замърсители, включени в списъка. След извършен обход и пробовземане от тези пунктове е направен анализ на получената информация и е предложен актуализиран списък на пунктовете за мониторинг на биота – пиби и мекотели. На възложителя е представено становището на екипа по отношение местата за пробовземане и подходящия сезон за улов. Написани са препоръки за видовете биота.</p>
<p>- Параметрите, влияещи върху процесите на биоакмулиране и биодостъпност</p>	<p>Направено е предложение тези параметри да се анализират на всички пунктове, където се определя съдържание на химични елементи</p>
<p><i>Предложение за честота за пробовземане и анализ на:</i></p>	
<p>- Веществата, за които се планира определяне на фонове естествени концентрации</p>	<p>Честотата на провеждания мониторинг е най-добре да следва обичайните изисквания за ежемесечни пробовземания и анализ. Като минимум може да се приеме сезонно пробовземане (на тримесечие), но с оглед на това, че към момента няма достатъчно адекватни и качествени данни от лабораторен анализ е добре тази практика да се отложи с няколко години. В рамките на изпълнение на поръчката са планирани и проведени четири пробовземания.</p>
<p>- Веществата, със значителен потенциал към натрупване в седименти;</p>	<p>Като правило е възприета 3 години честота на пробовземане с цел оценка на тенденциите. С оглед на това, че към момента в България липсва дори минимален обем натрупана информация за качеството на седиментите и с цел натрупване на достатъчен брой резултати от анализ се препоръчва мониторинга на седименти да се извършва веднъж годишно в подходящия</p>

„Проучване и оценка на химичното състояние на повърхностните води“

ФИНАЛЕН ДОКЛАД

преработен вариант

	сезон. В рамките на изпълнение на поръчката са планирани и проведени две пробовземания.
- Веществата, със значителен потенциал към натрупване в биота;	Съгласно Директива 2013/39/ЕО, препоръчаната честота на мониторинг е : 1 година за оценяване съответствие със СКОС и 3 години за оценка на тенденции. С цел натрупване на достатъчен брой резултати от анализ се препоръчва мониторинга на биота да се извършва веднъж годишно в подходящия сезон. В рамките на изпълнение на поръчката са планирани и проведени две пробовземания.
- Параметрите, необходими за оценка на процесите на акумулация и биодостъпност.	Тези параметри са рутинно анализирани в лабораториите, които осъществяват програмите за мониторинг. Процесите на акумулиране и биодостъпност не могат да бъдат изследвани без тези данни, затова се препоръчва пробовземане и анализ на тези параметри да се прави едновременно с провеждане на регулярния мониторинг на води по отношение на хим. елементи. В рамките на поръчката не е извършено пробовземане и анализ на тези параметри. Причините за това са подробно дискутирани в процеса на работа.
<i>Първи цикъл на пробовземане</i>	
- Пробовземане и анализ на веществата, за които се определят фонове естествени концентрации по БД;	Извършено е пробовземане от повърхностните води в съгласуваните и одобрени от Възложителя мониторингови точки. Пробовземането е документирано в обобщени протоколи от пробовземане. Пробовземането е извършено в два периода – март/април и юни, с цел отчитане на сезонните колебания в концентрациите на елементите. - Реалните проби, взети от пунктовете, определени като фонове, са анализирани в Лабораторията по аналитична атомна спекторскопия към катедра Аналитична химия на ПУ „Паисий Хилендарски“. Оценката на резултати от анализите на повърхностните води показва, че не се налага прецизиране на пунктовете за мониторинг или предложение за включване на нови пунктове.
- Пробовземане и анализ на веществата, склонни към натрупване в седименти	Всички съгласувани и одобрени от Възложителя пунктове за пробовземане на седимент са обходени от екипи на Изпълнителя през месец юли. Направена е

„Проучване и оценка на химичното състояние на повърхностните води”

ФИНАЛЕН ДОКЛАД

преработен вариант

	<p>преценка за това доколко всеки един от тях е подходящ за мониторинг от гледна точка на : достъпност, безопасност на пробовземането, наличие на подходящ седимент, степен на замърсяване , степен на отразяване на състоянието на водния обект като цяло и др. От пунктовете, които са определени като подходящи е взета проба за анализ съгласно утвърдена методика. Процесът на оглед на пункта, пробовземане, съхраняване и транспортиране на пробите е документиран в протоколи от пробовземане, копия от които са предоставени на Възложителя .</p> <p>Реалните проби от седименти, взети в предложените пунктове за мониторинг, са изпратени за извършване на анализ в лабораторията на Environmental Institute, Словакия. Пробите са анализирани за определяне съдържанието на органични вещества и химични елементи от одобрения списък.</p> <p>Резултатите от лабораторните анализи са предоставени на Комисията.</p> <p>Оценката на извършеното пробовземане и информацията от протоколите от пробовземане наложи преразглеждане на списъка с одобрените пунктовете за мониторинг. В резултат на това бе взето решение да се предложи на Възложителя, за втория етап на пробовземане да отпаднат някои от първоначално одобрените пунктове и да бъдат заменени с по-подходящи .</p>
<p>- Пробовземане и анализ на веществата, склонни към натрупване в биота</p>	<p>Всички съгласувани и одобрени от Възложителя пунктове за пробовземане на биота са обходени от екипи на Изпълнителя през месец юли. Направена е преценка за това доколко всеки един от тях е подходящ за мониторинг от гледна точка на : достъпност, безопасност на пробовземането, наличие на определения като целеви вид, възможност за улов на достатъчен брой екземпляри със съответстващи биометрични данни, възможност за ежегоден улов на един и същ вид биота, степен на замърсяване , степен на отразяване на състоянието на водния обект като цяло и др. От пунктовете, в които е възможно взета проба за анализ съгласно утвърдена методика. Процесът на оглед на пункта, пробовземане, съхраняване и транспортиране на пробите е документиран в протоколи от пробовземане, копия от които са предоставени на Възложителя..</p> <p>Представени коментарите и заключенията от проведеното пробовземане, предложения за препоръчвана биота и алтернативни пунктове за пробовземане.</p>

„Проучване и оценка на химичното състояние на повърхностните води”

ФИНАЛЕН ДОКЛАД

преработен вариант

	<p>Установи се, че по отношение на мекотелите, очевидно съществува сериозен проблем с предлагането и намирането на подходящи видове за всички пунктове за мониторинг. Коментарът на специалистите е, че проблемът вероятно трудно ще бъде разрешен и в бъдеще.</p> <p>Взетите за анализ проби от биота бяха анализирани за определяне съдържанието на органични вещества и химични елементи от одобрения списък в лабораторията на Environmental Institute, Словакия.</p> <p>Резултатите от лабораторните анализи са предоставени на Комисията.</p>
<p>- Пробовземане и анализ на параметрите, необходими за оценка на процесите на акумулация и биодостъпност</p>	<p>Прегледът на ръководствата и изискванията за прилагане на модела на биотичните лиганди показва, че за регулаторни цели т.е. за оценка на екологично/химично състояние се прилагат специално разработените и опростени варианти на модела на биотичните лиганди. Необходимите параметри: съдържание на Ca, pH и разтворена органична материя са включени в програмите за мониторинг и има данни за по-голямата част от пунктовете. МБЛ изисква стойност за концентрация на DOC, измерена заедно с концентрацията на химичните елементи, за да са валидни изчисленията за биодостъпни концентрации. Тези параметри не са пробонабирани и анализирани при изпълнение на поръчката.</p>
<p>Дейност 2</p> <p><i>Втори цикъл на пробовземане</i></p>	
<p>- Пробовземане и анализ на веществата, за които ще се определят фонове естествени концентрации по БД</p>	<p>Извършено е пробовземане от повърхностните води в съгласуваните мониторингови точки. Пробовземането е документирано в обобщени протоколи от пробовземане. Пробовземането е извършено в два периода – август/септември и ноември, с цел отчитане на сезонните колебания в концентрациите на елементите.</p> <p>Взетите проби са анализирани в Лабораторията по аналитична атомна спекторскопия към катедра Аналитична химия на ПУ „Паисий Хилендарски“.</p> <p>Резултатите от анализите са предоставени на Възложителя</p>
<p>- Пробовземане и анализ на веществата, склонни към натрупване в седименти</p>	<p>Всички пунктове за пробовземане на седимен от актуализирания списък са обходени от екипи на Изпълнителя. Взети са проби за анализ съгласно утвърдена методика. Процесът на оглед на пункта, пробовземане, съхраняване и транспортиране на пробите е документиран в протоколи от пробовземане, копия от които са предоставени на Възложителя .</p>

Коментар [I8]: Моля сложи го на зелен фон, но да остане обяснението

„Проучване и оценка на химичното състояние на повърхностните води”

ФИНАЛЕН ДОКЛАД

преработен вариант

	<p>Проби от седименти са изпратени за извършване на анализ в лабораторията на Environmental Institute, Словакия. Пробите са анализирани за определяне съдържанието на органични вещества и химични елементи от одобрения списък.</p> <p>Резултатите от лабораторните анализи са предоставени на Комисията. Оценката на извършеното пробовземане и информацията от протоколите от пробовземане е включена в докладите, които са предоставени на Възложителя.</p>
<p>- Пробовземане и анализ на веществата, склонни към натрупване в биота</p>	<p>Всички пунктове за пробовземане на биота от актуализирания списък са обходени от екипи на Изпълнителя. От пунктовете, в които е възможно взета проба за анализ съгласно утвърдена методика. Процесът на оглед на пункта, пробовземане, съхраняване и транспортиране на пробите е документиран в протоколи от пробовземане, копия от които са предоставени на Възложителя..</p> <p>Взетите за анализ проби от биота бяха анализирани за определяне съдържанието на органични вещества и химични елементи от одобрения списък в лабораторията на Environmental Institute, Словакия.</p> <p>Резултатите от лабораторните анализи са предоставени на Комисията.</p>
<p><i>Предложение за подход за анализ на тенденциите на концентрациите на веществата, склонни към натрупване в седименти и биота.</i></p>	<p>Направен е и е представен подробен преглед на препоръчаните и използвани методи за анализ на тенденциите в концентрациите на веществата с висока степен на акумулация в седимент и биота. Предложен е най-подходящият за страната такъв подход, с оглед на това, че липсват резултати от анализ на тези атрици. Подходът е подробно описан и обсъден с представители на Възложителя. Направена е демонстрация за това как работи подхода с данни предоставени от Възложителя.</p> <p>Представен е подход за оценка на химичното състояние на водните тела по отношение на веществата определяни в биота.</p>
<p><i>Сравнителен анализ на финансовите измерения на предложенията за мониторингови програми на води, седимент и биота</i></p>	<p>Точен финансов разчет и сравнение на трите вида мониторингови програми – води, седимент и биота не може да бъде направен, тъй като това в голяма степен зависи от организацията на дейността на изпитвателните лаборатории. Но с оглед на това, че към момента има недостатъчен набор от данни за химични елементи и органични замърсители във води и на практика никакви официални данни от мониторинг на седимент и биота е необходимо в рамките на няколко години трите мониторингови програми да се реализират паралелно.</p>

Дейност 3	
<i>Оценка на резултатите от проведените пробонабирания и анализи на веществата, за които се определят фонове естествени концентрации</i>	Получените в рамките на изпълнение на поръчката резултати от анализ на повърхностни води е направена и резултатите от нея са коментирани. Резултатите от анализ са използвани при извеждане на ФК. Всички получени в рамките на поръчката резултати са предоставени на Възложителя – систематизирани в Приложения към доклади и като копия от Потоколите от анализ на изпитвателната лаборатория.
<i>Оценка на резултатите от проведените пробонабирания и анализи на веществата, в матрица седименти</i>	Оценката е извършена и включена в доклад към Комисията на Възложителя. При извършване на оценката са разглеждани три аспекта : Оценка по отношение на пробовземането и бъдещо използване на пунктовете за мониторинг на замърсители в седименти; Оценка по отношение на проведените анализи на седимент; Оценка на получените резултати
<i>Оценка на резултатите от проведените пробонабирания и анализи на веществата, в матрица биота</i>	Оценката е извършена за двата вида биота, които са обект на пробовземане и анализ и е включена в доклад към Комисията на Възложителя. При извършване на оценката са разглеждани три аспекта : Оценка по отношение на пробовземането и бъдещо използване на пунктовете за мониторинг на замърсители в биота; Оценка по отношение на проведените анализи на биота; Оценка на получените резултати
<i>Подход за анализ на тенденциите на концентрациите на веществата, склонни към натрупване в седименти и биота</i>	Подходът за анализ на тенденциите на концентрациите на веществата, склонни към натрупване в седименти и биота е разработен като самостоятелен документ и е приет от Възложителя
<i>Първоначално тестване на Модела на биотичните лиганди</i>	Първоначално тестване на Модела на биотичните лиганди е направено за елементите мед, никел и цинк с резултати от мониторинг на повърхностни води в Черноморски регион.
<i>Определяне на индикативни фонове естествени концентрации, типове специфични, за следните категории води: реки, езера и преходни води;</i>	За да се направи такова определяне са необходими достатъчно голям брой достоверни данни от мониторинг с подходящи граници на определяне за оценката им, които към момента липсват. Стойностите за ФК са изведени за хидрографски райони, чрез обединение, направено на база близка хидрология и подобно географско разположение (напр. реките имат общ планински произход).
<i>Осигуряване на информация за извеждане на СКОС за седименти и биота и оценка на процесите на акумулиране и биодостъпност</i>	Преглед на препоръчаните методи и подходи за извеждане на СКОС в седименти и биота е включен в Първи междинен доклад и допълнен в Четвърти междинен доклад. Подходите за извеждане на СКОС за седименти са

„Проучване и оценка на химичното състояние на повърхностните води”

ФИНАЛЕН ДОКЛАД

преработен вариант

	изложени в Четвърти междинен доклад
<i>Оценка на процесите на акумулация и биодостъпност, чрез тестване на приложимостта и първоначално тестване на Модела на биотичните лиганди (BLM)</i>	Оценката е направена и е установено, че предлаганата версия на BLM е приложима за български повърхностни води. Моделът е неприложим за сега за морски и преходни води. Изпълнителят е предложил допълнително съдействие с цел усвояване работата с този модел.
<i>Изготвяне на национална методика за оценка на химичното състояние на повърхностните води</i>	Предложена е национална методика за оценка на химичното състояние на повърхностните води, която включва два различни варианта на подход
<i>Методология за развиване на SKOC за седименти, осигуряваща нужната степен на хармонизиране с подобни методологии, възприети на европейско ниво</i>	Представен общ преглед на методите и подходите за извеждане на SKOC в седименти. Резюмирани са утвърдените практики в европейските ръководни документи и в частност препоръките в Техническо ръководство 27. Предложена е методология за извеждане на SKOC.

9. АНАЛИЗ НА ВЪЗНИКНАЛИТЕ ТРУДНОСТИ И РИСК ЗА НЕИЗПЪЛНЕНИЕ НА ЗАЛОЖЕНИТЕ ЦЕЛИ И ПРЕДЛОЖЕНИЯ ЗА ТЯХНОТО ПРЕОДОЛЯВАНЕ.

Рисковете за неизпълнение на поставените цели и оценка на степента за появата им както и мерки за преодоляването им бяха представени още при подаването на офертата. Най-сериозният риск е свързан с климатичните условия, които не могат да бъдат контролирани. Коректно и правилно пробовземане, гарантирано доверни резултати може да бъде проведено при спокойно време с нормални водни количества. Първоначалното пробовземане на седимент и биота се забави, поради изключително лоши климатични условия. Този проблем е подробно дискутиран с Възложителя и изпълнението на поръчката удължено с 4 месеца.

Изпълнението на дейностите предполага много добра координация между екипи за пробовземане и провеждане на анализи на взетите проби. Пробовземането зависи от климатичните условия, анализите се провеждат в лаборатория извън страната, комбинацията създава сериозен риск от забавяне на предаването на докладите в изисквания срок. Поради значителния брой проби и тяхната разнородност, аналитичната лаборатория се забави значително в предаването на резултатите от анализите и оттам се забави интерпретацията им. Това наложи преработването на вече предадени доклади и съответно удължаване на времето за приемането им.

Изпълнението на поръчката предполага пробовземане на биота в два периода на годината без предварителна информация за съгласуваните пунктове. Вероятността за липса на биота е сериозен риск за неизпълнение на заданието. В границите на поръчката беше установено, че не може да бъде осигурено пробовземането на мекотели от съгласуваните пунктове и беше предложено друго решение за определяне на РАНs.

Не на последно място риетите методики трябва да бъдат съгласувани с възложителя и това допълнително удължава времето за подготовка на докладите.

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ В ТЕКСТА НА ДОКЛАДА

ICP-MS	Индуктивно свързана плазма с мас-спектрометрична детекция
LOQ	Граница на количествено определяне
БД	Басейнова Дирекция
<u>БДДР</u>	<u>Басейнова дирекция Дунавски район</u>
<u>БДЗБР</u>	<u>Басейнова дирекция Западнoбеломорски район</u>
<u>БДИБР</u>	<u>Басейнова дирекция Източнoбеломорски район</u>
<u>БДЧР</u>	<u>Басейнова дирекция Черноморски район</u>
ГО	Граница на определяне
ИАОС	Изпълнителна агенция по околна среда
МБЛ	Метод на биологичните лиганди
МОСВ	Министерство на околната среда и водите
ПУРБ	План за управление на речните басейни
РДВ	Рамкова директива за водите
РОМ	Разтворена органична материя
СК	Стандарт за качество
СКОС	Стандарт за качество на околната среда
<u>ФК</u>	<u>Фонова концентрация</u>